報告番号 甲第 4108 号

蛍光 EXAFS 法による
半導体及び磁性体中の
微量元素周辺局所構造の解析と
物性に関する研究

大渕 博宣

蛍光 EXAFS 法による
半導体及び磁性体中の
微量元素周辺局所構造の解析と
物性に関する研究

大渕 博宣

1998 年 5 月

目次

第1章 序論 1
参考文献 4

第2章 EXAFS について 6
2.1 はじめに 6
2.2 XAFS の原理 7
2.2.1 XAFS の原理 7
2.2.2 EXAFS の理論式 11
2.2.2.1 K 吸収端 EXAFS 13
2.2.2.2 L_{III} 吸収端 EXAFS 15
2.3 放射光と XAFS 18
2.4 測定方法 18
2.4.1 透過法 20
2.4.2 蛍光法 20
2.4.3 電子収量法 21
2.5 本研究の測定系の特徴 23
2.6 EXAFS データ解析手順 25
2.6.1 プリエッジ処理 25
2.6.2 スプライン処理 30
2.6.3 フーリエ・フィルタリング 33
2.6.4 カーブフィッティング 35
2.6.5 FEFF 35
2.7 まとめ 37
参考文献 38

第3章 化合物半導体中の Er 周辺局所構造の解析と発光特性 39
3.1 はじめに 39
3.2 InP 中の均一添加 Er 周辺の局所構造 40
3.2.1 試料の成長条件 40
3.2.2. PL 特性 42

3.2.3 EXAFS 解析結果......42
3.3 InP 中のδ添加 Er 周辺の局所構造......51
3.3.1 試料の成長条件......54
3.3.2 PL 特性......54
3.3.3 EXAFS 解析結果......59
3.4 GaAs 中の酸素共添加 Er 周辺の局所構造......75
3.4.1 試料の成長条件......75
3.4.2 PL 特性......75
3.4.3 EXAFS 解析結果......78
3.5 Er 周辺局所構造と光物性との関係......98
3.5.1 Er 均一添加 InP......98
3.5.2 Erδ添加 InP......98
3.5.3 Er,O 共添加 GaAs......99
3.6 まとめ......100
参考文献......102

第 4 章 多層構造磁性体中の Fe 周辺局所構造と磁気特性......104
4.1 はじめに......104
4.2 Fe/Cu 多層構造中の Fe 周辺局所構造 —格子定数依存性—......106
4.2.1 試料の準備......106
4.2.2 EXAFS 解析......111
4.3 Fe/Cu 多層構造中の Fe 周辺局所構造 —基板表面荒さ依存性—......119
4.3.1 試料の準備......119
4.3.2 EXAFS 解析......123
4.4 Fe/Cu 多層構造中の Fe 周辺局所構造と磁気特性との関係......131
4.5 まとめ......138
参考文献......140

第 5 章 結論......141

謝辞......144

付録......145
本研究に関する発表リスト......145

第1章 序論

今日、社会のあらゆる分野において多種多様な特性を持つ半導体デバイスが使用されている。これらの多様な特性を持つデバイスは、大きく 2 種類の技術を組み合わせることにより作製されている。一つは、半導体中に母体元素と異なる種類の元素を加えることにより、母体材料が本来有している電気的・光学的特性を変化させ、例えば整流特性を示す p-n 接合の作製を行う不純物添加技術である。もう一つは、異なる物性を持つ半導体を組み合わせて、例えば量子効果を発揮させる二重ヘテロ構造などの半導体の多層構造を作製する技術である。これらの技術により作製されたデバイスに所望の性能を発揮させるために、デバイス作製の各過程においてさまざま評価が行われている。近年、エピタキシャル成長法の格段の進歩により原子レベルでの成長制御が可能になりつつある。これにより、すぐれた性能を持つデバイスや、従来では実現不可能であったデバイスの開発が期待される。そのためには、原子レベルでの構造評価を行うことが必要不可欠である。半導体の幾何学的構造を原子レベルで評価する方法の一つに EXAFS(extended X-ray absorption fine structure)法がある [1]。

EXAFS とは、X 線吸収スペクトル上で吸収端より高エネルギー側の数百 eV 以上の広い領域にわたって発生する微細構造のことである。この微細構造には、吸収原子種周囲の原子種、配位数、原子間距離などの情報が含まれており、微細な構造を適切に解析することで、これらの情報を得ることができる [2]。しかし、通常の EXAFS 法は試料を透過する X 線の吸収量を測定するため、半導体材料で広く用いられている構造である厚い基板上に成長されたエピタキシャル層の測定は不可能である。蛍光 EXAFS 法は、薄膜や不純物原子など希薄な系の測定が可能であるという蛍光法ならではの大きな利点を有している [3]。また、入射 X 線の直線偏光性を利用することにより、原子間距離だけでなく、散乱原子の位置に関する情報を得ることもできる。本研究では、蛍光 EXAFS 法の特長を生かすことができる二種類の材料の局所構造とそれに基づく物性を研究対象とした。

一つ目の研究対象は、Er 添加Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体である。固体中に添加されたランタノイド(lanthanoid)元素 Er の 4f 殻内遷移の発光は、石英系光ファイバ

ーの最低損失域(1.54μm)にあり[4]、環境温度の変化に対して安定で鋭い発光スペクトルを示す。この発光を利用したデバイス作製を目指して、半導体中に効率よく Er を添加するための研究が行われている。これまでの研究の結果、同一母体へ Er 添加を行った場合でも、添加手法や成長条件に対して発光スペクトル形状が強い依存性を示すことが明らかになってきた[5-16]。このことは、Er に関連して複数の型の発光中心が存在していることを示唆しており、複数の安定な Er 原子周辺構造が同時に形成されていると考えられる。したがって、光デバイスへの応用を念頭に置いた場合、より発光効率の高い Er 原子周辺構造を選択的に形成させることが必要となる。しかしながら、Er 原子がどの様な周辺構造をとった時、どの様な発光スペクトルが得られるかは不明であった。Er の 4f 殻内遷移の関与する発光を利用したデバイスを開発する上で、各成長条件下で得られる Er 原子周辺構造を解明し、発光特性との関連を明らかにしていくことは重要である。本研究では、OMVPE 法によりⅢ-Ⅴ族化合物半導体中に添加した Er 原子周辺構造の解明を目的に蛍光 EXAFS 法による測定を行い、母体材料や成長条件による Er 原子周辺構造の違い、発光特性変化との関係を調べる。

本研究のもう一つの対象は、Fe/Cu 多層構造磁性体である。通常、Fe は常温、常圧の平衡状態では bcc 構造(α-Fe)を形成し、強磁性を示す。しかしながら、Cu 中に過飽和に固溶した Fe 原子が析出することで得られるγ(fcc または fct)-Fe 相は、反強磁性を示すことが知られている[17,18]。近年、MBE 法で Fe 薄膜を Cu 単結晶基板上にエピタキシャル成長させることにより、得られるγ-Fe 相は、強磁性を示す例があることが明らかになった[19-23]。このような磁気的性質の変化を理論的に説明しうるモデルは、Weiss らによって提唱された[24]。Weiss はγ-Fe 中の Fe 原子が二つの電子状態をとることを仮定した。高スピン状態は体積が大きく磁気モーメントも大きい。低スピン状態は 体積が小さく磁気モーメントも小さい。その後、Moruzzi らはバルクのγ-Fe(fcc-Fe)のバンド計算を行い、強磁性状態と非磁性状態の差の生じることを説明している[25]。ここでは、γ-Fe の磁気モーメントの大きさは Fe 原子間距離の変化に依存することが予測され、大まかに強磁性と非磁性の 2 種類の状態をとりうることが予想されている。しかしながら、原子間距離を制御しようとした時、実際の Fe 原子間距離と磁気モーメントの関係を明らかにすることは困難であった。このため、Fe 原子周辺の局所構造と磁気的性質の関係を解明することは重要である。

以下に、本論文の構成を述べる。序論である本章に引き続き、第 2 章では、本研究の実験手法である蛍光 EXAFS 法の測定法と解析方法について述べる。第 3 章では Er 添加化合物半導体の蛍光 EXAFS 測定の結果について記し、化合物半導体に添加された Er 原子周辺の局所構造と発光特性の関係を議論する。第 4 章では Fe/Cu 多層構造磁性体の蛍光 EXAFS 測定の結果について記し、Fe 原子周辺局所構造と磁気特性の関係を議論する。第 5 章を本論文全体の結論とする。

参考文献

1) J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown, and P. Eisenberger, Solid State Comun., Vol. 23, pp. 679-682 (1977).
2) D. E. Sayers, E. A. Stern, and F. W. Lytle, Phys. Rev. Lett., Vol. 27, p. 1204-1207 (1971).
3) P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid, Rev. Mod. Phys., Vol. 53, pp. 769-806 (1981).
4) T. Moriyama, O. Fukuda, K. Sanada, K. Inada, T. Edahiro, and K. Chida, Electron. Lett., Vol. 66, p. 698-699 (1980).
5) H. Nakagome, K. Takahei, and Homma, J. Cryst. Growth, Vol. 85, pp. 345-356 (1987).
6) Kozanecki, M. Chan, C. Jeynes, B. Sealy, and K. Homewood, Solid State Commun., Vol. 78, pp. 763-766 (1991).
7) H. Ennen, J. Wagner, H. D. Müller, and R. S. Smith, J. Appl. Phys., Vol. 61, pp. 4877-4879 (1987).
8) I. Poole, K. E. Singer, A. R. Peaker, and A. C. Wright, J. Cryst. Growth, Vol. 121, pp. 121-131 (1992).
9) H. Taguchi, M. Kawashima, K. Takahei, and Y. Horikoshi, Appl. Phys. Lett., Vol. 63, pp. 1074-1076 (1993).
10) J. Nakata, M. Taniguchi, and K. Takahei, Appl. Phys. Lett., Vol. 61, pp. 2665-2667 (1992).
11) K. Takahei and A. Taguchi, J. Appl. Phys., Vol. 74, pp. 1979-1982 (1993).
12) K. Takahei, A. Taguchi, Y. Horikoshi, and J. Nakata, J. Appl. Phys., Vol. 76, pp. 4332-4339 (1994).
13) X. Z. Wang and B. W. Wessels, Appl. Phys. Lett., Vol. 67, pp. 518-520 (1995).
14) Y. Fujiwara, Y. Ito, Y. Nonogaki, N. Matsubara, K. Fujita, and Y. Takeda, Defects in Semiconductors, Vols. 196-201, Mater. Sci. Forum (Trans. Tech. Publications Ltd., Switzerland, 1995) pp. 621-626.

15) M. Tabuchi, D. Kawamura, K. Fujita, N. Matsubara, H. Ofuchi, S. Ichiki, H. Kamei, and Y. Takeda, Rere Earth Doped Semiconductors II (Materials Research Society, Pittsburgh, 1996) pp. 155-159.
16) Y. Fujiwara, N. Matsubara, J. Tsuchiya, T. Ito, and Y. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 2587-2591 (1997).
17) S. C. Abrahams, L. Guttman, and J. S. Kasper, Phys Rev., Vol. 127, pp. 2052-2055 (1962).
18) U. Gonser, C. J. Meechan, A. H. Muir, Jr., and H. Wiedersich, J. Appl. Phys., Vol. 34 pp. 2373-2378 (1963).
19) J. G. Wright, Phil. Mag., Vol. 24, pp. 217-223 (1971).
20) D. Pescia, M. Stampanoni, G. L. Bona, A. Vaterlaus, R. F. Wills, and F. Meier, Phys. Rev. Lett., Vol. 58, pp. 2126-2129 (1987).
21) W. A. A. Macedo and W. Keune, Phys. Rev. Lett., Vol. 61, pp. 475-478 (1988).
22) R. Rochow, C. Carbone, Th. Dodt, F. P. Johnen, and E. Kisker, Phys. Rev. B, Vol. 41, pp. 3426-3433 (1990).
23) Dongqi Li, M. Freitag, J. Pearson, Z. Q. Qiu, and S.D. Bader, J. Appl. Phys., Vol. 76, pp. 6425-6427 (1994).
24) R. J. Weiss, Proc. Phys. Soc., Vol. 82, pp. 281-288 (1963).
25) V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz and P. Mohn, Phys. Rev. B, Vol. 34, pp. 1784-1791 (1986).

第2章 EXAFSについて

2.1 はじめに

EXAFSとは、X線吸収スペクトル上で吸収端より高エネルギー側の数百eV以上の広い領域にわたって発生する微細構造のことである[1]。この微細構造には、吸収原子周囲の原子種、配位数、原子間距離などの情報が含まれている[2]。EXAFSによる構造解析は非晶質、生体、金属間化合物など幅広い物質の微細構造解析に重要な役割を果たしてきた。

通常よく使用されるEXAFS測定方法には、透過法、蛍光法、電子収量法の3種類がある。透過法は、測定試料を透過する前後のX線強度を測定し、吸収係数を求める最も基本的な方法である。透過法が使用できない試料では、主に蛍光法や電子収量法が使用される。蛍光法は、物質がX線を吸収した結果起こる二次的過程において放出される特性X線を検出する方法である[3]。電子収量法は、蛍光X線の代わりにオージェ電子などの二次的電子を検出する方法である。

半導体材料は、厚い基板上にエピタキシャル層が成長された形状が多いが、このような試料のX線透過率の測定は困難である。しかし、蛍光EXAFS法や電子収量法を用いることにより、厚い基板上の物質のEXAFS測定も可能になる[3]。蛍光EXAFS法や電子収量法は、薄膜や希薄な不純物原子の測定が可能であるという特徴を持ち、原子レベルでの構造解析に非常に有効な方法である。また、入射X線の直線偏光性を利用することにより、原子間距離だけでなく、散乱原子の位置に関する情報を得ることもできる。本研究では、Er添加化合物半導体試料およびFe/Cu多層構造試料に対する蛍光EXAFS測定を行った。

本章では、蛍光EXAFS法の原理、理論的取り扱いの概要を記述した後に、本研究の測定系の特徴、解析方法について示す。

2.2 XAFSの原理

2.2.1 XAFSの原理

X線は電磁波の一種であり、物質と相互作用して散乱、吸収などを起こす。X線の吸収はX線のエネルギー、吸収物質により大きく変化する。ある物質についてX線のエネルギー(波長)を変化させ、入射X線強度 I_0、透過X線強度 I を測定することを考える。この時、X線のエネルギーを横軸に、吸光度 $\mu t = \ln(I_0/I)$ (μ：線吸収係数、t：試料の厚さ)を縦軸にプロットしたものがX線吸収スペクトルである(図2-1)[4]。

各元素には固有の電子の束縛エネルギーが存在し、それよりX線のエネルギーが高くなるときX線の吸収が急激に増大する。このエネルギーのことを特性吸収端といい、励起される電子の準位により、それぞれK(1sから励起)、L_I(2sから励起)、L_{II}、L_{III}(2pから励起)吸収端と呼ばれる(図2-2)[5]。

X線吸収スペクトルをエネルギー分解能良く測定したとき、スペクトル上にXAFS(X-ray absorption fine structure:X線吸収微細構造)と呼ばれる微細構造が現れる(図2-3)。このうち、特性吸収端近傍(<吸収端+50eV)の微細構造は、X線の吸収によって内殻準位の電子が原子内の高エネルギーの励起束縛状態や、イオン化準位直上の準連続状態へ遷移することに起因する現象であり、XANES(X-ray absorption near edge structure)を呼ばれる。これに対して、特性吸収端から高エネルギー側50～数百eVの領域の構造をEXAFS(extended X-ray absorption fine structure:広域X線吸収微細構造)と呼び区別する。EXAFSは電子が内殻準位から連続準位へ遷移することによって生じる現象である。

XAFSの発生原理は以下の様である。図2-4のように、始状態となる内殻準位のエネルギーを E_i、Fermiエネルギーを E_{Fermi} とするとき、入射X線のエネルギー $\hbar\omega$ が $\hbar\omega \geq E_{Fermi} - E_i$ であれば、E_i 準位にある内殻電子が励起される。$E_f = E_i + \hbar\omega$ とすると、励起された光電子は $\Delta E = E_f - E_{Fermi} = \hbar^2 k^2 / 2m$ の運動エネルギーを持ち、波数 k の波として物質内を伝播する。この電子波は、励起原子の周囲に存在する他の原子(散乱原子)により散乱される。その一部は後方散乱されて元の励起原子に戻ってくる(図2-5)。このため、進行波と散乱波との干渉が起き、終状態の波動関数が変調される。この結果、内殻原子の遷移確率、すなわちX線の吸収断面積も変調される。変調の割合は進行波の波数によ

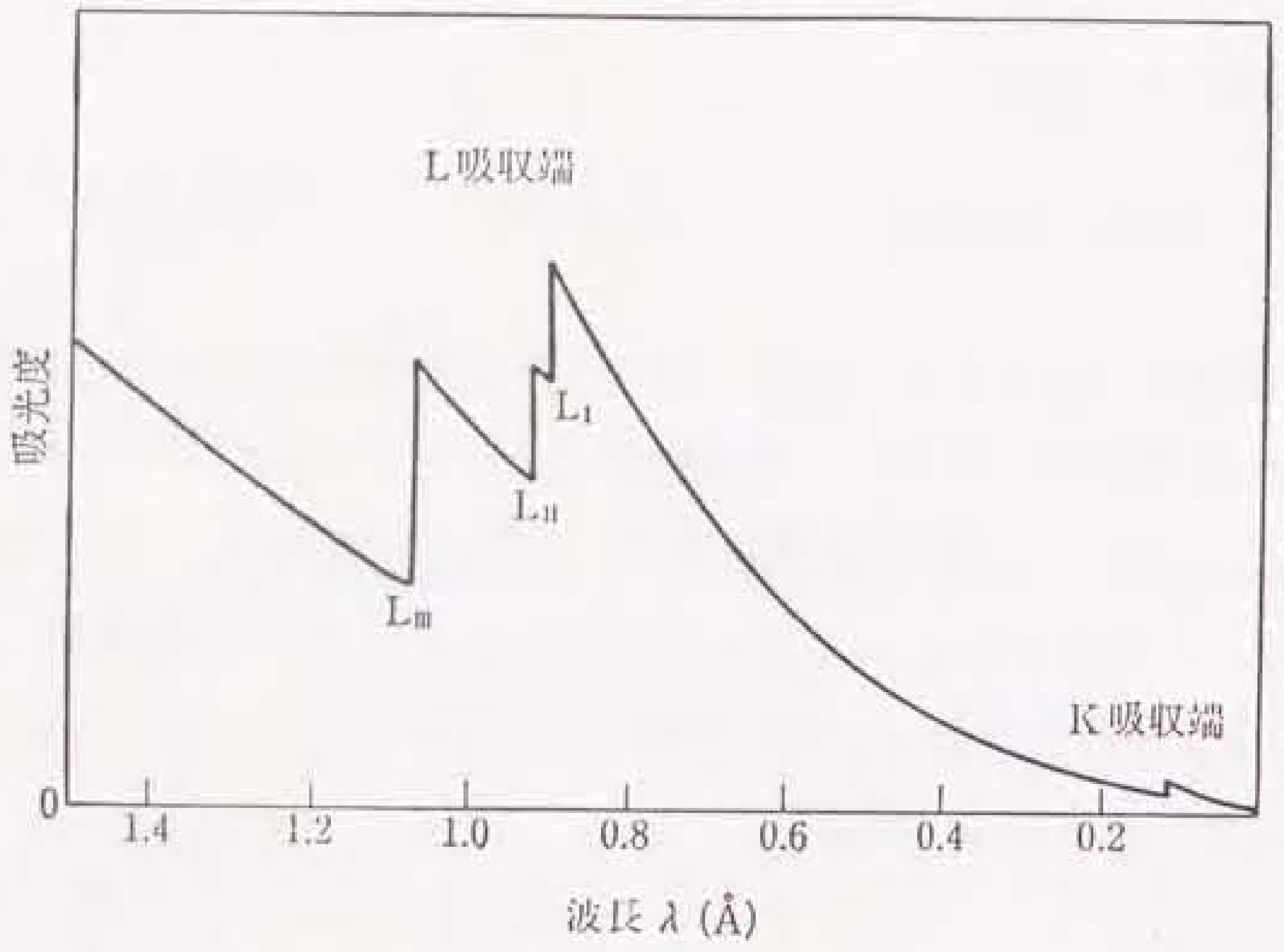


図 2-1：Pt 粉末の X 線スペクトル [4]。

0.1 Å 付近に K 吸収端が、0.8～1 Å 付近に L 吸収端がある。

L 吸収端は高エネルギー側から順に L_I、L_{II}、L_{III} 吸収端の総称である。一般にどの元素でも X 線に波長が短くなる(高エネルギーになる)につれて吸収が弱くなる。

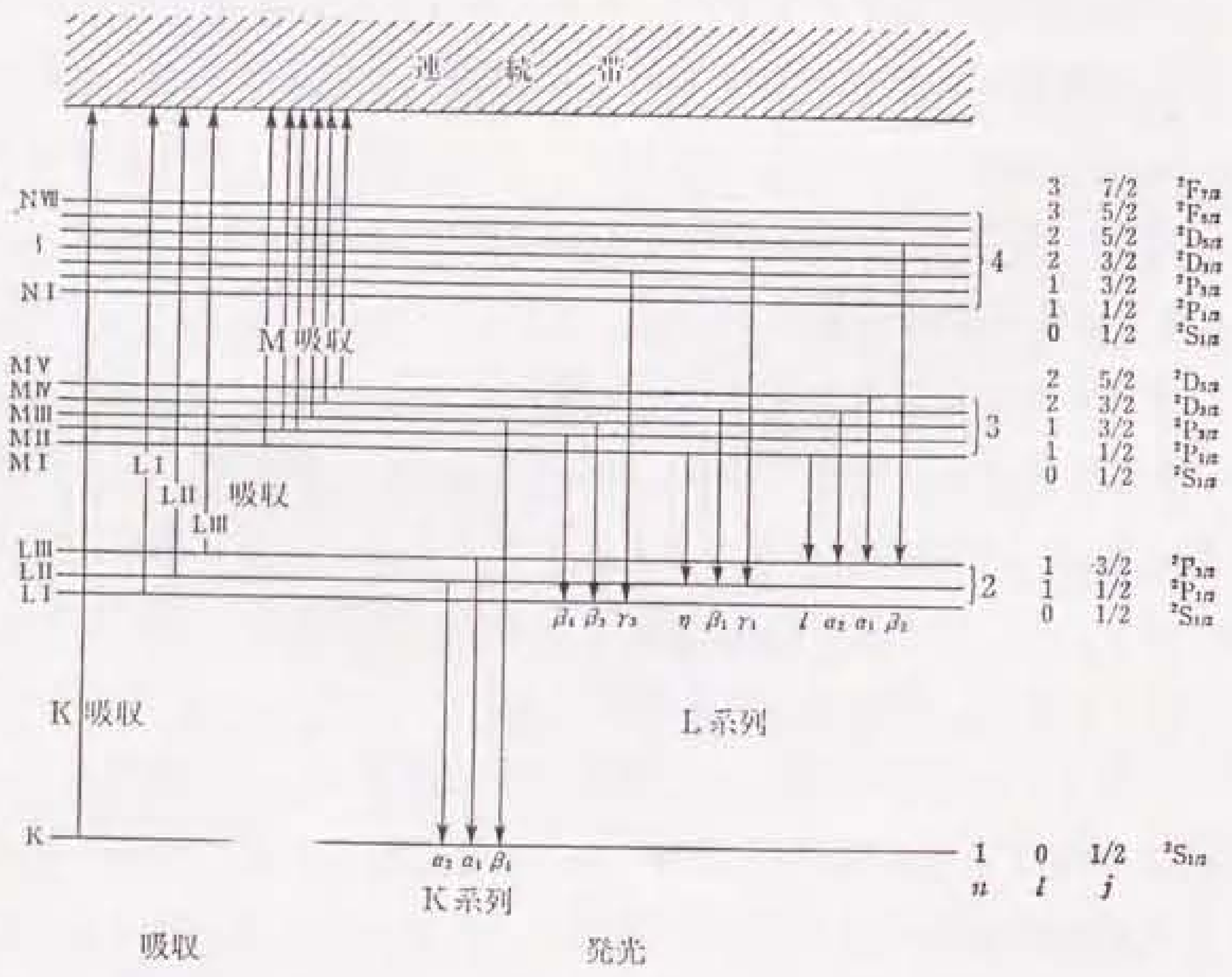


図 2-2：X 線項と遷移の呼び方 [5]。

エネルギー間隔は模式的なものであって正確ではない。

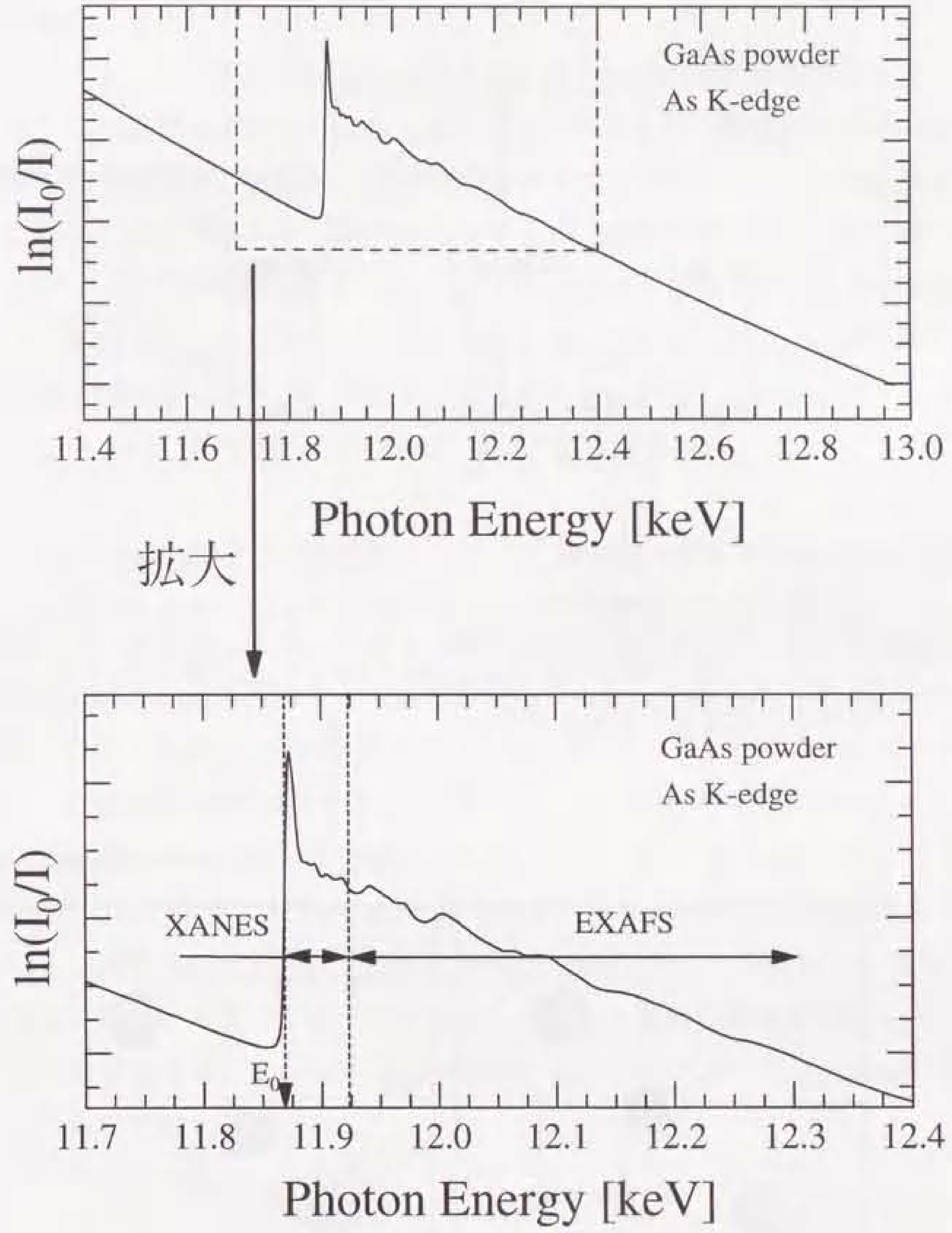


図 2-3：GaAs 粉末の X 線吸収スペクトル。

吸収スペクトル上に微細構造(XAFS)が現れている。K 吸収端エネルギー(E_0)より高エネルギー側 50eV 程度の領域の微細構造を XANES、より高エネルギー側の領域を EXAFS として区別している。

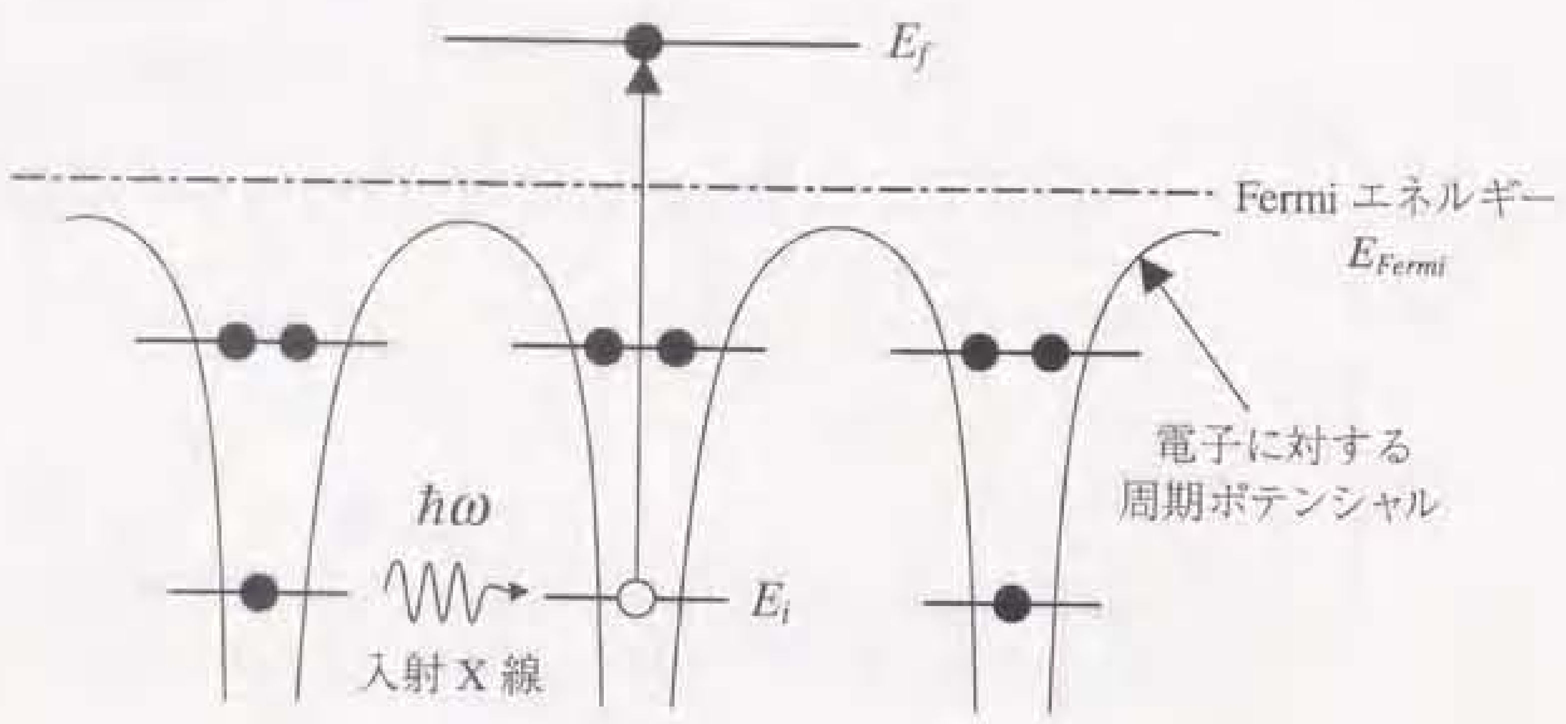


図 2-4：電子のエネルギー状態図。
始状態となる内殻準位のエネルギーを E_i、Fermi エネルギーを E_{Fermi} とするとき、入射 X 線のエネルギー $\hbar\omega$ が $\hbar\omega \geq E_{Fermi} - E_i$ であれば、E_i 準位にある内殻電子が励起される。

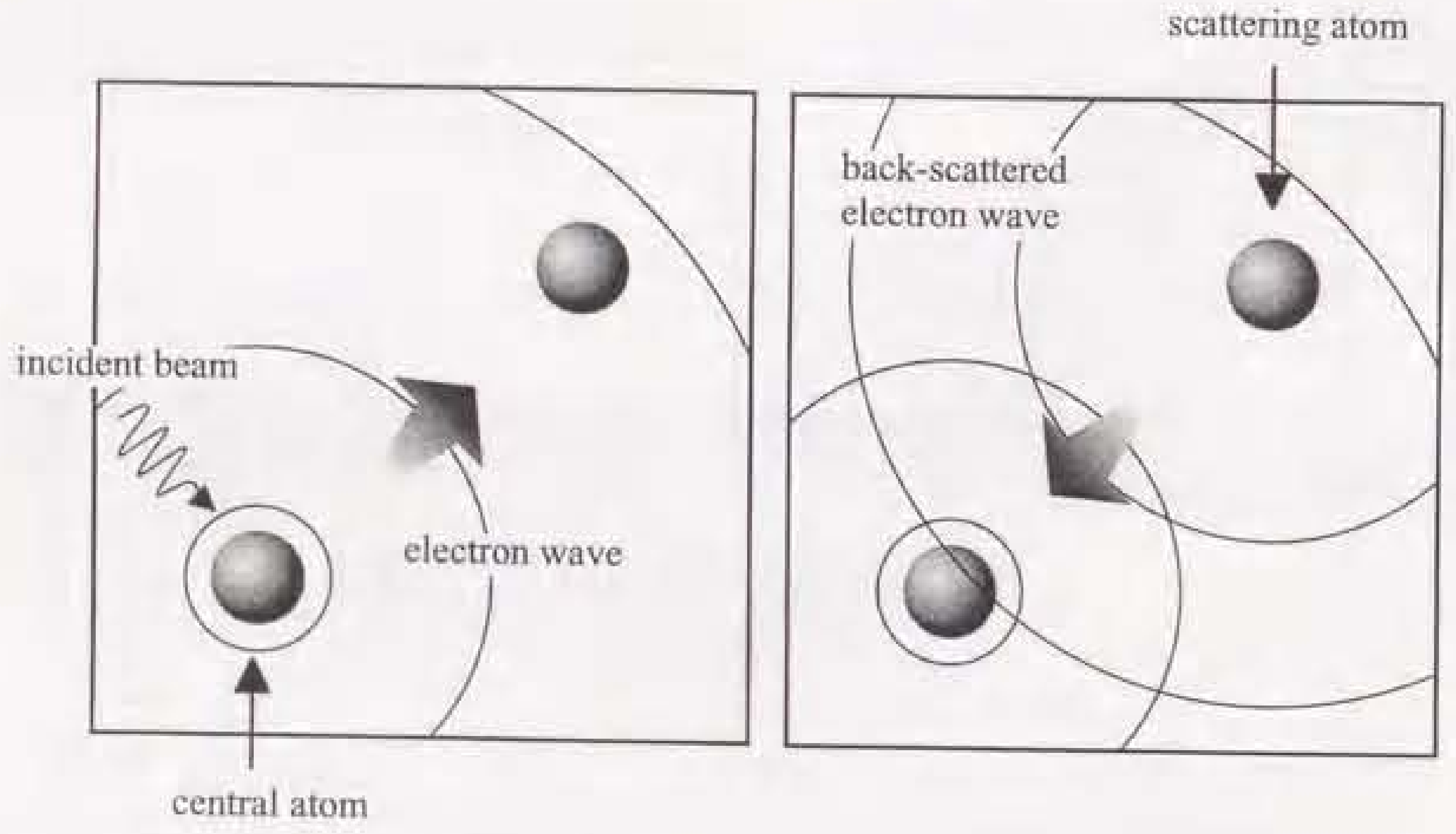


図 2-5：光電子の伝播と散乱の模式図。
X 線の吸収により生じた光電子波が、周囲に存在する原子によって散乱される。後方散乱された波が吸収原子からの光電子波と干渉を起こす。

り異なるため、入射 X 線のエネルギーを連続的に変化させることで吸収曲線上に振動成分、すなわち XAFS が現れる。

このように、XAFS の発生には対象とする原子周辺の局所構造が強く関わっており、この振動成分を取り出して解析することにより、特定原子周辺の原子の種類、原子間距離、配位数などの情報を得ることができる。EXAFS 領域では、光電子の運動エネルギーが十分に大きく、1 回散乱のみを考慮すればよいことが多く、解析が比較的容易である。一方、XANES 領域では光電子の運動量が小さく散乱を強く受けるため、多重散乱の効果が大きくなる。このため、原子間距離、配位数に加えて、散乱原子の対称性や結合電子の状態に関する情報も含んでいるが、その解析は EXAFS に比べて困難である。

2.2.2 EXAFS の理論式

前節で述べたように、XAFS は X 線を吸収した原子から放出される光電子が周辺原子により散乱されることで生じる現象である。このため、孤立原子の X 線吸収スペクトル $\mu(E)$ は微細構造のない単調な変化を示す。図 2-6(a)に単原子気体 Kr の K 吸収端近傍の $\mu(E)$ を示す[6]。孤立原子である Kr の吸収スペクトルには微細構造が現れていないことが確認できる。これに対し、図 2-6(b)に示した 2 原子気体 Br_2 の吸収スペクトル $\mu(E)$ には吸収端より高エネルギー側に微細構造が現れている。図 2-6(b)にように微細構造が現れた吸収スペクトル $\mu(E)$ から EXAFS を抽出するには、対象とする原子が孤立していると仮定した場合の吸収スペクトル $\mu_0(E)$ を仮定する。このような $\mu_0(E)$ を用いて、$\mu(E)$ から抽出した EXAFS を規格化したものを考える。

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)\big|_{E=E_{吸収端}}} \tag{2-1}$$

ここで、規格化 EXAFS χ をエネルギー E の関数ではなく、吸収原子から放出される光電子の波数 k の関数に変換する。(2-2)式を用いて E を k に直すことで、波数空間における規格化 EXAFS $\chi(k)$ が得られる。

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \tag{2-2}$$

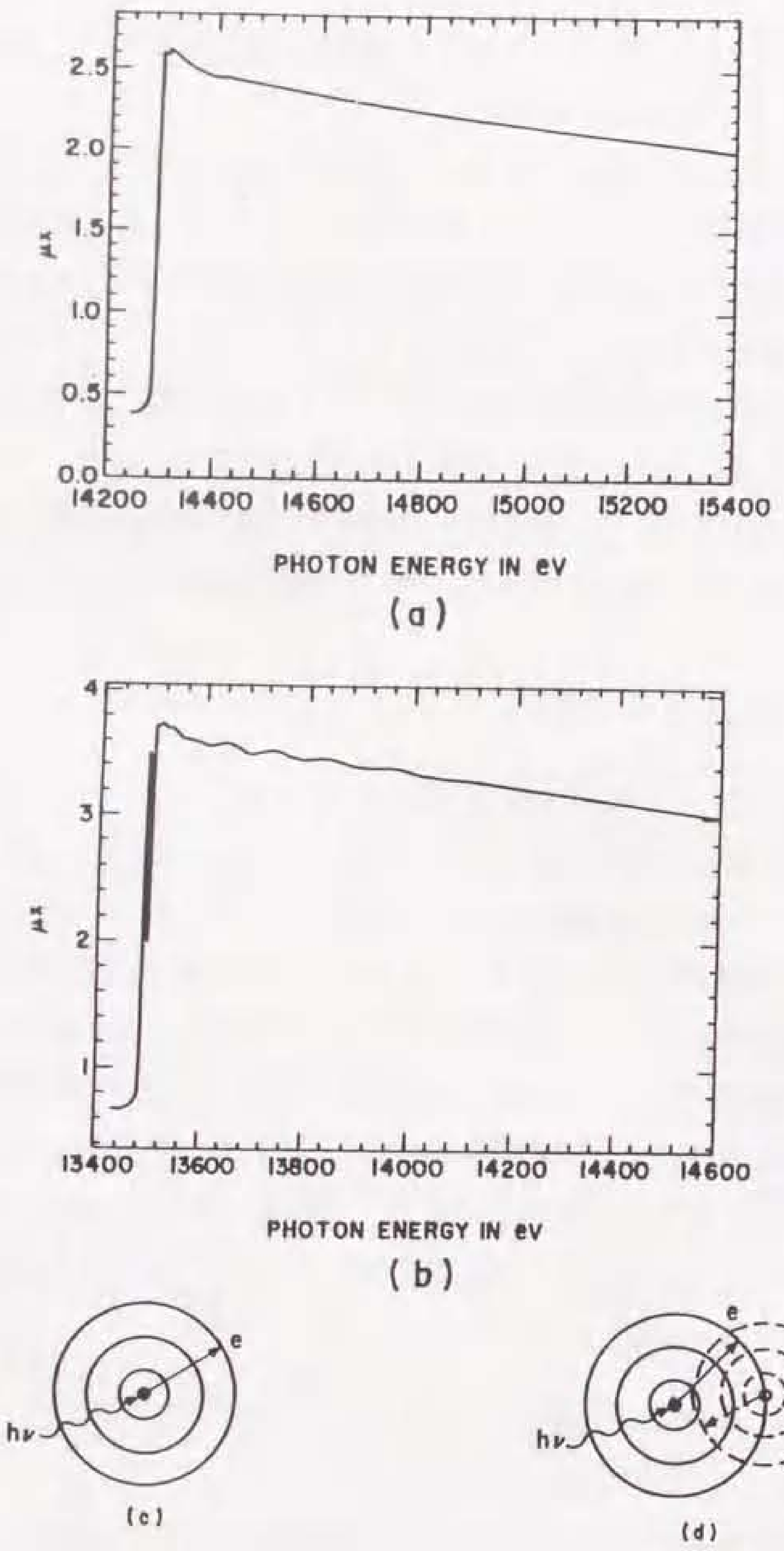


図 2-6：単原子分子 Kr(a)と2 原子分子 Br_2(b)の X 線吸収スペクトル [6]。
(c)、(d)は Kr とBr_2の光電子の伝播と散乱の模式図を示す。(a)の単原子気体の Kr の吸収スペクトルには微細構造が現れていない。これに対し、(b)の 2 原子気体の Br_2 の吸収スペクトルには吸収端より高エネルギー側(≥13500eV)に微細構造が現れている。

