

2019B1734

BL19B2

## 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 2

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

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

ナノ加工が施された 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観測するために、X 線回折吸収分光法(DAFS)の EXAFS 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の推定を試みている。2019A 期に行った NaI シンチレーションカウンターを用いた実験では、その結果 DAFS の振動信号を得ることができたが、デバイワラー因子の算出には十分な S/N 比が得られなかった。そこでダイナミックレンジの大きな PILATUS 100K 検出器を使い測定を行った。S/N 比は向上したもののデバイワラー因子の分析にはさらなる S/N 比の向上と入射 X 線強度の変動(グリッジ)に耐えうる測定が求められる。

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、ナノ加工された Si 系の半導体結晶は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るため、新たな熱電材料として近年注目されている[1]。特に SiGe 混晶は熱電材料としてよく知られており、Si と Ge の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]で報告されており、この混晶系においてナノ加工薄膜を使うことでさらなる性能向上が期待されている。最近、リソグラフィ法でメサ構造に加工された SiGe 薄膜は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行いたいと考えた。半導体デバイスにおいて XAFS から得られる元素選択的な構造および化学情報は、半導体デバイスに用いられる化合物半導体のヘテロエピタキシャル膜の機能性開発及び製造プロセス開発において重要な情報である。このヘテロエピタキシャル膜の中には基板に含まれる元素を含むもの (AlAs/GaAs, InGaAs/GaAs, InAsP/GaAs, InGaN/GaN, GeSn/Ge、等) があり、これらの XAFS スペクトルを測定するには薄膜及び基板起因のスペクトルを識別する必要があるが、表面加工がなされた試料については全反射 XAFS や蛍光 XAFS では基板の信号と薄膜の信号を完全に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。つまり、DAFS 法によってナノ加工された Ge 基板上の SiGe 薄膜を選択的に測定することが可能である。この SiGe 薄膜の DAFS スペクトル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できる。この SiGe 薄膜のデバイワラー因子が推定できれば ナノ加工された SiGe 薄膜の異方的熱伝導性を観察できると考えた。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思った。

2019A 期の実験[5]では NaI シンチレーションカウンターを用いた DAFS の測定を行ったが振

動パターンは得られたもののその S/N は十分とはいえず、その原因として NaI シンチレーション検出器の線形性を確保するためにアッテネーターを使用しており、DAFS スペクトルの解析に耐えうる S/N 比を得るにはかなりの時間を要することが原因であると考えた。今回の実験ではより高いダイナミックレンジを持つ PILATUS 100K 検出器を使い、アッテネーターなしで測定を行い、より高い S/N を得ることでデバイワラー因子の導出を試みた。

**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。試料は分子線エピタキシー(MBE)法で作成した試料で、4 インチの Ge 基板の(001)面に対して  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  ( $x = 0.24$ ) を約 30 nm 程度積層した試料を用いた。実験光学系のセットアップは図 1(a)に示している。強度モニターとしてイオンチャンバー検出器を利用し、回折光の検出器にダイナミックレンジの比較的高い 2 次元検出器である PILATUS 100K 検出器を使用した。光学調整を 12 keV で行った後、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。前回の実験ではエネルギーを変えるたびに入射強度が低下するというトラブルが発生したが、エネルギー変更後、 $\Delta\theta 1$  を調整することで入射強度が回復した。そこで今回はエネルギーを変えるたび毎回 2 結晶 Si の分光器の  $\Delta\theta 1$  の角度を調整し、入射強度が最大になるようしている。今回はリソグラフィ加工を行っていない試料を対象としたが、将来リソグラフィ加工した試料を測定する場合も想定してシリンドリカルミラーにより集光し、試料位置において垂直 0.2 mm×水平 0.3 mm 程度まで集光を行った。

