

解説

キャパシタンス XAFS 法 局在電子を利用した自己サイト選択

石井 真史

高輝度光科学研究センター*

Capacitance XAFS Method: Self Site-Selection Using Localized Electron

Masashi ISHII

Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)

A capacitance x-ray absorption fine structure (capacitance XAFS) method using the x-ray induced photoionization is proposed for the local structure analysis of low dimensional structures such as, defects, surfaces, electrically active regions in semiconductor devices. The concept of x-ray induced displacement current orthogonal to the conduction current, i.e., the conventional photocurrent, is introduced to explain the site-selectivity involved in capacitance XAFS method. The absorption signal of the proposed capacitance XAFS measurement using a Schottky barrier gate is shown to reproduce the depth modulation of the x-ray intensity. This experimental finding can be explained by the Schottky barrier theory considering the photoionization of the low dimensional structure.

1. 序

特定元素の内殻吸収端エネルギー近傍における吸収スペクトルの振動構造, X線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure; XAFS) に, その元素周辺の局所構造情報が織り込まれることが明らかになり, 分析手法として確立したのが1970年頃¹⁾であるから, 以来ほぼ30年の月日が流れたことになる。この間, 放射光科学は格段の進歩を遂げ, 今日では SPring-8 のようないわゆる第三世代の放射光施設が共同利用施設として稼動するに至っている。また放射光を取り巻く環境も著しく変化した。特に材料科学について考えてみると, 半導体量子デバイスに代表されるように, nm オーダーで制御された人工材料^{2,3)}が自然界の材料に無い機能性を持つことが次々と明らかになり, 次世代を担うことが確実視されている。実際に1970年代には思いもよらなかった極微細構造が, 研究室レベルでは勿論のこと, 一部については商業ベースでもごく日常的に作製されている。これに対して XAFS 測定は実験技術や解析手法の発展や変遷はあったものの, 非常に大雑把に言うならば, 単一あるいは平均構造の吸収量の測定という意味では本質的な変化はなかったように思われる。よく分かった二・三の構造からの信号の重ね合わせと考えるとスペクトルを

線形和近似する場合もあるが, 基本的には試料内での構造の均一性は XAFS 測定の大前提である。試料に要求される均一性は, 検出方法・光子エネルギー・試料に含まれる元素等に依存するものの, 材料によっては100 μm 以上に及ぶ硬 X 線の減衰長を考慮すると, 極めて深い領域にまで及ぶと考えるとよい。すなわち, XAFS 測定はバルクの構造を観るには良いが, 僅か数 nm 程度に埋め込まれている人工構造を観るには適当ではない。X 線を斜入射するという方法もあるが, その場合は照射面積が増大し, 試料面内の均一性や光子密度が問題になる。高透過率は X 線固有の性質であるから変える事は出来ないが, 構造均一性の前提を取り払い, 興味深い領域を選択的に観測する工夫が, XAFS 法を最新の科学技術の流れに沿ったものにする上で必要不可欠であろう。本稿では近年提案した, 欠陥構造⁴⁾から表面構造⁵⁾, 電子デバイス構造⁶⁾まで, 様々なサイト選択性を持つ新しい XAFS 測定方法であるキャパシタンス XAFS 法⁴⁻⁸⁾について, 最近の研究成果を交えて紹介する。

2. キャパシタンス XAFS 法の原理

ここではキャパシタンス XAFS 法の原理, 特に本方法

* 高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡三日月町光都 1-1-1 SPring-8
TEL: 0791-58-0832 (代表) FAX: 0791-58-0830 E-mail: ishiim@spring8.or.jp

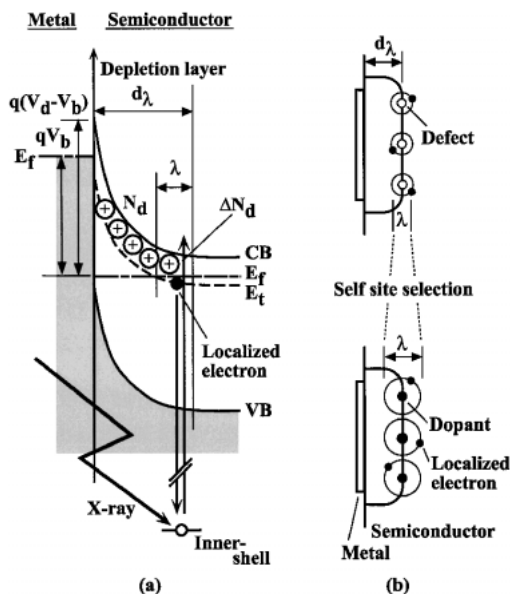


Figure 1. Concept of capacitance XAFS method using the x-ray induced photoionization of the trap centers. (a) Schematic band diagram. (b) Comparison of observable areas between the capacitance XAFS method using the photoionization of defects (upper diagram) and the photoionization of the dopant (lower diagram).