ここで、E_0 は吸収端エネルギー、m は電子の静止質量、$\hbar$ はプランク定数である。

本節では、上記の方法で得られる$\chi(k)$の理論式について記述する。

2.2.2.1 K 吸収端 EXAFS

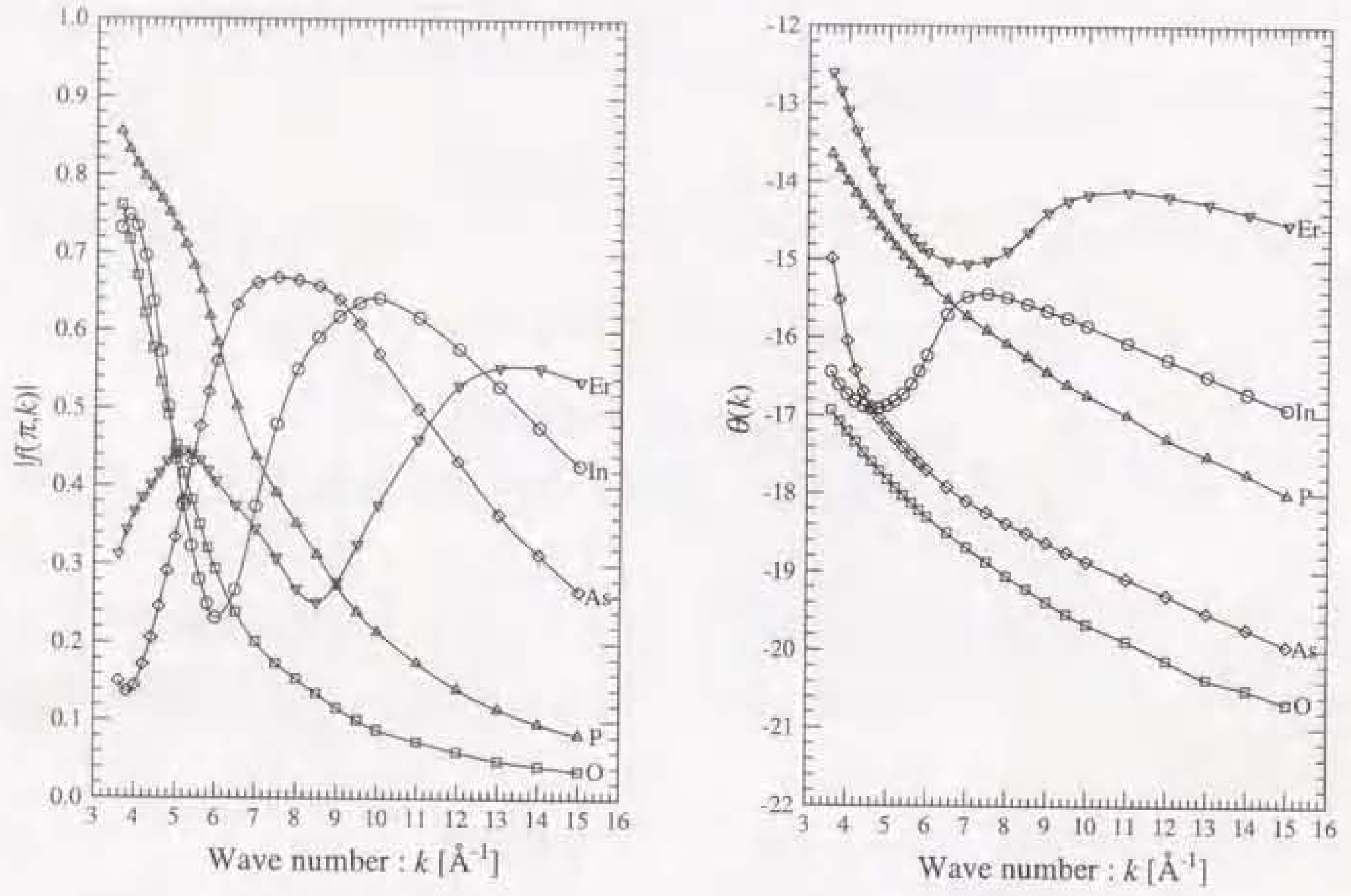
K 吸収端 EXAFS の理論式は、1 光子吸収、双極子近似、1 電子散乱近似、マフィン・ティン・ポテンシャル近似、平面波近似を用い、1 回散乱を仮定することで次式のように記述できる [7]。

$$\chi(k) = \sum_j S_j(k) N_j \left| f_j(\pi,k) \right| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)} \frac{1}{k r_j^2} \sin\left\{ 2kr_j + 2\delta(k) + \theta_j(k) \right\}$$

(2-3)

N_j	:j 番目のシェルの配位数
$S_j(k)$	: 吸収原子近傍の非弾性損失過程に起因する減衰項
r_j	: 吸収原子から j 番目のシェルまでの距離
$\left\| f_j(\pi,k) \right\|$	: 光電子が j 番目のシェルに含まれる散乱原子により散乱されて、吸収原子に戻ってくる際の後方散乱振幅
$\delta(k)$	: 吸収原子による位相因子
$\theta_j(k)$	:j 番目のシェルに含まれる散乱原子による位相因子
$\sigma_j(k)$	: 原子位置の無秩序さに由来する Debye-Waller 因子
$\lambda_j(k)$	: 光電子の平均自由行程

ここで、j は「シェル(shell)」の番号である。EXAFS 解析においては中心原子から等距離 r_j にある N_j 個の同種の原子の集合をひとつのシェルとして取り扱う。静的あるいは動的な原子位置の無秩序さは Debye-Waller 因子$\sigma(k)$として、光電子の寿命は平均自由行程$\lambda_j(k)$として考慮に入れられる。光電子の運動量 k に依存する$|f_j(\pi,k)|$は、光電子が周辺原子により散乱されて戻ってくる際の強度(後方散乱振幅)であり、$\delta(k)$と$\theta_j(k)$はそれぞれ中心原子およびその周囲の散乱原子による位相因子を示す。後方散乱振幅や位相因子は原子または原子対によって決まった関数であり、各々の原子番号によって変化する。いくつかの例を図 2-7 に示す。(2-3)式から、観測される EXAFS $\chi(k)$は、各シェルからの信号の和であ



(a) (b)

図 2-7：原子種の違いによる後方散乱振幅と位相因子の変化。

左図(a)は後方散乱振幅、右図(b)は中心原子に Er を仮定した時の散乱原子の位相因子を示す。図の値は FEFF6.01 を用いて計算した(FEFF6.01 については 2.6.5 節参照)。原子種の違いにより各関数には大きな違いが見られる。

り、光電子の波数 k に対する周期関数成分と振幅成分に分けられ、それぞれが構造パラメーターに関連していることが分かる。

本研究では、(2-3)式を用いて Fe/Cu 多層構造中の Fe の K 吸収端 EXAFS 解析を行った。

2.2.2.2 L_{III} 吸収端 EXAFS

本研究で対象とした Er 添加化合物半導体の蛍光 EXAFS 測定を Er K 吸収端に対して行おうとした場合、以下のような問題が生じる。まず第一に、重原子ほど吸収端エネルギーが高エネルギー側にあるため、Er を含めたランタノイド元素では、K 吸収端エネルギーが 40～50keV となる。本研究で使用した高エネルギー物理学研究所放射光実験施設(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研究施設) (Photon Factory : PF)においては、40～50keV 領域の X 線強度は著しく低下する(図 2-8)。また、このような高エネルギーの X 線は透過力が増し、分光結晶の中に深く進入するため分解能が低下する。これらの理由から、Er K 吸収端での蛍光EXAFS測定を行うことはできなかった。したがって、Er 添加化合物半導体の蛍光 EXAFS 測定は、測定可能なエネルギー領域にある L 吸収端に対して行う必要があった。本研究での蛍光 EXAFS 測定は、L 端の中でも特に L_{III} 吸収端に対して行った。これは、L_{III} 吸収端が L 吸収端の中でもっとも低エネルギー側に存在するために L_I、L_{II} 吸収端の EXAFS が重畳しないこと、L_{III} 吸収端の遷移確率が高いこと、が主な理由である。

L_{III} 吸収端 EXAFS の理論式は、K 吸収端と同様に、1 光子吸収、双極子近似、1 電子散乱近似、マフィン・ティン・ポテンシャル近似、平面波近似を用い、1 回散乱を仮定することで次式のように記述できる [8]。

$$
\begin{aligned}
\chi(k) = \sum_j S_j(k) N_j \left| f_j(\pi,k) \right| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)} \frac{1}{k r_j^2} \\
\times \left\{ \frac{1}{2}\left(1+3(\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\hat{\mathbf{r}})\right) M_{21}^2 \sin\left(2kr_j + 2\delta_2(k) + \theta_j(k)\right) \right. \\
+ \frac{1}{2} M_{01}^2 \sin\left(2kr + 2\delta_0(k) + \theta_j(k)\right) \\
\left. + \left(1-3(\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\hat{\mathbf{r}})^2\right) M_{01} M_{21} \sin\left(2kr_j + \delta_0(k) + \delta_2(k) + \theta_j(k)\right) \right\}
\end{aligned}
$$

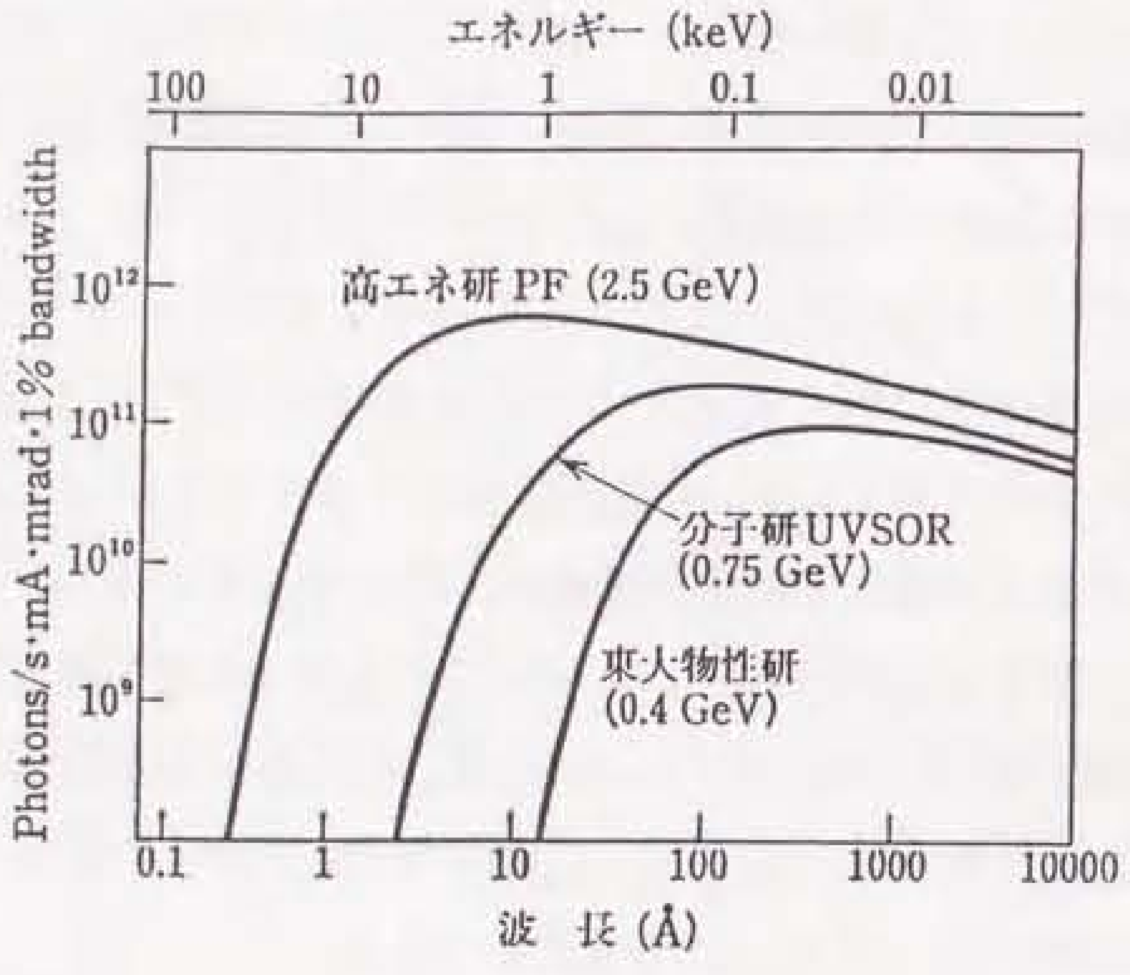


図 2-8：PF の放射光出力のエネルギー分布。

ランタノイド元素の K 吸収端領域(40～50keV)の輝度は、L_{III} 吸収端(5～9keV)付近に比べて著しく低下している。

$$\times\left[M_{21}^2+\frac{1}{2}M_{01}^2\right]^{-1} \tag{2-4}$$

ここで、$M_{\ell\ell'}$は双極子遷移の行列要素であり、ℓ=1 は始状態(p 軌道)を示し、ℓ=0,2 は終状態(s、d 軌道)を示す [8]。また、$\boldsymbol{\varepsilon}$ は入射 X 線の偏光方向の単位ベクトル、$\hat{\mathbf{r}}_j$は吸収原子から j 番目のシェルに含まれる散乱原子への単位方向ベクトルを示す。このように、L_{III}吸収端 EXAFS は 2p→d、2p→s への遷移を含んでいる。(2-4)式の{}内の第 3 項は交差項である。

(2-4)式は複雑で、(2-4)式をそのまま用いてカーブフィッティングを行うことは困難である。そこで、単純化のために次の近似を用いる。

(i) M_{01} と M_{21} の比は、k 依存性がほとんどない。また、ほぼすべての原子で M_{21}/M_{01}=5 である [8,9]。

このことから、(2-4)式の{}内の第 2 項は無視でき、次式を得る。

$$\chi(k)=\sum_j S_j(k)N_j\left|f_j(\pi,k)\right|e^{-2\sigma_j^2k^2}e^{-2r_j/\lambda_j(k)}\frac{1}{kr_j^2}$$
$$\times\left\{\frac{1}{2}\left(1+3(\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\hat{\mathbf{r}})\right)\sin\left(2kr_j+2\delta_2(k)+\theta_j(k)\right)\right.$$
$$\left.+\frac{1}{5}\left(1-3(\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\hat{\mathbf{r}})^2\right)\sin\left(2kr_j+\delta_0(k)+\delta_2(k)+\theta_j(k)\right)\right\} \tag{2-5}$$

さらに、

(ii) 等方的な試料では、$\left\langle(\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\hat{\mathbf{r}}_j)^2\right\rangle=1/3$ である。

このことから、(2-5)式の{}内の第 2 項は無視できる。この結果、(2-5)式は次式のように単純化され、(2-3)式と同形になる。

$$\chi(k)=\sum_j S_j(k)N_j\left|f_j(\pi,k)\right|e^{-2\sigma_j^2k^2}e^{-2r_j/\lambda_j(k)}\frac{1}{kr_j^2}\sin\left\{2kr_j+2\delta_2(k)+\theta_j(k)\right\} \tag{2-6}$$

本研究では、(2-6)式を用いて化合物半導体中に添加した Er の L_{III} 吸収端 EXAFS 解析を行った。

2.3 放射光と XAFS

XAFS 測定は、吸収端直前から高エネルギー側数百～千 eV もの広いエネルギー範囲にわたり入射 X 線エネルギーの掃引が必要である。また、図 2-1 に見られるように、XAFS の振幅は吸収端における立ち上がりの数%に過ぎないため、測定には広い波長領域にわたって十分な強度を持つ X 線源が必要である。

通常、実験室規模で使用される X 線発生装置は X 線管を用いたもので、最大負荷で数十 kW 程度に過ぎない。そうした X 線源を用いた場合、XAFS 測定には数日から数週間もの時間がかかり、なおかつ十分な S/N 比を得ることは困難であった。これに対し 1970 年代に強力な X 線源であるシンクロトロン放射(synchrotron radiation : SR)光が実用化され、XAFS の測定時間は大幅に短縮され、測定精度は飛躍的に向上した。

磁場中で運動する荷電粒子は加速度を受けて電磁波を放出する。荷電粒子の速度が遅いときには電磁波は広い角度に放出されるが、光速に近くなると図 2-9 のように発散角が狭まり、指向性の高い電磁場が粒子の軌道接線方向に放出される[10)]。これが SR 光であり、次のような特徴を持っている。

1. 極めて強度が高い
2. マイクロ波から X 線に至るまでの連続スペクトルである
3. 指向性が高い
4. 粒子軌道面上に強い直線偏光性を持つ
5. 極めて短いパルス光である

SR 光はこれらの優れた特徴を持つため、XAFS 測定をはじめとする様々な用途に利用されている。本研究で利用した、つくば市にある PF では、電子を線形加速器で加速し、ストレージリング(storage ring : 蓄積リング)に入射して 2.5GeV のエネルギーで利用する。

2.4 測定方法

通常よく使用される EXAFS 測定方法には、透過法、蛍光法、電子収量法の 3 種類がある。透過法は、測定試料を透過する前後の X 線強度を測定し、吸収係数を求める最も基本的な方法である。透過法が使用できない試料では、主に蛍

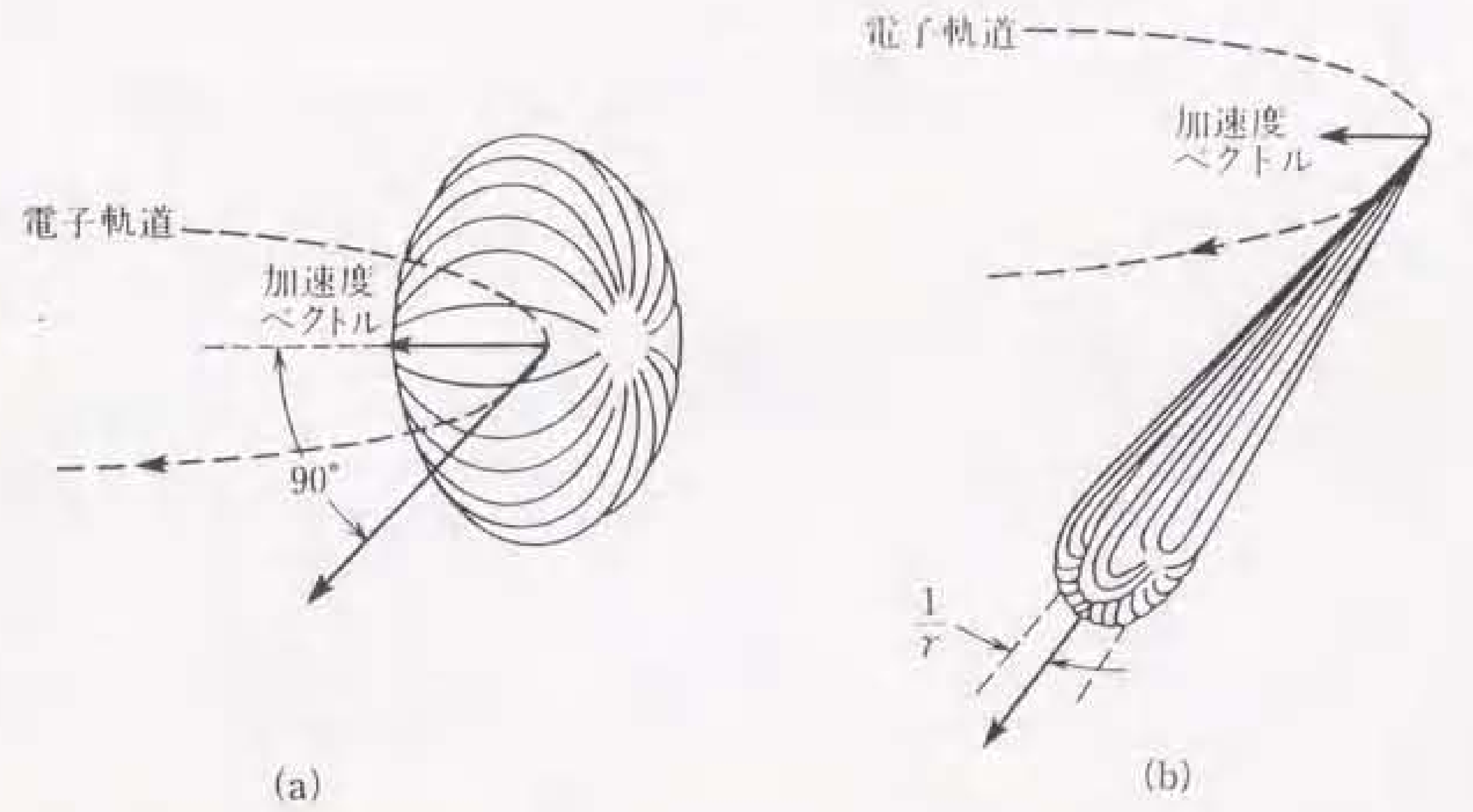


図 2-9：磁場中を運動する電子が放出する光の角度分布[10)]。
電子双極子放射に基づく放射パワーの角度分布は、電子の加速度方向と放射光の伝播方向のなす角の sin の 2 乗に比例する。電子の速さが低速の場合、放射は図(a)のように双極子放射を示す。放射は加速度方向とその逆方向で 0、加速度方向に垂直な面内で最大になる。一方、電子が光速に近づくにつれて、図(b)のように電子の運動の接線方向に指向性の高い放射光が放出される。

光法や電子収量法が使用される。蛍光法は、物質が X 線を吸収した結果起こる二次的過程において放出される特性 X 線を検出する方法である [3]。電子収量法は、蛍光 X 線の代わりにオージェ電子などの二次的電子を検出する方法である。本研究では、主に蛍光法を利用した。

2.4.1 透過法

透過法は、最も一般的に行われている EXAFS 測定法である。透過法では分光器で単色化した X 線を測定試料に照射し、試料の上流と下流の X 線強度を測定することで、(2-7)式により吸光度を求める。

$$\mu t = \ln\frac{I_0}{I} \qquad (2\text{-}7)$$

ここで、μ は線吸収係数、t は試料の厚さである。

S/N 比の良好なデータを得るには、μt=2.5 程度になるように試料厚さを均一に調整する必要がある [3]。したがって、試料中の着目元素の濃度が希薄な系や重元素が共存する系では良好なデータを得ることが難しい。また、本研究で対象とした半導体材料は基板上に成長してあり、透過法による測定は事実上不可能である。

2.4.2 蛍光法

原子が X 線を吸収して内殻電子を光電子として放出すると電子軌道に空孔が生じる。この励起状態は、より高いエネルギー軌道にある電子が内殻の軌道に落ちてもとの軌道とのエネルギー差に等しいエネルギーを放出することで基底状態へ緩和する。この時放出されるエネルギーは原子固有の値であり、X 線として放出される場合には特性 X 線と呼ばれる。その発生強度は、電子と空孔の発生確率すなわち入射 X 線の吸収断面積に比例する。試料中の吸収原子濃度が希薄な場合には自己吸収の効果を無視することができる。したがって、試料表面から放出される特性 X 線強度は X 線吸収量に比例する。このため、特性 X 線強度を入射 X 線エネルギーに対してプロットした曲線上にも、X 線吸収曲線と同様の微細構造が現れる [1]。これを利用し、試料透過後の X 線強度の代わりに特

性 X 線を検出するのが蛍光 EXAFS 法である。本研究の対象とする試料の測定は蛍光法で行った。

本研究の蛍光法の測定では、単色化した X 線を測定試料に照射し、試料上流に配置した電離箱(ionization chamber)を用いて照射した X 線強度 I_0 を測定すると同時に、試料からの蛍光 X 線を検出する。着目する成分元素からの特性 X 線強度 I_F のみを測定するには、散乱 X 線や共存元素の特性 X 線から分離する必要がある(図 2-10)。このため、蛍光 X 線の検出にはエネルギー分解能を有する SSD(solid state detector)を用いた。

透過法で測定する吸光度 μt に相当するのは、測定で得られた入射 X 線強度 I_0、蛍光 X 線強度 I_F から計算される相対蛍光 X 線強度 μ_F である。

$$\mu_F = \frac{I_F}{I_0} \qquad (2\text{-}8)$$

蛍光法の長所は、蛍光 X 線は試料の入射側表面や側面からも得られるため、試料の厚さに関係なく、希薄な成分元素からの信号も検出できることである。すなわち、半導体材料において一般的な構造である厚い基板上の薄いエピタキシャル膜からの信号や、非常に希薄な不純物からの信号を検出することができる。一方、短所は、結晶性試料において、試料と検出器の配置によっては蛍光 X 線に比べて非常に強い回折 X 線の鋭いピークが観測され、ノイズとなることである。これに対処するためには、入射 X 線に対する試料や検出器の配置を工夫することが必要である。

また、不純物元素などの非常に希薄な系の測定においては、散乱 X 線や共存元素の特性 X 線などの不要な信号を低減するために、検出器の前にスリットやフィルターを配置するなどの工夫が必要となる [3]。

2.4.3 電子収量法

オージェ電子や光電子などの 2 次電子は、原子の X 線吸収に伴って蛍光 X 線とともに放出される。軟 X 線領域に吸収端を持つ軽元素では、蛍光 X 線に比べて 2 次電子の量子収率の方がずっと大きい(原子番号 $Z \cong 30$ がその境界と言われている)。このため、軟 X 線領域での XAFS 測定には、電子収量法が主に用いられ

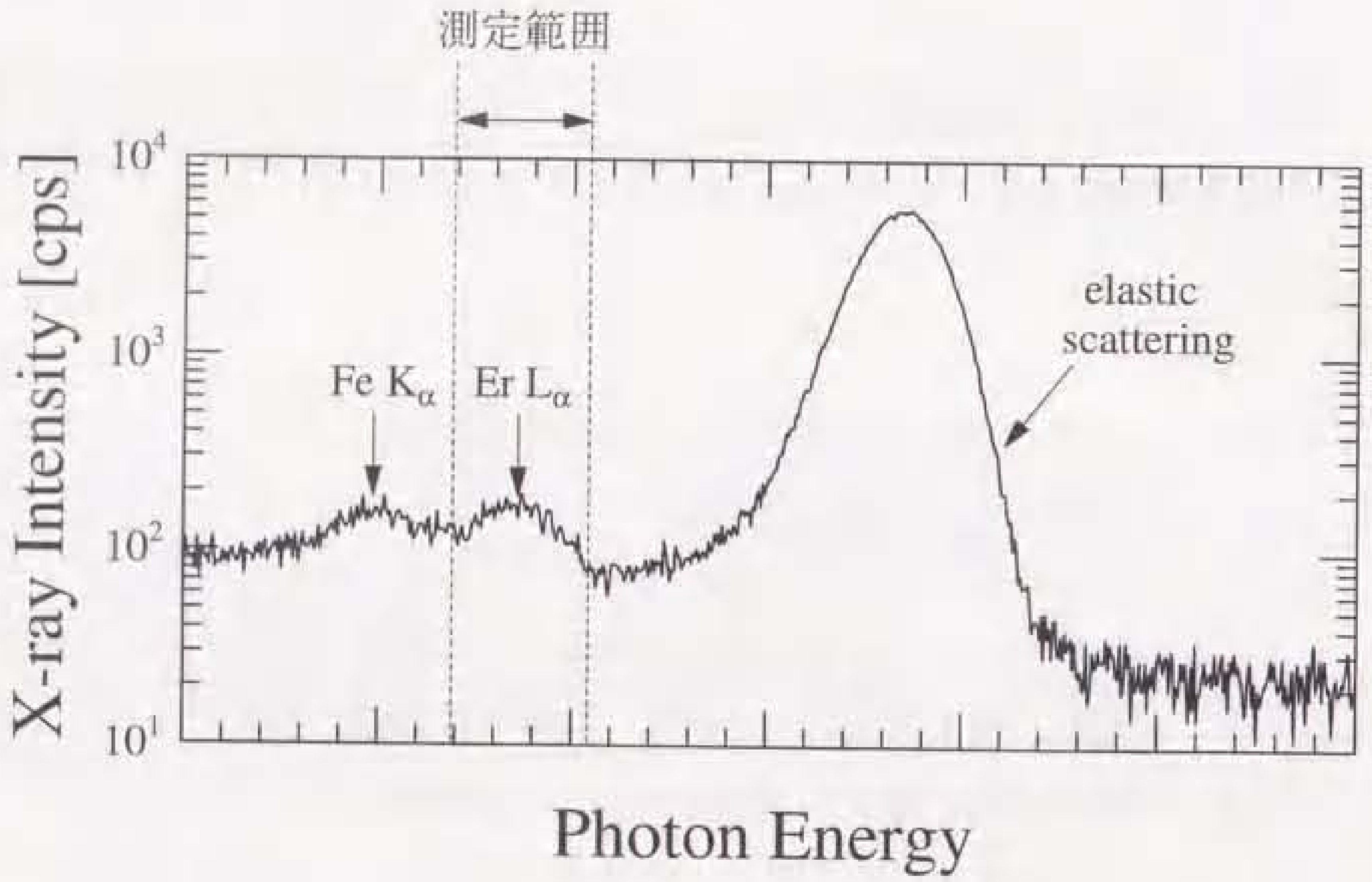


図 2-10：測定された X 線強度のエネルギー分布。

Er 均一添加添加 InP 試料に対し、Er L_{III} 吸収端より高エネルギー側で検出される X 線。EXAFS 測定では、図中の破線で示される範囲の蛍光 X 線強度を測定した。測定対象の Er L_α 線以外に、入射 X 線の弾性散乱や共存元素の特性 X 線が検出されている。

ている。電子収量法には、2 次電子の全収量を測定する全電子収量法と、2 次電子のうちオージェ電子だけを測定する部分電子収量法がある。

全電子収量法は各種の電子検出器を用い、光電子やオージェ電子が試料中でエネルギー損失した結果生じた電子などすべての 2 次電子の総量を測定するものである。信号量は大きく測定も簡単であるが、持っている情報は深さ方向に積分されたものであり、目的とする X 線吸収端以外のより低エネルギーの吸収端に由来する電子も分別できないので、S/B(signal to background)比が悪くなる。一方、部分電子収量法は、オージェ電子だけを CMA(cylindrical mirror analyzer)などの電子エネルギー分析器で選び出して測定する方法である。この方法により、S/B 比は上がるが当然のことながら信号強度は低くなる。また、オージェ電子のエネルギーは固定であるのに対して、光電子のエネルギーは入射エネルギーの掃引によって変化するので、途中でオージェ電子と光電子のエネルギーが同じとなって分離できなくなる場合も起こる。

どちらの方法にしても、非伝導性の試料は電子放出によって帯電し光電子電流が変化するので測定には光電子分光で払われるのと同様の注意が必要である。

2.5 本研究の測定系の特徴

本研究で用いた測定系は、PF ビームライン BL12C である。BL12C は低濃度試料、セミミクロ量試料の EXAFS 測定が可能な設計がされている。測定系の概略を図 2-11 に示す [11]。

BL12C の光学系は Si(111)の 2 結晶分光器と Rh コートされた Si 製の擬似トロイダル・ミラーで構成され(図 2-12)、このミラーにより 2:1 の集光を行っている。分光機能と集光機能が分離されていることで、エネルギー掃引による集光点の変動は事実上ない。加えて、集光により小さい X 線スポットでの強度が増加していることから、少量の試料での測定が可能である。

検出器には、19 素子の Ge SSD が用いられている。 この SSD は高速で動作するプリアンプを使用し、同じ強度の X 線に対する不感時間が大幅に短縮されている。また、独立した 19 素子の SSD で構成されていることも検出効率を高める上で重要な要素である。この結果、従来は測定が困難であった、厚さ 1μm 中に添加された濃度 $10^{18}cm^{-3}$ 程度の Er 不純物(別の表現をすると、X 線スポット

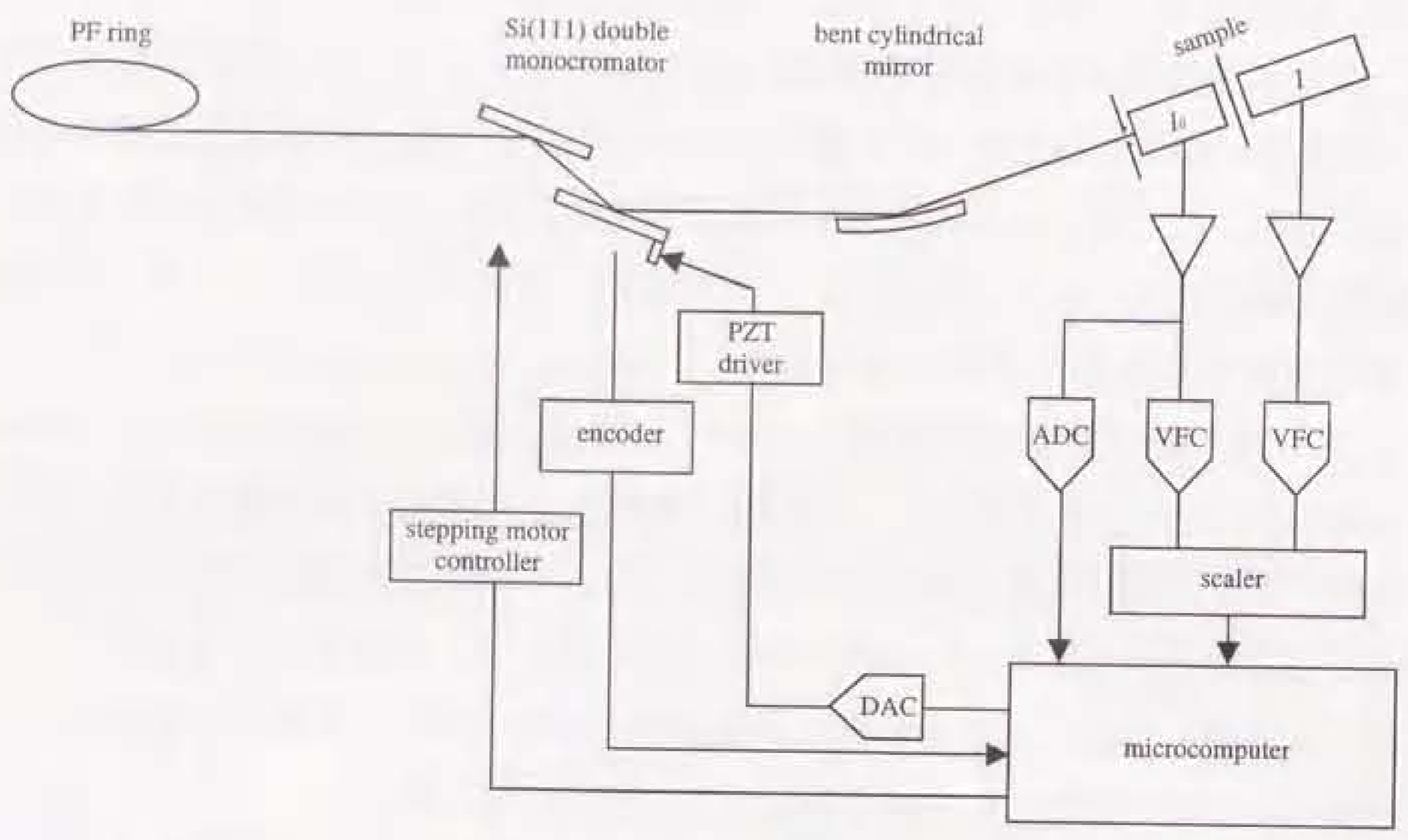


図 2-11：EXAFS 測定系の模式図 [11]。

上図は、本研究で用いたPFビームラインBL12Cの測定系の模式図を示す。測定系は光源、分光器、検出器、制御装置から構成される。

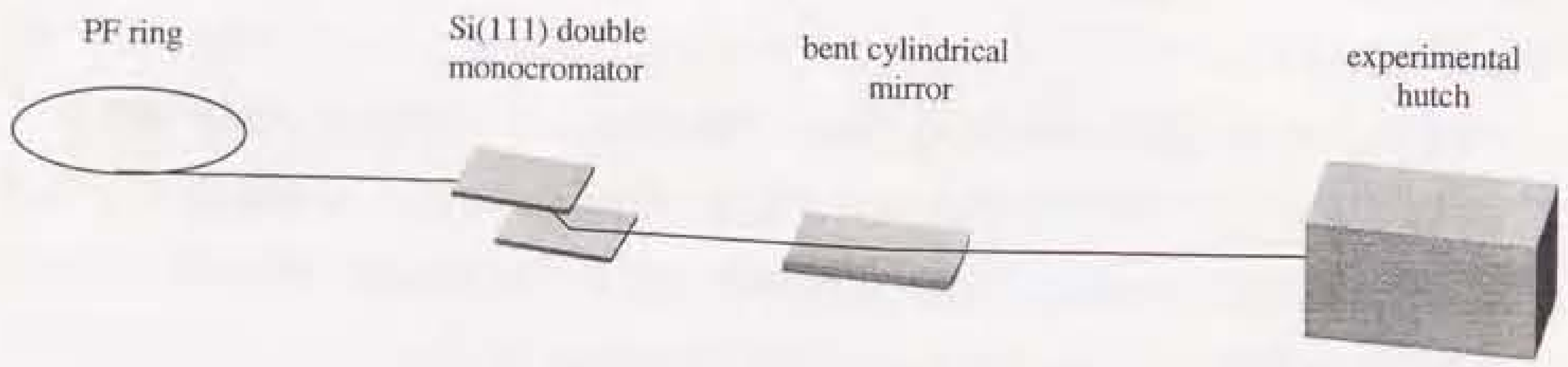


図 2-12：BL12C の光学系の模式図。

SI(111)の 2 結晶分光器と全反射ミラーで構成されており、分光機能と集光機能が分けられている。これにより、エネルギー掃引による集光点の変動は事実上ない。

(1.5mm×1.0mm)中に 3×10^{12} 個程度の原子)に対する測定でも、述べ十数時間程度の測定で解析可能なデータが得られた。

2.6 EXAFS データ解析手順

2.2.2 節で記述したように、EXAFS の理論式は入射光強度で規格化した蛍光X線強度スペクトルの振動成分である$\chi(k)$に対して与えられる。本研究では、標準的な EXAFS の解析手順に従って解析を行い、理論式に含まれる複数の構造パラメーターを決定した [3]。具体的な解析手順は以下の通りである。

1. 観測された蛍光 X 線強度$\mu_F(E)$から規格化$\chi(E)$を抽出する。

$$\mu_F(E) = \frac{I_F(E)}{I(E)} \tag{2-8}$$

$$\chi(E) = \frac{\mu_F(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)\big|_{E=E_{\text{吸収端}}}} \tag{2-9}$$

2. 規格化 EXAFS をエネルギー(E)の関数$\chi(E)$から、光電子の波数(k)の関数$\chi(k)$に変換する。
3. フーリエ・フィルタリングにより、着目する j 番目のシェルの $k^n\chi_j(k)$を求める。
4. $k^n\chi_j(k)$に対してカーブフィッティングを行い、構造パラメーターを決定する。

