

X線トポグラフィの実験技術

九州シンクロトロン光研究センター 石 地 耕太郎

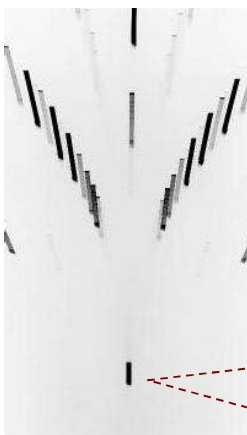
X線トポグラフィの実験技術

ビームライングループ 石地 耕太郎

2

X線トポグラフィとは

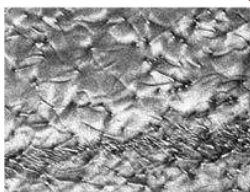
回折現象を利用して、単結晶内部の欠陥・転位・歪みを観察するイメージング法。



回折パターン(左)と拡大図(右)



単結晶ウェハー



SAGA-LS BL09A X線トポグラフィ装置

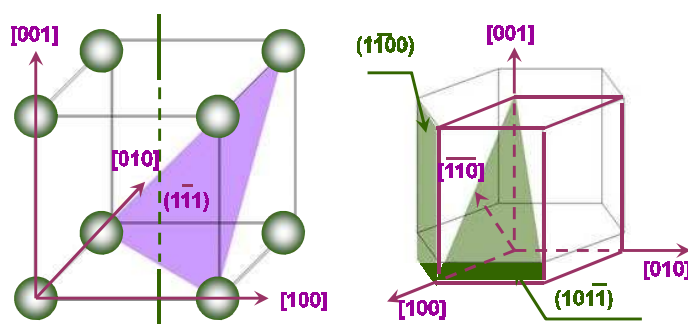
単結晶(Si, SiC, ダイヤモンド)の欠陥構造が視覚的に分かる。欠陥形状、導入方向などが定性的に分かり、欠陥の分類・特定につながる。材料の改質に役立つ。

結晶構造

結晶構造: 規則正しく原子が配列した構造。立方晶や斜方晶など14種のブラベー格子。対称性を持ち、原子同士を結んでできる結晶面は幾多も存在する。

対称性: 結晶格子に並進対称、回転対称などの操作を行うことで、元の状態と一致すること。

結晶面: 格子に配置した原子を結んだ面。結晶面方向の記号として、面指数(ミラー指数)があり、 (hkl) と表示される。なお、軸は $[hkl]$ 。



結晶構造と結晶面。立方晶(左)と六方晶(右)

六方晶の場合、6回対称の格子で、六角柱が得られる。面指数は4つ $(hkil)$ での表記もOK。

$$h + k = -i$$

吸収と回折

X線と物質との相互作用で様々な現象が起こる。X線トポグラフィでは吸収と回折が重要。

X線が物質中を通過すると、強度が吸収されて減衰する。X線波長と物質固有の吸収係数を用いて表記される。

吸収式:

$$I = I_0 \cdot \exp[-\mu t]$$

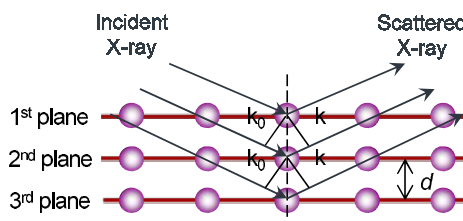
“X-ray dynamical diffraction data”[1]
波長(エネルギー)と材料を入力or選択して“Get X0h!”を押すだけ。



[1]http://sergey.gmca.aps.anl.gov/cgi/WWW_form.exe?template=x0h_form.htm

各原子からの散乱X線の位相が特定方向に揃うとき強い回折X線を生じる。第1面と第2面との行路差 $d\lambda$ がX線波長の整数倍のとき強め合う。

ブラッグ式: $2d \sin\theta = n\lambda$



ブラッグ条件の模式

回折強度

回折X線の強さは原子の散乱因子を積分し、それを結晶構造単位で積分し、さらに全体の積分をすることで得られる。

1個の原子の散乱は ρ と $K(=k-k_0=2\pi/\lambda)$ を用いて、 $f = \int_{\text{atomic}} \rho(r) e^{-iK \cdot r} dr$