によりどのようにしてサイト選択性が実現可能であるかについて、電子論的および電磁気学的の二通りの視点から説明する。

半導体に適当な金属電極を接触させた場合、電子論的に見るとバンドダイアグラムは **Fig. 1(a)** のようになる。金属・半導体間の仕事関数の差から図に示すように半導体中にバンドの曲がりが生じ、伝導電子の流れが一方向のみになるいわゆるショットキー障壁ダイオード (Schottky barrier diode; SBD) が形成される。ここで議論の中心になるのは不純物や欠陥による準位 E_t である。バンドの曲がり部分では E_t がフェルミ準位 E_f を上回るため、捕獲されていた局在電子が放出され掃き出される結果、空乏層と呼ばれる電氣的に高抵抗な絶縁領域が形成される。従って SBD は等価的に金属/絶縁層/導電性半導体のサンドイッチ構造とみなすことができ、静電容量 (Capacitance; C) を持つ。その値はポアソン方程式を解く事で求まり、

$$C = [q\epsilon_r\epsilon_0 S^2 N_t / 2(V_d - V_b)]^{1/2} \quad (1)$$

となることが知られている。ここで、 q は基本電荷量、 ϵ_r 、 ϵ_0 は半導体の誘電率、 S は金属電極面積、 N_t は欠陥または不純物のイオン化濃度、 V_b は印可バイアス、 V_d は拡散電位である。このような完全に電子が放出されている空乏層に対し、図中の λ で表した領域、すなわち E_t が E_f を下回るバンドの曲がりの端では、電子が捕獲され局在化している。この構造に X 線を照射し、 λ 領域で内殻励起が起こった場合を考える。するとこの弱い局在電子が内殻に落

ち込むかオーグメント過程などによって放出され、 N_t が増加する。この内殻吸収による増加量を ΔN_t とすると、式(1)は

$$C + \Delta C = [q\epsilon_r\epsilon_0 S^2 (N_t + \Delta N_t) / 2(V_d - V_b)]^{1/2} \quad (2)$$

となる。ここで ΔC は ΔN_t による静電容量の変化分であり、 λ 領域の X 線吸収量に対応した量になる。この ΔC の照射 X 線エネルギー依存性がキャパシタンス XAFS スペクトルになる。

ここで、 λ 領域の半導体表面からの深さ d_λ は

$$d_\lambda = [2\epsilon_r\epsilon_0 (V_d - V_b) / qN_t]^{1/2} \quad (3)$$

で与えられ、後で示すように数 100 nm のオーダーである。特に重要なことは、高透過率の X 線が SBD を突き通しているにもかかわらず、実際に C を変化させているのは λ 領域の X 線吸収だけということである。 λ 領域の幅は局在電子によるデバイ遮蔽長程度であると考えられるが、

Fig. 1(b) にその様子を概念的に示しておく。**Figure 1(b)** の上の例では、 E_t が欠陥構造に起因する場合を示す。一般的に欠陥構造に対しては、 E_t はエネルギー的に深く電子は強く束縛される結果として、デバイ遮蔽長は短くなり λ 領域は数原子程度の欠陥極近傍に限られる。すなわち、キャパシタンス XAFS 法は欠陥の X 線吸収をサイト選択的に観測することになる。一方、**Fig. 1(b)** 下の例は、 E_t が一般的な置換型の不純物準位である場合を示す。このときの E_t はエネルギー的に浅く、電子は弱束縛される。その結果としてデバイ遮蔽長は広がり、 λ 領域は nm 程度の範囲を広く見渡すことになる。実はこの場合の λ 領域は、実際の電子デバイス (電界効果トランジスタ) においてチャンネルとよばれる伝導電子の通り道である。チャンネルはデバイスの特性を左右する重要な領域であり、本法はそのチャンネル選択性を持つ XAFS となる。紙数の都合で詳細は省略するが、この他表面準位や界面準位など、どの場合でも局在電子によるデバイ遮蔽長内は材料の物理・化学的特性上最も興味深い領域である。キャパシタンス XAFS 法は、試料によって形態や大きさが異なる極微細領域を、それぞれに固有なデバイ遮蔽長で選び取り、原理的には全く同じ方法で測定できる。このように、キャパシタンス XAFS 法に内在する、特に興味深い nm 領域を自己選択する機能を「自己サイト選択」と呼ぶことにする。

さて **Fig. 1** の原理図については、都合の良い過程のみを抽出した感が否めない。例えば最も関連が深い過程として、X 線を照射すると試料全体の X 線吸収量 μ_c に比例した大量の二次電子の放出があり、従来型の XAFS 測定では電子収量という形で検出している。このような二次電子の放出と C は相互作用を持たないのだろうか？ ここで両者の関係を電磁気学的モデルで示し、サイト選択とい

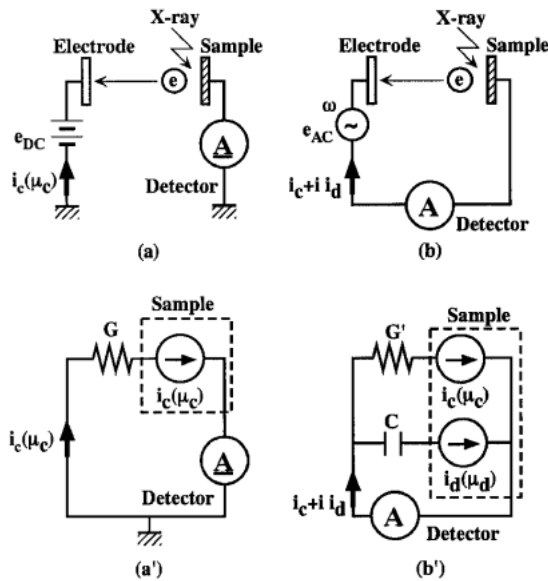


Figure 2. (a) Schematic setup for the conventional XAFS measurement using a direct current power supply e_{DC} , and (a') its equivalent circuit. (b) By using alternating power supply e_{AC} is used instead of e_{DC} , (b') the system equivalently has two passive elements, i.e., conductance G and capacitance C .

