$K\alpha$ 二重線を利用した格子定数測定法

宮崎大学・工学部 二神 光次, 福森太一郎

1. はじめに

X線回折による単結晶の格子定数の測定法の中で、二つの波長を用いた方法が岸野¹⁾や Popović²⁾ によって考案されている。この方法は $\text{Cu } K\alpha_1$ 及び $K\beta_1$ の二つの波長と二つの検出器を使用し、それぞれの回折位置におけるロッキング・カーブを精密に測定し、そのピーク間の角度差より基準結晶（モノクロメーター）との相対的な格子定数を求める方法である。この方法は原理的には二つの波長差が大きい程測定精度はよい事が知られている。

われわれの実験室では、ここ数年モノクロメーターを工夫し、二つの波長として $K\alpha$ 二重線を用いる方法を開発し検討を加え、実際の測定においてもよい結果を得ることができたのでここで紹介したい。われわれの方法は波長の極めて近い $K\alpha$ 二重線を用いるという点からすると精度的には不利になるが、Si の格子定数を測定する場合には、 $\text{Cu } K\alpha$ 二重線と 444 反射を用いる事によって $\Delta d/d = 3 \times 10^{-6}$ の精度で測定できる事が確かめられた。この方法では二重線の角度差が小さく、また強度差も比較的小さいために一つの検出器で二つのロッキング・カーブを測定する事ができ、1回の測定時間も短かく測定も容易である利点がある³⁾。従ってどこの実験室でも単結晶モノクロメーターさえ作製しておけば普通の実験装置で簡単に測定することができる。実際の測定は(+)、(-)配置の二結晶法で行うのであるが、そこで用いるモノクロメーターとして対称反射型のものと非対称反射型のものの2種類を作製して測定した。後者は前者に比較すると作製及び調整がやや困難であるが、半値幅が減少するという利点のため角度読み取りの精度が上がり、しかも試料に侵入するX線の深さが極めて浅くなるので、試料表面付近の格子定数の変化を測定するのに適している。

ここでは応用例として Si にボロンをドーブしたものと Sb を表面から拡散した2種類の試料について行った測定を紹介し、その測定上及び応用上の問題点について述べてい。

2. 測定方法

測定原理は岸野の方法¹⁾と同様であるが、それを述べる前に実験方法を説明しておいた方が理解しやすいと思われるのでまずそれから説明しよう。第1図はわれわれが用いた実験配置を示すが、X線源から出た $K\alpha$ 二重線は、単一ブロックから作られたモノクロメーター上の (111) 面で回折される。 $K\alpha_1$ 線は前の面で、 $K\alpha_2$ 線は後の (111) 面で回折され、二つに分れた $K\alpha$ 二重線は再び試料表面 (111) の一点に入射し回

第1図 $\text{Cu } K\alpha$ 二重線を用いた (4, -4) 実験配置

折される。この配置図はモノクロメーター、試料とも 444 回折が起こっているので (4, -4) 配置である。ここでモノクロメーターを基準結晶とし、そこで回折された $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線の角度差は、各々の B

Koji FUTAGAMI and Taichiro FUKUMORI : Crystal Lattice Parameter Measurements Using $K\alpha$ Doublet.

ラッグ角の差 $\delta_M = \theta_2 - \theta_1$ である。もし試料が全く基準結晶と同一の格子定数であれば、 δ_M の開き角で入射してくる $K\alpha$ 二重線は試料上で同時に回折され、そのロッキング・カーブは単一のピークとなる。もし試料の格子定数が基準結晶と異っているなら、試料におけるブラッグ角の差 δ_S は δ_M とは違わずである。この角度の差 $\delta' = \delta_M - \delta_S$ がロッキング・カーブ上に $K\alpha_1$ 線によるものと $K\alpha_2$ 線によるものとの二つのピークとして観測される。この δ' が測定されると次式^{1,2)}によって面間隔 d 、従って格子定数 a が決定される。

$$d = \frac{\left[\left(\frac{\lambda_1}{2} \right)^2 + \left(\frac{\lambda_2}{2} \right)^2 - \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2} \cos \delta_S \right]^{1/2}}{\sin \delta_S} \quad (1)$$

