

放射光 X 線を用いた
窒化ガリウム結晶中の格子欠陥に関する研究

2014

平岩 美央里

兵庫県立大学大学院物質理学研究科

目次

第1章 研究の背景.....	p.1
1.1 序論.....	p.1
1.2 窒化ガリウムの結晶成長と欠陥.....	p.2
1.2.1 結晶構造と材料特性.....	p.2
1.2.2 格子不整合系のエピタキシャル成長.....	p.4
1.2.2.1 異種基板上への窒化ガリウム成長.....	p.4
1.2.2.2 欠陥低減技術.....	p.6
1.2.3 窒化ガリウムの結晶欠陥.....	p.6
1.2.4 高品質化に向けた新たな結晶成長技術.....	p.9
第2章 理論的基礎.....	p.10
2.1 結晶欠陥の物理.....	p.10
2.1.1 結晶欠陥の種類.....	p.10
2.1.2 転位の一般的定義.....	p.10
2.1.2.1 転位.....	p.10
2.1.2.2 転位の種類とバーガーズ回路.....	p.11
2.1.2.3 バーガーズベクトルの保存則.....	p.12
2.1.2.4 積層欠陥と部分転位, 拡張転位.....	p.14
2.1.2.5 ミスフィット転位.....	p.17
2.1.3 転位の弾性論.....	p.17
2.1.3.1 応力.....	p.17
2.1.3.2 転位の弾性歪み.....	p.18
2.1.3.3 転位の運動.....	p.20
2.2 動力学的回折理論.....	p.23
2.2.1 基本方程式と波動場.....	p.23
2.2.2 回折条件からのずれと, 分散点における位相と振幅.....	p.30
2.2.3 定常状態, 異常透過.....	p.35
2.2.4 消衰効果.....	p.39
2.3 X線トポグラフィによる転位の同定.....	p.41
2.3.1 X線トポグラフィ技術.....	p.41
2.3.2 X線トポグラフィによる転位のバーガーズベクトルの決定.....	p.41
2.3.2.1 消衰効果による転位コントラスト.....	p.41
2.3.2.2 異常透過 (Borrmann 効果) による転位コントラスト.....	p.42
2.3.2.3 バーガーズベクトルの決定.....	p.44

2.4	放射光 X 線光学.....	p.45
2.4.1	シンクロトロン光源.....	p.45
2.4.2	マイクロビーム X 線.....	p.45
第3章	放射光 X 線を用いた窒化ガリウム結晶中の格子欠陥の評価.....	p.47
3.1	測定試料.....	p.47
3.2	X 線トポグラフィによる転位の評価.....	p.49
3.2.1	実験室光源を用いた X 線トポグラフィ.....	p.49
3.2.1.1	光学系.....	p.49
3.2.1.2	透過法(Lang 法)による像観察結果.....	p.50
3.2.1.3	反射法(Berg-Barrett 法)による像観察結果.....	p.50
3.2.2	放射光を用いた X 線トポグラフィ.....	p.52
3.2.2.1	光学系.....	p.52
3.2.2.2	透過法(Lang 法)による像観察結果.....	p.53
3.2.3	考察.....	p.57
3.3	放射光マイクロビーム X 線回折による格子欠陥の評価.....	p.60
3.3.1	光学系.....	p.60
3.3.2	ロッキングカーブの評価.....	p.61
3.3.3	逆格子マッピングの評価.....	p.62
3.3.4	考察.....	p.63
第4章	結論.....	p.65
	謝辞.....	p.66
	参考文献.....	p.67
	付録.....	p.70
A	結晶による X 線の回折.....	p.70
B	バンド理論における二波近似.....	p.76

第1章 研究の背景

1.1 序論

近年、省エネルギー社会の実現に向けた新たなデバイス材料として、窒化ガリウム (Gallium Nitride: GaN) をはじめとしたワイドギャップ半導体が注目を集めている。GaN 材料を用いた新技術としては、蛍光灯や自動車のヘッドライト等に用いられる白色光源において、大幅な低消費電力化を可能とした白色 LED (Light-Emitting Diode) が有名であり、既に広く世の中に普及している。

また、GaN はその材料特性から、低消費電力な電力機器制御に用いられるパワートランジスタ材料として用いることで、現在のシリコン (Silicon: Si) パワートランジスタと比較して、更なる低消費電力駆動が期待できる。加えて、GaN を用いたパワートランジスタは横型デバイスが作製できることも特徴であり、大電力用のパワートランジスタとして用いられる Si-IGBT (Insulated Gate Bipolar Transistor) 等の縦型パワートランジスタでは困難であった集積化が可能となることから、パワー制御システムの小型化技術としても期待される。¹⁾

これらの GaN デバイスの実現には、GaN エピタキシャル結晶の高品質化技術が大きく貢献してきた。現在、GaN バルク結晶の成長方法としてはハイドライド気相成長 (Hydride Vapor Phase Epitaxy: HVPE) 法²⁾が主流となっている。昨今では HVPE 法に代わるさらなる高品質 GaN 結晶成長技術として、アモノサーマル (Ammonothermal)³⁾法、Na フラックス (Natrium-flux)⁴⁾法も注目を集めている。これらの技術により、GaN 結晶中の欠陥密度は大きく低減してきており、研究レベルでは無転位の GaN 結晶も報告された。⁵⁾

結晶の無欠陥化に向けた結晶成長技術開発においては、結晶に導入される欠陥の性質を知ることが重要である。これまで、結晶中に存在する転位の性質の評価には透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy: TEM) による電子線回折技術が大きな役割を果たしてきた。⁶⁻⁸⁾電子線による回折現象の利用により、転位の歪み方向を表すバーガーズベクトル (Burgers vector) の決定が可能となる。しかし現在、結晶の高品質化に伴い、TEM のようなナノメートルスケールでの局所評価技術では欠陥を検出することが逆に困難となってきた。今後、高品質 GaN 結晶において欠陥の存在やその挙動を評価するためには、広域での評価が可能な欠陥検出手法が求められている。

X 線トポグラフィ (X-ray Topography)⁹⁾は、欠陥密度の低い結晶に対し、広域 (mm~cm オーダー) で欠陥の検出が可能な技術である。X 線トポグラフィでは TEM を用いた電子線回折と同様、X 線の回折現象を利用することで結晶内での転位の存在を可視化でき、転位のバーガーズベクトルの同定が可能である。X 線トポグラフィによるバーガーズベクトルの同定には、膜厚方向全域での転位

挙動を観察可能な透過法 (Lang 法¹⁰⁾) での評価が重要となる。しかし、既存の Si 結晶等とは異なり線吸収係数の大きい GaN では、市販のウエハレベル(数 100 μm)の膜厚に対しては、Cu-K α や Mo-K α 等の実験室光源では X 線の透過が困難である。

一方、GaN 結晶ではその結晶構造や結晶成長条件に起因して、結晶面内で局所的な格子面の傾斜や歪みが発生する。結晶面の傾斜や歪みの評価には X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) が一般的に用いられるが、実験室光源ではビームサイズの縮小化に限界がある ($>100 \mu\text{m}$) ため、局所的に分布する格子面傾斜や歪みについてビーム径内の平均情報としての評価となる。GaN 結晶において局所での面傾斜や歪みを詳細に評価するためには、X 線マイクロビームを用いた高い位置分解能での評価が必要となる。

そこで本研究では、GaN 結晶の更なる高品質化に向け、放射光 X 線を用いた評価によって GaN 結晶欠陥の性質を明らかにすることを目的とした。放射光の高いエネルギーの X 線を利用すれば、市販ウエハレベルの膜厚を持つ GaN 結晶に対しても、透過 X 線トポグラフィ測定が容易となる。また、高輝度かつ高平行度な放射光 X 線を利用すれば、XRD 測定において X 線マイクロビームを形成することができ、ミクロンスケールで局所での結晶面の傾斜や歪みを検出することが可能となる。放射光を用いた X 線トポグラフィとマイクロビーム XRD の組み合わせでの結晶欠陥挙動のフィードバックは、今後の高品質 GaN 結晶成長技術開発を加速することが期待できる。

1.2 窒化ガリウムの結晶成長と欠陥

1.2.1 結晶構造と材料特性¹¹⁾

GaN は、元素周期律表の III 族の Ga と V 族の N で構成される III-V 族化合物である。このような化合物の結晶は、ウルツ鉱型 (Würzeit: WZ)、閃亜鉛型 (Zincblend: ZB)、岩塩型 (Rocksalt: RS) のいずれかの結晶構造をとることが知られており、その結晶構造は電気陰性度に基づく。¹²⁾ 一般に、電気陰性度の高いものが WZ 型構造をとる傾向を示し、GaN は常温定圧化で 4 配位の WZ 型構造が最安定相となる。

図 1-1 に示すように、WZ 型の GaN は c 軸と呼ばれる [0001] 方向に Ga 原子層と N 原子層が交互に積層した構造であるため、 c 軸方向では Ga と N の電気陰性度の違いによって分極が生じる。一方、 c 面と垂直を成す a 面、 m 面は無極性面として知られている。

表 1-1 は Si と比較した GaN の材料特性である。GaN はワイドギャップ半導体であることから、当初は短波長発光デバイス材料として期待された。GaN は In 組成によって発光波長を紫外～赤色まで制御することができることから、

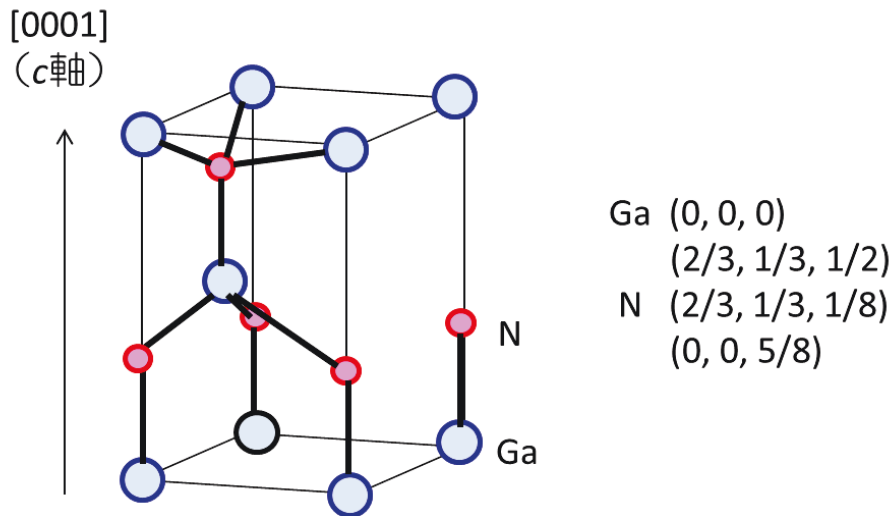


図 1-1 GaN の構造と原子座標

現在では特に InGaN 量子井戸構造による青色発光 LED の材料として利用されている。

現在市販されている青色 LED は *c* 軸成長した GaN 結晶が用いられている。しかし、*c* 軸成長結晶では分極電場の影響による発光効率の低下が指摘されており、無極性面である *a* 面や *m* 面を用いた青色 LED の高効率化のための研究が行われている。¹³⁾

また、GaN はその絶縁破壊電圧や電子移動度の大きさから、パワートランジスタ材料としても期待されている。GaN は AlGa_N や AlInGa_N 等の材料と良好なヘテロ構造を形成することができる。それらのヘテロ構造界面では、GaN の自発分極とピエゾ分極によって大きなキャリア濃度を持った 2 次元電子ガス (2 Dimension Gases: 2DEG) が形成されることで、電流密度の高いヘテロ接合電界効果トランジスタ (Heterojunction Field-Effect Transistor: HFET) を作る事が可能である。加えて、その絶縁破壊電圧の高さから、同じゲート長の HFET に対し、より大きな電圧を印加することができる。

表 1-1. Si と GaN の材料特性の比較¹¹⁾

	Si	GaN
バンドギャップ [eV]	1.1	3.4
絶縁破壊電圧 [MV/cm]	0.3	3.3
電子移動度 [cm ² /V·s]	1500	1200
電子飽和速度 [1×10 ⁷ cm/s]	1.0	2.5
熱伝導率 [W/cm·K]	1.5	2.1

1.2.2 格子不整合系のエピタキシャル成長

1.2.2.1 異種基板上への窒化ガリウム成長¹⁴⁾

GaN 結晶の代表的な成長技術を表 1-2 にまとめた。現在市販されている GaN ウエハは、成長速度や製造コストの観点から気相法の 1 つである HVPE 法²⁾が主流となっている (図 1-2)。

気相法を用いたエピタキシャル成長では下地基板が必要となる。GaN 結晶は、一般的に異種基板上へのヘテロエピタキシャル成長で作製される。サファイア基板上に GaN を成長する場合、その格子定数は 16% も異なり、大きな格子不整合が存在する。一般的に用いられるサファイア基板の面方位は、ミラー指数で標記すると (0001) 面と {11-20} 面である。いずれのサファイア表面に対しても、GaN は [0001] 方向に成長する傾向がある。

サファイア基板上の GaN ヘテロエピタキシャル成長では、結晶成長条件にも左右されるが、基本的にはその大きな格子不整合が原因となり、Volmer-Waber 型成長による結晶核が形成されると考えられている (図 1-3)。エピタキシャル結晶成長において、基板との格子不整合が存在すると、成長初期の結晶には平面内に二軸性応力が加わる。応力による歪みエネルギーが結晶の弾性限界を超えると転位等の欠陥を発生し、それを緩和するためにそれぞれの結晶粒で結晶成長軸が理想的な状態からのずれを生じる。その結果、結晶粒同士の成長軸が完全に一致することは難しくなる。このような成長結晶面内での結晶軸のズレはチルト・ツイストと呼ばれている。¹⁵⁾また、結晶粒の合体 (コアレスセンス) により、GaN 成長膜の面内には高密度な欠陥領域が存在し、その領域には高濃度なドナーが残留してしまう。高濃度なドナーの起源は主に、成長雰囲気中に存在する酸素や不純物である。

表 1-2. GaN 結晶成長方法

成長方式	成長方法
気相法	ハイドライド気相成長法 (HVPE)
	有機金属気相堆積法 (MOVPE)
	分子線堆積法 (MBE)
液相法	フラックス法
	アモノサーマル法

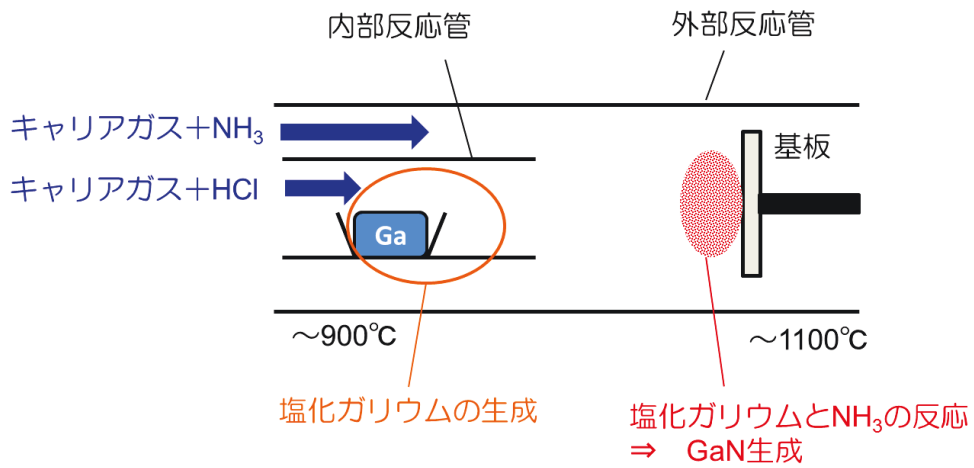


図 1-2 HVPE 法による GaN 成長の概略

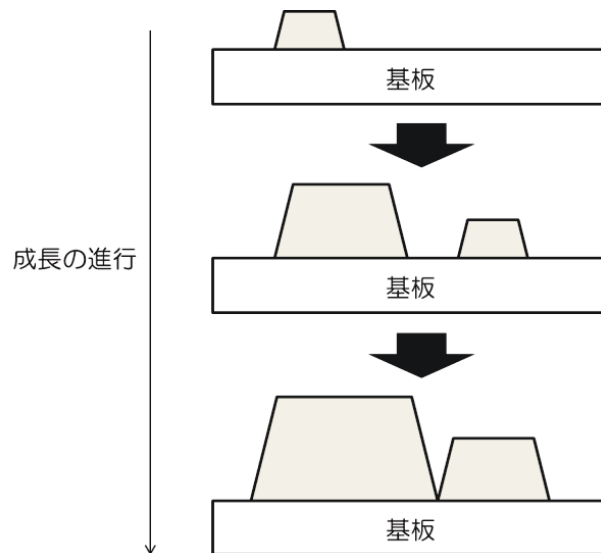


図 1-3 Volmer-Weber 型の 3 次元成長様式

1.2.2.2 欠陥低減技術¹⁶⁾

異種基板上の GaN ヘテロエピタキシャル成長では、有機金属気相堆積法 (Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy: MOVPE) において低温堆積緩衝層 (低温バッファ層) を利用することで、優れた単結晶性を持つ GaN 膜が実現された。¹⁷⁾ 低温堆積緩衝層の利用は GaN 結晶成長においてステップフロー成長を容易にし、原子スケールで平坦な表面を得ることができる。加えて、成長膜内での残留不純物濃度も激減し、高純度結晶の作製が可能となった。

低温堆積緩衝層としては、一般的に AlN または GaN が利用される。低温堆積緩衝層を用いた GaN 成長では、低温で成長した基板結晶の配向を引き継いだ高密度な成長核で構成される膜が、昇温過程において再結晶化する。その結果、その上に高温で成長される GaN 膜では横方向の成長が促進され、平坦な成長面を得ることが可能となると説明されている。¹⁸⁻²¹⁾

また、GaN 結晶の低欠陥化に向けた成長技術としては、横選択成長 (Epitaxial Lateral Overgrowth: ELO) も重要な技術である。横選択成長とは、結晶表面を SiO₂ 等のマスク材と呼ばれる薄膜で覆い、一部の開口部から横方向に成長させる方法である。GaN の横選択成長には、マイクロチャンネルエピタキシー (Micro-Channel Epitaxy: MCE)²²⁾ とファセット形成型 ELO (Facet-Initiated Epitaxial Lateral Overgrowth: FIELO)^{23,24)} の 2 つが挙げられる。横選択成長では、ファセット構造の成長に伴う欠陥の曲がりや、欠陥低減に大きな役割を果たしている。⁸⁾

1.2.3 窒化ガリウムの結晶欠陥

結晶に存在する欠陥としては、点欠陥、転位、面欠陥等が挙げられる。現存する GaN 結晶は主に異種基板上のヘテロエピタキシャル成長で作製されるため、基板界面から発生するミスフィット転位の存在が最も課題となっている。それ以外にも、N の供給不足による N 空孔や、結晶成長過程で意図せず取り込まれる不純物 (C, O 等) も課題となる。

GaN 結晶中に存在する欠陥は、欠陥の種類に応じて様々な手法で検出することができる。表 1-3 にはそれぞれの欠陥種を評価可能な分析手法をまとめた。前述したようなヘテロエピタキシャル成長結晶では欠陥の低減には限界があり、未だ 10⁵ cm⁻² 程度の転位が存在する。そのため、GaN 結晶を用いたデバイス開発では、エピタキシャル成長過程での欠陥挙動や、欠陥分布を知ることが重要となっている。

表 1-3. GaN 欠陥とその分析手法

欠陥種	分析手法	検出パラメータ	位置分解能
点欠陥	陽電子対消滅 ²⁵⁾	陽電子のエネルギー ・ 寿命	数 mm
転位	カソードルミネッセンス	バンド間発光強度 ・ 波長	数 100 μm
	走査電子顕微鏡 (+エッチピット法等)	二次電子強度	数 100 nm
	透過電子顕微鏡	電子線回折強度	数 nm
	原子間力顕微鏡	表面凹凸	数 nm
	X 線回折	実験室光源	X 線回折強度
放射光 マイクロビーム		数 μm	
不純物	カソードルミネッセンス	バンド間発光強度 ・ 波長	数 100 μm
	二次イオン質量分析法	二次イオン強度	数 10~100 μm
格子歪み	X 線回折 (実験室光源)	X 線回折強度	数 100 μm
	ラマン分光	散乱光強度・波数	数 μm

異種基板上の GaN ヘテロエピタキシャル結晶の転位低減に向けては、界面から発生するミスフィット転位が、成長方法や条件に依存した成長応力場の変化によってどのように動くかを知ることが重要である。GaN 成長技術の進展には、転位の歪み方向を表すバーガーズベクトルを電子線の回折現象から知ることができる TEM 解析が大きな役割を果たしてきた。⁶⁻⁸⁾

六方晶構造を持つ結晶中には、 $\mathbf{b}=1/3\langle 11-20 \rangle$ 、 $\mathbf{b}=\langle 0001 \rangle$ 、 $\mathbf{b}=1/3\langle 11-23 \rangle$ のバーガーズベクトルを持つ3つのタイプの完全転位が存在する。これらは、 c 軸成長結晶において成長方向に伝播する転位を仮定すると、それぞれ刃状転位、らせん転位、混合転位に分類できる。結晶中に存在する転位は、成長面内での二軸応力や成長モードに影響されるため、成長方法や成長面によって各転位の発生メカニズムやその挙動は異なる。無極性面成長したⅢ族窒化物結晶中に存在する転位のタイプを表 1-4 に、積層欠陥のタイプを表 1-5 に示す。無極性面や半極性面と呼ばれる面で成長した場合、六方晶構造の最密面である(0001)面が成長面と角度を持つため、成長方向に対し積層欠陥が伝播してしまうことも課題となる。

表 1-4. 無極性面成長したⅢ族窒化物に存在する転位²⁶⁾

転位のタイプ	バーガーズベクトル \mathbf{b}	関係する積層欠陥
Frank-Shockley partial	$\frac{1}{6}\langle 20\bar{2}3 \rangle$	I ₁
Shockley partial	$\frac{1}{3}\langle 1\bar{1}00 \rangle$	I ₂
Frank partial	$\frac{1}{2}\langle 0001 \rangle$	E
<i>a</i> - type	$\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	なし
<i>a+c</i> - type	$\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$	なし
<i>c</i> - type	$\langle 0001 \rangle$	なし
Stair-rod	$\frac{1}{6}\langle 10\bar{1}0 \rangle$	BSFs (Basal stacking faults)
	$\frac{1}{6}\langle \bar{3}2\bar{1}0 \rangle$	/PSFs (Prismatic stacking faults)

表 1-5. 無極性面成長したⅢ族窒化物の積層欠陥²⁶⁾

積層欠陥のタイプ	バーガーズベクトル \mathbf{b}	積層構造
I ₁	$\frac{1}{6}\langle 20\bar{2}3 \rangle$	ABABCBCBC
I ₂	$\frac{1}{3}\langle 1\bar{1}00 \rangle$	ABABCACAC
I ₃	None	ABABCACAC
E	$\frac{1}{2}\langle 0001 \rangle$	ABABCBABA
Prismatic	$\frac{1}{2}\langle 10\bar{1}1 \rangle$	{ $\bar{1}2\bar{1}0$ }面に沿って 発生

1.2.4 高品質化に向けた新たな結晶成長技術

現在 GaN バルク成長方法として主流となっている HVPE 法は気相法の一つである。一般的に 900°C 程度の高温に保持された金属ガリウムと塩化水素ガスを反応させて塩化ガリウムを生成し、1100°C 程度に保たれた基板付近でアンモニアと反応させることで GaN を成長させている。これまで HVPE 法では欠陥低減のため、横選択成長を始めとし、r-FIELD (Facet-Initiated Epitaxial Lateral Overgrowth) 法^{27,28)}、DEEP (Dislocation Elimination by the Epitaxial-growth with inverse-Pyramidal pits) 法^{29,30)}、VAS (Void-Assisted Separation) 法³¹⁻³³⁾等、さまざまな方法が提案されてきた。

しかし、気相法かつ異種基板上でのヘテロエピタキシャル成長を用いた HVPE 法では欠陥低減に限界がある。そこで昨今、GaN 結晶の完全結晶化に向け研究が盛んとなっているのが、液相法のアモノサーマル法³⁾と Na フラックス法⁴⁾である。Na フラックス法で作製した GaN 結晶では、異種基板上に成長しているにも関わらず高品質な結晶が得られており、局所的には完全結晶化していることが報告された。⁵⁾

第2章 理論的基礎

2.1 結晶欠陥の物理³⁴⁻³⁶⁾

2.1.1 結晶欠陥の種類

結晶欠陥とは、理想的な結晶（完全結晶）からの格子の乱れの総称である。結晶欠陥は結晶内でのその広がり次元性に応じ、点欠陥、転位、面欠陥などに分類される。

点欠陥（point defect）は原子一個分、もしくは数個分の大きさを持つ欠陥であり、格子位置に存在するべき原子が抜けた状態を空孔（vacancy）、格子位置ではないところに余分に原子が入った状態を格子間原子（interstitial atom）と呼ぶ。現実の結晶では点欠陥が互いに会合して複合欠陥（complex defect）を形成している場合が多い。

転位（dislocation）は結晶中のある線に沿って結晶が乱れた領域を指し、その外側では弾性的に歪んだ領域が付随する。転位は原子の空間的なつながりを乱す欠陥で、結晶中で途切れることがないため結晶表面まで抜ける、もしくは結晶内で閉ループを形成して終端する。

面欠陥として代表されるのは多結晶体において結晶粒の間に存在する粒界（grain boundary）である。粒界も転位と同様結晶内に端を持たない。結晶粒間の回転角が大きい（ $\theta > 15^\circ$ ）の場合大角粒界と呼び、それより小さいものを小角粒界と呼ぶ。小角粒界は転位の配列で表すことができる。粒界以外の面欠陥としては、積層欠陥や逆位相境界が挙げられる。

2.1.2 転位の一般的定義

2.1.2.1 転位

結晶のすべり変形は、ある結晶面を境界にしてその上下の結晶がある特定の方向にずれることによって生じる。この面をすべり面（slip plane）、方向をすべり方向（slip direction）と呼ぶ。結晶のすべり面やすべり方向は、その結晶構造や変形温度等によって決まる。例えば面心立方構造（fcc）を持つ結晶では、 $\{111\}$ 面での $\langle 111 \rangle$ 方向へのすべりが生じやすい。fcc結晶において、 $\{111\}$ は原子の最密面、 $\langle 111 \rangle$ は原子の最密方向である。すべり面とすべり方向を $\langle 111 \rangle \{111\}$ のように一緒に記述した場合、それをすべり系（slip system）と呼び、対称性の高い結晶ほどすべり系の数が多い。

図 2-1 において、結晶の中ですべりが起こった領域と、まだ起こっていない領域の境界でひずみの集中した部分を転位と呼ぶ。転位という概念は、結晶の塑性変形に対する理解を得るため、1934年に Orowan³⁷⁾、Taylor³⁸⁾、Polanyi³⁹⁾の3人によって独立に提唱された。当初、転位の存在はデコレーション法やエッチ

ピット法によって間接的に評価されていたが、1950年代末からは電子顕微鏡技術の発展により直接的な転位観察が可能となり、研究が大きく進展した。

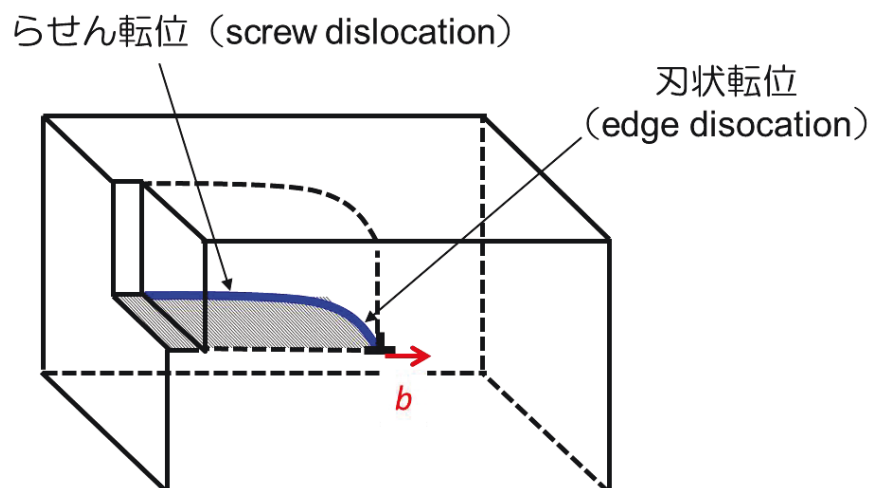


図 2-1 すべりが起こっている領域と起こっていない領域の境界

2.1.2.2 転位の種類とバーガーズ回路

完全結晶に転位が導入された時のずれを表すベクトルとしてバーガーズベクトル (Burgers vector) が定義される。図 2-2 に完全結晶に転位が存在する時の模式図を示す。図では、転位の存在により、転位の上側に余剰原子面 (extra half-plane) が挿入された形となっている。

転位線から十分離れた格子点を始点 (S) とし、そこから格子点をたどって転位を右回りに一周して閉じた回路 (バーガーズ回路) をとる。図では点 S からまず 4 原子分上に進み、その後 4 原子右、4 原子下、4 原子左と各辺で同じ数だけ進んでたどり着いた点を F 点とする。そうした場合、図のような上側に余剰原子面を持つ刃状転位に対しては、S 点の一つ左に F 点が来ることなる。この時、F 点から S 点方向に向かうベクトル \mathbf{b} をバーガーズベクトルと定義する。らせん転位に対しても同様の方法でバーガーズベクトルが定義される。

転位の種類は、結晶内でのずれの方向とずれの伝播方向に応じて分類される。バーガーズベクトルと転位線が平行の箇所はらせん転位、垂直の箇所を刃状転位、その間を繋ぐらせん成分と刃状成分の両方を持つ箇所を混合転位と呼ぶ。図 2-1 からわかるように、転位線は結晶内でその進行方向が変わっても、バーガーズベクトルが変わることはない。

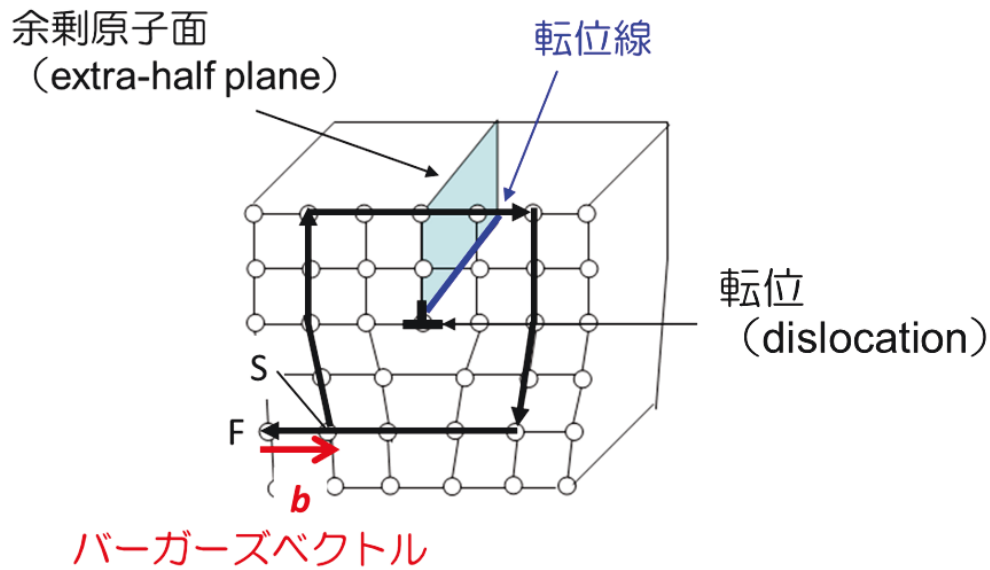


図 2-2 バーガーズベクトルの定義

2.1.2.3 バーガーズベクトルの保存則

転位は、場合によって結晶内で合体や分岐を生じる。その様子はバーガーズ回路の合成や分岐によって説明できる (図 2-3)。図 2-3(a)に 2 つのバーガーズ回路が合成した様子を示す。回路 1 の終点と回路 2 の始点を一致させることで、1 つのバーガーズ回路として成り立つことができている。このことは、結晶内で転位が分岐することが可能であることを意味する。