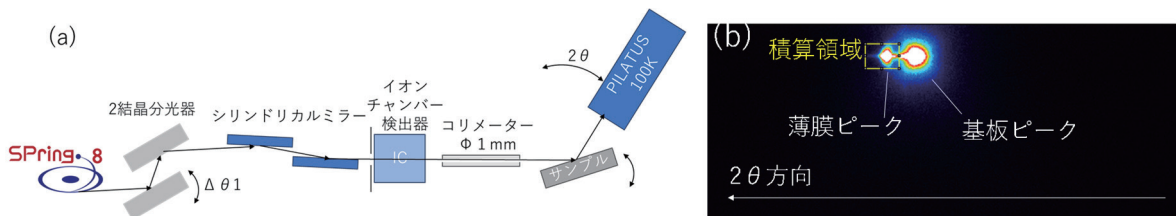


図 1 (a) 今回の実験の光学系の概略図 (b)PILATUS 100K による 2 次元の散乱強度分布

**結果および考察：**

PILATUS 100K により測定した画像の例を図 1(b)に示す。Si のドーピングにより SiGe の格子定数が Ge に比べ小さくなっているため、 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  薄膜の 004 回折ピークは Ge 基板の 004 回折ピークよりもわずかに高角側に出現している。今回は  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  薄膜ピークに着目するため図 1(b)のように薄膜ピークだけ入るように積分領域(35×25 pixel)を設定し、その領域内で積算することで回折強度を算出した。さらに、 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  薄膜の表面と入射 X 線の角度を変え、同様に PILATUS 100K で測定を行い、積分領域における強度を求めることで、回折強度の角度依存性(ロッキングカーブ)を算出した。得られたロッキングカーブをガウシアンでフィッティングを行うことで、各エネルギーにおける面積強度を算出した。

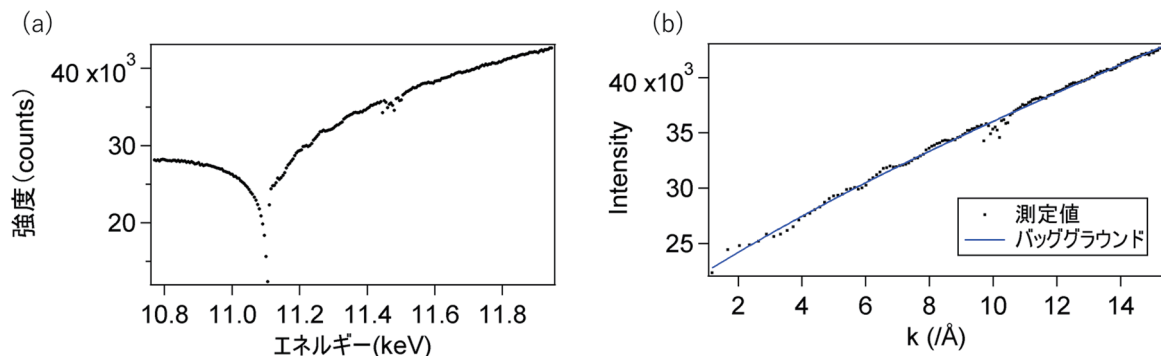


図 2 (a)薄膜ピークの面積強度のエネルギー依存性 (b)波数とバックグラウンドの関係

図 2 (a)に面積強度のエネルギー依存性を示す。横軸は入射光のエネルギー、縦軸は PILATUS 100K で測定した面積強度である。Ge-K 吸収端である 11.1 keV 付近に共鳴による異常分散が見られている。今回はアッテネーターを使わず測定したこともあり、2019A の実験[5]と比べバックグラウンドがエネルギーに対して単調に変化していることが確認できた。しかしながらスプライン曲線によるバックグラウンド曲線の導出はうまく行かなかった。そこで、今回は 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を取り出し、横軸を波数に変換し、3 次関数によりバックグラウンド曲線を作成した。このバックグラウンドを図 2(b)に示す。積分強度からバックグラウンドを差し引いて、振動成分を抽出した。これを図 3(a)に示す。2019A 期の実験[5]と比較し、十分 S/N 比は改善されたが 11.5 keV (9-11 Å) 付近において、薄膜の回折強度が小刻みに大きく変動している。この原因は、2 結晶 Si 分光器のトラブルで入射強度が変動していたことが原因であると考えられる。実際、入射光モニターであるイオンチャンバー検出器の強度も同様に変動していたことがわかった。そのためイオンチャンバー検出器の強度を利用し、規格化を試みたがうまく行かなかった。この原因としてイオンチャンバー検出器と PILATUS 100K 検出器の線形応答性が異なるためであると考えている。

