

SiGe/Ge 薄膜試料における X 線回折吸収分光法による デバイワラー因子の導出の試行 1

Trial Study of Evaluating Debye-Waller Factors for SiGe/Ge Thin Film Samples by Diffraction Anomalous Fine Structure I

藤原 孝将

Kosuke Fujiwara

高輝度光科学研究センター,
Japan Synchrotron Radiation Research Institute,

〒 現所属：量子科学技術研究開発機構

Current affiliation: National Institutes for Quantum Science and Technology

ナノ加工された Ge 基板上の SiGe 薄膜にはフォノンの異方性があることが推測されており、これを用いた熱電発電技術が近年注目されている。このフォノンの異方性を直接的に観測するために、X 線回折吸収分光法(DAFS)の EXAFS と同様の原子間距離に由来する振動を精密に解析し、フォノン振動と関係性のあるデバイワラー因子を推定することを考えた。今回は BL19B2 において均一な $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$ 薄膜の 400 反射面の DAFS 信号からデバイワラー因子を導出することを目的として実験を行った。その結果、振動している 400 反射の積分強度の変化を観測することができた。さらにこの振動パターンをフーリエ変換することで最近接の Ge-Ge(Si)結合と一致する 2.2 Å 付近のピークを確認することができたが、動径分布関数は窓関数に大きく依存するものであり、デバイワラー因子の算出には十分な S/N が得られなかった。

キーワード：X 線回折吸収分光(DAFS)法、デバイワラー因子

背景と研究目的：

近年、エネルギーハーベスティング技術の一つとして、熱電発電技術が注目されており、熱電変換の性能向上のため電気伝導率が高くかつ熱伝導率の低い熱電材料が求められている。バルクの Si は高い電気伝導率を示す一方熱伝導率が非常に高いため、熱電発電デバイスへの応用は難しいとされていた。しかし、ナノワイヤ状に加工することで電気伝導率を維持しつつ熱伝導率を飛躍的に低減ができ、新たな熱電材料として近年注目されている[1]。さらなる熱伝導率の低下のために、混晶化や表面のナノ加工などが検討されている。特に SiGe 混晶は熱電材料としてよく知られており、組成制御により熱伝導率が低減することが理論計算[2]および実験[3]で報告されている。また、最近リソグラフィによりメサ構造を作ることにより異方的な応力緩和が確認されており、異方的な熱伝導を持つことが期待されている[4]。このような異方的な熱伝導を観測するために X 線吸収分光法(XAFS)によるデバイワラー因子の導出を考えた。SiGe/Ge の様な基板構成元素と同じ元素を含む薄膜の XAFS スペクトルを測定するには、薄膜起因のスペクトルを識別する必要がある。しかし、表面加工された試料では全反射 XAFS 法や蛍光 XAFS 法では薄膜の信号を分離するのは不可能である。一方で、膜からの X 線回折信号の元素吸収端近傍の異常分散効果を用いる X 線回折吸収分光法(DAFS)ならば、基板と膜では格子面間隔が異なるため、膜からの回折と基板からの回折を分離して測定することが可能である。特に、ナノ加工された Ge 基板上の SiGe 薄膜の異方的な熱伝導率のメカニズムを明らかにするために、DAFS の EXAFS と同様の原子間距離に由来する振動を精密に解析することでフォノン振動と関係性のあるデバイワラー因子を推定することが理論上は可能である。この測定を偏光方向がメサ構造の長辺方向に平行な場合と短辺方向に平行な場合について評価することで異方的な熱伝導率を持っているかどうか調べることができる。今回はそのような温度因子が推定可能なスペクトルが得られるか調べるため Ge 基板上の SiGe の均一膜を用いて測定を行った。さらに BL19B2 において DAFS 測定は今までに例がなく、DAFS に関して新たな測定技術を確立できれば DAFS を行うユーザーの利用促進につながると考えた。