転位はその性質から結晶内で途切れることは出来ず、表面まで抜けるか、ループを形成することで終端する。しかし、図 2-4(a), (b)の条件を満たすとき、すなわち、

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$$

もしくは、

$$\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 = 0$$

の条件を満たす場合には、転位は枝分かれすることが可能である。図において 3 本の転位が出会う点は接合点(node)と呼ばれる。これをバーガーズベクトルの保存則と呼ぶ。

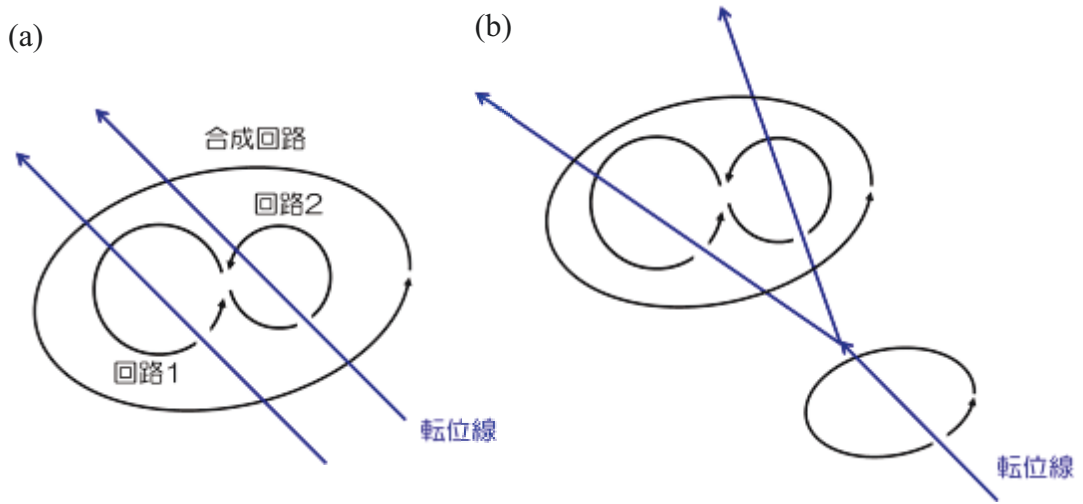


図 2-3 バーガーズ回路の合成(a)と分岐(b)

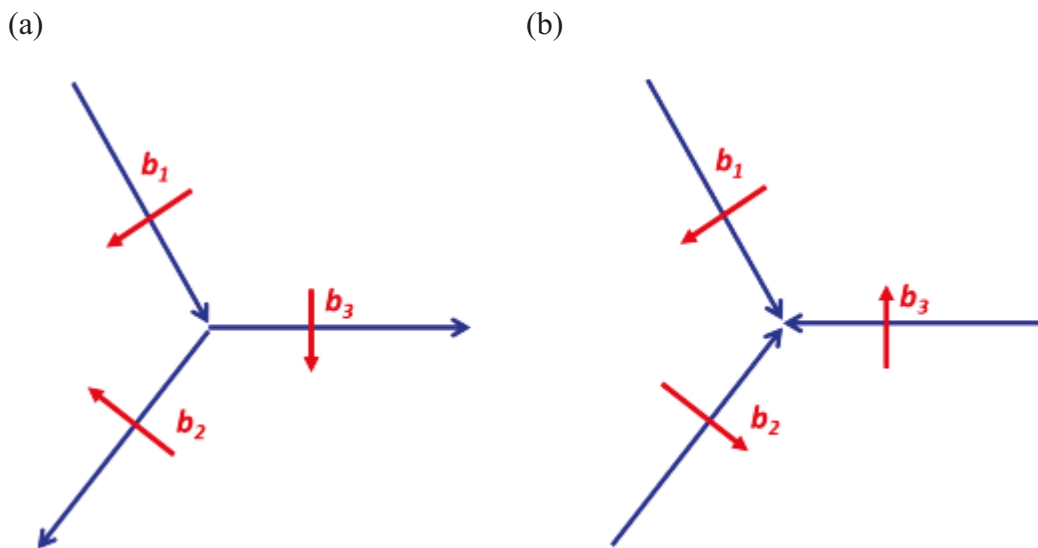


図 2-4 転位の枝分かれ

(a) $\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$, (b) $\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 = 0$

2.1.2.4 積層欠陥と部分転位，拡張転位

バーガーズベクトルが格子の並進ベクトルと一致している場合，これを完全転位（perfect dislocation）と呼ぶ．バーガーズベクトルが格子の並進ベクトルに満たない場合，これを部分転位（partial dislocation）と呼ぶ．基本的に部分転位は積層欠陥が面内で終端している時の端に存在している．

図 2-5 には fcc 構造と六方最密（hcp）構造の積層欠陥（stacking fault）の構造を示す．図 2-5(a)には，最密充填面において原子が取り得る位置（a, b, c）を 2 次元的に標記した．図 2-5(b)において，(i)の積層欠陥は，欠陥面の下の結晶の法線方向に対し平行に，上の結晶 $\mathbf{R}=\mathbf{a}/3\langle 111 \rangle$ だけ移動してできる．逆に，(ii)の積層欠陥では原子面を 1 枚抜き $\mathbf{R}=-\mathbf{a}/3\langle 111 \rangle$ だけ移動した結果である．(i)のように欠陥面に 1 枚余分な原子面が挿入され，この原子面を含むと上下どちらの結晶にも属さない積層欠陥をエクストリンシック型（extrinsic type）の積層欠陥，(ii)のように，欠陥面に対し上下どちらの結晶も積層が完全である場合，イントリンシック型（intrinsic type）の積層欠陥と呼ぶ．

2-5

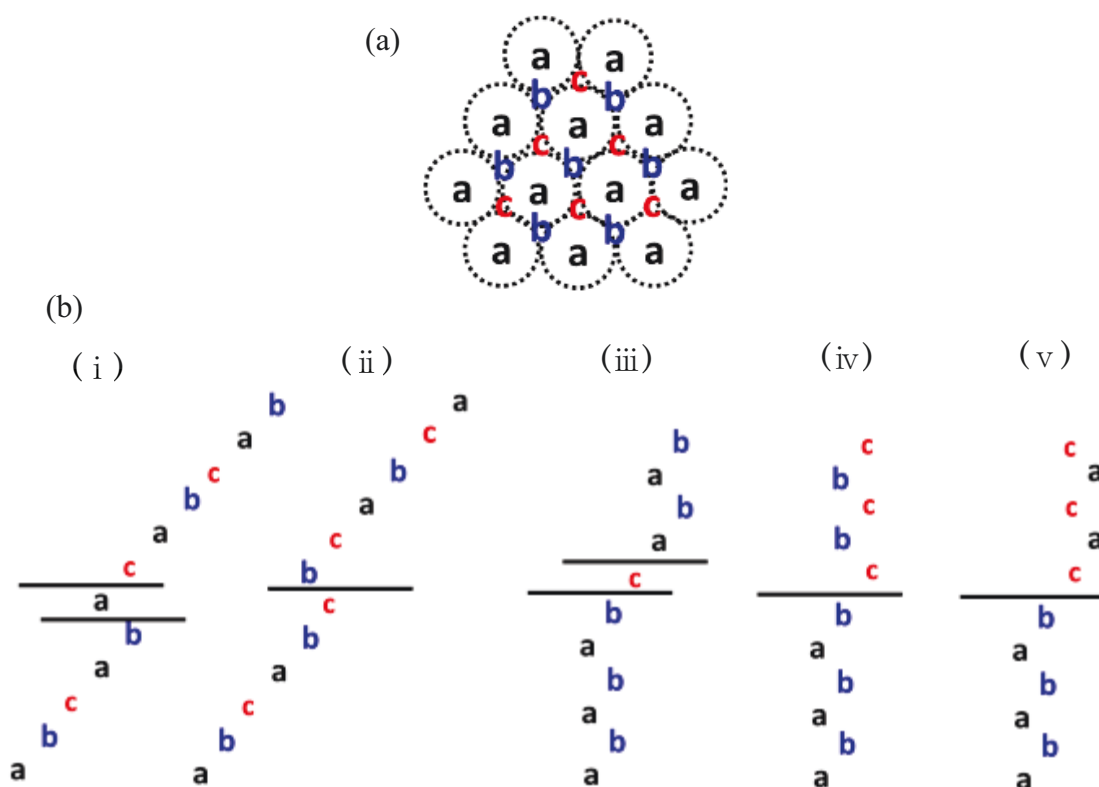


図 2-5 積層欠陥の構造

(a) 最密充填面と，(b) 積層欠陥の模式図

(i)(ii)は fcc 構造の場合，(iii)～(v)は hcp 構造の場合

hcp 構造の場合には、(iii)がエクストリンシック型積層欠陥となり、 $\mathbf{R}=\mathbf{c}/2[0001]$ である。イントリンシック構造は hcp 構造の場合、(iv)と(v)の2種類ある。fcc 構造の(ii)の場合のように、原子面を一枚抜いただけでは同じ積層面が隣接することでエネルギーが高くなってしまう。そこで、積層欠陥面内で $\mathbf{R}=\mathbf{a}/3\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 移動させると(iv)のような構造ができる。また、積層欠陥面に平行 $\mathbf{R}=\mathbf{a}/6\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 移動させれば(v)の構造ができる。積層欠陥面の上下の数原子層は、fcc 構造では hcp 構造に、hcp 構造では fcc 構造になっている。

fcc 構造を持つ金属や、fcc 構造を副格子とするダイヤモンド型もしくは閃亜鉛型の半導体では、空孔が $\{111\}$ 面に沿って凝集し、イントリンシック型の積層欠陥が形成される。この積層欠陥の端には歪みベクトル \mathbf{R} に対応する $\mathbf{R}=\mathbf{a}/3\langle 111 \rangle$ の転位が存在することとなる。この転位をフランクの部分転位 (Frank partial dislocation) と呼ぶ。

転位のエネルギーは b^2 に比例するため³⁵⁾、バーガーズベクトルを分解することで転位のエネルギーを下げる可以降低がある。フランクの部分転位では、以下のように分解することでエネルギーを下げる可以降低。

$$-\mathbf{a}/3\langle 111 \rangle \rightarrow -\mathbf{a}/6\langle 110 \rangle + (-\mathbf{a}/6)\langle 112 \rangle$$

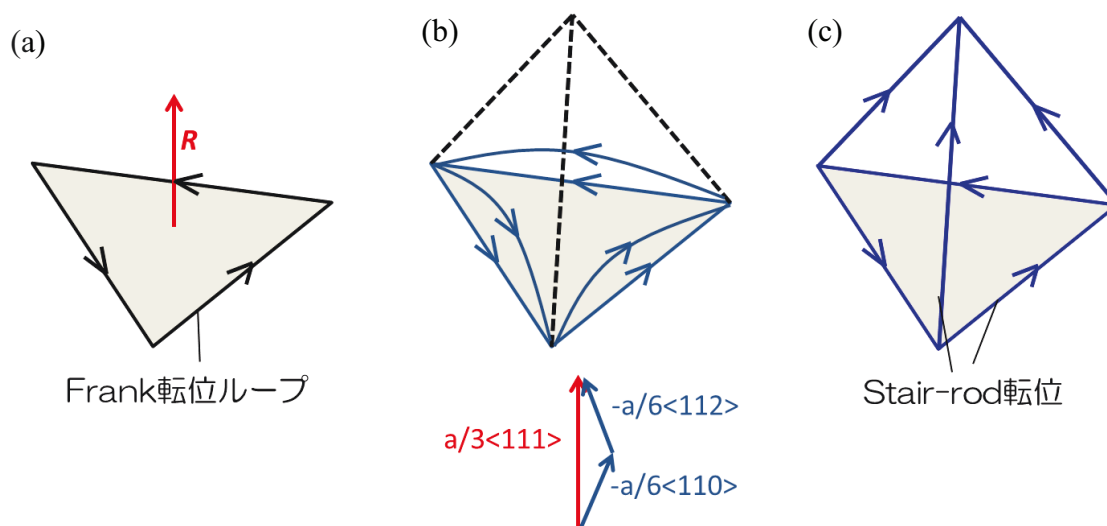


図 2-6 積層欠陥四面体の形成過程

(a) 空孔の(111)面への凝集によるフランク転位ループの形成

(b) フランク転位の部分転位への分解

(c) 3次元成長によるステアロッド転位を稜とする積層欠陥四面体の形成

図 2-6 のように積層欠陥が $\langle 1-10 \rangle$ を辺とする三角形を成す場合、各辺では上式のような転位の分解が生じ、3 つの別の $\{111\}$ 面に同じタイプの変位ベクトルを持った空孔型の積層欠陥が生じる。さらに、空孔を吸収して 3 次元的な成長をすることで、最終的には積層欠陥四面体ができる。正四面体の稜には、 $\mathbf{b}=\mathbf{a}/6\langle 110 \rangle$ のステアロッド転位 (Stair-rod dislocation) が存在し、これを転位源としてすべり転位が発生する場合もある。

また、完全転位も積層欠陥を挟む 2 本の部分転位に分解する場合がある。このような転位を拡張転位 (extended dislocation) と呼ぶ。代表的な例としては、fcc 金属における $\mathbf{b}=\mathbf{a}/2[110]$ の転位の、(111)面上のイントリンシック積層欠陥 (I-SF: intrinsic-stacking fault) を挟んだ 2 本のショックレーの部分転位 (Shockley partial dislocation) への分解が挙げられる。その分解は以下の式で表される。

$$1/2[1-10] \rightarrow 1/6[1-21] + (\text{I-SF}) + 1/6[2-1-1]$$

図 2-7 に示すように、異なる $[111]$ 面上をすべる転位が、すべり線の交線で会合すると、それぞれの先頭部分の転位が以下の反応によって合体する。

$$\begin{aligned} & [1/6[112] + (\text{I-SF}) + 1/6[2-11]] + \{1/6[-12-1] + (\text{I-SF}) + 1/6[11-2]\} \\ & \rightarrow 1/6[112] + (\text{I-SF}) + 1/6[110] + (\text{I-SF}) + 1/6[11-2] \end{aligned}$$

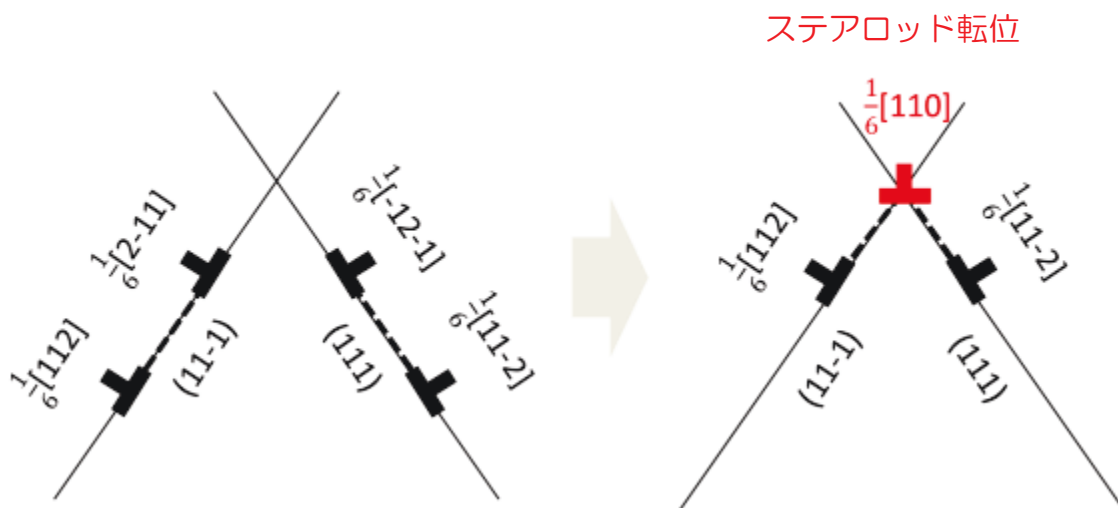


図 2-7 fcc 結晶中で異なる $[111]$ 面をすべる拡張転位の反応によるローマー・コットレル不動転位の形成

この反応で生成した転位はどちらの転位線のすべり面上にもものっていないためすべり運動ができない。この転位をローマー・コットレル (Lomer-Cottrell) 転位と呼ぶ。図 2-7 において 2 つの交わる面に折れ曲がった形で拡張した転位はステアロッド転位であり、この反応によって不動化した転位をローマー・コットレルの不動転位 (sessile dislocation) という。このような不動転位が形成されると、後続の転位はそこに堆積して塑性変形が阻害される。

2.1.2.5 ミスフィット転位

異種基板上にヘテロエピタキシャル成長した結晶では、両結晶の格子周期の差によって、圧縮もしくは膨張の歪みが伴う。このような歪みを整合歪み (coherency strain) と呼ぶ。整合歪みがある程度大きくなると、界面に転位を導入することによって、長距離の歪みを緩和する。このような転位をミスフィット転位 (misfit dislocation) と呼ぶ。成長膜が薄いうちは整合性を保ちながら成長するが、ある臨界膜厚を超えるとミスフィット転位が導入される。

2.1.3 転位の弾性論⁴⁰⁾

2.1.3.1 応力

物質に弾性的な歪みが存在する時、それを元に戻す応力が存在する。図 2-8 に立方体の各面にはたらく応力の定義を示す。 σ_{ij} は単位面積当たりにはたらく応力であり、 i は力がはたらく方向、 j は力がはたらいっている面を意味する。

応力を表すテンソルは、以下のように記述できる。

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (2-1)$$

軸周りの偶力はつり合ってゼロになることから、

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx}, \quad \sigma_{yz} = \sigma_{zy}, \quad \sigma_{zx} = \sigma_{xz} \quad (2-2)$$

となる。(2-1)式は対称テンソルであり、9 個の成分のうち独立なものは 6 個である。

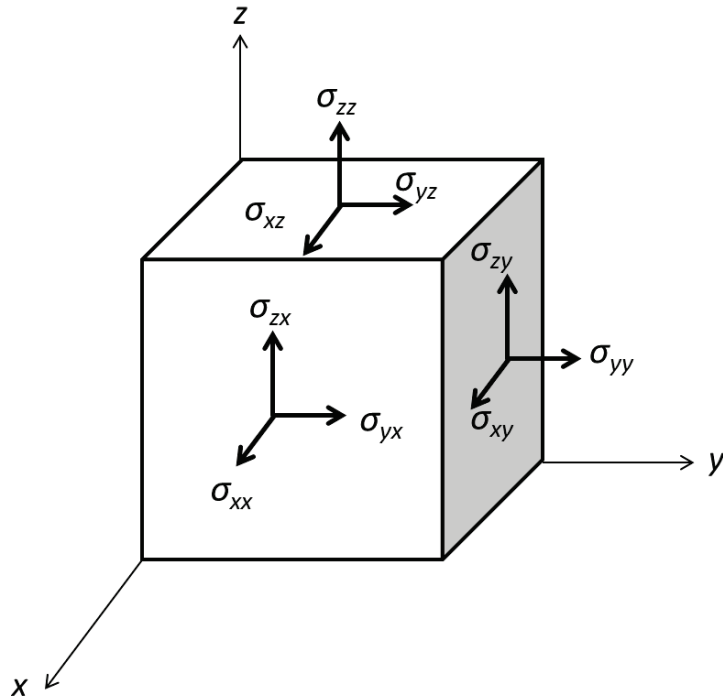


図 2-8 立方体の各面に働く応力

2.1.3.2 転位の弾性歪み

転位の中心（転位芯）では，結晶格子が極端に乱れを生じており弾性歪みでは記述することができないが，転位芯から数原子層離れたところでは弾性的に歪んだ状態を記述することができる。

結晶を等方的な弾性体と考えると，1本の転位線の周りの応力場が計算できる。図 2-9(a)に示すように，刃状転位の転位線を z 軸方向に，バーガーズベクトルを x 軸方向にとると，すべり面は $x-z$ 面，すべり方向は x 方向となる。円筒座標を用いた場合，点 (r, θ) における応力成分は次式のようになる。

$$\left. \begin{aligned}
 \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} &= -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin\theta}{r} \\
 \sigma_{r\theta} = \sigma_{\theta r} &= \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\cos\theta}{r} \\
 \sin\theta = \frac{y}{r}, \quad \cos\theta = \frac{x}{r}, \quad r^2 = x^2 + y^2
 \end{aligned} \right\} (2-3)$$

G は剛性率， ν はポアソン比， b はバーガーズベクトルの大きさである。これら

の式から,

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= \sigma_{rr} \cos^2 \theta + \sigma_{\theta\theta} \sin^2 \theta - 2\sigma_{r\theta} \sin \theta \cos \theta \\ \sigma_{yy} &= \sigma_{rr} \sin^2 \theta + \sigma_{\theta\theta} \cos^2 \theta + 2\sigma_{r\theta} \sin \theta \cos \theta \\ \sigma_{xy} &= (\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta}) \sin \theta \cos \theta + \sigma_{r\theta} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)\end{aligned}$$

の変換式を用いて x - y 座標系の応力成分 σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{xy} に変換できる. すなわち, x - y 面上の点 (x,y) における応力成分は以下のように記述できる.

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \begin{pmatrix} -\frac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2} & \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} & 0 \\ \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} & \frac{y(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2} & 0 \\ 0 & 0 & -2\nu \frac{y}{x^2+y^2} \end{pmatrix} \quad (2-4)$$

これらの式からわかるように, 刃状転位ではすべり面の上では圧縮, すべり面の下では引っ張りの応力が存在する.⁴¹⁾

らせん転位の場合, 図 2-9(b) のようにらせん転位が走る方向を z 軸にとると, 円筒座標での点 (r, θ) における応力成分は次式のようになる.

$$\sigma_{\theta z} = \sigma_{z\theta} = \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{1}{r} \quad (2-5)$$

よって, x - y 面上の点 (x,y) での応力は次のように記述される.

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \frac{Gb}{2\pi} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{y}{x^2+y^2} \\ 0 & 0 & \frac{x}{x^2+y^2} \\ -\frac{y}{x^2+y^2} & \frac{x}{x^2+y^2} & 0 \end{pmatrix} \quad (2-6)$$

らせん転位では上式以外の応力成分はゼロとなり, らせん転位周りの応力分布は転位からの距離に逆比例するせん断応力のみで垂直応力を伴わないことがわ

かる．なお，混合転位に関する応力場は，混合転位のバーガーズベクトルを刃状転位成分とらせん転位成分に分け，それぞれの成分に対する上式の応力場を足し合わせた形となる．

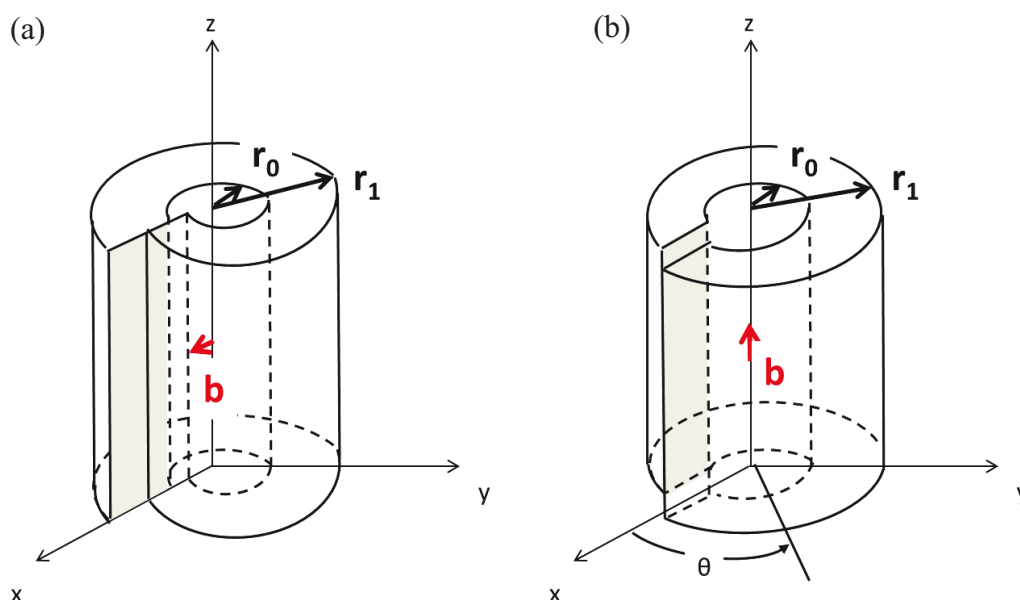


図 2-9 転位の座標系(a)刃状転位，(b)らせん転位

2.1.3.3 転位の運動

転位は，転位線とバーガーズベクトル**b**が存在する面，すなわちすべり面上をすべり運動する．刃状転位では転位線とバーガーズベクトルが垂直であることから，すべり運動の方向は一意に決まる．これに対してらせん転位では，バーガーズベクトルと転位線が平行であるため，どのような方向にもすべり運動が可能である．特にらせん転位は，図 2-10 に示すように，結晶内ですべり面が交差している場所ですべり面を変更することができる．このような現象をらせん転位の交差すべりと呼ぶ．

転位がすべり面を離れて運動するためには，原子面を挿入または除去する必要があるため，原子の拡散なくしては起こりえない．このような転位の運動を上昇運動 (climb motion) と呼ぶ (図 2-11)．例えば，刃状転位の上昇運動を考えた場合，図 2-12 に示すように，刃状転位には 1 つのすべり面から隣のすべり面に移っている階段状の部分があり，この部分は空格子点を放出もしくは吸収が生じると考えられる．この階段状の部分をジョグと呼ぶ．らせん転位はすべり運動しかしないが，別の平行でないらせん転位と交差すると，刃状成分を生じて上昇運動を起こす．

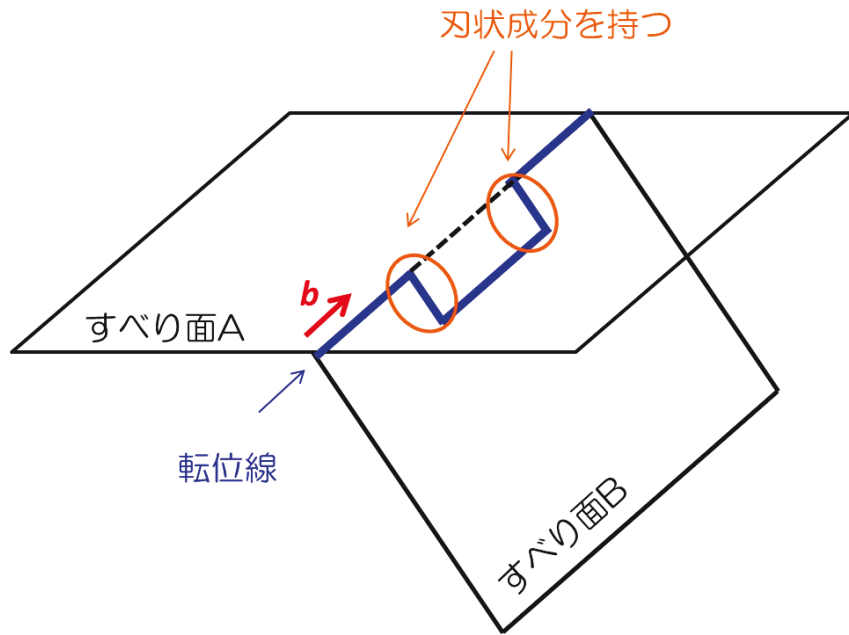


図 2-10 らせん転位の交差すべり

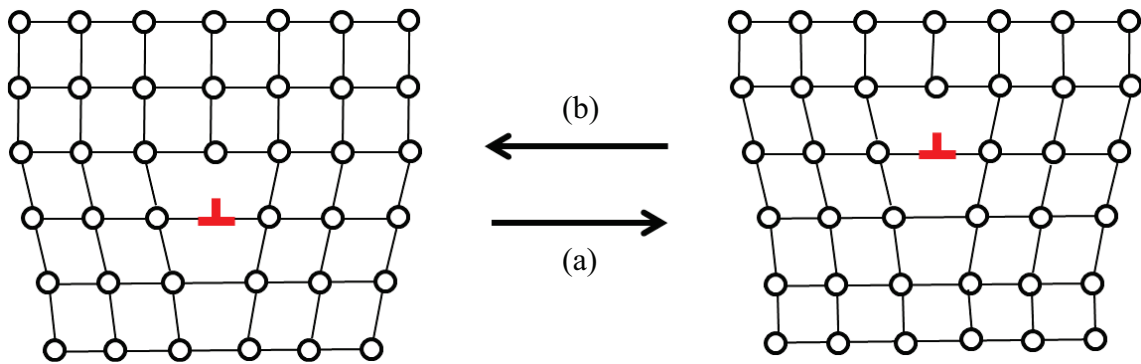


図 2-11 刃状転位の上昇運動

自己格子間原子の放出または空孔の吸収
 自己格子間原子の吸収または空孔の放出
 または空孔の吸収

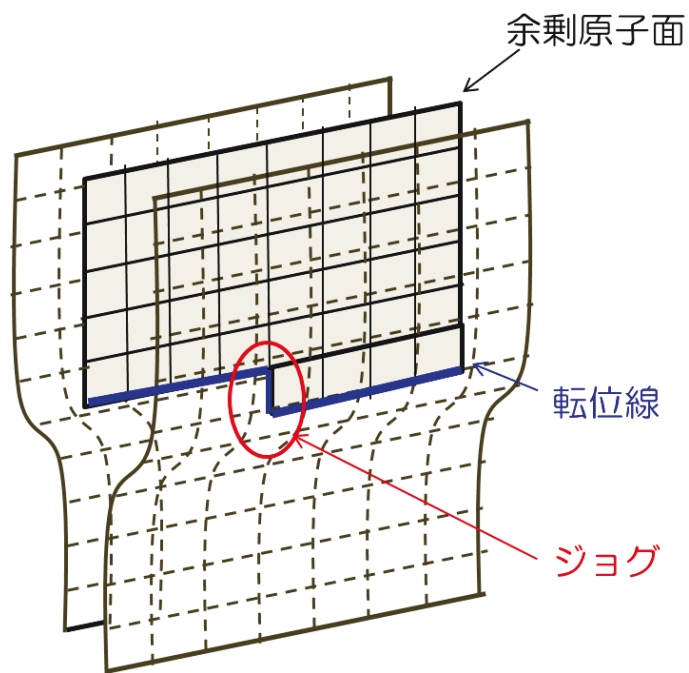


図 2-12 刃状転位のジョグ

2.2 動力的回折理論^{42, 43)}

2.2.1 基本方程式と波動場

結晶が完全結晶に近い場合，入射した X 線は結晶内の格子面によって何回も繰り返し回折される (図 2-13)．透過方向に進行する波を O 波，回折方向に進行する波を G 波とすると，これらの波の干渉により特徴的な効果が現れる．このことを考慮に入れた回折理論が動力的回折理論である．