次節より、本研究で行った一連の解析方法を述べる。

2.6.1 プリエッジ処理

蛍光法において pre-edge 領域で検出される X 線は、共存元素からの特性 X 線や入射 X 線の弾性散乱に由来する。吸収原子の濃度が極めて希薄な試料では、蛍光 X 線の強度が弾性散乱の強度に比べて著しく低くなることがある。このため、検出器のエネルギー分解能の関係上、信号となる蛍光 X 線のエネルギーにおいて弾性散乱のピークの裾野(図 2-10 参照)が無視できない強度を持つことがある。特に、本研究で対象とした Er 添加Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体試料中の Er 濃度

は非常に希薄(面密度=1×10^{14}cm^{-2} 程度)であるため、弾性散乱の影響が顕著になる。

ここで、本研究で対象とした Er 均一添加 InP 試料の Er L_{III}吸収端に対する EXAFS 測定の一例を図 2-13(a)に示す。比較のために、同じく本研究で対象とした Fe/Cu 多層構造試料の Fe K 吸収端に対する EXAFS 測定の一例を図 2-13(b)に示す。Fe/Cu 多層構造試料では、試料中の Fe 濃度は十分に高いことから、pre-edge 領域での蛍光強度はほとんど 0 とみなせる。これに対し、Er 均一添加 InP 試料では、試料中の Er 濃度が低いために、pre-edge 領域では蛍光強度は 0 にならず、吸収端の立ち上がりにほぼ等しい強度のバックグラウンドが存在している。EXAFS において、構造パラメーター、特に配位数を正しく評価するためには、このバックグラウンドを除去する必要がある。本研究では、Er を添加せずに成長したⅢ-Ⅴ族化合物半導体試料を作製し、それら試料の蛍光 X 線強度曲線を測定することによりバックグラウンドを評価した。

図 2-14 に、Er 均一添加 InP 試料と同じ InP 基板上に作製した、undoped InP に対する Er L_{III}吸収端近傍の測定結果を示す。図 2-13(a)に示した Er 均一添加 InP 試料に対する測定結果も合わせて示す。undoped InP 試料の蛍光強度も 0 ではなく、蛍光強度は入射 X 線のエネルギー増加に伴って緩やかに減少している。このことから、Er 添加 InP のバックグラウンドは、同じエネルギー領域で測定した undoped InP 試料の蛍光強度曲線を用いて近似することができると考えられる。

本研究では、Er 添加 InP のバックグラウンドに当たる曲線をμ_Bとし、その関数を

$$\mu_B(E) = a_0 + \exp(a_1 - a_2 E) \qquad (2\text{-}10)$$

a_i (i=0～2)；パラメーター

と仮定した。この関数μ_B を測定された蛍光 X 線強度曲線の pre-edge 領域で最小自乗近似し、蛍光 X 線強度から差し引いた。

一方、Er 添加 GaAs や Er 添加 GaP の場合、図 2-15 に示されるように、Er 添加 InP とは蛍光 X 線強度曲線のバックグラウンド曲線μ_B が異なる。本研究では、Er 添加 GaAs と Er 添加 GaP に対する pre-edge 処理を以下に示すような方法で行った。

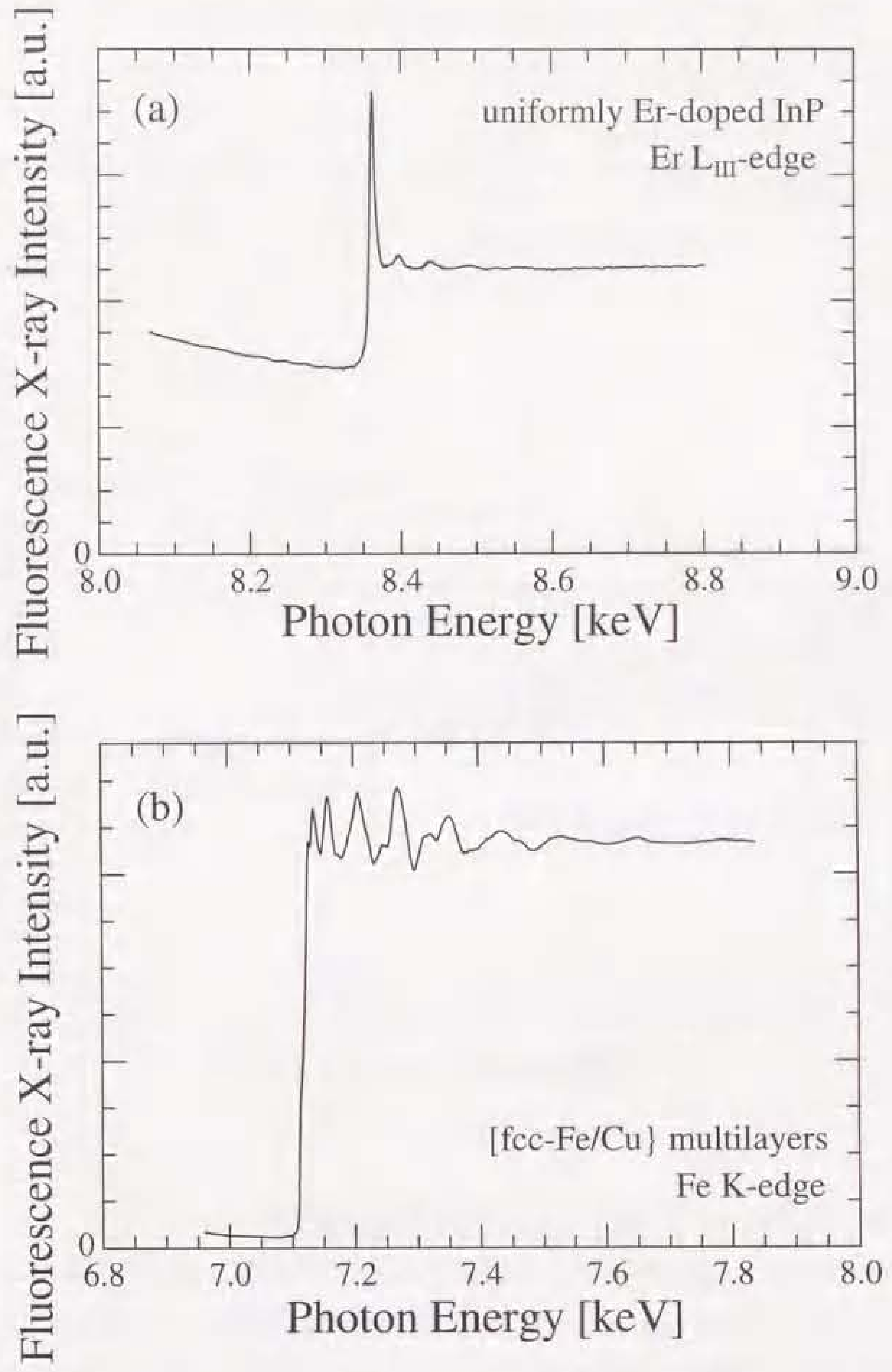


図 2-13：蛍光 X 線強度曲線。

上段(a)は Er 均一添加 InP 試料、下段(b)は Fe/Cu 多層構造試料の蛍光 X 線強度曲線を示す。Fe/Cu 多層構造試料では、pre-edge 領域での蛍光強度はほとんど 0 である。これに対し、Er 均一添加 InP 試料では、吸収端の立ち上がりにほぼ等しい強度のバックグラウンドが存在する。

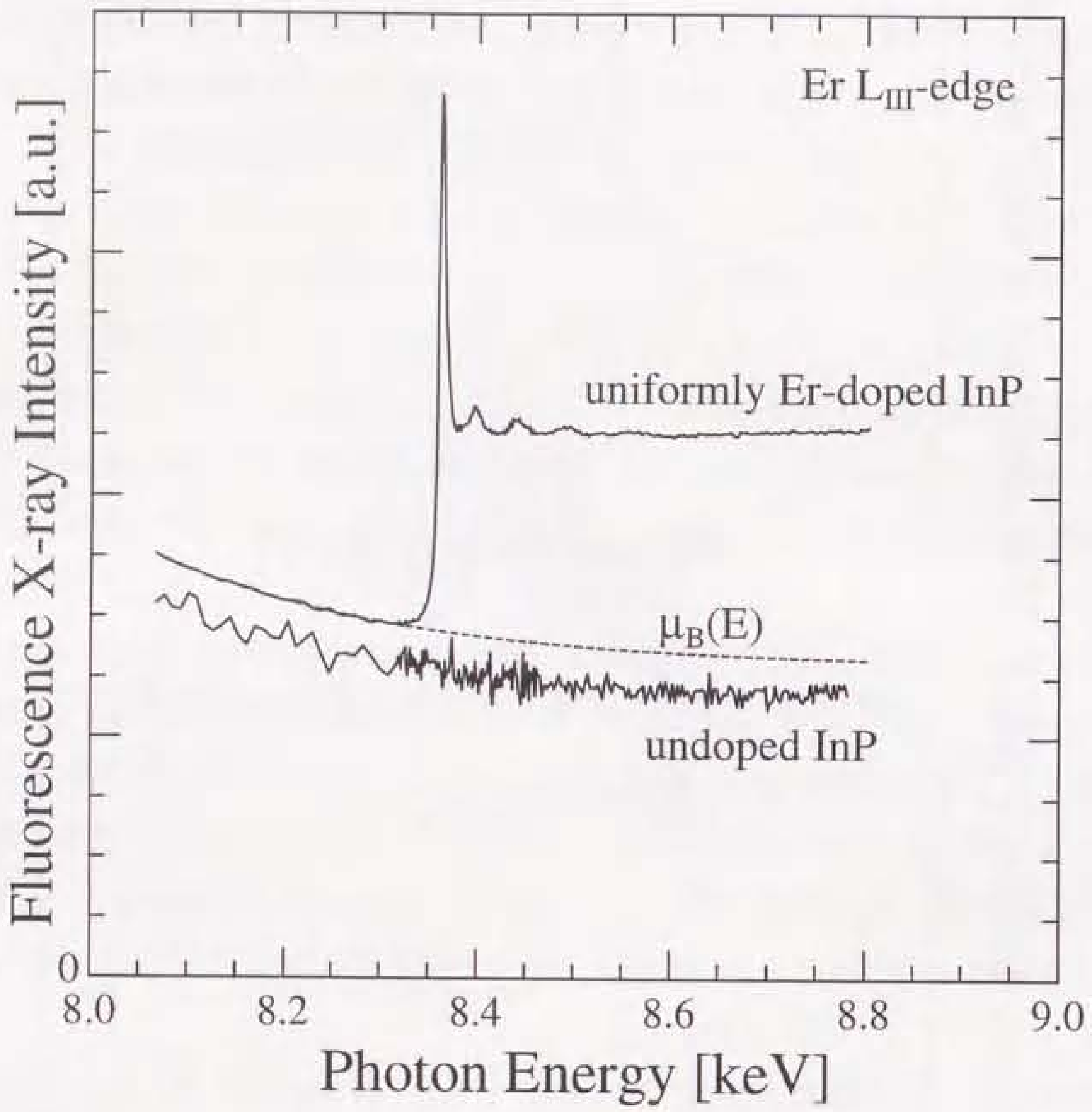


図 2-14：Er 添加 InP 試料のバックグラウンド$\mu_B(E)$の推定。

Er 均一添加 InP 試料と undoped InP 試料の蛍光 X 線強度曲線を合わせて示す。undoped InP の蛍光 X 線強度曲線を参考にバックグラウンドに当たる関数$\mu_B(E)$を決定する。undoped InP 試料のスペクトルのノイズが目立つのは、Er 均一添加 InP 試料に比べてエネルギー点 1 点当たりの測定時間が約 1/80 であるためである。

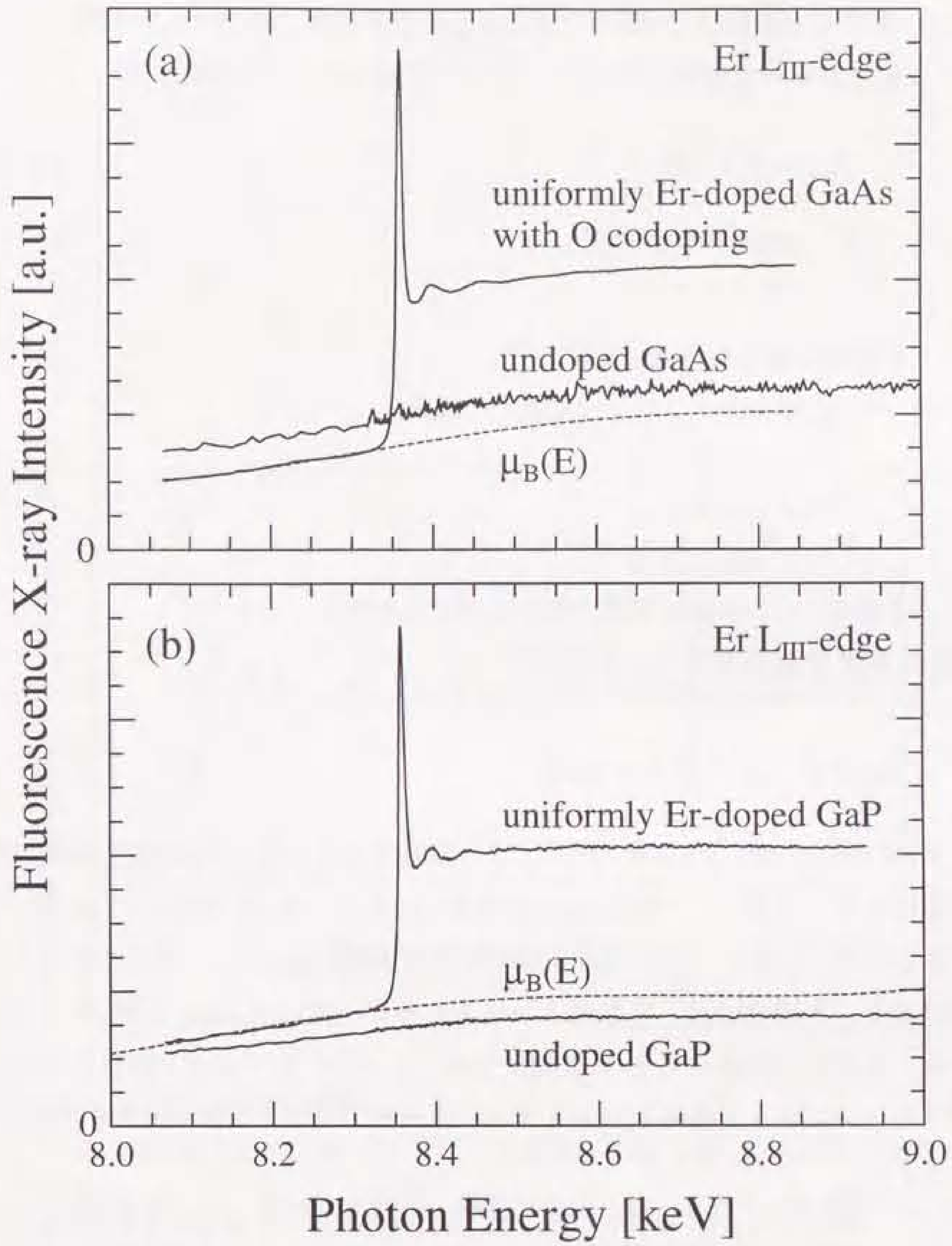


図 2-15：蛍光法における$\mu_B(E)$の推定。

上段(a)は Er,O 共添加 GaAs と undoped GaAs 試料、下段(b)は Er 添加 GaP と undoped GaP 試料の蛍光 X 線強度曲線を示す。undoped GaAs と undoped GaP 試料のスペクトルのノイズが目立つのは、共に Er 均一添加試料に比べてエネルギー点 1 点当たりの測定時間が約 1/50～1/80 であるためである。(b)と(c)において、バックグラウンドに当たる関数$\mu_B(E)$は(2-11,12)式によって近似した。

(i) 最初に undoped GaAs または undoped GaP に対する Er L_{III}吸収端付近での蛍光 X 線吸収曲線に対して、式(2-11)で示される 4 次関数$f(E)$

$$f(E) = \sum_{i=0}^{4} a_i \cdot E^i \qquad (2\text{-}11)$$

E：photon energy [keV]

a_i：パラメーター

を仮定し最小自乗近似を行う。

(ii) 次に、バックグラウンド曲線μ_Bの関数を

$$\mu_B = N \cdot f(E) \qquad (2\text{-}12)$$

N：パラメーター

と仮定し、pre-edge 領域で最小 2 乗近似を行う。

(iii) 蛍光 X 線強度からμ_Bを差し引く。

2.6.2 スプライン処理

$\chi(E)$の決定には、2.2.2 節で示したように孤立原子の蛍光 X 線強度曲線$\mu_0(E)$が必要となる。しかし、一般に$\mu_0(E)$は既知ではなく、また、理論から容易に計算できるものでもないため、測定された蛍光 X 線強度$\mu_F(E)$から適切に推定する必要がある。本研究では、吸収端より高エネルギー側(post-edge 領域)のスペクトルを、その形状に応じて 3～5 区間に分割して 3 次のスプライン関数で近似し、得られたスプライン曲線を$\mu_0(E)$とする、区分割スプライン法を採用している(図 2-16)。

次に、得られた$\mu_0(E)$を使い、(2-1)式、(2-2)式によって規格化 EXAFS $\chi(k)$を求める。その際、Eからkへの変換のために、光電子が放出されるしきい値エネルギーE_0を決定する必要がある。E_0を決定する方法は数種類提案されているが、本研究では$\mu_F(E)$が吸収端の立ち上がりの 1/2 になるエネルギーを E_0であるとみなして規格化EXAFS を求める方法を取った。図2-17 にスプライン処理により得られた$\chi(k)$の例を示す。

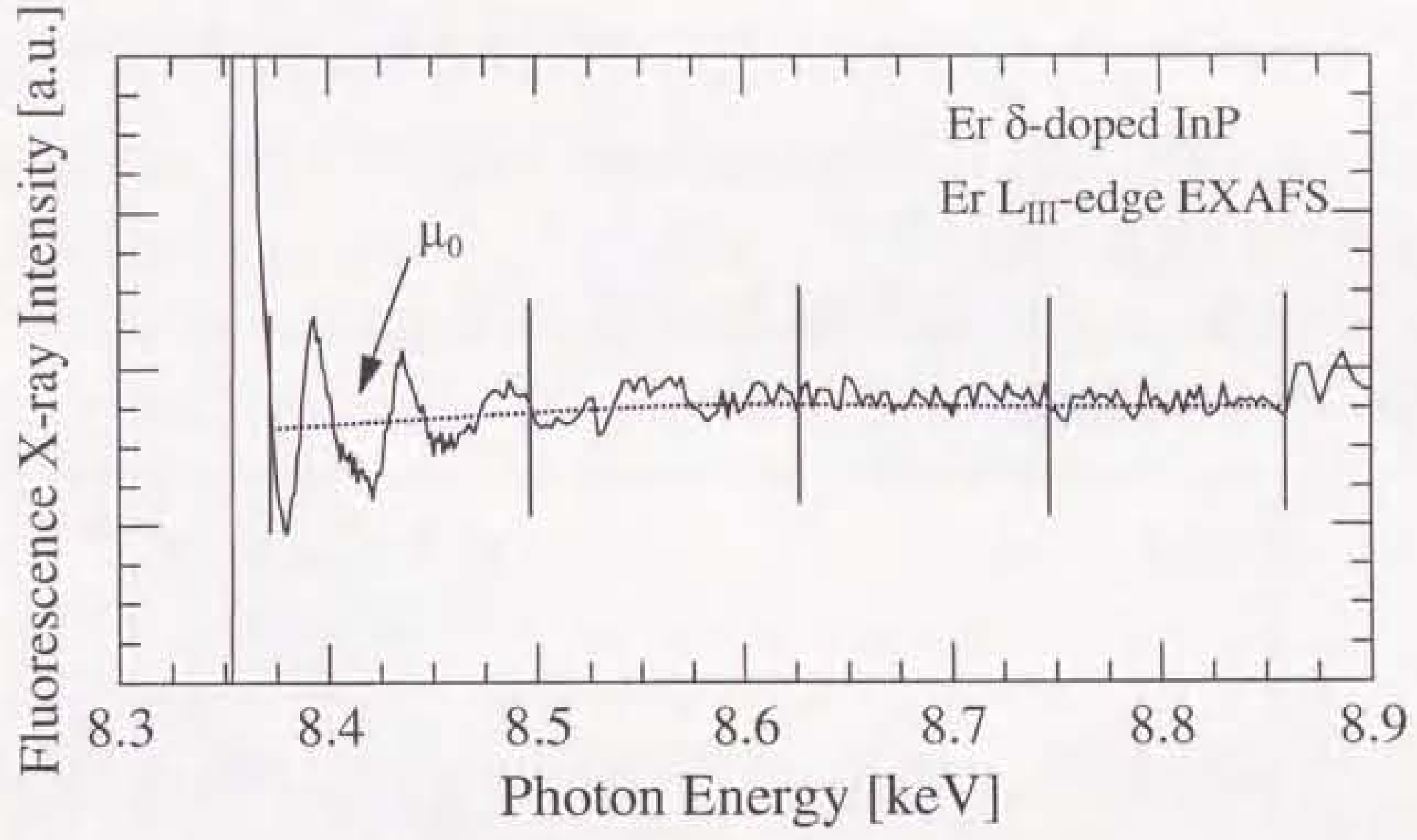


図 2-16：μ_0の決定(spline 処理)。

区分割スプライン法によって、孤立原子による吸収(蛍光線の放出) μ_0を推定する。実線は実験値、破線が推定したμ_0である。μ_0を得るために、縦棒で示したようにスペクトルを 3～5 区間に分割し、3 次のスプライン関数で近似する。

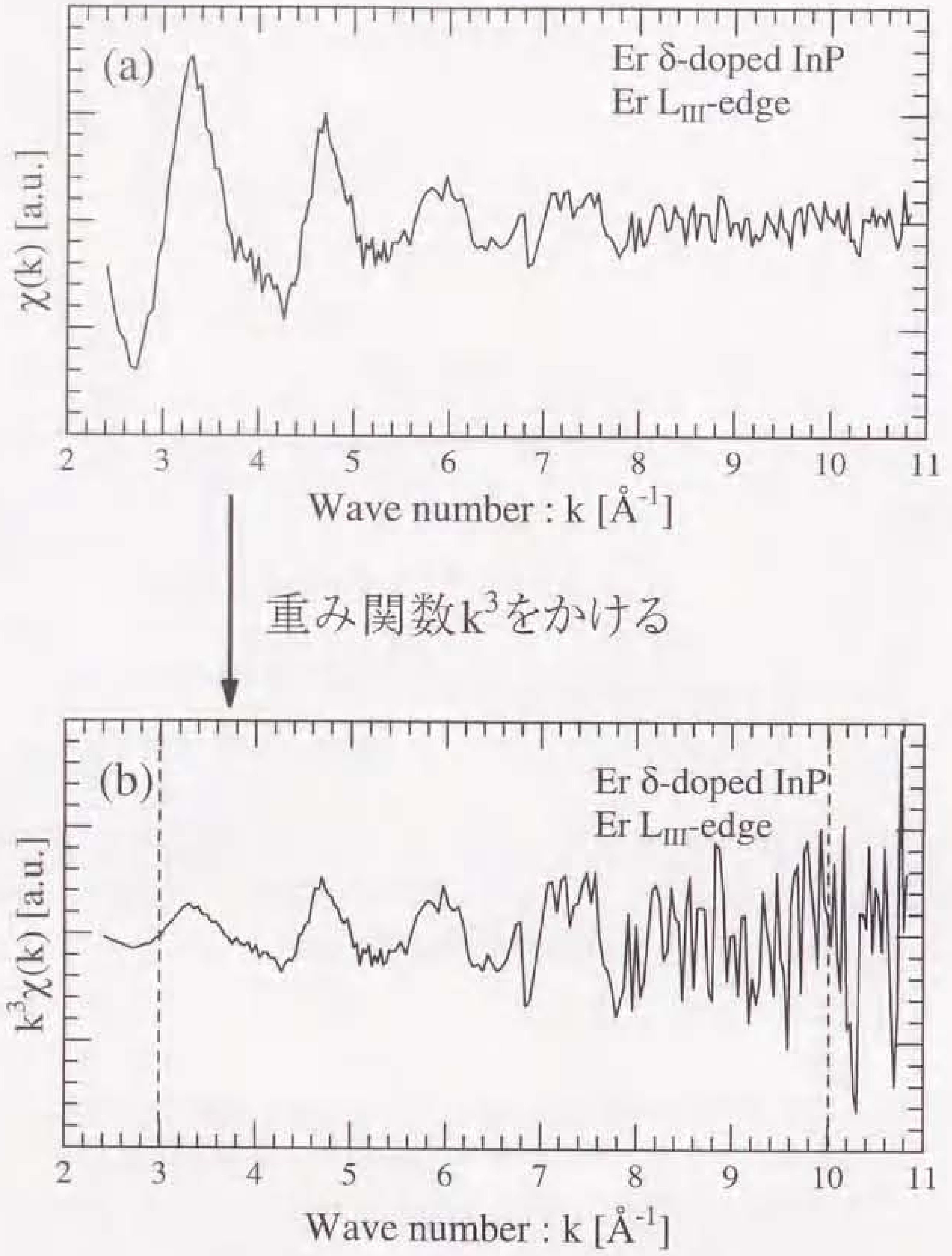


図 2-17：Erδ添加 InP 試料の規格化 EXAFS。
上段(a)は、図 2-16 の蛍光 X 線強度曲線から、スプライン処理により得られたμ_0を用い、(2-1)、(2-2)式によって求めた規格化EXAFSχ(k)を示す。χ(k)に対して重み関数 k^3 をかけると、下段(b)のように高波数側の振幅が増幅される。図(b)の破線で囲まれた区間に対して Fourier 変換を行い、動径分布を得る。

2.6.3　フーリエ・フィルタリング

スプライン処理で得られた規格化 EXAFS $\chi(k)$は、(2-6)式が示すように複数のシェルの情報を含む振動成分の和である。このため、着目するシェルの情報、すなわち、一つの振動成分だけを取りだすためにフーリエ・フィルタリング法が用いられる。ただし、一般的に$\chi(k)$をそのまま Fourier 変換するのではなく、k が大きな領域での$\chi(k)$の減衰を補うための重み関数k^nをかけて、次のように計算する。

$$\rho(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \chi(k) e^{2ikr} dk \qquad (2\text{-}13)$$

通常、重み関数k^nの指数 n には 3 を用いた。これは、(2-6)式に含まれる分母の k と後方散乱振幅 $f(\pi,k)$の持つ k^2 依存性(図 2-7(a)の高波数側の減衰を参照)を打ち消すためである。しかし、原子番号の大きい散乱原子ほど$\chi(k)$の減衰が小さいことから、散乱原子の原子番号 Z によって n を変える方法が提案されている[9]。

n=1　　(Z<36)

n=2　　(36<Z<57)

n=3　　(57<Z)

n が小さいほど近接したピークの分離が良くなる。また、S/N 比が悪いデータでは n を大きくするとノイズを強調する結果となる。

フーリエ変換により得られる動径分布を図 2-18 に示す。ピーク位置は原子間距離の、ピーク高さは配位数の、ピーク形状は散乱原子種の情報を含んでいる。しかし、位相シフトの効果により、ピーク位置は直接的に原子間距離を示すわけではない。

フーリエ・フィルタリングの第 2 段階では、動径分布から着目するシェルに相当するピークを取り出し、逆フーリエ変換を行う(図 2-18)。

$$k^n \chi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R_{min}}^{R_{max}} w(R) \rho(R) e^{-2ikR} dR \qquad (2\text{-}13)$$

ここで、$w(R)$は窓関数で、本研究ではハニング関数を用いた。窓関数は、逆フーリエ変換の範囲が有限で打ち切られることによる影響を少なくするために用いられる。ハニング関数は次式で表される(図 2-19)。

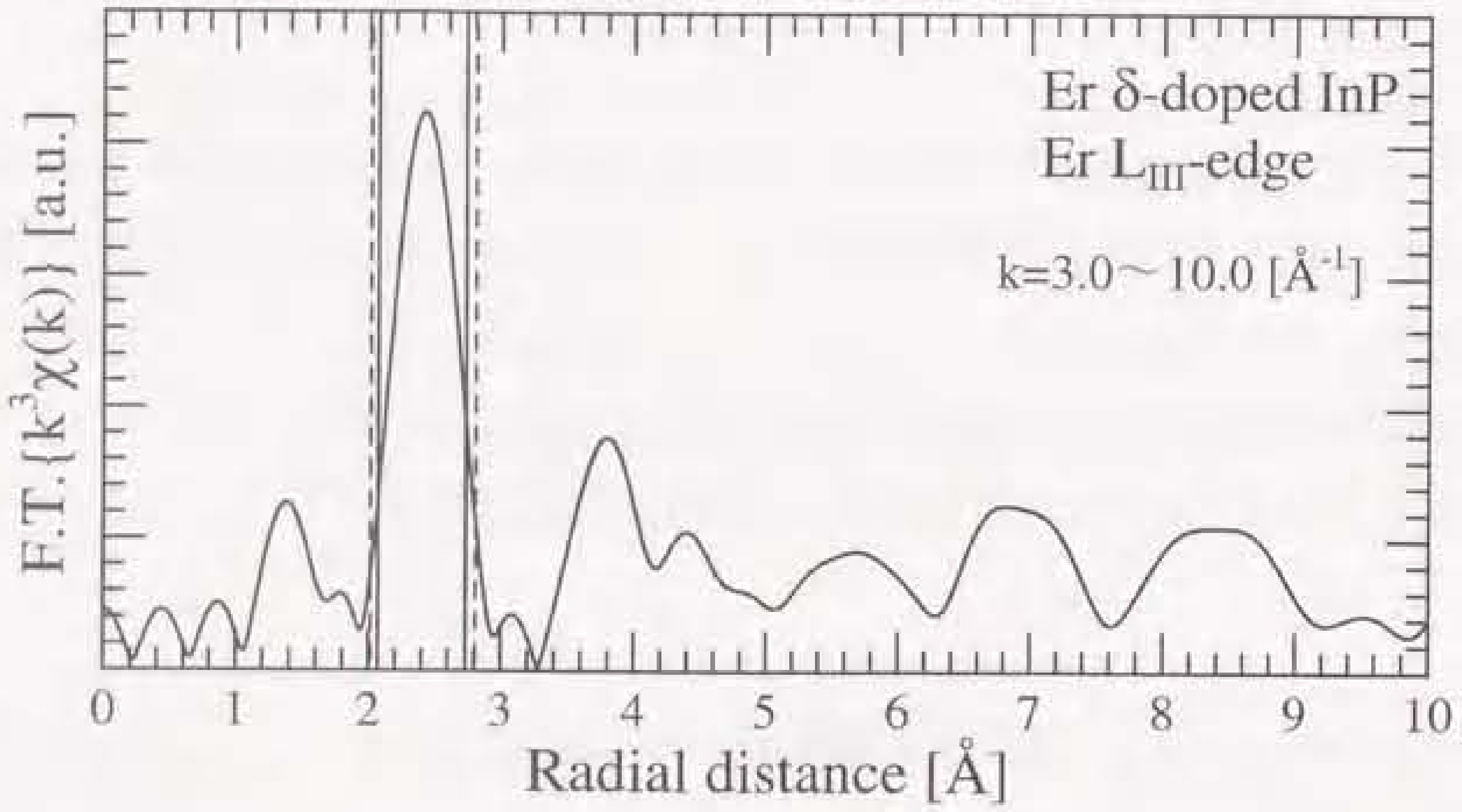


図 2-18：Erδ添加 InP 試料の動径分布。

図 2-17 の規格化 EXAFS を 3.0～10.0Å^{-1}の範囲で Fourier 変換した。ピークの存在は、その位置に散乱原子が存在することに対応する。ただし、ノイズの影響により現れるピーク(1.4Å付近や 4.0Å以遠の複数のピーク)も存在する。逆 Fourier 変換は、Er の第 1 近接を示す主ピークに対して行う。図中の波線は逆 Fourier 変換時に用いる窓関数((2-14)式)の区間である。

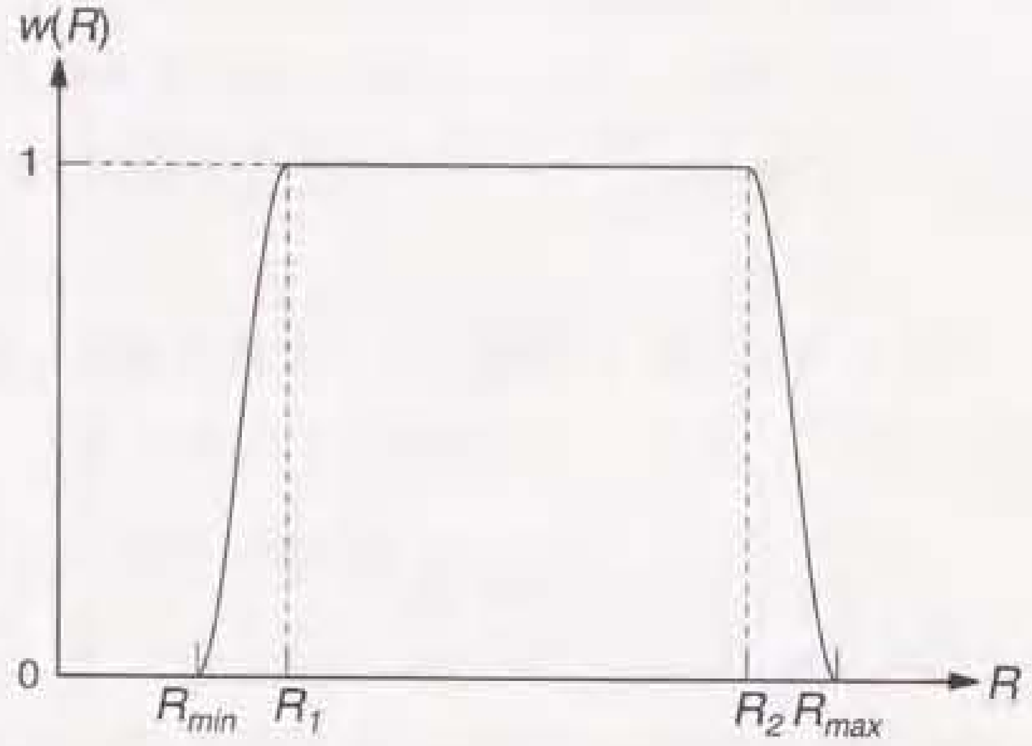


図 2-19：ハニング関数。

本研究で窓関数 $w(R)$として用いたハニング関数を示す。ハニング関数は式(2-14)で定義される。

$$w(R)=\begin{cases}0 & (R<R_{\min})\\ \frac{1}{2}\left\{1-\cos\left(\pi\frac{R-R_{\min}}{R_1-R_{\min}}\right)\right\} & (R_{\min}\le R\le R_1)\\ 1 & (R_1\le R\le R_2)\\ \frac{1}{2}\left\{1-\cos\left(\pi\frac{R_{\max}-R}{R_{\max}-R_2}\right)\right\} & (R_2\le R\le R_{\max})\\ 0 & (R_{\max}<R)\end{cases} \qquad (2\text{-}14)$$

2.6.4 カーブフィッティング

フーリエ・フィルタリングで得られた $k^n\chi(k)$に対して、(2-6)式で記述される理論式の最小自乗フィッティングを行い、構造パラメーターを決定する(図 2-20)。ここで、(2-6)式を再度示す。

$$\chi(k)=\sum_j S_j(k)N_j\left|f_j(\pi,k)\right|e^{-2\sigma_j^2k^2}e^{-2r_j/\lambda_j(k)}\frac{1}{kr_j^2}\sin\left\{2kr_j+2\delta_2'(k)+\theta_j(k)\right\}$$

(2-6)

カーブフィッティングを行うには、後方散乱振幅$\left|f_j(\pi,k)\right|$と位相シフト$\left(2\delta(k)+\theta_j(k)\right)$の値が必要となる。一般には、解析対象の試料と同じ原子対を持ち、構造が既知の物質(標準試料)から実験的に得られた値を標準パラメーターとして使用する。適切な標準物質が存在しない場合には、理論計算の結果を標準パラメーターとして使用することもできる。本研究では、Er 添加Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体試料の解析には次に述べる FEFF で計算した理論計算結果を標準パラメーターとして用いた。

本研究では主に 2～3Å程度の距離の解析を行う。これに比べて平均自由行程$\lambda(k)$は十分に大きい($\lambda\rightarrow\infty$)と仮定した。したがって、カーブフィッティングにおける未知変数は、結合長 r、配位数 N、Debye-Waller 因子σの 3 つとなる。これらの未知変数を変化させ、R 因子で定義される実験データと理論式との誤差が最小になるときの値を解析結果として採用する。

2.6.5 FEFF

EXAFS 法による構造パラメーター決定には、後方散乱振幅$\left|f_j(\pi,k)\right|$、位相シフト$\left(2\delta(k)+\theta_j(k)\right)$が必要であると述べた。しかし、適切な標準試料物質が存

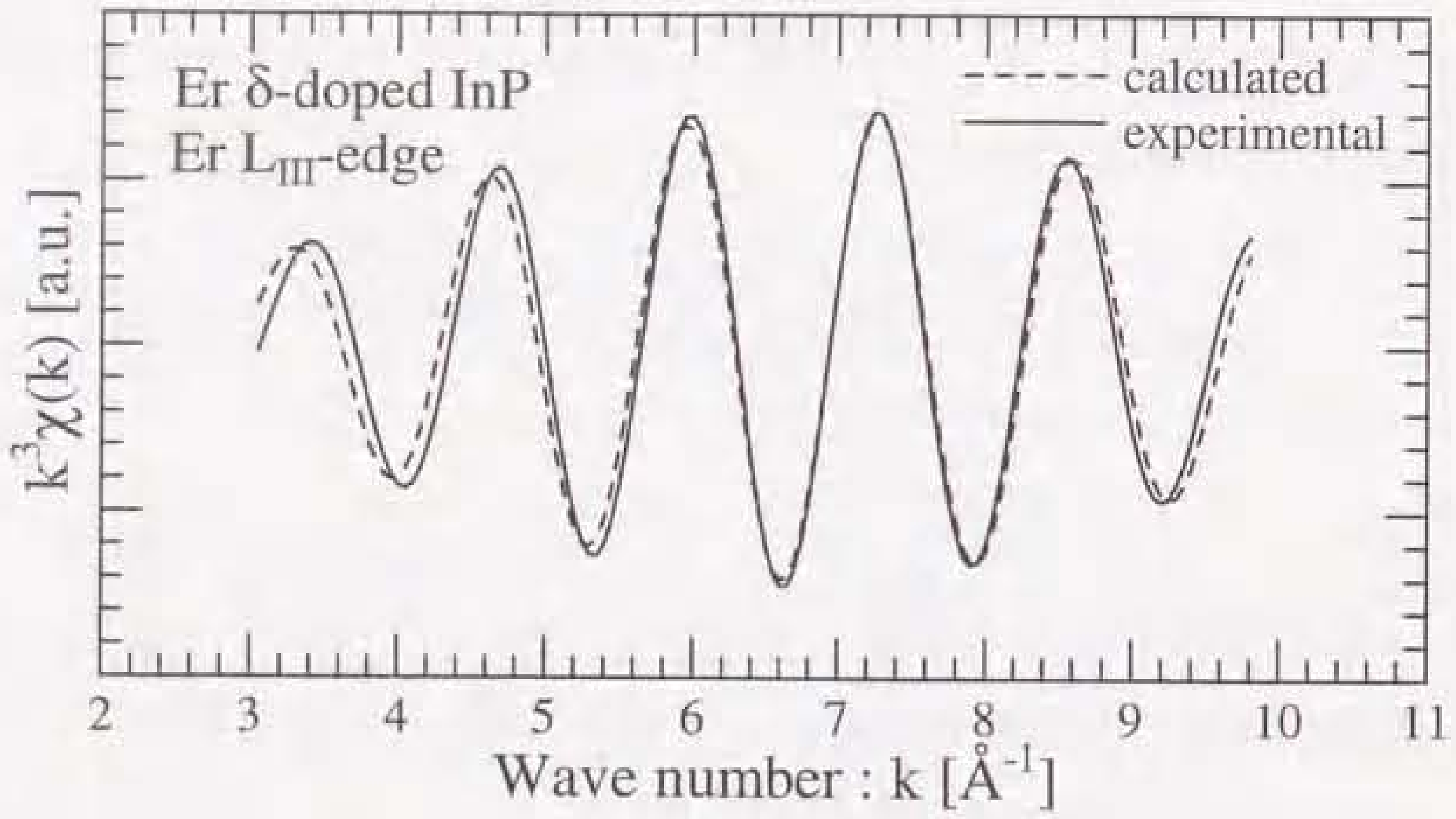


図 2-20：カーブフィッティング。
標準パラメーターの後方散乱振幅、位相因子を用いて、(2-6)式に基づいてカーブフィッティングを行う。図中の実線は実験値、破線はカーブフィッティングにより得られた計算値を示す。

在しない場合も多く、理論的にこれらの値を計算することは非常に重要である。その方法として、Teo らによって平面波近似から求められた数表を使う方法[9]、McKale らが球面波展開により計算した数表を用いる方法[12]、Rehr らの完全球面波展開による方法などが提案されている[13-16]。理論パラメーターによる解析の利点は、標準物質を必要としないこと、すべての原子種および任意の原子対を仮定できることである。一方で、以上に述べた方法では、イオン性結晶などに対する適応には注意が必要である。

本研究では、上記の 3 種類の方法のうち Rehr らの方法を利用する FEFF プログラムを理論パラメーターの計算に使用した。FEFF とは、Washington 州立大学の Rehr らが開発したプログラムで、原子間距離、配位数を考慮して完全球面波展開法による EXAFS の ab initio 計算を行う。FEFF による理論パラメーターを用いた場合、原子間距離で 0.02Å、配位数で 20%程度の信頼性があると言われている[16]。また、ある程度は原子の価数も考慮されている、複数の散乱原子による多重散乱パスも考慮されているなど、他の 2 種類の方法よりも優れた点が多い。

2.7 まとめ

本章では、EXAFS の原理、本研究で使用した測定系、実際に行った EXAFS 解析の手順について述べた。EXAFS 解析によって、着目原子種周辺の原子の種類、配位数、原子間距離などの局所構造を決定することができる。しかしながら、$\mu_0(E)$の決定、フーリエ変換や逆フーリエ変換範囲の選択など、解析において任意性が残るのも事実である。また、測定データの質が解析結果に大きな影響を与えるため、post-edge 領域の蛍光収量が 10 万カウント以上となるように測定時間を決めることが望ましい。しかし、現実の測定時間は限られており、一つの試料の測定に十分な時間をかけることは困難である。この点に対しては、本研究の EXAFS 測定で用いた PF の BL12C では、光源系や検出器の工夫により短時間で従来より質の高いデータが得られるようになっている。

本章の内容をふまえて、次の第 3 章では Er 添加化合物半導体の蛍光 EXAFS 測定の結果について記し、Er 周辺局所構造と光物性の関係を議論する。第 4 章では、Fe/Cu 多層構造磁性体の蛍光 EXAFS 測定と解析の結果について記し、Fe 周辺局所構造と磁気特性の関係を議論する。

参考文献

1) J. Jaklevic, J. A. Kirby, M. P. Klein, A. S. Robertson, G. S. Brown, and P. Eisenberger, Solid State Comun. Vol. 23, pp. 679-682 (1977).
2) D. E. Sayers, E. A. Stern, and F. W. Lytle, Phys Rev. Lett., Vol. 27, pp. 1204-1207 (1971).
3) P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid, Rev. Mod. Phys., Vol. 53, pp. 769-806 (1981).
4) 宇田川康夫編、X 線吸収微細構造　(学会出版センター、1993 年)、p. 2.
5) 宇田川康夫編、X 線吸収微細構造　(学会出版センター、1993 年)、p. 162.
6) B. M. Kincaid and P. Eisenberger, Phys. Rev. Lett., Vol. 34, pp.1361-1364 (1975).
7) P. A. Lee and J. B. Pendry, Phys. Rev. B, Vol. 11, pp. 2795-2811 (1975).
8) S. M. Heald and E. Stern, Phys. Rev. B, Vol. 16, pp. 5549-5559 (1977).
9) B. K. Teo and P. A. Lee, J. Am. Chem. Soc., Vol. 101, pp. 2815-2832 (1979).
10) 菊田惺志著、X 線回折・散乱技術　上 (東京大学出版会)、p. 178.
11) M. Nomura and A. Koyama, KEK report, Vol. 95-15 (1996).
12) A. G. McKale, B. W. Veal, A. P. Paulikas, S. K. Chan, and G. S. Knapp, J. Am. Chem. Soc., Vol. 110, pp. 3763-3768 (1988).
13) J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, and R. C. Albers, Phys. Rev. Lett., Vol. 69, pp. 3397-3400 (1991).
14) J. Mustre de Leon, J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, and R. C. Albers, Phys Rev. B, Vol. 44, pp. 4146-4156 (1991).
15) J. J. Rehr, and R. C. Albers, Phys. Rev. B, Vol. 41, pp. 8139-8149 (1990).
16) J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabisky, and R. C. Albers, J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, pp. 5135-5140 (1991).