単位格子内の原子について積分し、結晶構造因子 F を求める。

$$F(K) = \sum_{\text{Unit cell}} \int \rho(r) e^{-iK \cdot r} dr = \sum_{\text{Unit cell}} f e^{-iK \cdot r} = \sum_{\text{Unit cell}} f e^{-iK \cdot (x'a + y'b + z'c)}$$

さらに、結晶全体へと拡張した式 $A(K)$ は、

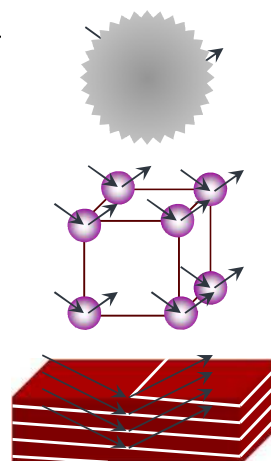
$$I(K) \propto A(K) = F(K) \sum_x \sum_y \sum_z e^{-iK \cdot (x'a + y'b + z'c)}$$

ここで、 $\sum e^{-iKx' \cdot a}$ は $-N/2 \sim N/2$ の範囲の和とする。等比数列より、

$$\sum_{-N/2}^{N/2} e^{-iKx' \cdot a} = \frac{e^{iK \cdot a} e^{iK \frac{N}{2} \cdot a} - e^{-iK \frac{N}{2} \cdot a}}{e^{iK \cdot a} - 1} = \frac{\sin(\frac{N}{2} K \cdot a)}{\sin(\frac{1}{2} K \cdot a)} = G_a(K) \quad \text{ラウエ関数}$$

$K \cdot a = 2\pi h$ のとき、 $G_a(K)$ は極値。 $G_a(K)$ がゼロのとき、強度もゼロ。

→消滅則。



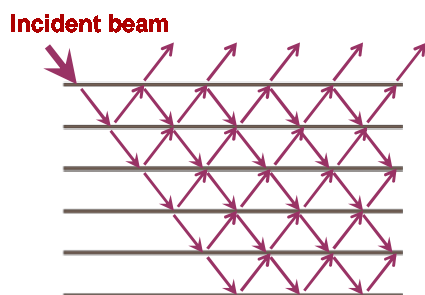
散乱体の拡張モデル

多重散乱

完全性の高い結晶(Si, SiCなど)は格子面での散乱波が別の格子面で再び散乱を受ける(多重散乱)。それらの波が干渉しあい、特徴的な回折現象が生じる。

波の振幅: $E = \exp[i(k_0 \cdot r - \omega t)] \times u(r) = \exp(-i\omega t) \times \sum E_g \exp(ik_g \cdot r)$ ($u(r)$: 格子の周期)

フーリエ展開すると、 k_g の平面波の重ね合わせ。→ **フロットホ波**



多重散乱の概念

結晶内を伝播する電磁波として、マクスウェル方程式を解く。吸収を考慮せず、結晶中の密度変化は無い。

$$\text{rot} H = \partial D / \partial t = -i\omega D$$

$$\text{rot} E = -(\epsilon c^2)^{-1} \times \partial H / \partial t = -[\epsilon_0(1 + \chi)c^2]^{-1} \times (-i\omega H)$$

(H : 磁束密度, D : 電束密度, μ_0 : 透磁率, χ : 電気感受率)

$K = \omega/c$ を代入して式変形し、多重散乱を考慮した基本方程式を得る。

$$\sum [k^2 E_{g\perp} - K^2 E_g - K^2 \sum \chi_{g-h} E_h] \times \exp(ik_g \cdot r) = 0$$

0のとき、回折条件を満たす。(E_⊥: k に垂直なEの成分)