X 線は電磁波であるため，結晶内での X 線の挙動はマクスウェル方程式を利用して解くことができる．結晶内での X 線に対する誘電率は以下の式で与えられる．

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = 1 - \frac{e^2 \lambda^2}{\pi m c^2} \rho(\mathbf{r}) = 1 + \chi(\mathbf{r}) \quad (2-7)$$

$$\chi(\mathbf{r}) = \sum_g \chi_g \exp(-i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (2-8)$$

$$\chi_g = -\frac{e^2}{m c^2} \frac{\pi \lambda^2}{v} F(\mathbf{g}) \quad (2-9)$$

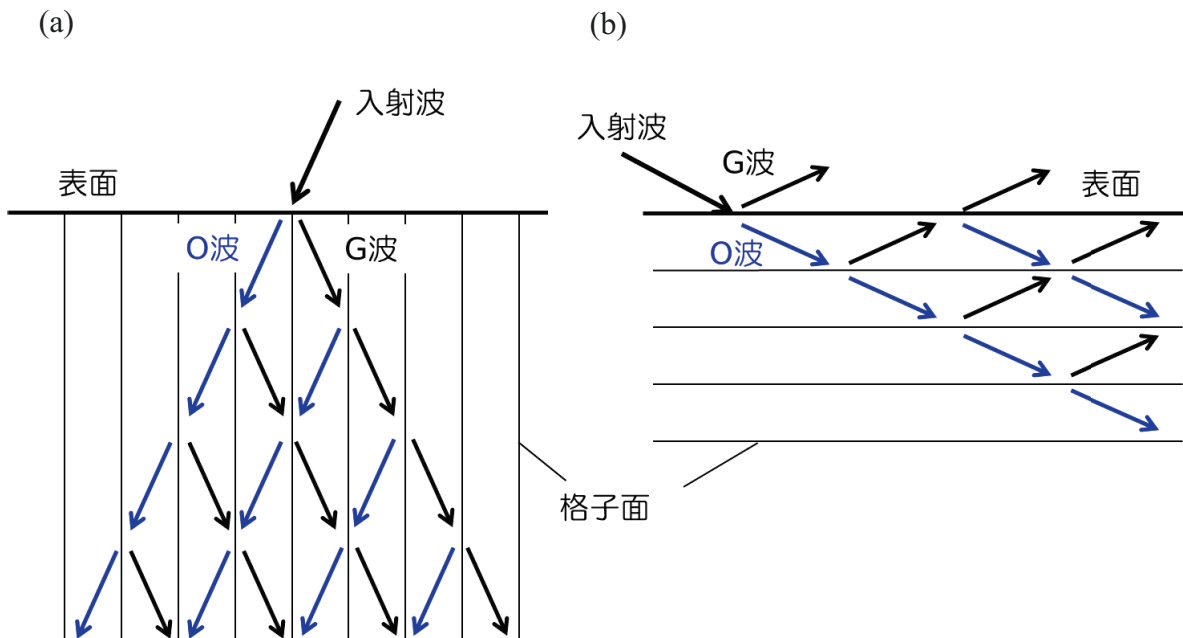


図 2-13 入射 X 線の結晶内での多重散乱
表面と回折格子面が(a)垂直の場合 (ラウエケース)，
(b)水平な場合 (ブラッグケース)

式からわかるように、誘電率 $\epsilon(\mathbf{r})$ は電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ の周期性を持つ。 $\chi(\mathbf{r})$ は電気感受率と呼ばれ、常に負の値をとる。 $F(\mathbf{g})$ は結晶構造因子、 \mathbf{g} は回折ベクトル、 \mathbf{r} は結晶中の位置ベクトル、 $\frac{e^2}{mc^2}$ は電子古典半径、 v は単位胞の体積である。

マクスウェル方程式の一般解は、時間的振動項を省略すると

$$E = \sum_{\mathbf{g}} E_{\mathbf{g}} \exp(i\mathbf{k}_{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{r}) \quad (2-10)$$

$$\mathbf{k}_{\mathbf{g}} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g} \quad (2-11)$$

として与えられる。 \mathbf{k}_0 は結晶中の入射波の波数ベクトル、 $\mathbf{k}_{\mathbf{g}}$ は結晶中での散乱(回折)波の波数ベクトルである。 \mathbf{g} は回折ベクトルで、(2-11)式から $\mathbf{g} = \mathbf{k}_{\mathbf{g}} - \mathbf{k}_0$ である。

ここで、波数ベクトル \mathbf{k}_0 の入射波に対し、波数ベクトル $\mathbf{k}_{\mathbf{g}}$ を持つ回折方向の波が1つだけ存在する場合を考える。すなわち、逆格子空間において逆格子原点 O と逆格子点 G のみに注目する。これを二波近似と呼び、(2-10)式は

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\mathbf{g}} \exp(i\mathbf{k}_{\mathbf{g}} \cdot \mathbf{r}) \quad (2-12)$$

と書き換えることができ、以下の基本方程式を得ることができる。

$$\begin{aligned} (k_0^2 - k^2)E_0 - K^2 C \chi_{\bar{\mathbf{g}}} E_{\mathbf{g}} &= 0 \\ K^2 C \chi_{\mathbf{g}} E_0 - (k_{\mathbf{g}}^2 - k^2)E_{\mathbf{g}} &= 0 \end{aligned} \quad (2-13)$$

ここで、 $k = K\sqrt{1 + \chi_0} \cong K\left(1 + \frac{\chi_0}{2}\right)$ で、 K は真空中の波数である。 χ_0 は $\chi(\mathbf{r})$ の0次のフーリエ係数で、電気感受率 $\chi(\mathbf{r})$ の空間平均を与える。なお、 $\chi_0 = -\frac{e^2}{mc^2} \frac{\pi\lambda^2}{v} F(0)$ であることから、その値は $10^{-4} \sim 10^{-6}$ と非常に小さい。電子密度分布 $\rho(\mathbf{r})$ は実数であるから、(2-7)式、(2-9)式より $\chi_{\mathbf{g}} = \chi_{\bar{\mathbf{g}}}^*$ の関係があり、 $\chi_{\mathbf{g}} \chi_{\bar{\mathbf{g}}} = |\chi_{\mathbf{g}}|^2$ とおくことができる。 C は偏光因子と呼ばれ σ 偏光の場合で $C = 1$ 、 π 偏光の場合で $C = \cos 2\theta_B$ (θ_B はブラッグ角)である。上記の基本方程式中において、 $k = |\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_{\mathbf{g}}|$ である。

基本方程式が意味を持つ解になるためには、

$$\begin{vmatrix} k_0^2 - k^2 & K^2 C \chi_{\bar{g}} \\ K^2 C \chi_g & k_g^2 - k^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2-14)$$

すなわち,

$$(k_0^2 - k^2)(k_g^2 - k^2) = K^4 C^2 \chi_g \chi_{\bar{g}} \quad (2-15)$$

でなくてはならない. さらに,

$$\begin{aligned} k_0^2 - k^2 &= (k_0 - k)(k_0 + k) \cong 2k(k_0 - k) \\ (k_g^2 - k^2) &= (k_g - k)(k_g + k) \cong 2k(k_g - k) \end{aligned}$$

と近似できる. また, K と k の差は小さく $K^2 \cong k^2$ と置けるので, 式(2-15)は以下のような2次の方程式に書き変えることができる.

$$(k_0 - k)(k_g - k) = \frac{k^2}{4} C^2 \chi_g \chi_{\bar{g}} \quad (2-16)$$

図2-14に示すように真空中の波数ベクトル \mathbf{K}_0 と結晶内の波数ベクトル \mathbf{k}_0 は結晶平面に平行な成分が等しくなくてはならない (境界条件). すなわち, \mathbf{K}_0 が与えられると(2-16)式より \mathbf{k}_0 が求まる.

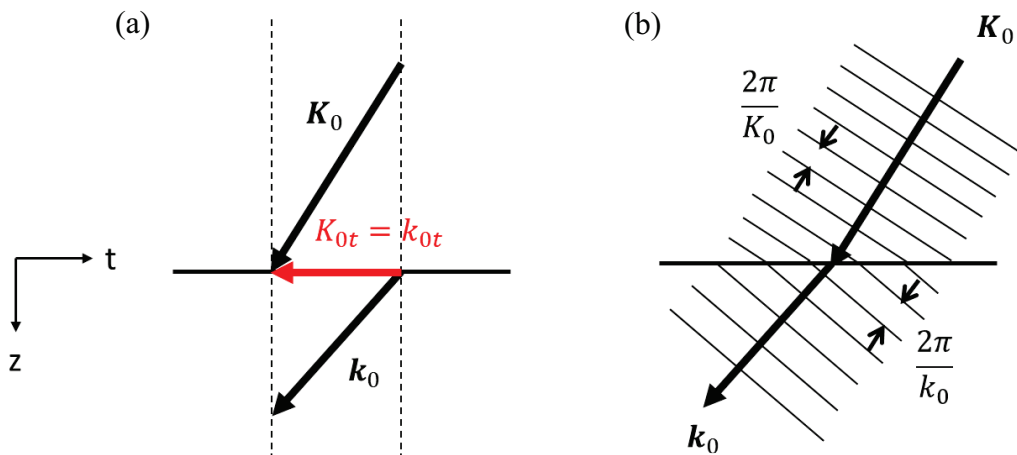


図 2-14 境界面における波の位相因子の連続性
(a) 波数ベクトル, (b) 波面の周期長

図 2-15 に示すように、逆空間において \mathbf{k}_0 と \mathbf{k}_g ベクトルの先端はそれぞれ分散球の中心 O と G にあり、始点の軌跡は(2-16)を満たす。 $\chi_g = \chi_{\bar{g}} = 0$ の時、その軌跡は分散球の中心 O および G を中心とした半径 k の球面 T_O' 、 T_G' になる。これらの紙面内での交点を L_0 とおく。これらの2つの球は分散球 (dispersion sphere) と呼ばれる。その外側には真空中の波数 K を半径とする2つの分散球 T_O 、 T_G がある。それらの紙面内での交点 L はラウエ点と呼ばれる。

回折を生じている時は、 $\chi_g \neq 0$ 、 $\chi_{\bar{g}} \neq 0$ であり、 \mathbf{k}_0 あるいは \mathbf{k}_g ベクトルの始点の軌跡は、分散球 T_O' と T_G' を漸近線とする2つの曲面となり、それらを分散面 (dispersion surface) と呼ぶ。図 2-16 は分散面で L_0 付近の拡大図である。ラウエ点から遠い側を分散面 1、近い側を分散面 2 と呼び、それぞれに属する波動場をそれぞれ分岐波 1、分岐波 2 と呼ぶ。

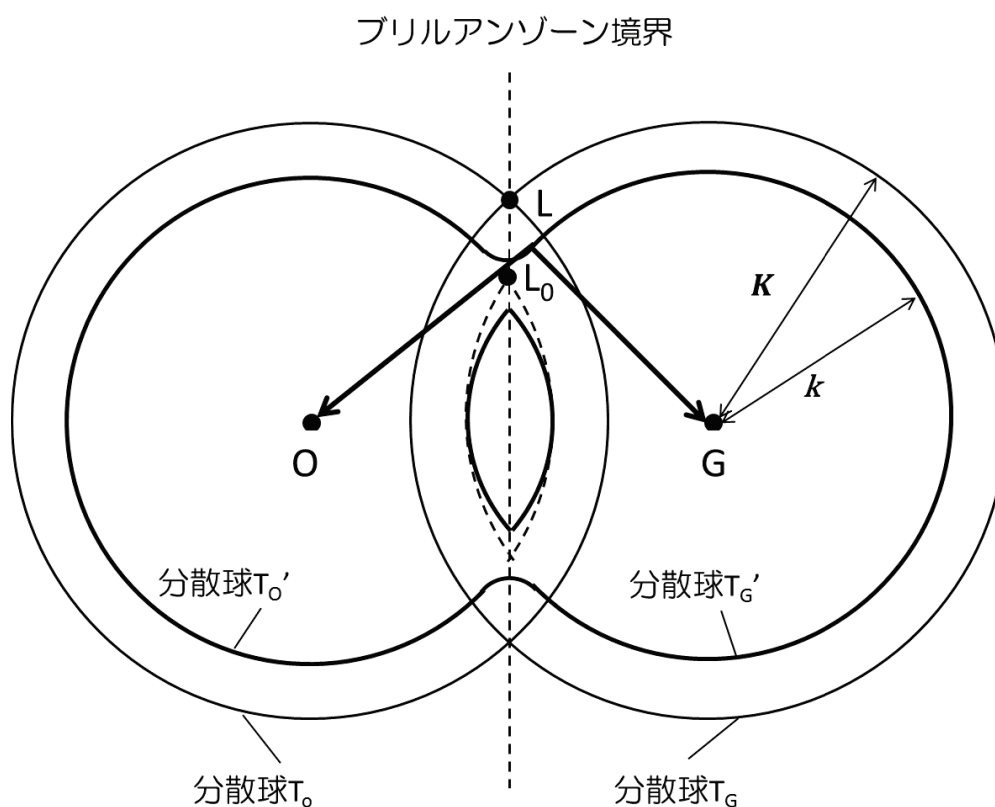


図 2-15 分散球

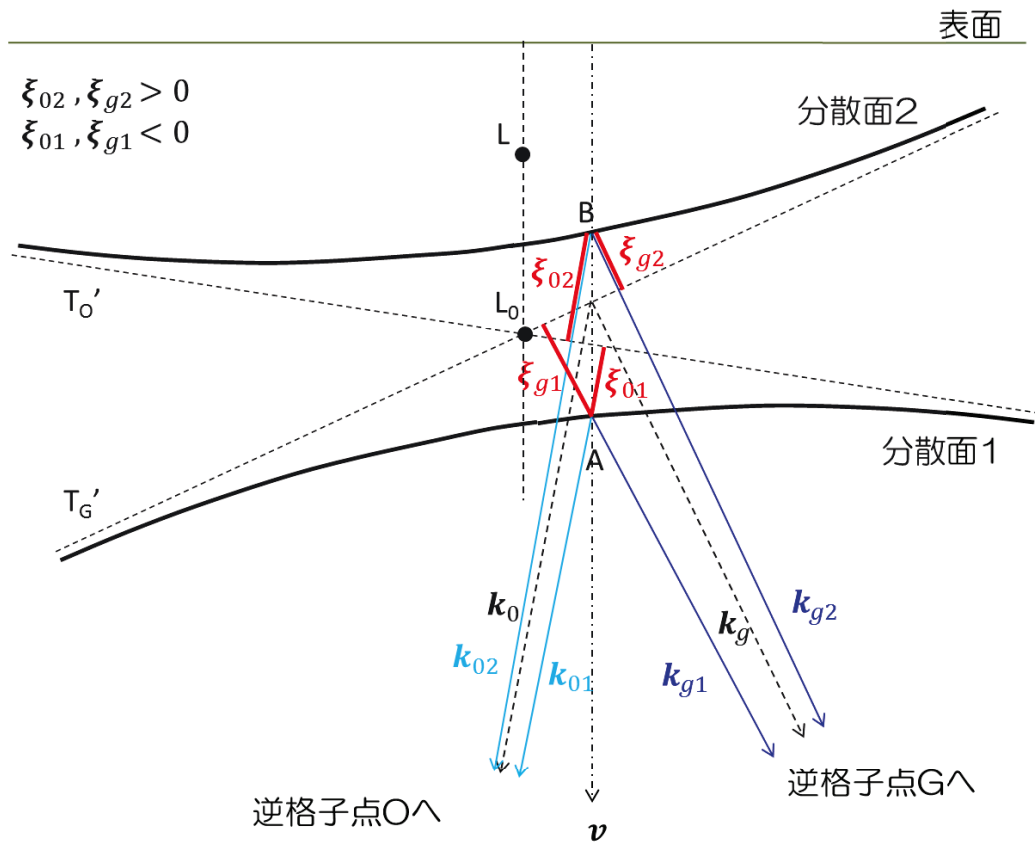


図 2-16 分散面

結晶内で存在を許される波動場は、入射波との波数ベクトルについての境界条件で決まる分散面に関わる波である。分散面を始点とし逆格子点 O および G を終点としたベクトルは O 波と G 波と呼ばれ、2つの分散面それぞれに対し存在する。 O 波と G 波は部分波と呼ばれ、その波数ベクトルを k_{0j} と k_{gj} と表す。 $(j = 1$ の波は分岐波 1 に、 $j = 2$ の波は分岐波 2 に属するとする)。分岐波 1, 2 はそれぞれブラッグ条件を満たすため、 $k_{gj} - k_{0j} = g$ となる。

部分波に対して、(2-16)式は以下のように書ける。

$$(k_{0j} - k)(k_{gj} - k) = \frac{k^2}{4} C^2 \chi_g \chi_{\bar{g}} \quad (2-17)$$

ここで、

$$\xi_{0j} \equiv k_{0j} - k \quad \xi_{gj} \equiv k_{gj} - k \quad (2-18)$$

と置く．本来は $\xi_{0j} \equiv k_{0j} - k_0$ と書くべきであるが， k は $k = |k_0| = |k_g|$ なので上記のようになる． ξ_{0j} ， ξ_{gj} は共鳴不足度（resonance error）もしくは励起不足度（extinction error）と呼ばれる．図 2-16 からわかるように，分岐波 1 では $\xi_{01}, \xi_{g1} < 0$ となり，分岐波 2 では $\xi_{02}, \xi_{g2} > 0$ となる．したがって，(2-7) 式は以下のように表される．

$$\xi_{0j} \xi_{gj} = \frac{k^2}{4} C^2 \chi_g \chi_{\bar{g}} \quad (2-19)$$

(2-13)式より，部分波に対する二波近似の基本方程式は以下のように書ける．

$$\begin{aligned} (k_{0j}^2 - k^2)E_{0j} - k^2 C \chi_{\bar{g}j} E_{gj} &= 0 \\ k^2 C \chi_{gj} E_{0j} - (k_{gj}^2 - k^2)E_{gj} &= 0 \end{aligned} \quad (2-20)$$

$\xi_{0j} (\equiv k_{0j} - k)$ ， $\xi_{gj} (\equiv k_{gj} - k)$ を用いて上式を書き換えると

$$\begin{aligned} 2\xi_{0j} E_{0j} - k C \chi_{\bar{g}j} E_{gj} &= 0 \\ k C \chi_{gj} E_{0j} - 2\xi_{gj} E_{gj} &= 0 \end{aligned} \quad (2-21)$$

が得られる．この2つの式から，2つの波動場 E_{0j} ， E_{gj} の振幅比は

$$\frac{E_{gj}}{E_{0j}} = \frac{2\xi_{0j}}{k C \chi_{\bar{g}j}} = \frac{k C \chi_{gj}}{2\xi_{gj}} \quad (2-22)$$

と書くことができる． χ_{gj} ， $\chi_{\bar{g}j}$ は負の値であること， $\xi_{01}, \xi_{g1} < 0$ ， $\xi_{02}, \xi_{g2} > 0$ であることを考えると，(2-22)式より，分岐波 1，2 の振幅比はそれぞれ

$$\frac{E_{g1}}{E_{01}} > 0, \quad (\because \chi_{g1} < 0, \xi_{g1} < 0) \quad (2-23)$$

$$\frac{E_{g2}}{E_{02}} < 0, \quad (\because \chi_{g2} < 0, \xi_{g2} > 0) \quad (2-24)$$

となることがわかる. すなわち, 分岐波 1 では $\frac{E_{g1}}{E_{01}} > 0$ であることから E_{01} は E_{g1} と同位相の波であり, 分岐波 2 では $\frac{E_{g2}}{E_{02}} < 0$ であることから E_{02} は E_{g2} と逆位相の波となる.

図 2-17 に示すように, 結晶中では入射波と回折波すなわち $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_g$ はそれぞれ分裂を生じ, 分岐波 1, 2 上の部分波 $\mathbf{k}_{0j}, \mathbf{k}_{gj}$ ($j = 1, 2$) となる.

$$\mathbf{k}_{0j} = \mathbf{k}_0 + d_j \mathbf{v} \quad (2-25)$$

$$\mathbf{k}_{gj} = \mathbf{k}_g + d_j \mathbf{v} \quad (j = 1, 2) \quad (2-26)$$

\mathbf{v} は入射面に垂直な単位ベクトルであり, $(d_1 + d_2) \mathbf{v}$ は図 2-16 における点 A と点 B の距離に等しい. d_j は $|\chi_g|$ すなわち $|F(\mathbf{g})|$ に比例し, 入射波の回折条件からのずれで変化する値である.

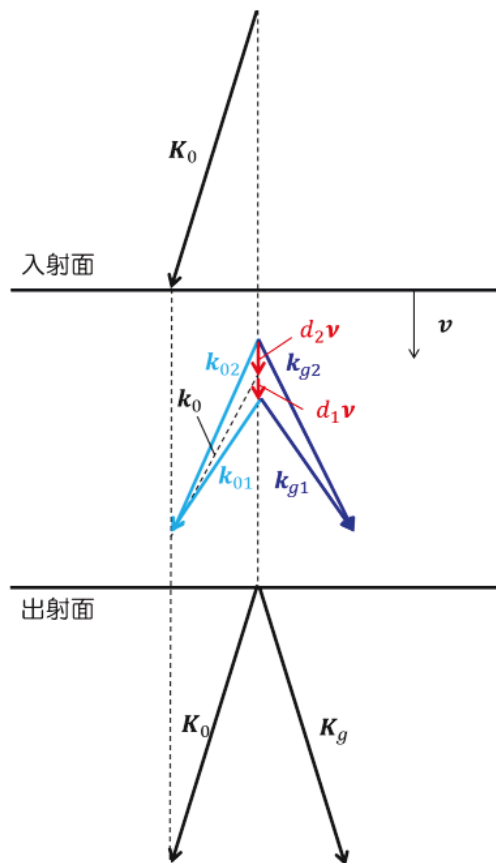


図 2-17 対称ラウエケースにおける結晶内外の波の関係
(完全にブラッグ角を満たす場合)

2.2.2 回折条件からのずれと、分散点における位相と振幅

図 2-18 のように、ラウエ点近傍の分散面に対し x 軸と y 軸をとった場合、

$$\begin{aligned}\xi_0 &= -x \sin \theta_B + y \cos \theta_B \\ \xi_g &= x \sin \theta_B + y \cos \theta_B\end{aligned}\quad (2-27)$$

と書ける．吸収を無視すると $\chi_{\bar{g}} = \chi_g^*$ より $\chi_g \chi_{\bar{g}}$ は実数であることから、

$\chi_g \chi_{\bar{g}} = |\chi_g|^2$ となる．そこで、

$$\Lambda = \frac{2\pi \cos \theta_B}{k|C|\chi_g} = \frac{\lambda \cos \theta_B}{|C|\chi_g}\quad (2-28)$$

とおくことで、(2-19) 式は以下のように書き直すことができる．

$$\xi_{0j} \xi_{gj} = \frac{\pi^2 \cos^2 \theta_B}{\Lambda^2}\quad (2-29)$$

(2-27)式を用いると、上式は以下のように書き換えられる．

$$-x^2 \sin^2 \theta_B + y^2 \cos^2 \theta_B = \frac{\pi^2 \cos^2 \theta_B}{\Lambda^2}\quad (2-30)$$

すなわち、図 2-18 に示すように、分散面は上式で表される双曲線として描くことができ、その双曲線の再隣接距離は $2\pi/\Lambda (= k|C|\chi_g / \cos \theta_B)$ である．

入射表面に対し回折波が入射波と異なる側から出ていくラウエケース (Laue case) の場合、図 2-19(a)に示すように、入射表面の垂線が分散面 1 と 2 の両方と必ず交わる．波数ベクトルの境界条件 ($\mathbf{K}_{0t} = \mathbf{k}_{0t}$) より、垂線 v と分散面との交点が分散点 P_1, P_2 として決定される．その結果、結晶中の O 波の波数ベクトルは $\overrightarrow{P_1 O} (= \mathbf{k}_{01})$, $\overrightarrow{P_2 O} (= \mathbf{k}_{02})$ となり、 G 波の波数ベクトルは $\overrightarrow{P_1 G} (= \mathbf{k}_{g1})$, $\overrightarrow{P_2 G} (= \mathbf{k}_{g2})$ となる．図 2-19(b)に示すように、逆格子原点 O を中心とした分散球 T_0 上の入射波の端数ベクトル \mathbf{K}_0 の始点を P 、ラウエ点を L とすると、入射波のブラッグ角からのずれは $\overrightarrow{PO} (= \mathbf{K}_0)$ と \overrightarrow{LO} のなす角 $\theta_B - \theta (= \overline{LP}/K)$ となる．垂線 v と分散球 T_0, T_G の交点を p_0, p_g とすると、 $\overline{p_0 p_g}$ は

$$\overline{p_0 p_g} = \frac{\xi_g - \xi_0}{\cos \theta_B} \quad (2-31)$$

あるいは,

$$\overline{p_0 p_g} = 2 \sin \theta_B \cdot \overline{LP} = 2K(\theta_B - \theta) \sin \theta_B \quad (2-32)$$

で与えられる.

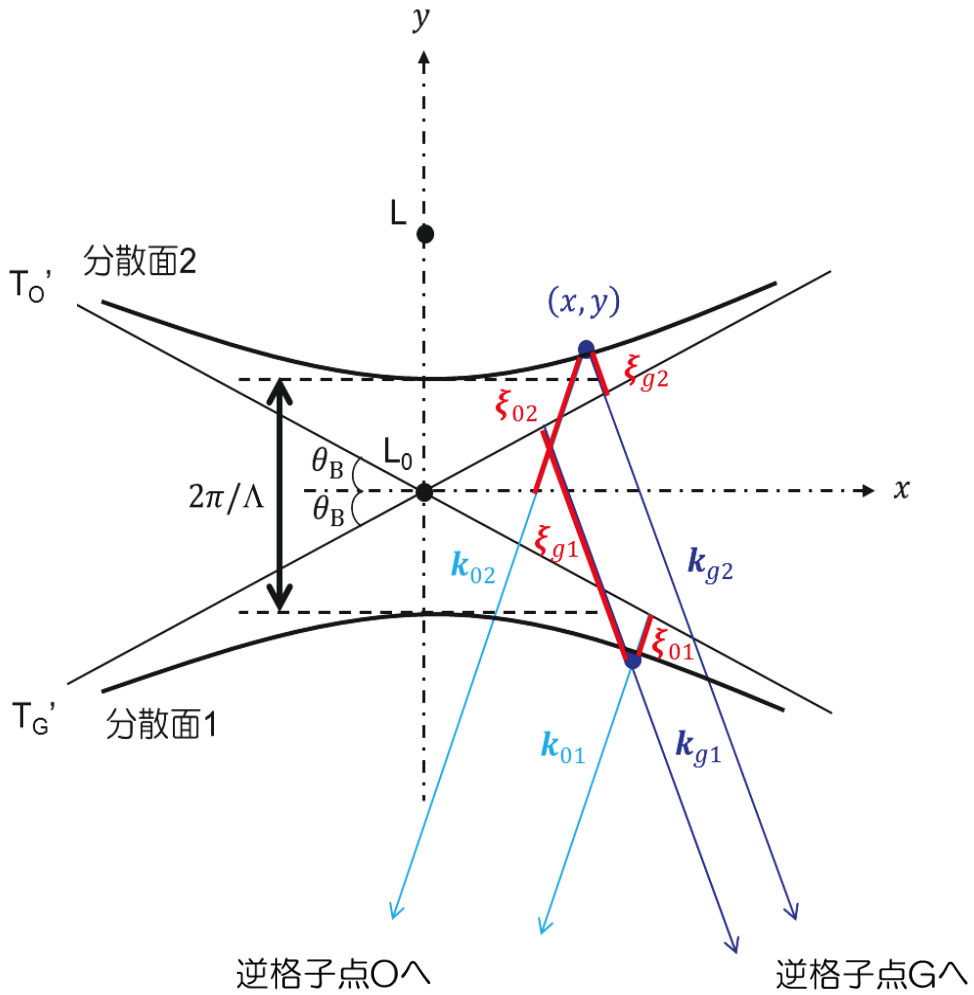


図 2-18 対称ラウエケースにおける \$L_0\$ 付近の分散面(\$\sigma\$ 偏光の場合)

双曲面の再隣接距離である $\overline{L_1 L_2} (= 2\pi/\Lambda)$ を用い $\overline{P_0 P_g}$ を規格化することで、ブラッグ角からのずれを表すパラメータ W を以下のように定義する事ができる.

$$W = \frac{\overline{P_0 P_g}}{\overline{L_1 L_2}} = \frac{2\Lambda \sin \theta_B}{\lambda} (\theta_B - \theta) = \frac{(\theta_B - \theta) \sin 2\theta_B}{|C| |\chi_g|} \quad (2-33)$$

なお, 視斜角 $\pi/2 - \theta$ が増えると W が増えるとする. σ 偏光に対する W の値 (W^σ) と π 偏光に対する W の値 (W^π) には, $W^\sigma = |\cos 2\theta_B| W^\pi$ の関係がある.

(2-32)式と(2-33)式より,

$$\xi_g - \xi_0 = \frac{2\pi W}{\Lambda} \cos \theta_B \quad (2-34)$$

の関係が得られ, 上式と(2-29)式から以下の関係を得る事ができる.

$$\left. \begin{aligned} \xi_{0j} &= \frac{\pi \cos \theta_B}{\Lambda} (-W \mp \sqrt{W^2 + 1}) \\ \xi_{gj} &= \frac{\pi \cos \theta_B}{\Lambda} (W \mp \sqrt{W^2 + 1}) \end{aligned} \right\} (2-35)$$

上式における \mp の符号は, $j = 1$ の時に $-$, $j = 2$ の時に $+$ をとる. (2-22)式と(2-35)式より,

$$\frac{E_{gj}}{E_{0j}} = \frac{|C|}{C} \exp(i\delta) (-W \mp \sqrt{W^2 + 1}) \quad (2-36)$$

の関係が得られる. ここで, δ は χ_g の位相であり $\chi_g = |\chi_g| \exp(i\delta)$ を満たす. 吸

収を無視した場合 $\chi_{\bar{g}} = \chi_g^*$ であり, $\delta = -\delta$, $\chi_{\bar{g}} = |\chi_g|$, $\sqrt{\chi_g/\chi_{\bar{g}}} = \exp(i\delta)$ である.

なお, F_g が実数で正, すなわち χ_g が実数で負の場合, $\exp(i\delta) = -1$ である.