第3章　化合物半導体中の Er 周辺局所構造の解析と発光特性

3.1 はじめに

今日、高度情報化社会のより一層の発展を目指して、光ファイバー通信網の整備が進められている。現在、主に用いられている石英系光ファイバーの最低損失域は 1.54μm であり[1]、この領域の発光デバイスに対する需要は大きい。この需要にこたえる発光デバイスとしては InGaAsP/InP 系半導体材料を用いたデバイスがすでに実用化されている。しかし、InGaAsP/InP 系のデバイスは環境温度に対する発光波長およびしきい値電流の変化が大きく、デバイスの安定動作には電流注入に伴う温度上昇の抑制と環境温度変化の抑制が必要となる。このため、環境温度変化に対して安定で、かつ室温動作が可能な新しい発光デバイスの開発が求められている。これに対応した動きの一つに、ランタノイド元素である Er の発光を利用した半導体素子の開発に関する研究がなされている。

固体に添加された Er は、1.54μm 帯に発光領域を持ち、ランタノイド元素に特有の 4f 殻内遷移に起因する、環境温度の変化に対して安定かつ鋭い発光スペクトルを示す。Er を利用したデバイスとしては、すでに Er 添加光ファイバー増幅器が実用化されている。しかしながら、これは励起光源やファイバーから構成されるために装置が複雑となり、小型化が困難である。一方、母体に半導体を用いた場合、励起光源を用いず、半導体の電子遷移エネルギーで Er の 4f 殻電子系を励起することができる。これにより、半導体の pn 接合によりキャリアを注入して Er 原子を発光させる注入発光デバイスが実現でき、デバイスの小型化、高信頼化が可能となると考えられる。

Er を添加する半導体として、伝導型の制御性に優れ、ヘテロ成長技術が確立されている点において、Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体が望ましい。ここでの問題点として、ランタノイド元素の半導体への固溶限界は低い。このため、半導体としての高い品質を保ったまま、発光材料として十分な濃度の Er を添加することは、LPE (liquid phase epitaxy)法[2]のような熱平衡下の結晶成長技術では困難である。これに対し、Er 原子をイオン注入してアニールする方法[3]、または、MBE

(molecular beam epitaxy)法[4-6]や OMVPE (organometallic vapor phase epitaxy)法[7-13]など気相からのエピタキシャル成長法を用いることで、より高い濃度で Er 原子をⅢ-Ⅴ族化合物半導体中に添加することが可能となった。

Er 添加Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体に対するこれまでの研究の結果、同一母体へ Er 添加を行った場合でも、添加手法や成長条件に対して発光スペクトル形状が強い依存性を示すことが明らかになってきた[2-13]。このことは、Er に関連して複数の型の発光中心が存在していることを示唆しており、複数の安定な Er 原子周辺局所構造が同時に形成されていると考えられる。このため、添加された Er 原子周辺局所構造の解明を目的として、RBS(Ratherford backscattering)法[3,7,9,14]や ESR(electron spin resonance)法[15,16]などにより、OMVPE 法やイオン注入法で添加された Er 原子位置や対称性を解析する研究が行われている。しかしながら、その測定原理から、RBS 法では母体結晶に対する Er 原子の相対位置に関する情報が、ESR 法では発光中心の対称性に関する情報が間接的に得られるに過ぎない。これに対し、Er 原子周辺の原子種、配位数、原子間距離など局所構造情報を得るには蛍光 EXAFS 法が最も適している。

本章では、OMVPE 法によりⅢ-Ⅴ族化合物半導体である InP 中に添加した Er 原子周辺局所構造の解明を目的に蛍光EXAFS法による測定を行い、成長条件や試料構造に対する Er 原子周辺局所構造の違い、発光特性変化との関係を調べる。また、同じく OMVPE 法により GaAs 中に Er と O を共添加した試料も研究の対象とし、蛍光 EXAFS 法による Er 原子周辺局所構造の評価を行う。

3.2 InP 中の均一添加 Er 周辺の局所構造

3.2.1 試料の成長条件

本節で対象とした Er 均一添加 InP 試料は、減圧 OMVPE 法により作製した[11-13]。基板には Fe 添加 InP 基板を用い、Ⅲ族原料に TMIn (trimethylindium)、Ⅴ族原料に TBP (tertiarybutylphosphine)、Er 原料には $Er(MeCp)_3$ (tris-methyl-cyclopentadienyl-erbium)を用いた。各試料の作製条件と Er 濃度を表 3-1、試料の構造を図 3-1 に示す。Er 濃度の制御は、試料成長時に Er 原料供給のための水素流量を変えることで行った。表中の Er 濃度は SIMS(secondary ion mass

表 3-1：本節で対象とした Er 均一添加 InP 試料の作製条件と Er 濃度。
Er 濃度は SIMS 測定によるものである。

試料	成長温度 T_g [℃]	Er 原料供給水素流量 [sccm]	Er 濃度 [Er] [cm^{-3}]
#A	550	50	2×10^{18}
#B	580	50	
#C	610	50	
#D	530	125	8×10^{18}
#E	580	125	

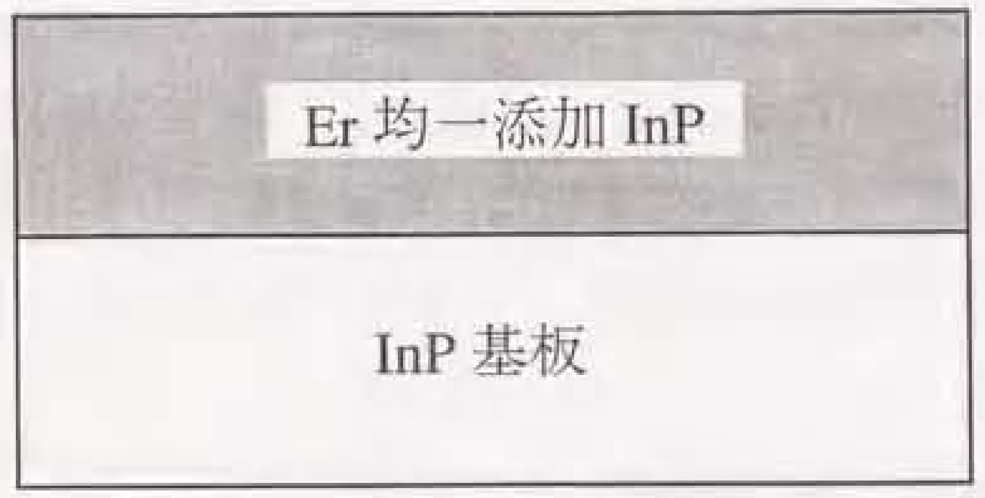


図 3-1：Er 均一添加 InP 試料の構造。
Er 添加層の厚さは約 1μm である。

spectroscopy)測定により得られたものである。SIMS測定はCe^+を一次イオンとして行った。

3.2.2. PL特性

本節では、Er 添加Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体試料の発光特性を議論するために、4.2K の PL 測定を行った[13]。励起光源には Ar^+レーザー(NEC : GLG3200)を用いた。励起光は集光せず、ビーム径約 1mmφ、出力 200mW で試料表面に照射した。試料からの発光は、回折格子分光器(SPEX : 1269)により分光した後、高感度 Ge p-i-n フォトダイオード(NORTH COAST : E0817)により検出した。

Er 均一添加 InP 試料の PL スペクトルを図 3-2 に示す。Er 濃度$[Er]=2\times10^{18}cm^{3}$の試料の PL スペクトルを上段(i)に、Er 濃度$[Er]=8\times10^{18}cm^{-3}$の試料の PL スペクトルを下段(ii)に示す。すべての試料に対し、1.54μm 近傍に Er^{3+}の 4f 殻内遷移に起因する発光が観測された。Er 濃度の違いによるスペクトル形状の変化は少ない。成長温度 550℃と 580℃の間を境にして発光効率が大きく変化している。また、成長温度によって発光効率だけでなくスペクトル形状も変化している。成長温度 550℃以下の試料の PL スペクトルは、1.54μm 付近の鋭い発光と 1.55μm 付近のややブロードな発光に分けられる。一方、成長温度 580℃以上の試料では 1.54μm 付近の発光は見られるが、1.55μm 付近に発光は現れず、代りに 1.53μm 付近に発光が現れる。以上のことから、InP 中に形成される Er 原子周辺局所構造は成長温度 550～580℃を境にして変化し、少なくとも 2 種類以上の異なった Er 原子周辺局所構造が存在していると考えられる。

3.2.3 EXAFS 解析結果

図 3-2 の#A～#E の試料に対する規格化 EXAFS を図 3-3 に示す。各試料のスペクトル形状を比較すると、成長温度 550～580℃を境にして次の 2 つの群に分類できる。

(a) #A、#D

(b) #B、#C、#E

試料群(a)のスペクトルの周期は試料群(b)に比べて長くなっている。また、試料群(b)のスペクトルには矢印で示した位置に小さな山が現れているのに対し、

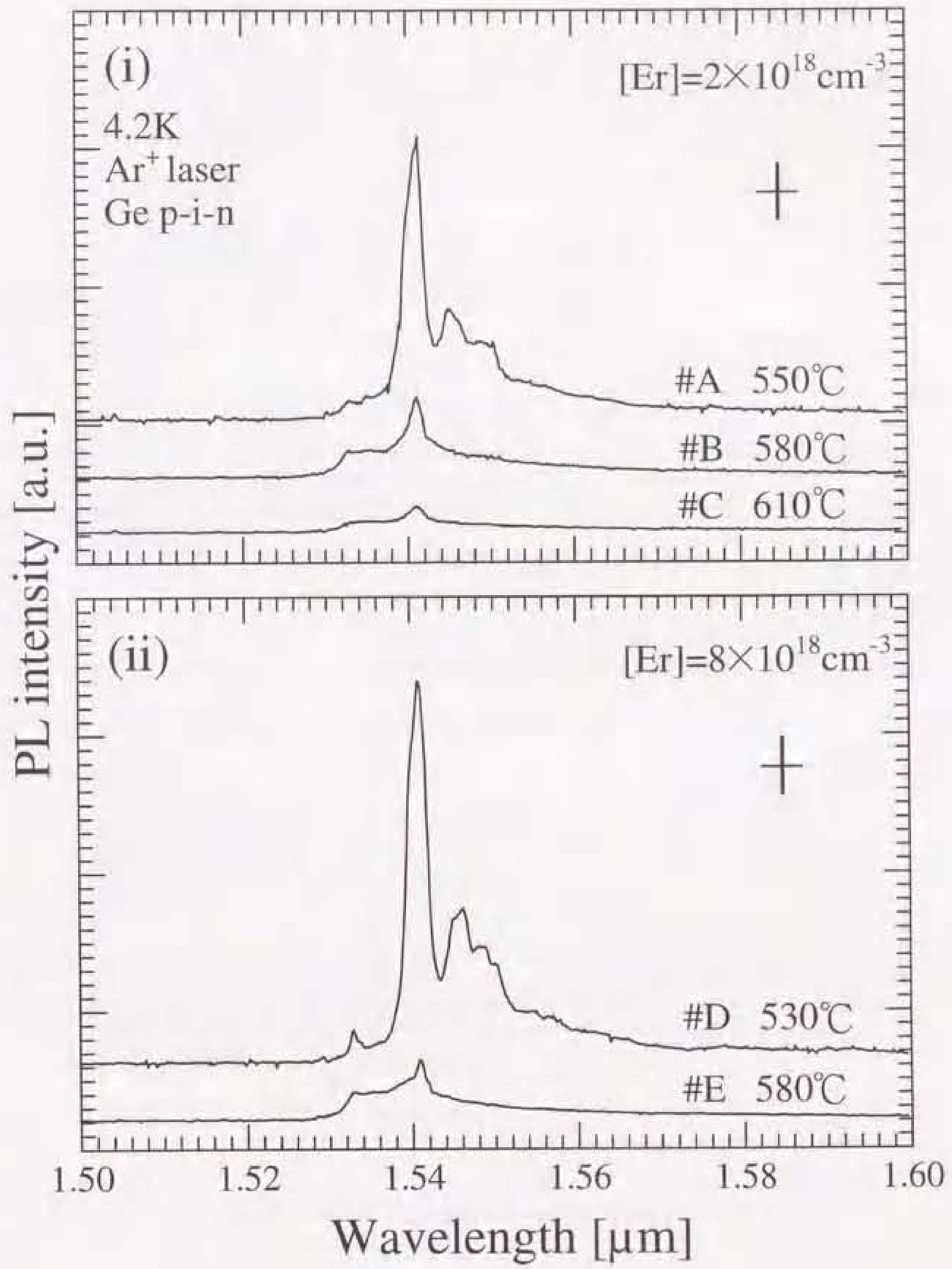


図 3-2：OMVPE 法により作製した Er 均一添加 InP の PL スペクトル。
(i) $[Er]=2\times10^{18}cm^{-3}$、(ii) $[Er]=8\times10^{18}cm^{-3}$
成長温度 T_g=550℃～580℃を境にして発光効率が変化している。

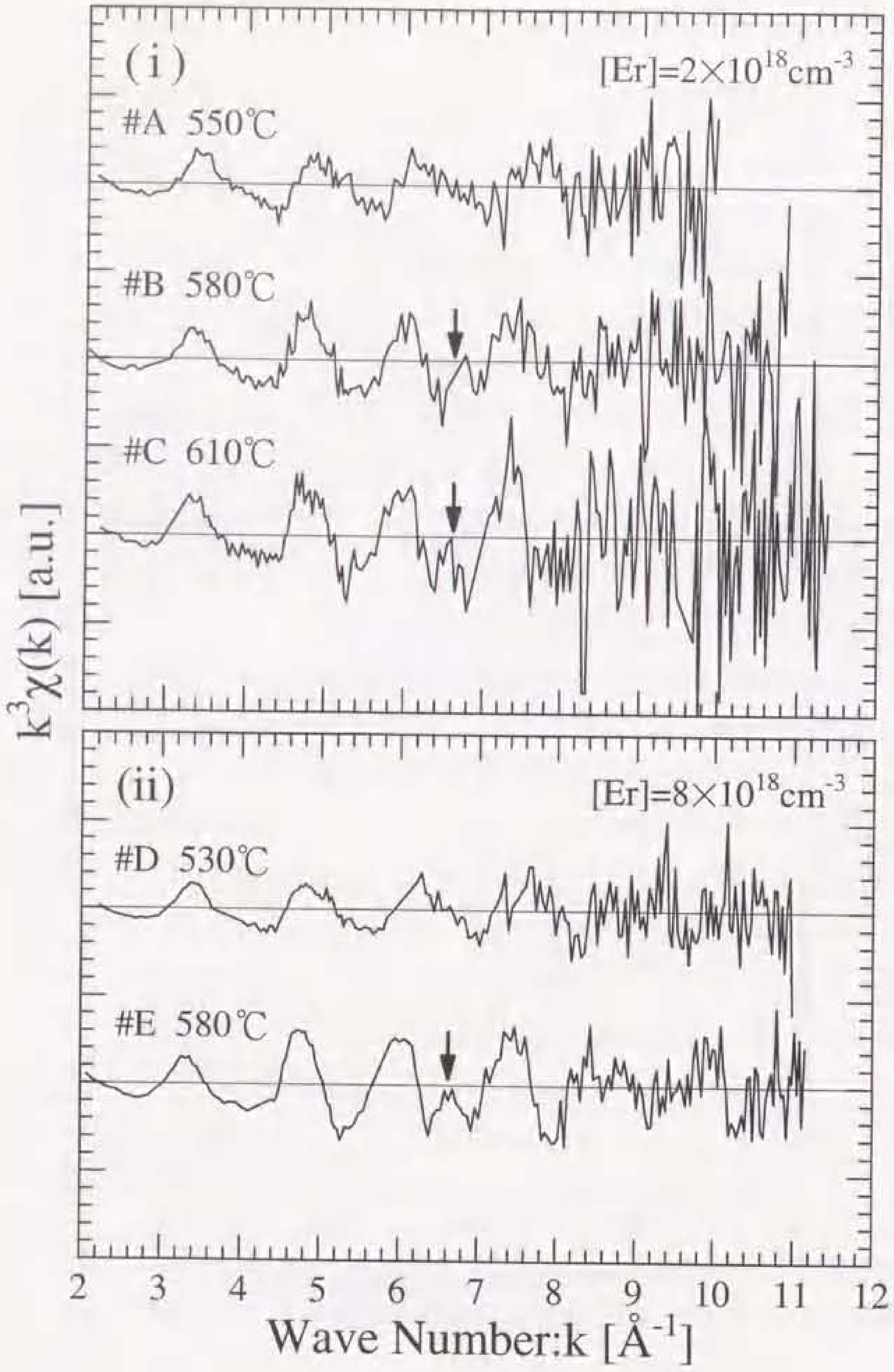


図 3-3：Er 均一添加 InP 試料の規格化 EXAFS($k^3\chi(k)$)。

(i) [Er]=2×10^{18}cm^{-3}、(ii) [Er]=8×10^{18}cm^{-3}

$k^3\chi(k)$の形状から試料群(a)(#A、#D)と試料群(b)(#B、#C、#E)に分類される。

試料群(a) (#A、#D)は試料群(b) (#B、#C、#E)に比べて周期が長くなっている。

試料群(a)のスペクトルには現れていない。この分類は、高温で成長した発光効率が低い試料群と、低温で成長した発光効率が高い試料群の分類と傾向と一致している。

次に、図 3-3 の規格化 EXAFS をフーリエ変換して得られる動径分布を図 3-4 に示す。フーリエ変換範囲は 2.4～10.5Å^{-1}とした。動径分布のピーク位置は原子間距離、高さは配位数、ピーク形状は散乱原子種の情報を含んでいる。しかし、Er 原子と周辺原子による位相シフトの効果により、ピーク位置がそのまま原子間距離を示すわけではない。図 3-4 では、第 1 近接を示す主ピークはすべて単一ピークとなっている。試料群(a)では、主ピークは約 2.3Å付近に現れている。一方、試料群(b)は試料群(a)に比べて主ピークが約 0.1Å程大きい方に移動している。また、ピーク高さは試料群(b)の方が高い。このため、成長温度 550℃～580℃を境にして Er の第 1 近接原子の配置に何等かの変化が生じていると考えられる。

EXAFS 解析においては、カーブフィッティングによってより詳しく構造パラメータを得ることができる。しかし、このためには事前に Er 原子周辺の原子配置を仮定する必要がある。Er 原子の周辺局所構造に関しては、RBS 法や断面 TEM 法を用いた数多くの研究が行われている[2,3,5,6)]。これらの研究結果を考慮して、以下の 4 種類の InP 中の Er 原子周辺局所構造を仮定した。

(1) Er が InP 格子の In サイトを置換している場合

(2) Er が ErP 配置(rocksalt 構造)を形成している場合

(3) Er が InP の 4 配位の格子間位置に存在する場合

  (3-a) 第 1 近接原子が P である場合

  (3-b) 第 1 近接原子が In である場合

これらの模式図を図 3-5 に示す。これらの構造モデルに対する理論 EXAFS は、FEFF6.01 を用いて計算した。

上記の 4 種類の構造モデルに対する規格化 EXAFS を図 3-6 に示す。図 3-3 に示される実験結果と比較すると、試料群(b)とモデル(2)を仮定した理論計算の規格化 EXAFS とはスペクトル形状が非常に良い一致を示しており、実験結果の k=6.5Å^{-1} 付近の細かな構造(図中の↓)までも表現されている。一方、試料群(a)はモデル(1)を仮定した場合のスペクトル形状に近い。フーリエ変換した後の動径分布を図 3-7 に示す。図 3-4 に示される実験結果と比較すると、試料群(a)はモデ

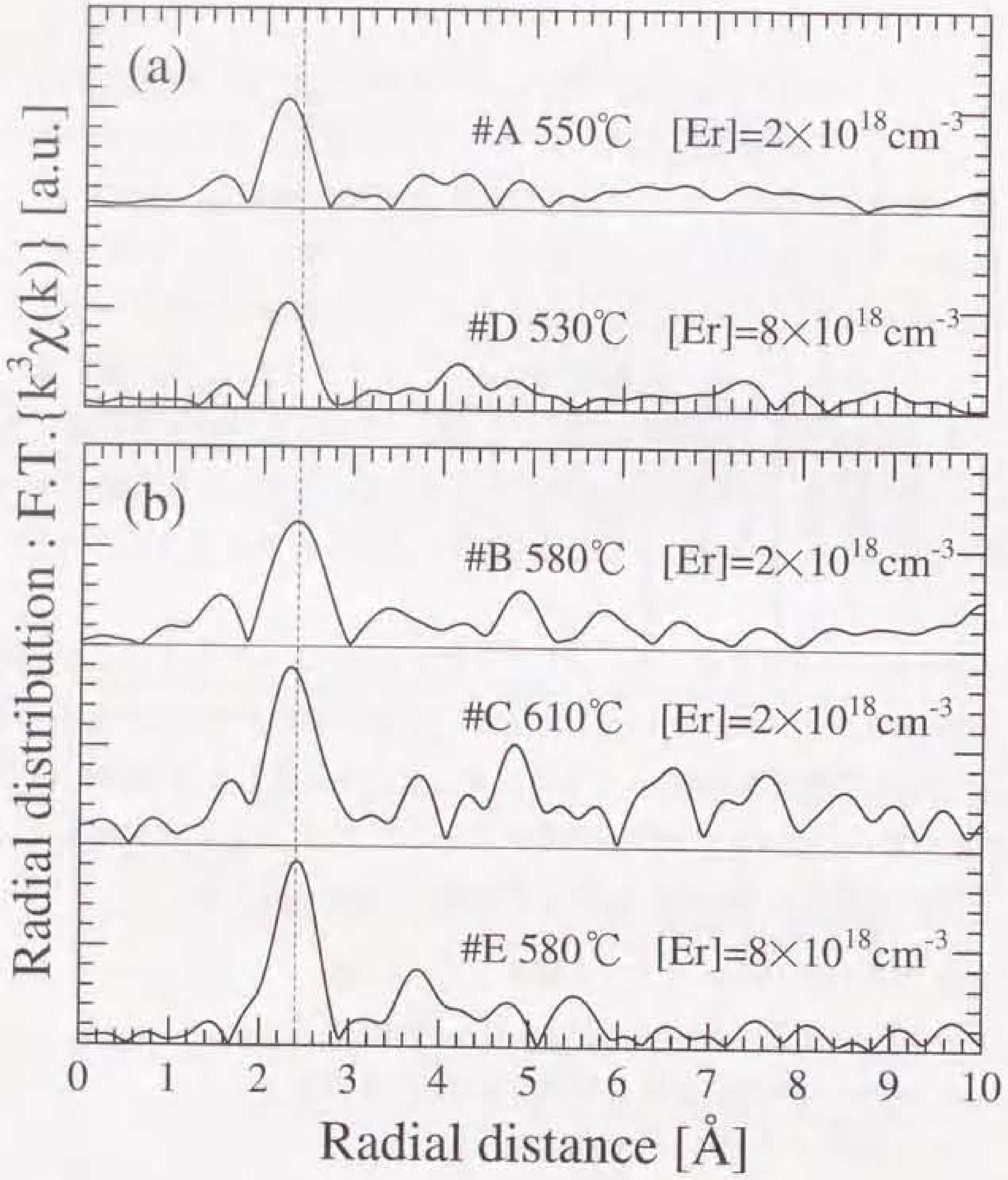


図 3-4：Er 均一添加 InP 試料の動径分布。

Fourier 変換範囲： $k=2.4\sim10.5$ Å^{-1}

(a) 成長温度 550℃以下の試料(試料群(a))、

(b) 成長温度 580℃以上の試料(試料群(b))。

破線は試料群(b)の主ピークの位置を示す。試料群(a)の主ピークの位置は、試料群(b)に比べて 0.1Åほど小さくなっている。

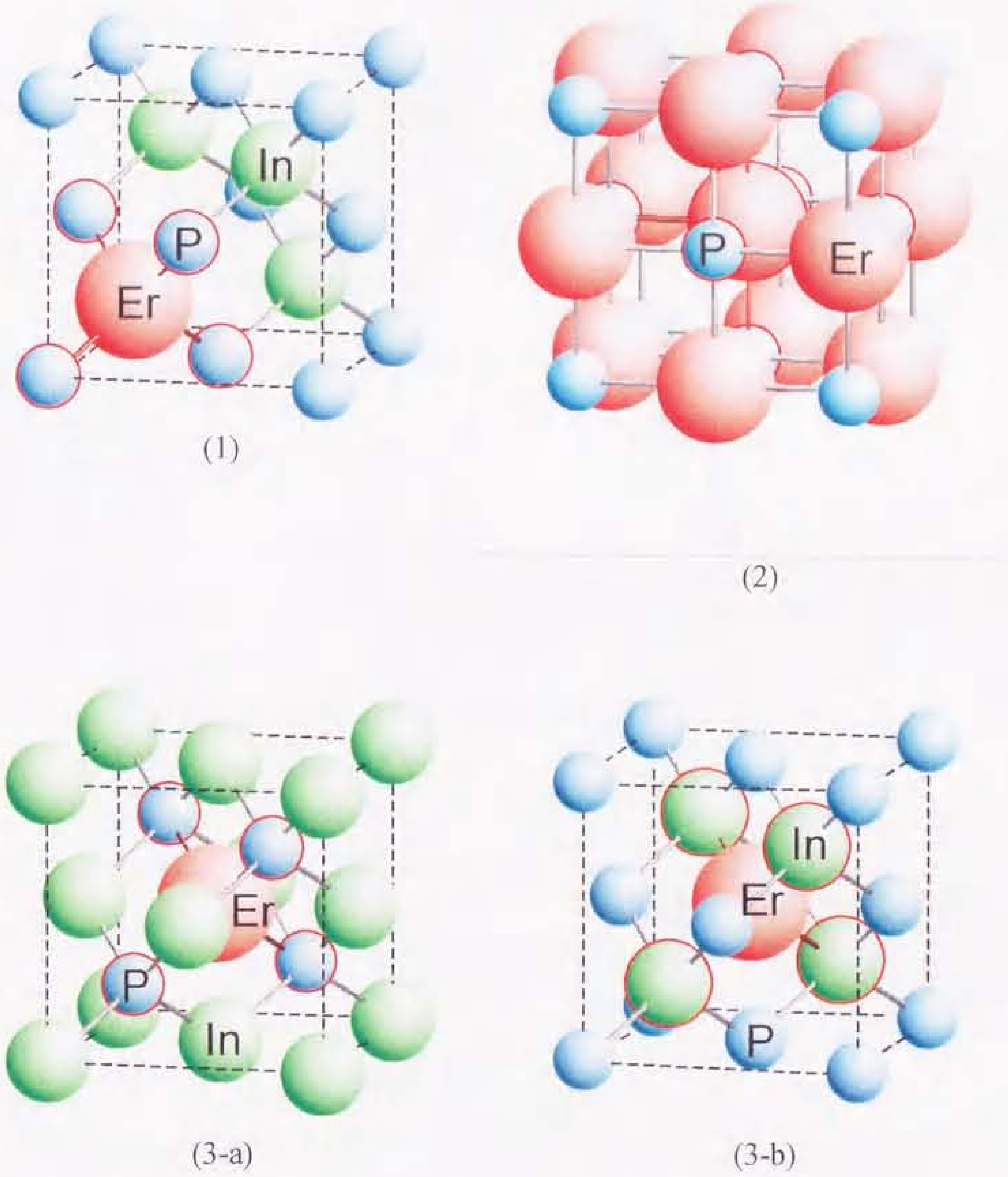


図 3-5：Er 周辺局所構造モデル。

(1) Er が InP 格子の In サイトを置換している場合、

(2) Er が ErP 配置(rocksalt 構造)を形成している場合、

(3-a) Er が InP の 4 配位の格子間位置に存在し、第 1 近接原子が P である場合、

(3-b) Er が InP の 4 配位の格子間位置に存在し、第 1 近接原子が In である場合。

Er の第 1 近接原子は縁取りしてある。

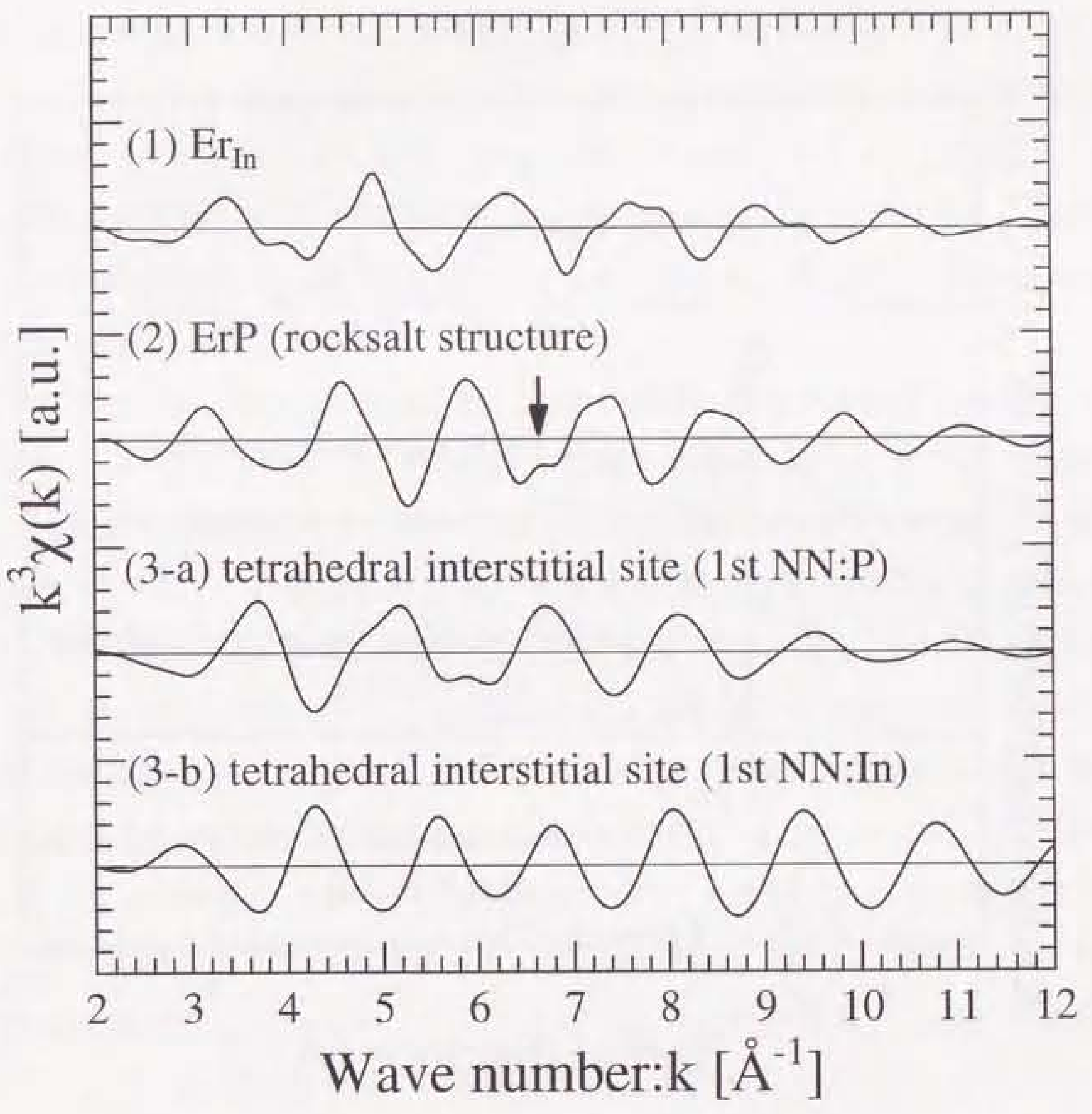


図 3-6：図 3-5 に示した構造モデルに対する理論 EXAFS。

(1) Er が InP 格子の In サイトを置換している場合、

(2) Er が ErP 配置(rocksalt 構造)を形成している場合、

(3-a) Er がInP の 4 配位の格子間位置に存在し、第 1 近接原子がP である場合、

(3-b) Er がInP の 4 配位の格子間位置に存在し、第 1 近接原子がIn である場合。

計算には FEFF を用い、第 10 近接までの原子と多重散乱を考慮して行った。

第 1 近接原子の Debye-Waller 因子は 0.1Å、第 2 近接以遠は 0.15Åとした。

モデル 2)では既知の ErP の格子定数 5.606Åを持つ rocksalt 構造を仮定した。

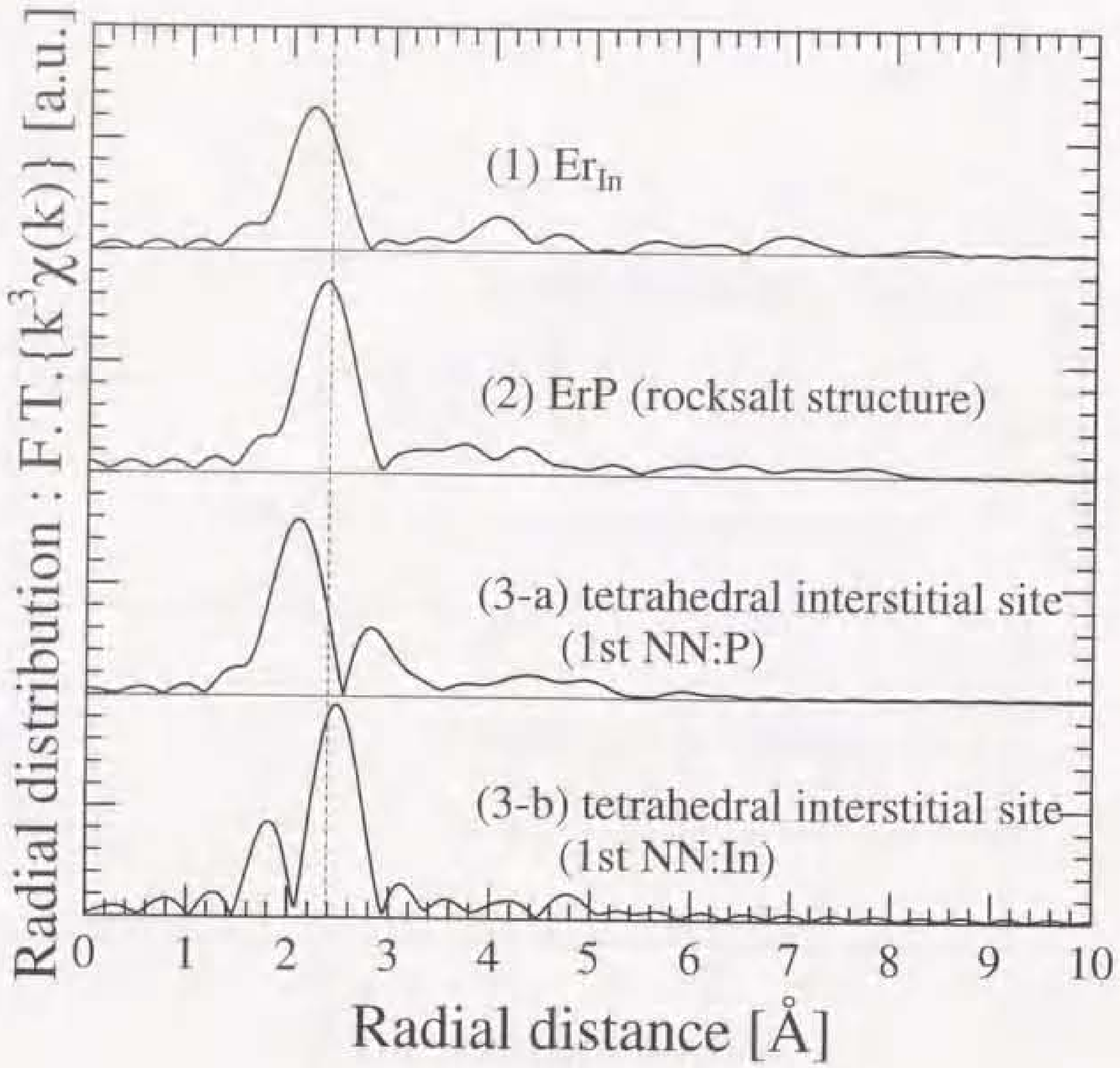


図 3-7：図 3-5 に示した構造モデルに対する動径分布。
(1) Er が InP 格子の In サイトを置換している場合、
(2) Er が ErP 配置(rocksalt 構造)を形成している場合、
(3-a) Er が InP の 4 配位の格子間位置に存在し、第 1 近接原子が P である場合、
(3-b) Er が InP の 4 配位の格子間位置に存在し、第 1 近接原子が In である場合。
Fourier 変換範囲： $k=2.4\sim10.5Å^{-1}$
図中の破線は、図 3-4 に示される試料群(b)(#B、#C、#E)の主ピークの位置を示す。