う観点からその違いと独立性を議論する。

電子収量測定のご概念図を **Fig. 2(a)** に示す。通常、高圧電源 e_{DC} と試料に対面する電極によって二次電子を検出する。これを等価回路で表すと **Fig. 2(a')** のようになる。X線照射下にある試料は、 μ_c に比例した出力を持つ電流源に置き換えることができる。この等価回路は直流回路であり、電流源からの光電流は、試料とシステムによって決まる等価コンダクタンス G を流れる伝導電流として検出される。この電流を本稿では特に「X線誘起伝導電流」と呼び、 $i_c(\mu_c)$ と書くことにする。 $i_c(\mu_c)$ は内殻励起に起因するものであり、電子の脱出深さが測定領域となる。従って、キャパシタンス XAFS 法が持つようなサイト選択性を持たない。一方、**Fig. 2(b)** に示すように、 e_{DC} の代わりに、交流電源 e_{AC} を用いた場合を考える。この場合、等価回路は G のみでは表せず、 e_{AC} の時間微分 de_{AC}/dt に比例する成分である等価サセプタンス B を導入する必要がある。今回の場合、 B の要素として C を考えればよいため、系を流れる全電流 i_t は

$$i_t = Ge_{AC} + Cde_{AC}/dt \quad (4)$$

となる。ここで e_{AC} に $|e_{AC}| \exp(i\omega t)$ で与えられる角周波数 ω のサイン波をもつ電源を用いるならば、式(4)の i_t と e_{AC} を複素数 \dot{i}_t と \dot{e}_{AC} で置き換えて

$$\dot{i}_t = G|\dot{e}_{AC}| + i\omega C|\dot{e}_{AC}| \quad (5)$$

と書き直せる。この式は e_{AC} と i_t の位相が C によって変化することを示している。ここで相対位相差 $\tan^{-1}(\omega C/G)$ が重要なので、式(5)では $\exp(i\omega t)$ は省略してある。第一項と第二項は \dot{i}_t の実部と虚部を表し、それぞれ伝導電流と変位電流と呼ばれるものである。特に第二項は、交流回路によって初めて現れる成分であり、実際的な電子の流れではなく分極電荷による見かけ上の電流成分である。式(5)に対応して、X線照射下では **Fig. 2(b')** に示すように伝導電流源と変位電流源の二つの等価電流源を考える必要がある。伝導電流源については **Fig. 2(a')** の X線誘起伝導電流源と同じものであるが、変位電流については新しく「X線誘起変位電流」 $i_d(\mu_d)$ として定義する必要がある。式(5)から分かるように、これらの成分は複素平面上で

$$i_c(\mu_c) \cdot i_d(\mu_d) = 0 \quad (6)$$

の直交系を形成し、独立に検出可能であることが分かる。キャパシタンス XAFS における C 測定には実際に交流電源を使っており、原理的には $i_d(\mu_d)$ の測定を行っている事と等価である。式(6)の直交性は、局所的な分極電荷の変化 ΔN_t に基づく $i_d(\mu_d)$ が二次電子による $i_c(\mu_c)$ とは独立に観測できることを意味している。従って μ_c と μ_d は独立に検出が可能であり、この電磁気学的な議論の発端になった通り、**Fig. 1** ではまさに“都合の良い過程のみを抽出”して考えてよいことになる。

3. 実験

Figure 3 に本研究で用いた実験装置を示す。試料台は局在電子の効率的な捕獲のために He クライオスタットで低温にした。今回紹介する実験では温度一定としたが、機構解明の観点からは温度依存を取ることも有効⁷⁾である。必要性については後に議論するが、X線の照射位置と照射角が変えられるようにクライオスタット全体がゴニオメータに取り付けてあり、光軸に対する試料台の高さ (Z 軸) 移動と回転 (θ 軸) が試料を冷却したまま行える。

測定試料は Se を添加した $Al_xGa_{1-x}As$ ($x=0.33$) と Sn を添加した GaAs の二種類について行った。Se 添加 $Al_xGa_{1-x}As$ ($AlGaAs:Se$) は閃亜鉛鋅結晶構造をもつ半導体固有の化学的性質により Se を添加するだけで電子を捕獲する深い欠陥「DX センター」^{9,10)} が形成されることが知られている。この DX センターが示す永続光電流などの特異な現象⁹⁾ に対する物理学的興味も手伝って、局所構造を中心にその形成機構が1980年代以来多くの研究者によって議論されているが、今もって推測の域を抜け出していない。このことは、欠陥のみの原子レベルの局所構造分析が XAFS 測定に限らず一般的に難しい事を意味している。キャパシタンス XAFS 法の研究も、当初 DX センターの局所構造を選択的に観測することを目的にして⁴⁾ 始まった。

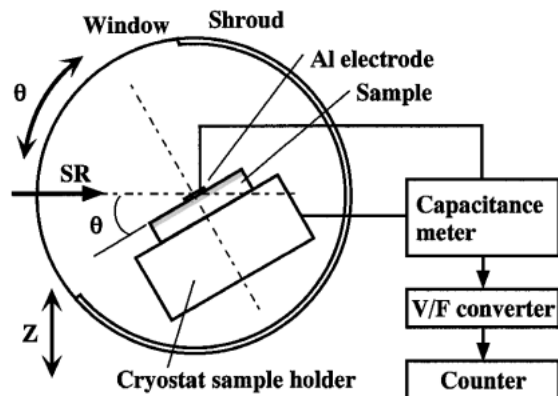


Figure 3. Experimental setup for the proposed capacitance XAFS measurement.