実験：

実験は BL19B2 第 2 ハッチに常設してある HUBER 多軸回折計を用いて行った。実験に使用したサンプルは分子線エピタキシー(MBE)法によって作製した試料で、Ge 基板の(001)面に対して $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ($x = 0.24$) を約 30 nm 積層した試料を用いた。実験のセットアップは図 1(a)に示している。高次光の影響を小さくするため、2 結晶分光器の後段に Rh コートされた 2 枚平板ミラーを使用している。入射角は 3 mrad にセットしており、高次光をほぼ除去している。この実験では 0 次元検出器である NaI シンチレーション検出器を使用し、10.5~13 keV の範囲で回折強度のエネルギー依存性を測定した。このとき光学調整は 12 keV の領域で行っている。12 keV における $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ の 004 反射のロックングカーブを図 1(b)に示す。Ge 004 反射($2\theta = 42.8^\circ$)よりもわずかに高角側に $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 004 反射($2\theta = 44.60^\circ$)が出現しているがこれは Si のドーピングにより SiGe の格子定数は Ge に比べ小さくなっているためである。ピークトップの強度を精密に測定するために NaI シンチレーション検出器の線形性が保たれる強度にまで下げる必要がある。そのため検出器手前に厚さ 120 μm の Mo アッテネーターを設置し、比較的強度が高くなる高エネルギー領域においても検出器の線形性が保たれている。本実験ではエネルギーごとにロックングカーブを測定し、Ge 基板との干渉効果を考慮した積分強度を算出している。

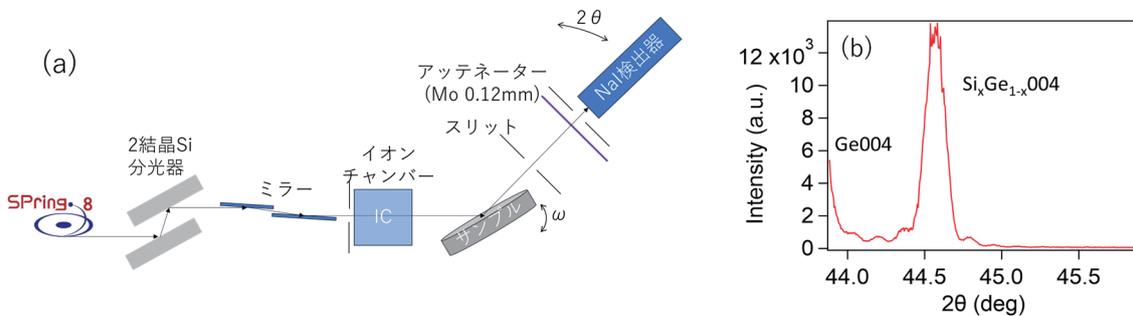


図 1. (a) NaI シンチレーション検出器を用いたときの実験光学系 (b) SiGe/Ge の 004 反射の ω - 2θ スキャン

結果および考察：

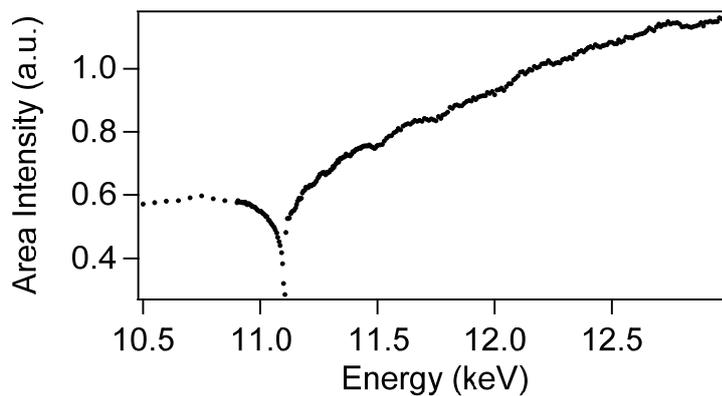


図 2. 積分強度のエネルギー依存性

図 2 に積分強度のエネルギー依存性を示す。Ge-K 吸収端である 11.1 keV 付近に Ge の異常散乱が見られている。この 11.10 keV を共鳴エネルギーとして、11.15 keV 以上の高エネルギー側のスペクトルに対して 3 次関数をフィッティングすることによりバックグラウンド曲線を作成した。図 2 のスペクトルからこのバックグラウンドを差し引くことで得られたスペクトルに対してこのバックグラウンドを差し引くことで振動成分を抽出した。この振動成分を、横軸を励起エネルギー

一から励起された光電子の波数に変換したスペクトルを図 3(a)に示す。EXAFS に相当する振動が現れるだろうと期待していたところ、実際に振動が現れたのでその振動を EXAFS だと解釈して解析を試みた。XAFSは原子散乱因子の異常分散項の虚数成分を観測している。一方で、DAFSで観測されるスペクトルには異常分散項の実部成分も含まれている。異常分散項の実部と虚部はクラムス・クロニツヒの関係で繋がっており、虚部の振動は実部にも反映され回折強度も同様に振動する。そのため位相項を除き DAFS の理論式は EXAFS と同じになることが知られている。このため EXAFS の解析と同様にこのスペクトルに対し、フーリエ変換処理を行うことで動径構造関数を得ることができる[5]。得られた動径構造関数を図 3(b)に示す。