ル(1)、試料群(b)はモデル(2)にピーク形状及びピーク位置が良く一致する。他のモデルでは主ピークが二重ピークとなり、図 3-4 を説明することができない。

以上の結果を元に、カーブフィッティングを行った。標準試料として、FEFF6.01 の理論計算を用いた。解析は、表 3-2 に示される範囲で行った。カーブフィッティングの様子を図 3-8 に示す。また、その結果得られた局所構造を表すパラメーターを表 3-3 に示す。これらは、最も良くフィットした値で、r_{Er-P} は Er-P 原子間距離、N_P は P の配位数、σ_{Er-P} は Debye-Waller 因子である。各パラメーターの解析誤差は、原子間距離については±0.03Å、配位数と Debye-Waller 因子では±40～50%程度である。

すべての Er 均一添加 InP 試料に対して第 1 近接原子を P と仮定した場合に最も良くフィットした。530℃以下で成長した試料(試料群(a))に対しては、Er 原子の第 1 近接原子は 4 配位の P であり、Er-P 原子間距離は平均で 2.67Åという結果が得られている。この値は共有結合である時の Er と P の共有結合半径の和 2.67Å[=1.57Å(Er)+1.10Å(P)]と非常に良く一致する[17-19]。一方、580℃以上で成長した試料(試料群(b))に対しては、Er 原子の第 1 近接原子は 6 配位の P であり、Er-P 原子間距離は約 2.77Åという結果が得られた。この値は実際の rocksalt 構造の ErP における Er-P 原子間距離 2.8030Åと比較的良く一致している。試料群(b)の R 因子は 0.16～0.27 であり、試料群(a)に比べて大きい。これは、標準パラメータとして仮定した ErP は比較的イオン性が高い結晶であり、FEFF6.01 ではイオン性を考慮せずにマフィン・ティン・ポテンシャルを計算することが試料群(b)のフィッティングを悪くしている原因であると推測される。

3.3 InP 中のδ添加 Er 周辺の局所構造

Er 添加半導体をデバイスとして有効に利用するためには、発光効率の増大を目指す必要がある。発光効率を上げるひとつの手段として、Er に供給されるキャリアを増加させる方法が考えられる。具体的には、量子井戸構造を作製することでキャリアの閉じ込めを積極的に行い、Er をその井戸層に添加した薄膜ヘテロ構造が考えられる。

本節では、この目的のために OMVPE 法で作製された Erδ 添加 InP に対する EXAFS 解析の結果を示し、成長条件による Er 原子周辺局所構造の変化を明らかにする。

表 3-2：Er 均一添加 InP 試料の EXAFS 解析における範囲。

試料	#A、#D	#B、#C、#E
フーリエ変換[Å^{-1}]	2.4～10.5	
逆フーリエ変換[Å]	1.80～2.60	2.00～2.80
窓関数[Å]	1.84～2.56	2.04～2.76
カーブフィッティング[Å^{-1}]	2.6～10.3	

表 3-3：Er 均一添加 InP 試料の Er L_{III} 吸収端の解析結果。

$r_{Er\text{-}P}$ は Er-P 原子間距離、N_P は P の配位数、$\sigma_{Er\text{-}P}$ は Debye-Waller 因子を示す。

(a) 成長温度 550℃以下の試料(試料群(a))

解析誤差： $\Delta r_{Er\text{-}P}$=±0.02Å、ΔN_P、$\Delta\sigma_{Er\text{-}P}$=±20～30%程度。

試料	T_g [℃]	Er 濃度 [cm^{-3}]	$r_{Er\text{-}P}$ [Å]	N_P	$\sigma_{Er\text{-}P}$ [Å]	R.factor
#A	550	2×10^{18}	2.67	3.8	0.11	0.025
#D	530	8×10^{18}	2.67	3.9	0.11	0.035

(b) 成長温度 580℃以上の試料(試料群(b))

解析誤差： $\Delta r_{Er\text{-}P}$ =±0.03Å、N_P、$\sigma_{Er\text{-}P}$ =±40～50%程度。

試料	T_g [℃]	Er 濃度 [cm^{-3}]	$r_{Er\text{-}P}$ [Å]	N_P	$\sigma_{Er\text{-}P}$ [Å]	R.factor
#B	580	2×10^{18}	2.77	6.2	0.12	0.223
#C	610		2.78	6.1	0.10	0.225
#E	580	8×10^{18}	2.77	7.3	0.11	0.163

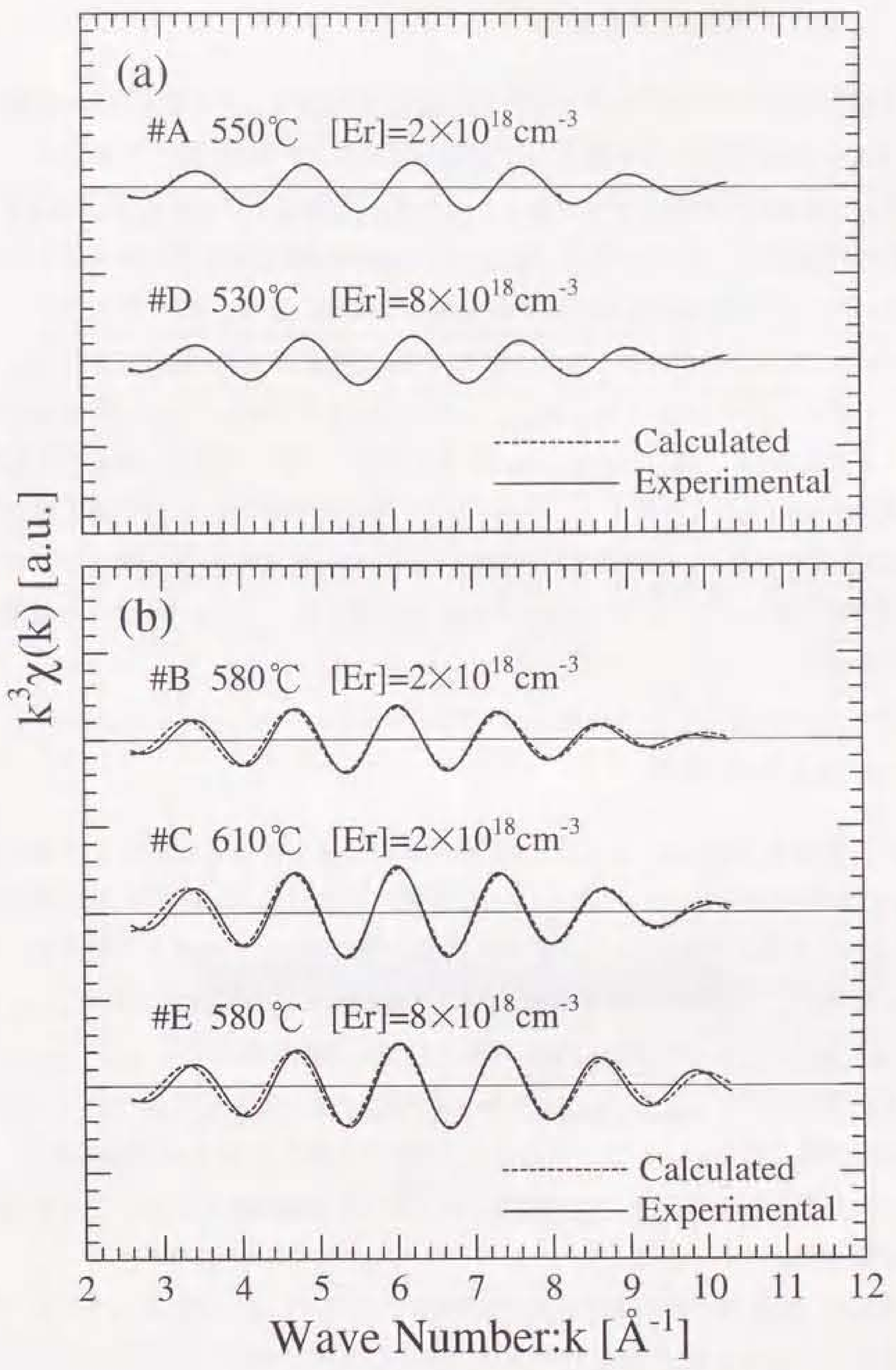


図 3-8：カーブフィッティングの様子。

(a) 成長温度 550℃以下の試料(試料群(a))、

(b) 成長温度 580℃以上の試料(試料群(b))。

実線は実験値、破線は計算値を示す。

3.3.1 試料の成長条件

本節で EXAFS 測定の対象とした Erδ添加 InP 試料は、Fe 添加 InP(001)基板上に 1000Åの InP をバッファ層として成長し、その上に Er 原料と TBP のみの供給を行い、最後に InP をキャップ層として成長した構造となっている。表 3-4 に各試料の作製条件と Er 面密度を、図 3-9 に各試料の構造を示す。それぞれの試料において、成長温度と Er 原料の供給時間が異なる。また、#H～#J のキャップ層は 50Å、他の試料は 100Åとした。表中の Er 面密度は RBS 測定により得られたものである。RBS 測定では、照射イオンに He^+を用いた。また、Er 原料供給時間 5 分の試料(#F、#K)については、Er をδ添加した層と InP 層 100Åを交互に 10 層成長させた試料を作製した。これは、Er 原料供給時間が 5 分では、添加される全 Er 量が少なく、蛍光 EXAFS 測定に十分な蛍光 X 線強度を得ることができないためである。このような構造の試料を作製することにより、Er の総量を増加させることができる。

3.3.2 PL 特性

成長温度を 530℃と一定にし、Er 原料供給時間を変化させた場合の Erδ 添加 InP 試料の PL スペクトルを図 3-10-1 に示す。上段(a)は cap 層膜厚 100Åの試料の PL スペクトル、下段(b)は cap 層膜厚 100Åの試料の PL スペクトルである。添加された Er による 1.54μm 付近の発光がすべての試料に対し観測された。cap 層が 100Åと 50Åのどちらの試料においても、Er 原料供給時間が短くなるにつれて PL 強度が増加している。また、Er 原料供給時間の変化に対してスペクトル形状には変化が見られない。一方、成長温度 580℃で作製した Erδ 添加 InP の PL スペクトルを図 3-10-2 に示す。成長温度 580℃の Erδ 添加 InP からは、発光が観測されなかった。

次に、 Er 原料供給時間 5 分の Er 添加層数の違いによる PL スペクトルの変化を図 3-11 に示す。成長温度 530℃の試料の PL スペクトルを上段(a)に、成長温度 580℃の試料の PL スペクトルを下段(b)に示す。成長温度 530℃の試料の場合、Erδ 添加層を 10 層成長させたことにより期待どおり発光強度は増大していることが図 3-11(a)から確認できる。また、スペクトル形状を比較すると、1 層成長した試料ではスペクトル形状がやや不明瞭であるものの、δ 添加層を増加させ

表 3-4： 本節で対象とした Erδ添加 InP 試料の作製条件と Er 面密度。
表中の Er 面密度は RBS 測定により得られた値である。

試料	成長温度 T_g [℃]	Er 原料供給 水素流量 [sccm]	cap 層 膜厚 [Å]	Er 原料 供給時間 t_{ex} [min]	Er 面密度 [cm^{-2}]
#F	530	125	100	5×10	-
#G	530	125	100	15	-
#H	530	125	50	20	3×10^{14}
#I	530	125	50	40	9×10^{14}
#J	530	125	50	80	2.2×10^{15}
#K	580	125	100	5×10	-
#L	580	125	100	10	-

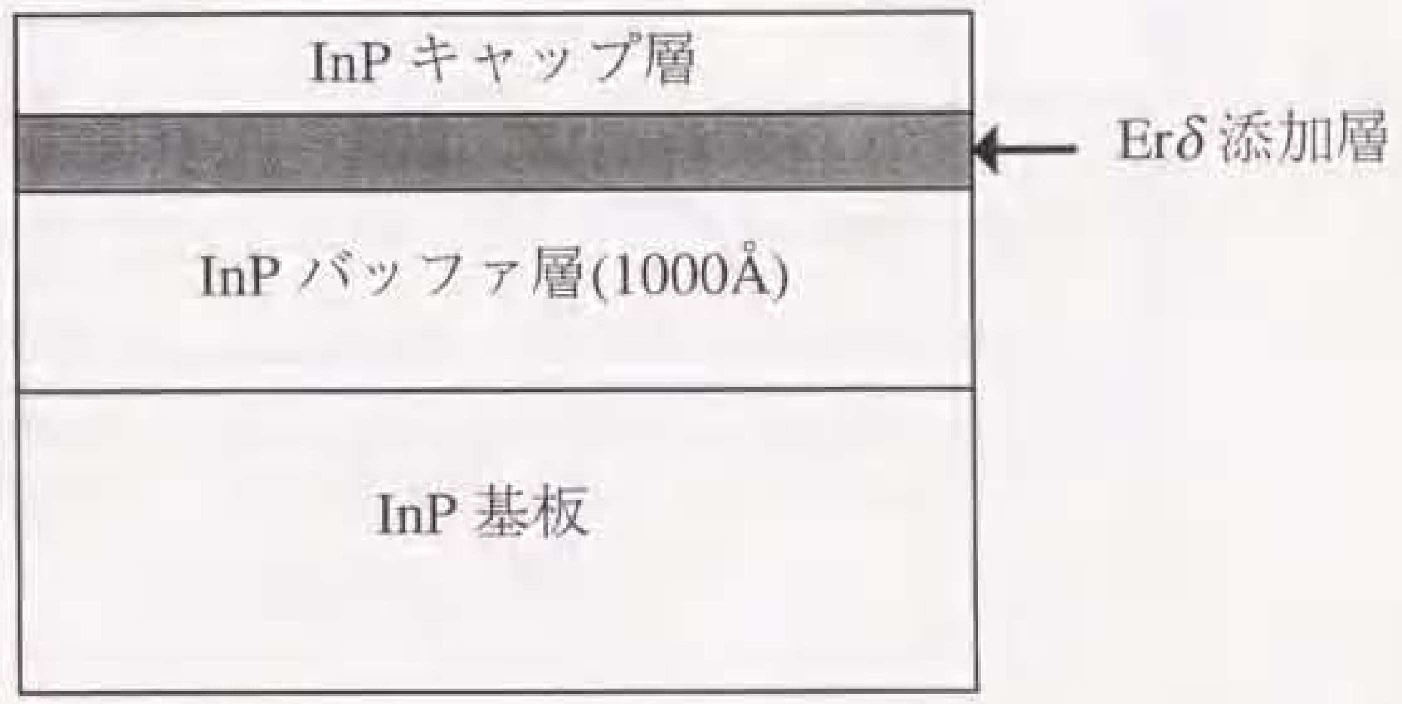


図 3-9： Erδ添加 InP 試料の構造。
Fe 添加 InP(001)基板上に 1000Åの InP をバッファ層として成長し、その上に Er 原料と TBP のみの供給を行い、最後に InP をキャップ層として成長した。表 3-4 に示した試料のうち、#F と#K は InP バッファ層を成長した後、Erδ 添加層と InP 層 100Åを交互に 10 周期成長させた。

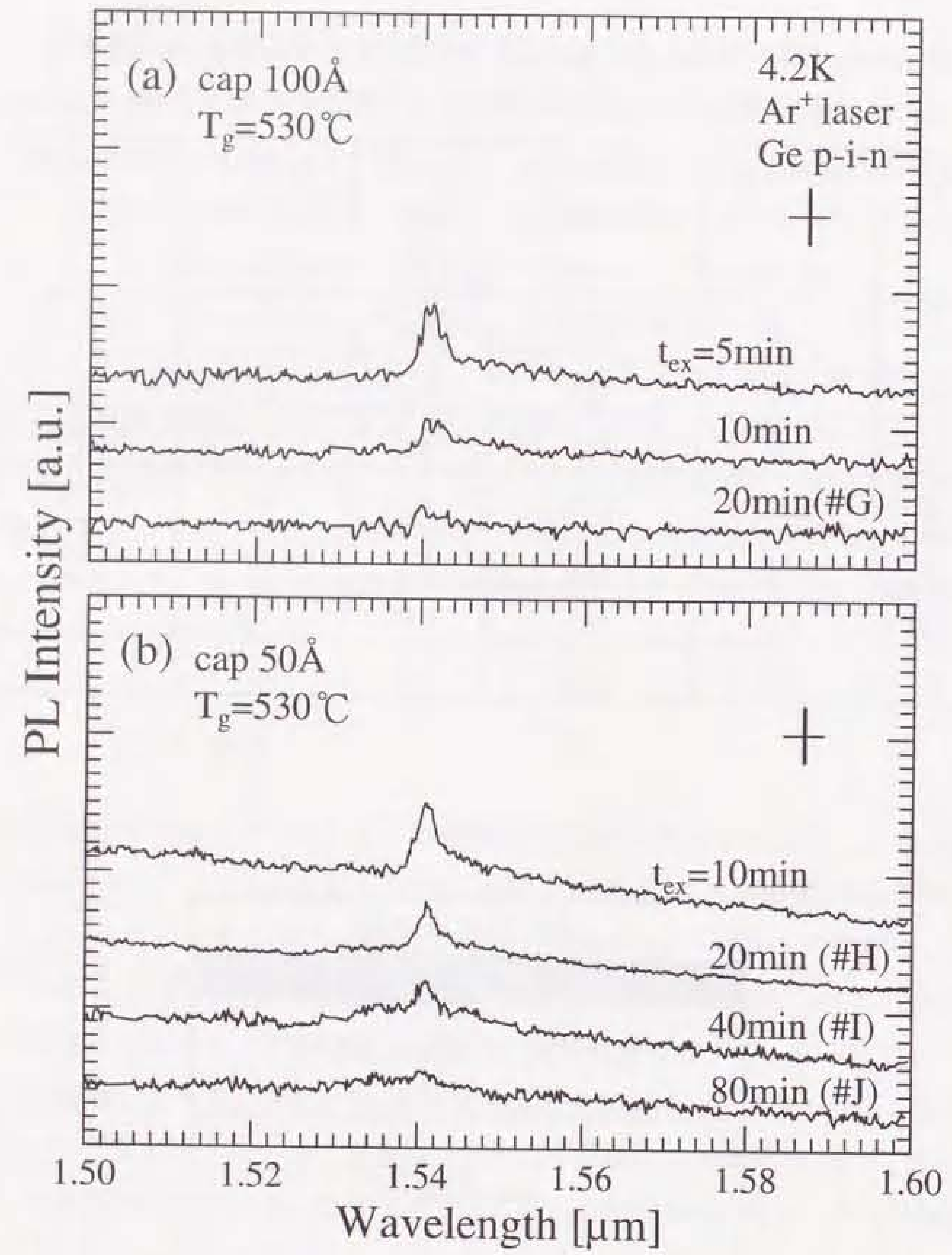


図 3-10-1： OMVPE 法により作製した Er δ 添加 InP の PL スペクトル。
(a)成長温度 T_g=530℃、cap 層膜厚=100Å、
(b)成長温度 T_g=530℃、cap 層膜厚=50Å。
Er 原料供給時間が短くなるにつれて、発光効率が増加している。Er 原料供給時間の変化に対し、スペクトル形状には変化が見られない。

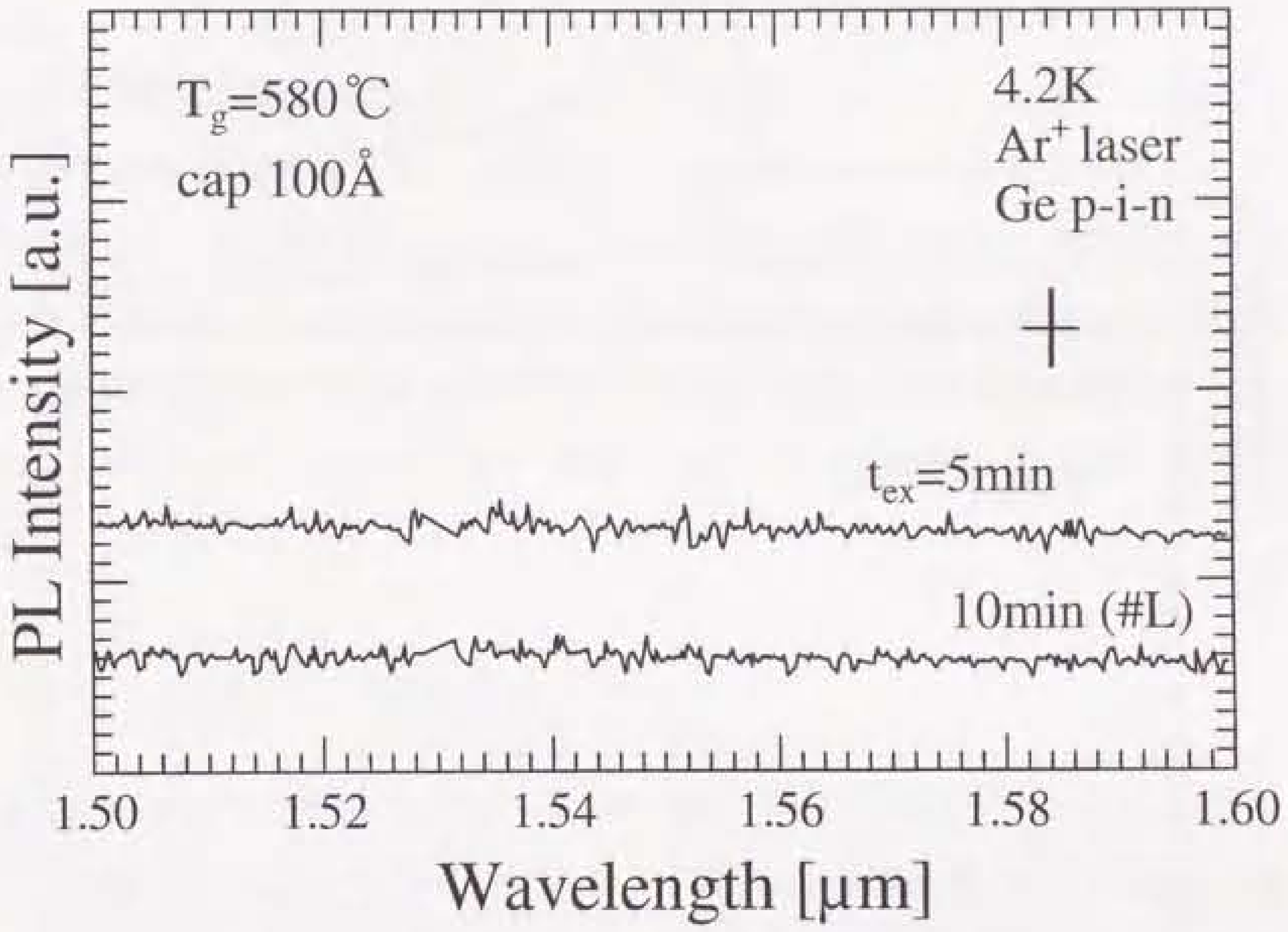


図 3-10-2： OMVPE 法により作製した Er δ 添加 InP の PL スペクトル。
成長温度 T_g=580℃、cap 層膜厚=100Å。Er による発光は観測されなかった。

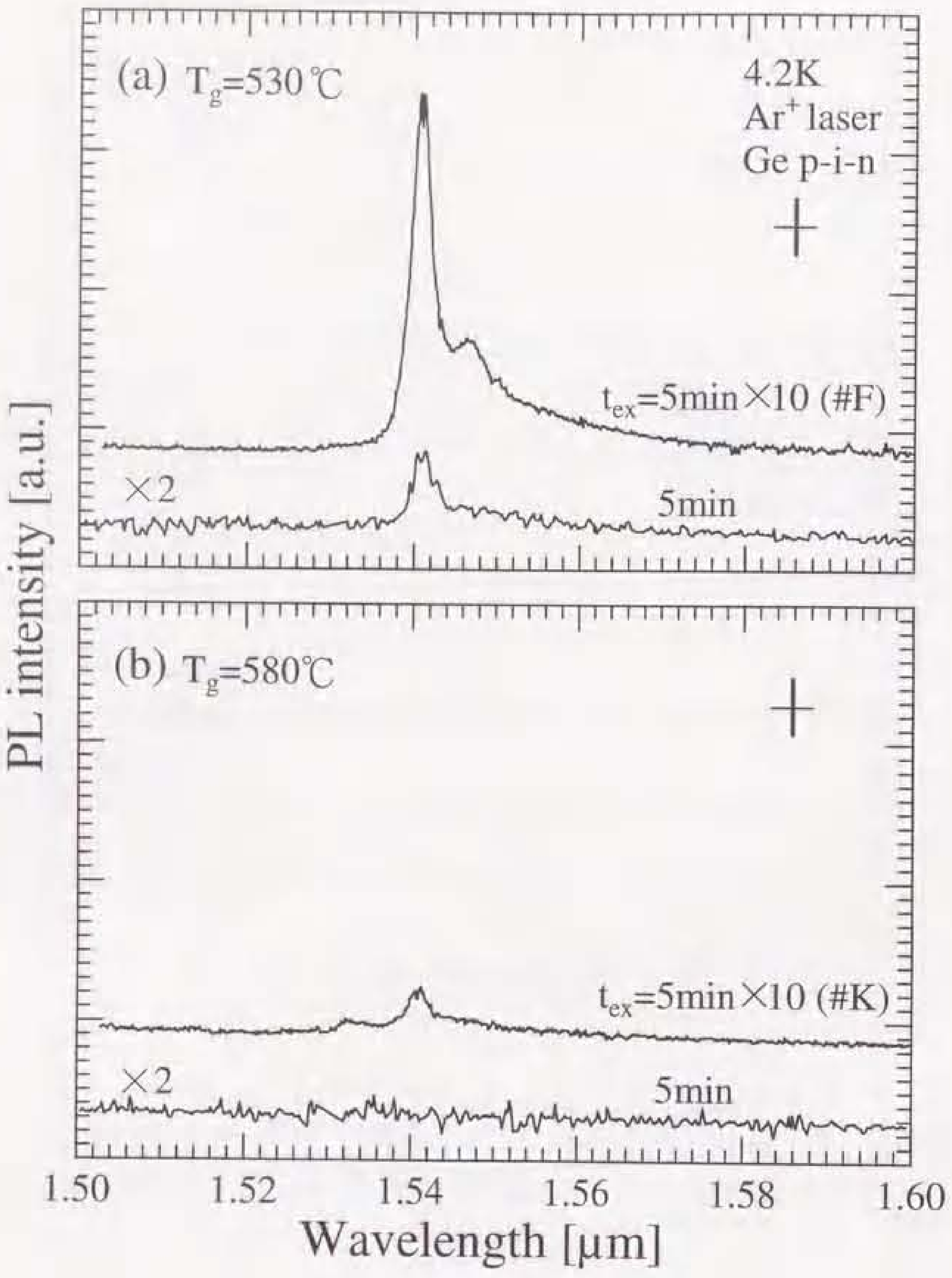


図 3-11： Er δ 添加 InP の δ 添加総数の違いによる PL スペクトルの変化。
(a)成長温度 T_g=530℃、(b)成長温度 T_g=580℃。
成長温度 530℃の試料では、δ 添加層数の増加に対して、スペクトル形状はあまり変化しない。一方、成長温度 580℃の試料では、添加層数の増加により Er からの発光が観測される。

たことによるスペクトル形状の変化はあまり見られない。このため、1 層成長させた試料と 10層成長させた試料には、同じ種類の Er 周辺局所構造が存在していると思われる。一方、成長温度 580℃の試料では、10 層成長させることにより、わずかながら 1.54μm 付近に発光が観測された。

また、Er 添加形式の違いによる発光特性の変化を確認するために、Erδ 添加 InP と Er 均一添加 InP の PL スペクトルの比較を図 3-12 に示す。 Erδ 添加 InP の Er 面密度は[Er]=1.2×10^{14}cm^{-2}、Er 均一添加 InP の Er 濃度は[Er]=2×10^{18}cm^{-3}である。スペクトル形状を比較すると、Er の添加手法の違いに対しスペクトル形状には大きな差異は見られない。ただし、Er 均一添加 InP 試料の Er 濃度は 2×10^{18}cm^{-3}であり、膜厚が 1.0μm であることを考慮すれば、成長層中に存在する Er の面密度は 2×10^{14}cm^{-2}である。このため、δ添加試料には均一添加試料とほぼ同数の Er が存在する。しかしながら、図 3-12 を見るとδ添加試料の発光強度は均一添加試料に比べて 1 桁以上低下している。したがって、Erδ添加 InP は、Er 均一添加 InP に比べて非活性な発光中心を形成する Er の割合の多いことを示唆している。

3.3.3 EXAFS 解析結果

表 3-4 の条件で作製された#F～#L の試料に対する規格化 EXAFS を図 3-13 に示す。上段(i)は成長温度 530℃の試料、下段(ii)は成長温度 580℃の試料の規格化 EXAFS である。測定温度は、熱振動の影響を抑制するために 100K とした。熱振動の影響が抑制されることにより、EXAFS に含まれる成分のうち、Debye-Waller 因子の値が小さくなる。その結果、規格化 EXAFS の高波数側の振幅の減衰が抑えられ、S/N 比が向上する。図 3-13 において各試料のスペクトル形状を比較すると、スペクトルの周期や振幅の違いから、主に次の 2 つのグループに分類することができる。

(c) #G、#K

(d) #F、#H、#I、#J、#L

試料群(d)のスペクトルの周期は、試料群(c)に比べて長い。また、試料群(d)のスペクトルは、低波数側の振幅が大きい。ここで、図 3-13 の Erδ 添加 InP の規格化 EXAFS のスペクトル形状を、図 3-3 で示した Er 均一添加 InP の規格化 EXAFS

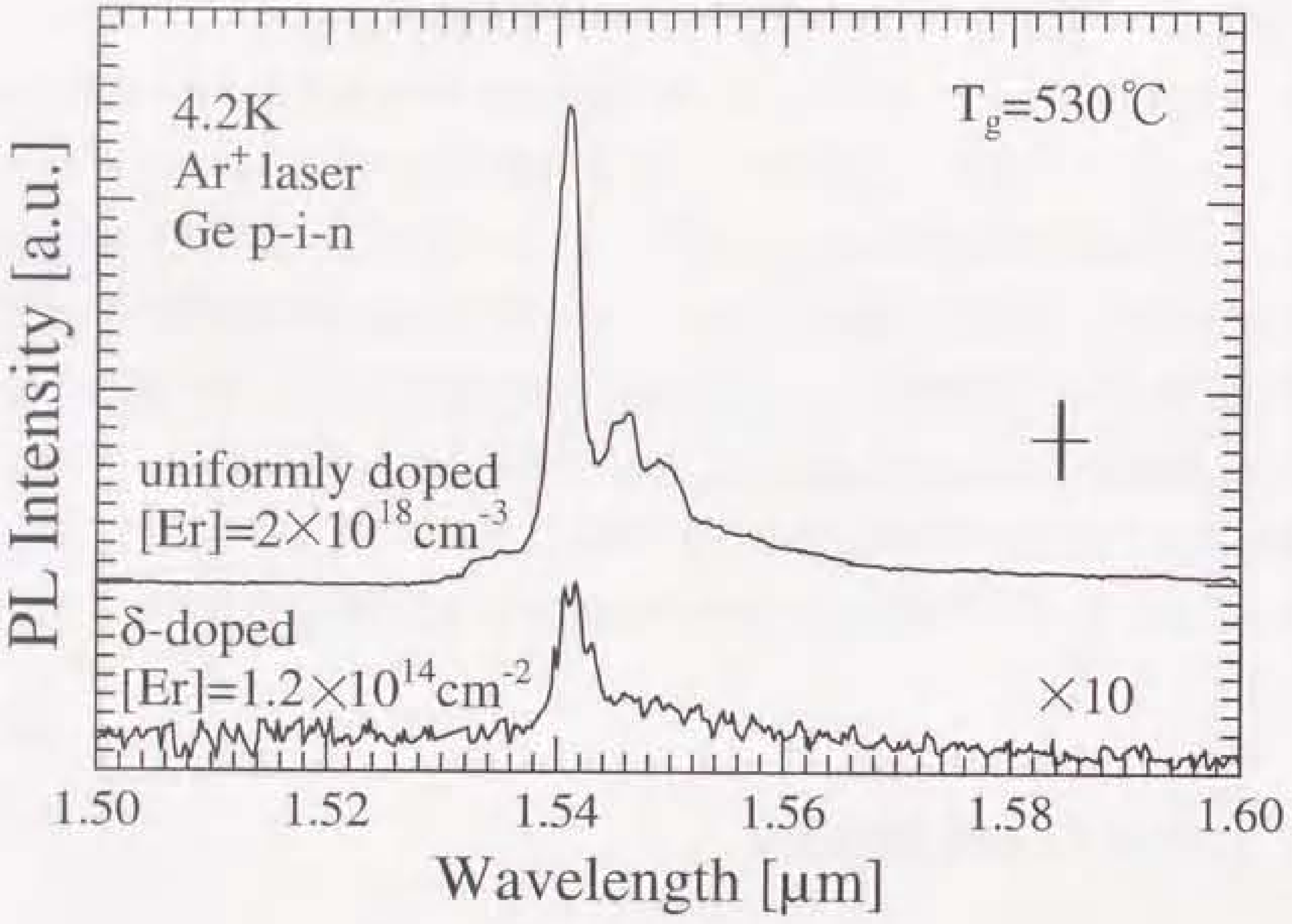


図 3-12： Er 均一添加 InP と Erδ添加 InP の PL スペクトルの比較。

成長温度はいずれも 530℃であり、Er 均一添加 InP の Er 濃度は $2\times10^{18}cm^{-3}$、Erδ添加 InP の Er 面濃度は $1.2\times10^{14}cm^{-2}$ である。Er 均一添加 InP の膜厚は約 1μm であるから、Er 面濃度は[Er]=$2\times10^{14}cm^{-2}$ に相当し、Erδ添加 InP と同程度である。しかしながら、δ添加試料の発光強度は均一添加試料に比べて 1 桁以上低下している。この結果は、Erδ添加試料の発光強度は、均一添加試料の比べて非活性な発光中心を形成する Er の割合の多いことを示唆している。

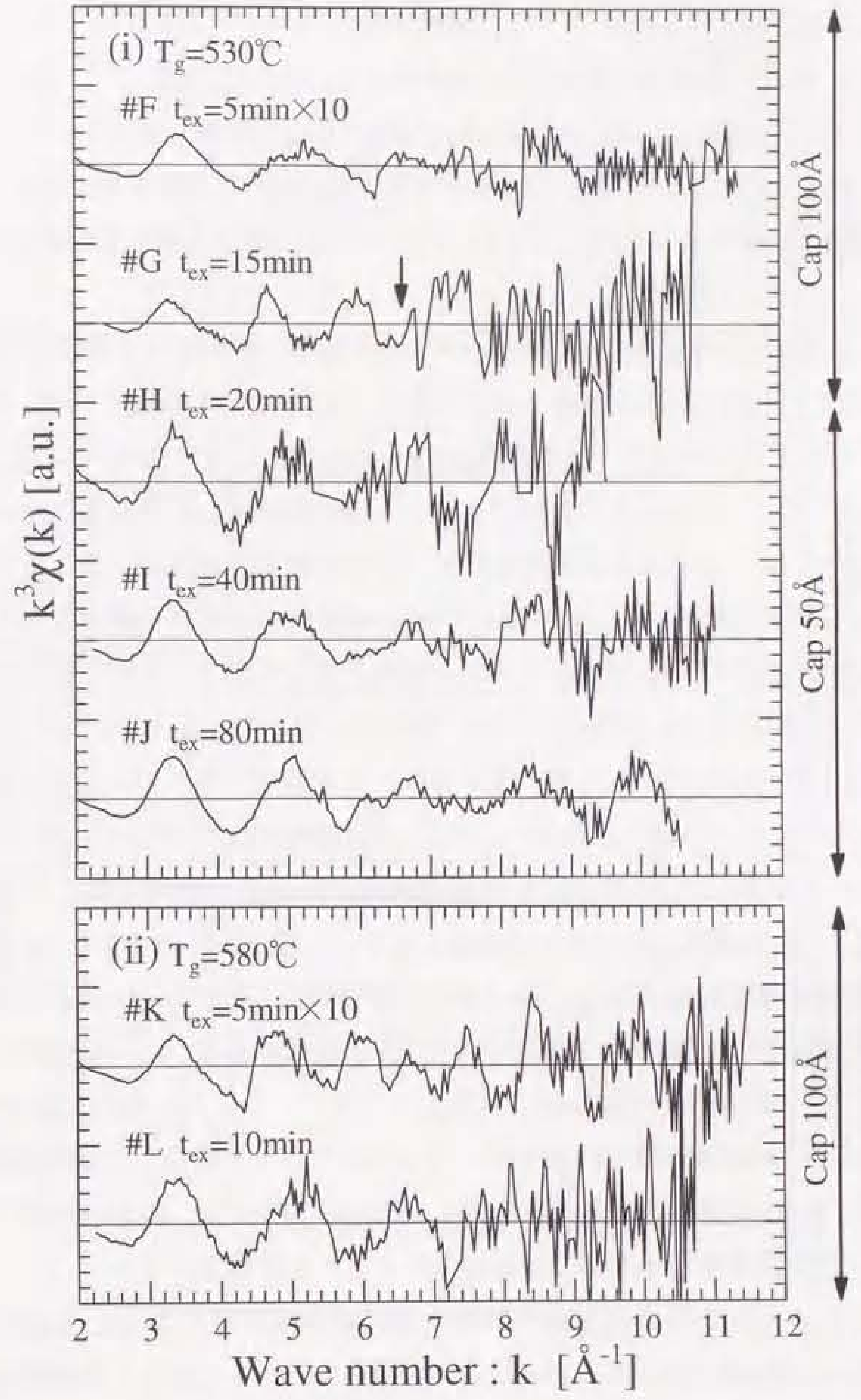


図 3-13： Er δ添加 InP 試料の規格化 EXAFS($k^3\chi(k)$)。

(i) 成長温度 530℃、(ii)成長温度 580℃の試料。

成長温度 530℃、$k^3\chi(k)$の形状から試料群(c)(#G、#K)と試料群(d)(#F、#H、#I、#J、#L)に分類される。試料群(d)のスペクトルの周期は、試料群(c)に比べて長く、低波数側の振幅が大きい。

と比較する。Erδ添加 InP のうち、試料群(c)のスペクトル形状は、580℃以上で成長した Er 均一添加 InP(試料群(b))の規格化 EXAFS と比較的よく一致していることが分かる。特に、#G については、矢印で示した位置に現れる小さな山までよく一致している。試料群(d)に含まれる Erδ添加 InP の規格化 EXAFS のスペクトル形状に類似するものは、図 3-3 の Er 均一添加 InP の規格化 EXAFS には見られない。

次に、図 3-13 の規格化 EXAFS をフーリエ変換して得られた動径分布を図 3-14 に示す。上段(i)は成長温度 530℃の試料、下段(ii)は成長温度 580℃の試料の動径分布である。フーリエ変換範囲は 3.0～10.0Å^{-1}とした。図 3-13 に示した規格化 EXAFS に比べると、各試料間でスペクトル形状が大きく異なることが確認できる。図 3-14 において各試料の主ピークの形状を見ると、1.9Åのピークとその他のピークに大別できる。試料群(c)では 2.4Å付近のピークが最大であるのに対し、試料群(d)では 1.9Å付近のピークが最大となっている。また、同じ試料群内でもピーク形状は少し異なっている。試料群(c)のうち、#K には 2.4Å付近のピーク以外に 1.9Å付近にも比較的大きなピークが観測されるのに対し、#G では 1.9Å付近のピークは観測されない。一方、試料群(d)では、#F、#I、#J は 1.9Å付近のピーク以外に 2.4Å付近にも比較的大きなピークが観測されるのに対し、#H、#L では 2.4Å付近のピークは観測されない。図 3-4 に示される Er 均一添加 InP の動径分布と比較すると、Erδ添加 InP の動径分布に見られる 2.4Å付近のピークは 580℃以上で成長した Er 均一添加 InP に観測される。しかしながら、1.9Å付近のピークは Er 均一添加 InP では観測されない。このため Erδ添加 InP では、試料群(c)中には、Er 均一添加 InP のうち 580℃以上で成長した試料(試料群(b))と同じ、rocksalt 構造の ErP が形成され、試料群(d)中には、Er 均一添加 InP とは異なった Er 原子周辺局所構造が形成されていると推測される。

上記のように分類された試料群(d)の Er 原子周辺局所構造を推定するために、均一添加 InP と同様に、Er 周辺局所構造モデルを仮定し、理論計算を行った。仮定した構造モデルを以下に示す。