AlGaAs:SeはGaAs上に分子線エピタキシーにより成長した薄膜試料であり、Seは加熱セル(るつぼ)によって成長中に添加した。Se濃度は $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ である。試料の持つ電気的特性については別の論文¹¹⁾にまとめているのでそちらを参照いただくことにする。また、もう一つの試料であるSnを添加したGaAs(GaAs:Sn)は通常の浅い不純物準位を持つ試料であり、Snの濃度は $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ である。これらの試料は、Fig. 1(b)の上と下の図に対応する観測領域を持つことになる。AlGaAs:Seの場合は深い準位の短いデバイ遮蔽長によって、キャパシタンスXAFS法はDXセンターおよびそれに隣接する原子のみを観測するのに対し、GaAs:Snの場合は浅い準位の長いデバイ遮蔽長でチャンネル全体を見渡す。すなわちこれらの試料はキャパシタンスXAFS法の自己サイト選択性の代表例といえる。

AlGaAs:SeとGaAs:Snのいずれの試料にも、金属電極として直径 $500 \mu\text{m}$ 厚さ 100nm のアルミを真空蒸着した。特にGaAs:Snの場合は、この電極は電界効果トランジスタのチャンネル幅を制御するゲート電極と考えてよい。これらの電極に $\omega/2\pi = 100 \text{kHz}$ または 1MHz の e_{AC} を持つキャパシタンスメーターを接続し、放射光照射下のCを測定した。放射光実験は、いずれもSPring-8 BL10XU高輝度XAFSステーションにて行った。

4. 実験結果と議論

4.1 バイアス電圧依存性にみられる非線形特性の解析とモデルの検証

Figure 4にAlGaAs:Seについて、Ga K吸収端(10.375keV)のキャパシタンスXAFSスペクトル μ_d の V_b 依存性を示す。 V_b は $-0.5 \sim -2.5 \text{V}$ の間で変化させた。このときの試料温度は 100K で一定としている。図から明らかなように $V_b \sim -1.5 \text{V}$ で最も ΔC が大きくなり、それよりも V_b が大きくても小さくても ΔC は小さくな

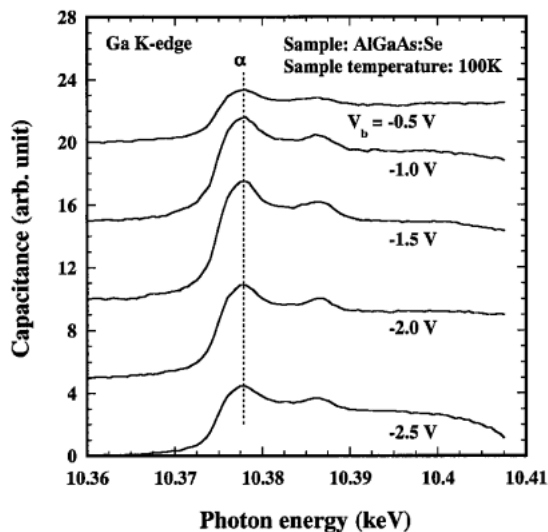


Figure 4. X-ray photon energy dependence of the capacitance at near the Ga K-edge (10.375keV). V_b was varied from -0.5 to -2.5V .

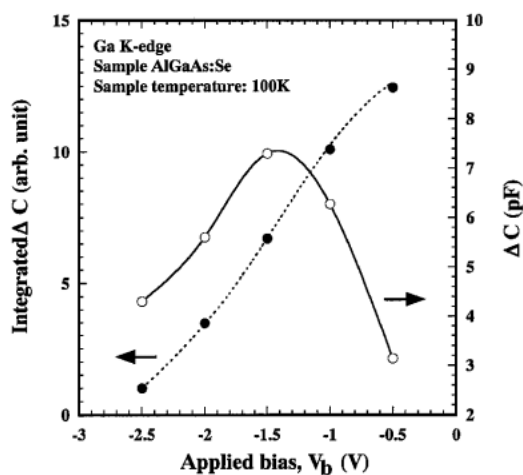


Figure 5. V_b dependences of ΔC in capacitance XAFS spectra at the Ga K-edge (open circles). The solid line shows regression analysis result of ΔC using a spline function. The integration of ΔC at the K absorption edge of Ga is shown by the closed circle. The dashed line is the integration of the spline function illustrated by the solid line.

る。従来の電子収量法によるXAFS測定では、大きなバイアス電圧は放出された電子の収集に有利であるため、 μ_c の信号強度は一般的にバイアス電圧と共に線形的に大きくなる。これに対して図の実験結果は、大きな V_b は必ずしも ΔC を増大させるわけではなく、非線形特性があることを示している。もう少しこの結果を定量的に議論するために、 ΔC の V_b 依存性をFig. 5の○にまとめておく。ここで ΔC はGaのK吸収端に最も近い共鳴ピーク(Fig. 4では α で示す)の値で代表させている。この V_b 依存性の実験結果をスプライン関数で回帰分析してみると(実線)、

ΔC は $V_b = -1.2$ から -1.3 V 程度でピークを持つことが分かる。以下の機構の議論にとっては余談ではあるが、測定テクニックとしては、この V_b でスペクトルを計測することが S/N を良くする上で有利である。また、この図の中で示した ● は ○ の ΔC を積分したものである。破線はスプライン関数の結果 (実線) の積分である。この積分の意味するところは、以下で詳しく述べてゆく。