ここで λ_1, λ_2 は各々 $K\alpha_1$ 線 $K\alpha_2$ 線の波長である。われわれの実験においてモノクロメーターは、比抵抗 $50\Omega \cdot \text{cm}$ の無転位 FZ Si 単結晶のブロック (50φ) より切り出され、前面と後面の距離は約 38 mm である。又、その格子定数は Cu $K\alpha_1$ 線を用いて (4, ±4) 配置のボンド法で測定し、 $a = 5.43065 \pm 0.00002 \text{ \AA}$ を得た。これに対する δ_M は 0.783722° である。ゴニオメーターの微小回転は、ギヤを数段組合せた小型モーターで行い、チャート上 1 mm 当り角度にして 0.56 秒に対応する速度で回転させてロッキング・カーブを描かせる。X線は実焦点 1 mm^2 の Cu 封入管 (45 KV-15 mA) を用いた。試料を照射する二重線のビームの大きさは、試料前面のスリットにより横幅 $80 \mu\text{m}$ 、縦幅 $250 \mu\text{m}$ に絞ってある。

測定に当ってはモノクロメーターの調整を行った後、試料をゴニオメーターに取り付け検出器の前面に同様なスリットを置き、試料より回折される二重線の強度が最大になるように微調整する。ロッキングカーブを描かせる時間は $\Delta d/d$ が $10^{-5} \sim 10^{-6}$ の場合 1 ~ 2 分で、一つの試料で 5 ~ 7 回測定して平均値を求めた。測定に当っては温度を $25 \pm 0.1^\circ \text{C/hr}$ に制御した。

モノクロメーターとしては、他に 2 回対称反射型のもの (第 3 図 (a)) と非対称反射型のもの (第 3 図 (c)) を作製した。前者は同一ブロックからなる結晶表面に平行な三つの (111) 面を利用したもので、後者は結晶表面 (111) と約 70° をなす (111) 面を用いたものである。この場合の非対称因子は 0.3 である。

3. 測定結果

第 1 図の実験配置で Si 中にボロンをドーブした試料の格子定数の変化を調べた。第 2 図にはドーブ量が $4.0 \times 10^{19} \text{ atoms/m}^3$ の場合 (a) と $1.0 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ の場合 (b) のロッキング・カーブを示す。(a) は基準結晶との格子定数の差が大きく $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線からの回折線が分離し、その差から δ' が測定される。この場合 $\delta' = 18.98$ 秒で格子定数の差 $\Delta a = 1.16 \times 10^{-3}$ に対応する。この格子定数の差が小さくなっていくにつれて、分離した二つのカーブは徐々に近づき重なってくる。(b) のようにドーブ量が少なく格子定数差が小さくて α_1, α_2 がほとんど重なってその分離が困難な時には、 α_1 と α_2 線の片側に交互にシャッターを入れ、 α_1 線と α_2 線の別々にカーブを描かせ、これらを重ねてカーブ $\alpha_1 + \alpha_2$ と比較してその角度差を読みとる。この測定結果では $\delta' = 4.54$ 秒で $\Delta a = 2.5 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ に対応する。第 2 図のように右側に α_1 が現われる場合は格子の縮小に対応している。後で示す Sb 拡散の場合は、これと逆の位置関係になるので格子の膨張を示す事になる。

以上の実験で分かるように、この方法の測定精度を上げるためには、半値幅の狭いシャープなロッキング・カーブを得る事が必要である。第 3 図

第 2 図 ボロンドープした Si 単結晶から得られるロッキング・カーブ。(a) $n = 4.0 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$, (b) $n = 1.0 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$

第3図 2回対称反射型 (a) と非対称反射型 (c) モノクロメーターから各々得られるロックン・カーブ (b) 及び (d). 試料はポロン・ドーブ量 $4.5 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$.

