

トピックス

不純物 XAFS

=半導体中の不純物局所構造で決まる発光特性=

竹田 美和, 大淵 博宣†

名古屋大学工学研究科*

Impurity XAFS

=Local Structures and Optical Properties=

Yoshikazu TAKEDA and Hironori OFUCHI

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya University

Fluorescence-detected XAFS is applied to impurity atoms in thin semiconductor layers with the concentration of $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, where the impurities well behave as active dopants. It is demonstrated that the local structures of the impurity atom Er in semiconductors are correlated with the optical properties and that the lowest concentration to measure the XAFS is limited by the combination of the impurity atom and the host material even when the absorption edges of the impurity atoms and the host matrix atoms are far separated. Several topics are suggested for "impurity XAFS" to be utilized at the present state-of-art.

1. はじめに

半導体はその母体が色々な性質を持つと同時に、不純物の添加によって更に特性を変えることができる。このことが半導体が様々に利用される基であるが、そのためには意図した不純物を意図した位置に意図した濃度だけ添加し、特性を意図した通りに発揮させたい。しかし、それが可能な範囲には限界がある。

1970年代前半から1980年代にかけてⅢ-Ⅴ族化合物半導体による光デバイス、高速デバイスが次々と実現されたが、その間シリコン中とは異なる不純物原子の振る舞いには常に悩まされ続けていた。半導体といえども、活性層(pn接合部やチャンネル層など)以外は金属並の低抵抗で電流を流したり、発光効率を高くするために、ドナーやアクセプタとなる不純物を出来るだけ高濃度に添加したいが、不思議と 10^{18} cm^{-3} の半ばを越えるところで、様々な特性が急激に劣化する。特に、キャリアの寿命に敏感な発光特性ではそれが顕著である。一例をFig. 1に示す¹⁾。不純物原子の導入に伴う空孔の発生や格子間位置を占める原子の増加などが直ちに想像されるが、その直接的証拠はない。更に濃度を増加させると、極微細な析出物(晶出)

として電子顕微鏡で観察され、ついには固溶限界に至る。 10^{18} cm^{-3} の半ばあたりから始まる特性劣化の原因がXAFSによる不純物原子周辺局所構造から解明できないか、更に高濃度でも活性な不純物として添加できないかということが不純物原子のXAFSに興味を持ったきっかけである。

一方、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体では、厚い基板の上に必要な半導体層(基板と同じ半導体とは限らない)を必要な厚さ(大抵の場合数 μm 以下)だけ成長して使うのが普通である。シリコンでも場合によってはそのような成長層を用いる。不純物原子の濃度が低い上に、添加層の厚さが薄いことにXAFS測定上の困難さがある。

ドナーやアクセプタの不活性化の原因追及には依然として興味はあるが、本稿では、ここ数年来、発光中心として添加し、成長条件で劇的に変化する発光特性と局所構造の関連が明瞭に見出された希土類元素Er(エルビウム)を通じて不純物XAFSについて述べたい。Er原子の発光は内殻準位間の遷移に基づくものであるから、それに成長条件依存性があるということはEr原子のごく近くで何かが起こっている筈である²⁻⁷⁾。

* 名古屋大学工学研究科材料機能工学専攻 〒464-8603 名古屋市千種区不老町
TEL 052-789-3363 FAX 052-789-3239 e-mail takeda@numse.nagoya-u.ac.jp

† 現 東京大学工学系研究科応用化学専攻

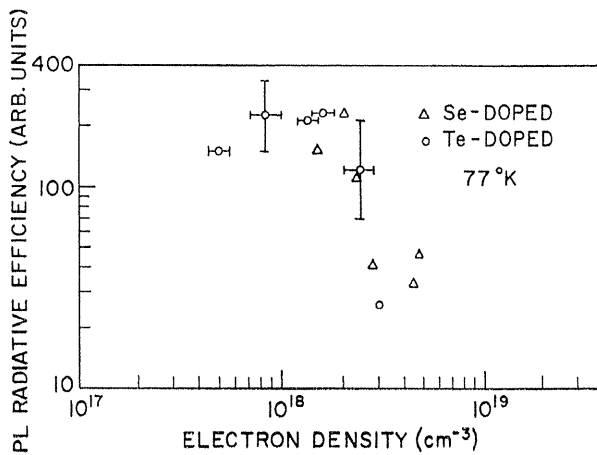


Figure 1. Photoluminescence radiative efficiency as a function of electron density in Se- and Te-doped GaAs.

2. 発光特性と局所構造の成長条件依存性

2.1 発光強度の成長温度依存性

InP に添加した Er からのフォトルミネセンス (PL) スペクトルを **Fig. 2** に示す。応用上興味深い $1.54 \mu\text{m}$ 付近のスペクトルに着目している。InP 成長及び Er 添加方法は、**Table 1** のように全ての原料に有機金属を用いた全有機金属気相エピタキシャル法である。この方法で成長した層は単結晶で、その結晶方位は基板に揃っている。**Fig. 2** の(a)は Er 濃度が $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、(b)は $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ で、厚さ約 $1 \mu\text{m}$ の成長層に均一に添加してある。Er 濃度と分布はイオン注入した標準試料を元に SIMS 測定した。**Fig. 2** で注目して欲しいのは、Er 濃度による発光強度の増大ではなく、いずれの濃度においても著しい成長温度依存性があることである。 550°C 付近を境に高温側では発光強度が弱く、低温側では著しく増大する^{3,4)}。**Table 1** のように、成長温度と Er 供給用水素ガス流量以外は全く同じ成長条件である。この成長温度依存性には再現性がある。GaAs 及び GaP 中の Er に関して同様な成長温度依存性が見出されているが^{3,7)}、ここでは紙面の都合上割愛する。また、他の成長条件 (たとえば、成長速度や V/III 比) によって、発光強度の変化や各ピークの相対強度の変化などが観測されるが、成長温度依存性ほど劇的ではないので、ここでは成長温度依存性に限って述べる。ちなみに、Er 原料は $\text{Er}(\text{MeCp})_3$ (trismethylcyclopentadienylerbium) である。

2.2 Er 原子周辺の局所構造と発光特性

Er 原子からの発光は、殻内 (Er では 4f 殻) の遷移によるものであるから、母体結晶により細かな摂動は受けるが、 $1.54 \mu\text{m}$ 付近に主ピークがあることは変わらない。成長温度によって **Fig. 2** に示した程の変化があることから、1) 成長温度によって母体自身の結晶性が変化し、点欠陥などの非発光中心の密度が大きく変化した、2) 成長