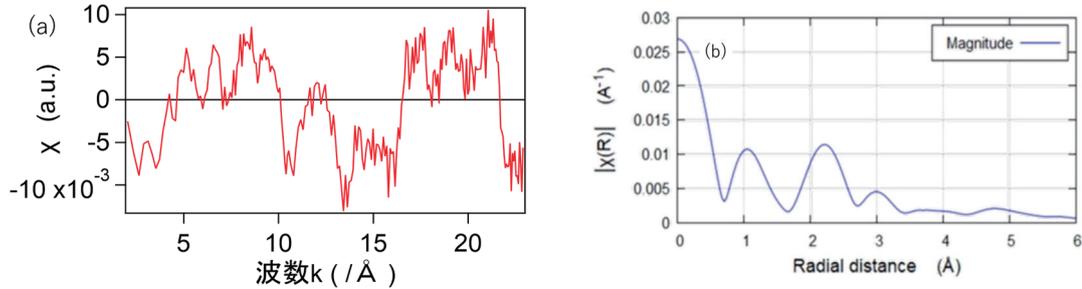


図 3. (a) 振動成分を抽出し、横軸を励起エネルギーから励起された光電子の波数に変換したスペクトル, (b)得られた動径構造関数

動径構造関数には 2.3 Å に比較的強いピークが現れている。これは 4 面体配位の Ge-Ge(Si)の原子間距離に相当するものであり、フーリエ変換の窓関数に依存せずに 2.2 Å のピークは現れた。しかしながら動径構造関数の形状はフーリエ変換の窓関数によって大きく変化し、これ以上解析するには S/N は十分でないと考えた。

今後の課題：

今回の実験によって、BL19B2において Si_xGe_{1-x}/Ge 薄膜の 400 反射面の振動した、DAFS 信号を得ることができ、これらの振動は Ge-Ge(Si)の原子間距離に相当する振動周期を持っていることから、SiGe による EXAFS と同様の原子間距離に由来する振動を観測できた可能性が高い。しかし、スペクトルにノイズが多くまともに解析できなかった。今後、波数空間での高 S/N の測定を考える必要がある。特に今回は NaI シンチレーションカウンターの線形性を保つためにアッテネーターを利用し、強度を落としている。今度、効率よく測定するためには、NaI シンチレーションカウンターよりも大きなダイナミックレンジを持つ検出器を利用し、アッテネーターを使用せずに測定する必要がある。2019B 期の実験ではより大きなダイナミックレンジを持つ検出器で同様の測定を行った。しかし計測上の困難があり解析結果を得るには至らなかった。

また今回は 3 次関数によるフィッティングを行っているが、適切なバックグラウンド処理が行えていないと考えている。スプライン処理によるバックグラウンド処理や反復計算による方法も試みたが、どの方法も適切なバックグラウンド関数であると言い難い結果であった。今後このバックグラウンド処理方法も検討していく必要がある。

別の測定法の一つとして我々はメスバウアーレイリー散乱(RSMR)法[6]に着目している。この手法はメスバウアー光源から発せられる neV レベルまで単色化された光を使い、そこから発せられる散乱光のエネルギーを精密に測定し、Å 程度の空間スケールでナノ秒オーダーのダイナミクスを知ることができる[7]。量研機構専用ビームラインである BL11XU には純核ブラッグ分光器により、RI 線源の 10 万倍の輝度のビーム状のγ線が使用できる。そのため今回測定したような Si_xGe_{1-x}/Ge 薄膜などの回折信号からも RSMR 測定が可能になると期待でき、Si 単結晶を用いた予備計測を行っている[8]。将来的に加工された試料のデバイワーラー因子の異方性を測定したいと考えている。

参考文献：

[1] A. I. Boukai et al., *Nature*, **451**, 168 (2008).
 [2] A. J. C. Ladd et al., *Phys. Rev. B*, **34**, 5058 (1986).
 [3] M. Tomita et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 04FB04 (2018).

- [4] K. Yoshioka, R. Yokogawa, and A. Ogura, *Thin Solid Films*, **697**, 137797 (2020).
[5] 日本 XAFS 研究会編, 「XAFS の基礎と応用」講談社, (2017).
[6] C. Tzara and R. Barloutaud, *Phys. Rev. Lett.*, **4**, 539 (1960).
[7] R. Masuda *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **48**, 120221 (2009).
[8] T. Mitsui *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **91**, 035002 (2022).

(Received: September 30, 2022; Accepted: September 11, 2023; Published: February 29, 2024)