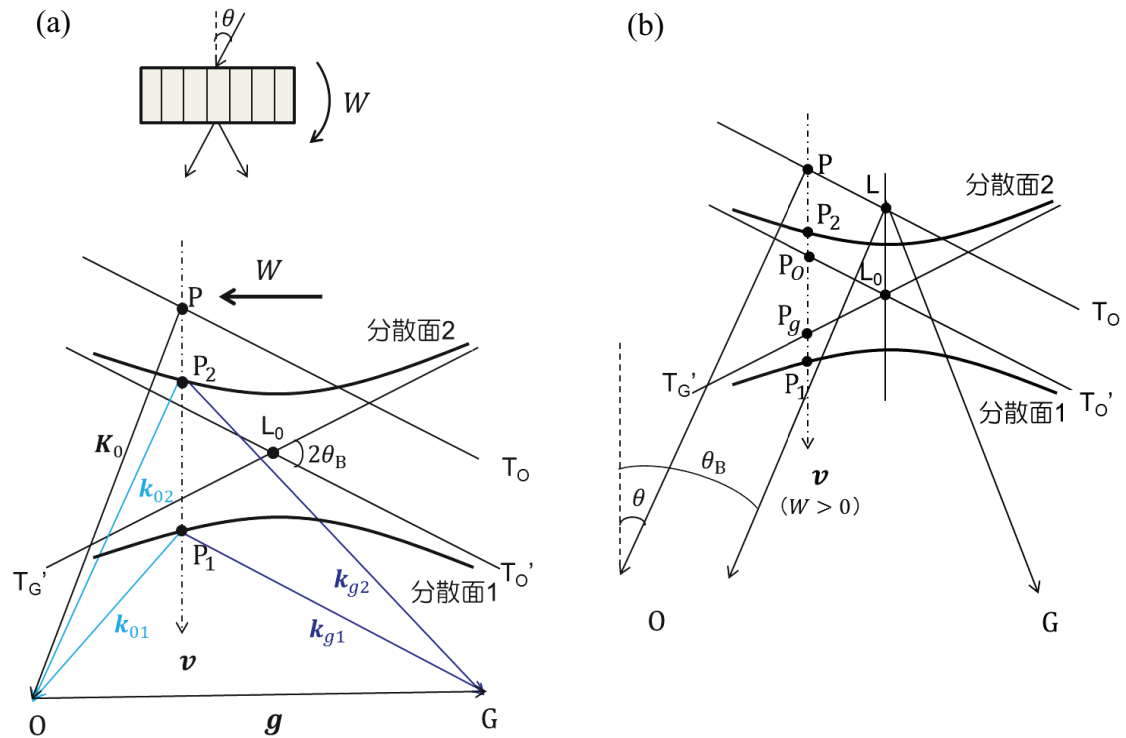


図 2-19 対称ラウエケースの(a)分散面, (b)回折条件の設定

図2-20に示すように, 入射面 $\nu = 0$ で入射波 $E_0^\alpha \exp(i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r})$ と結晶中の分岐波 1, 2 の O 波 $E_{01} \exp(i\mathbf{k}_{01} \cdot \mathbf{r})$ と $E_{02} \exp(i\mathbf{k}_{02} \cdot \mathbf{r})$ につながり, G 波の $E_{g1} \exp(i\mathbf{k}_{g1} \cdot \mathbf{r})$ と $E_{g2} \exp(i\mathbf{k}_{g2} \cdot \mathbf{r})$ が同時に生じる. これらは出射面 $\nu = H$ まで伝播し, O 波は $E_d^\alpha \exp(i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r})$ と, G 波は $E_g^\alpha \exp(i\mathbf{K}_0 \cdot \mathbf{r})$ とつながる. この場合, 境界条件は入射面において以下のようなになる.

$$\begin{aligned} \text{入射方向} : E_0^\alpha &= E_{01} + E_{02} \\ \text{回折方向} : 0 &= E_{g1} + E_{g2} \end{aligned} \quad (2-37)$$

よって, 吸収を無視した場合には, 結晶内の波の振幅は(2-35)式から, 以下のように得ることができる.

$$\left. \begin{aligned} E_{0j} &= \frac{1}{2} \left(1 \mp \frac{W}{\sqrt{W^2 + 1}} \right) E_0^\alpha \\ E_{gj} &= \frac{1}{2} \frac{|C|}{C} \exp(i\delta) \left(\frac{\mp W}{\sqrt{W^2 + 1}} \right) E_0^\alpha \end{aligned} \right\} (2-38)$$

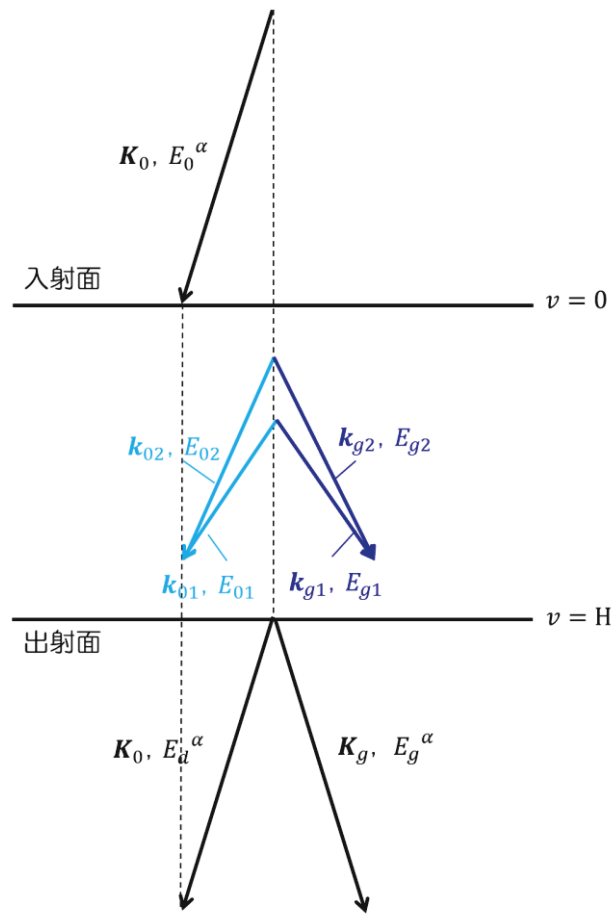


図 2-20 対称ラウエケースにおける結晶内外の波の関係
(完全にブラッグ角を満たす場合)

ここで、 E_g は実数で正、 χ_g は実数で負、 $\exp(i\delta) = -1$ 、 $|C|/C = 1$ とする。なお、実際には吸収が存在するため、上式はもう少し複雑になる。

前述したように、分岐波 1 では E_{01} は E_{g1} と同位相の波であり、分岐波 2 では E_{02} は E_{g2} と逆位相の波であることから、分散面上の各分岐波の振幅および位相の関係は図 2-21 のようになる。それぞれの分岐波に対する部分波(入射波と回折波)の振幅の大きさは矢印の長さで、位相は符号で示す。図より、入射波と回折波がブラッグ条件を満足する前(低ブラッグ角側)において励起される分岐波は分散面 1 上に、ブラッグ条件を満足する後(高ブラッグ角側)において励起される分岐波は分散面 2 上にあり、ちょうどブラッグ条件を満足する点では分岐波 1 と分岐波 2 に属する入射波、回折波の振幅はすべて同じ($\pm E_0^g/2$)で、その方向だけが相互に異なることになる。

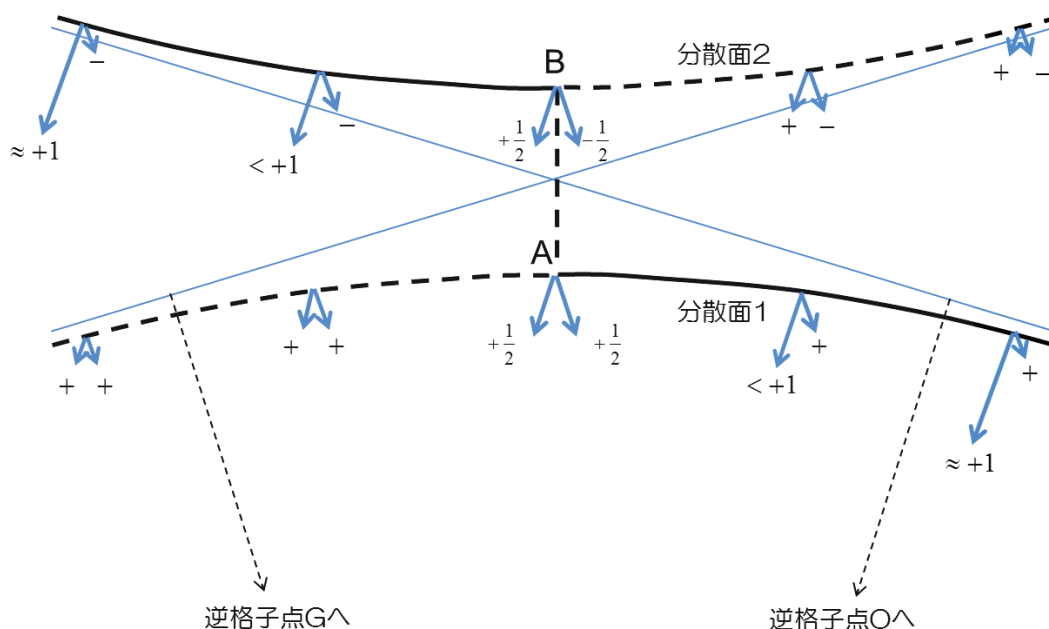


図 2-21 対称ラウエケース（回折面が表面に垂直）の場合の各分散面上における入射波 E_{0j} と回折波 E_{gj} の振幅の大きさ（矢印の長さ）と位相（符号）の関係．振幅の大きさはブラッグ角より低角側（この図では右下）では分岐波1が，高角側（この図では左上）では分岐波2が励起される．振幅は E_0^α を単位としている．

2.2.3 定常状態，異常透過

波数ベクトルの分裂に応じて，結晶内の波動場はそれぞれの分岐波について以下のように表すことができる．

$$E_j = E_{0j} \exp(i\mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r}) + E_{gj} \exp(i\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r}), \quad j = 1, 2 \quad (2-39)$$

(2-39)式は，

$$E_j = E_{0j} \cos(\mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r}) + E_{gj} \cos(\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r}) + i\{E_{0j} \sin(\mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r}) + E_{gj} \sin(\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r})\} \quad (2-40)$$

と書き換えることができるため、2つの波動場の強度は以下のように書ける。

$$|E_j|^2 = |E_{0j}|^2 + |E_{gj}|^2 + 2|E_{0j}||E_{gj}|\{\cos(\mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r})\cos(\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r}) + \sin(\mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r})\sin(\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r})\} \quad (2-41)$$

ここで、三角関数の公式

$$\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2}\{\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)\}$$

$$\sin \alpha \sin \beta = -\frac{1}{2}\{\cos(\alpha + \beta) - \cos(\alpha - \beta)\}$$

を用いると、(2-41)式の{}内の式は以下のように展開できる。

$$\begin{aligned} \{ \} &= \frac{1}{2}\{\cos(\mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r}) + \cos(\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r})\} \\ &\quad - \frac{1}{2}\{\cos(\mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r} + \mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r}) + \cos(\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r})\} \\ &= \cos(\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r}) \end{aligned}$$

ここで、 $\mathbf{k}_{gj} - \mathbf{k}_{0j} = \mathbf{g}$ であることから、(2-41)式は以下のように書き換えることができる。

$$|E_j|^2 = |E_{0j}|^2 + |E_{gj}|^2 + 2|E_{0j}||E_{gj}|\cos(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}) \quad (2-42)$$

上式より、結晶内での分岐波 1, 2 の波動場は $\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} = \text{const.}$ の面上に存在し、格子間隔の周期を持つことがわかる。なお、 $0j$ と gj ($j = 1, 2$)はそれぞれ単独の解として存在することはできず、 01 と $g1$ 、 02 と $g2$ がそれぞれ結合した波動場に意味を持つ。すなわち、分岐波 1, 2 の波動場では、それぞれに存在する部分波 $0j$ と gj の干渉によって波動場の強度が記述される。

E_{0j} と E_{gj} の位相差 δ を考慮に入れた振幅比を

$$\frac{E_{gj}}{E_{0j}} = \left| \frac{E_{gj}}{E_{0j}} \right| \exp(i\delta_j) \quad (2-43)$$

とおき，式(2-39)に式(2-43)を代入すると以下のようになる．

$$\begin{aligned} E_j &= E_{0j} \left\{ \exp(i\mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r}) + \left| \frac{E_{gj}}{E_{0j}} \right| \exp(i\delta_j) \exp(i\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r}) \right\} \\ &= E_{0j} \left\{ \exp(i\mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r}) + \left| \frac{E_{gj}}{E_{0j}} \right| \exp(i\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r} + i\delta_j) \right\} \end{aligned}$$

ここで，上式の{}内は以下のように展開できる．

$$\begin{aligned} \{ \} &= \left\{ \cos(\mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r}) + \left| \frac{E_{gj}}{E_{0j}} \right| \cos(\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r} + \delta_j) \right\} \\ &\quad + i \left\{ \sin(\mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r}) + \left| \frac{E_{gj}}{E_{0j}} \right| \sin(\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r} + \delta_j) \right\} \\ \{ \}^2 &= 1 + \left| \frac{E_{gj}}{E_{0j}} \right|^2 + \left| \frac{E_{gj}}{E_{0j}} \right| \{ 2 \cos(\mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r}) \cos(\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r} + \delta_j) \\ &\quad + \left| \frac{E_{gj}}{E_{0j}} \right| \{ 2 \sin(\mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r}) \sin(\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r} + \delta_j) \} \\ &= 1 + \left| \frac{E_{gj}}{E_{0j}} \right|^2 + 2 \left| \frac{E_{gj}}{E_{0j}} \right| \{ \cos(\mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r}) \cos(\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r} + \delta_j) \\ &\quad + \sin(\mathbf{k}_{0j} \cdot \mathbf{r}) \sin(\mathbf{k}_{gj} \cdot \mathbf{r} + \delta_j) \} \end{aligned}$$

ここで， $\cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta = \cos(\alpha - \beta) = \cos(\beta - \alpha)$ の関係より，

$$\{ \}^2 = 1 + \left| \frac{E_{gj}}{E_{0j}} \right|^2 + 2 \left| \frac{E_{gj}}{E_{0j}} \right| \{ \cos \mathbf{g} \cdot \mathbf{r} + \delta_j \}$$

となるので，(2-42)式は

$$|E_j|^2 = |E_{0j}|^2 + |E_{gj}|^2 + 2|E_{0j}||E_{gj}|\cos(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} + \delta_j) \quad (2-44)$$

と書き換えることができる．

完全にブラッグ反射条件を満たしている時には， $\frac{E_{gj}}{E_{0j}} = \pm 1$ であることから，(2-44)式は，

$$|E_j|^2 = 2|E_{0j}|^2 \{1 + \cos(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} + \delta_j)\} \quad (2-45)$$

の定常状態となる. この時, E_{g1} と E_{g1} が同位相である分岐波 1 では $\delta_1 = 0$ となり, 波動場 $|E_1|^2$ の腹が格子面上に存在することになるが, 逆位相である分岐波 2 では $\delta_2 = \pi$ となり, 波動場 $|E_2|^2$ の節が格子面上に存在することとなる (図 2-22). 言い換えれば, 分岐波 1 と分岐波 2 とでは散乱強度の位相が π だけずれていることになる.

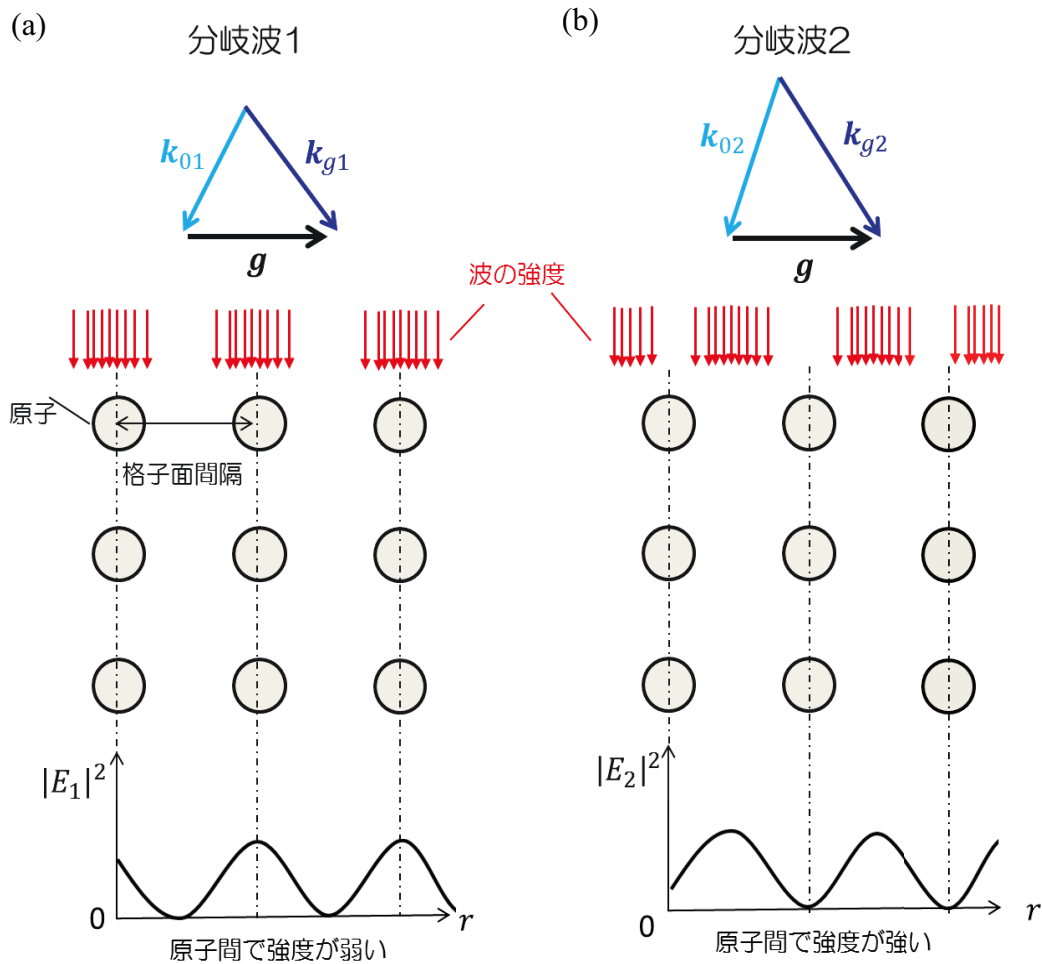


図 2-22 2つの波動場と格子面の位置関係
(a)分岐波 1, (b)分岐波 2

分岐波 1, 2 に対する実効的な吸収係数は μ_{eff}^j ($j = 1, 2$) で以下の式で与えられる。

$$\mu_{\text{eff}}^j = \mu \left(1 \pm \frac{|C|\varepsilon}{\sqrt{W^2 + 1}} \right), \quad \varepsilon = \frac{\chi_g''}{\chi_0''} \quad (2-46)$$

W は回折条件からのずれを表すパラメータで、 $-1 < W < 1$ が回折を起こす領域であり、その角度範囲はたかだか数~数十秒程度とごく狭い。 χ_0'' , χ_g'' は、結晶中での X 線の吸収を考慮した場合に現れる原子散乱因子 $F(0)$, $F(\mathbf{g})$ の異常分散項 $F(0)''$, $F(\mathbf{g})''$ から導かれる値であり、 ε は温度因子 e^{-M} に近い値を持ち 0.9~0.95 ぐらいである。図の 2-23 に示すように、回折が生じている時は分岐波 1 に対しては吸収係数が平均吸収係数 μ よりも大きい異常吸収が生じ、分岐波 2 に対してはその数%くらいに減少する異常透過 (Borrmann 効果) が生じる。 W が大きくなると回折条件から外れ、両方の吸収係数とも平均吸収係数 μ に近づく。

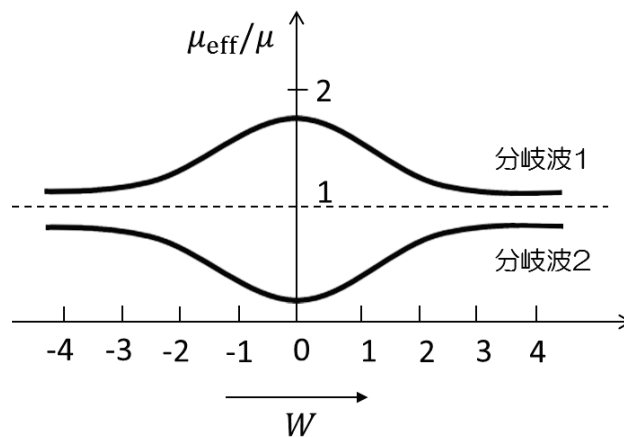


図 2-23 実効的な動力的吸収係数 μ_{eff} の W による変化の概念図

2.2.4 消衰効果

実際の結晶には欠陥の存在により、3 次元的な周期が乱れた不完全結晶 (モザイク結晶) であることが多い。モザイク結晶では局所的な格子の乱れ (面傾斜, 格子歪み, 結晶粒界) が存在するため、X 線回折において上述したような多重散乱は起きず、ほとんど 1 回しか回折を生じない。このような場合、X 線回折には運動学的回折理論が適用される。

運動学的回折理論では X 線の積分回折強度は $|F(\mathbf{g})|^2$ に比例する。上述してきた動力的回折理論では積分回折強度が $|F(\mathbf{g})|$ に比例することを考えると、理想的な完全結晶ではモザイク結晶に比べて、得られる積分回折強度が減少することとなる。これを消衰効果と呼ぶ。

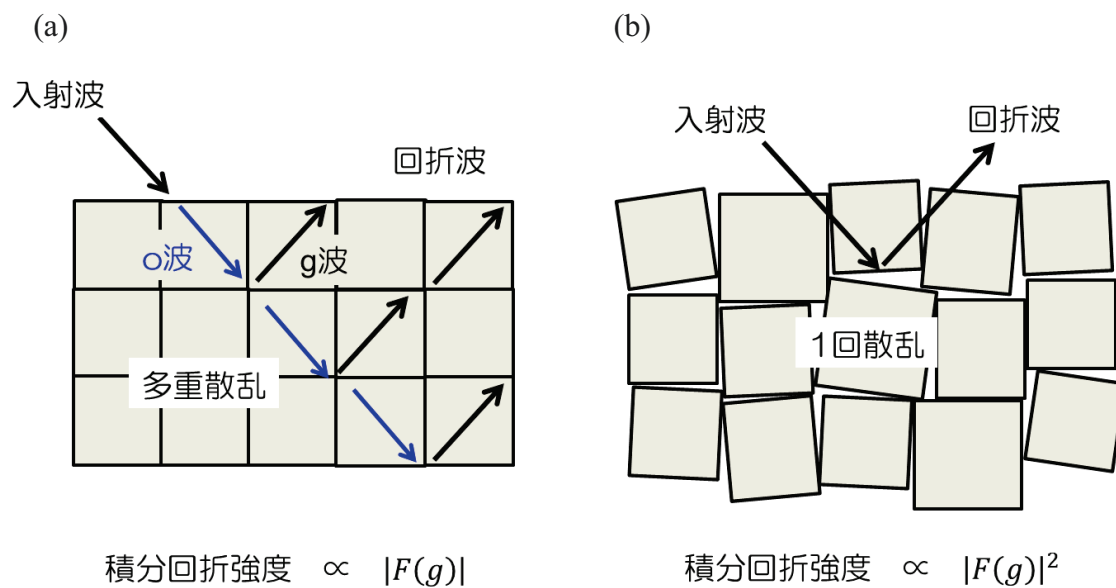


図 2-24 結晶による X 線の回折
(a)完全結晶, (b)モザイク結晶

2.3 X線トポグラフィによる転位の同定

2.3.1 X線トポグラフィ技術^{44,45)}

X線トポグラフィとは、X線の回折現象を利用して単結晶中の格子欠陥の空間分布を画像化する技術^{46, 47)}である。X線トポグラフィを用いた転位観察においては、転位芯から広がった弾性歪みを検出するため、そのコントラストは数10 μm 程度の広がりを持つ。よって、 10^4 cm^{-2} 以下の転位密度の結晶に対して有効な技術となっている。1950年代頃から高品質なSiやGe単結晶が得られるようになったことで、X線トポグラフィを用いた転位等の個々の格子欠陥の観察が可能となり、研究が盛んに行われた。X線トポグラフィは、TEMを用いた電子線回折の場合と比較して、非破壊で広域に対して結晶欠陥の分布を評価できることが特徴である。

X線トポグラフィは、X線を発生する光源、光学系、検出部の3つの要素で構成される。X線光源に放射光を用いれば、その輝度の高さから短時間で鮮明な画像を得ることができる。また、連続スペクトルを利用することで白色X線トポグラフィが、必要なエネルギーを取り出すことで単色X線トポグラフィが実現可能である。その指向性の高さから試料との距離を確保できるため、試料環境を変化させながらの評価も可能である。

X線トポグラフィでは、Lang配置を用いて得られる透過回折線をイメージングに用いる場合を透過法(Lang法)、ブラッグ反射による反射回折線を用いる場合を反射法(Berg-Barrett法)と呼ぶ。X線の検出には、得られる画像の位置分解能や検出速度に応じ、原子核乾板、X線フィルム、イメージングプレート、CCDカメラを用いる。

2.3.2 X線トポグラフィによる転位のバーガーズベクトルの決定

2.3.2.1 消衰効果による転位コントラスト⁴⁸⁾

2章2節4項で既に説明したように、完全性の高い結晶では消衰効果によって積分回折強度が低下する。ここで、完全結晶に転位が存在する場合のX線回折を考える(図2-25)。完全結晶に対しブラッグ条件を満たすX線が入射した場合、転位部では格子面の歪み、もしくは傾斜が存在するためブラッグ条件を満たさない。すなわち、入射X線が平面波であるならば転位部ではX線回折を起さず、トポグラフィ像で回折強度が弱まることになる。

しかし、現実のX線源から発生するX線のスペクトルは自然幅 $\delta\lambda$ を持っているため、実際にはわずかにブラッグ角 θ からずれた入射X線によって転位部でも回折が生じる。転位部で回折を起こす入射角を持つX線は完全結晶部とはブラッグ条件が異なるため、結晶内部で多重散乱を起さず消衰効果は生じない。よって、得られるX線トポグラフィ像では、転位部で積分回折強度が強くなっ

た像が得られることとなる。

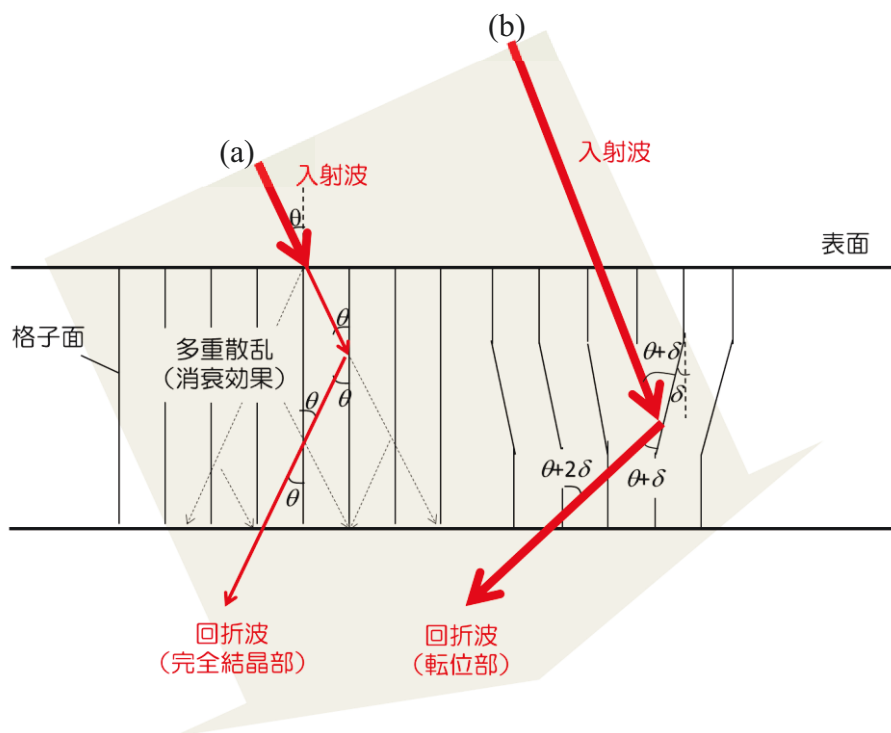


図 2-25 薄い結晶からの X 線の回折(a)完全結晶部, (b)転位部

2.3.2.2 異常透過 (Borrmann 効果) による転位コントラスト⁴⁹⁾

異常透過 (Borrmann 効果) は, Borrmann⁵⁰⁾の実験によってその存在が明らかとなった現象である. 2.2 節で述べたように, 完全結晶では動力学的回折理論で説明されるように, 結晶内には 2 つの波動場 (分岐波 1, 2) が発生し, ブラッグ回折を生じている時には, 分岐波 2 に対する結晶の吸収係数が大幅に小さくなることで異常透過が生じる. すなわち, 膜厚が厚い結晶に対しては, ブラッグ条件を満たす時のみ, 分岐波 2 の異常透過によって X 線トポグラフィ像に回折強度が得ることができる.

膜厚の厚い結晶に対する X 線トポグラフィ像では, 完全結晶部ではブラッグ角を満たす回折波の透過により回折強度が得られることに対し, 転位部で回折した X 線は完全結晶部に対してはブラッグ条件を満たさないため, 回折強度が得られないこととなる (図 2-26).