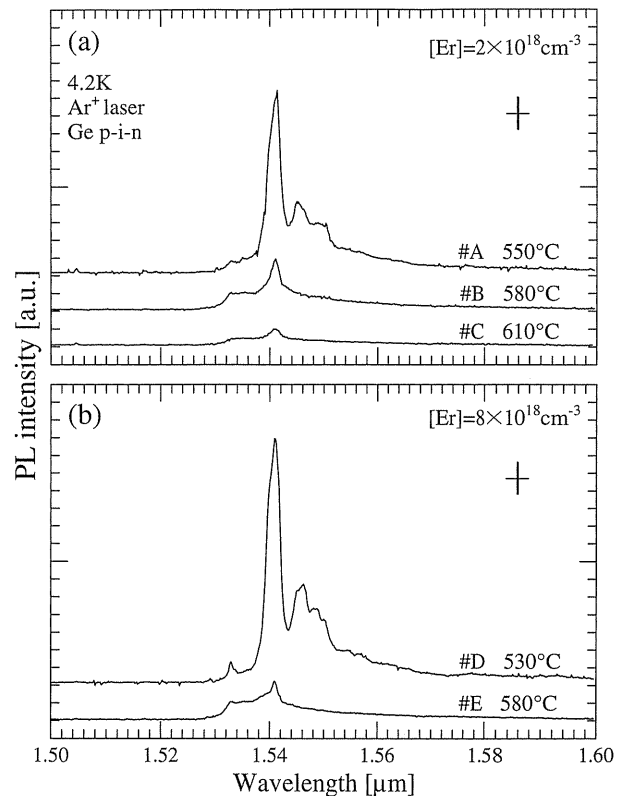


Figure 2. Photoluminescence spectra of Er in InP. (a) With Er concentration of $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ grown at three different temperatures (#A: 550°C , #B: 580°C and #C: 610°C) and (b) with Er concentration of $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ grown at two different temperatures (#D: 530°C and #E: 580°C). Measurement temperature was 4.2 K. The PL intensity increased with increasing Er concentration, but changed drastically with the growth temperature.

Table 1 Growth conditions for the growth of InP with uniform Er doping. The growth temperature was varied from 530 to 610°C and the Er supply rate was changed to obtain the Er concentration in InP to be $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ and $8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Other conditions were kept the same

TMIn Flow Rate [$\mu\text{mol}/\text{min}$]	5.1
TBP Flow Rate [$\mu\text{mol}/\text{min}$]	51.1
V/III Ratio	10
Er(MeCp) ₃ Bath Temperature [$^\circ\text{C}$]	100
H ₂ Flow Rate through Er(MeCp) ₃ Cylinder [sccm]	50, 125
Growth Temperature [$^\circ\text{C}$]	530–610
Reactor Pressure [Torr]	76

温度によって Er 原子のごく周辺の原子配置等が変わり発光機構や励起過程を大きく変化させた、などが考えられる。

成長温度による母体の結晶性の変化は、通常経験する成長温度依存性からは逆方向である。例えば InP を取り上げると、我々の成長実験では成長温度 580°C 、V/III 比 10 が最適条件である。このとき、表面モロロジー、電気的特性、PL 特性とも最も良い。成長温度 550°C や 530°C はこれ

より大幅に低く、更に温度を下げると表面が白濁する。

Er 原子周辺の原子配置を測定するための最適の方法は EXAFS であろう。特に、厚い基板の上に薄く成長させたエピタキシャル層中にごく希薄にしか存在しない Er の EXAFS 測定を行うには、励起 X 線を表面入射し蛍光 X 線を表面検出する方法が最適である。初期には様々な工夫を凝らして低濃度原子の蛍光 XAFS 測定を行ったが、低濃度試料、セミマイクロ量試料の XAFS 専用ビームライン BL12C (PF) と多素子 SSD により $1\ \mu\text{m}$ 厚の薄膜試料中の $10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ レベルの原子 (別の表現をすると、X 線スポット $1.5\ \text{mm} \times 1.0\ \text{mm}$ 中に 3×10^{12} 個程度の原子) の蛍光 XAFS 測定が可能となった⁸⁻¹¹⁾。Er の XAFS 測定は、X 線エネルギーの関係から全て L_{III} 端 ($8.360\ \text{keV}$) で行った。

EXAFS の原理と測定法及び解析法については、多くのテキストがある。

InP 中 Er 原子周辺の局所構造 : Fig. 3 に、Fig. 2 でフォトルミネセンスを示した 5 種類の試料に対して測定した EXAFS 振動を示す。測定温度は $300\ \text{K}$ である。高波数側のノイズは気になるものの、 $10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ レベルの EXAFS 振動がここまで明瞭に測定できたことは感動的である。BL12C の仕様や測定方法については、文献 8) ~ 10) を参照されたい。規格化した EXAFS 信号を $\chi(k)$ と

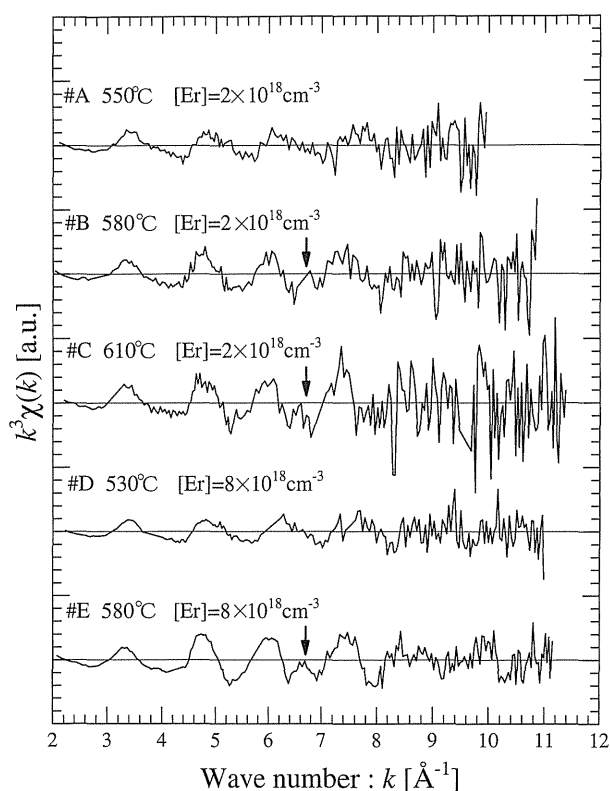


Figure 3. EXAFS $k^3\chi(k)$ spectra for five samples in Fig. 2. Spectra of the samples #B, #C and #E have a small peak as indicated by arrows and have shorter oscillation periods than other two.