さて、 V_b のオーダーが数 V であることと、本稿では省略するがこの非線形特性は As 吸収端でも同様に観測されていること等から、この非線形性は内殻励起に起因するものではなく価電子の物性に関係していると考えられる。このような内殻吸収スペクトルに価電子物性が織り込まれることはキャパシタンス XAFS 法に固有の特性である。この特性は Fig. 1 の内殻及び価電子の両方を含んだ微視的モデルを使って次の様に説明できる。キャパシタンス XAFS 法の基本式は式(2)であった。ここで ΔN_t は N_t に比べて十分小さいから、 $\Delta N_t/N_t$ の二次以上の項を省略すると次のように書き換えることが出来る。

$$\begin{aligned} C + \Delta C &= [q\epsilon_r\epsilon_0 S^2 N_t / 2(V_d - V_b)]^{1/2} (1 + \Delta N_t/N_t)^{1/2} \\ &\sim [q\epsilon_r\epsilon_0 S^2 N_t / 2(V_d - V_b)]^{1/2} \{1 + (-\Delta N_t/N_t)\}^{1/2} \\ &= [q\epsilon_r\epsilon_0 S^2 N_t / 2\{(V_d - V_b) + \Delta V\}]^{1/2} \end{aligned} \quad (7)$$

ここで ΔV は摂動ポテンシャルであり、 $(V_d - V_b) (-\Delta N_t/N_t)$ に等しい。この式は、X線吸収による ΔN_t が摂動ポテンシャル ΔV による V_b の微小変調に近似的に置き換わり得ることを意味している。直感的には、X線照射による局在電子の放出は、微小バイアス変化による欠陥準位のイオン化とほぼ等しいことを主張している。従って、 ΔC の V_b 依存性は、もっとも極端な近似 $\Delta V \rightarrow 0$ を仮定するならば、理想的には式(1)の C と V_b の関係 (C-V 特性という) の V_b 微分 $dC/dV_b = -[q\epsilon_r\epsilon_0 S^2 N_t / 4(V_d - V_b)^3]^{1/2}$ で解析的に求められる。実際の系においてはよく知られた幾つかの要素、例えば V_b を小さくしていくと Fig. 1 のバンドの曲がりが大きくなり価電子帯 (VB) が E_f を上回るので半導体の伝導特性が反転すること、逆に V_b を大きくすると逆に伝導帯 (CB) が E_f を下回るので界面に電荷の蓄積が起こること、 ΔV が有限であること等により、解析的な式からずれる。しかし、これらの要素を含めても摂動ポテンシャルによる V_b 変調という近似の考え方は一般性を失わない。従って C-V 特性を実測し数値微分すれば解析的ではないにしても Fig. 5 の特性を再現でき、逆にそこから Fig. 1 の考え方が正しいことを示すことが出来るであろう。

Figure 6 の ● は V_b に対する C 、すなわち、この AlGaAs : Se SBD の C-V 特性の実測値を示す。更に ○ はこの C-V 特性を数値的に微分したものを示す。○ に示す通り dC/dV_b は、ほぼ -1.2 V にピークを持ち、その特性形状も Fig. 5 をよく再現することが分かる。また逆に、

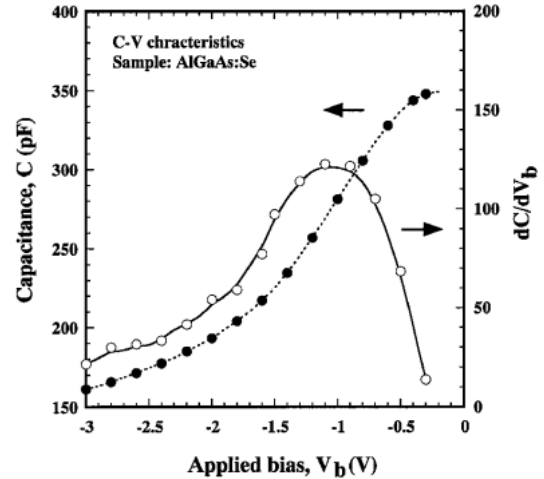


Figure 6. Numerically derived dC/dV_b from the C-V characteristics. The dashed line illustrates the original C-V characteristics.

Fig. 5 に示した積分値 (●) は Fig. 6 の C-V 特性に対応していることが見て取れる。これらの結果は、内殻と価電子の相互作用が Fig. 1 のモデル通りであることを意味している。特に自己サイト選択という立場からは、 ΔC の特性が λ 領域のみの X線吸収 (厳密には λ 領域に含まれる欠陥を中心にしたデバイ遮蔽長内の原子の X線吸収) で説明でき、硬 X線の透過率がきわめて高いにもかかわらず、電気的な測定で観測領域を空間的に切り出せた点で興味深い。次の4.2はその点を強調した実験である。

4.2 深さ分解 XAFS の提案と X線強度の試料内変調による分解能の見積

4.1では、キャパシタンス XAFS 法によって X線吸収の観測領域を電氣的に λ 領域のみに限定できることを示した。式(3)に示したように、この領域の位置は V_b によって変化させることが出来る。従って、キャパシタンス XAFS スペクトルの V_b 依存性は、深さ分解 XAFS 測定と言い直すことが出来る。特に浅い不純物準位をもつ試料を使えば、Fig. 1(b) に示した通りデバイ遮蔽長が長くなる結果として観測領域は nm 厚さのシート状に広がり、自己サイト選択は欠陥準位を持つ試料を使った場合より空間選択という色合いが強くなる。このシート状の領域は前述のように電界効果トランジスタのチャンネルそのものであり、今まで巨視的な電氣的な特性に頼っていたデバイス評価が、本方法によってチャンネル内の原子配列という微視的な立場から行えるようになるであろう。今後更に電子デバイスの極微細化が進むことが予想される中で、本方法が新しい nm 構造評価法として利用できることが期待できる。

ここでは、実際に深さ分解測定ができているのか、また分解能は原理通り nm 程度なのか検証してみる。そのためには、深さ方向に分布をもつパラメータを新たに導入し、それを V_b による観測領域の制御で再現してみることに有

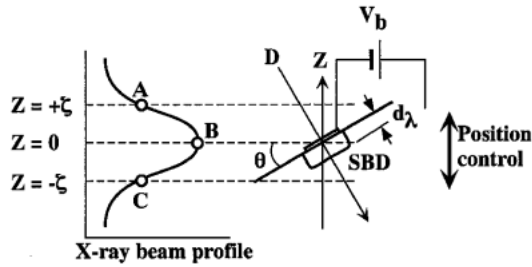


Figure 7. Schematic experimental arrangement for the achievement of ΔN_d modulation.