にはモノクロメーターに2回対称反射型(a)のものと非対称反射型(c)のものをを用いた実験配置図を示す。更に(b), (d)には各々のモノクロメーターを用いて、ポロン・ドーブ量が $4.5 \times 10^{19} \text{atoms/cm}^3$ の試料から得られたロックン・カーブを示す。(b)の2回対称反射によるカーブは、その裾が小さくなり角度読み取りに都合がよい⁷⁾。なおこのカーブで α_1 と α_2 のピークの高さがほぼ同一であるのは強度調整を行ったためである。(b)の非対称反射によるカーブは、半値幅が4.3秒で約半分に減少している⁸⁾。又、この場合は非対称反射のためにX線が試料に侵入し強度が $1/e$ になる距離いわゆる消衰距離が対称反射の場合の $\sqrt{\sin(\theta-\alpha)\sin(\theta+\alpha)}/\sin\theta$ 倍となる⁹⁾。この実験では対称反射の場合 ($5.3 \mu\text{m}$) の約 $1/3$ の $1.5 \mu\text{m}$ になる。このため表面より不純物拡散を行った試料のような表面近くの格子定数の変化を調べるのに適している。

4. 応用例と検討

前節において最も測定精度の良かったモノクロメーターは非対称反射型であったのでこれを用いて各種のポロン・ドーブ量に対する 25°C における格子定数の変化を測定した。その結果を第1表に示す。第4図にはわれわれが求めたボロンの原子数比に

第1表 ボロン・ドーブした Si の 25°C での格子定数 (波長は J. A. Bearden et.al.¹⁰⁾ による。 $\lambda_1 = 1.540562 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.544390 \text{ \AA}$)

Boron concentration (atoms/cm ³)	δ' (sec)	Lattice parameter a(Å)
4.6×10^{19}	20.8	5.42938 ± 0.00002
3.5×10^{19}	15.8	5.42968
1.1×10^{19}	4.6	5.43036
8.9×10^{18}	4.2	5.43038
1.8×10^{18}	1.7	5.43058
7.4×10^{17}	0.7	5.43061
Monochromator		5.43065 ± 0.00002

対する格子定数の変化量を今迄に発表された結果と共に示してある。われわれの結果はボロンドープ量の少ない測定値まで得られている。第4図の勾配より収縮係数 β を求めると、 $\beta = 4.7 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atom}$ の値が得られる。この値は不純物が置換型原子として結晶中に入ったとして求めた収縮係数の式⁹⁾にボロンの共有結合半径 $0.88 \text{ \AA}$ を代入して得た値、 $3.8 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atom}$ と近い値であるところから、ボロンがほぼ置換型で侵入しているものと考えられる。次に Sb を CZ Si 結晶の (111) 面より 1250°C で 38 時間拡散 ($\sqrt{Dt} = 3.7 \mu\text{m}$) をさせた試料について、その表面より深さ方向の Sb の濃度を格子定数の変化として測定した。第5図はその結果を示すもので、(a) は表面、(b) は $1 \mu\text{m}$ エッチング、(c)~(e) は更に $2 \mu\text{m}$ ずつエッチングして測定したものである。(a) では格子不整のためロッキング・カーブの幅も増大し、これを二つの α_1, α_2 に分解して $a = 5.43136 \text{ \AA}$ が得られた。同様に段階的に (b)~(e) のように深くなるにつれて格子定数及び半値幅とも母結晶のそれに近づく。各々の格子定数と不純物濃度は図の説明文中に示してある。Sb (イオン半径 $1.36 \text{ \AA}$) 拡散の場合の β を求めると、 $\beta = -3.0 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atom}$ の値が得られ、計算値 $-3.8 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atom}$ と近い値となる。従って Sb の場合もほぼ置換型で侵入しているものと予想され格子の膨張を示す。

この方法で試料上の局所的な部分の膨張、収縮を含めた測定が $\Delta d/d \approx 10^{-6}$ の精度で行える事を示している。

最後に精度の点にふれておこう。精度は (1) 式を δ_s で微分する事によって求められる⁹⁾。即ち

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \frac{|\lambda_1 \lambda_2 / 4d^2 - \cos \delta_s| |\Delta \delta_s|}{\sin \delta_s} \quad (2)$$