表すが、図では $k^3\chi(k)$ として、高波数領域の信号を強調して示してある。Fig. 3 の信号で明らかなのは、大きく 2 グループに分けられることである。即ち、図中矢印で示してあるサブピークの有るものと無いものがあり、また、これらの 2 グループは全体の周期も異なり、矢印のある振動は周期が短い。これらのグループは Er の濃度ではなく、成長温度で分けられる。

Fig. 3 をフーリエ変換すると動径分布が得られ、Fig. 4 に示す通りその違いはより明瞭である。ここでは、上段 (i) に Fig. 3 で矢印を付けなかった信号 (試料 #A, #D) のフーリエ変換を、下段 (ii) に矢印を付けた信号 (試料 #B, #C, #E) のフーリエ変換を示した。(i) のグループに比べて (ii) のグループでは、第 1 ピークの位置が長距離側にあり、かつ、ピーク強度が高い。第 1 ピークは、Er から見た最近接原子 (A 原子とする) の情報を含む。一般的に言って、ピーク位置が長距離側にあることは Er 原子と A 原子の (結合) 距離が長いことを表し、ピーク強度が高いことは、A 原子の配位数が大きいこととデバイ・ワラー因子が小さいことを表す。勿論、他の因子が及ぼす影響もあり、詳細な議論には解析を要する。(結合) 距離に () を付けたのは、EXAFS では結合状態は分からないからである。

Fig. 4 から、(i) のグループと (ii) のグループとでは Er

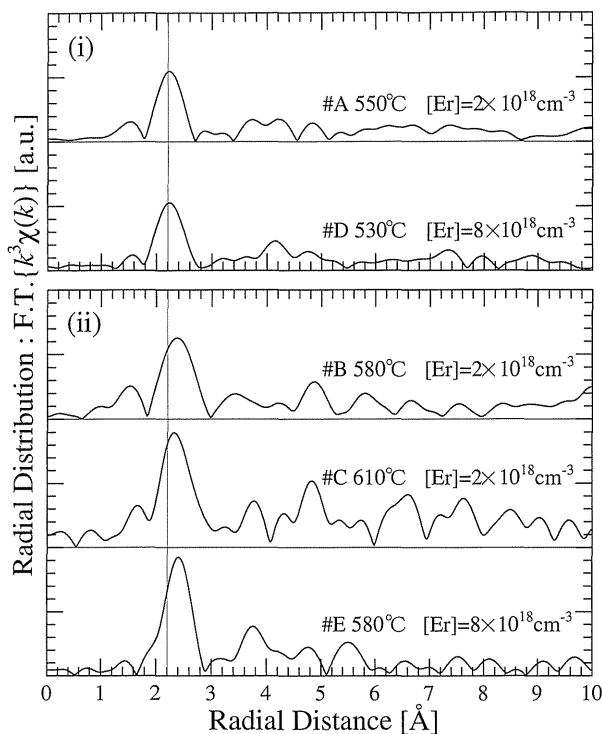


Figure 4. Fourier transformed $k^3\chi(k)$ spectra (i) of the samples grown at lower temperatures (#A: 550°C and #D: 530°C) and (ii) of the samples grown at higher temperatures (#B: 580°C , #C: 610°C and #E: 580°C). The spectra are clearly grouped into (i) and (ii) in terms of the peak position and the peak height.

原子周辺の局所構造がかなり異なることが分かる。それぞれの局所構造を解析するために、可能性の高い構造として、以下の4つを考えた。1) ErがIn格子点を置換し、最近接原子としてPが4配位の閃亜鉛鉱構造を持つ、2) ErがInP母体の格子間位置にあり、最近接原子としてPが6配位の岩塩構造を持つ、3-a) Erが格子間位置(Tdサイト)にありPと四面体構造を持つ、3-b) Erが格子間位置(Tdサイト)にありInと四面体構造を持つ、の4つの場合である。これらをFig. 5に模式的に示す。ただし、Er原子を中心に、最近接原子までは図のようであるが、第2近接以遠がどのようなになっているかはここでは議論しない。その理由は2.3で述べる。また、SIMS測定によると酸素と炭素が存在するが、Erの濃度分布とは無関係に一定の分布をしていることとEr-OおよびEr-C結合距離はEr-P結合距離とは大きく異なる(共存すれば複数ピークになる。「ErとO共添加GaAsにおける局所構造」の項を参照)ため、これらの原子との結合モデルは考慮しなかった。原子の種類と配置が分かれば計算機によりEXAFS信号を発生することができる。市販のプログラムがあり、ここではFEFF6を用いた¹²⁾。上記4モデル構造に対するEXAFS信号を発生させ、フーリエ変換の後、動径分布で表したものがFig. 6である。図の主ピークに着目すると、Fig. 4の(i)グループはFig. 6の1)に、(ii)

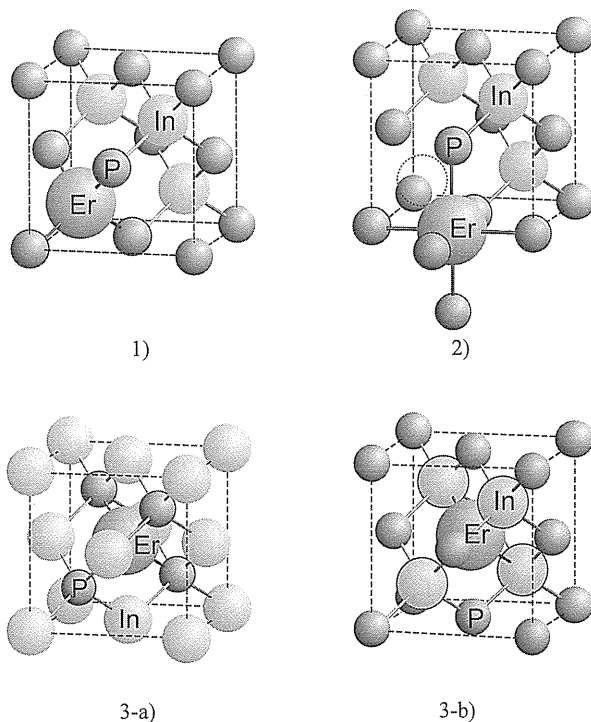


Figure 5. Model structures for Er and neighbor atoms. 1) Er substitutes In site to form the zincblende structure. 2) Er is interstitial to form the rocksalt structure. 3-a) Er is at the Td site with P as the nearest neighbors. 3-b) Er is at the Td site with In as the nearest neighbors. Nearest neighbor atoms are fringed in all the models.

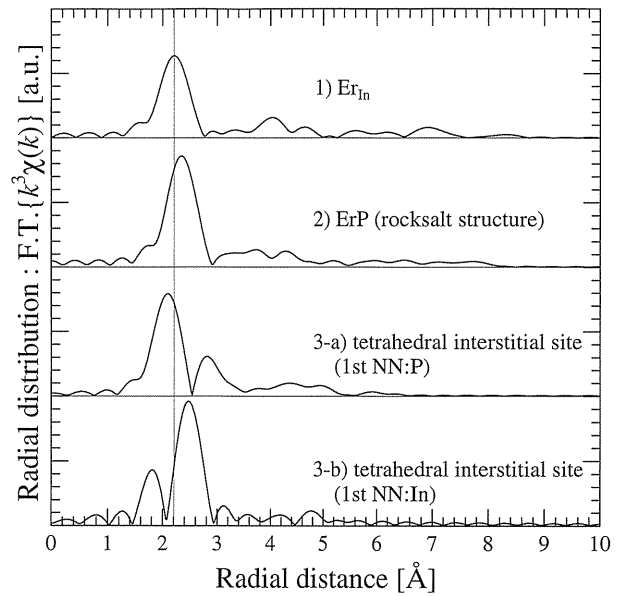


Figure 6. Fourier transform of the theoretically calculated $k^3\chi(k)$ spectra generated for the four model structures in Fig. 5. The Debye-Waller factor σ was assumed as 0.10 Å for the first peak and 0.15 Å for the second and third peaks.