(1) Er が Er_2O_3 配置(cubic bixbyite 構造)を形成している場合

(2) Er が InP の 4 配位の格子間位置に存在する場合

(2-a) 第 1 近接原子が P である場合

(2-b) 第 1 近接原子が In である場合

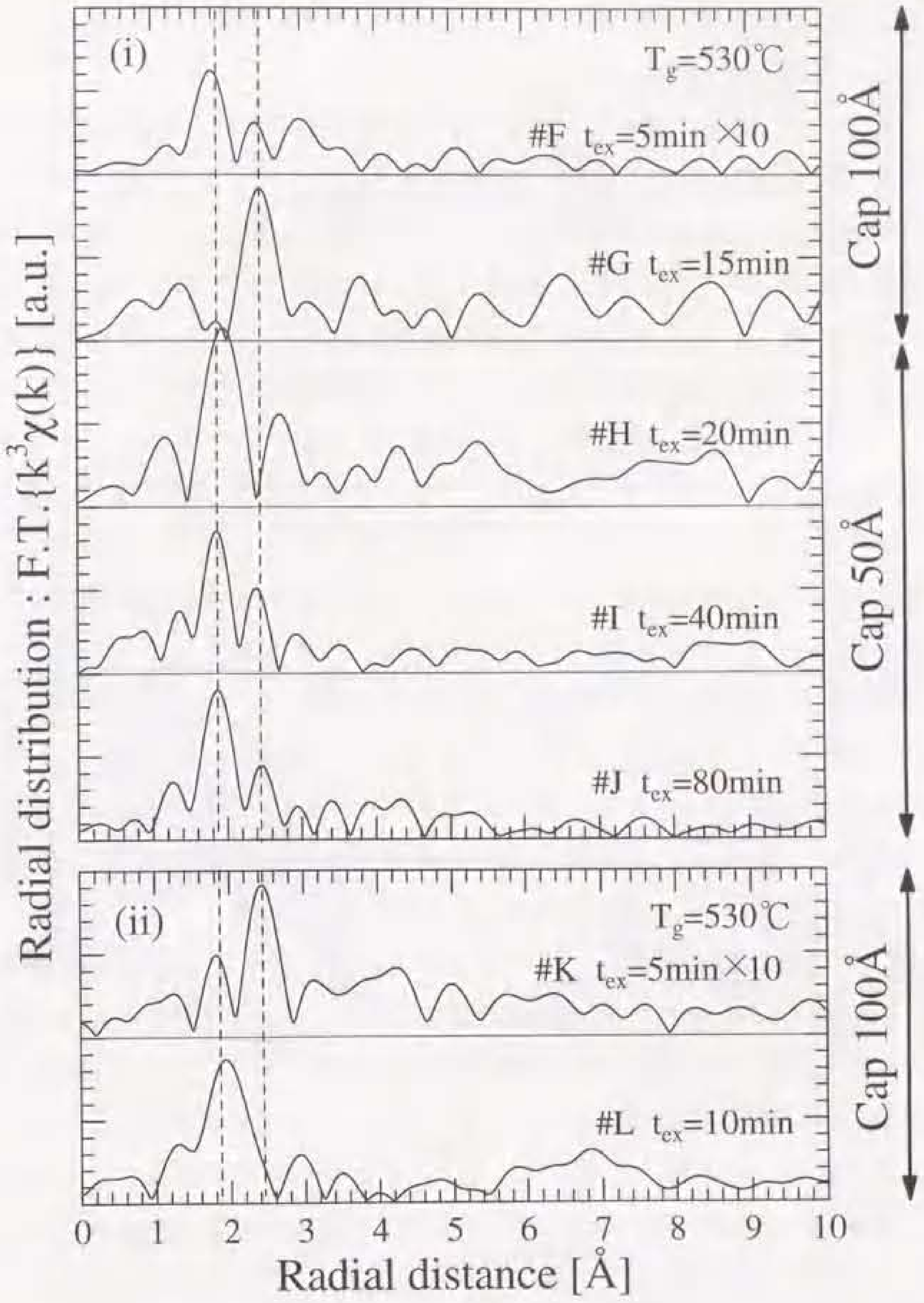


図 3-14： Er δ 添加 InP 試料の動径分布。
(i)成長温度 530℃、(ii)成長温度 580℃。
図 3-13 の規格化 EXAFS を k=3.0～10.0Å^{-1}の範囲でフーリエ変換した。図中の破線は主ピークの位置を示す。試料群(c)では 2.4Å付近のピークが最大であるのに対し、試料群(d)では 1.9Å付近のピークが最大となっている。

これらの模式図を図3-15に示す。これらの構造モデルに対する理論EXAFSは、FEFF6.01を用いて計算した。

上に述べた3種類の構造モデルに対する構造モデルに対する理論EXAFSを図3-16に示す。図3-13に示される実験結果とスペクトル形状を比較すると、試料群(d)の規格化EXAFSは、ErがOとEr_2O_3を形成する場合(モデル(1))または、ErがInPの4配位の格子間位置に存在し、第1近接原子がPである場合(モデル(2-a))に比較的似ている。次に、図3-16の理論EXAFSに対する動径分布を図3-17に示す。図3-14の実験結果と比較すると、試料群(d)のうち#H、#Lのピーク位置は、モデル(1)のピーク位置によく一致している。したがって、#H、#LはEr_2O_3を形成していると考えられる。また、それ以外の試料群(d)の試料(#F、#I、#J、#K)については、二重ピークが観察されている。仮定した構造モデルのうち主ピークが二重ピークを示すものは、ErがInPの4配位の格子間位置に存在する場合(モデル(2))がある。しかしながら、モデル(2)ではピーク位置および2つのピーク高さの比が実験結果とは異なっている。このため、モデル(2)の構造が形成されている可能性は完全に否定できないものの、存在するとしてもその割合は相当低いと考えられる。したがって、主ピークが二重ピークとなる#F、#I、#J、#K中の主なEr原子周辺局所構造は1種類のみではなく、Er_2O_3とErPが同時に存在している可能性が高いと思われる。

以上の議論を参考にして、カーブフィッティングを行った。標準試料として、Er-O結合にはFEFF6.01の理論計算を用いた。また、Er-P結合には580℃で成長したEr均一添加InP試料を標準試料として用いた。これは、FEFF6.01の理論計算を用いてEr-PとEr-Oの2shellまたはEr-Pのみの1shellを仮定してフィッティングを行った場合、十分にフィットしなかったためである。この原因として、比較的イオン性が強い結晶であるErPを形成していると考えられる試料に対してFEFF6.01の理論計算を標準試料として用いた場合、R因子が大きくなる傾向があることが原因であると思われる。解析は表3-5に示される範囲で行った。カーブフィッティングの様子を図3-18に示す。また、添加されたInP試料中のEr周辺局所構造を表すパラメーターを表3-6に示す。これらは、best-fitにおける値で、r_{Er-A}はEr-A(A=O、P)原子間距離、N_Aは原子Aの配位数、σ_{Er-A}はDebye-Waller因子である。各パラメーターの解析誤差は、原子間距離については±0.03Å、配位数とDebye-Waller因子では±40～50%程度である。

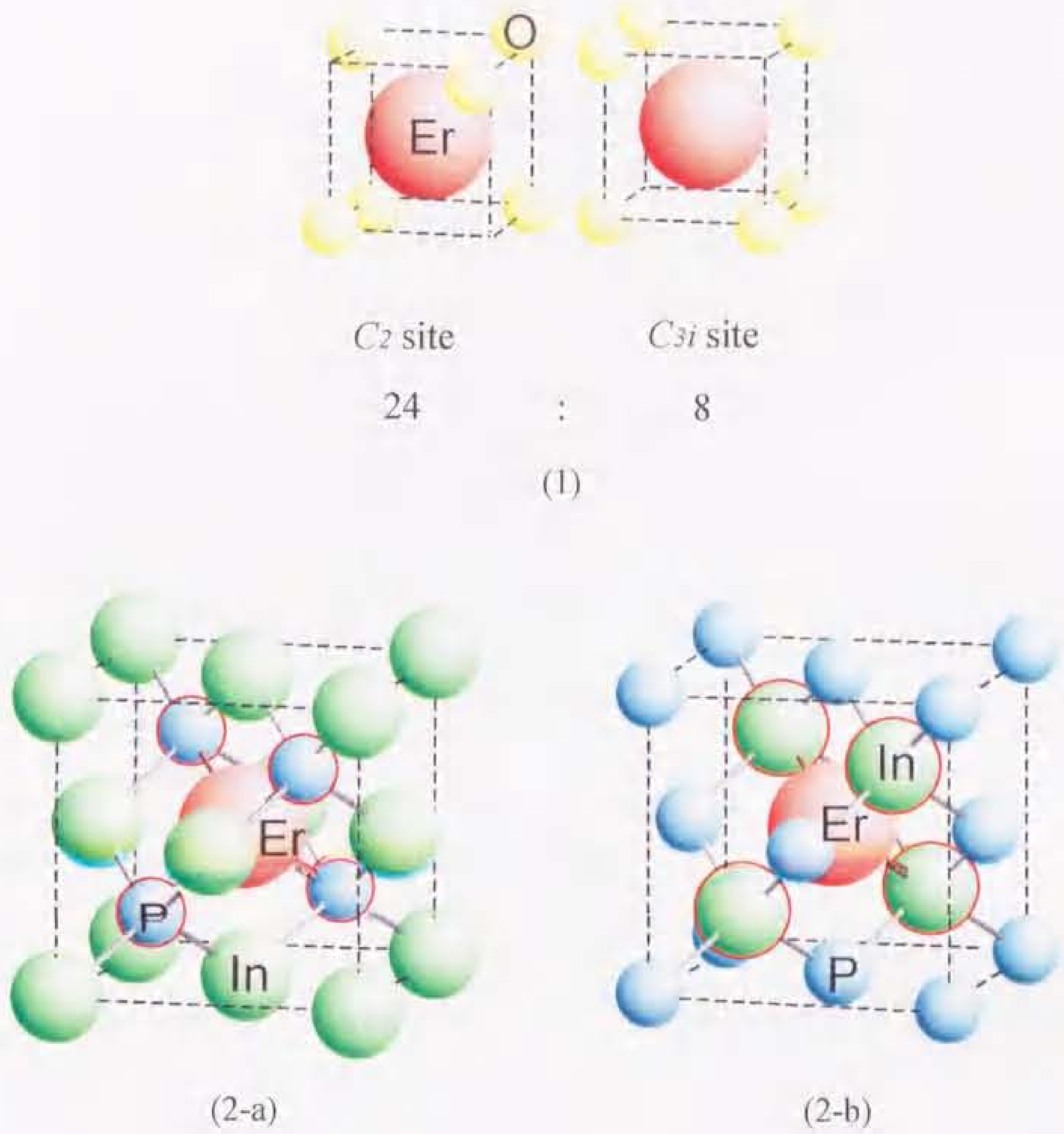


図3-15： Er周辺局所構造モデル。

(1) ErがEr_2O_3配置(cubic bixbyite構造)を形成している場合、

(2-a) ErがInPの4配位の格子間位置に存在し、第1近接原子がPである場合、

(2-b) ErがInPの4配位の格子間位置に存在し、第1近接原子がInである場合。

モデル(1)において、Er_2O_3の単位格子は24個のC_2サイトと8個のC_{3i}サイトにより形成される。

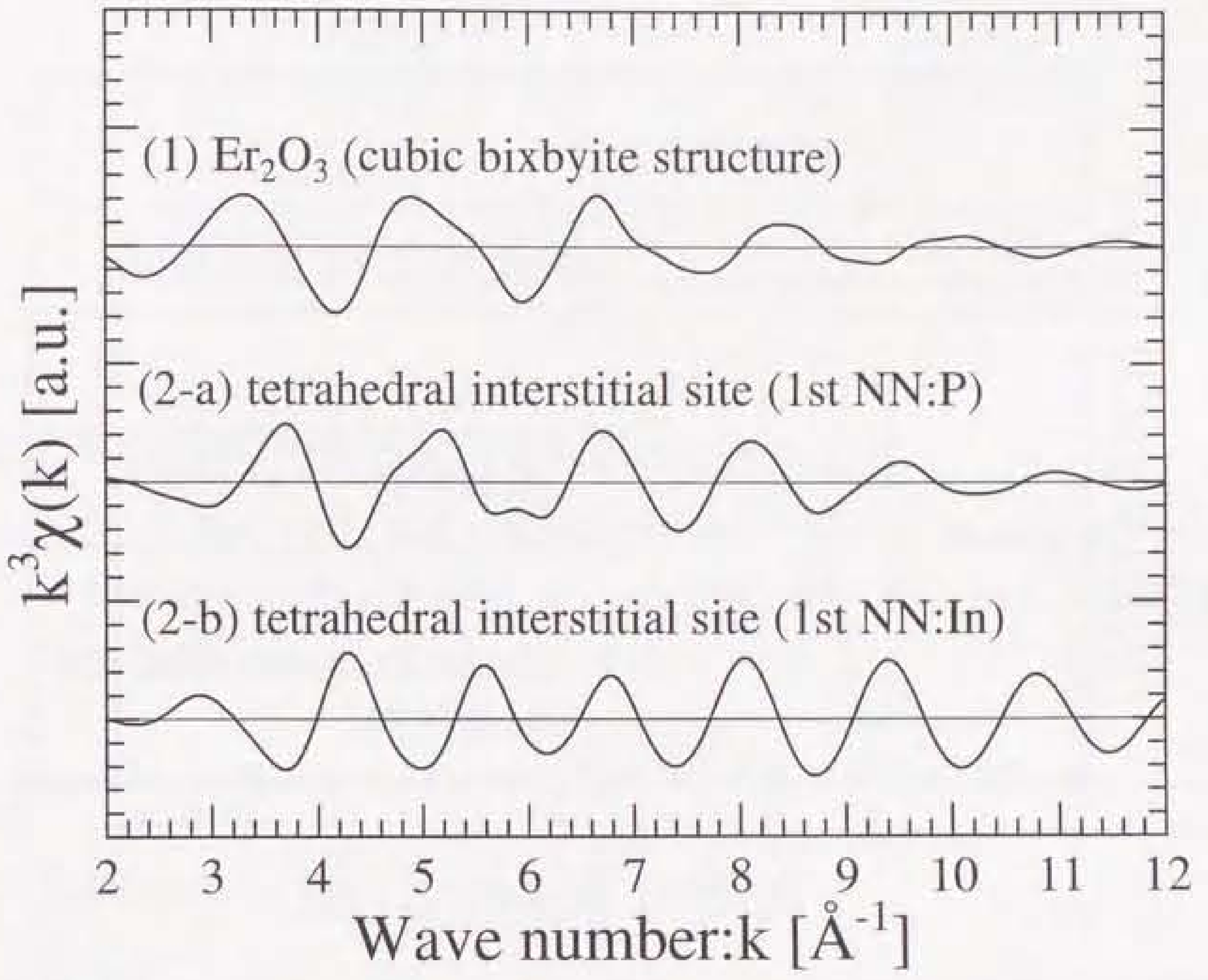


図 3-16： 図 3-15 に示した構造モデルに対する理論 EXAFS。

(1) Er が ErP 配置(rocksalt 構造)を形成している場合、

(2-a) Er が InP の 4 配位の格子間位置に存在し、第 1 近接原子が P である場合、

(2-b) Er が InP の 4 配位の格子間位置に存在し、第 1 近接原子が In である場合。

計算には FEFF を用い、第 10 近接までの原子と多重散乱を考慮して行った。第 1 近接原子の Debye-Waller 因子は 0.1Å、第 2 近接以遠は 0.15Å とした。モデル(1)では既知の Er_2O_3 の格子定数 10.5473Å を持つ cubic bixbyite 構造を仮定した。

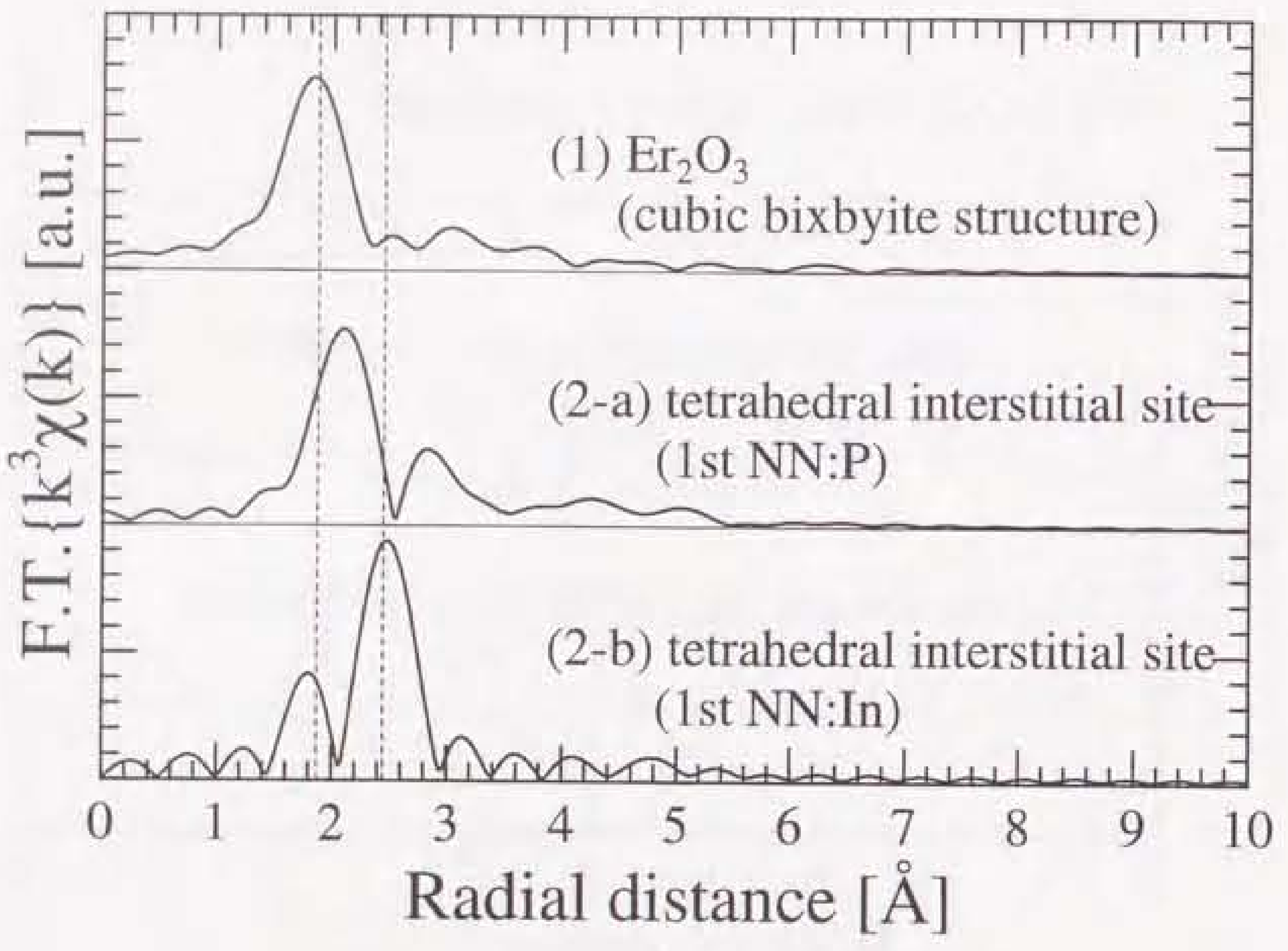


図 3-17： 図 3-15 に示した構造モデルに対する動径分布。
Fourier 変換範囲： k=3.0～10.0 $Å^{-1}$
(1) Er が ErP 配置(rocksalt 構造)を形成している場合、
(2-a) Er が InP の 4 配位の格子間位置に存在し、第 1 近接原子が P である場合、
(2-b) Er が InP の 4 配位の格子間位置に存在し、第 1 近接原子が In である場合。
図中の破線は、それぞれ図 3-14 で示した実験値の主ピークの位置を示す。

表 3-5： Erδ 添加 InP 試料の EXAFS 解析における範囲。

試料	H#	#F、#G、#I、#J、#K、#L
フーリエ変換[$Å^{-1}$]	3.0～9.5	3.0～10.0
逆フーリエ変換[Å]	1.24～2.80	
窓関数[Å]	1.28～2.76	
カーブフィッティング[$Å^{-1}$]	3.2～9.3	3.2～9.8

表 3-6： Erδ 添加 InP 試料の Er L_{III} 吸収端の解析結果。
$r_{Er\text{-}A}$ は Er-A(A=O、P)原子間距離、N_A は A の配位数、$\sigma_{Er\text{-}A}$ は Debye-Waller 因子である。解析誤差は、$\Delta r_{Er\text{-}A}$=±0.03Å、ΔN_A、$\Delta\sigma_{Er\text{-}A}$ =±40～50%程度である。

(a) 成長温度 530℃

試料	Er 原料供給時間 t_{ex} [min]	$r_{Er\text{-}O}$ [Å]	N_O	$\sigma_{Er\text{-}O}$ [Å]	$r_{Er\text{-}P}$ [Å]	N_P	$\sigma_{Er\text{-}P}$ [Å]	R.factor
#F	5×10 層	2.206	3.68	0.099	2.737	0.59	0.045	0.105
#G	15	-	-	-	2.797	4.78	0.087	0.214
#H	20	2.287	5.37	0.071	-	-	-	0.284
#I	40	2.264	5.52	0.094	2.784	0.93	0.050	0.095
#J	80	2.282	5.37	0.087	2.767	0.78	0.041	0.103

(b) 成長温度 580℃

試料	Er 原料供給時間 t_{ex} [min]	$r_{Er\text{-}O}$ [Å]	N_O	$\sigma_{Er\text{-}O}$ [Å]	$r_{Er\text{-}P}$ [Å]	N_P	$\sigma_{Er\text{-}P}$ [Å]	R.factor
#K	5×10 層	2.309	2.55	0.078	2.776	4.44	0.083	0.054
#L	10	2.284	7.67	0.111	-	-	-	0.215

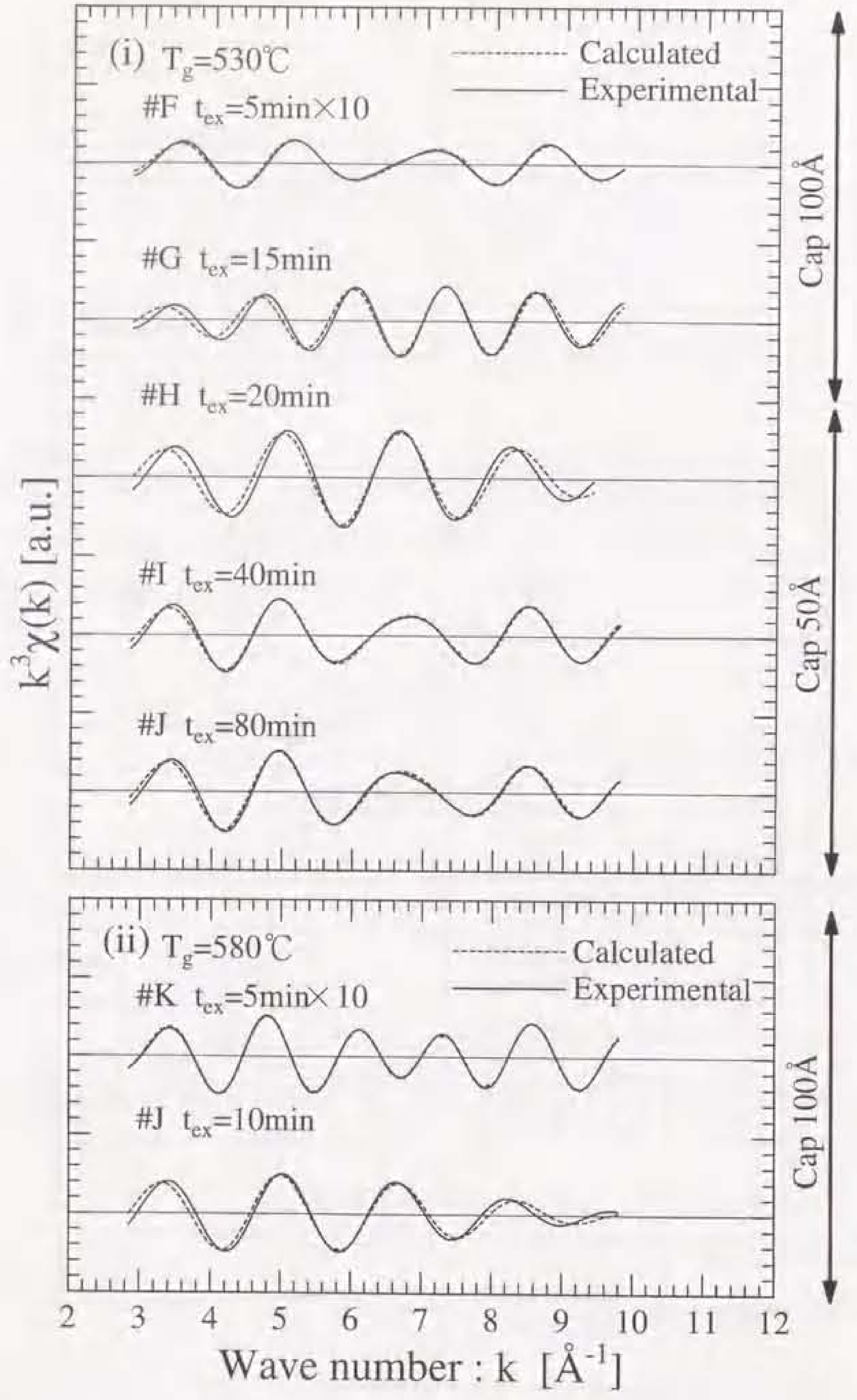


図 3-18： カーブフィッティングの様子。
(i) 成長温度 530℃、(ii)成長温度 580℃の試料。
実線は実験値、破線は計算値を示す

カーブフィッティングの結果、#G に対しては第 1 近接原子に P のみ、#H、#L に対しては第 1 近接原子に O のみの 1shell を仮定した場合のパラメーターで R 因子が最小となった。また、#F、#I、#J、#K に対しては、第 1 近接原子に P と O の 2shell を仮定した場合に最も良くフィットした。#H、#L については、表 4-2 に示されるように、R 因子が 0.21～0.28 と非常に大きい。これは、試料に含まれる Er 総量が少ないことによるノイズの影響であると思われる。

ここで、表 3-6 に示される各パラメーターの検討を行う。Er-P 原子間距離については、平均で約 2.78Åという値が得られた。この値は、実際の rocksalt 構造の ErP の Er-P 原子間距離 2.8030Åと比較的良く一致している。一方、Er-O 原子間距離は、平均で約 2.27Åである。この値は、実際の Er_2O_3 の Er-O 原子間距離の平均値約 2.27Åに有効桁の範囲で一致する[20]。また、ErP と Er_2O_3 の配位数はともに 6 であるから、各試料の配位数(O と P の和)は誤差を考慮した上で実際の値と良く一致している。Erδ 添加 InP 中での rocksalt 構造の ErP の存在は、X 線 CTR(crystal truncation rod)散乱測定[12]や AFM(atomic force microscopy)観察[21,22]によっても報告されており、EXAFS 解析の結果はこれらの実験結果と矛盾しない。

次に、試料作製条件の変化に対する Er 原子周辺局所構造の変化について考察する。表 3-6 において、Er 原料の供給時間に対する各試料の配位数を比較すると、Er 原料の供給時間が短い場合は P の配位数が多いのに対し、供給時間が長い試料では O の配位数の方が大きいことが分かる。O と P の配位数は配位数が同じ 6 であるから、O と P の配位数比は Er_2O_3 を成す Er と rocksalt 構造の ErP を成す Er の数の比に相当する。このため、 Er 原料供給時間が短い Erδ 添加 InP 試料では rocksalt 構造の ErP の割合が大きく、Er 原料供給時間が長い Erδ添加 InP 試料では、Er_2O_3 の割合が大きいと考えられる。また、成長温度 530℃、Er 原料供給時間 15 分の#G では、添加された Er の大半が rocksalt 構造の ErP を形成しているのに対し、成長温度 580℃、 Er 原料供給時間 15 分の#L では、#G よりも Er 原料供給時間が 5 分短いにもかかわらず、添加された Er の大半が Er_2O_3 を形成している。このことから、Er 原料供給時間が長く、成長温度が高い場合は、Er_2O_3 が形成されやすいと推測できる。

#F の各パラメーターは他の試料と傾向が異なる。#F の Er-O と Er-P 結合長は他の試料に比べてそれぞれ約 0.04Å、約 0.05Å短い。O と P の配位数の和は約 4 であり、他の試料よりも小さくなっている。このため、#F 中には ErP や Er_2O_3

以外の Er 原子周辺局所構造が形成されていると思われる。この場合、考えられる構造としては、

(i) Er が InP の 4 配位の格子間位置に存在し、第 1 近接原子が In である構造

(ii) Er が In を置換した構造

が挙げられる。(i)の構造は、ErP/InP 界面上の Er 原子が、ErP とこの構造の中間的な構造となるため、ErP/InP 界面の割合が大きい場合にスペクトルに情報として現れる可能性がある(図 3-19)。また、(ii)の構造は、Er 原料供給時間が 5 分と短いため、#F の試料では一部の Er がこの構造を形成している可能性がある。しかし、現時点でのカーブフィッティングでは、(i)または(ii)の存在を指示する構造パラメーターはまだ得られていない。

本節で対象とした Erδ添加 InP 試料のうち、#G を除くすべての試料において Er_2O_3 の存在が確認された。意図的に添加していない O が混入した原因として、(1)成長中の混入、(2)試料表面付近に析出した Er と大気中の O との結合、(3)cap 層の不均一成長による Erδ添加層の露出、の3点が考えられる。しかしながら、(1)については成長装置の構造上あるいは他の Er 添加で O が存在しないことからありえないことである。一方、(2)については、その可能性を間接的に裏付ける実験結果として以下の 2 つがある。まず、ノマルスキ微分干渉顕微鏡による観察から、本節で測定の対象とした cap 層 50Åの試料と成長温度 580℃の試料では、試料表面の荒れが確認されている。試料表面の荒れは、Erδ 添加層数の増加に対しても観察される。また、藤田らによって行われた Erδ添加 InP に対する X 線 CTR 散乱測定により、Er 原料供給時間と成長温度の増加に対する cap 層の結晶性の劣化が確認されている [23]。また、(3)については、530℃で成長した Erδ添加 InP の cap 層には多角柱状の穴が形成されていることが Bolotov らによって報告されている [22]。これは、530℃で成長された Er 添加層が3次元島を形成することから、その上に成長される cap 層の均一成長を妨げているものと考えられる。以上のことから、cap 層膜厚 50Åの試料と成長温度 580℃以上で成長した試料、Erδ添加層数が 10 層の試料については、(2)または(3)の理由で添加された Er が大気中の酸素と結合したために Er_2O_3 を形成する可能性が高い。

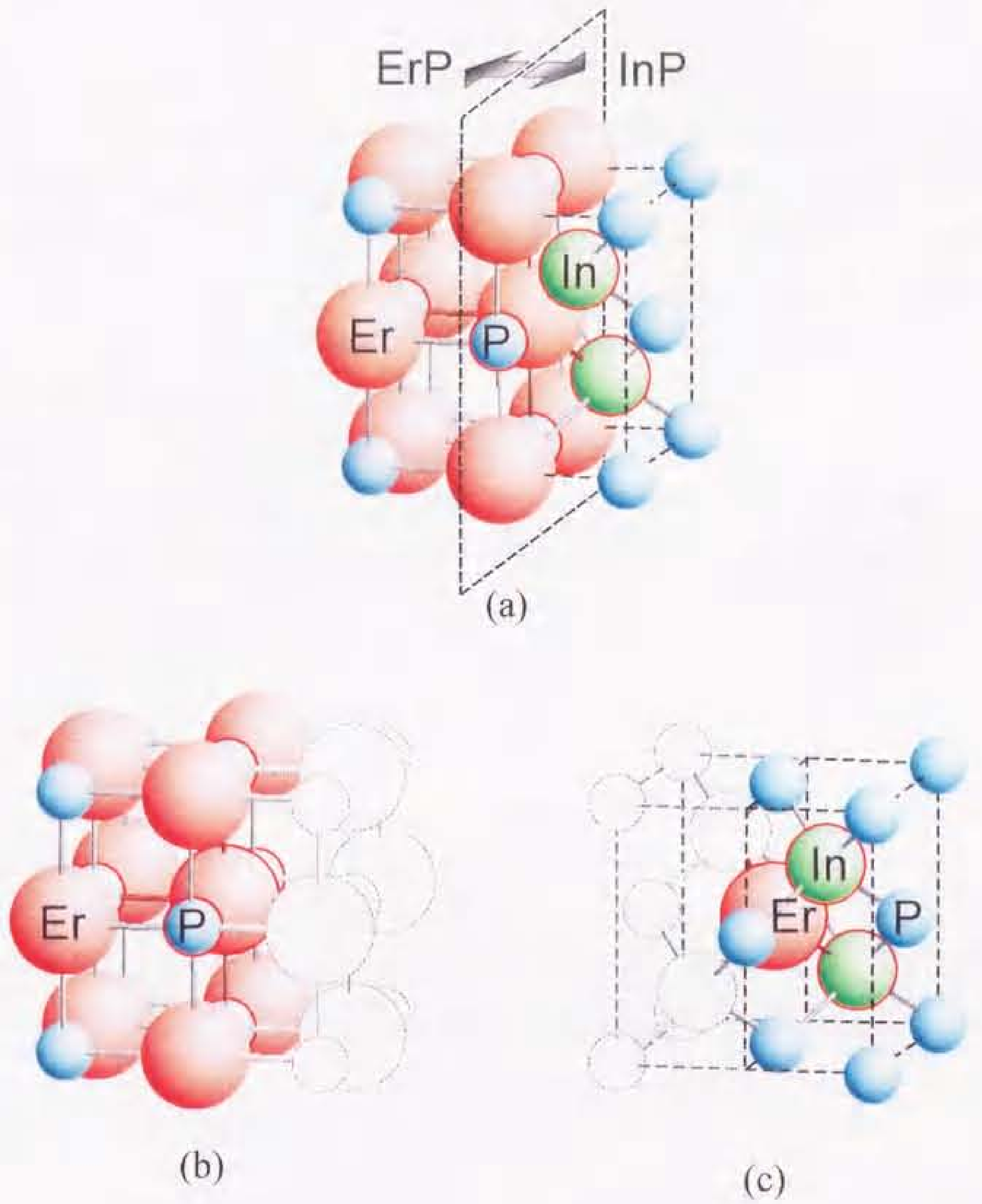


図 3-19： ErP が存在する場合の ErP/InP 界面。
(a)のように滑らかな ErP/InP 界面が形成されている場合、界面上の Er 原子からの EXAFS は、rocksalt 構造の ErP の場合(b)と第 1 近接が In である 4 配位の格子間位置(c)の中間的なものとなる。

3.4 GaAs 中の酸素共添加 Er 周辺の局所構造

Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体への Er 添加は、GaAs に対して最も多く行われており、いくつかの興味深い報告がなされている。その一つに Er を軽元素、例えば O と共に添加した場合に Er と O の複合体が形成され、その複合体が強く発光するという報告がある[8,9]。この複合体は、PL 測定と RBS 測定、SIMS 測定による詳細な実験から、Ga サイトの Er に 2 個の O がついた構造(Er-2O 構造)をもつと推定されている[9]。このような報告は、Er 添加Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体を研究する上で非常に興味深い。

本節では、OMVPE 法で作製された Er,O 共添加 GaAs に対する EXAFS 解析の結果を示し、Er 原子周辺局所構造の評価を行う。また、Er,O 共添加 GaAs 中の Er-O 結合の異方性を確認するために、入射 X 線の偏光方向を変えた測定も行った。

3.4.1 試料の成長条件

本節で対象とした Er,O 共添加 GaAs 試料は、NTT 基礎研の Takahei らによって、OMVPE 法で作製された試料である[8]。Er,O 共添加 GaAs 試料は 2 種類あり、どちらも無添加 GaAs(001)基板上に成長された。試料の成長条件を表 3-7、試料の構造を図 3-20 に示す。表中の Er 濃度は SIMS 測定の結果である。SIMS 測定では、Er に対して O_2^+を、O に対して Cs^-を一次イオンとして用いた。

3.4.2 PL 特性

図 3-21 に Er,O 共添加 GaAs の PL スペクトルを示す。比較のために、同じ成長装置を用いて O を共添加せずに成長された Er 添加 GaAs 試料の PL スペクトルも合わせて示す。Er 濃度が$[Er]=1\times10^{18}cm^{-3}$の試料(#M)の PL スペクトルを見ると、O を意図的に添加しない試料と比べて、Er 濃度が同程度にもかかわらず発光強度が数倍に強くなり、鋭く規則的な離散ピークが得られていることが分かる。Er,O 共添加 GaAs の PL スペクトルに複数現れているピークのうち、矢印で示したピークは、Er-2O 構造を形成する Er からの発光であることが Takahei らによって報告されている[9]。この Er-2O 中心による発光ピーク以外にも、1.542μm

表 3-7： 本節で対象とした Er、O 添加 GaAs 試料の成長温度、Er および O 濃度と成長膜厚。
Er および O 濃度は SIMS 測定による値である。

試料	成長温度 T_g [℃]	Er 濃度 [Er] [cm^{-3}]	O 濃度 [O] [cm^{-3}]	膜厚 [μm]
#M	500	1×10^{18}	4×10^{18}	2.4
#N		4×10^{18}	6×10^{18}	2.6

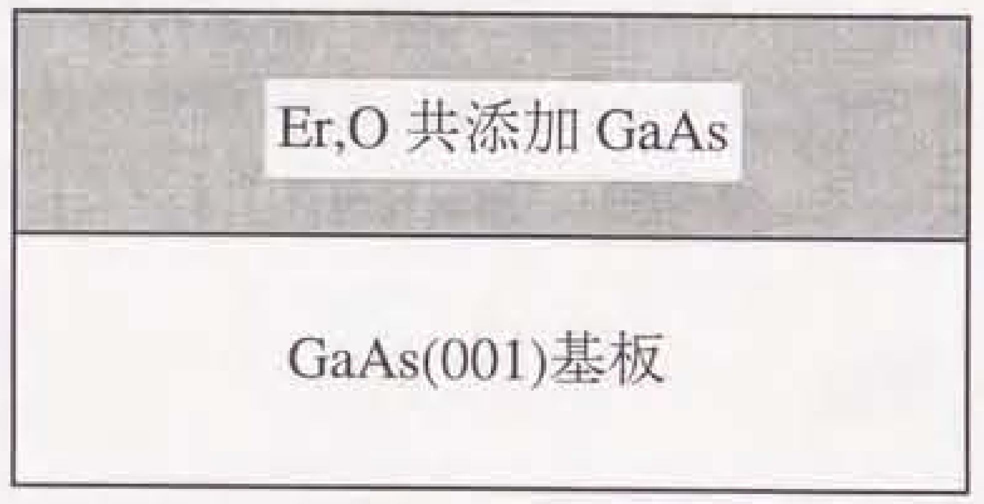


図 3-20： Er,O 共添加 GaAs 試料の構造。
Er,O 共添加層の膜厚は表 3-7 に示す。

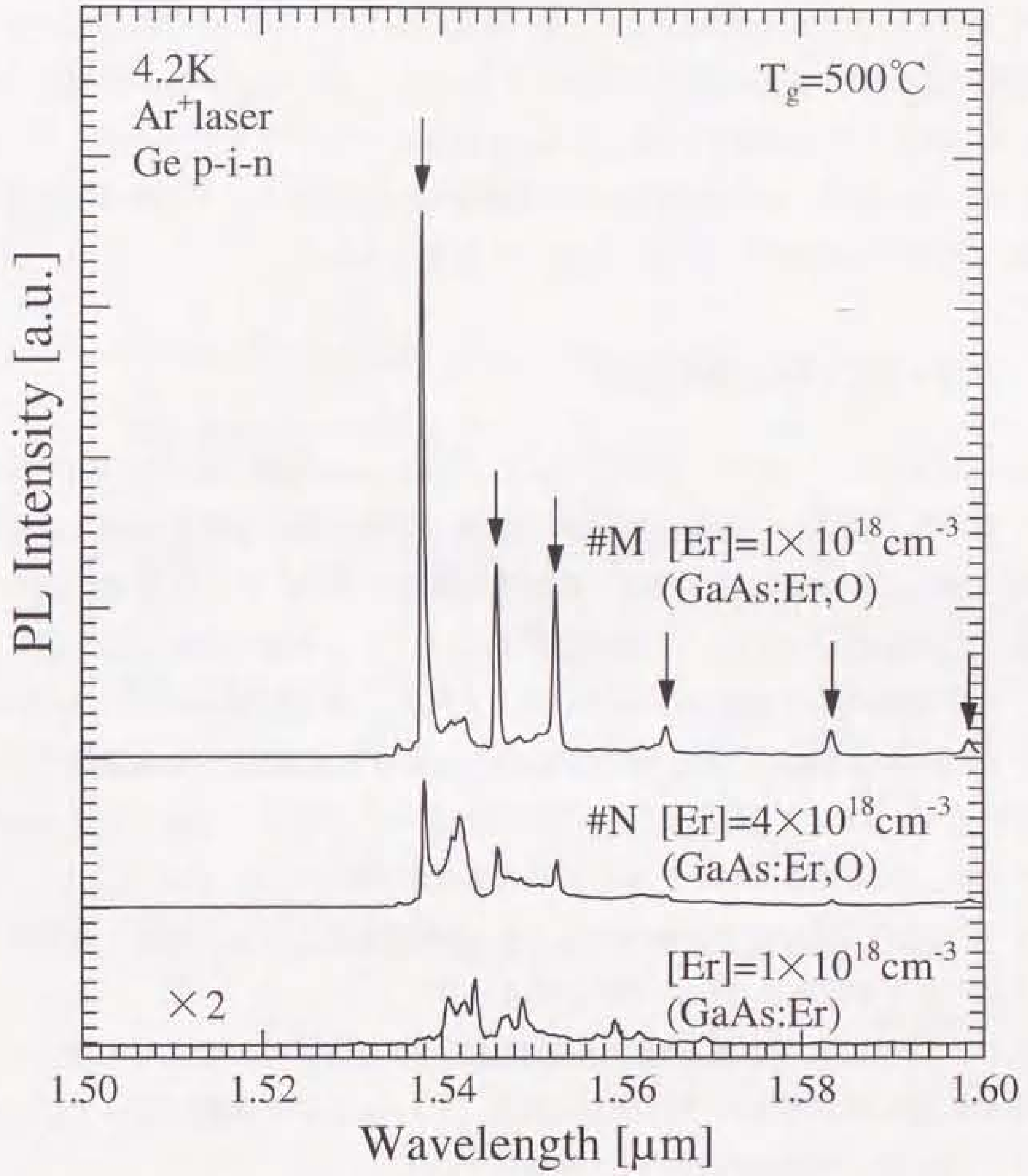


図 3-21： OMVPE 法により異なる濃度の酸素雰囲気中において成長した Er,O 共添加 GaAs の PL スペクトル。
成長温度 T_g=500℃、酸素を意図的に添加することにより発光効率が大きく増加している。図中の矢印は Er-2O 中心による発光ピークを示す。Er 濃度が[Er]=$1\times10^{18}cm^{-3}$ の試料(#M)では、Er-2O 中心からの発光は非常に強い。これに対し [Er]=$4\times10^{18}cm^{-3}$ の試料(#N)では、Er-2O 中心からの発光が弱くなり、1.542μm 付近の発光ピークが大きくなっている。