透過法においては, $\mu t < 2$ (μ : 吸収係数, t : 膜厚) の時は消衰効果を, $\mu t > 10$ の時は異常透過を利用できる. μt の値は, X 線のエネルギーと試料の膜厚によ

って調整することが可能である．図 2-27 には GaN 結晶の場合の，X 線エネルギーと膜厚による μt の変化を示した．

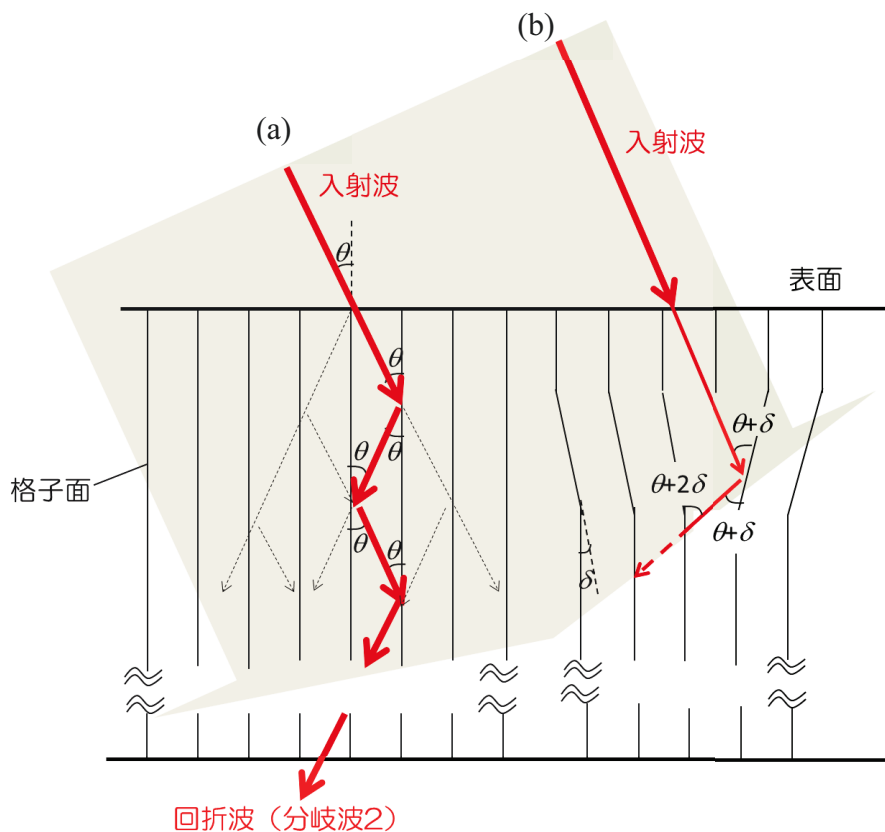


図 2-26 厚い結晶からの X 線の回折 (異常透過)
(a)完全結晶部, (b)転位部

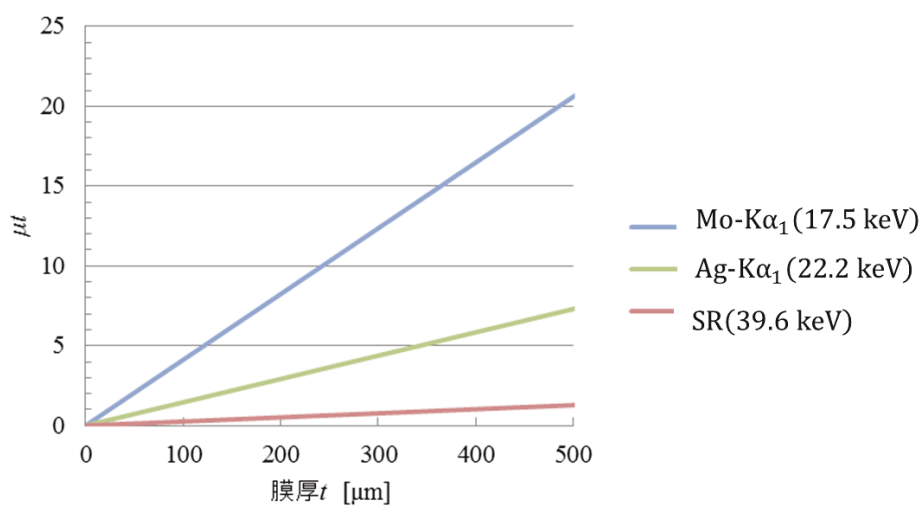


図 2-27 GaN 結晶における膜厚と μt の関係

2.3.2.3 バーガーズベクトルの決定

X線トポグラフィ像では、結晶面内での転位等の結晶欠陥の存在による回折条件の乱れをコントラストとして検出する。そのため、転位線を検出するためには、評価を行う回折面に対し、転位の存在によって回折条件が変化しているかを考慮しなくてはならない。

回折現象を利用したトポグラフィ像においては、バーガーズベクトルの消滅則 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ (\mathbf{g} : 回折ベクトル, \mathbf{b} : 転位のバーガーズベクトル) の関係を満たす時、転位線のコントラストは消失する。図 2-28 に単純格子に刃状転位が存在する場合の模式図を示す。表面と平行な回折面を評価する場合、図 2-28(a) では刃状転位のバーガーズベクトルが結晶表面と垂直であるため、すなわち転位部では回折条件がずれているため、回折像に転位線のコントラストを確認することができる。対して、図 2-28(b) では、刃状転位のバーガーズベクトルが結晶表面と平行であるため、転位線は写らない。

バーガーズベクトルの消滅則 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ より、回折像で転位線が消失する 2 つの回折ベクトルを見つけることができれば、その転位線のバーガーズベクトルを決定することができる (図 2-28(c))。

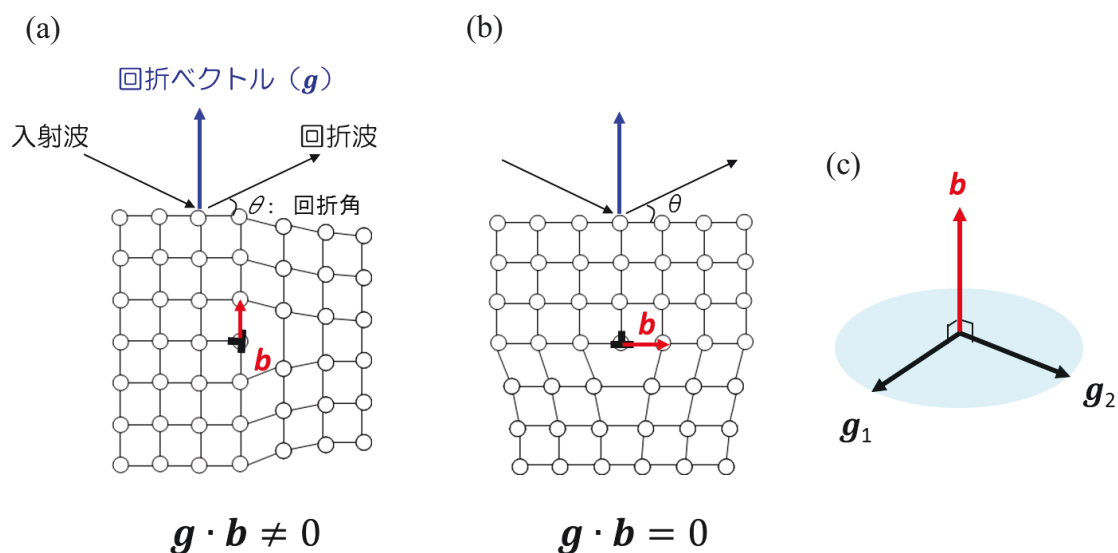


図 2-28 バーガーズベクトル \mathbf{b} と回折ベクトル \mathbf{g} の関係

(a) $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} \neq 0$, (b) $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$,

(c) $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ を満たす 2 つの回折ベクトルとバーガーズベクトル \mathbf{b} の関係

2.4 放射光 X 線光学⁵¹⁾

2.4.1 シンクロトロン光源

X 線をはじめとする電磁波（光）は、その波長によって物質と様々な相互作用を起こす。シンクロトロン放射光とは、加速した高速の電子を磁場によって進行方向を曲げることで生じる電磁波として定義され、赤外から X 線までの幅広いエネルギー領域の光を利用することができる。

放射光の特徴を以下に示す。

1. 赤外から X 線までの幅広いエネルギー領域の電磁波を利用できる。
2. 従来の光源に比べ、桁違いの放射パワーを持つ。
3. 高い指向性、平行性を持つ。
4. 任意の偏光（直線偏光，円偏光，楕円偏光）を取り出せる。
5. パルス特性を持つ。

現在、多くの研究施設（PF，SPring-8 等）で放射光が利用可能となっており、放射光の利用によりさまざまな分野で研究が飛躍的に発展してきた。

シンクロトロン放射光施設では、ストレージリングと呼ばれる装置において偏向電磁石によって電子を加速させることで電磁波が発生する。加速された電子の速度が光の速度に近づくことで、相対論的な効果により、発生する電磁波は進行方向に対しその指向性が増大することとなる。

また放射光は、挿入デバイスを用いることで蛇行軌道での干渉効果により桁違いに高輝度化することができる。⁵²⁾その代表的なデバイスとしてはアンジュレーターがあり、偏向電磁石で発生する放射光に比べ高輝度化できることに加え、蛇行回数に反比例してエネルギー幅が狭くなる準単色光を利用できることが特徴である。

2.4.2 マイクロビーム X 線^{53,54)}

放射光の高輝度化に伴い、X 線を用いた局所分析のためのマイクロビーム形成の実験技術が発展してきた。マイクロビーム形成のための代表的な X 線集光技術としては、水平、垂直の収束を 2 つの円筒鏡ミラーの組み合わせで行うカークパトリック-バエズ（Kirkpatrick-Baez: K-B）⁵⁵⁾法と、円径開口内にリング状に X 線に透明な輪帯と不透明な輪帯を交互に形成することで集光するフレネル・ゾーンプレート（Fresnel zone plate）⁵⁶⁾法等が挙げられる。

マイクロビームによって局所的な歪みを観察する場合、試料上での X 線のビームサイズ δx とビームの発散角 $\delta \theta$ の双方を小さくする必要がある。集光によるマイクロビーム形成技術では両者はトレードオフの関係となるが、放射光を用

いたマイクロビーム技術では、これまで数 μm の領域で $\delta d/d \sim 10^{-5}$ 以下の格子歪みが検出可能となっている。

第3章 放射光 X 線を用いた窒化ガリウム結晶中の格子欠陥の評価

3.1 測定試料

準備した試料は HVPE 法で成長した(10-10)面を表面に持つ *m*-GaN 単結晶であり、その膜厚は約 300 μm である。

本試料に対し、X 線を[0001]軸と平行な方向から入射した時に得られた 10-10 対称ブラッグ反射のロックンクカーブを図 3-1 に示す。X 線回折測定はリガク製 SLX-2000 で行い、X 線は Cu-K α_1 ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) を利用した。Ge(220)チャンネルカットモノクロメーターでの 4 回反射を利用した X 線の発散角は 12.4 arcsec である。試料位置でのビームサイズは X 線の入射方向に対し約 0.5 mm, X 線の入射方向と垂直方向に対し約 5 mm とした。本光学系において、得られたロックンクカーブの半値幅 (FMHM) は 23.5 arcsec であった。

図 3-2 は、試料表面から得られた室温でのカソードルミネッセンス (Cathodoluminescence: CL) の積分強度像である。CL 測定は JEOL 製走査電子顕微鏡 (Scanning electron microscopy: SEM) JSM-6500F に、堀場 Jovin-Yvon 製 CL 装置 MP-32-IP を組み合わせた構成で行った。電子線の加速電圧は 5 kV とした。

電子線照射に伴う試料発光を観察する CL 測定では、直接遷移型半導体の GaN に対し、室温でも強いバンドギャップ発光を検出することができる。GaN 結晶では貫通転位が存在する箇所において CL 積分発光強度が低下するため、ダークスポットやダークラインとして可視化した転位を検出することが可能である。CL 測定では電子線照射時に試料から発生する光をミラーによって集光し検出することから、積分強度像の評価において観察できる視野に制限がある。そのため、一般的な装置構成では 10^4 cm^{-2} 以上の転位密度を持つ結晶に対して有効となっている。今回評価した $120 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$ の CL 積分強度像の観察視野内には、転位起因のダークスポットやダークラインの存在は確認できなかった。本結果は、準備した試料の転位密度が 10^4 cm^{-2} 以下であり、X 線トポグラフィ測定が可能な結晶であることを示唆する。

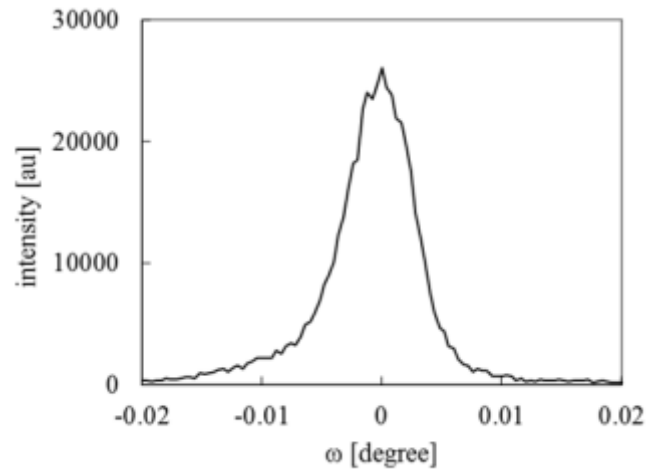


図 3-1 10-10 対称ブラッグ反射のロックングカーブ
(X線は[0001]方向と平行に入射)

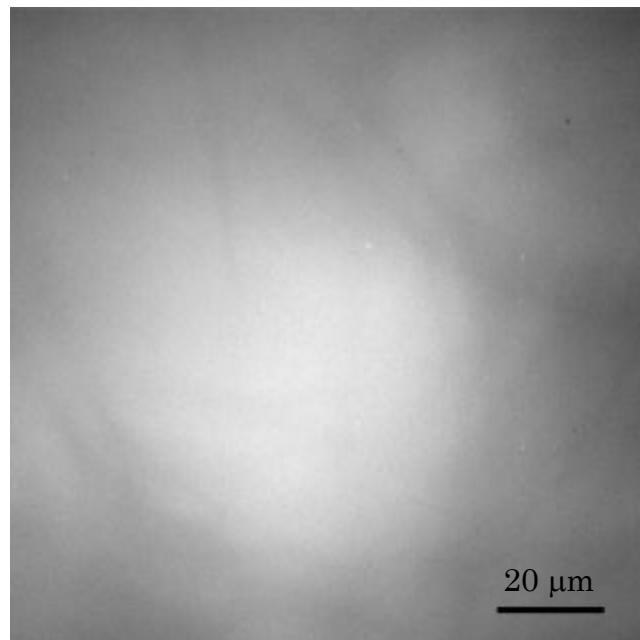


図 3-2 CL 発光の積分強度マッピング

3.2 X線トポグラフィによる転位の評価

3.2.1 実験室光源を用いた X線トポグラフィ

3.2.1.1 光学系

今回実施した実験室光源での透過トポグラフィ (Lang 法) の光学系を図 3-3 に示す. 測定にはリガク製ラングカメラを用い, Mo-K α_1 線 ($\lambda=0.7093 \text{ \AA}$) による回折像を評価した. また, リガク製 SLX-2000 を用いた実験室光源での反射トポグラフィ (Berg-Barrett 法) の光学系を図 3-4 に示す. 反射法では, Cu-K α_1 線を用い, Ge(220)チャンネルカットモノクロメーターでの 2 回反射によって得られた X 線の発散角は 32 arcsec である. 透過法, 反射法どちらにおいても, 試料から回折してきた X 線は X 線フィルム (FUJIFILM 製工業用 X-レイフィルム IX50) を用いて撮像した.

今回準備した膜厚 300 μm の GaN 試料に対しては $\mu t \div 12$ となるため, 実験室光源である Mo-K α_1 を利用した透過トポグラフィでは異常透過によって試料を透過してきた回折線を検出することとなる. それに対して, Cu-K α_1 を用いた反射トポグラフィでは, ブラッグ条件での積分回折強度を利用することから, 回折像のコントラストの解釈には消衰効果を考慮することとなる.

第 2 章 3 節 2 項で述べたように, 消衰効果を利用した場合には転位部では回折強度が強くなり, 異常透過を利用した X 線トポグラフィでは転位部で回折強度が弱くなる. X 線フィルムを用いた場合, 現像により X 線が露光した領域が黒くなるため, これを反転した印画紙上においては, 異常透過を利用した X 線トポグラフィでは転位線は白線として写り, 消衰効果を利用した場合転位線は黒線として写ることとなる. 本論文では便宜上, いずれの場合も回折像では転位線が白線となるようにコントラストを調整した.

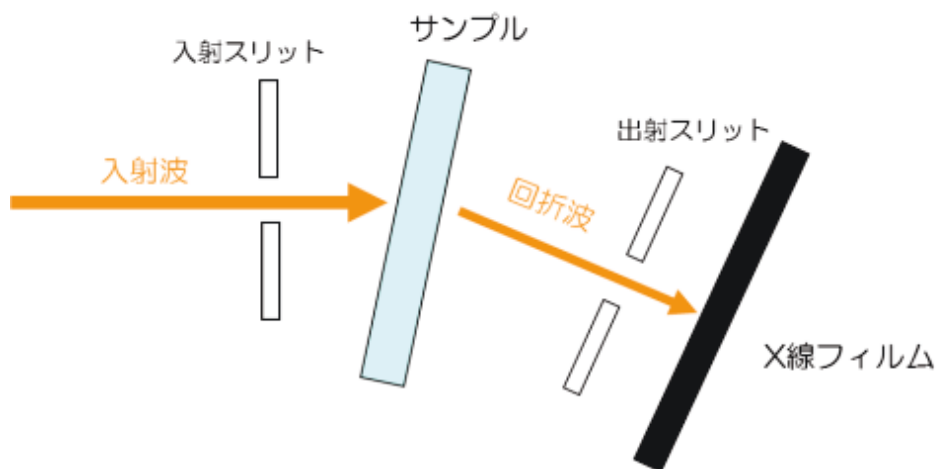


図 3-3 実験室光源での透過 X 線トポグラフィの光学系 (Lang 法)

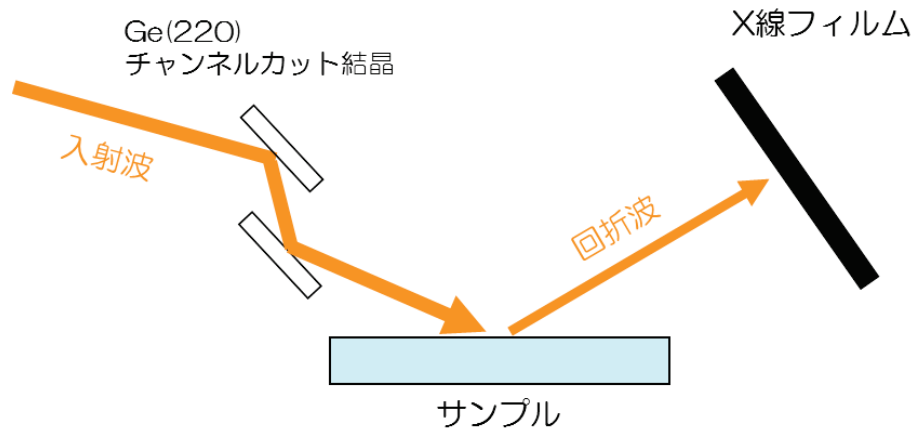


図 3-4 実験室光源での反射 X 線トポグラフィの光学系 (Berg-Barrett 法)

3.2.1.2 透過法 (Lang 法) による像観察結果

(10-10)表面の GaN 結晶に対し, 同じ視野で取得した $g=1-210$, $g=0002$ の透過トポグラフィ像をそれぞれ図 3-5(a), (b)に示す. 本試料では, $g=1-210$ の回折像において, $[1-210]$ 方向に走る複数の転位のコントラスト (白線)を確認することができた. それに対して, $g=0002$ の回折像では, $g=1-210$ の回折像で確認した $[1-210]$ 方向に走る転位線のコントラストは確認できなかった.

転位像の消滅則 $g \cdot b = 0$ を考慮すると, $[1-210]$ 方向に走る転位線は, 転位線のコントラストが消失した $g=0002$ と 90° 方向が異なる b を持つ, すなわち(0001)面内に b を持つ転位線であると考えられる. この転位線のバーガーズベクトルを決定するためには, $g=0002$ 以外にもう一つコントラストが消失する g ベクトルを見つける必要がある.

(10-10)面を表面に持つ GaN 結晶での透過 X 線トポグラフィ測定では, $g=1-210$, $g=0002$ 以外の回折ベクトルは非対称反射を評価することになる. しかし, 非対称反射では異常透過の効果が小さくなるため, 得られる回折像において転位のコントラストを得ることが難しい. また, 非対称反射では X 線が透過する実効的な膜厚が厚くなってしまう. これらの理由から, 今回の実験室光源 Mo-K α を用いた異常透過での透過 X 線トポグラフィでは, 転位線コントラストが得られなかったと考えられる.

3.2.1.3 反射法 (Berg-Barrett 法) による像観察結果

図 3-5(a)で見られた $[1-210]$ 方向に走る転位線のバーガーズベクトルの同定のため, 反射法による回折像の評価を試みた. 反射法を用いれば, 透過法とは光学系の幾何学配置が異なること, また消衰効果を利用できることから, 非対称

反射を用いた回折像も容易に評価することができる。

透過法で取得した回折像（図 3-5）と同じ視野に対し，反射法で観察した $g=10-10$ の回折像を図 3-6 に示す。 $g=10-10$ の回折像では， $[1-210]$ 方向に走る転位線は確認できなかった。

図 3-5 透過法の結果と合わせると， $[1-210]$ 方向に走る転位線は $g=0002$ と $g=10-10$ の2つの回折ベクトルで消失したことから， $g \cdot b = 0$ より，転位線の b は $[12-10]$ 方向と平行であると考えられる。しかし，ここで注意すべきは，透過法では試料の膜厚方向の情報をすべて反映した回折像となっていることに対し，反射法では試料の表面側のみ情報しか得られていないということである。もし，現在議論している転位線が反射法で検出できている領域よりも深いところに存在するならば，図 3-6 では単純に転位が検出できていないこととなり，現段階ではバーガーズベクトルを決定することができない。

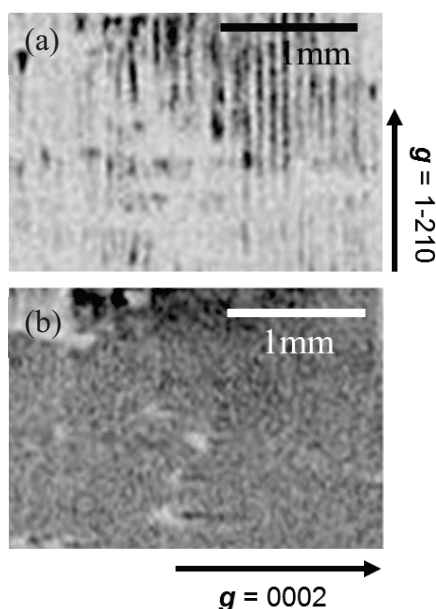


図 3-5 実験室光源での透過 X 線トポグラフィ像
(a) $g=1-210$, (b) $g=0002$

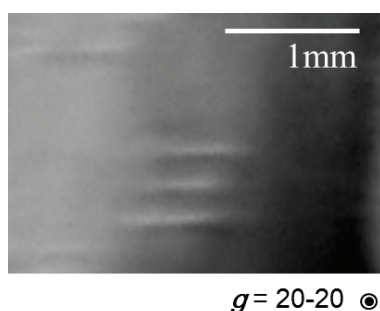


図 3-6 実験室光源での反射 X 線トポグラフィ像

3.2.2 放射光を用いた X 線トポグラフィ

3.2.2.1 光学系

今回、放射光 X 線トポグラフィを実施した SPring-8 BL08B2 兵庫県 BM ビームラインの光学系を図 3-7 に示す。

放射光での X 線トポグラフィ測定は透過法でのみ実施した。偏向電磁石光源から発生した放射光は、Si(111)二結晶分光器によって 39.6 keV に単色化された後、4 象限スリットによって整形される。本構成による X 線の角度発散 $\Delta\theta$ の理論計算値は 13 arcsec である。また、表 3-1 には GaN 完全結晶において、39.6 keV の X 線を利用した場合の各回折面の回折幅の理論計算値を記載した。それぞれの回折面からの回折幅は、入射 X 線の角度発散に比べ十分に小さいため、転位のように格子面が広い角度範囲で傾斜している場合に積分回折強度を高めることができる。

試料から回折してきた X 線は、実験室光源での実験と同様に X 線フィルムによって検出した。放射光実験施設では X 線のエネルギーを自由に選択することができる。今回準備した試料に対して、39.6 keV の高いエネルギーの X 線を選択することにより、300 μm の膜厚の GaN 結晶に対しては $\mu \approx 1$ となり、消衰効果を用いた透過回折像を取得することが可能となる。

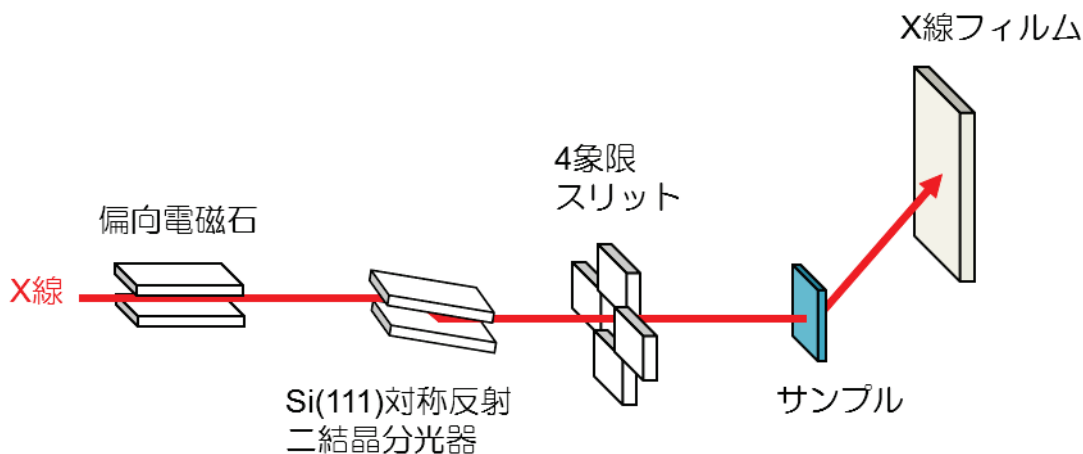


図 3-7 放射光での透過 X 線トポグラフィの光学系 (BL08B2)

表 3-1. GaN 完全結晶における X 線回折幅の理論計算値
(X 線のエネルギーは 39.6 keV とし、対称反射の場合として計算した)

回折面	回折幅 (arcsec)
(0004)	1.150
(1-210)	2.100
(50-55)	0.205

3.2.2.2 透過法 (Lang 法) による像観察結果

実験室光源において[1-210]方向に走る転位線を確認できた (図 3-5(a)参照) $g=1-210$ の回折ベクトルを用いて, 取得した回折像を図 3-8 に示す. 実験室光源の場合と同様, 複数の[1-210]方向に走る転位線のコントラストが確認できる. 放射光を用いた回折像では, 実験室光源に比べ回折像の位置分解能が向上した結果, 図 3-8 で赤い矢印で示したような位置において転位線が曲がっている様子を新たに確認することができた.

なお, 高輝度な放射光を利用したことで, 透過回折像を圧倒的に短時間で測定できるようになった. 実験室光源では露光に 7 時間程度要していたが, 放射光では数秒で回折像を取得できている.

実験室光源の結果から, [1-210]方向に走る転位線は(0001)面内に b を持つことが分かっている. そこで, バーガーズベクトルの決定のため, (0001)面内に存在する複数の回折ベクトルで回折像を評価した.

図 3-9 は放射光を試料裏面側から入射した時の結果, 図 3-10 は試料表面側 (鏡面側) から入射した時の結果である. 放射光による透過 X 線トポグラフィは消衰効果を利用できるため, これらの非対称反射に対しても転位線のコントラストを問題なく確認することができた. しかし, 今回評価した(0001)面内の回折ベクトルのいずれにおいても, $g=1-210$ で観察される[1-210]方向に走る転位線のコントラストが消失する様子をはっきりと確認することができなかった.

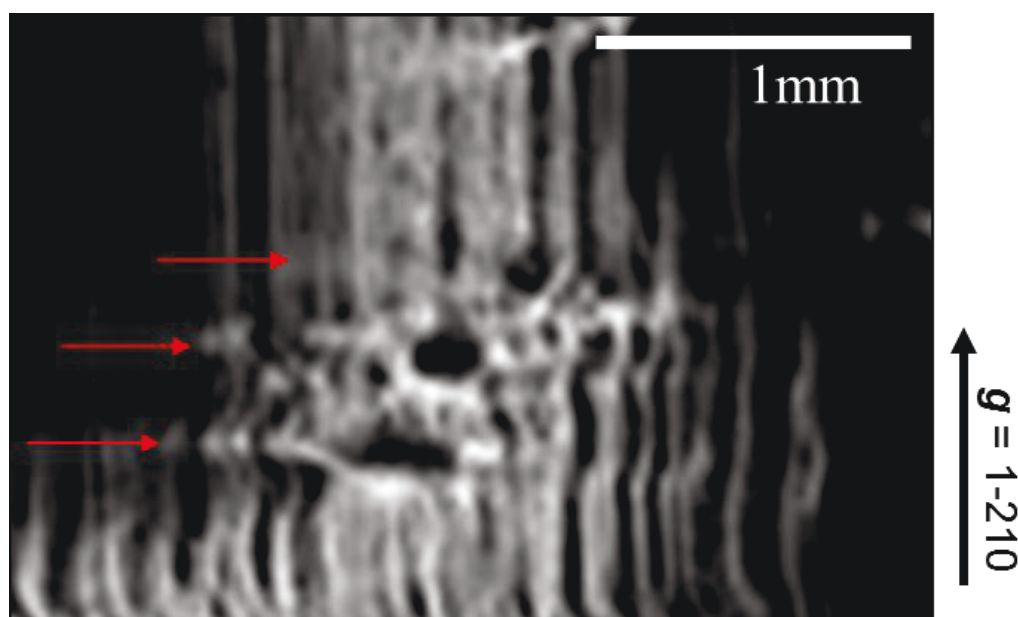


図 3-8 放射光を用いた透過 X 線トポグラフィ像

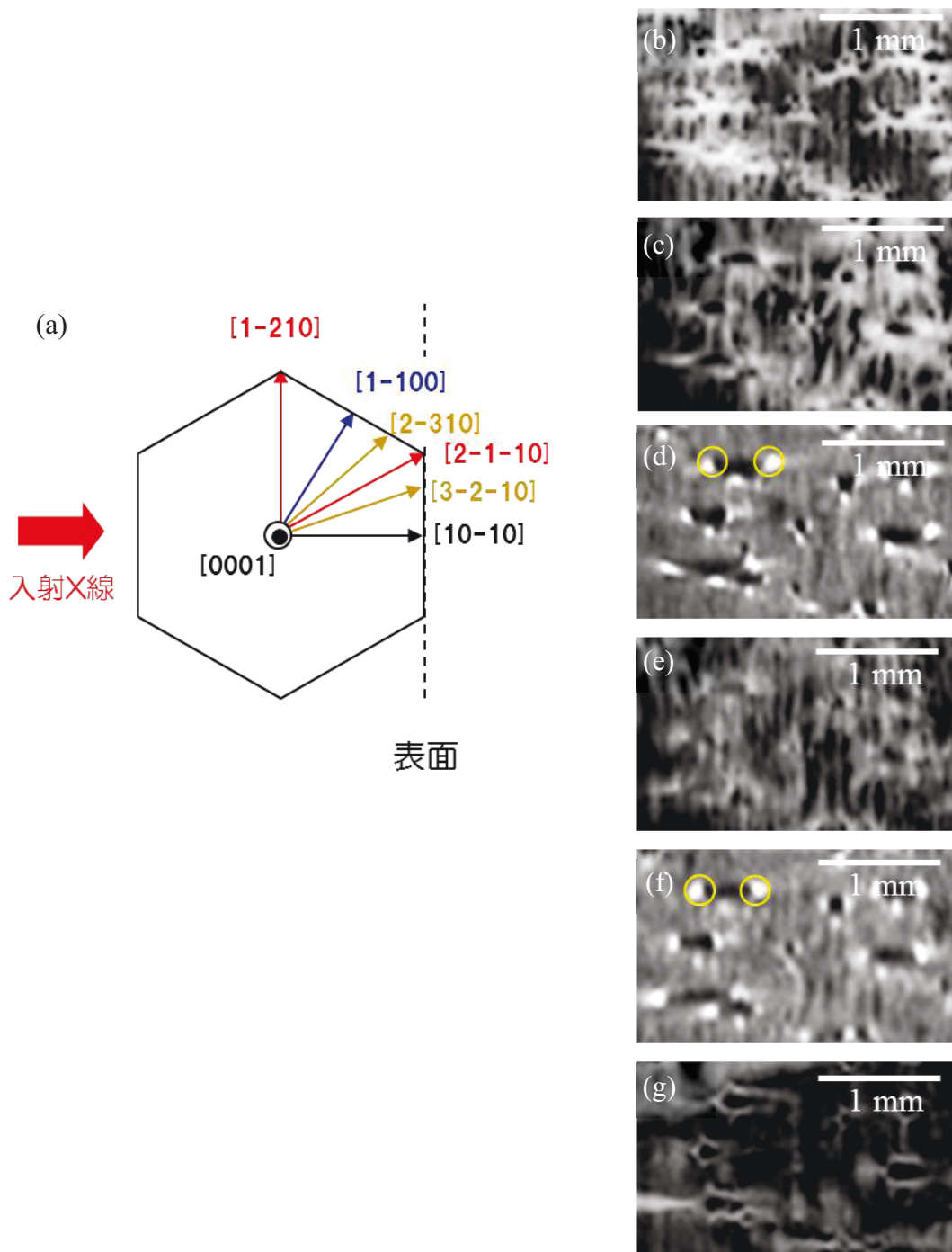


図 3-9 放射光を用いた透過 X 線トポグラフィ像（裏面入射）
 (a) 試料表面と回折ベクトル g の関係, (b) $g=1-210$, (c) $g=1-100$,
 (d) $g=2-310$, (e) $g=2-1-10$, (f) $g=3-2-10$, (g) $g=0004$