グループは2)に良く似ており、他のモデルは、特にダブルピークになっている点から、Fig. 4を説明できない。結論的には、(i)グループとモデル1)、(ii)グループとモデル2)で良いフィッティングが得られ、Table 2のように結合距離、配位数、デバイ・ワラー因子が決定された。ここでの誤差は、結合距離で0.02–0.03 Å程度、配位数とデバイ・ワラー因子では20–30%程度である。

Table 2から結果は明瞭で、成長温度550°C以下では、配位数は4に近く、また、結合距離2.67 Åは、四面体配置をとる場合のErとPの共有結合半径の和2.67 Å [=1.57 Å(Er)+1.10 Å(P)]と一致する。一方、成長温度580°C以上では、配位数は6に近く、結合距離2.77±0.03 Åは、岩塩構造のErPにおける結合距離2.803 Åに近い。

全く別の測定法であるX線CTR (Crystal Truncation Rod) 散乱法によっても、Erを δ 添加した層で岩塩構造のErPが形成されていることが示されている¹³⁻¹⁵⁾。X線CTR散乱法は表面や界面の構造、多層構造などを1原子

Table 2 Best fit values of parameters for samples A~E. r: bond length, N: coordination number, and σ : Debye-Waller factor

Sample	Tg [°C]	r [Å]	N	σ [Å]
A	550	2.67	3.8	0.11
D	530	2.67	3.9	0.11
B	580	2.77	6.2	0.12
C	610	2.78	6.1	0.10
E	580	2.77	7.3	0.11

レベルで解析できる方法であるが、ここでの説明は割愛する。興味のある読者は引用文献を参照されたい^{13,15-26}。

局所構造と発光特性：では、これらの局所構造の違いが、発光強度とどのように関連付けられるであろうか。まず、In 格子点を置換した Er は、通常の置換型不純物（但し、Er は 3 価で同じ価数の In を置換しているため、等電子不純物）と考えられる。InP の禁制帯中に捕獲準位を持ち^{27,28}、1.54 μm の光は InP を透過して外に出て来ると考えられる。一方、岩塩構造の ErP は半金属である。InP 母体中に形成された岩塩構造 ErP では、たとえ 4f 殻内の輻射性遷移があったとしても光は ErP 自身によって吸収され、InP 母体の外に出ることができない。また、励起光も半金属 ErP によって吸収されると考えられる。我々の知る処では、Er 元素で 1.54 μm の発光が報告されているのは Er^{3+} （4f 殻から 1 個、5s 殻から 2 個の電子を供出）として存在する場合のみである。ErP の岩塩構造ではその対称性からそもそも禁制遷移かもしれない。

さて、EXAFS 解析が示すところは、大部分の Er が 4 配位や 6 配位をとるということであって、1% や 5% の Er が他の配位をとるとか、それらが混ざりあっているかなどを細かく定量的に分離することはできない。ここで得られた結果は、成長温度 550°C 以下では 4 配位をとる Er が大部分であり、従って発光強度が高いことを示し、一方、成長温度 580°C 以上では 6 配位をとる Er が大部分である。6 配位の ErP が全く発光に寄与しないとすると、4 配位をとっている残りの Er からの発光のみがあり、従って成長温度 580°C 以上の InP では、全体として発光強度が低いと解釈される。

一旦形成された構造は熱的に安定である。530°C で作製した Er 添加 InP を P 雰囲気中、650°C、1 時間熱処理しても PL 発光強度も周辺局所構造も変化しない²⁹。

これらの結果より、高い発光強度を得るためには 4 配位をとる成長温度範囲で、かつ、結晶性が十分保たれる成長条件を見出すことである。更に、6 配位 ErP の形成を抑制する条件を見出すことも重要である。NTT のグループから、Er は酸素との結合が強いことを利用し、Er と O の共添加により強い発光強度が得られることが報告されている³⁰⁻³²。次項で、GaAs における Er と O の共添加によって得られた強い発光強度を示す試料における Er 周辺局所構造について述べる。

Er と O 共添加 GaAs における局所構造：有機金属気相エピタキシャル法による GaAs 成長時に Er と O を同時添加すると、GaAs 中で Er は Ga 格子点を置換しかつ As と O と結合していると考えられている³¹。これにより、Er の発光強度が数倍増大するとともに、Fig. 7 に示すように鋭く規則的な離散ピークが得られる³⁰。この分野の大きい進展を示した研究である。様々な実験と考察から、Er は Ga 格子点を置換し O は最近接の As 格子点にあってその配位数は 2 と考えるのが適当であるとしている³¹。

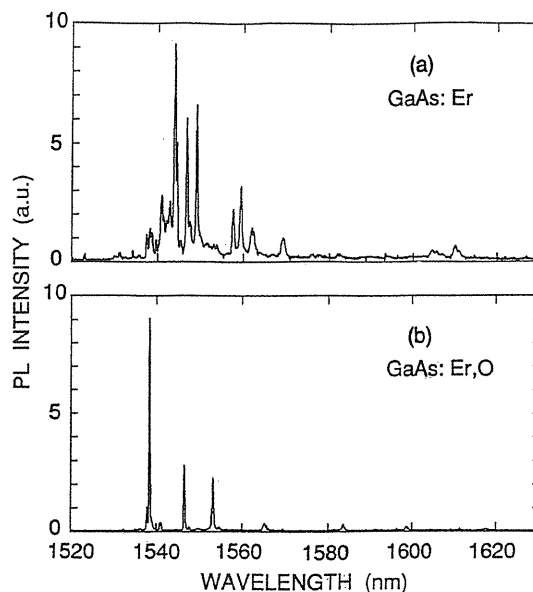


Figure 7. Photoluminescence spectra measured at 2 K for GaAs samples grown at 500°C doped (a) with Er only and (b) with Er and O. The Er concentration is $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ for both samples. The highest peak intensity is by five times stronger in (b) than in (a).

このような局所構造は、まさに我々の不純物 XAFS 法により明瞭に決定できると考え、NTT のグループから試料の提供を受け、蛍光 EXAFS 測定と解析を行った。Er と O いずれも 10^{18} cm^{-3} レベルで、EXAFS の常識からは測定対象となる濃度ではないと考えられ、何か得られると期待する人は少なかったようであるが、我々は、明確な結論が出るかと確信していた^{5,6}。

Fig. 8 に、500°C で成長及び Er と O の共添加を行った GaAs 試料における EXAFS 振動を示す。測定方法や信号処理法などは先に述べた方法と全く同様であるが、熱振動の影響を抑制するため 100 K で測定した。Fig. 3 の信号に比べて遜色のないものが得られている。また、異なる周期によるビートが生じていることが明らかである。この試料の Er 濃度は SIMS 測定により $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ と分かっている。Fig. 8 のフーリエ変換から動径分布を求めると Fig. 9 に示すように、明瞭なダブルピークが得られた。