2波近似

入射波1つに対する回折波は1つとして動力的な回折現象を考える(2波近似)。

$$E = E_0 \exp(ik_0 \cdot r) + E_g \exp(ik_g \cdot r)$$

基本方程式は以下(2波近似の基本方程式)になる。

$$\begin{array}{ll} \text{入射波} & (k_0^2 - k^2)E_0 - K^2 \chi_g E_g = 0 \\ \text{回折波} & -K^2 \chi_g E_0 + (k_g^2 - k^2)E_g = 0 \end{array}$$

同時に解を持たせる場合、行列が成り立つ。結晶中の速度を c' とし、 $k=v/c'$ を用いて波数と振動数との関係(分散関係)を示す。

$$\begin{vmatrix} k_0^2 - k^2 & PK^2 \chi_g \\ PK^2 \chi_g & k_g^2 - k^2 \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(1 - \frac{v^2}{c'^2 k_0^2}\right) \left(1 - \frac{v^2}{c'^2 k_h^2}\right) - P^2 \chi_h^2 = 0$$

(P : 分極因子。入射面に垂直は1, 平行は $\cos 2\theta_h$)

分散関係の式が成立する場合、振動数は結晶内外で等しいので波数ベクトルが変化して逆格子空間に分散面を描く。分散面と逆格子点が重なる位置で回折が生じる。

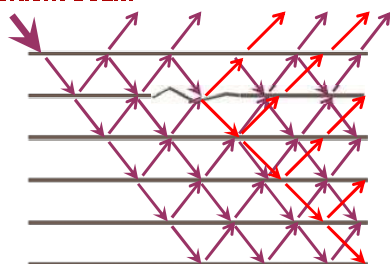
欠陥の存在

結晶内に欠陥(結晶歪み)がある場合、その部分だけ回折条件が崩れる。

歪んだ部分の位置ベクトルは $r = r_0 + u(r)$ となる。位置P~Q間に歪みがある場合、位相に歪み分の変化を持たせた方程式となる。

$$\text{歪みがある場合の波の振幅: } E(r) = E_0(r) \exp \left[i \int_P^Q k_0(r) \cdot dr \right] + E_g(r) \exp \left[i \int_P^Q k_g(r) \cdot dr \right]$$

Incident beam



歪んだ結晶の散乱の概念

($\searrow \nearrow$)は振幅と位相が変化したブロッホ波となり、ずれた位置 r に強度振幅を持つ。

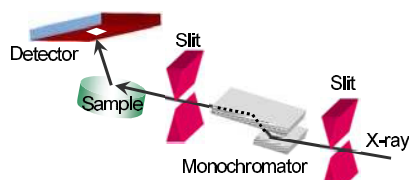


欠陥があるところには周囲と比べてコントラスト変化が生じる。

実験配置

BL09では白色X線・単色X線(5~20 keV)の選択ができ、透過ラウエ配置、反射ブラッグ配置に対応。

- 透過ラウエ: 試料厚さ分の欠陥全てを捉える。
- 反射ブラッグ: 表面から深さ数~数十 μm の欠陥構造情報が分かる。



反射ブラッグ配置の単色X線トポグラフィ

	白色X線	単色X線
長所	■ 多くの回折を一度に観察でき、素性不明でも同定可能。 ■ 実験調整が簡単で、撮影も短い。 ■ セクショントポグラフィによる3次元化。	■ バックグラウンド成分が低い。 ■ 像が鮮明で高解像。 ■ 結晶面反りが分かる。
短所	■ バックグラウンド成分が高い。 ■ 像があまり鮮明ではない。 ■ 試料が大きいと回折同士が重なる。	■ 実験調整が手間で、撮影時間も長い。

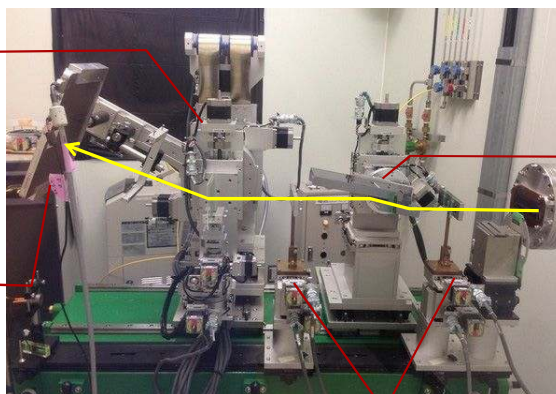
白色X線トポグラフィと単色X線トポグラフィの長所と短所

実験機器(主要)