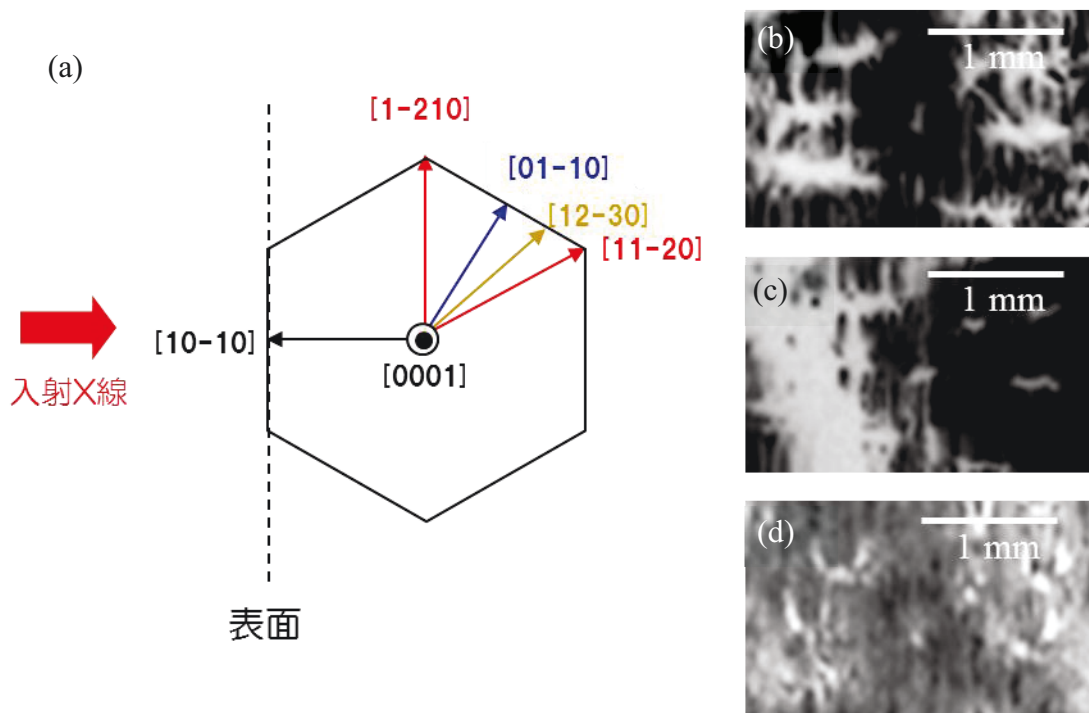


図 3-10 放射光を用いた透過 X 線トポグラフィ像（表面入射）
 (a) 試料表面と回折ベクトル g の関係，
 (b) $g=01-10$ ，(c) $g=12-30$ ，(d) $g=11-20$

そこで次に、(0001)面と垂直を成す(1-210)面に存在する $g=50-55$ の回折ベクトルを用い回折像の取得を行った。 $g=1-210$ で観察される[1-210]方向に走る転位線が、もし[1-210]方向と平行なバーガーズベクトルを持つならば、(1-210)面内に存在する回折ベクトルで転位線が消失するはずである。

図 3-11(a)~(c)に、同じ視野で得られた、 $g=1-210$ と $g=0004$ 、 $g=50-55$ の回折像を示す。 図中に示した白色の破線はウエハエッジである。 これらの図からわかるように、 $g=1-210$ で観察された[1-210]方向に走る転位線のコントラストが、 $g=0004$ と $g=50-55$ の両方の回折像で消失する様子が確認できる。 本結果より、1-210 方向に走る転位線のバーガーズベクトルは[1-210]方向と平行であることが証明された。

なお、今回[1-210]方向に b を持つ転位線の他にも、特徴的な転位のコントラストが確認されている。 特に、図 3-9 (d), (f)の黄色の丸で示した位置では、強いコントラストを示す転位線の存在が確認できる。 このコントラストは $g=0004$ の回折像では消失していることから、(0001)面内に b を持つ転位線であると考えら

れる．この転位に関しては今回の一連の実験では***b***を決定することはできなかったが， $\mathbf{g}=2\text{-}310$ ， $\mathbf{g}=3\text{-}2\text{-}10$ で最も強いコントラストを示すことを考えると， $\mathbf{b}=1/6\langle 3\text{-}2\text{-}10 \rangle$ のステアロッド転位を観察している可能性がある．X線トポグラフィの位置分解能の限界から黄色の丸で囲んだ転位線は1つに見えるが， $\mathbf{b}=[2\text{-}310]$ ， $\mathbf{b}=[3\text{-}2\text{-}10]$ の2つの転位線の情報が含まれている可能性がある．

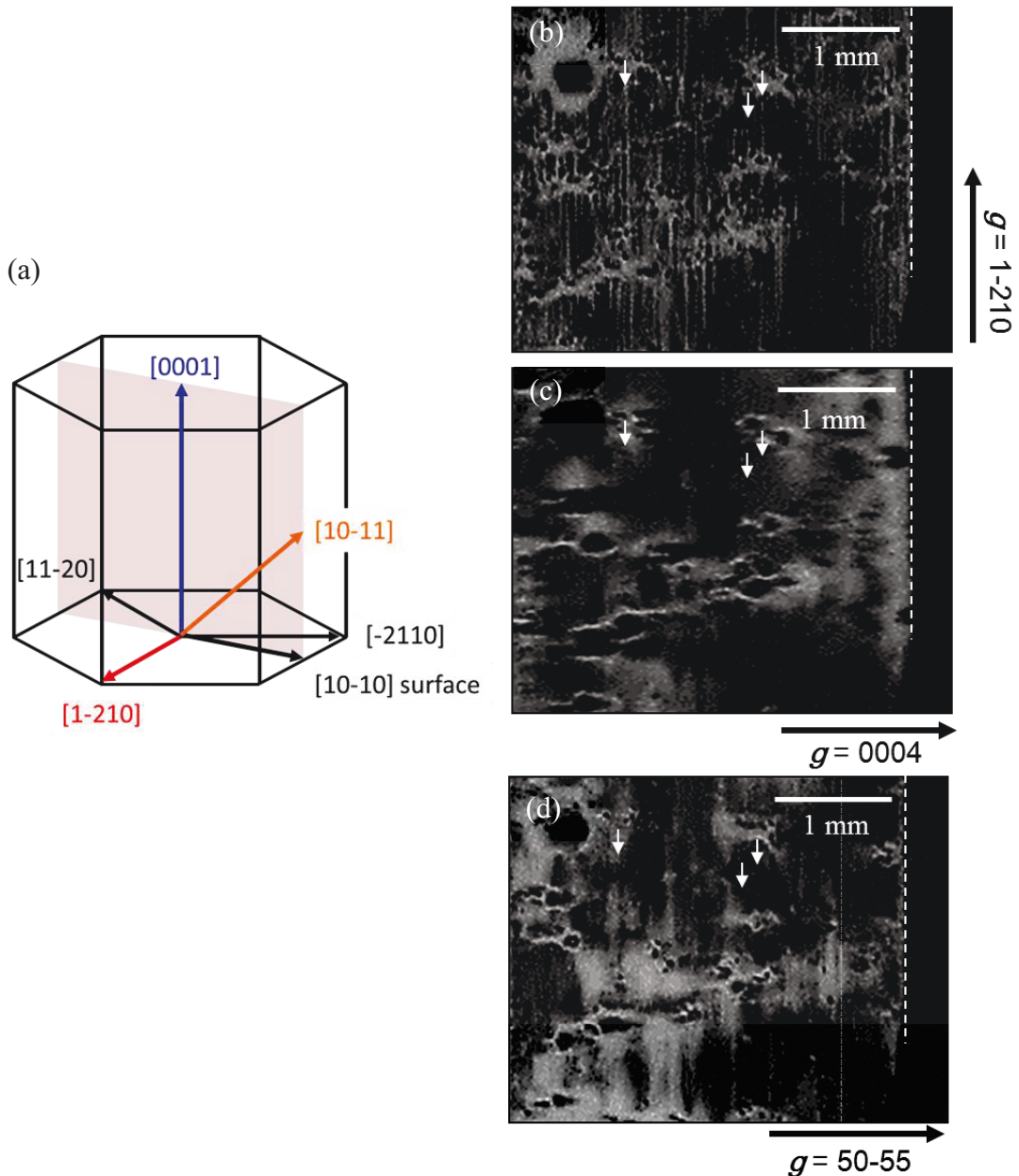


図 3-11 放射光を用いた透過 X 線トポグラフィ像

(a) 試料表面ベクトルと回折ベクトル \mathbf{g} の関係，

(b) $\mathbf{g}=1\text{-}210$ ，(c) $\mathbf{g}=0004$ ，(d) $\mathbf{g}=50\text{-}55$

3.2.3 考察

準備した(10-10)面 GaN 試料において, [1-210]方向に平行なバーガーズベクトルを持ち, [1-210]方向に走る複数の転位線を確認した. GaN 結晶に存在する[1-210]方向の**b**を持つ転位は, $\mathbf{b}=1/3\langle 1-210 \rangle$ の *a*タイプ型の完全転位である. また, 本転位は**b**と同じ方向に走っていることから, $\mathbf{b}=1/3[1-210]$ のらせん転位と結論付けることができる.

図 3-8 の矢印の位置では, 今回確認した $\mathbf{b}=1/3[12-10]$ のらせん転位が曲がっている様子を確認することができた. 1本の転位線ではいずれの場所においても**b**は同じという性質にも関わらず, この転位の曲がり部では $\mathbf{g}=0004$ と $\mathbf{g}=50-55$ の回折像において, 完全にはコントラストが消失していないことに気付く.

本現象は, らせん転位の交差すべり現象を考えることで解釈を与えることができる. らせん転位は交差すべり現象によって, すべり面上で転位線の走る方向を変えることができる. 図 3-12 に GaN 結晶に存在する転位線とすべり面の関係を示す. 今回確認した $\mathbf{b}=1/3[12-10]$ の転位線に対しては, (0001)の他に, {1-101}, {1-102}もすべり面として働くことができる. 図 3-13 には今回確認した $\mathbf{b}=1/3[12-10]$ のらせん転位とすべり面の関係を示した.

図 3-8 の矢印で示した転位の曲がり部では, (10-11), (1011), (10-12), (1012)面のいずれかをすべり面とした $\mathbf{b}=1/3[1-210]$ の転位線が存在していると考えられる. しかし, 前述してきたバーガーズベクトルの消滅則 $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ を考えると, らせん転位がいずれのすべり面に存在したとしても**b**は変わらないため, 転位線は消失するはずである.

しかし, 厳密にはトポグラフィ像において転位線が消失するためには, 転位の歪みベクトル **R** と垂直となる必要がある. 転位線によって発生する歪みベクトル **R** は以下の式のように一般化して表すことができる.

$$\mathbf{R} = \frac{\mathbf{b}\theta}{2\pi} + \frac{\mathbf{b}_e}{2\pi} \cdot \frac{\sin 2\theta}{4(1-\nu)} + \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{n}}{2\pi} \left\{ \frac{1-2\nu}{2(1-\nu)} \ln|r| + \frac{\cos 2\theta}{4(1-\nu)} \right\} \quad (3-1)$$

\mathbf{b}_e は刃状成分のバーガーズベクトルを, **n**は転位線の進行方向を表す単位ベクトルである. すなわち, X線トポグラフィ像で転位線が完全に消失するためには, 回折ベクトル \mathbf{g} に対してバーガーズベクトル**b**だけでなく, 転位線の進行方向を表すベクトル**n**とバーガーズベクトル**b**の外積である $\mathbf{b} \times \mathbf{n}$ も垂直を成さなくてはならない.⁵⁷⁾

図 3-14 に今回確認した転位線のバーガーズベクトル $\mathbf{b}=1/3[1-210]$ に対し, 3つの許されるすべり面に存在する時の**b**と**n**, $\mathbf{b} \times \mathbf{n}$ の関係を示した. 各すべり面での転位の曲がり部では, 転位線が進行方向を変えることで純粋ならせん転位で

はなく刃状成分を持つこととなり、 \mathbf{b} と \mathbf{n} が角度を持つことで $\mathbf{b} \times \mathbf{n}$ ベクトルをとることができる。

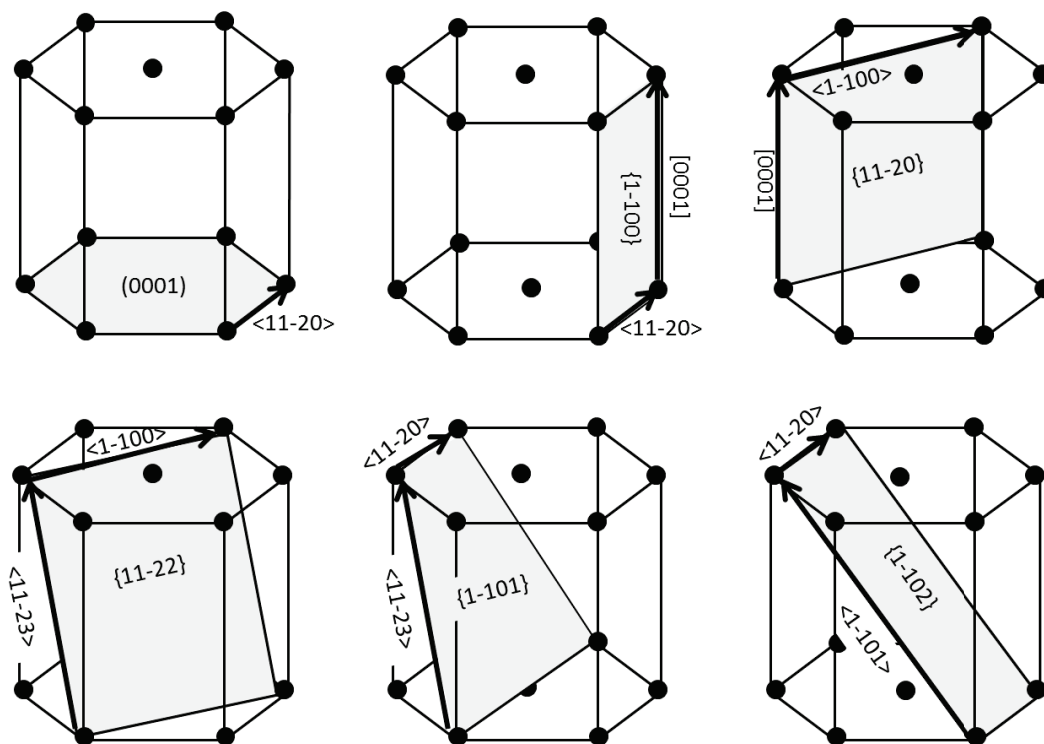


図 3-12 GaN 結晶の転位とすべり面⁵⁸⁾

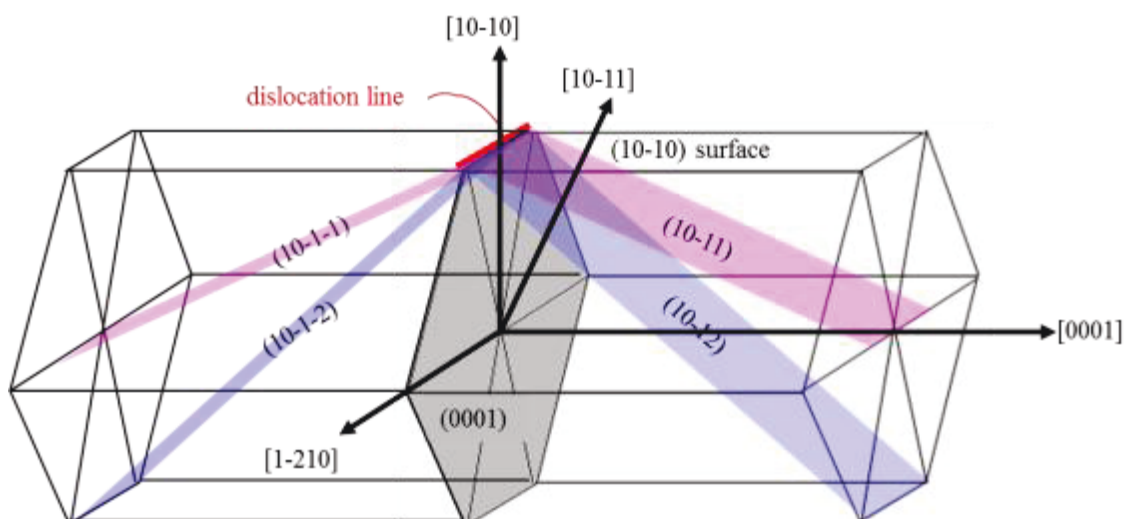


図 3-13 (10-10)面 GaN 結晶における
 $\mathbf{b} = 1/3 \langle 1-210 \rangle$ らせん転位とすべり面

そこで、転位の曲がり部に対する $\mathbf{b} \times \mathbf{n}$ ベクトルの消滅則 $\mathbf{g} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{n})$ を考察する。例として、 $\mathbf{g}=0004$ の回折ベクトルで回折像を取得する場合を考える。 $\mathbf{g}=0004$ に対して、転位の曲がり部に存在する $\mathbf{b}=1/3[1-210]$ の転位線が(0001)面に存在するならば、 \mathbf{g} と $\mathbf{b} \times \mathbf{n}$ は同じ方向となるため転位線のコントラストが残ることとなる。また、 $\mathbf{b}=1/3[1-210]$ の転位線が(10-11)、(1011)、(10-12)、(1012)面にある場合にも \mathbf{g} と $\mathbf{b} \times \mathbf{n}$ が角度を持つことから、 $\mathbf{g} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{n})$ はゼロにならず転位線のコントラストが残る。すなわち、(0001)、(10-11)、(1011)、(10-12)、(1012)のいずれのすべり面に存在する場合も、刃状成分を持つ $\mathbf{b}=1/3[1-210]$ の転位線は、 $\mathbf{g}=0004$ の回折ベクトルに対して $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ を満たすにも関わらず、 $\mathbf{g} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{n}) = 0$ を満たさないために、回折像で転位線のコントラストが消失しないということになる。 $\mathbf{g}=50-55$ の場合も同様の理由から、いずれのすべり面に存在する場合も刃状成分を持つ転位の曲がり部では転位線のコントラストが消失しない。

以上より、図 3-8 の回折像で転位線が完全に消失しない転位の曲がり部においては、(0001)面をすべり面として $[1-210]$ 方向に走っていたらせん転位が、交差すべり現象によってすべり面を(10-12)もしくは(10-11)面に変更し、すべり方向を変えている可能性が高いと推測できる。

交差すべり現象はらせん転位のみに許される現象であることを考えると、上記の考察は今回確認した $[1-210]$ 方向に走る転位線が $\mathbf{b}=1/3[1-210]$ のらせん転位であることを裏付けることができる。

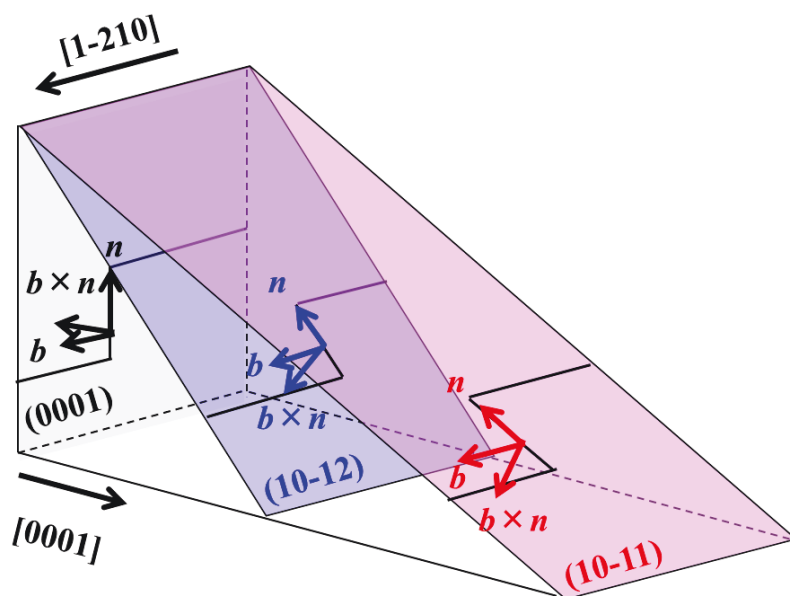


図 3-14 $\mathbf{b}=1/3[1-210]$ 転位の各すべり面での各種ベクトルの関係

3.3 放射光マイクロビーム X 線回折による格子欠陥の評価

3.3.1 光学系

放射光マイクロビームによる X 線回折評価は，SPring-8 BL24XU 兵庫県 ID ビームラインで実施した．⁵⁹⁾光学系を図 3-15 に示す．8 の字アンジュレーターから得られた放射光は，Si(111)二結晶分光器によって 15 keV に単色化された後，4 象限スリットによって整形される．その後，(+,-,-,+)配置の 2 つの Si(111)チャンネルカット結晶を用い，4 回の 333 対称反射を行うことで波長分散と角度発散を抑え，高平行度 X 線ビームを形成する．さらに，湾曲円筒ミラーによって集光されることにより，試料表面でマイクロビームが形成される．本構成で得られた試料位置での X 線ビームサイズは鉛直方向が $0.84 \mu\text{m}$ ，水平方向が $1.35 \mu\text{m}$ であった．実際に確認した試料位置での角度発散角は 5.75 arcsec である．試料から回折してきた X 線は 4 象限スリットを通り，シンチレーションカウンターによって検出される．検出器の前にアナライザ結晶を設置することで，検出器の回転角を高分解能化した逆格子マップ測定を実施することができる．

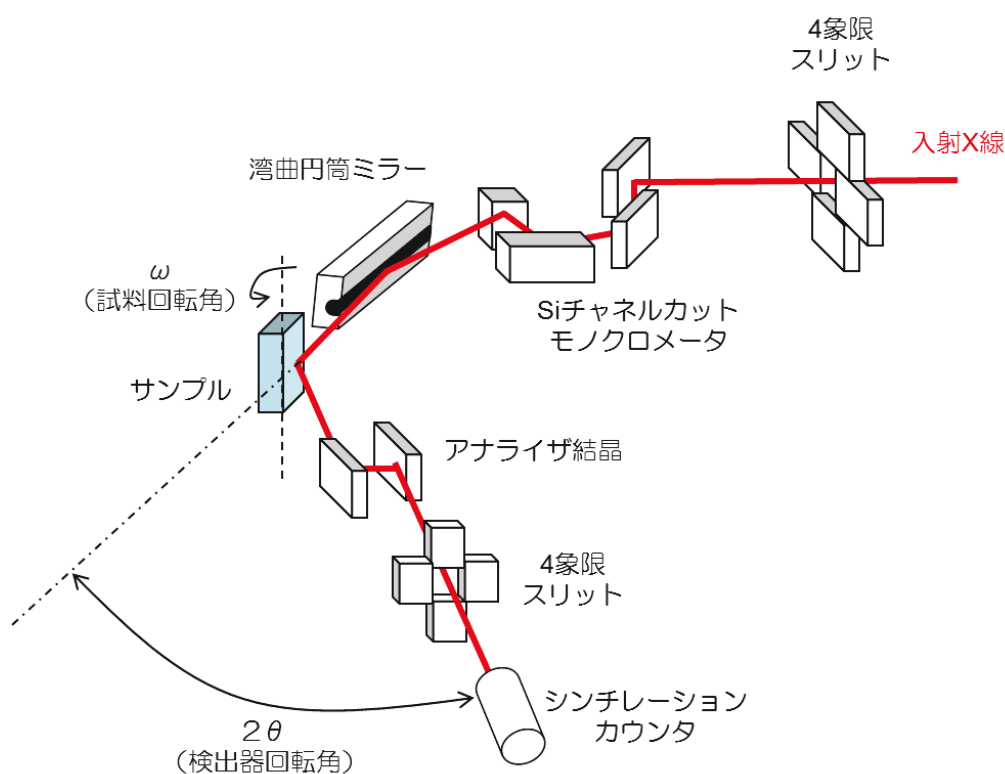


図 3-15 マイクロビーム X 線回折の光学系 (BL24 XU)

3.3.2 ロッキングカーブの評価

GaN 結晶のエピタキシャル成長過程では、転位の発生や転位の曲がり、すべりによって局所的な格子面の傾斜が生じることがこれまでに報告されている。^{60, 61)}そこで、現在の結晶においても転位の存在やその挙動によって局所での格子面の傾斜が発生しているかどうかを調査するため、マイクロビームを用いた X 線回折評価を実施した。

X 線トポグラフィを実施した同じ試料に対し、X 線を 0001 方向と平行な方向から入射した時の 30-30 対称ブラッグ反射のロッキングカーブ曲線を評価した。現在の光学系での試料に対する X 線の進入長は約 10 μm である。[0001]方向に向かってロッキングカーブの分布を評価した結果が図 3-16 である。図の横軸は試料の c 軸方向に対する距離、縦軸は試料ステージの回転角である。本試料では 30-30 対称ブラッグ反射のロッキングカーブのピークトップの値が、[0001]方向に向かって周期的に変動していることが確認できた。その変動周期は 100 μm ~200 μm 程度であり、測定した領域内でピークトップの値は最大約 0.002°異なっていた。

なお、実験室光源用い、X 線を[0001]と平行な方向から入射した 10-10 対称ブラッグ反射で評価したロッキングカーブ (図 3-1) ではビームサイズの限界も影響し、このような現象を捉えることはできていない。

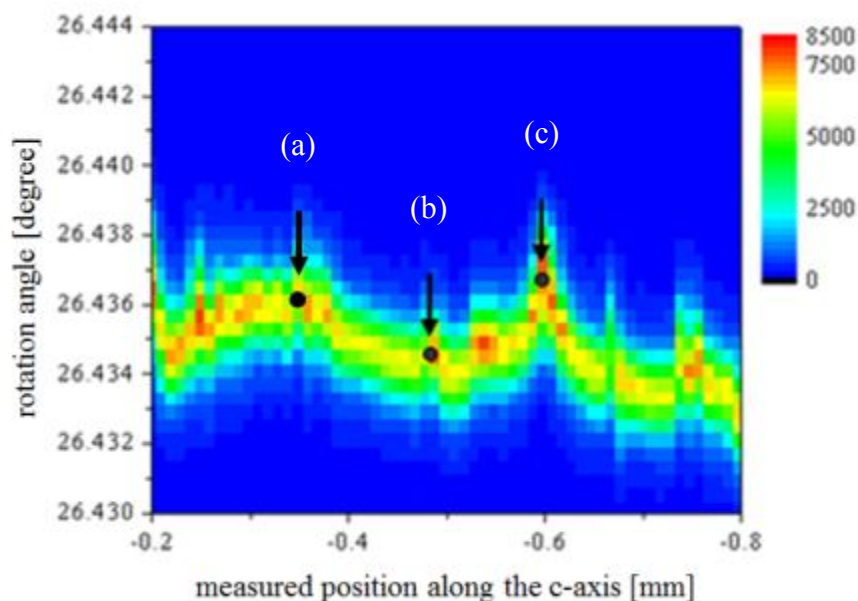


図 3-16 30-30 回折ロッキングカーブのピーク位置の 0001 方向に対する分布

3.3.3 逆格子マッピングの評価

X線を[0001]方向と平行に入射した時の30-30対称ブラッグ反射の逆格子マップを図3-17に示す。逆格子マップ測定は、前項でのロックンクカーブ測定の光学系に対し、検出器前にアナライザ結晶を挿入して実施した。図の横軸は試料ステージの回転角、縦軸は検出角である。

図3-16に矢印で示した(a)~(c)のそれぞれの位置で測定した図3-17(a)~(c)の逆格子マップでは、 2θ の値はほぼ同じであることが分かった。

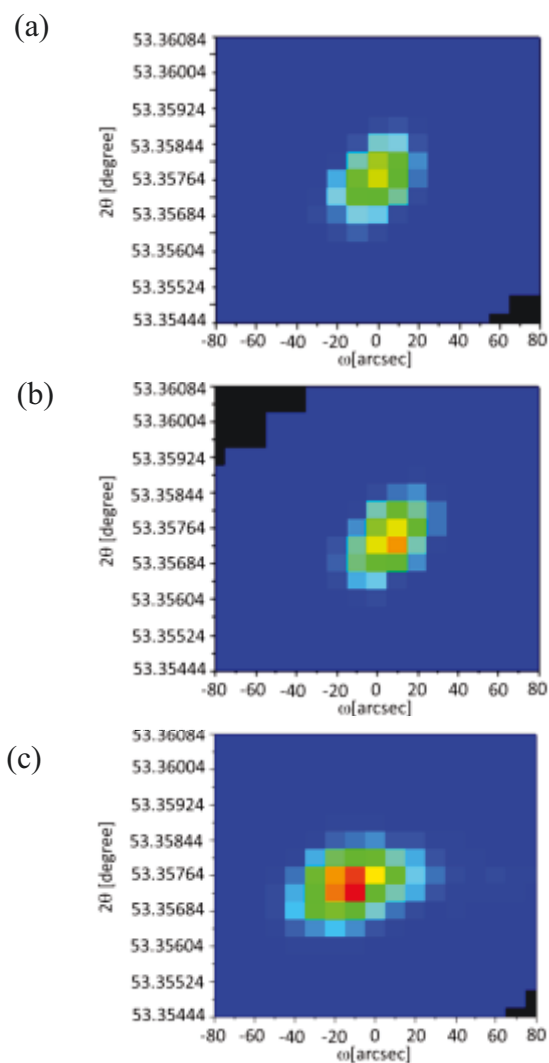


図3-17 30-30対称ブラッグ反射の逆格子マッピング
※(a)~(c)は図3-16の矢印で示した位置と対応

3.3.4 考察

今回の試料では、30-30 対称ブラッグ反射のロックンクカーブのピークトップ値が[0001]方向に周期的に変動する様子が確認できた。ロックンクカーブ測定におけるピークトップ値の変化は、格子面の傾斜角、もしくは格子定数の変化のいずれか、あるいは両方によるものである。そこで、同じ 30-30 対称ブラッグ反射を用いて逆格子マップ評価を行った結果、ロックンクカーブのピークトップの値が異なる場所でも 2θ の値はほぼ同じであることが分かった。 2θ の値は格子定数の値を反映することから、30-30 対称ブラッグ反射の[0001]方向の周期的なロックンクカーブのピークトップ値の変化は、格子面の傾斜によるものと結論付けることができる。

今回準備した試料では、局所的に(10-10)面が[0001]方向に傾いていることが分かった。またその局所的な(10-10)面の傾斜は、[0001]方向に対して約 100 μm ~ 200 μm の周期で変動していた。この格子面の傾斜の変動周期は、前節のトポグラフィ測定において確認された[1-210]方向に走る $b=1/3[1-210]$ のらせん転位が[0001]方向に対して出現する間隔と同程度である。

図 3-18 に、放射光マイクロビーム X 線回折と X 線トポグラフィの実験配置を比較した。今回の放射光マイクロビーム X 線回折の実験条件では、試料の表面の情報しか得られていないため、X 線トポグラフィで検出した転位の近傍を直接的に評価できていない可能性がある。しかし、成長初期で発生した転位やその挙動に伴い発生した格子面の傾斜状態が、そのまま結晶成長過程で膜厚方向に伝播することで、結晶表面でもその影響を評価できていると考えている (図 3-19)。

異種基板上の GaN 結晶成長では、界面から発生するミスフィット転位の成長方向への伝播を防ぐため、転位挙動を制御することが重要である。結晶成長過程での転位のふるまいは、時に格子面の傾斜を伴うことが知られている。今回の試料では $b=1/3[1-210]$ のらせん転位の発生により、局所的な(10-10)面の傾斜が発生している可能性がある。