付近の比較的大きなピークをはじめ、複数のピークが現れている。Er 濃度に対して PL スペクトルを比較すると、Er 濃度が[Er]=1×$10^{18}cm^{-3}$ の試料(#M)では、Er-2O 中心からの発光は非常に強い。これに対し [Er]=4×$10^{18}cm^{-3}$ の試料(#N)では、Er-2O 中心からの発光が弱くなり、1.542μm 付近の発光ピークが大きくなっている。このため、Er,O 共添加 GaAs 試料中には、少なくとも 2 種類の発光中心を持つ Er 周辺局所構造が同時に存在すると考えられる。

3.4.3 EXAFS 解析結果

図 3-21 に PL スペクトルを示した Er,O 共添加 GaAs 試料の規格化 EXAFS を図 3-22 に示す。測定は、Erδ 添加 InP と同様に、熱振動の影響を抑制するために 100K で行った。#N に対しては、異方性を確認するために入射 X 線の偏光方向を変えた測定を行ったが、その測定結果については本節の後半で示す。ここでは、入射 X 線の偏光方向は[010]方向とした場合の測定結果を示す。#M は Er 濃度が 1×$10^{18}cm^{-3}$ と低いため、図 3-22 に示した規格化 EXAFS の高波数側ではノイズが目立ち、EXAFS 解析を行うのに十分なデータを得ることができなかった。そのため、本節ではスペクトル形状のみの比較を行う。図 3-22 において、#M と#N の規格化 EXAFS を比較すると、Er 濃度が変化してもスペクトル形状にはほとんど変化が見られないことが分かる。

次に、図 3-22 に示される#N の規格化 EXAFS をフーリエ変換して得られた動径分布を図 3-23 に示す。フーリエ変換は、3.0～10.0$Å^{-1}$の範囲で行った。1.7Å付近と 2.3Å付近にそれぞれ主ピークが現れている。

Er 原子周辺局所構造を推測するために、均一添加 InP と同様に、Er 周辺局所構造モデルを仮定し、理論計算を行った。過去の研究から、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ている。Takahei らは、Ga サイトの Er に 2 個の O がついた構造(Er-2O 構造)をもつと考えている [9]。本研究でもその検証のために、図 3-24 のような Er-2O 構造(モデル(1))を仮定した。また、他の構造として、

(2) Er が Er_2O_3 配置(cubic bixbyite 構造)を形成している場合

(3) Er が GaAs 格子の In サイトを置換した場合

(4) Er が ErAs 配置(rocksalt 構造)を形成している場合

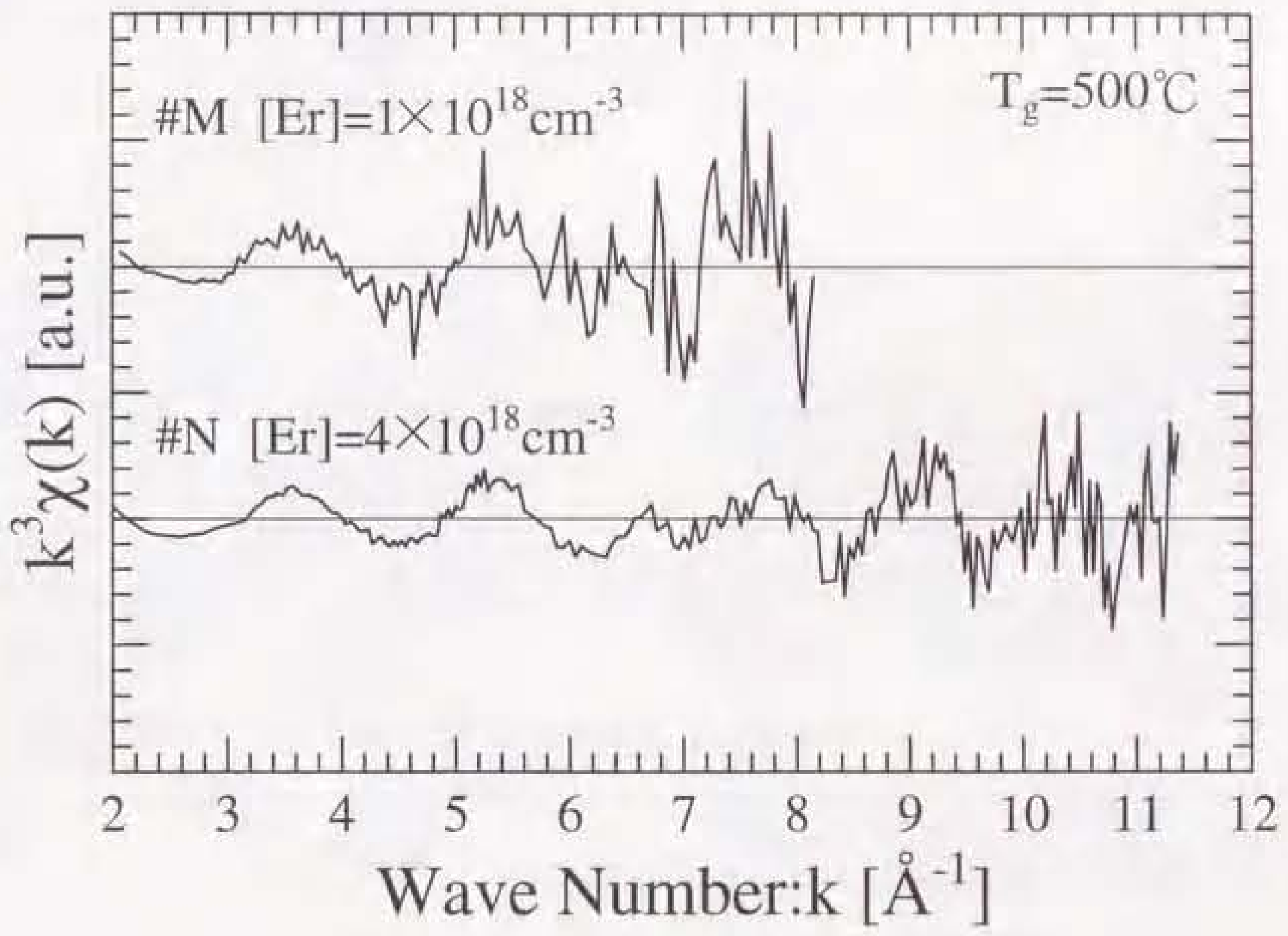


図 3-22： Er,O 共添加 GaAs 試料の規格化 EXAFS($k^3\chi(k)$)。
#N については、入射 X 線の偏光方向が[010]方向の場合の測定結果を示す。他の偏光方向で測定した結果は図 3-30 に示す。
Er 濃度の変化に対して、スペクトル形状には大きな違いが見られない。

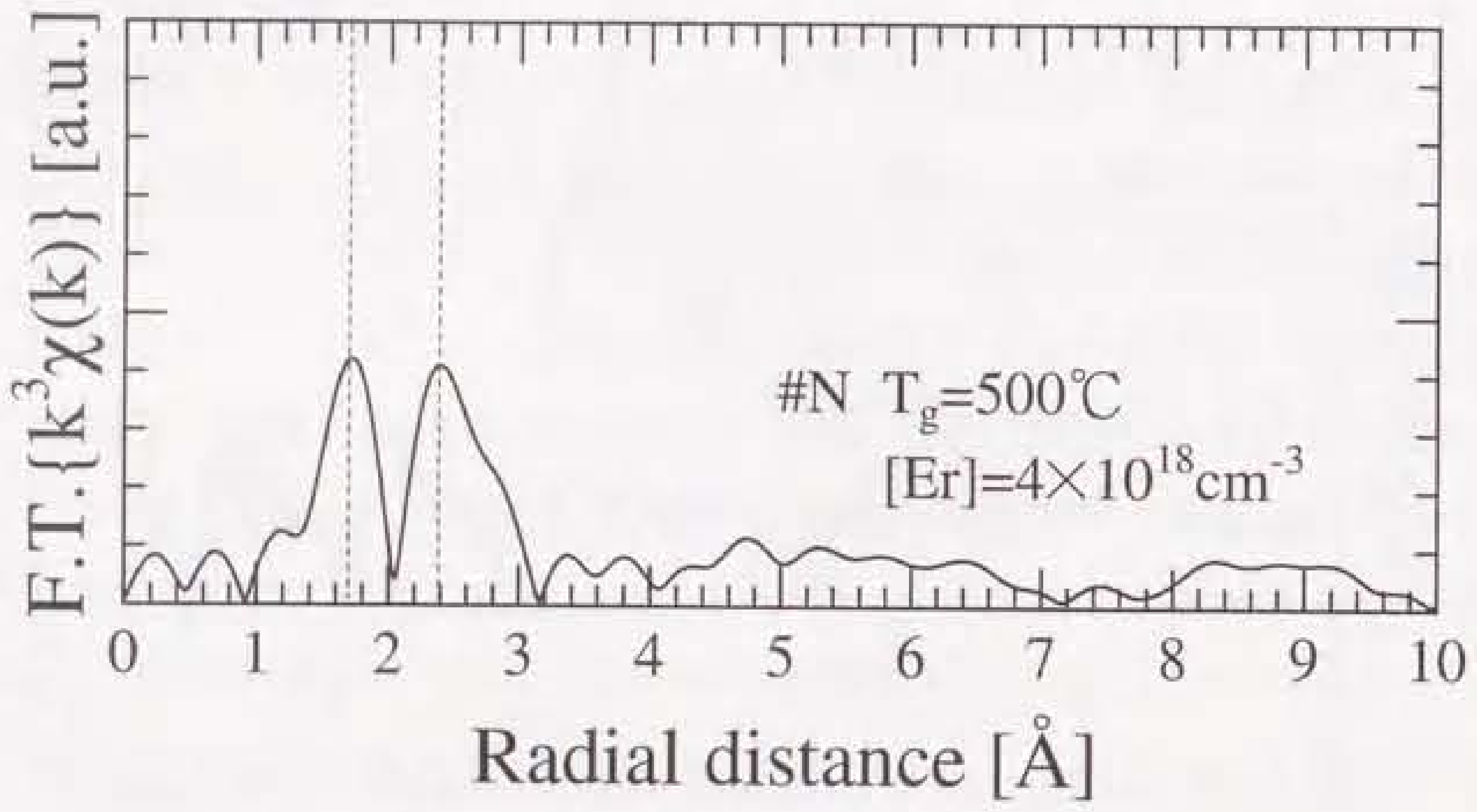


図 3-23： Er,O 共添加 GaAs 試料(#N)の動径分布。
Fourier 変換範囲： k=3.0～10.0 $Å^{-1}$。
入射 X 線の偏光方向が[010]方向の場合の測定結果を示す。他の偏光方向で測定した結果は図 3-31 に示す。1.7Å付近と 2.3Å付近にそれぞれ主ピークが現れている(図中の破線の位置)。

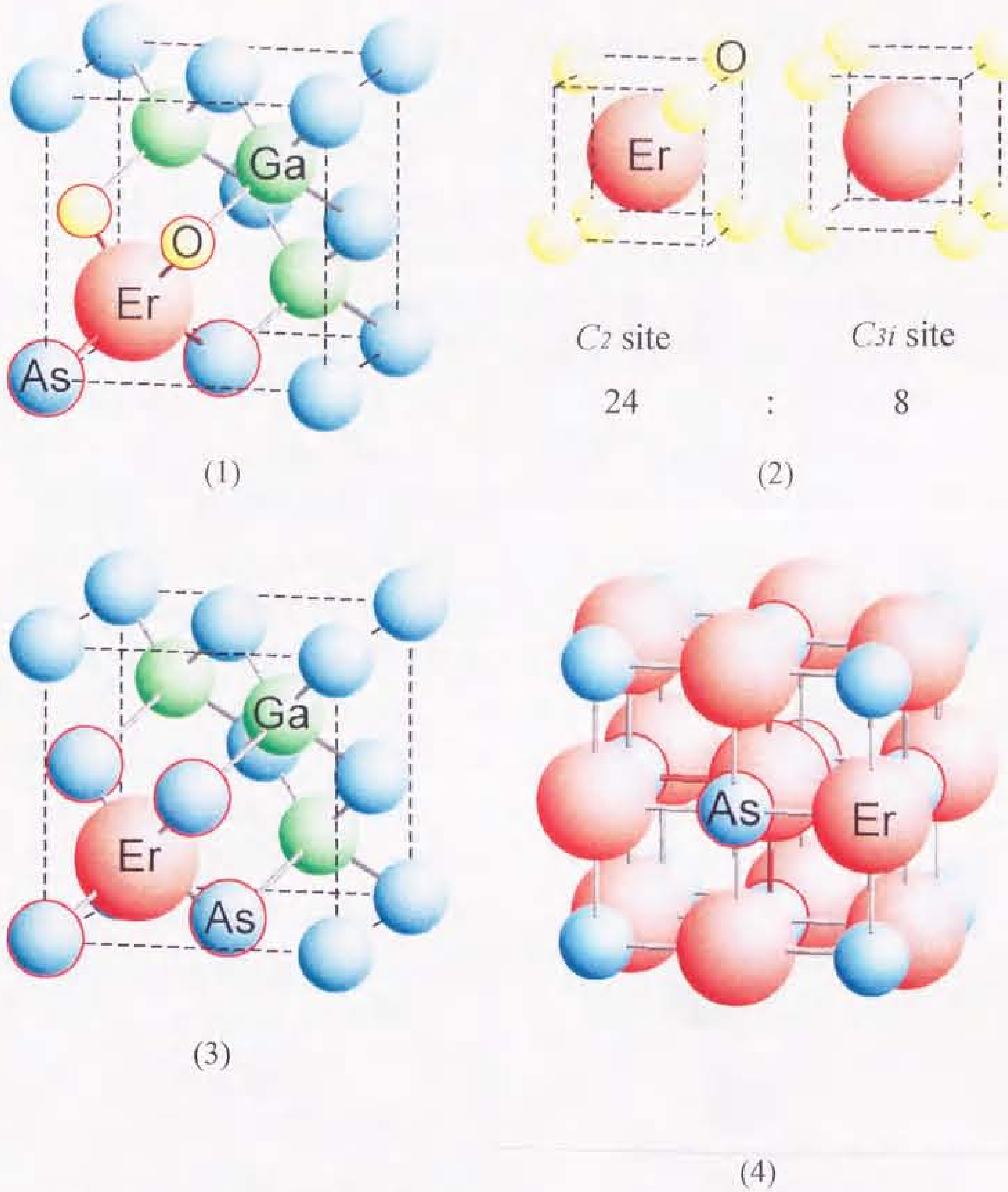


図 3-24： Er 周辺局所構造モデル
(1) Er が GaAs の Ga サイトと置換し、第 1 近接原子の 4 個の As のうち 2 個が O と置換した場合 (Er-2O 構造)、
(2) Er が Er_2O_3 配置(cubic bixbyite 構造)を形成している場合、
(3) Er が GaAs の Ga サイトと置換している場合、
(4) Er が ErP 配置(rocksalt 構造)を形成している場合。
モデル(2)において、 cubic bixbyite 構造をもつ Er_2O_3 の単位格子は 24 個の C_2 サイトと 8 個の C_{3i} サイトにより構成される。

を仮定した。 Er_2O_3 は Er の酸化物として一般的な構造であり、O 濃度の高い FZ-Si 中に Er を添加した場合に Er_2O_3 に似た構造を形成することが確認されている。モデル(2)～(4)の模式図を図 3-24 に示す。これらの構造モデルに対する理論 EXAFS は、FEFF6.01 を用いて計算した。

図 3-24 に示した 4 種類の構造モデルに対する理論 EXAFS を図 3-25 に示す。図 3-22 に示した実験結果と比較すると、規格化 EXAFS のスペクトル形状は Er が Ga を置換し、第 1 近接 As 原子のうち 2 個が O で置換されている場合(1)に比較的似ている。

次に、図 3-25 の理論 EXAFS をフーリエ変換した後に得られる動径分布を図 3-26 に示す。図 3-23 の実験結果と比較すると、#N の 2 本の主ピークの位置およびピーク形状は、Er が Ga を置換し、第 1 近接 As 原子のうち 2 個が O で置換されている場合(モデル(1))のピーク位置に比較的よく一致している。しかし、これ以外の可能性も考えられる。 Er_2O_3 を形成している場合(2)の主ピーク位置およびピーク形状は、1.7Å付近のピークに近く、Er が GaAs 格子の In サイトを置換した場合(3)の主ピーク位置およびピーク形状は 2.4Å付近のピークに近い。モデル(2)と(3)を仮定した場合のピーク高さは、#N に比べて 2 倍程度であるため、モデル(2)と(3)がほぼ同じ割合で存在した場合に#N と同程度のピーク高さになると思われる。したがって、Er,O 共添加 GaAs に対しては、

i) Er が Ga を置換し、第 1 近接 As 原子のうち 2 個が O で置換されている構造(モデル(1))
ii) Er が Er_2O_3 を形成している構造(モデル(2))と Er が Ga を置換している構造(モデル(3))が同程度混在している場合

の 2 つの可能性が考えられる。

以上の結果を元に、カーブフィッティングを行った。標準試料として、FEFF6.01 の理論計算を用いた。GaAs 中に O と共添加された Er の周辺局所構造を表すパラメーターを表 3-8 に示す。また、カーブフィッティングの様子を図 3-27 に示す。表 3-8 の各パラメーターは best-fit における値で、$r_{Er\text{-}A}$ は Er-A(A=O、As)原子間距離、N_A は A の配位数、$\sigma_{Er\text{-}A}$ は Debye-Waller 因子である。各パラメーターの解析誤差は、原子間距離については±0.02Å、配位数と Debye-Waller 因子では±20～30%程度である。

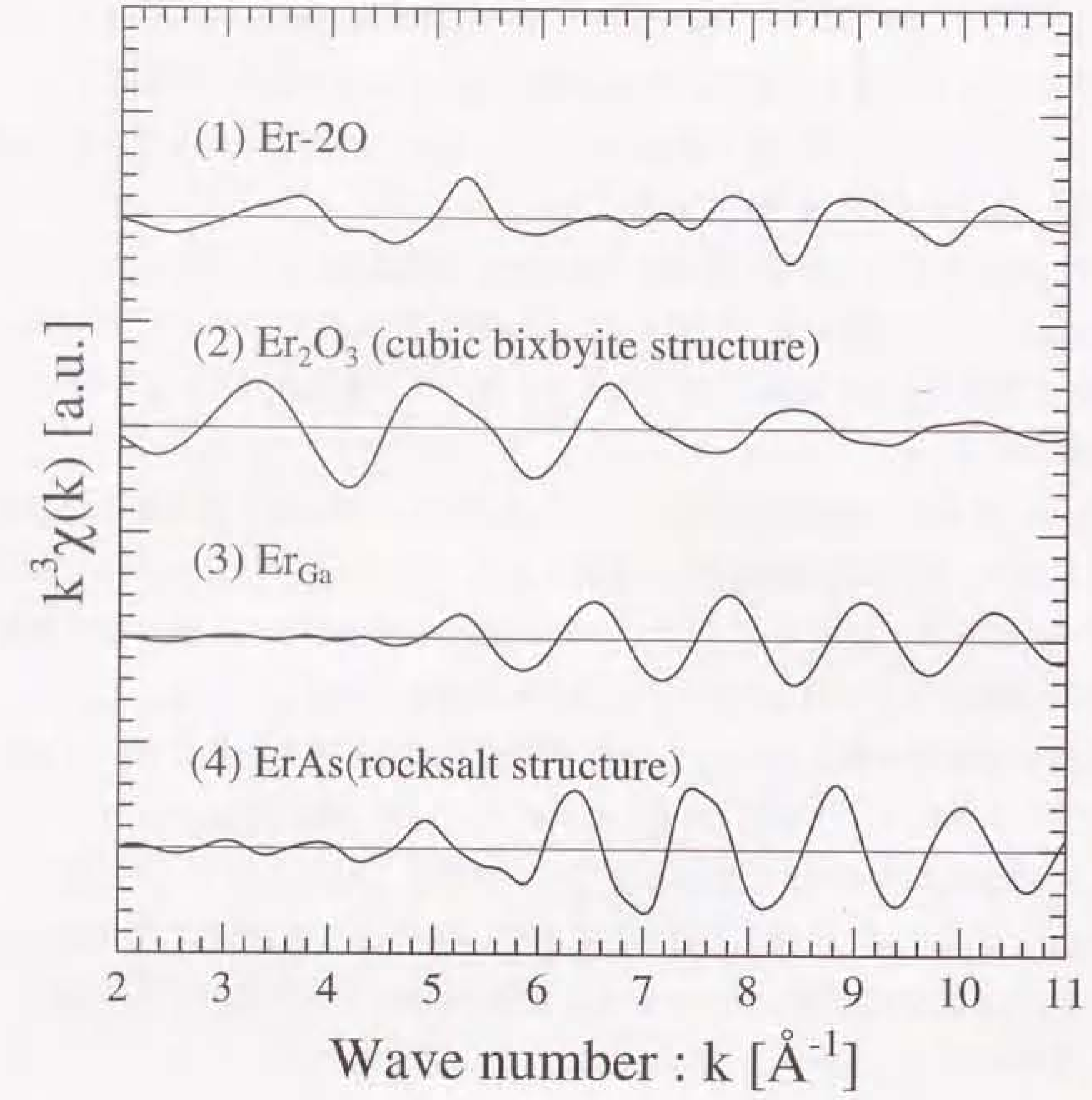


図 3-25： 図 3-24 に示した構造モデルに対する理論 EXAFS。

(1) Er が GaAs の Ga サイトと置換し、第 1 近接原子の 4 個の As のうち 2 個が O と置換した場合 (Er-2O 構造)、

(2) Er が Er_2O_3 配置(cubic bixbyite 構造)を形成している場合、

(3) Er が GaAs の Ga サイトと置換している場合、

(4) Er が ErP 配置(rocksalt 構造)を形成している場合。

計算には FEFF を用い、第 10 近接までの原子と多重散乱を考慮して行った。第 1 近接原子の Debye-Waller 因子は 0.1Å、第 2 近接以遠は 0.15Å とした。

モデル(2)では既知の Er_2O_3 の格子定数 10.5473Åを持つ cubic bixbyite 構造を仮定した。モデル(4)では既知の ErAs の格子定数 5.732Åを持つ rocksalt 構造を仮定した。

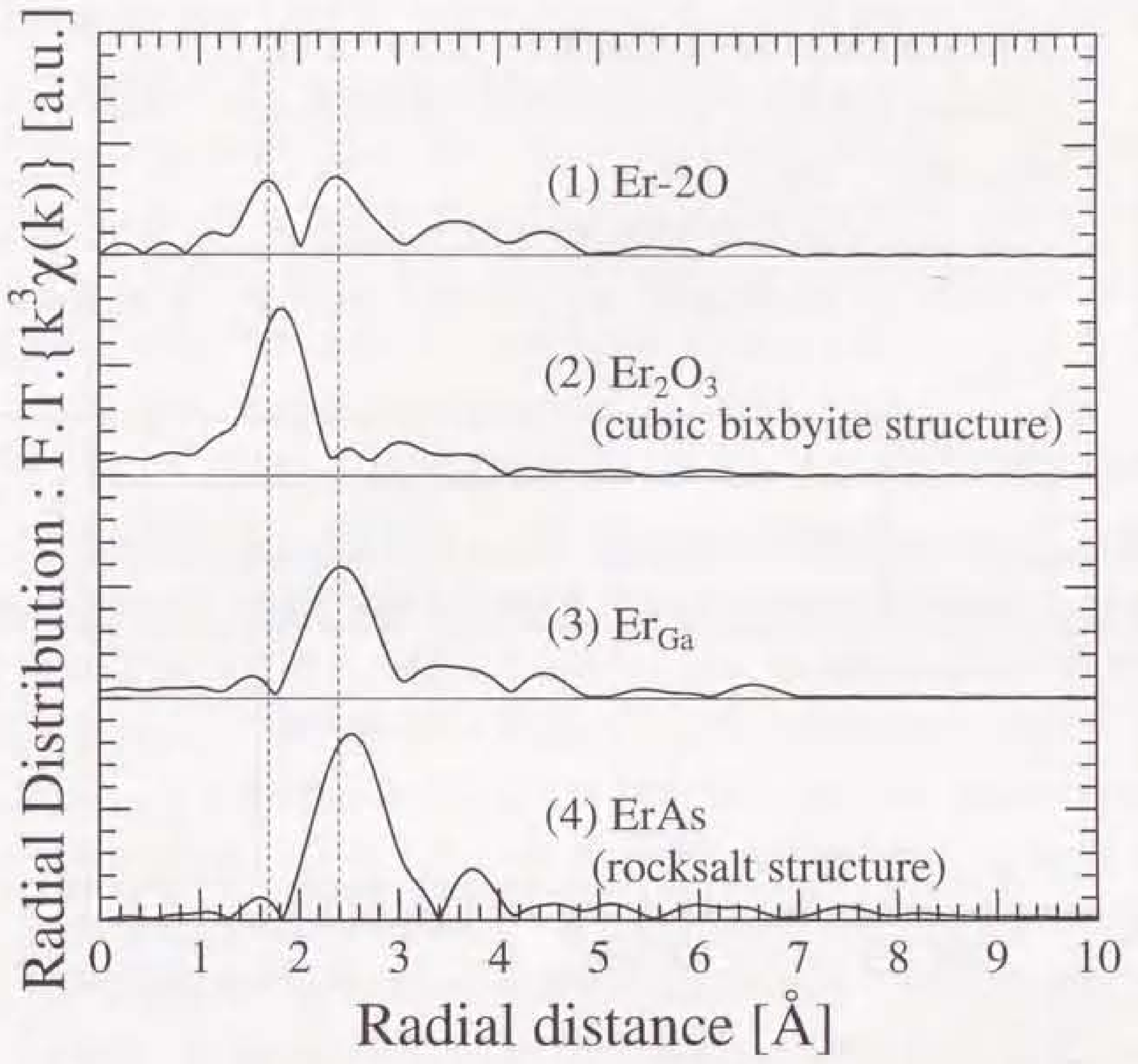


図 3-26： 図 3-24 に示した構造モデルに対する動径分布。

Fourier 変換範囲： k=3.0～10.0 $Å^{-1}$

(1) Er が GaAs の Ga サイトと置換し、第 1 近接原子の 4 個の As のうち 2 個が O と置換した場合 (Er-2O 構造)、

(2) Er が Er_2O_3 配置(cubic bixbyite 構造)を形成している場合、

(3) Er が GaAs の Ga サイトと置換している場合、

(4) Er が ErP 配置(rocksalt 構造)を形成している場合。

図中の破線は、それぞれ図 3-23 で示した実験値の主ピークの位置を示す。

表 3-8： Er,O 共添加 GaAs 試料の Er L_{III}吸収端の解析結果。
入射 X 線の偏光方向が[010]方向の場合の解析結果を示す。
規格化 EXAFS の Fourier 変換範囲： k=3.0～10.0Å^{-1}
逆 Fourier 変換範囲： R=1.82～2.84Å、窓関数 R=1.86～2.80Å
fitting 範囲： k=3.2～9.8Å^{-1}。
$r_{Er\text{-}A}$は Er-A(A=O,As)原子間距離、N_Aは A の配位数、$\sigma_{Er\text{-}A}$は Debye-Waller 因子である。解析誤差は、$\Delta r_{Er\text{-}A}$=±0.03Å、ΔN_A、$\Delta\sigma_{Er\text{-}A}$=±40～50%程度である。

試料	偏光方向	$r_{Er\text{-}O}$ [Å]	N_O	$\sigma_{Er\text{-}O}$ [Å]	$r_{Er\text{-}As}$ [Å]	N_{As}	$\sigma_{Er\text{-}As}$ [Å]	R.Factor
#N	[010]	2.140	2.44	0.100	2.789	2.00	0.095	0.016

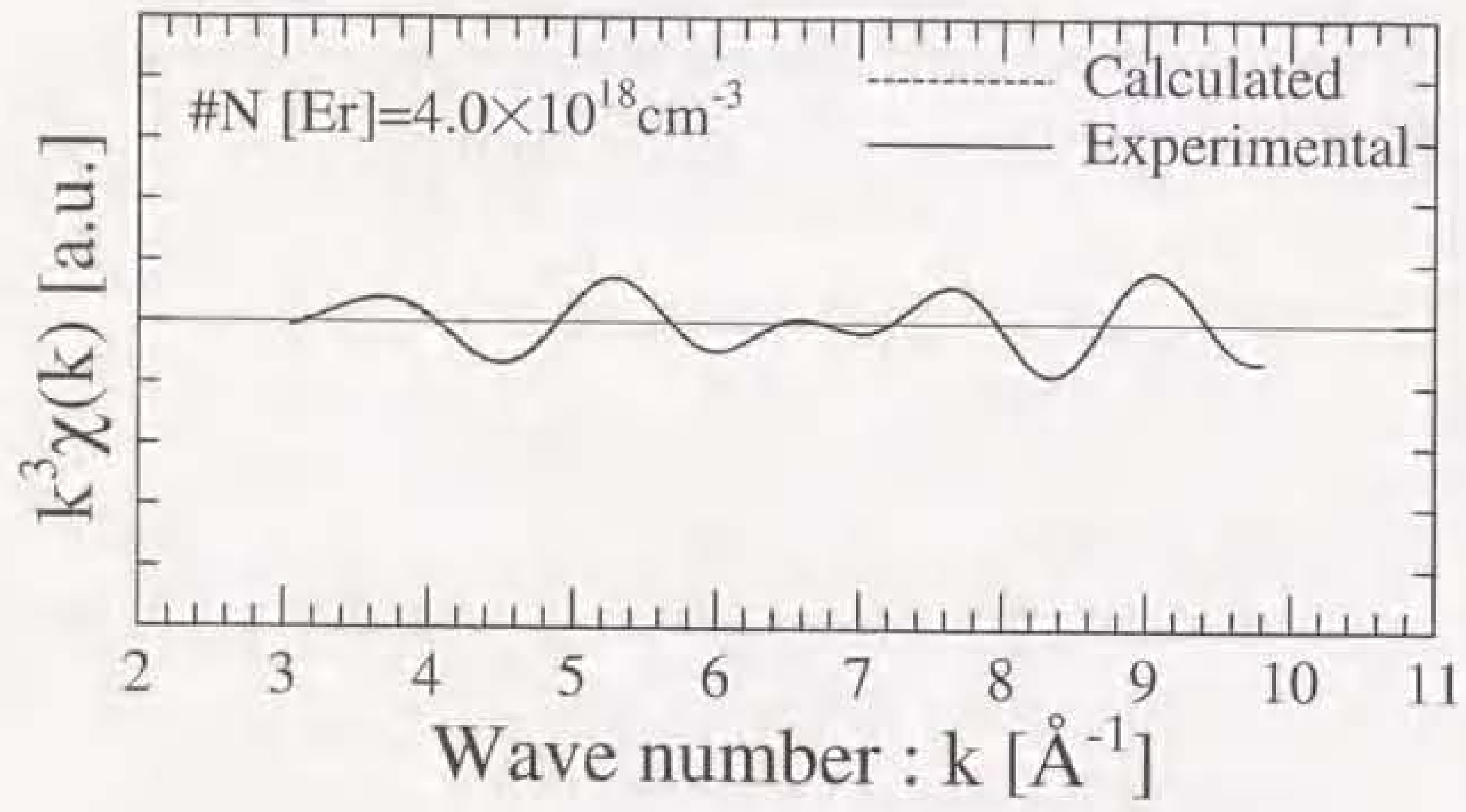


図 3-27： カーブフィッティングの様子。
入射 X 線の偏光方向が[010]方向の場合の結果を示す。他の偏光方向で測定した結果は図 3-31 に示す。実線は実験値、破線は計算値を示す。

フィッティングにより、#N に対しては、Er 原子の第 1 近接原子である O と As の配位数が両方ともほぼ 2 であり、Er-O 原子間距離は平均で 2.14Å、Er-As 原子間距離は平均で 2.79Åという結果が得られた。Er-O 結合長は、Erδ 添加 InP においても確認された Er_2O_3 の原子間距離の平均値 2.27Åよりも 0.13Å短い。このことから、Er,O 共添加 GaAs 中に含まれる Er_2O_3 の割合は相当低いものと考えられる。よって、Er が Ga を置換した構造と Er_2O_3 が同程度混在するという状態になっている可能性は低い。また、図 3-22 の規格化EXAFS に示されるように、Er 濃度の変化に対してスペクトル形状はほとんど変化しないことが確認された。このことから、Er,O 共添加 GaAs 中には、Er の第 1 近接原子が O のみや As のみといった、Er 濃度に大きく依存すると思われる Er 原子周辺局所構造が混在している可能性は低いと考えられる。よって、Er,O 共添加 GaAs 中の Er は第 1 近接原子として O と As が共存する構造を形成していると考えられる。

表 3-9 に示されるように、解析により得られた Er、O 共添加 GaAs の Er-O 原子間距離と Er-As 原子間距離はそれぞれ約 2.14Å、約 2.79Åであり、母体である GaAs の Ga-As 原子間距離 2.4479Åとは大きく異なる。このため、各原子は GaAs の格子位置から移動していると考えられる。実際、RBS 測定から、Er 原子は Ga サイトから<100>方向に 0.9Å移動していることが Kaczanowshi らによって報告されている [14]。図 3-28 のように、As、O 原子が GaAs の As サイトから動かず、Ga サイトを置換した Er 原子のみが<100>方向に移動すると仮定する。このとき、Er-O 原子間距離が EXAFS 解析により得られた値 2.14Åを用いると、Er-As 原子間距離は 2.82Åとなる。この値は EXAFS 解析により得られた値 2.79Åに近い。また、この時 Er は<100>方向に約 0.6Å移動する。図 3-28 のモデルは As サイトを固定した簡単なモデルではあるが、全体を良く説明していると考えられる。

表 3-8 において O と As の配位数を比較すると、O の配位数は 2 よりも大きく、逆に As の配位数は 2 よりも小さい。これは、2 個の O と結合する Er 以外にも、1 個や 3 個の O と結合する Er が存在するためであるとも考えられる。また、Taguchi らは、第 1 原理計算から、GaAs 中の Er は、半導体中の様々な欠陥と複合体を形成して安定化し、Ga 置換型構造を形成する Er は少数であることを予測している [24]。このため、主たる構造は第 1 近接の As の 2 つを O が置換した構造であるとしても、それ以外の少数派の Er 周辺局所構造の存在することが EXAFS 解析の結果に影響を与える可能性がある。

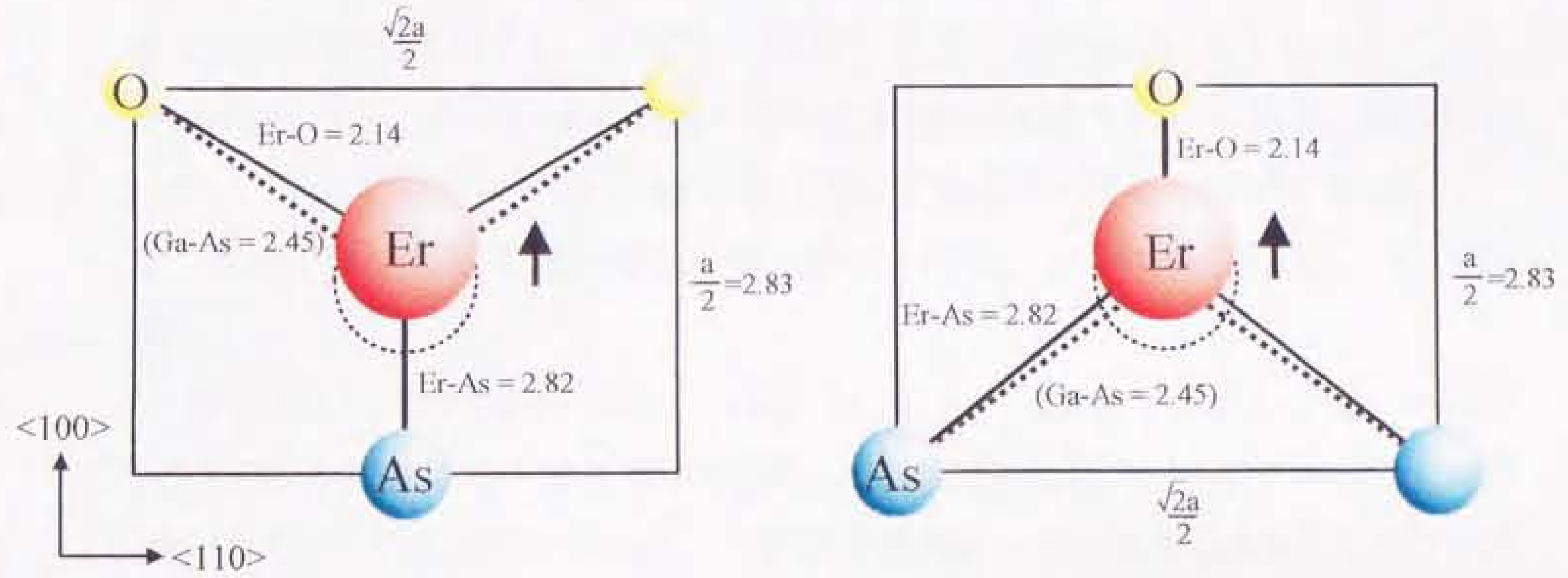


図 3-28： GaAs 格子中の Er の位置と原子間距離の関係。

Er が GaAs の Ga サイトと置換し、第 1 近接原子の 4 個の As のうち 2 個が O と置換した場合 (Er-2O 構造、図 3-24 参照)において、Er のみが <100>方向に移動すると仮定する。Er-O 原子間距離が EXAFS 解析により得られた値 2.14Åの時、Er-As 原子間距離は 2.82Åとなる。