効率良くX線トポグラフィ実験を進めるための主要実験機器[2]。

[回折計] 試料と検出器の駆動軸を備えている。試料周りの6軸を精密駆動。

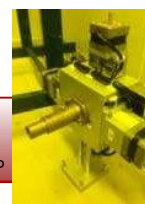
[検出器] X線フィルム、フラットパネル、CCD検知器を装備。原子核乾板は持込み。



[単色器] 一体型のSi(111)モノクロメーター。5~20 keVを単色。幅は70 mm。



[スリット] 余分なビームはバックグラウンドなので、必要な大きさに整形する。自動と固定があり、自動は小片用、固定はウェハー用。



[2] K. Ishiji, et al., Phys. Stat. Solidi A 208, 2516 (2013).

実験機器(周辺)

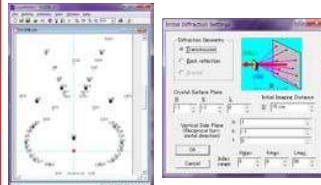
X線トポグラフィの周辺道具・機器。

操作プログラム



LabVIEWで遠隔操作。全ての軸を動かすことができる。白色/単色光の切り替えも簡単にできる。全軸スキャン可能。

シミュレーションソフト



LauePT(フリー) 回折位置と強度をシミュレーションできる。

現像道具



X線フィルム・原子核乾板の現像用の暗室。
X線フィルム: 現像5分、定着5分。原子核乾板: 現像3分、定着(冷却)40分。

光学顕微鏡



工業用光学顕微鏡(Nikon製)。50~1000倍の拡大。欠陥構造を確認し、デジタル画像撮影も可能。

X線トポグラフィの活用(1)

X線トポグラフィ実験あるある。

- ラウエパターンの分布を知りたい。
- 白色X線と単色X線のトポグラフィの転位構造の違いを知りたい。
- 転位のバーガースベクトルを決定したい。
- 加工由来の欠陥構造を知りたい。
- 多層構造の薄膜側と下地基板側を分離して観察したい。
- 3次元的に欠陥構造を観察したい。
- 深さ方向を変えて、欠陥構造変化を見たい。
- 結晶面の反りを知りたい。

X線トポグラフィの活用(2)

ラウエパターン分布

白色X線を試料に入射し、試料からの回折光をイメージングプレート(200×400 mm²)で一気に収集。位置、強度、指数が分かる。

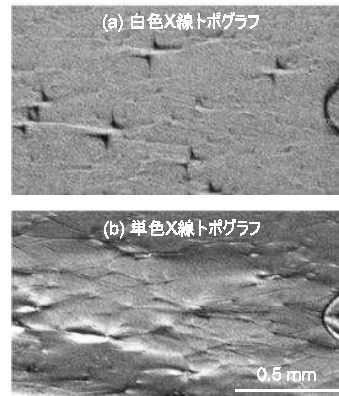
素性(結晶系、方位)の分からない結晶に有効。透過、反射配置両方可能。



白色X線をSiC試料に入射した場合のラウエパターン。

白色X線と単色X線のトポグラフ

白色X線と単色X線とを用いた場合の欠陥構造の違い。

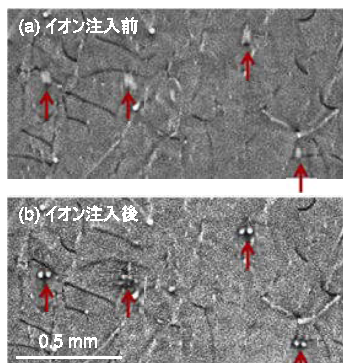


SiC 0004回折の(a)白色X線トポグラフと(b)単色X線トポグラフ

X線トポグラフィの活用(3)