効であると考えられる。本研究では、次に述べる方法によって試料内の X 線強度に深さ依存性を持たせた。この X 線の深さ分布は試料内の ΔN_t を変調させるが、この様子は式 (2) と (3) により ΔC の V_b または d_λ 依存性として観測可能であろう。

Figure 7 は X 線強度に深さ分布を与えるための実験装置配置を概念的に示している。この実験では試料台を傾けることによって角度 θ で X 線を試料に入射する。4.1 では、特に断らなかったが直入射 ($\theta=90^\circ$) で実験を行った。更に Z 軸方向で試料位置を変えることで、SBD に対する X 線の入射位置を変化できるようにする。今、SBD の電極サイズと X 線のビーム径がほぼ同じ程度であったとすると、図中の $D (=Z \cos \theta)$ 方向の X 線強度分布 $I(D)$ は試料位置 Z に依存することになる。SBD が $Z=+\xi$ にある場合、図中 A における X 線のビーム形状から考えて $dI(D)/dD > 0$ となるであろう。同様に Z の位置を 0 と $-\xi$ に変えることで、それぞれ $dI(D)/dD \sim 0$ および $dI(D)/dD < 0$ のように X 線強度を SBD の深さ方向に対して変調できることになる。 ΔN_t は $I(D)$ に比例するであろうから、結局 Z 軸方向の試料位置の移動は二通りの ΔN_t 変調 ($d\Delta N_t/dD > 0$, $d\Delta N_t/dD < 0$) と非変調 ($d\Delta N_t/dD \sim 0$) の状態を作り出すことになる。以下の議論では、特に ΔN_t の深さ方向の変調を強調する場合には ΔN_t を $\Delta N_t(D)$ と書くことにする。

Figure 8(a) は $Z = +0.8$ mm における Ga K 吸収端のキャパシタンス XAFS スペクトルを示す。試料は GaAs : Sn であり、試料温度は 20 K とした。この条件では $d\Delta N_t(D)/dD > 0$ であり、深くなるに従って $\Delta N_t(D)$ が増加してゆく場合である。この様子をキャパシタンス XAFS の λ 領域の位置選択で観測するために V_b を -0.2 から -0.8 V の間で変化させた。これは d_λ で 130 から 173 nm に対応する。この図に示すように、図中 α で示した共鳴吸収における ΔC は V_b に強く依存する。すなわち、 $V_b = -0.4$ V ($d_\lambda = 146$ nm) 付近で α ピークの ΔC は最大となり、それよりも V_b が大きくても小さくても ΔC は小さくなる傾向がある。 $V_b > -0.4$ V ($d_\lambda < 146$ nm) における ΔC の減少は $d\Delta N_t(D)/dD > 0$ を再現しているといえるが、 $V_b < -0.4$ V ($d_\lambda > 146$ nm) における ΔC の減少は、 $\Delta N_t(D)$

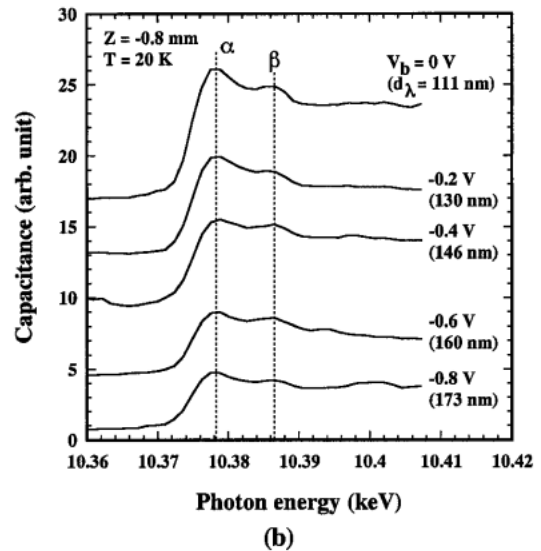
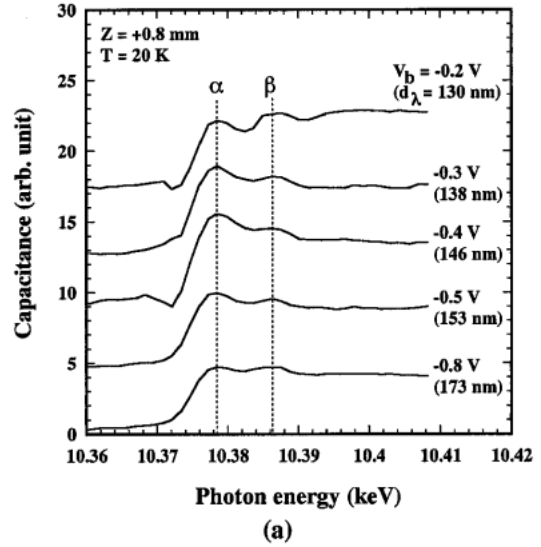


Figure 8. Capacitance XAFS spectra at Ga K-edge for (a) $Z = +0.8$ mm and (b) -0.8 mm, which provide ΔN_d depth modulations of $d\Delta N_d/dD > 0$ and $d\Delta N_d/dD < 0$, respectively.