Fig. 4 の解析を行った時と同様、ここでも可能性のあるモデル構造を考えた。Fig. 5 の 4 種類の構造（但し、In は Ga に、P は As に置き換える）に加えて、Fig. 10(a)(b) の 2 種類である。NTT のグループが Er に結合した 2 個の O を考えているので、その検証のために Fig. 10(b) を、また、Er の酸化物として一般的な Er_2O_3 の構造として Fig. 10(a)³³ を考察した。共添加試料では Er と O の濃度分布に強い相関があり、何らかの形で Er の近くに O があることが示唆されるため、Fig. 5 のような O を含まない構造は考える必要はないかも知れない。これらのモデル構造から FEFF6 により EXAFS 信号を発生し、更にフーリエ変換して動径分布を求めた。Fig. 9 の実験結

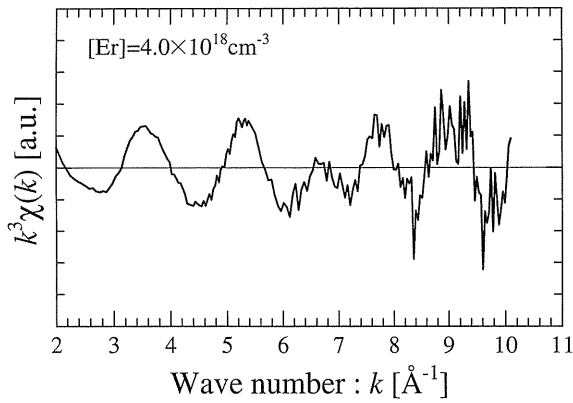


Figure 8. EXAFS $k^3\chi(k)$ spectra of the GaAs sample co-doped with Er and O.

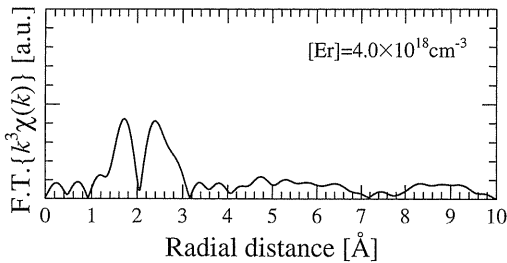


Figure 9. Fourier transformed spectra of Fig. 8. The double peaks imply two different bonds around Er.

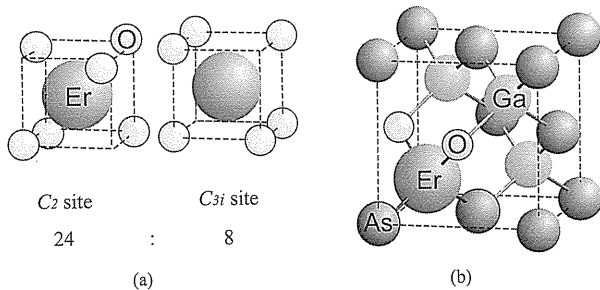


Figure 10. Model structures assumed for Er and its neighbors in Er and O co-doped GaAs. (a) is for Er_2O_3 of which unit cell has a complicated structure and is composed of 24 Er atoms on the C_2 site and 8 Er atoms on the C_{3i} . (b) is for Er on the Ga site with two As and two O atoms as the near neighbors. Near neighbor atoms are fringed.

果から、動径分布における主ピークがダブルピークとなる局所構造である必要がある。Fig. 5 の InP を GaAs に置き換えた構造では、いずれも主ピークは単一ピークとなった。Fig. 6 の 3-a) 3-b) でダブルピークとなったのは、InP 中の Td サイトにある Er が後方散乱振幅の大きく異なる In と P に囲まれているためである。原子番号の近い Ga と As に囲まれた Er ではその効果が無い。従って、ここでは Fig. 10 の 2 種類の構造に対する動径分布を Fig. 11 に示す。

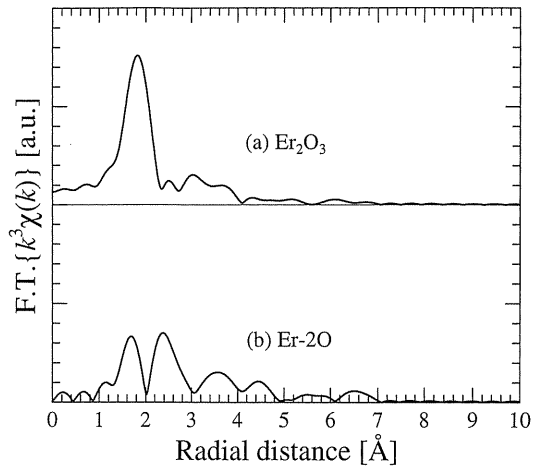


Figure 11. Fourier transform of theoretically calculated $k^3\chi(k)$ spectra generated for the two model structures in Fig. 10.

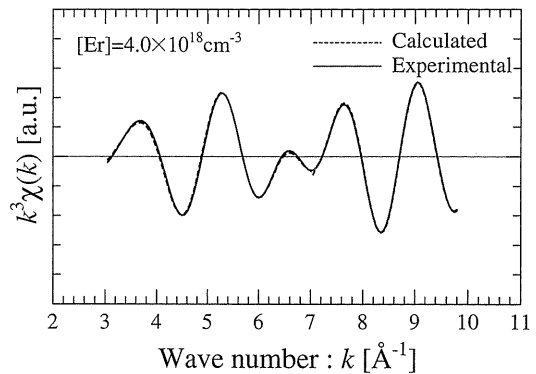


Figure 12. Fitting of the calculated and experimental $k^3\chi(k)$ curves for first two peaks in Fig. 9. Good fitting in the wide range of k is clear.

結局、Fig. 9 のダブルピークを最もよく表したのは、Fig. 10 (b) であった。Fig. 12 は、ダブルピークを k 空間に逆フーリエ変換した信号 (実線) を理論曲線 (破線) でフィットさせた様子を示す。広い波数範囲にわたってよく実験値を再現している。Fig. 9 のダブルピークにおいて、短距離側のピークは Er-O 結合によるもので、右隣のピークは Er-As 結合によるものである。これは、O 原子と As 原子の後方散乱振幅の波数依存性からも区別できる。Er-O 結合と Er-As 結合に対して、それぞれ得られた結合距離、配位数、デバイ・ワラー因子を Table 3 に示す。

Table 3 から、配位数の誤差を考えれば、Er の周りの O の配位数は 2, As の配位数も 2, と結論してよいと思われる。O 原子と As 原子が GaAs 正四面体構造の As 格子点にあり、Er が Ga 格子点付近にあるとして、Er-O 結合距離 2.14 \AA を用いて結合モデルを構成すると、Fig. 13 のようになる。このとき、Er-As 結合距離は 2.82 \AA と計算され、Table 3 の 2.79 \AA に十分近い。また、Er 原子は

Table 3 Best fit values of parameters for Er and O co-doped sample. The coordination number is almost 2 for both Er-O bond and Er-As bond

Er-O Bond	$r_{\text{Er-O}}$ [Å]	2.14
	$N_{\text{Er-O}}$	2.44
	$\sigma_{\text{Er-O}}$ [Å]	0.10
Er-As Bond	$r_{\text{Er-As}}$ [Å]	2.79
	$N_{\text{Er-As}}$	2.00
	$\sigma_{\text{Er-As}}$ [Å]	0.10

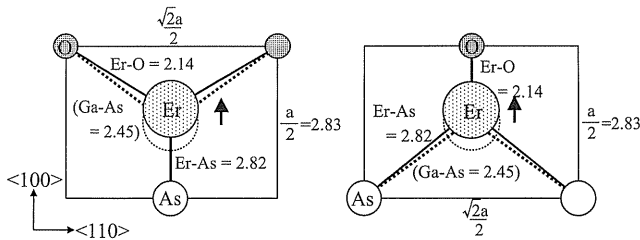


Figure 13. Position of Er atom in GaAs lattice. By locating the As and O atoms on the As sites of GaAs and using the measured Er-O bond length of 2.14 Å, the Er-As bond length is calculated to be 2.82 Å and the Er atom is shifted to <001> direction by about 0.6 Å.