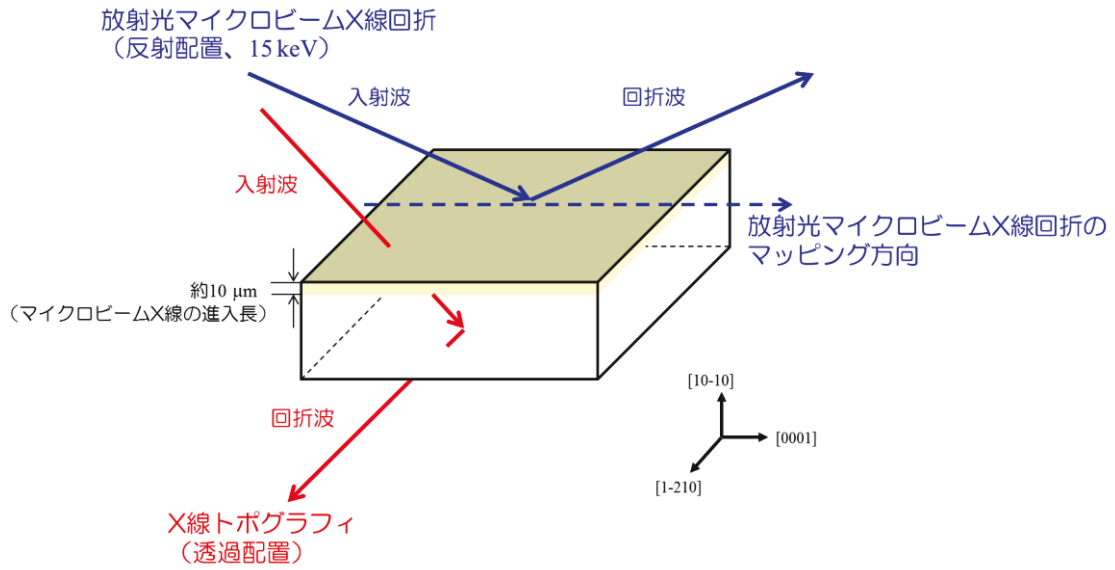


図 3-18 マイクロビーム X 線回折と X 線トポグラフィの実験配置の比較

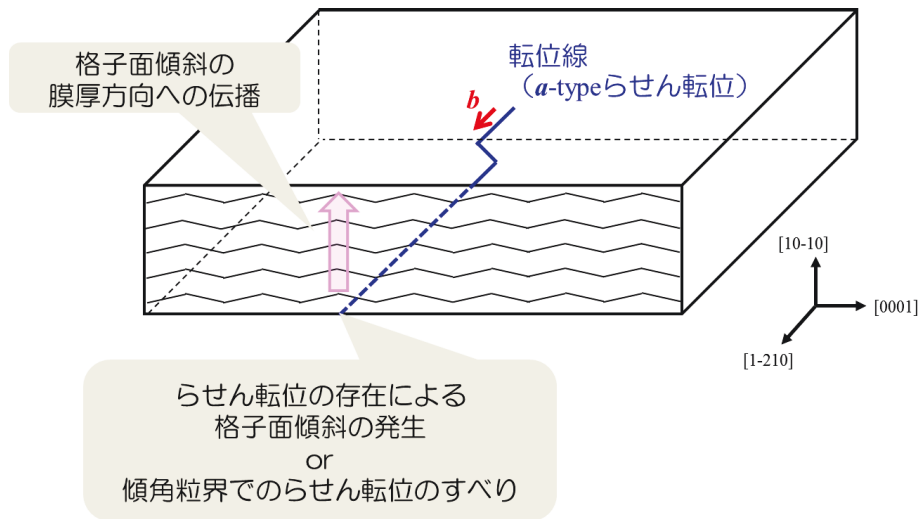


図 3-19 格子面傾斜の表面方向への伝播のイメージ

第4章 結論

X線トポグラフィは、非破壊かつ結晶全体の広域にわたる転位挙動を評価することが可能であることから、これまでSi等の結晶に対して結晶成長過程での転位挙動の評価に非常に有力なツールとなってきた。しかし、X線トポグラフィはその測定原理上、 10^4 cm^{-2} 以下の転位密度の高品質な結晶に対してしか適用することができない。よって、GaN結晶中の転位密度が高かったこれまでは、破壊分析かつ局所分析ではあるが、TEMを用いた電子線回折による転位挙動の評価が結晶成長技術を支えてきた。

現在、結晶成長技術の向上に伴ってGaN結晶はX線トポグラフィが可能な転位密度まで高品質化してきている。このような低転位密度の結晶においては、TEM分析では、転位の場所を狙ったサンプリングの難易度が非常に高くなってしまう。また、Si等とは異なりGaNはX線吸収係数が高く、市販ウエハレベルでの膜厚に対しては実験室光源でのX線の透過が難しく、X線トポグラフィ評価も困難である。

そこで本研究では、高品質GaN結晶に対してX線トポグラフィによる転位挙動の評価を検討した。実験室光源を用いた場合、約 $300 \mu\text{m}$ の膜厚を持つ試料では、吸収係数とその膜厚から算出される μt の値から、異常透過を用いた透過X線トポグラフィによって転位線を確認することができた。しかし、異常透過を用いたトポグラフィ測定では、非対称反射を用いた転位線のコントラストの検出が難しくなるため、評価できる回折ベクトルに制約があり、転位線のバーガーズベクトルを決定するには至らなかった。

そこで同結晶に対し、高いエネルギーのX線を利用可能な放射光を用い、消衰効果を利用した透過X線トポグラフィを実施した。消衰効果を利用することで、非対称反射に対しても鮮明なトポグラフィ像を得ることに成功し、複数の回折ベクトルでの透過回折像が得られたことで転位線のバーガーズベクトルの解析が可能となった。その結果、今回準備したGaN結晶中には $\mathbf{b}=1/3[1-210]$ のらせん転位が存在することを、X線トポグラフィを用いて初めて証明することができた。また同結晶に対し、マイクロビームX線回折による局所での格子歪み、格子面傾斜の評価を実施した。その結果、結晶中では $\mathbf{b}=1/3[1-210]$ のらせん転位の存在により、 $[0001]$ 方向に対し局所的に $(10-10)$ 面が傾斜している可能性も分かった。

本研究により、高品質なGaN結晶に対し、放射光を用いたX線トポグラフィによる転位挙動評価と、放射光マイクロビームを用いた局所的な格子面傾斜や格子歪み評価が強力なツールとなることが明らかとした。

謝辞

本研究におきましては、兵庫県立大学大学院物質理学研究科教授籠島靖先生、准教授津坂佳幸先生に多くのご指導とご鞭撻を頂戴致しましたことに心より感謝申し上げます。また、兵庫県立大学大学院物質理学研究科教授小林寿夫先生、教授田中義人先生、大阪大学基礎工学研究科教授酒井朗先生には、本論文の内容について多くの有益な御助言と御教示を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

なお、本研究は SPring-8 実験課題 (Proposal Number : 2012A3258, 2012B3371, 2012B3258) によって実施したものであり、兵庫県ビームラインでの実験では、兵庫県立大学産学連携・研究推進機構放射光ナノテクセンター顧問兼兵庫県立大学名誉教授松井純爾先生に多くのご助言を賜りました。特に、松井先生には SPring-8 での実験から論文投稿等の様々な場面で、多くのご指導を賜りました。貴重な時間を一緒に過ごさせて頂きまして、本当にありがとうございました。また、兵庫県立大学産学連携・研究推進機構放射光ナノテクセンターでは副センター長の横山和司博士をはじめ、竹田晋吾博士、野瀬惣市様に実験に関するたくさんのアドバイス、ご協力を頂戴致しました。特に、竹田博士には、動力学的回折理論を用いた理論計算をご協力頂きました。兵庫県立大学大学院物質理学研究科卒業生の下田麻由さん、澤田沙希さん、現博士前期課程 2 回生の福田修平さんにも実験の場面で多くのご協力を頂きました。皆様にここで改めて深く感謝申し上げます。

パナソニック株式会社では、柴田聡博士は社内での研究活動から博士後期課程への進学まで、様々な場面でご指導とご支援くださり、私の研究者としての道を切り開いてくださいました。松永利之博士、大塚俊宏主任技師、劉斐主任技師、柴田保様には X 線回折や X 線トポグラフィに関して多くのアドバイスを頂きました。細川鉄平主任技師には CL を始めとし、分光学を中心とした半導体物性の研究に関して、入社当初から多くのご指導頂きました。東北大学多元物質科学研究所教授秩父重英先生、東京理科大学基礎工学部電子応用工学科助教藤川紗千恵先生と出会いが、私に窒化物結晶の研究に携わるきっかけを与えてくださいました。この場を借りまして、改めて皆様に深く御礼を申し上げます。また、奈良女子大学博士前期課程での研究においてご指導を賜り、研究を志す私を卒業後も応援して下さった鈴木俊治先生にここで厚く感謝申し上げます。

最後になりましたが、社会人と博士後期課程進学の両立という選択を許してください、ずっと支えてくれた主人と義父母、父母、亡き祖父母に心から感謝します。

2015 年 2 月 25 日 平岩 美央里

参考文献

- 1) D. Ueda, T. Fukuda, S. Nagai, H. Sakai, T. Morita, N. Negoro, T. Ueda, and T. Tanaka, "Present and Future of GaN Power Devices", Proceedings of the CIPS 8th International Conference on Integrated Power Electronics Systems, pp. 519, Nuremberg, Germany (2014).
- 2) H. P. Maruska and J. J. Tietjen, Appl. Phys. Lett. **15**, pp. 327, (1969).
- 3) J. R. Ketchum and J. W. Kolis, J. Cryst Growth **222**, pp. 431 (2001).
- 4) H. Yamane, M. Shimada, S. J. Clarke, and F. J. DiSalvo, Chemist. Mater. **9**, pp. 413 (1997).
- 5) M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, and Y. Mori, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 05FA06 (2014).
- 6) 桑野 範之, 沖 憲典, 「GaN系ヘテロ構造の断面観察」応用物理 **66**, pp. 695, (1997).
- 7) A. Sakai, H. Sunakawa, A. Kimura, and A. Usui, J. Electron Microscopy **49**, pp. 323 (2000).
- 8) A. Sakai, H. Sunakawa, and A. Usui, Appl. Phys. Lett. **71**, pp. 2259 (1997).
- 9) 高良 和武, 菊田 惺志, 「X線トポグラフィについての解説の例」, 応用物理 **36**, pp. 88 (1967).
- 10) A. R. Lang, Acta Met. **5**, pp. 358, (1957).
- 11) 高橋 清 監修, ワイドギャップ半導体デバイス, 森北出版 (2006) .
- 12) J. C. Phillips, Bonds and Bonds in Semiconductor, Academic Press (1973).
- 13) B. A. Haskell, T. J. Baker, M. B. McLaulin, F. Wu, P. T. Fini, S. P. DenBaars, J. S. Speck, and S. Nakamura, Appl. Phys. Lett. **86**, 111917 (2005).
- 14) 中嶋 一雄 責任編集, シリーズ 結晶成長のダイナミクス 4巻 エピタキシャル成長のフロンティア, 共立出版株式会社 (2002).
- 15) 草野 修治, 「窒化物半導体の高分解能 X線回折測定で分かる結晶欠陥の評価」, 第131回結晶工学分科会研究会 結晶欠陥の評価でみえる窒化物半導体の進展, 予稿集 (2009).
- 16) 中嶋 一雄 責任編集, シリーズ 結晶成長のダイナミクス 3巻 エピタキシャル成長のメカニズム, 共立出版株式会社 (2002).
- 17) H. Amano, N. Sawai, I. Akasaki, and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. **48**, pp. 353 (1986).
- 18) I. Akasaki, K. Hiramatsu, H. Amano, N. Koide, and N. Sawaki, J. Cryst. Growth **98**, pp. 209 (1989).
- 19) K. Hiramatsu, S. Itoh, H. Amano, I. Akasaki, N. Kuwano, T. Shiraishi, and K. Oki, J. Cryst. Growth **115**, pp. 628 (1991).

- 20) 天野 浩, 赤崎 勇, 「サファイア基板上 III 族窒化物半導体成長における低温堆積層の効果と機構」, 応用物理 **68**, pp. 774 (1999).
- 21) I. Akasaki, J. Cryst. Growth **221**, pp. 231 (2000).
- 22) T. Nishinaga, and T. Takano, and S. Zhang, Jpn. J. appl. Phys. **27**, pp. 964 (1988).
- 23) A. Usui, H. Sunakawa, A. Sakai, and A. A. Yamagushi, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, L899 (1997).
- 24) K. Hiramatsu, K. Nishiyama, M. Onishi, H. Mizutani, M. Narukawa, A. Motogaito. H. Miyake, Y. Iyechika, and T. Maeda, J. Cryst. Growth **221**, pp. 316 (2000).
- 25) 上殿 明良ら, 「陽電子消滅による窒化物半導体の点欠陥の評価」, 日本結晶成長学会誌 **36**, pp. 155, (2009).
- 26) M. A. Moram, C. F. Johnston, J. L. Hollander, M. J. Kappers, and C. J. Humphreys, J. Appl. Phys. **105**, 113501 (2009).
- 27) A. Usui, J. Solid State Sci. Technol. **2**, N3045 (2013).
- 28) 碓井 彰, 「パワーデバイス用 GaN 基板の開発」, 第 135 回結晶工学分科会研究会 ワイドギャップ半導体パワーデバイス ～結晶成長と評価の最前線～, 予稿集 (2011).
- 29) K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu, and N. Matsumoto, J. Cryst. Growth **305**, pp. 377 (2007).
- 30) 元木 健作, 「窒化物半導体の展開 —結晶基板とデバイス—」, SEI テクニカルレビュー **181**, pp. 40 (2012).
- 31) Y. Oshima, T. Eri, M. Shibata, H. Sunakawa, K. Kobayashi, T. Ichihashi, and A. Usui, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L1 (2003).
- 32) T. Hashimoto, K. Fujito, M. Saito, J. S. Speck, and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **44**, L1570 (2005).
- 33) D. Tomoda, Y. Kagamitani, Q. Bao, K. Hazu, H. Sawayama, S. F. Chichibu, C. Yokoyama, T. Hukuda, and T. Ishiguro, J. Cryst. Growth **353**, pp. 59 (2012).
- 34) 前田 康二, 竹内 伸 著, 結晶欠陥の物理, 裳華房 (2011).
- 35) 鈴木 秀次, 転位論入門, 株式会社アグネ (1967).
- 36) 日本金属学会 編集, 新版 転位論 —その金属学への応用—, 丸善 (1971).
- 37) E. Orowan, Z. Physik **89**, pp. 605, 614, 634 (1934)
- 38) G. I. Taylor, Proc. Roy. Soc. A**145**, pp. 362 (1934)
- 39) M. Polanyi, Z. Physik **89**, pp.660, 614, 634 (1934)
- 40) 阪本 甲子郎, 「講義・計測制御技術者のための基礎工学シリーズ・材料 2 金属とその性質 (1)」, 計測と制御 第**9**巻, pp. 683, (1970).
- 41) W. T. Read, Dislocations in Crystals, McGraw-Hill Book Co. (1953).
- 42) 仁田 勇 監修, X線結晶学 (下), 丸善 (1959).

- 43) 菊田 惺志 著, X線散乱と放射光科学 基礎編, 東京大学出版会 (2011).
- 44) 松井 純爾, 「半導体結晶中の微小ひずみの X線トポグラフィによる評価」, 結晶工学ハンドブック普及版 pp. 155, 朝倉書店 (2008).
- 45) 川戸 清爾, 「放射光 X線トポグラフィの進展」 日本結晶学会誌 **54**, pp. 2 (2012).
- 46) A. Authier, Dynamical Theory of X-ray Diffraction, Oxford Univ. Press, chap. 17 (2001).
- 47) A. R. Lang, International tables of crystallography, vol. C, Kluwer Academic, pp. 113 (1999).
- 48) 清水 東, 石田 哲朗, X線トポグラフィによる Si および GaAs の転位の観察, 山梨大学工学部研究報告 第 **20** 号, pp. 147 (1969).
- 49) 高良和武, 「Borrmann 効果とその後の発展」, 日本物理学会誌 **13**, pp. 762
- 50) G. Borrmann, Phys. Z **42**, pp. 157 (1940).
- 51) 上坪 宏道, 太田 俊明 著, 岩波講座 物理の世界 ものを見るとらえる 6 シンクロトロン放射光, 岩波書店 (2005).
- 52) 'Synchrotron Radiation' Science & Technology in Japan 9-24 (1990).
- 53) 松井 純爾, 籠島 靖, 津坂佳幸, 木村滋 「X線マイクロビームを用いた局所領域微量歪みの検出」, 応用物理 **72**, pp. 557 (2003).
- 54) 竹田 晋吾, 「放射光利用 X線マイクロビーム光学系の構築および半導体結晶の極小局所歪み評価に関する研究」, 姫路工業大学 博士論文 (2003).
- 55) P. Kirkpatrick and A. V. Baez, J. Opt. Soc. Am. **38**, pp. 766 (1948).
- 56) A. V. Baez, J. Opt. Soc. Am., **51**, pp. 405 (1961).
- 57) 米永 一郎, 角野 浩二, 「格子欠陥」, 結晶評価技術ハンドブック 普及版 pp. 1009, 朝倉書店 (2008).
- 58) S. Srinivasan, L. Geng, R. Liu, F. A. Ponce, Y. Narukawa, and S. Tanaka, Appl. Phys Lett. **83**, pp. 22 (2003).
- 59) Y. Tsusaka, K. Yokoyama, K. Takai, S. Takeda, Y. Kagoshima, and J. Matsui, Nucl. Instrum. & Methods. A **467-468**, pp. 670 (2001).
- 60) A. Sakai, H. Sunakawa and A. Usui, Appl. Phys. Lett. **73**, pp. 481, (1998)
- 61) T. Hanada, T. Shimada, S.-Y. Ji, K. Hobo, Y. Liu, and T. Mastuoka, Phys. Status Solidi C **8**, pp. 444 (2011).
- A-1) 田淵 雅夫, 「回折結晶学の基礎」, 応用物理学会結晶工学分科会 結晶工学スクールテキスト第 10 版 (2010).
- B-1) 藤崎芳久, 「結晶の格子と電子状態」, 応用物理学会結晶工学分科会 結晶工学スクールテキスト第 10 版 (2010).

付録

A 結晶による X 線の回折 ^{A-1)}

A-1 逆格子空間と波数ベクトル

逆格子空間では，回折現象において重要な結晶の周期性と波の周期性の関係を，同じ空間上の点もしくはベクトルとして表現でき，視覚的に両者の関係を示すことができる。

実空間において，ある基本並進ベクトル \mathbf{a} ， \mathbf{b} ， \mathbf{c} ，を持つ結晶を考えると，逆格子空間の基本並進ベクトルは以下のように記述できる。

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}, \quad \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad (\text{A-1})$$

実空間の結晶格子と同様に，このような 3 つのベクトルを適当に整数倍したものの和

$$\mathbf{G} = n_1 \mathbf{a}^* + n_2 \mathbf{b}^* + n_3 \mathbf{c}^* \quad (n_1, n_2, n_3 \text{ は整数}) \quad (\text{A-2})$$

で表される点を逆格子点，その全体の集合を逆格子と呼ぶ。 \mathbf{G} は逆格子ベクトルと呼ばれる。面指数 (hkl) で表される面は，逆格子空間中に 1 つの点 $(h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*)$ で表現される。

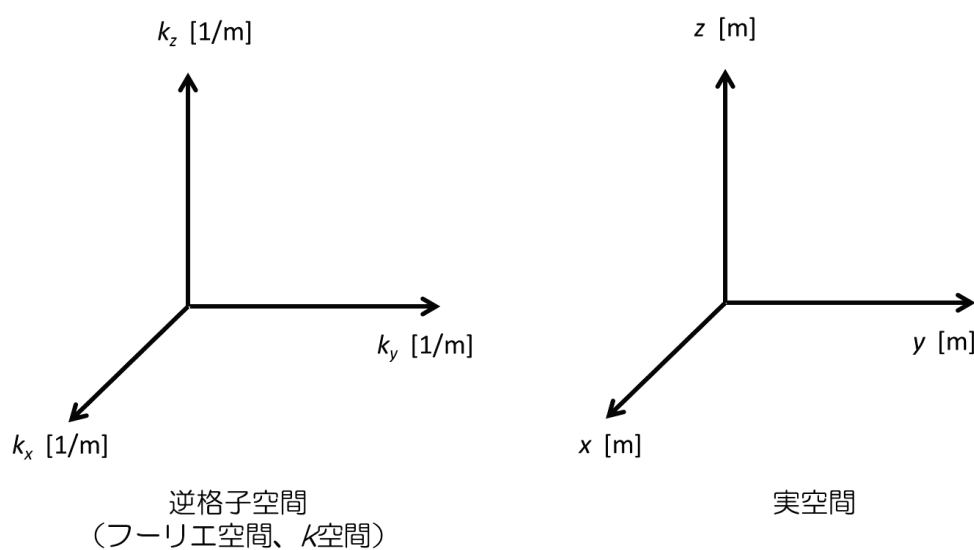


図 A-1 逆格子空間と実空間

波数は、ある正弦波の波長を λ とした時の $k = 2\pi/\lambda$ で与えられ、波長 2π の中に波が何周期分入るかを表した数と考えられる。3次元空間の中で波を考える場合には、大きさが $k = 2\pi/\lambda$ で、方向が波の進行方向になっているベクトル $\mathbf{k} = (k_x + k_y + k_z)$ を考え、波数ベクトルと呼ぶ。波数ベクトル \mathbf{k} の成分 k_x, k_y, k_z は、長さの逆数の次元を持っているので、逆格子空間上に重ねて描くことができる。

\mathbf{G} は逆格子ベクトルと呼ばれる逆格子点を結ぶベクトルであることに對し、波数ベクトル \mathbf{k} は逆格子空間の任意のベクトルである。

A-2 フーリエ変換, フーリエ級数展開

任意の関数を色々な波長を持った波の足し合わせで構成されていると考え、1つの関数の中にある波長の成分がどれだけ入っているかを示すのがフーリエ変換である。

空間座標 x の関数 $f(x)$ のフーリエ変換は以下のように表される。

$$F(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(-ikx) dx \quad (A-3)$$

フーリエ変換の意味は以下に示す逆変換を書くと、より理解しやすい。

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) \exp(ikx) dk \quad (A-4)$$

(4)式の逆変換の式では、関数 $f(x)$ を多数の波 $\exp(ikx)$ の足し合わせで再現している。その際 $F(k)$ は、 $f(x)$ を再現するのに必要な各波 $\exp(ikx)$ の割合を示す係数となり、フーリエ変換ではこの $F(k)$ を求めることとなる。 $f(x)$ のフーリエ変換 $F(k)$ は、横軸を k にとった空間にとることができる。この空間はフーリエ空間と呼ばれる。フーリエ空間では軸の単位が長さの逆数であることから、逆格子空間に重ねて書くことができる。

$f(x)$ を一般的な関数と考えると、 $-\infty$ から ∞ まで連続的に変化する k を考慮する必要がある、その多数の波を足し合わせるために積分が必要となる。しかし、結晶中の波を考える場合、結晶は電子密度や原子密度に応じた周期性を持つ。周期 a を持つ関数 $f(x)$ を波の足し合わせで表現する場合には連続の k は必要なく、フーリエ逆変換は以下のように級数の和の形で書くことができる。

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} C_n \exp\left(i \frac{2\pi}{a} nx\right) \quad (n = \pm 1, \pm 2 \dots) \quad (\text{A-5})$$

これがフーリエ級数展開であり、 $C_n = F(k)$ ($k = \frac{2\pi}{a}n$)はフーリエ係数と呼ばれる。

3次元の関数 $f(x, y, z)$ に対しても $\mathbf{k} = (k_x + k_y + k_z)$, $\mathbf{r} = (x, y, z)$ とすることで、 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ で表される平面波の足し合わせによって3次元の関数を表すことができる。

$$f(x, y, z) = \iiint F(k_x, k_y, k_z) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) dk_x dk_y dk_z \quad (\text{A-6})$$

級数展開は、周期性が3つの直交した方向にあれば、

$$f(x, y, z) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} C_{n_1, n_2, n_3} \exp\left\{i \left(\frac{2\pi}{a_1} n_1 x + \frac{2\pi}{a_2} n_2 y + \frac{2\pi}{a_3} n_3 z \right)\right\} \quad (\text{A-7})$$

となる。それ以外の場合には、逆格子空間中の並進ベクトル \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* , \mathbf{c}^* を用い、

$$f(x, y, z) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} C_{n_1, n_2, n_3} \exp\{i(n_1 \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{r} + n_2 \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{r} + n_3 \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{r})\} \quad (\text{A-8})$$

$$= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} C_{n_1, n_2, n_3} \exp\{i(n_1 \mathbf{a}^* + n_2 \mathbf{b}^* + n_3 \mathbf{c}^*) \cdot \mathbf{r}\} \quad (\text{A-9})$$

$$= \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (\text{A-10})$$

とする。

A-3 回折

A-3-1 固体によるX線の散乱

ある点に波の散乱体があったとき、その散乱体からは球面波が発生すると考え、全ての散乱体から発生する球面波の総和によって波の散乱や回折が議論できる。固体にX線を照射した場合、X線は電子によって散乱される。電子は個々

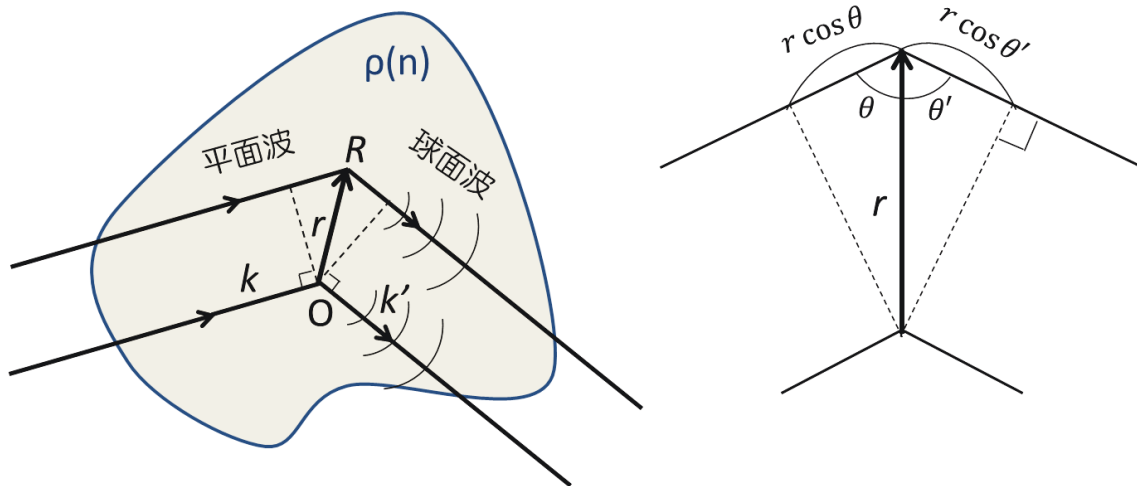


図 A-2 固体による X 線の散乱と光路長

を区別するのが困難であることから，電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を用いて X 線の散乱を議論する．すなわち，ある場所 \mathbf{r} では $\rho(\mathbf{r})$ に比例した強度で X 線が散乱され球面波が発生すると考える．

図 A-2 のように，波数 \mathbf{k} を持った平面波が電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ を持つ固体に入射した場合の \mathbf{k}' 方向での球面波の総和の強度を考える．但し，散乱が起こっても X 線の波長は変わらない ($|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$) と仮定する．固体中の基準点 O をとり，固体中の点 R の位置ベクトルを \mathbf{r} とすると，入射波が O に到達するまでの距離と R に到達するまでの距離との光路長の差は $r \cos \theta$ となる．

光路長の差 $r \cos \theta$ を位相差 (ラジアン単位) に換算すると

$$\frac{2\pi}{\lambda} |\mathbf{r}| \cos \theta = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \quad (\text{A-11})$$

となり， \mathbf{k} と \mathbf{r} の内積となる． \mathbf{k}' 方向から見た場合も同様で， $-\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}$ となり，2つの光路差の合計は，

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} = (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r} = -\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} \quad (\text{A-12})$$

となる．ここで， $\Delta \mathbf{k} \equiv \mathbf{k}' - \mathbf{k} (= \mathbf{G})$ と定義する．

すなわち， \mathbf{k}' 方向で見ると，点 O で散乱された球面波の振動がピークになるとき，点 R で $\rho(\mathbf{r})$ の割合で散乱された球面波は相対的に $\rho(\mathbf{r}) \exp(-i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ の強度

となる。球面波は十分に遠方では平面波と近似できるため、十分遠方において、固体全体で散乱された球面波の合計の振幅は、 $\rho(\mathbf{r})\exp(-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ の積分として計算できる。

$$F(\Delta\mathbf{k}) = \int_{V_{\text{固体}}} \rho(\mathbf{r})\exp(-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})d\mathbf{v} \quad (\text{A-13})$$

$$= \iiint \rho(x,y,z)\exp(-i\Delta\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})dxdydz \quad (\text{A-14})$$

$\Delta\mathbf{k}$ は散乱ベクトルと呼ばれる。 $F(\Delta\mathbf{k})$ は散乱波の振幅（散乱振幅）であり、実際に観測される散乱波の強度は $I = |F(\Delta\mathbf{k})|^2$ で求めることができる。上式の $\Delta\mathbf{k}$ を \mathbf{k} に置き換えて(3)式と比べると、 F を表す式は ρ のフーリエ変換そのものであり、X線散乱強度は電子密度分布のフーリエ変換の関数であるといえる。

(A-14)式の導出においては、X線は1回のみ散乱されると仮定される。このような1回散乱近似で考える散乱や回折の理論を運動学的回折理論と呼ぶ。これに対し、2回以上の散乱も考慮に入れた理論を動力的回折理論と呼ばれる。ブラッグ回折が起こるような条件下では回折強度が大きくなり、固体内で再度散乱される確率が高くなる。よって、ブラッグ点に極近いところでの散乱強度を(A-14)式で議論することはできない。しかし、どこで散乱が強くなるかの議論や、ブラッグ条件から外れた場合の散乱強度は運動学的回折理論で十分フォローできる。

A-3-2 結晶によるX線の回折

結晶は周期性を持つため、 $\rho(\mathbf{r})$ はフーリエ級数展開できる。(A-10)式より、3次元周期性を持つ結晶の電子密度のフーリエ級数展開は以下のように書ける。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \rho_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}) \quad (\text{A-15})$$

ここで $\rho_{\mathbf{G}}$ はフーリエ係数で、以下のように計算される。

$$\rho_{\mathbf{G}} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{A-16})$$

$\int_{cell} d\mathbf{r}$ は1つの単位胞の全体積分を意味する。 ρ_G は構造因子と呼ばれる量である。(15)式を(14)式に代入すると、以下のようになる。

$$\begin{aligned}
 F(\Delta\mathbf{k}) &= \int_{V_{\text{固体}}} \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \\
 &= \int_{V_{\text{固体}}} \sum_G (\rho_G \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})) \exp(-i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{v} \\
 &= \int_{V_{\text{固体}}} \sum_G \rho_G \exp\{i(\mathbf{G} - \Delta\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{v} \\
 &= \sum_G \rho_G \int_{V_{\text{固体}}} \exp\{i(\mathbf{G} - \Delta\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{v} \quad (\text{A} - 17)
 \end{aligned}$$

\mathbf{G} は3次元空間の中の点なので、ほとんどの場合 $\Delta\mathbf{k}$ はどの \mathbf{G} とも一致しない。その場合、 $\mathbf{G} - \Delta\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$ なので $\exp\{i(\mathbf{G} - \Delta\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}\}$ は場所によって正負様々な値をとり、体積全体にわたる積分 $\rho_G \int_{V_{\text{固体}}} \exp\{i(\mathbf{G} - \Delta\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}\} d\mathbf{v}$ は大きな値にはならない。すなわち強い散乱は起こらない。しかし、 $\Delta\mathbf{k}$ がたまたま \mathbf{G} と一致し $\mathbf{G} - \Delta\mathbf{k} = \mathbf{0}$ となった場合、積分の値は他の場合よりも大きな値を持つため、強い散乱が起きる。これが結晶による回折である。