変調と一見矛盾するように見える。このデータの解釈は後で述べることにする。実験データについて更に詳しく見てみると、 α ピークの強い V_b 依存性とは対照的に、もう少し高エネルギーに表れる β ピークは明らかに α ピークより V_b 依存性が小さいことが分かる。この V_b 依存性の違いはスペクトル上の歪みとなって現れている。歪みは V_b の増加と共に顕著になってゆき、 $V_b = -0.2$ V ($d_\lambda = 130$ nm) では α ピークの強度は β ピークの強度を下回っている。

もう一つの変調である $d\Delta N_t(D)/dD < 0$ については異なる V_b 依存性が表れる。**Figure 8(b)** は $Z = -0.8$ mm についてのキャパシタンス XAFS スペクトルを示す。この条件では、 D が深くなるに従って $\Delta N_t(D)$ が減少する。それ以外の実験条件は **Fig. 8(a)** と同じである。**Figure 8**

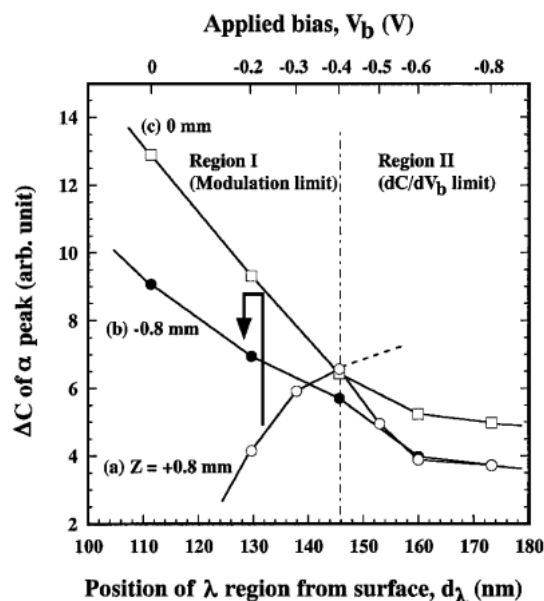


Figure 9. The d_λ dependence of ΔC for the α peak in Fig. 8. (a), (b), and (c) correspond to the Z positions of +0.8 mm ($d\Delta N_t/dD > 0$), -0.8 mm ($d\Delta N_t/dD < 0$), and 0 mm ($d\Delta N_t/dD \sim 0$), respectively.

(b)から、 α ピークの ΔC は V_b の減少(d_λ の増加)と共に単純に減少してゆくことがわかる。これは $V_b = -0.4$ V ($d_\lambda = 146$ nm)付近に ΔC が最大となるFig. 8(a)と全く異なる特性である。更にスペクトルの歪みは小さく、 $V_b = 0$ V ($d_\lambda = 111$ nm)においても顕著な α ピークの減衰は見られていない。しかしながら、例えば $V_b = -0.4$ V ($d_\lambda = 146$ nm)におけるスペクトルを(a)と(b)で比較してみると明らかなように、(a)の $d\Delta N_t(D)/dD > 0$ では浅い d_λ で歪みが大きく、逆に(b)の $d\Delta N_t(D)/dD < 0$ では深い d_λ で歪みが増える。そもそもスペクトルの歪みが α ピークの著しい V_b 依存性に起因していることを考慮すると、この歪み特性は(a)(b)の変調の違いを正しく反映した特性といえる。

Figure 9に α ピークの ΔC の d_λ 依存性をまとめておく。 d_λ に対応する V_b を上の方の横軸に併せて示しておく。(a)○と(b)●がそれぞれFig. 8(a) ($Z = +0.8$ mm)と(b) ($Z = -0.8$ mm)から算出している。スペクトルは示さなかったが、 $Z = 0$ mmの場合についても得られた結果を(c)○でプロットしておく。

まず(c)については、 $\Delta N_t(D)$ 変調を行わなかった場合($d\Delta N_t(D)/dD \sim 0$)に対応する。4.1の実験のようにX線を直入射する場合であっても、ここで議論している程度の d_λ では硬X線の減衰はほぼ無視できるため、 $d\Delta N_t(D)/dD \sim 0$ と考えてよい。従って、試料の違いはあるが、4.1の実験結果とFig. 9(c)の特性は全く同じ考え方で説明できる。すなわちFig. 9(c)の V_b の減少(d_λ の増加)に伴う ΔC の減少は、4.1で議論した dC/dV_b の効果と結論付けられる。このことを考慮すると、 $\Delta N_t(D)$ 変調を行った

場合の結果、特に部分的には一見変調特性と矛盾するようには見えた(a)を含めて次の様に説明できる。(a)は、その律速過程に対応して二つの領域、Region IとIIに分けることができる。これらの領域の境界は $V_b = -0.4$ V ($d_\lambda = 146$ nm)である。Region Iにおいては、 ΔC は当初期待していた通り $\Delta N_t(D)$ 変調で律速されていると考えられる。それゆえ、変調の違いが(a)と(b)の特性の違いに反映されている。一方、Region IIでは変調依存性はなくなり、 ΔC は d_λ の増加と共に減少した。この減少の仕方は特性(c)によく似ており、Region IIでは(a)の ΔC が $\Delta N_t(D)$ 変調ではなく dC/dV_b で律速されていると考えることができる。破線で示したように(a)が(c)を越えて際限なく上昇することを dC/dV_b は許容せず、結果的に律速過程が $\Delta N_t(D)$ 変調から dC/dV_b へ変る。Region IIにおいて(c)に比べて(a)の ΔC が小さいのは、厳密には電極の周りなど水平方向も含めて λ 領域が空乏層を取り囲んでいるために、特に(a)の場合は ΔN_t が試料内で一様にならず、同じ V_b であっても(a)と(c)では光イオン化の度合いが異なるためと考えられる。