GaAs 中の Ga 格子点から [001] 方向に約 0.6 Å ずれていると計算されるが、RBS の実験から <100> 方向に 0.9 Å ずれていることが報告されている³⁴⁾。Fig. 13 は、As 格子点を固定した簡単なモデルであるが、これら全体を良く説明していると考えられる。もし、GaAs 中の Er がすべて 2 個の As と 2 個の O と結合しているとすれば、Er 周辺の局所構造は 1 種類に定まり、Fig. 7 のように発光スペクトルが規則的で鋭い離散ピークとなることも頷ける。

2.3 測定下限濃度と最近接以遠の局所構造

測定下限濃度：濃度の低い原子からの XAFS 信号であるから、如何にその信号を検出するかと如何にノイズを減らすかが重要である。

厚い基板 (300~400 μm) 上の薄い成長層 (1 μm 程度) にのみ添加された Er の XAFS であるから今のところ蛍光 XAFS 以外の測定法は考えられない。極く表面付近に不純物が集まっていれば電子収量法も考えられるが、1 μm 厚の成長層全体に分布している原子からの信号を全て集めたいからである。元々半導体デバイスでの応用を意図しているので、不純物原子の面内分布及び厚さ方向の分布の均一性は極めて高い。

次に、弾性散乱 X 線の抑制である。全反射による弾性散乱の抑制も試みたが、励起 X 線の進入深さが浅すぎて蛍光 X 線収量も大幅に減る。結局、仰角 3° で X 線を入射すると、弾性散乱 X 線強度に対する蛍光 X 線強度 (S/B 比) が最も高くなることが分かった。

異なる母体 (GaP, GaAs, InP) 中にある Er の XAFS

スペクトルの生データを Fig. 14 に示す。InP 中の Er によるスペクトルの pre-edge はその X 線エネルギー依存性が正常であるが、GaP と GaAs では右上がり異常である。SSD で検出したスペクトルを見ると Fig. 15 のようであり、Er L_{III} の信号が GaP と GaAs では background にほとんど埋もれかけている。Er を含まない母体 (GaP, GaAs, InP, InAs) のスペクトル (Fig. 16) から明らかな様に、弾性散乱 X 線の裾よりも、丁度 Er L_{III} のエネルギー位置にある background がその原因である。InP では Er L_{III} に取って好都合にもエネルギー位置がずれている。他の母体におけるこれらの background は、弾性散乱 X 線とのエネルギー差及び入射 X 線エネルギー走査に応じて移動することから、Ga と As によるコンプトン散乱であると思われる。

これらのことから、1.5 mm × 1.0 mm の入射 X 線スポット当たり、InP では 3 × 10¹² 個の Er, GaP と GaAs で 1 × 10¹³ 個の Er が XAFS スペクトルを取り出すための検出限界と思われる。これらの値は、Er が均一に分布している厚さ 1 μm の成長層において、それぞれ 2 × 10¹⁸ cm⁻³, 7 × 10¹⁸ cm⁻³ の濃度に相当する。InP 中の Er に関しては 10¹⁸ cm⁻³ 台半ばの濃度の不純物で XAFS 測定が達成できたが、他の母体ではこのままでは無理である。ここから大幅に検出限界を下げる方法は今のところ思いつかない。識者のご教示を賜れば幸いである。

最近接以遠の局所構造：例えば、完全性の高い GaAs 結晶のしかも低温測定 (デバイ・ワーラー因子が小さい) におけるノイズの非常に少ない信号からは、第 2, 第 3 近接原子によるピークが明瞭に観察される。それらに比べて Fig. 4 の実験結果ではいずれも第 2, 第 3 近接原子による

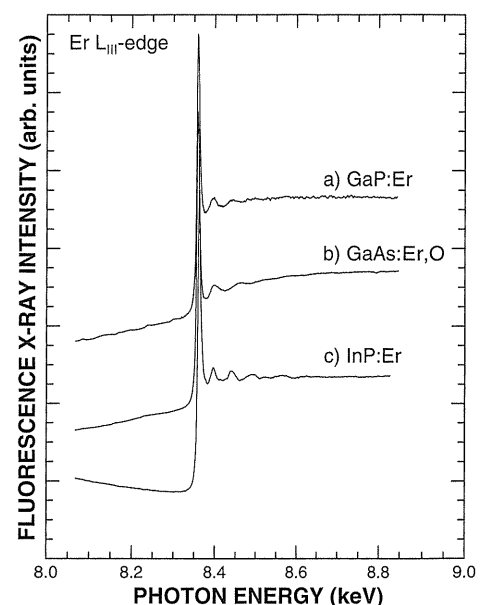


Figure 14. Raw data of Er L_{III}-edge XAFS spectra for a) GaP:Er, b) GaAs:Er, O and c) InP:Er.

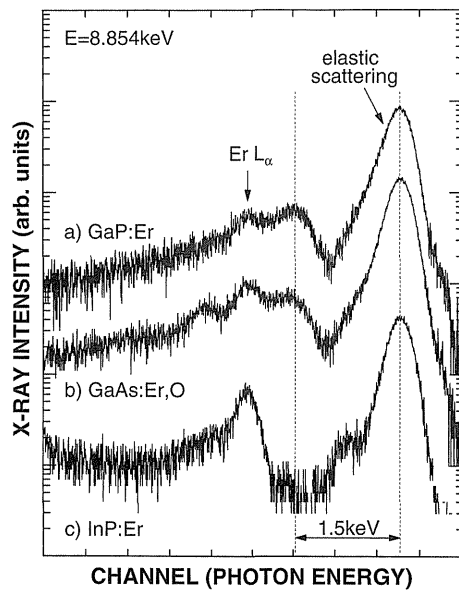


Figure 15. Photon energy (Channel Number) dependences of X-ray intensity detected by Ge-SSD. Er atoms are doped in GaP, GaAs and InP.