加工由来の欠陥構造変化

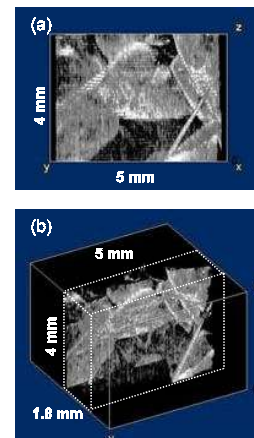
イオン注入前後のSiC結晶のトポグラフを観察。注入後に局所的な歪み場発生を確認[2]。



イオン注入前(上)と後(下)のSiC -1-128のX線トポグラフ
[3] K. Ishiji, et al., J. Appl. Phys. 113, 194505 (2013).

欠陥構造の3次元化

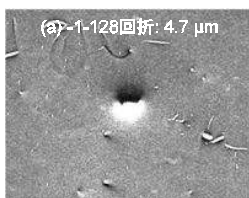
セクショントポグラフィ法でスライス画像をCCD検出器で収集し、ソフトウェア(ImageJ)で3次元合成。結晶粒界構造の空間的な配置が分かる。



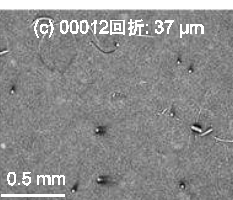
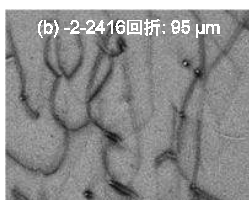
MgO 002-トポグラフの(a)2次元像と(b)3次元化像[3]。
[4] 石地ら, 第28回日本放射光学学会年会, 発表予定 (2014).

X線トポグラフィの活用(4)

侵入深さを変えた欠陥構造



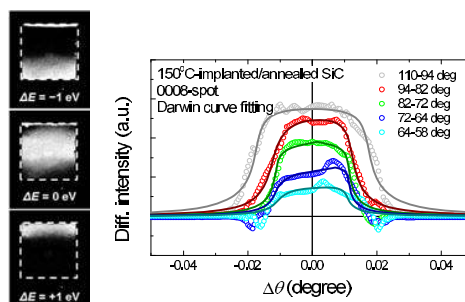
回折を変えてX線侵入深さを変えると、転位の見え方が変わる。



SiC (a)-1-128回折, (b)-2-2416回折, (c)00012回折の単色X線トポグラフ

結晶面反り測定

ロッキングカーブを測定することで、結晶面の曲率半径が求まる。検出面積は10 mm²。解析する場合は、ダーウィン曲線でフィット。



SiC 0008回折のロッキングカーブ測定[5]。

[5] 石地ら, 日本物理学会秋季大会, 10aAE-9 (2014)。

まとめ

X線トポグラフィは結晶内の欠陥構造を視覚化できる方法。

- 結晶幾何学と回折理論など基礎は大切。
[カリテIX線回折要論, X線回折・散乱技術(上), 完全結晶と不完全結晶の動力学的回折理論, 高木佐知夫, 日本結晶学会誌13, 248 (1971)]。
- 単結晶材料(Si, GaAs, SiC, ZnO, MgO, ダイヤモンドなど)。素性が分からなくても表面にパターン加工があっても可能。粗研磨をした場合は精密研磨(CMP)が必要。
- 回折計、スリット、検出器は最低限必要。検出器は高分解能, 広視野, デジタルと揃えており、実験に応じて使い分ける。
- 結晶の歪み方次第で調整の難易度が変わり、臨機応変。調整には慣れが必要。
- 欠陥の形状、分布、導入方向(バーガスベクトル)などを分類・特定できる。
- 加工由来の欠陥構造を知りたい場合、手間はかかるが同じ試料を観察する。
- 3次元化や結晶面反り測定など応用も可能。
- フォトルミネッセンス, ラマン分光, 電子スピン共鳴などと相互の解釈。