ここで $|\Delta \delta_s|$ は測定誤差である。 δ_s は $0.03^\circ \sim 0.8^\circ$ の値であるため $\cos \delta_s$ は 1 に近く、精度を上げるためには $\lambda_1 \lambda_2 / 4d^2$ も 1 に近くなるように適当な格子面間隔と波長を選ぶ必要がある。又、モノクロメーターと試料の格子定数の差が大きくなると、波長分散のため半値幅が増大し精度が落ちる原因となる。

第4図 ボロン濃度比に対する Si の格子定数の変化

第5図 Si に Sb を拡散し表面より段階的にエッチングして得られるロッキング・カーブ。図中の数字は深さ。(1250°C, 38 時間, 拡散深さ $\sqrt{Dt} = 3.7 \mu\text{m}$). (a) $a = 5.43136 \text{ \AA}$, $n = 4.5 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$, (b) $a = 5.43130$, $n = 3.8 \times 10^{19}$, (c) $a = 5.43141$, $n = 2.5 \times 10^{19}$, (d) $a = 5.43097$, $n = 1.5 \times 10^{19}$, (e) $a = 5.43082$, $n = 8.0 \times 10^{18}$.

従って試料と近い格子定数を持ったモノクロメーターを選ぶ事が必要となる。更に他の測定法と同じく、 $|\Delta\delta_s|$ をいかに小さくするかで精度が決まるが、これにはロッキング・カーブの読み取り誤差の他に、用いるゴニオメーターの歯車の精度、温度変動、機械的振動等が考えられる。試料に関しては傾き誤差、垂直発散誤差等があり、光学系の微調整によって本実験では 1×10^{-8} 以下に押えることができた。なお非対称反射による屈折効果による補正については、モノクロメーターに対する δ_M のズレの角 $\Delta\delta_M$ は本実験の場合は 0.6 秒増大する事になるが、試料の方も同程度のズレと考えられるので相殺して測定誤差にはほとんど影響がない。

3. おわりに

X線に Cu $K\alpha$ 二重線を使用し、対称反射、非対称反射モノクロメーターを作製して(+, -)配置で Si 単結晶の格子定数を測定した。この方法は $\lambda_1\lambda_2/4d^2 \approx 1$ になるような条件で用いる事が必要な事とモノクロメーターになる良質な単結晶の選択の両方とで制約を受ける。モノクロメーターに Ge ($a=5.658 \text{ \AA}$) 単結晶を用いて、Cu $K\alpha$ 二重線で測定すれば、GaAs ($a=5.653 \text{ \AA}$) や ZnSe ($a=5.667 \text{ \AA}$) の化合物半導体の格子定数の測定が可能である。この場合 444 反射を用いれば、 $\delta_M=0.408^\circ$, $\delta_s=0.400^\circ$ となり、 α_1 と α_2 のピークの分離は測定範囲内の差としてあらわれる。現在分子線エピタキシャル(MBE)法によって Ge や GaAs 基板上に成長させた青色発光ダイオード(LED) ZnSe の格子定数を測定し結晶評価を行っている。

終りに Si を提供していただいた九州小松電子株式会社の年吉重徳氏に深く感謝いたします。又、実験を手伝っていただいた本学の松永技官に謝意を表します。

文 献

- 1) S. Kishino : Jpn. J. Appl. Phys. **10**, 1113 (1971).
- 2) S. Popovic : J. Appl. Cryst. **4**, 240 (1971).
- 3) T. Fukumori, K. Futagami and K. Matsunaga : Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 1525 (1982).
- 4) 高良和武, 松下 正 : 日本結晶成長学会 **4**, 55 (1977).
- 5) 橋爪弘雄, 高良和武 : 応用物理 **41**, 1240 (1972).
- 6) S. Kishino : Adv. X-Ray Anal. **16**, 367 (1973).
- 7) U. Bonse and M. Hart : Appl. Phys. Letters **7**, 238 (1965).
- 8) M. Renninger : Zeit. Angewandte Phys. **19**, 20 (1965).
- 9) K. Yagi, N. Miyamota and J. Nishizawa : Jpn. J. Appl. Phys. **9**, 246 (1970).
- 10) J. A. Bearden and A. F. Burr : Rev. Mod. Phys. **39**, 78 (1967).