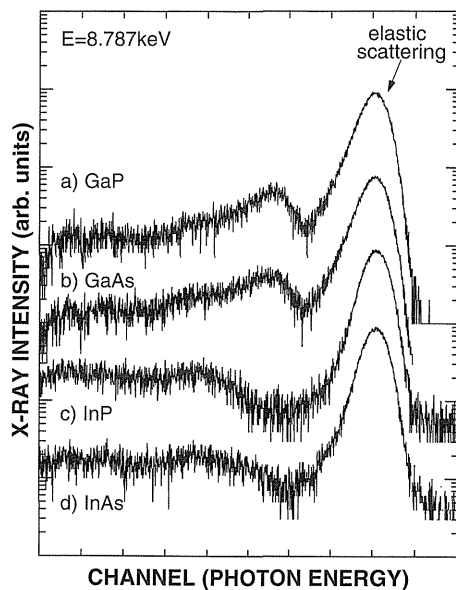


Figure 16. Photon energy (Channel Number) dependences of X-ray intensity detected by Ge-SSD for undoped GaP, GaAs, InP and InAs.

ピークが小さく、また不明瞭である。Fig. 4は室温での測定であるため、デバイ・ワラー因子が大きいことも理由のひとつであり、ノイズ成分が重畳しているためピーク信号が不明瞭である。他の大きな理由は、Er原子が第2近接や第3近接の個々の原子から見て等距離の位置にないと、これらによる後方散乱電子波の位相が揃わず、打ち消し合うためである。その甚だしい例として非晶質がある。例えば、非晶質Geで sp^3 結合Ge-Ge間の距離と配位数は決まっているが、結合角が様々である(正四面体構

造では 109.47° である)ため、あるGe原子から見た第2近接原子以遠の距離は様々である。そのため、非晶質Geの動径分布では、第1ピークのみ現れ、他のピークはほぼ完全に消滅する。

Fig. 9でも同様なことが言える。GaAs中のGaやAsのように高い対称点にあれば、各原子から戻って来た電子波の位相が揃って強く干渉し合う。しかし、GaAs中にOと共添加したErはGa格子点からずれた位置にあることが示された。このとき、第2近接原子である12個のGaから見たErの距離はそれぞれ異なる。第3近接原子であるAsから見たErも同様であり、位相の揃わない電子波は打ち消し合う。

本文で、モデルについても測定信号の解析についても最近接原子しか議論しなかったのはそのためである。EXAFSは、原理を単純に考えると第2近接や第3近接原子についても有力な情報が得られると考えてしまうが、実際には、上に述べたような事情から、余程対称性の高い場合しか第2、第3近接原子に関する定量的な議論はできないというのが我々の経験である。

3. おわりに

放射光を用いた蛍光EXAFS法が、半導体で通常の不純物レベルとして考えられる 10^{18} cm^{-3} の濃度の原子でも、解析できる測定方法となっていることを紹介した。それと同時に、母体材料と不純物原子の組み合わせで、測定限界がそこまで行かない場合があることも指摘した。

EXAFS法が本来持っている強みである「特定の原子周辺の局所構造」の測定対象に半導体中のEr原子を取り上げ、その局所構造が成長温度で大きく変わることを、およびその局所構造がErの発光特性を決めていると解釈されることを述べた。GaAsにErとOを共添加すると、発光強度が数倍に増大しかつ発光スペクトルが規則的で鋭い離散ピークとなることが分かっている。ここでも蛍光EXAFS法によりEr周辺の局所構造を解析することにより、2個のAsと2個のOがErに結合しており、Er周辺の局所構造が(第一近接に関しては)1種類に定まることを示した。

不純物原子周辺の最近接原子に関する情報は得やすいが、第2、第3近接原子ではEXAFS信号のS/Bのみならず、不純物原子が往々にして対称性の低い位置にあり、後方散乱電子波の位相相殺効果でEXAFS信号が失われることがある点を指摘した。

それにも関わらず、EXAFSが描く「特定の原子周辺の局所構造」の描像は明瞭で、不純物XAFSは更に様々に応用できる。一時期学会を賑わしたものの物理がよく分からないまま(日本では)放置されているDXセンターも不純物XAFSの格好の対象である³⁵⁻³⁸⁾。希薄磁性半導体として量子ドット中に閉じ込めた積もりの遷移金属が果たしてどこに在るのかも不純物XAFSが明らかにしてくれ

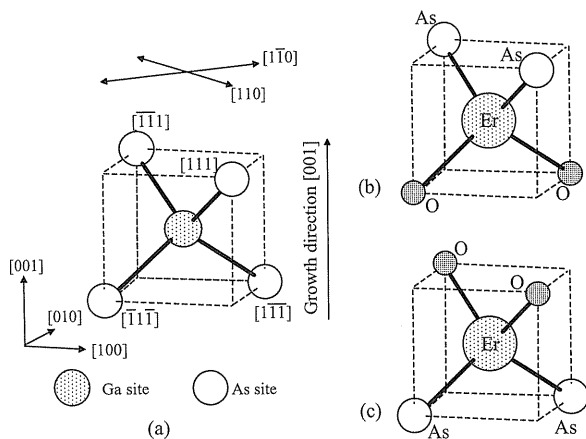


Figure 17. Growth directions and tetrahedral locations of Ga and As atoms. Linearly polarized X-ray of synchrotron radiation can be adjusted to those directions shown in (a) to distinguish the oxygen locations in (b) or (c). O atoms may occupy the As sites on the $[1\bar{1}0]$ direction (b) or on the $[110]$ direction (c).

る³⁹⁾。結晶の方位と放射光の直線偏光を組み合わせると、**Fig. 17**のようにどのような順で原子が付着して成長して行ったか（成長のその場で測定すれば成長して行く順）が分かる筈である⁴⁰⁾。これを成長の制御に使えないか、等々いろいろ考えられる。欲を言えば 10^{18} cm^{-3} を切る濃度で更に高いS/B比を得たいと思うが、そのためには一段と工夫を要する。

PFで、「半導体デバイス屋がどうしてここに居るのですか」と良く言われたが、このトピックス記事でその理由がご理解頂けたと思う。

謝辞

本稿の内容は、数年にわたって行った研究の内 Er に関してまとめたものである。藤原康文助教授には成長と光学特性の測定及び解釈、田淵雅夫講師には放射光を用いた蛍光 EXAFS 及び X 線 CTR 散乱の測定及び解釈を主として担当してもらっている。多人数にわたるので略すが論文の共著となっている学生諸君の寄与も大変大きい。フォトルミネセンス測定に関して便宜をはかって頂いた大阪大学理学部の大山忠司教授、中田博保助教授に感謝する。NTT 基礎研究所（現：アンリツ）の高幣謙一郎博士には共添加 GaAs 試料の提供を頂き、また有意義な議論を頂いた。EXAFS 実験の初期には、電子技術総合研究所電子基礎部大柳宏之室長に多大なお世話になり、世界に先駆けた多くの研究成果をまとめることができた。高エネルギー物理学研究所（現：高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所）放射光実験施設の野村昌治助教授には BL12C の利用に際して様々にお世話になった。本稿の XAFS に関する実験は PF の共同利用実験（課題番号：94G240, 95G221, 97G052）により行った。また、本研究の一部は科学研究費補助金（#07750348, #07455007, #0865009, #07555100, #09305003, #09244209, #10138208）による。