Figure 8では、変調依存性をもつXAFSスペクトルの歪みが観測できた。このことは α と β ピークが異なる V_b 依存性を持つことから理解できた。この違いの微視的な機構について言及しておく。Figure 1のキャパシタンスXAFS法の原理では、X線による内殻励起過程において、中間状態となる伝導帯内の励起準位については特に指定していない。ある程度バンド幅を持つ中間励起状態への遷移は、共鳴吸収よりも若干高い光子エネルギーの方が効率よく起こると考えられる。従って高エネルギー側ではより容易に ΔN_t が形成され、見かけ上 $\Delta N_t(D)$ 変調の効果が隠されるであろう。逆に共鳴的な吸収では $\Delta N_t(D)$ 変調の効果が強調される。結果的に β ピークの V_b 依存性は、共鳴吸収に近い α ピークよりも小さくなると考えられる。

以上のように、変調下のキャパシタンスXAFSスペクトルの特性は全て、 λ 領域の不純物の内殻励起を介したイオン化を取り入れたショットキー障壁理論で説明することが出来た。特にRegion Iの変調依存性はキャパシタンスXAFS法によって、チャンネル領域が観測できていること、 V_b を制御することで深さ分解スペクトルが測定できることを示している。深さ分解測定については、Fig. 9の横軸から明らかなように、 \sim nmオーダーと見積もることができる。

5. まとめ

本稿ではキャパシタンスXAFSの原理と機構解明の立場で行った実験を紹介した。実際にサイト選択性を利用した材料科学の立場からの実験は、これまでの論文でいくつかは示しているものの、今後の課題である。しかし、材料の中で特異な部分は欠陥にしても不純物にしても表面にし

でも局在電子を持っており、そのX線誘起放出を静電容量で検出し、サイト選択性を得ていることは示せたと考えている。特に測定対象によって様々になるデバイ遮蔽長に対応して観測領域が変る「自己サイト選択」の考えは、多様な不均一材料にXAFS測定を適用する上で重要な考え方になると考えられる。

本研究では、X線の試料内強度に変調を持たせることで、深さ分解XAFS測定の可能性も示した。この変調実験を含めキャパシタンスXAFS法の特性は、半導体工学では常識的ではあるが、多くの他分野の方にはなじみが少ないショットキー障壁の理論を使って上手く説明できた。このことは、本手法が特定材料に特化した測定法という印象を与えたかもしれない。しかし、欠陥・表面・界面・量子構造というキーワードを並べれば、膨大な数に上る半導体関連の研究者は大体どこかに関係している。その意味では、本手法は十分汎用測定となり、潜在的ユーザーを抱えているであろう。また理論や実験法の拡張も試みており、より一般的な材料に適用した例も近いうちに示せると確信している。

参考文献

- 1) F. W. Lytle, D. E. Sayers and E. A. Stern: Phys. Rev. **B 11**, 4825 (1975).
- 2) G. D. Sanders, K. W. Kim and W. C. Holton: Phys. Rev. **B 61**, 7526 (2000).
- 3) K. Streubel, M. Hammar, F. Salomonsson, J. Bentell, S. Mogg, S. Rapp, J. Jacquet, J. Boucart, C. Stark, A. Plais, F. Gaborit, E. Derouin, N. Bouche, A. Rudra, A. V. Syrbu, V. P. Iakovlev, C.-A. Berseeth, O. Dehaese, E. Kapon, H. Mousa, I. Sagnes and R. Raj: Opt. Eng. **39**, 488 (2000).
- 4) M. Ishii, Y. Yoshino, K. Takarabe and O. Shimomura: Appl. Phys. Lett. **74**, 2672 (1999).
- 5) M. Ishii: Physica B (to be published).
- 6) M. Ishii: Jpn. J. Appl. Phys. (to be published).
- 7) M. Ishii, Y. Yoshino, K. Takarabe and O. Shimomura: J. Appl. Phys. **88**, 3962 (2000).
- 8) M. Ishii: Phys. Rev. (submitted).
- 9) M. Mizuta and T. Kitano: Appl. Phys. Lett. **52**, 126 (1988).
- 10) D. J. Chadi: Phys. Rev. **B 46**, 6777 (1992).
- 11) K. Takarabe, Y. Hirano, S. Minomura, K. Matsuda, H. Ohnishi, K. Fujita and T. Watanabe: Phys. Stat. Sol. **198**, 187 (1996).

キーワード

DX センター

n型半導体を作るための不純物(Donor)を添加することで形成される混晶系半導体の欠陥の一種。発見当初、Donorと良く分からない欠陥(Unknown X)との複合欠陥と推測されたことから、この名がついた。この欠陥は数K程度の低温で適当な光を照射すると捕獲電子を放出するが、一旦放出すると光を遮った後でも再捕獲しないのが特徴である。こ

の欠陥の消失現象は「永続光電流」と呼ばれており、研究者に注目される要因の一つとなった。局所構造として、現在は複合欠陥ではなくDonorに隣り合うGa原子が大きな格子歪みをおこしていると考えている研究者が多いようである。本方法で観測したDXセンター内のGaの選択的XAFSスペクトルは、強度が強く低エネルギー側がなだらかな α ピークを持つ。