B バンド理論における二波近似^{B-1)}

エネルギーバンド構造が発生する本質的な要因は、結晶格子中の原子が作る周期的なエネルギーポテンシャルである。周期場の存在によって、定常状態にある電子の波動はブラッグ反射を受けた場合、ブラッグの回折条件を満たす波動のみが強め合い、生き残る。このブラッグの回折条件を考慮することにより、エネルギーバンド構造を理論化することができている。

B-1 Bloch の定理

Bloch は、結晶内で周期的に配列する原子が作る場の周期性に着目し、結晶内の電子の波動関数も同じ周期性で記述できると考えた。波動関数を結晶の周期性に依存する部分と平面波の部分に分離し、波動方程式に代入することで、場の周期性を満たす式 (Bloch の基礎方程式) を見出すことができる。

電子の波動関数は以下の基本方程式で記述される。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \varepsilon \psi(x) \quad (\text{B-1})$$

よって、結晶中の電子の波動方程式は、結晶中のイオンが作る周期場ポテンシャルを $U(x)$ とすると以下のように記述できる。

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right\} \psi(x) = \varepsilon \psi(x) \quad (\text{B-2})$$

は電子の波動関数、 ε は電子のエネルギー、 m は電子の静止質量、 $\hbar = h/2\pi$ で h はプランク定数である。一方、 a の周期を持つ場の周期性は以下のように記述できる。

$$U(x+a) = U(x) \quad (\text{B-3})$$

すなわち、(B-1) 式の波動関数 $\psi(x)$ と、(B-1) 式の変数 x を $x+a$ に置き換えた時の波動関数 $\psi(x+a)$ は、同じ微分方程式の解となる。よって、

$$\psi(x+a) = C \cdot \psi(x) \quad (\text{B-4})$$

の関係が成り立つ。ここで、 C は定数であり、 $C^*C = 1$ を満たす複素数でなくてはならない。同様に、 $x+2a, x+3a, \dots$ に対しても以下の関係が成り立つこととなる。

$$\left. \begin{aligned} \psi(x+2a) &= C^2 \cdot \psi(x) \\ \psi(x+3a) &= C^3 \cdot \psi(x) \\ &\vdots \\ \psi(x+la) &= C^l \cdot \psi(x) \end{aligned} \right\} \quad (\text{B-5})$$

$l=Na$ の周期場を仮定すると、

$$\psi(x+Na) = C^N \cdot \psi(x) = \psi(x) \quad (\text{B-6})$$

$$\therefore C^N = 1 \quad (\text{B-7})$$

となり、式(B-7)の解は

$$C = \exp\left(i\frac{2\pi}{N}\right) \quad (\text{B-8})$$

と表される。ここで、

$$\begin{aligned} C_l \equiv C^l &= \exp\left(i\frac{2\pi}{N}l\right) \\ &\left(l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, -\frac{N}{2} < l < \frac{N}{2}\right) \end{aligned} \quad (\text{B-9})$$

ここで、 $k \equiv \frac{2\pi}{N}l$ と定義すると、(B-5)式は以下のように簡単に書き換えられる。

$$\psi(x+la) = C_l \cdot \psi(x) = \exp(ika)\psi(x) \quad (\text{B-10})$$

ここで、

$$\psi(x) = \exp(ika)u(x) \quad (\text{B-11})$$

とおくと、

$$\begin{aligned}\psi(x+a) &= \exp(ika)u(x+a) = \exp(ika)\psi(x) = \exp(ikx)\exp(ika)u(x) \\ &= \exp\{ik(x+a)\}u(x)\end{aligned}\quad (\text{B-12})$$

となり,

$$u(x+a) = u(x) \quad (\text{B-13})$$

が成り立つ。すなわち、(B-11)式で定義した波動関数が、周期場における解(A-3)を満たし、周期性を加えた波動方程式の解となっていることが証明された。

(Bloch の定理の証明) (B-11)式で示した周期場における電子の波動関数は、包絡関数 $u(x)$ と平面進行波 $\exp(ikx)$ の積で表される。これを Bloch 関数と呼び、3次元の場合でも同様に、

$$\psi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u(\mathbf{r}) \quad (\text{B-14})$$

と記述できる。 $u(\mathbf{r})$ は結晶と同じ周期性を持つ関数であり、原子の波動関数を反映したものと考えることができる。 $\psi(x)$ は、平面進行波 $\exp(ikx)$ が包絡関数 $u(x)$ で変調されたものとしてイメージできる (図 B-1)。

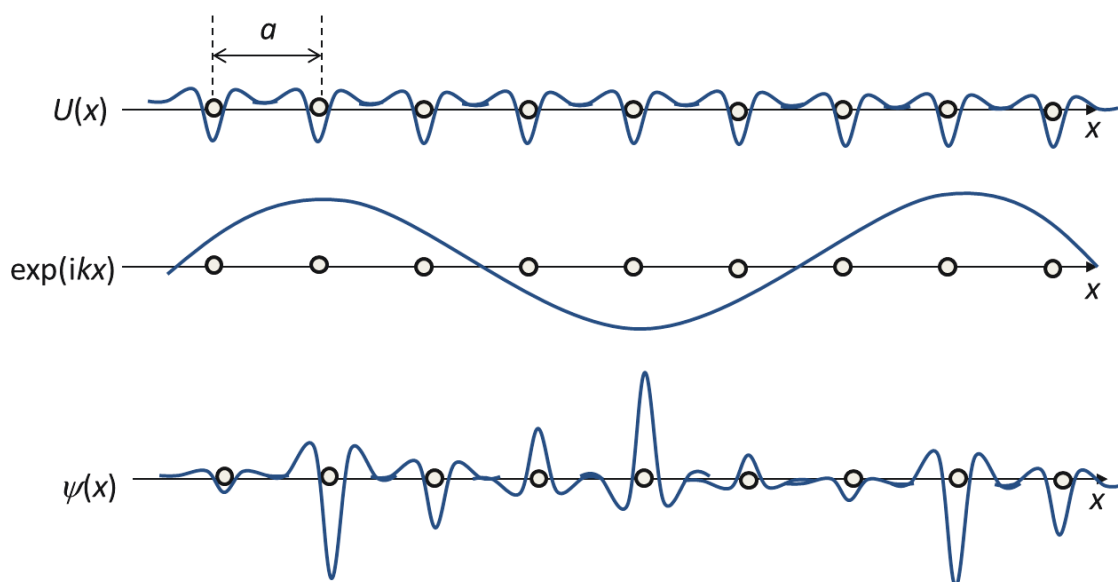


図 B-1 1次元の Bloch 関数

結晶が周期性 a を持つならば、包絡関数 $u(x)$ は a を基本周期とする逆格子空間で Fourier 級数展開できる。

$$u(x) = \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} u_n \exp\left(-i \frac{2\pi n x}{a}\right) = \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} u_n \exp(-inKx) \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (\text{B-15})$$

但し、 $K = 2\pi/a$ である。

Bloch の包絡関数 $u(x)$ 同様、周期的ポテンシャル $U(x)$ も逆格子空間で Fourier 級数展開できる。

$$U(x) = \sum_g U_g \exp(igx) \quad (\text{B-16})$$

ここで、 g はすべての逆格子を含む。ハミルトン方程式 $\hat{H}\psi(x) = \varepsilon\psi(x)$ に (15) 式を代入すると、 ε をエネルギー固有値として、

$$\left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x)\right)\psi(x) = \left(\frac{\hat{p}^2}{2m} + \sum_g U_g \exp(igx)\right)\psi(x) = \varepsilon\psi(x) \quad (\text{B-17})$$

となる。さらに、運動量演算子 $\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}$ と波動関数 $\psi(x)$ のフーリエ級数展開表示である

$$\psi(x) = \sum_k C(k) \exp(ikx) \quad \{k = nK \ (n = 1, 2, \dots)\} \quad (\text{B-18})$$

を代入すると、ハミルトニアン の 第一項は、

$$\begin{aligned} \frac{\hat{p}^2}{2m} \psi(x) &= \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right)^2 \psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_k k^2 C(k) \exp(ikx) \quad (\text{B-19}) \end{aligned}$$

第二項は,

$$\begin{aligned} \left\{ \sum_g U_g \exp(igx) \right\} \psi(x) &= \sum_g \sum_k U_g C(k) \exp\{i(g+k)x\} \\ &= \sum_{k'} \sum_g U_g C(k'-g) \exp(ik'x) \quad (\text{B-20}) \end{aligned}$$

となる. ここで $k' = k + g$ である. さらに,

$$\sum_{k'} \sum_g U_g C(k'-g) \exp(ik'x) \rightarrow \sum_k \sum_g U_g C(k-g) \exp(ikx) \quad (\text{B-21})$$

と書き換えられることから, (B-19)~(B-21)式を(B-17)式に代入すると,

$$\sum_k \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} k^2 C(k) + \sum_g U_g C(k-g) \right\} \exp(ikx) = \varepsilon \sum_k C(k) \exp(ikx) \quad (\text{B-22})$$

$$\therefore \frac{\hbar^2}{2m} k^2 C(k) + \sum_g U_g C(k-g) = \varepsilon C(k) \quad (\text{B-23})$$

となる. λ_k をエネルギーの単位を持つ量とし,

$$\lambda_k \equiv \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (\text{B-24})$$

と定義すると, (B-23)式は以下のように簡単に記述できる.

$$(\lambda_k - \varepsilon) C(k) + \sum_g U_g C(k-g) = 0 \quad (\text{B-25})$$

上式を Bloch の基礎方程式と呼ぶ.

(B-18)式に対して $k \rightarrow k - g$ の変換を行うと,

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \sum_g C(k-g) \exp\{i(k-g)x\} = \sum_g C(k-g) \exp(-igx) \exp(ikx) \\ &= u_k(x) \exp(ikx)\end{aligned}$$

$$\therefore u_k(x) = \sum_g C(k-g) \exp(-igx) \quad (\text{B-26})$$

が成り立つ。これは Bloch の包絡関数の逆格子表示であり、(B-15)式と等価である。同様に、(B-25)式に対し $k \rightarrow k - g'$ の変換を行うと以下のようなになる。

$$(\lambda_{k-g'} - \varepsilon)C(k-g') + \sum_g U_g C(k-g'-g) = 0 \quad (\text{B-27})$$

今、結晶内の周期場ポテンシャル U_g よりも大きな運動エネルギーを持つ自由電子を考える。すなわち、

$$U_g \ll \lambda_k \ll \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{B-28})$$

を満たす電子に対しては、適当な $k \rightarrow k - g$ の変換を行うことで、

$$-\frac{1}{2}g_1 \leq k \leq \frac{1}{2}g_1 \quad (\text{B-29})$$

の第一ブリルアンゾーンに還元できる。但し、等価な運動として還元するためには、 $g = ng_1$ ($n = \pm 1, \pm 2, \dots$) を満たさなくてはならない。このような操作で第一ブリルアンゾーンに全ての電子波動を転写する方法を還元ゾーン形式による表示と呼ぶ。

B-2 二波近似

定常状態（熱平衡状態）にある結晶の電子は結晶の外には仕事をしていない。つまり、特定の方向への電子の流れは認められない。この状況は、Bloch の基礎方程式に 2 つの波が発生している近似で記述することができる。

分散関係 $E-k$ におけるブリルアンゾーンの境界 $k = 1/2 g_1$ では、隣のゾーンとの波の連続条件から、

$$\lambda_{k-g_1} = \lambda_k \quad (\text{B-30})$$

ブラッグの回折条件から

$$(k - g_1)^2 = k^2 \quad (\text{B-31})$$

が成り立つ。上記条件を満たす場合、第一ブリルアンゾーンには少なくとも \mathbf{k} と $\mathbf{k} - \mathbf{g}_1$ の 2 つの波が存在することとなる。

結晶内の自由電子の波は、結晶内原子（イオン）にブラッグ反射を受け、入射波と反対向きの反射波が生じる。系が定常状態であればブラッグの回折条件が成り立ち、入射波と反射波の重ね合わせによる定在波となる。

簡単のため、「結晶内には \mathbf{k} と $\mathbf{k} - \mathbf{g}_1$ の 2 つの波、すなわち進行波 $\exp(i\mathbf{k}\mathbf{x})$ と反射波 $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{x})$ のみ存在し、その 2 波がブラッグの回折条件を満たす(二波近似)」と仮定する。また、(B-28)式の仮定のもと、イオンのポテンシャルエネルギーのフーリエ成分 U_g の中から、定在波電子と最も相互作用の大きい $U_{g_1} = U_{-g_1} = U_1$ のみを選択し、その他を無視する。

以上の仮定を用いると、Bloch の基礎方程式

$$(\lambda_k - \varepsilon)C(k) + \sum_g U_g C(k - g) = 0 \quad (\text{B-32})$$

から、入射波 \mathbf{k} 、反射波 $\mathbf{k} - \mathbf{g}_1$ に対しては、それぞれポテンシャル U_{g_1} 、 U_{-g_1} が選ばれることで以下の方程式が成り立つ。

$$\begin{aligned} (\lambda_k - \varepsilon)C(k) + U_{g_1}C(k - g_1) &= 0 \\ (\lambda_{k-g_1} - \varepsilon)C(k - g_1) + U_{-g_1}C(k) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{B-33})$$

上式より、 $C(k)$ と $C(k - g_1)$ についての連立方程式が非自明解を持つことから、

$$\begin{vmatrix} \lambda_k - \varepsilon & U_1 \\ U_1 & \lambda_{k-g_1} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{B-34})$$

すなわち、

$$\varepsilon^2 - (\lambda_{k-g_1} + \lambda_k)\varepsilon + (\lambda_{k-g_1} \cdot \lambda_k - U_1^2) = 0 \quad (\text{B-35})$$

を満たす必要がある。エネルギー ε に対する解は以下で与えられる。

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\lambda_{k-g_1} + \lambda_k) \pm \sqrt{\frac{1}{4}(\lambda_{k-g_1} - \lambda_k)^2 + U_1^2} \quad (\text{B-36})$$

$k = 1/2 g_1$ の時, $\lambda_{k-g_1} = \lambda_k \equiv \lambda_1$ とすると, 以下のように書ける.

$$\begin{cases} \varepsilon_1^{(+)} = \lambda_1 - U_1 \\ \varepsilon_1^{(-)} = \lambda_1 + U_1 \end{cases} \quad \because U_1 < 0 \quad (\text{B-37})$$

$$\Delta E = \varepsilon_1^{(+)} - \varepsilon_1^{(-)} = -2U_1 \quad (\text{B-38})$$

ブリルアンゾーン境界でのエネルギーと波数の関係を図 B-2 に示す. 図には, 周期的ポテンシャルと相互作用しない自由電子に対する解 ψ_1 がゾーン境界でブラッグ反射を受け, 異なる 2 つのエネルギー固有値を持つ様子が定性的に表される. エネルギー分裂の大きさは, ポテンシャルエネルギーの大きさに等しく, 相互作用の結果がここに直接的に現れる. また, ゾーン境界では周期的ポテンシャルと相互作用しない自由電子 (平面波 ψ_1) を中心に, エネルギーが高い波と低い波に分裂していることを示している.

(B-37)式のエネルギー固有値を持つ定常状態の波動関数を求めると, (B-38)式の固有値に対する境界条件は,

$$(+)\text{の根に対して: } C\left(\frac{1}{2}g_1\right) = -C\left(-\frac{1}{2}g_1\right) \quad (\text{B-39})$$

$$(-)\text{の根に対して: } C\left(\frac{1}{2}g_1\right) = C\left(-\frac{1}{2}g_1\right) \quad (\text{B-40})$$

となる. したがって, 2 つの定在波 $\varphi^{(+)}$, $\varphi^{(-)}$ は以下のようになる.

$$\varphi_{\frac{1}{2}g_1}^{(\pm)}(x) = \exp\left(i\frac{1}{2}g_1 \cdot x\right) \mp \exp\left(-i\frac{1}{2}g_1 \cdot x\right) \quad (\text{B-41})$$

$$\therefore \begin{cases} \varphi^{(+)} \propto \exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) - \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) = 2i \cdot \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \\ \varphi^{(-)} \propto \exp\left(i\frac{\pi}{a}x\right) + \exp\left(-i\frac{\pi}{a}x\right) = 2i \cdot \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \end{cases} \quad (\text{B-42})$$

なお,

$$\begin{aligned} 2 \sin^2 \theta &= 1 - \cos 2\theta \\ 2 \cos^2 \theta &= 1 + \cos 2\theta \end{aligned}$$

の関係から(B-42)式は以下のように書ける.

$$\begin{cases} |\varphi^{(+)}|^2 \propto 4 \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) = 2 \left\{1 - \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)\right\} = 2\{1 - \cos(g_1x)\} \\ |\varphi^{(-)}|^2 \propto 4 \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) = 2 \left\{1 + \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right)\right\} = 2\{1 + \cos(g_1x)\} \end{cases} \quad (\text{B-43})$$

なお, 電子波では平面波の振幅の大きさを 1 としているが, $|E_0|$ とおけば上記の $|\varphi^{(+)}|^2$ および $|\varphi^{(-)}|^2$ はそれぞれ $2|E_0|^2\{1 - \cos(g_1x)\}$ および $2|E_0|^2\{1 + \cos(g_1x)\}$ のようになる.

量子力学では, 電子の存在確率は波動関数 ψ を用いて, $\psi^* \psi = |\psi|^2$ と表される. (B-42)式を用いて $\varphi^{(+)}$, $\varphi^{(-)}$ の存在確率を求めると, 図 B-3 のようになる. $\varphi^{(-)}$ は結晶格子中においてイオンの位置にピークを持つ定在波となり, $\varphi^{(+)}$ ではイオンとイオンの間にピークを持つ定在波となる. $\varphi^{(+)}$ では, イオンとのクーロン相互作用の結果, $\varphi^{(-)}$ よりも相対的にエネルギーが高くなる事が直感的に理解できる. (B-38)式は, 2つの定在波の $k = 1/2 g_1$ におけるエネルギー差を与える. つまり, ブラッグの回折条件を満たす 2つの定在波 $\varphi^{(+)}$, $\varphi^{(-)}$ が, バンドギャップが生じる本質的要因であることがわかる. すなわち, 結晶周期場ポテンシャル中での電子の挙動は, k がブリルアンゾーンの境界 $k = \pm 1/2 g_1 (= \pm \pi/a)$ 近傍に近くなると, (B-42)が示すように, 定在波を生じる進行波 $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ と反射波 $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ との干渉の仕方に 2通り (進行波 + 反射波) 生じる結果 $\varphi^{(+)}$, $\varphi^{(-)}$ を生じていることになる.

一方, X線動力学回折理論における分岐波 1 と分岐波 2 とはそれぞれの分岐波全体の振幅の 2乗和が式(2-45)に示すとおり,

$$|E_j|^2 = 2|E_{0j}|^2 \{1 + \cos(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} + \delta_j)\}$$

すなわち,

$$\begin{aligned} |E_1|^2 &= 2|E_{01}|^2 \{1 + \cos(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})\} \\ |E_2|^2 &= 2|E_{02}|^2 \{1 + \cos(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r} + \pi)\} \\ &= 2|E_{02}|^2 \{1 - \cos(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})\} \end{aligned} \quad (\text{B-44})$$

と表現される. (B-43)と (B-44) とを比べると, $|\varphi^{(+)}|^2$ と $|\varphi^{(-)}|^2$ はそれぞれ $|E_2|^2$ (分散面 2) と $|E_1|^2$ (分散面 1) に相似していることがわかる.

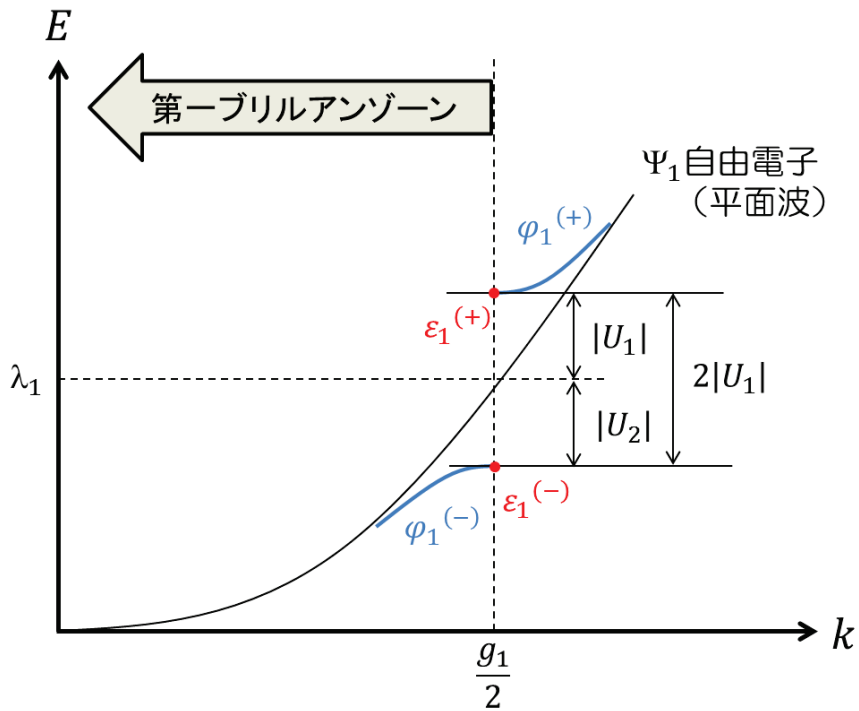


図 B-2 ブリルアンゾーン境界付近での波動関数の分離

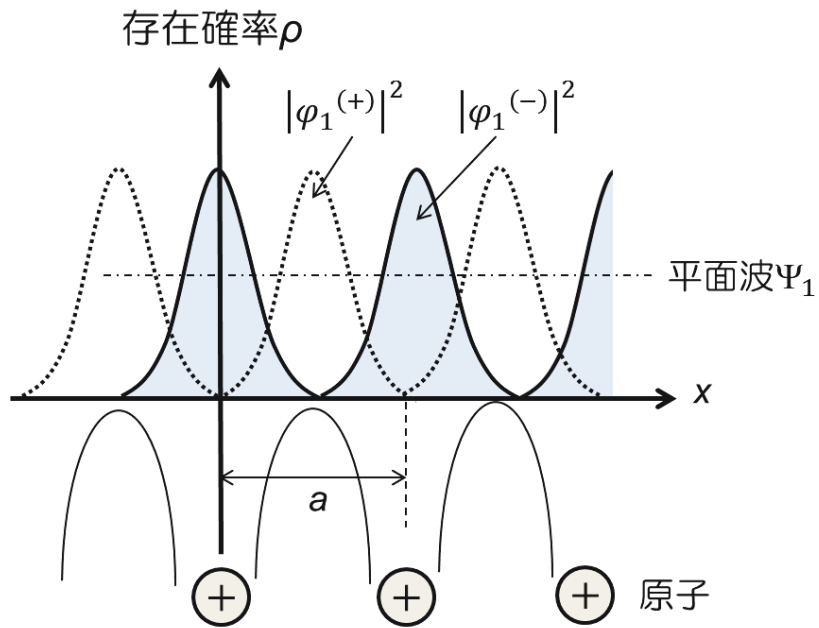


図 B-3 電子の定在波 $\varphi^{(+)}$, $\varphi^{(-)}$ の存在確率

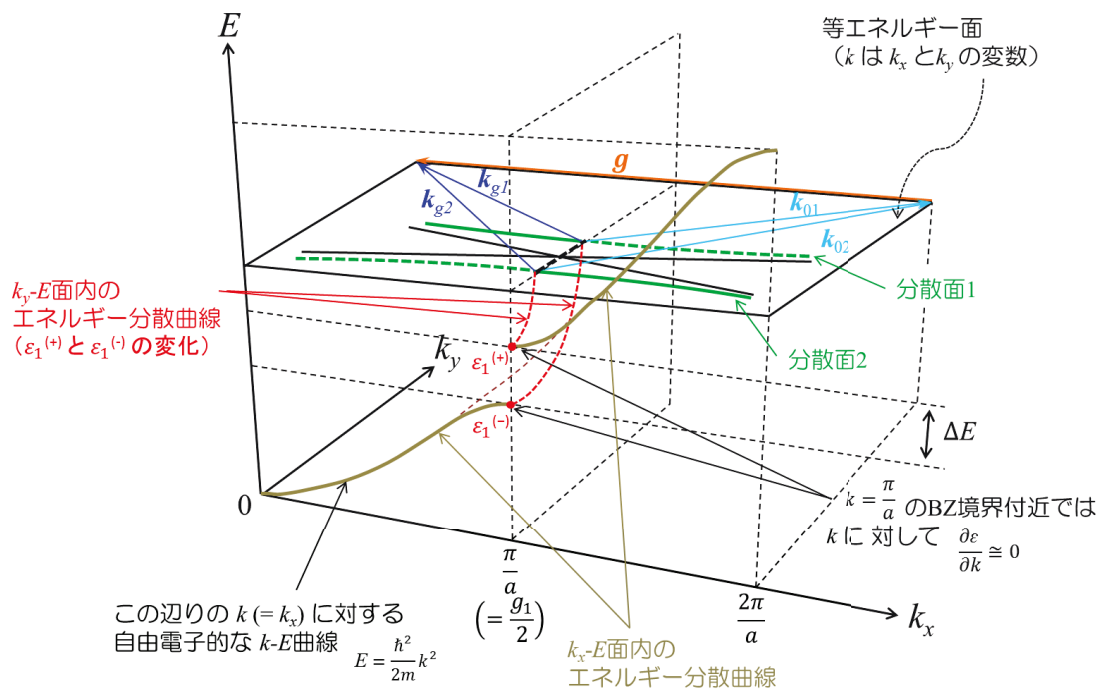
X 線動力学回折理論に表れる分散面 1, 2 は, そもそも $(k_o^2 - k^2)(k_g^2 - k^2) =$ 定数 の(2-15)式を満足することから, 基本的には k^2 の次元を持つ等エネルギー面内にあることがわかる. したがって, k_o と k_g とが相互に連携した等エネルギー双曲面となり, $\xi_{oj}\xi_{gj} = \frac{k^2}{4}C^2\chi_g\chi_{\bar{g}}$ を満足しながら k_{o1} と k_{g1} が, また k_{o2} と k_{g2} がそれぞれ干渉することで \mathbf{g} 方向に格子周期に合致して節または腹を持つ定在波を生じている (完全にブラッグ条件を満足しているときは定在波の波長は格子周期の 2 倍である). 基本的に, 分岐波 k_{o1} および k_{o2} は共通の波数ベクトルの境界条件 ($\mathbf{K}_{ot} = \mathbf{k}_{ot}$) を満足しているので, k_{o1} と k_{o2} とで大きさの異なる波数を持っていても \mathbf{g} 方向の格子周期に合致しながら節または腹を持つ定在波を生じることは共通となる.

先に述べたように, 電子波の場合の $|\varphi^{(+)}|^2$ と $|\varphi^{(-)}|^2$ はそれぞれ X 線動力学回折理論の場合の $|E_2|^2$ (分散面 2) と $|E_1|^2$ (分散面 1) に相似して, 互いに π だけずれた定在波を発生する点で共通している. では, k および E の変化から見たときに, $\varphi^{(+)}$ と $\varphi^{(-)}$ は分岐波 1, 2 の定在波とどのような関係にあるのだろうか.

前述したように, $|\varphi^{(+)}|^2$ と $|\varphi^{(-)}|^2$ の中の k 値は $k_x = \pm \frac{\pi}{a}$ 近傍においても

位相を除くと同じ大きさの値でありながら, ブリルアンゾーン境界 ($k_x = \pm \frac{\pi}{a}$) に おいては(B-37)式に示すように異なった E 値 ($\varepsilon_1^{(+)}$ と $\varepsilon_1^{(-)}$) を持って現れる. つまり, k からスタートした k - E 関係の中での議論となっている. 一方, X 線動力学回折理論における分岐波 1, 2 は等エネルギー面内で現れながら, その振幅の 2 乗である $|E_1|^2$ と $|E_2|^2$ に含まれる k については, その方向と大きさが相互にやや異なっている. すなわち, E からスタートした E - k 関係を示している.

これらのことを考慮すると, 図 B-4 に示すように, 分散面 1, 2 を含む等エネルギー面は, ブラッグ条件を満足するブリルアンゾーン境界において, (k_x, k_y) 面の中に $\varepsilon_1^{(+)}$ と $\varepsilon_1^{(-)}$ を含んでいなければならない. このような $\varepsilon_1^{(+)}$ と $\varepsilon_1^{(-)}$ は, k 値が $(k_y$ - $E)$ 面内において $k_x = \frac{\pi}{a}$, $k_y = 0$ から k_y 方向に離れるにつれてその E 値を変えるため, 分散面 1, 2 を含む等エネルギー面に $\varepsilon_1^{(+)}$ と $\varepsilon_1^{(-)}$ が交差する形で姿を現わすことになる. この結果, 分散面を含む等エネルギー面内においては, $\varepsilon_1^{(-)}$ のエネルギー値では分岐波 1 が支配的 (回折に寄与する分岐波の強度が強い) であり, $\varepsilon_1^{(+)}$ のエネルギー値では分岐波 2 が支配的となる. 入射 X 線の方向が, ブラッグ角の低い側から高い側に変化するとき, ブラッグ条件を境に分岐波 1 から分岐波 2 に互いに重畳しながら徐々にシフトすることとなる. したがって,



図B-4 定在波 $\varphi^{(+)}$, $\varphi^{(-)}$ を生じるエネルギー値 $\varepsilon_1^{(+)}$, $\varepsilon_1^{(-)}$ と分散面の関係図。分散面上の実線は主に励起される部分を示す。

ブラッグ角より低いときに存在した定在波の腹と節は、ブラッグ角を過ぎて徐々に高くなるにつれ、腹と節の位置が位相的に π だけ、空間位置的に格子面間隔の半分だけずれてくることになる。

電子波の場合の $|\varphi^{(+)}|^2$ と $|\varphi^{(-)}|^2$ はそれぞれ X 線動力学回折理論の場合の $|E_2|^2$ (分散面 2) と $|E_1|^2$ (分散面 1) に以下のように類似している。

- 1) $|\varphi^{(+)}|^2$ と $|\varphi^{(-)}|^2$, および $|E_2|^2$ と $|E_1|^2$ の分離はブラッグ角近傍で顕著になる。
- 2) $|\varphi^{(+)}|^2$ と $|\varphi^{(-)}|^2$, および $|E_2|^2$ と $|E_1|^2$ はともに、入射波と反射 (回折) 波の干渉で現れ、その結果生ずる定在波は双方とも結晶格子間隔と同じ周期で節と腹が出現するが、それぞれの間では、その腹と節の位置が格子面の半分だけシフトする。
- 3) 双方とも波数 k とエネルギー E の関係の中で議論されるが、 $|\varphi^{(+)}|^2$ と $|\varphi^{(-)}|^2$ は同じ k 値でありながら異なった E 値 ($\varepsilon_1^{(+)}$ と $\varepsilon_1^{(-)}$) を生じることによる定在波で、 $|E_2|^2$ と $|E_1|^2$ は同じ ε 値でありながら異なった k 値を持つことに

よる定在波である.

これらのことから, 格子間隔の周期場を有する実際の結晶で起きる現象としては, 双方の定在波で極めて類似してはいるが, 詳細な点では両者は異なった概念であり, $|\varphi^{(+)}|^2$ が分岐波 2 に対応しており, $|\varphi^{(-)}|^2$ が分岐波 1 に対応しているという単純な現象ではないことに注意が必要である.