DAFS は異常分散項の虚数成分を観測しており、DAFS は異常分散項の実部成分も含んでいるが、異常分散項の実部と虚部はクラマス・クロニツヒの関係があり、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 と同じである[6]。このため XAFS 同様にこのスペクトルに対し、フーリエ変換を行うことで動径構造関数を導出できる。この不安定領域を除去し、フーリエ変換処理を施したものを図 3(b)に示す。2019A 期の実験[5]と比較し 2.2 Å 付近の Ge-Ge(Si)のピークは比較的強くなっているものの、これ以上解析するにはさらなる S/N 比の向上及び入射 X 線強度の変動(グリッジ)に耐えうる測定が求められる。

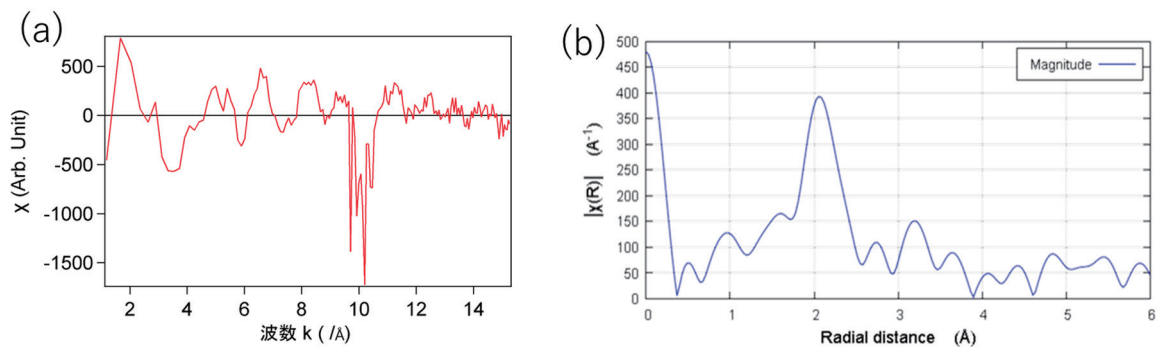


図 3 (a)振動成分を抽出した波数領域のスペクトル (b)得られた動径構造関数

今後の課題：

今回の実験では、BL19B2において PILATUS 100K を用いた  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$  薄膜の 400 反射をアッテネーターなしに測定を行うことができ、2019A 期の測定[5]よりも高い S/N 比のデータを得ることができた。しかしながら、デバイワラー因子の算出のための EXAFS 解析に十分な S/N 比が得られなかった。特に今回はエネルギーを変更した際に入射光の強度の変動が起きたが、このような事態にも耐えうるスペクトルを測定する必要がある。例えば、事前に、イオンチャンバー検出器と PILATUS 100K 検出器のエネルギー依存性を測定し、検出器が異なる場合でも規格化を正確に行えるような装置関数を作成するなどの対策を講ずることが挙げられる。

我々は別の測定法の一つとしてメスバウアーレイリー散乱(RSMR)法[7]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[8]。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  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}/\text{Ge}$  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[9]。将来的に加工された試料のデバイワ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, B. Moran, and W. G. Hoover, *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] 藤原 孝将, SPring-8/SACLA 利用研究成果集, **12**, 37 (2024).
- [6] 日本 XAFS 研究会編, 「XAFS の基礎と応用」講談社, (2017).
- [7] C. Tzara and R. Barloutaud, *Phys. Rev. Lett.*, **4**, 539 (1960).
- [8] R. Masuda *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **48** 120221 (2009).
- [9] T. Mitsui *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **91**, 035002 (2022).

---

(Received: June 7, 2023; Accepted: November 10, 2023; Published: February 29, 2024)