参考文献

- 1) H. Kressel, F. Z. Hawrylo, M. S. Abrahams and C. J. Buiochi: *J. Appl. Phys.* **39**, 5139 (1968).
- 2) M. Tabuchi, D. Kawamura, K. Fujita, N. Matsubara, N. Yamada, H. Ofuchi, S. Ichiki, Y. Fujiwara and Y. Takeda: *Rare-Earth Doped Semiconductors II* (MRS, Pittsburg, 1996) 155.
- 3) Y. Fujiwara, N. Matsubara, J. Tsuchiya, T. Itoh and Y. Takeda: *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 2587 (1997).
- 4) H. Ofuchi, D. Kawamura, N. Matsubara, M. Tabuchi, Y. Fujiwara and Y. Takeda: *Microelectron. Engr.* **43-44**, 745 (1998).
- 5) 大淵博宣：名古屋大学工学研究科博士論文（1998）。
- 6) M. Tabuchi, H. Ofuchi, T. Kubo, K. Takahei and Y. Takeda: *Materials Science Forum* **258-263** *Defects in Semiconductors* (Trans Tech Publications, Zurich, 1998) 1571.
- 7) Y. Fujiwara, Y. Itoh, Y. Nonogaki, N. Matsubara, K. Fujita and Y. Takeda: *Materials Science Forum* **196-201** *Defects in Semiconductors* (Trans Tech Publications, Zurich, 1995) 621.
- 8) 竹田美和, 田淵雅夫: *PHOTON FACTORY NEWS* **14**, 19 (1996).
- 9) M. Nomura and A. Koyama: *KEK Report 95-15* (National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba, 1996).
- 10) M. Nomura: *KEK Report 98-4* (National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba, 1998).
- 11) H. Ofuchi, D. Kawamura, J. Tsuchiya, N. Matsubara, M. Tabuchi, Y. Fujiwara and Y. Takeda: *J. Synch. Radiat.* **5**, 1061 (1998).
- 12) J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky and R. C. Albers: *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 5135 (1991).
- 13) Y. Takeda, K. Fujita, N. Matsubara, N. Yamada, S. Ichiki, M. Tabuchi and Y. Fujiwara: *J. Appl. Phys.* **82**, 635 (1997).
- 14) H. Ofuchi, J. Tsuchiya, N. Matsubara, M. Tabuchi, Y. Fujiwara and Y. Takeda: *Appl. Sur. Sci.* **117/118**, 781 (1997).
- 15) K. Fujita, J. Tsuchiya, S. Ichiki, H. Hamamatsu, N. Matsumoto, M. Tabuchi, Y. Fujiwara and Y. Takeda: *Appl. Sur. Sci.*, **117/118**, 785 (1997).
- 16) Y. Fujiwara, N. Matsubara, J. Yuhara, M. Tabuchi, K. Fujita, N. Yamada, Y. Nonogaki, Y. Takeda and K. Morita: *Inst. Phys. Conf. Ser.* **145**, 149 (1996).
- 17) M. Tabuchi, K. Fujita, J. Tsuchiya, Y. Fujiwara and Y. Takeda: *Appl. Sur. Sci.* **130-132**, 393 (1998).
- 18) Y. Takeda, Y. Sakuraba, K. Fujibayashi, M. Tabuchi, T. Kamamoto, I. Takahashi, J. Harada and H. Kamei: *Appl. Phys. Lett.* **66**, 332 (1995).
- 19) M. Tabuchi, Y. Takeda, Y. Sakuraba, T. Kumamoto, K. Fujibayashi, I. Takahashi, J. Harada and H. Kamei: *J. Cryst. Growth* **146**, 148 (1995).
- 20) M. Tabuchi, N. Yamada, K. Fujibayashi, Y. Takeda and H. Kamei: *J. Electron. Mat.* **25**, 671 (1996).
- 21) M. Tabuchi, K. Fujibayashi, N. Yamada, Y. Takeda and H. Kamei: *J. Appl. Phys.* **81**, 112 (1997).
- 22) M. Tabuchi, K. Fujibayashi, N. Yamada, K. Hagiwara, A. Kobashi, T. Iguchi, Y. Takeda and H. Kamei: *J. Cryst. Growth* **186**, 48 (1998).
- 23) Y. Takeda, K. Fujita, M. Tabuchi, M. Funato, S. Aoki, Sz. Fujita and Sg. Fujita: *Inst. Phys. Conf. Ser.* **156**, 263 (1998).
- 24) M. Tabuchi, M. Yokoi, S. Ichiki, K. Fujita and Y. Takeda: *J. Synch. Radiat.* **5**, 899 (1998).
- 25) M. Tabuchi, N. Matsumoto, Y. Takeda, T. Takeuchi, H. Amano and I. Akasaki: *J. Cryst. Growth* **189/190**, 291 (1998).

- 26) M. Tabuchi, Y. Takeda, N. Matsumoto, H. Amano and I. Akasaki: Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 38-1, 281 (1999).
- 27) B. Lambert, A. Le Corre, Y. Toudic, C. Grandpierre and M. Gauneau: J. Phys. **D2**, 479 (1990).
- 28) J. Nukeaw, J. Yanagisawa, N. Matsubara, Y. Fujiwara and Y. Takeda: Appl. Phys. Lett. **70**, 84 (1997).
- 29) H. Ofuchi, T. Itoh, T. Kawamoto, M. Tabuchi, Y. Fujiwara and Y. Takeda: Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 38-1, 542 (1999).
- 30) K. Takahei and A. Taguchi: J. Appl. Phys. **74**, 1979 (1993).
- 31) K. Takahei, A. Taguchi, Y. Horikoshi and J. Nakata: J. Appl. Phys. **76**, 4332 (1994).
- 32) Er と O の共添加による発光強度の増大は、初め Si 中に見出された。最近の解説として例えば、J. Michel, L. V. C. Assali, M. T. Morse and L. C. Kimerling: Erbium in Silicon in Light Emission in Silicon, Semiconductors and Semimetals, Vol. 49, eds. R. K. Willardson and E. R. Weber (Academic Press, San Diego, 1998).
- 33) R. M. Moon, W. C. Koehler, H. R. Child and L. J. Raubheimer: Phys. Rev. **170**, 176 (1968).
- 34) J. Kaczanowski, Y. Yamamoto, Y. Kido, J. Nakata and K. Takahei: Nucl. Instrum. Methods **B117**, 275 (1996).
- 35) F. Sette, S. J. Pearton, J. M. Poate, J. E. Rowe and J. Stohr: Phys. Rev. Lett. **56**, 2637 (1986), and **58**, 1281 (1987).
- 36) T. N. Morgan: Phys. Rev. Lett. **58**, 1280 (1987).
- 37) T. Kitano and M. Mizuta: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1806 (1987).
- 38) M. Ishii, Y. Yoshino, K. Takarabe and O. Shimomura: Appl. Phys. Lett. **74**, 2672 (1999).
- 39) 久保俊彦, 大渕博宣, 田渕雅夫, 竹田美和, 松倉文礼, 大野英男: 第1回 XAFS 討論会予稿集 (1998) p. 23.
- 40) 竹田美和: 日本結晶成長学会誌 **25**, 2 (1998).