本節では、Er,O 共添加 GaAs 中の Er-O 結合の異方性を確認するために、入射 X 線の偏光方向を変えた測定も行った。図 3-29 に Er-2O 構造と入射 X 線の偏光方向との関係を模式的に示す。成長時には Er と O は同時に供給される。O が As サイトに先に吸着し、後から Er が O に結合して Ga サイトに位置すると、図 3-29(b)のように Er-O 結合は$[1\bar{1}\bar{1}]$または$[\bar{1}1\bar{1}]$方向となる。この時、入射 X 線の偏光方向が[110]であると、入射 X 線の偏光方向と Er-O 結合が垂直になるため、O 原子は EXAFS 測定では観測されず、$[1\bar{1}0]$方向では O のみが観測される。逆に、Er 原子が先に Ga サイトに吸着し、その後に O 原子が Er に結合して As サイトに位置すると、図 3-29(c)のように Er-O 結合は[111]または$[\bar{1}\bar{1}1]$方向となる。この場合は、入射 X 線の偏光方向が[110]方向であると、O 原子のみが EXAFS 測定により観測され、$[1\bar{1}0]$方向では O 原子が観測されなくなる。[010]偏光方向で測定を行うと、いずれの構造でも O は等価に観測される。このため、[110]、$[1\bar{1}0]$あるいは[010]偏光方向で EXAFS 測定を行った場合、解析結果において第 1 近接原子の O と As の配位数の比に変化が現れるはずである。そこで、本節では、入射 X 線の偏光方向を[010]、[110]、$[1\bar{1}0]$方向と変えて EXAFS 測定を行った。

#N に対して偏光方向を[010]、[110]、$[1\bar{1}0]$方向と変えて測定した場合の規格化EXAFS を図3-30に示す。測定の結果、偏光方向の違いに対してスペクトル形状にはほとんど変化が見られない。また、図3-30の規格化EXAFS をフーリエ変換した後の動径分布を図 3-31 に示す。図 3-30 に示した規格化 EXAFS と同様に、偏光方向の違いに対して主ピークの形状にはほとんど変化が見られない。表 3-9 に入射 X 線の偏光方向を変えて EXAFS 測定を行ったカーブフィッティングの結果を示す。表 3-9 を見ると、やはり偏光方向の違いに対して、O と As の配位数の比には有為な違いが現れなかった。このため、上記の結果から、GaAs(001)表面に Er 原子または O 原子が優先的に吸着し、図 3-29(b)または図 3-29(c)ののうちいずれかの構造が優先的に形成されるというような、Er 周辺局所構造の異方性を観測することはできなかった。

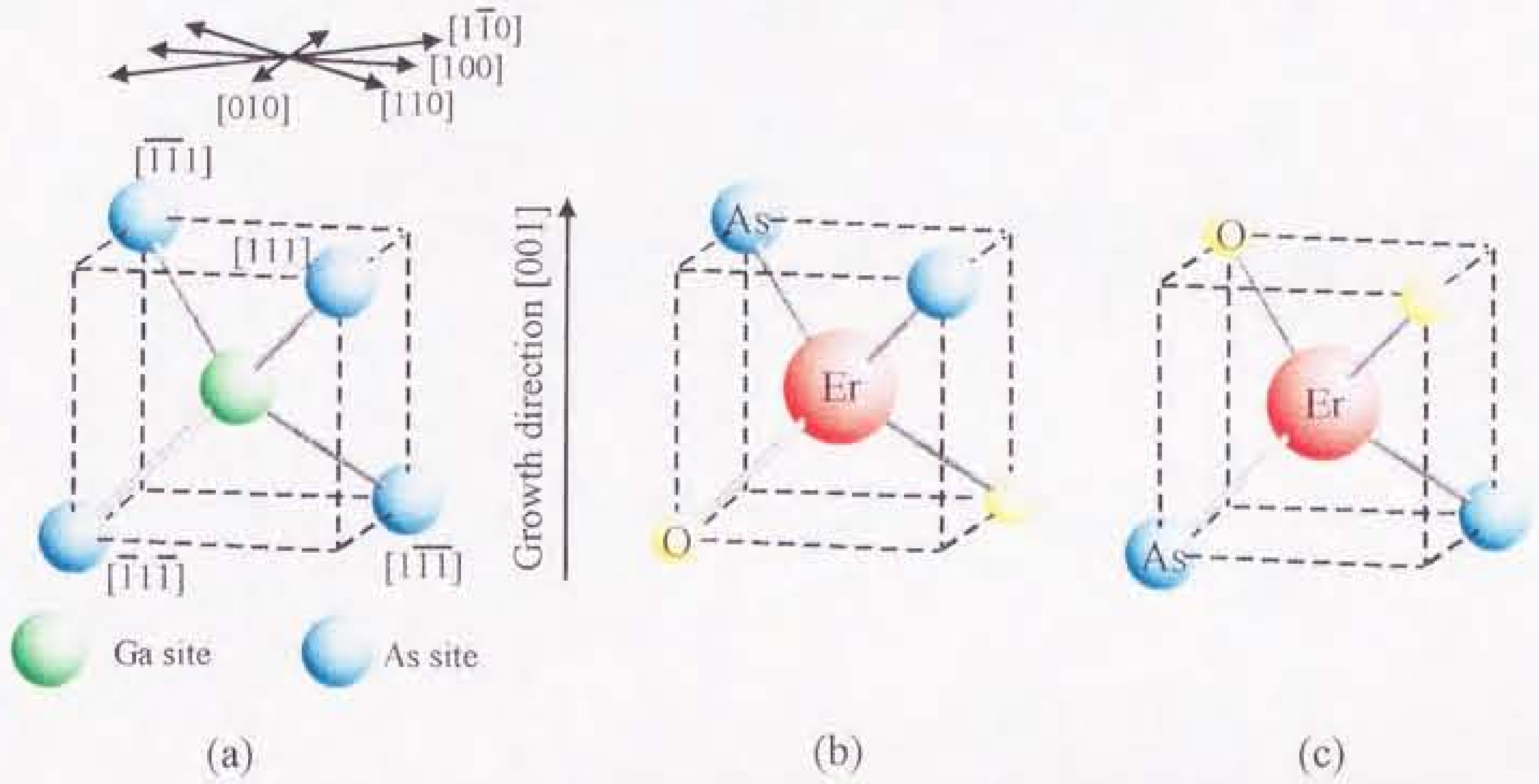


図 3-29： Er-2O 構造と入射 X 線の偏光方向の関係。

Ga サイトから見た場合、As は図(a)のように[111]、$[\bar{1}\bar{1}1]$、$[1\bar{1}\bar{1}]$、$[\bar{1}1\bar{1}]$方向に位置する。 O が As サイトに先に吸着し、後から Er が Ga サイトに位置すると、 (b)のように Er-O 結合は$[1\bar{1}\bar{1}]$または$[\bar{1}1\bar{1}]$方向となる。逆に、Er 原子が先に As サイトに吸着し、その後に O 原子が Ga サイトに位置すると、(c)のように Er-O 結合は[111]または$[\bar{1}\bar{1}1]$方向となる。結合方向と入射 X 線の偏光方向と垂直の場合、その結合は EXAFS では観測されない。

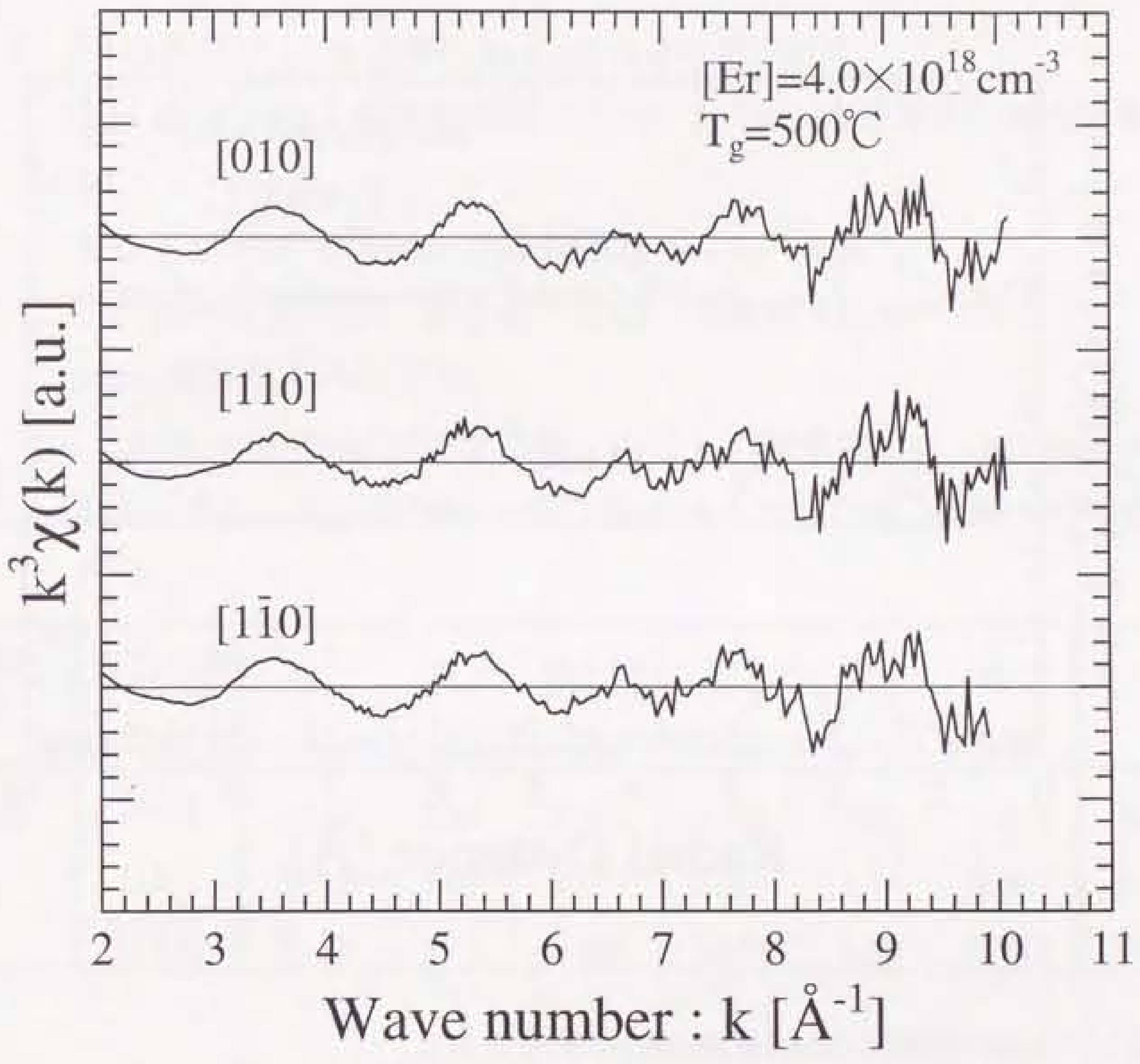


図 3-30： Er 添加 GaAs 試料(#L)の規格化 EXAFS ($k^3\chi(k)$)。

入射 X 線の偏光方向を[010]、[110]、[1$\bar{1}$0]方向と変えて測定した。偏光方向の違いに対して、スペクトル形状には大きな違いが見られない。

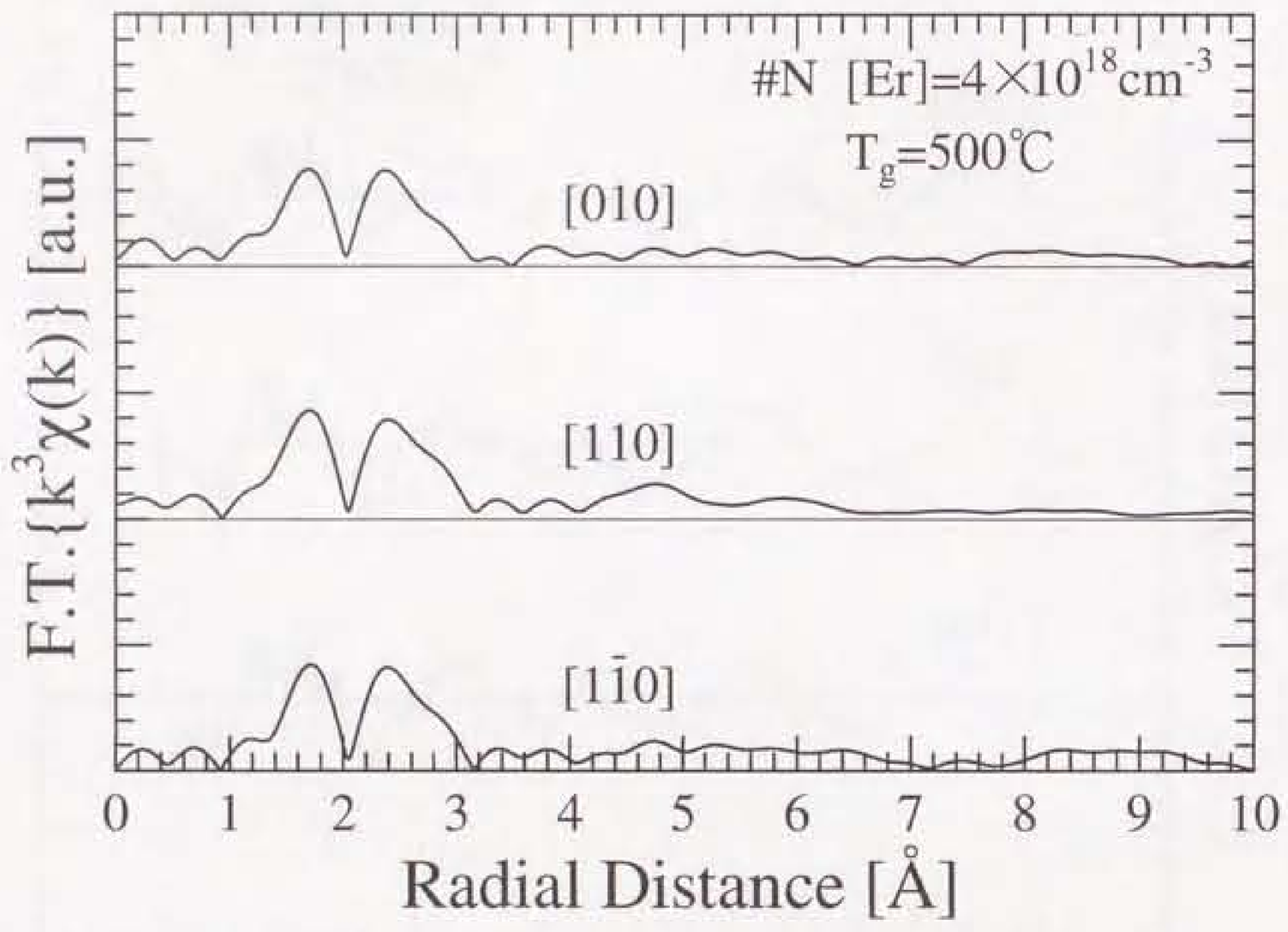


図 3-31： Er,O 共添加 GaAs 試料(#N)の動径分布。
Fourier 変換範囲： k=3.0～10.0Å^{-1}
入射 X 線の偏光方向を[010]、[110]、[1$\bar{1}$0]方向と変えて測定した。偏光方向の違いに対して、スペクトル形状には大きな違いが見られない。

表 3-9： Er,O 共添加 GaAs 試料の Er L$_{III}$吸収端の解析結果。
入射 X 線の偏光方向が[010]、[110]、[1$\bar{1}$0]方向の場合の解析結果を示す。
規格化 EXAFS の Fourier 変換範囲： k=3.0～10.0Å^{-1}
逆 Fourier 変換範囲： R=1.82～2.84Å、窓関数 R=1.86～2.80Å
fitting 範囲： k=3.2～9.8Å^{-1}。
$r_{Er\text{-}A}$ は Er-A(A=O,As)原子間距離、N_A は A の配位数、$\sigma_{Er\text{-}A}$ は Debye-Waller 因子である。解析誤差は、$\Delta r_{Er\text{-}A}$=±0.03Å、ΔN_A、$\Delta\sigma_{Er\text{-}A}$=±40～50%程度である。

試料	偏光方向	$r_{Er\text{-}O}$ [Å]	N_O	$\sigma_{Er\text{-}O}$ [Å]	$r_{Er\text{-}As}$ [Å]	N_{As}	$\sigma_{Er\text{-}As}$ [Å]	R.Factor
#N	[010]	2.140	2.44	0.100	2.789	2.00	0.095	0.016
	[110]	2.133	2.09	0.079	2.791	1.71	0.087	0.048
	[1$\bar{1}$0]	2.138	2.18	0.088	2.804	1.60	0.082	0.038

3.5 Er 周辺局所構造と光物性との関係

3.5.1 Er 均一添加 InP

PL 発光に見られている Er 均一添加 InP 試料について、発光スペクトルと Er 周辺局所構造の関係を考察する。前節で述べたように、本節で対象とした試料では、InP 中に均一添加された Er 原子周辺局所構造は 2 つに分けることができる。成長温度 530℃以下で成長された InP 試料中の Er は In を置換しているという解析結果が得られた。この場合、In を置換した Er は、通常の置換型不純物と考えられる。この場合、Er は InP 中の禁制帯中で捕獲準位を形成する。InP 中の電子正孔対がその捕獲準位を介して再結合する際のエネルギーが 4f 殻内での電子状態の遷移を起こし、 Er の 1.54μm での 4f 殻発光が観測されると考えられる。

一方、580℃以上で成長された試料中の Er 原子は、rocksalt 構造の ErP として存在していると考えられる。rocksalt 構造の ErP は半金属の性質を持つ。半金属は原理的に間接遷移となり、一般的にたとえ発光したとしてもその発光効率は極めて低い。このため、580℃以上で成長された Er 均一添加 InP 試料の発光効率は低いと考えられる。また、rocksalt 構造の対称性から遷移そのものが禁制である可能性がある。

3.5.2 Erδ 添加 InP

3.3.2 節で示したように、Erδ添加 InP は、成長温度が 530℃の場合、Er 原料供給時間の増加にともない、発光強度が減少している。3.6.1 節でふれたように、InP 中に形成された ErP の発光効率は低い。このため、#G の発光効率が低いのは、EXAFS 結果から見て、ErP を形成していることと符合する。しかしながら、O 濃度の高い FZ-Si に添加された Er は Er_2O_3 を形成し、高い発光効率を示すことが報告されている。したがって、InP 中に形成された Er_2O_3 の発光効率が低いとは必ずしも言えない。発光強度が弱くなる他の原因としては、cap 層である InP の結晶性の劣化により 1.54μm 帯以外での発光や非発光の再結合が増加していることなどが考えられる。実際 cap 層の結晶性の劣化は、3.3.3 節で述べたように、ノマルスキ微分干渉顕微鏡による観察や X 線 CTR 散乱測定により確認されている [2,23]。以上のことから、cap 層 50Åの試料と成長温度 580℃の試料の発光

強度が弱くなる原因は、cap 層である InP の結晶性の劣化に起因すると考えられる。一方、成長温度 530℃、Er 原料供給時間 5 分の発光効率は高い(図 3-10)。この試料の PL スペクトル形状は、図 3-12 に示したように、成長温度 550℃以下で作製した Er 均一添加 InP 試料と比較的良く一致している。前節で述べたように、成長温度 550℃以下で作製した Er 均一添加 InP 試料に対しては、添加された Er は In を置換していることが確認され、1.54μm 付近の発光に関与していると推測される。このため、Erδ添加 InP 試料においても、添加された Er がすべて ErP か Er_2O_3 として存在しているのではなく、一部の Er は In を置換していると推測される。

3.5.3 Er,O 共添加 GaAs

図 3-21 の PL スペクトルに示したように、GaAs 中に Er と共に O を添加することにより、Er のみを添加する場合に比べて発光強度が大幅に増加し、発光ピークは鋭く離散的な形状に変化する。EXAFS 解析により、O と共に GaAs 中に添加された Er の周囲には O と As が 2 個づつ配位していることが確認された。さらに、図 3-30 のように、EXAFS 解析の結果から、Er の周囲に配位する O と As は As サイトからの移動は少ないことから、歪の少ない安定な構造であると予想される。このため、図 3-21 に見られるような離散的な鋭い発光ピークが観測されると考えられる。

また、Er 濃度の変化に対しては、発光効率が大きく変化することが確認された(図 3-21)。しかしながら、EXAFS 測定では、成長条件の違いに対する Er 原子周辺局所構造の変化はほとんど観測されず、第 1 近接原子だけを見る限り、O と As が 2 個づつ配位した構造が主に存在すると考えられる。このため、光学的には複数の発光中心が観察された試料であるが、それら発光中心の構造の違いは EXAFS 解析の誤差範囲内に納まるようなわずかなものである可能性がある。また、別の可能性として、第 2 近接以遠の構造の違いが考えられる。図 3-23 に示されるように、#N の動径分布では第 1 近接のピーク形状が明瞭であるにもかかわらず、3.0Å以降に現れるはずの第 2 近接以遠の原子によるピークがほとんど現れていない。このため、第 2 近接以遠の原子種が異なる構造が複数存在するとも考えられ、これら構造の違いが発光中心の光学的特性の差異に影響を及ぼしているとも推測できる。

3.6 まとめ

本章では、薄膜や希薄な不純物原子の測定に有効である蛍光 EXAFS 法の特性を生かして、OMVPE 法によってⅢ-Ⅴ族化合物半導体中に添加された Er 原子周辺の局所構造の解析を行い、以下のような解析結果が得られた。

I. Er 均一添加 InP

A. Er 均一添加 InP の EXAFS の形状は大きく 2 種類に分けられる。その区分は PL スペクトルと同じく、成長温度 550～580℃の間を境界とする。

B. 成長温度 580℃以上の試料中では、Er 原子の大半は、P と結合して rocksalt 構造の ErP を形成していると考えられる。

C. 成長温度 550℃以下の試料中では、Er 原子の第 1 近接原子は 4 配位の P である。構造モデルに対する理論 EXAFS と実験結果との比較から、In 原子を置換しているを考えられる。

D. PL スペクトルの 1.54μm 付近の主ピークは、In を置換している Er からの発光と思われる。

E. 成長温度の増加に対し発光効率が減少するのは、発光効率の低い ErP の割合が増加するためであると考えられる。

II. Erδ添加 InP

A. Erδ 添加 InP 中に形成される主な Er 原子周辺局所構造は、rocksalt 構造の ErP と cubic bixbyite 構造の Er_2O_3 の 2 種類である。

B. Er 原料供給時間が長く、成長温度が高い場合は、成長層の結晶性が悪化し、成長後に Er_2O_3 が形成されやすいと推測できる。

C. 成長温度 530℃、Er 原料供給時間 5 分の試料では、添加された Er の一部は In を置換した構造を形成している可能性がある。

III. Er,O 共添加 GaAs

A. Er と O を共添加することにより、添加された Er の大半は、Ga を置換し、第 1 近接原子の As のうち 2 個が O と置換した構造(Er-2O 構造)を形成すると推測される。また、EXAFS 解析により得られた各原子間距離から、Er-2O 構造は歪の少ない安定な構造であると予想される。

B. Er 濃度の変化に対して PL 測定で見た発光効率が大きく変化しているが、EXAFS 解析の結果では、Er 原子周辺局所構造には大きな違いが観測されない。よって、発光中心の光学的特性の差異は

① 第 1 近接原子に関する構造パラメーターの微量な変化
② 第 2 近接以遠の原子構造の違い

のどちらか(あるいは両方)に起因すると推測される。

参考文献

1) T. Moriyama, O. Fukuda, K. Sanada, K. Inada, T. Edahiro, and K. Chida, Electron. Lett., Vol. 16, pp. 698-699 (1980).

2) H. Nakagome, K. Takahei, and Homma, J. Cryst. Growth, Vol. 85, pp. 345-356 (1987).

3) A. Kozanecki, M. Chan, C. Jeynes, B. Sealy, and K. Homewood, Solid State Commun., Vol. 78, pp. 763-766 (1991).

4) H. Ennen, J. Wagner, H. D. Müller, and R. S. Smith, J. Appl. Phys., Vol. 61, pp. 4877-4879 (1987).

5) I. Poole, K. E. Singer, A. R. Peaker, and A. C. Wright, J. Cryst. Growth, Vol. 121, pp. 121-131 (1992).

6) H. Taguchi, M. Kawashima, K. Takahei, and Y. Horikoshi, Appl. Phys. Lett., Vol. 63, pp. 1074-1076 (1993).

7) J. Nakata, M. Taniguchi, and K. Takahei, Appl. Phys. Lett., Vol. 61, pp. 2665-2667 (1992).

8) K. Takahei and A. Taguchi, J. Appl. Phys., Vol. 74, pp. 1979-1982 (1993).

9) K. Takahei, A. Taguchi, Y. Horikoshi, and J. Nakata, J. Appl. Phys., Vol. 76, pp. 4332-4339 (1994).

10) X. Z. Wang and B. W. Wessels, Appl. Phys. Lett., Vol. 67, pp. 518-520 (1995).

11) Y. Fujiwara, Y. Ito, Y. Nonogaki, N. Matsubara, K. Fujita, and Y. Takeda, Defects in Semiconductors, Vols. 196-201, Mater. Sci. Forum (Trans. Tech. Publications Ltd, Switzerland, 1995) pp. 621-626.

12) M. Tabuchi, D. Kawamura, K. Fujita, N. Matsubara, H. Ofuchi, S. Ichiki, H. Kamei, and Y. Takeda, Rere Earth Doped Semicon-ductors II (Materials Research Society, Pittsburgh, 1996) pp. 155-159.

13) Y. Fujiwara, N. Matsubara, J. Tsuchiya, T. Ito, and Y. Takeda, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 2587-2591 (1997).

14) J. Kaczanowski, Y. Yamamoto, Y. Kido, J. Nakata, and K. Takahei, Nucl. Inst. and Meth. B, Vol. 117., pp. 275-82 (1996).

15) J. D. Carey, J. F. Donegan, R. C. Barklie, F. Priolo, G. Franzo, and S. Coffa, Appl. Phys. Lett., Vol. 69, pp. 3854-3856 (1996).

16) E. Katayama, T. Ishiyama, A. Taguchi, K. Takahei, and K. Murakami, Extended Abstracts (44th Spring Meeting, 1997), Jpn. Soc. Appl. Phys. and Related Societies, 28p-V-13 (in Japanese).

17) D. L. Adler, D. C. Jacobson, D. J. Eaglesham, M. A. Marcus, J. L. Benton, J. M. Poate, and P. H. Citrin, Appl. Phys. Lett., Vol. 61, pp. 2181-2183 (1992).

18) John A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry Twelfth Edition (McGraw-Hill book Co. Inc., New York, 1979) pp. 3-123

19) C. Kittel, Introduction to Solid Stete Physics, 7th ed. (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996) p. 78.

20) R. M. Moon, W. C. Koehler, H. R. Child, and L. J. Raubenheimer, Phys. Rev., Vol. 176, pp. 722-731 (1968).

21) L. Bolotov, J. Tsuchiya, Y. Fujiwara, Y. Takeda, and A. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. 11B, pp. L1534-L1537 (1997).

22) L. Bolotov, T. Tsuchiya, T. Ito, Y. Fujiwara, Y. Takeda, and A. Nakamura, Extended Abstracts (45th Spring Meeting, 1998), Jap. Soc. Appl. Phys. and Related Societies, 30p-PB-19 (in Japanese).

23) 藤田敬次、名古屋大学大学院工学研究科材料機能工学専攻修士論文、(1997).

24) A. Taguchi and T. Ohno, Phys. Rev. B, Vol. 56, pp. 9477-9487 (1997).

第4章　多層構造磁性体中の Fe 周辺局所構造と磁気特性

4.1 はじめに

通常、Fe は常温・常圧の平衡状態では bcc 構造(α-Fe)を形成し、強磁性を示す。しかしながら、Cu 中に過飽和に固溶した Fe 原子が析出することで得られるγ(fcc または fct)-Fe 相は、反強磁性を示すことが知られいる[1,2)]。これに対し、MBE 法で Fe 薄膜を Cu 単結晶基板上にエピタキシャル成長させて得られるγ-Fe 相は、強磁性を示す例があることが近年明らかになった[3-7)]。このような磁気的性質の変化を理論的に説明しうるモデルは、Weiss らによって提唱された[8)]。Weiss はγ-Fe 中の Fe 原子が二つの電子状態をとることを仮定した。高スピン状態は体積が大きく磁気モーメントも大きい。低スピン状態は 体積が小さく磁気モーメントも小さい。その後、Moruzzi らはバルクのγ-Fe(fcc-Fe)のバンド計算を行い、磁気モーメントと原子容に関する全エネルギーの等高線を得た[9)]。図 4-1 に Moruzzi らによるバンド計算の結果を示す。原子容と磁気モーメントをパラメータとして計算したγ-Fe の自由エネルギーは、いくつかの極小点を持つことが分かる。さらに、原子容によって基底状態の磁性が変化することが予想される。つまり、Fe 原子間距離(原子容)を決めると、最低のエネルギーを与える磁気モーメントも決まるが、その値は原子間距離によって異なる。したがって、γ-Fe の磁気モーメントの大きさは Fe 原子間距離の変化に依存する。このため、γ-Fe の磁気モーメントは大まかに強磁性と非磁性の 2 種類の状態をとりうる。しかしながら、原子間距離を制御した試料を作製しようとした時、実際に得られる試料中での Fe 原子間距離と磁気モーメントの関係を明らかにすることは困難であった。

Mitani らは、MBE 法によって、Cu 単結晶基板上にγ-Fe 試料を作製する際、Cu 基板上に Fe/Cu 層を直接成長せず、Au もしくは Ni を添加し格子定数を制御した Cu 層または無添加 Cu 層を介在させることで成長層中のγ-Fe の原子容を制御し、ひいてはその磁性を制御する実験を行った[10)]。その結果を Fe 原子 1 個当たりの平均磁気モーメントと純 Cu の原子容からの変化率の関数としてまとめた

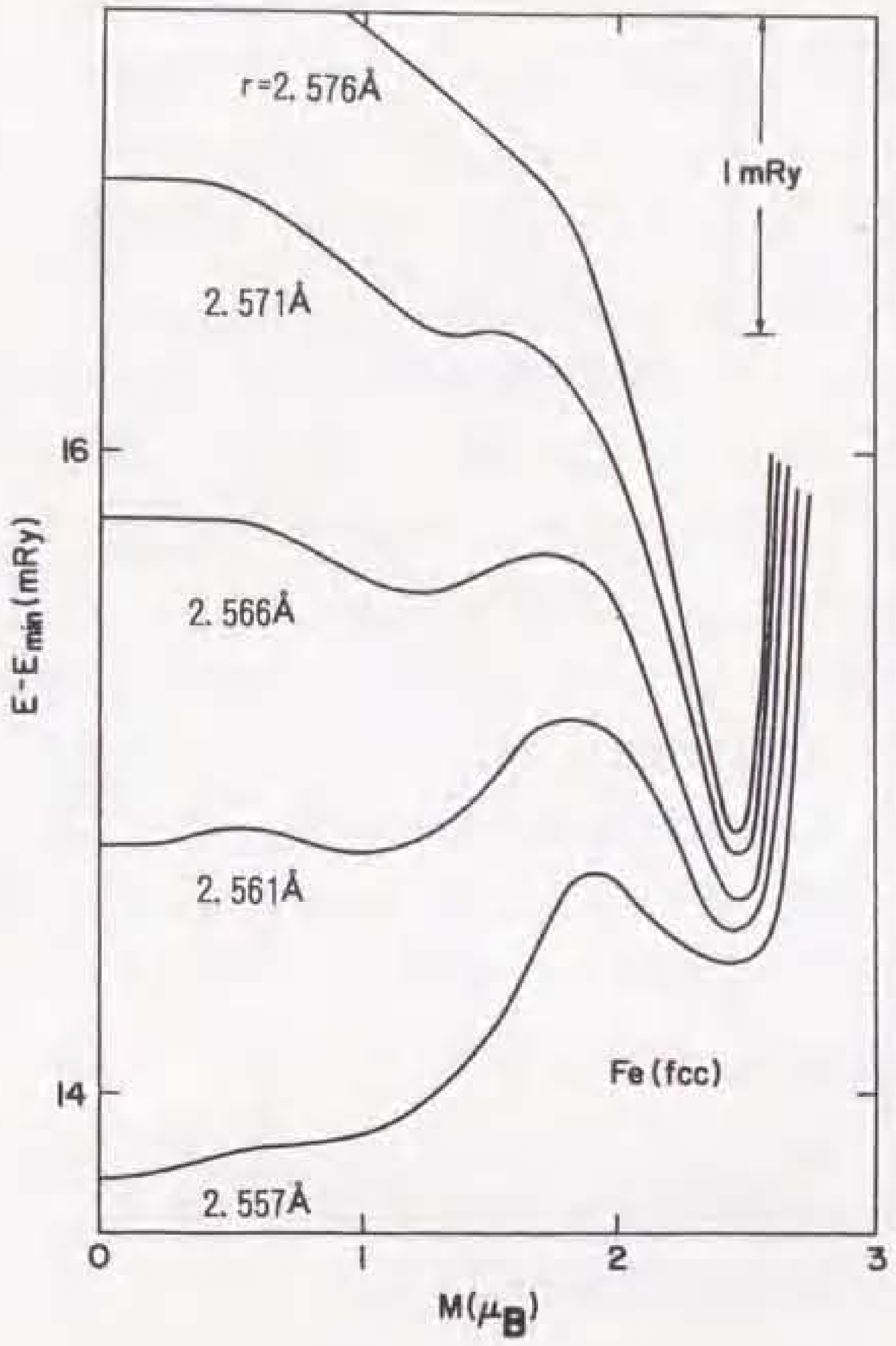


図 4-1：fcc-Fe のバンド計算の結果[9)]。

横軸は fcc-Fe の磁気モーメント、縦軸は fcc-Fe の自由エネルギーを示す。原図では fcc-Fe 結晶中で Fe 原子が占める体積で示されているが、図中では fcc-Fe の Fe-Fe 原子間距離 r に換算した。この図から、fcc-Fe は原子間距離によって磁気モーメントが異なり、fcc-Fe の自由エネルギーは約 2.4μ_B と約 1μ_B、0μ_B に極小値を持つことが分かる。また、fcc-Fe の原子間距離が純 Cu(fcc 構造)の原子間距離 2.556Å付近を境にして、エネルギーが最小となる磁気モーメントは約 2.4μ_B または 0μ_B になる。このため、原子間距離によって基底状態の磁性が変化することが予想される。

ものを図 4-2 に示す。原子容が Cu より 3.7%程度増加すると磁気モーメントは 2.7μ_Bまで増加し、逆に 1.8%程度の原子容の減少で強磁性が消失した。全体的には、ΔV=0 近傍でのデータにばらつきが大きいことが分かる。ΔV=0 の磁化の比較的小さい試料について室温でのメスバウアー効果の実験を行った結果、図 4-3 に示されるように、内部磁場が 320kOe と 0kOe の 2 相が共存していることが報告された [11]。この 2 状態共存の理由に対し、基板の平坦性が影響していることが RHEED 観察から指摘されている [12]。すなわち、基板表面が平坦である時、その上に成長するγ-Fe は原子再配列を起こしやすく磁化が小さい。一方、基板が原子レベルで荒い場合にには原子再配列を起こしにくく比較的大きな磁化を示すことが分かった。図 4-4 にこれらをまとめた図を示す。横軸の RHEED 像のストリークの長さ方向の半値幅は基板の平坦性を示す尺度であり、この長さが長いほど基板が平坦であることを意味する。

本章では、MBE 法により作製された Fe/Cu 多層構造に対する EXAFS 解析の結果を示し、Fe 周辺局所構造の変化を明らかにする。まず最初に、格子定数の違いと局所構造、磁気特性の関係について議論し、次に、基板の平坦性、Fe 層膜厚に着目して議論を行う。また、磁化測定の結果を照らし合わせることにより、Fe 周辺局所構造と磁気特性との関係について議論する。なお、本章ではγ-Fe の異方性は議論せず、Fe は fcc 構造のみを形成しているとして解析を行う。

4.2 Fe/Cu 多層構造中の Fe 周辺局所構造 —格子定数依存性—

4.2.1 試料の準備

本節で対象とした Fe/Cu 多層構造試料は、名古屋大学工学研究科材料機能工学専攻材料物性機能学講座において MBE 法により作製された [13,14]。試料構造の概略を図 4-5 に示す。基板はすべて Cu(100)を使用し、各試料ではバッファ層の組成が異なる。つまり、Au を添加した Cu 層(試料#A)、 Cu のみの層(#B)、 Ni を添加した Cu 層(#C)をそれぞれバッファ層として 400Å成長した。Au の添加された層は、臨界膜厚を超えて十分に緩和し、Cu よりも格子定数の長い基板として働く。逆に、Ni の添加された層は、Cu よりも格子定数の短い基板として働く。これにより、各バッファ層はその上に成長される Fe/Cu 層の格子定数を制

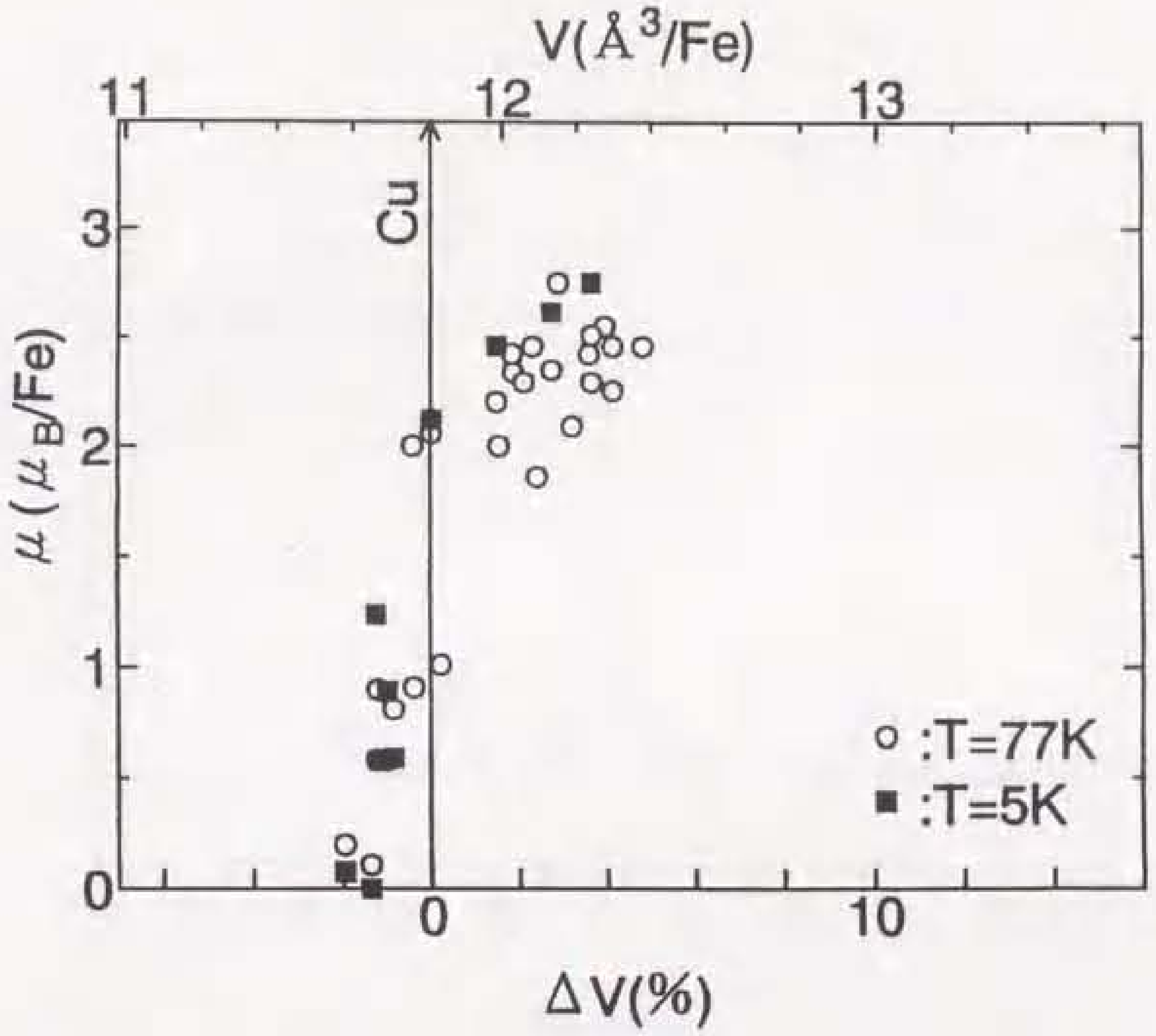


図 4-2：γ-Fe の平均磁気モーメントの体積依存性 [10]。

横軸のΔV は純 Cu の原子容からの変化率、縦軸はγ-Fe 中の Fe 原子 1 個当たりの平均磁気モーメントを示す。γ-Fe の平均磁気モーメントはかなりきれいな曲線上にのり、γ-Fe の強磁性が原子容によって大きく変化することが分かる。しかしながら、全体的にデータのばらつきが見られる。特に、ΔV=0 近傍でのデータのばらつきが大きい。

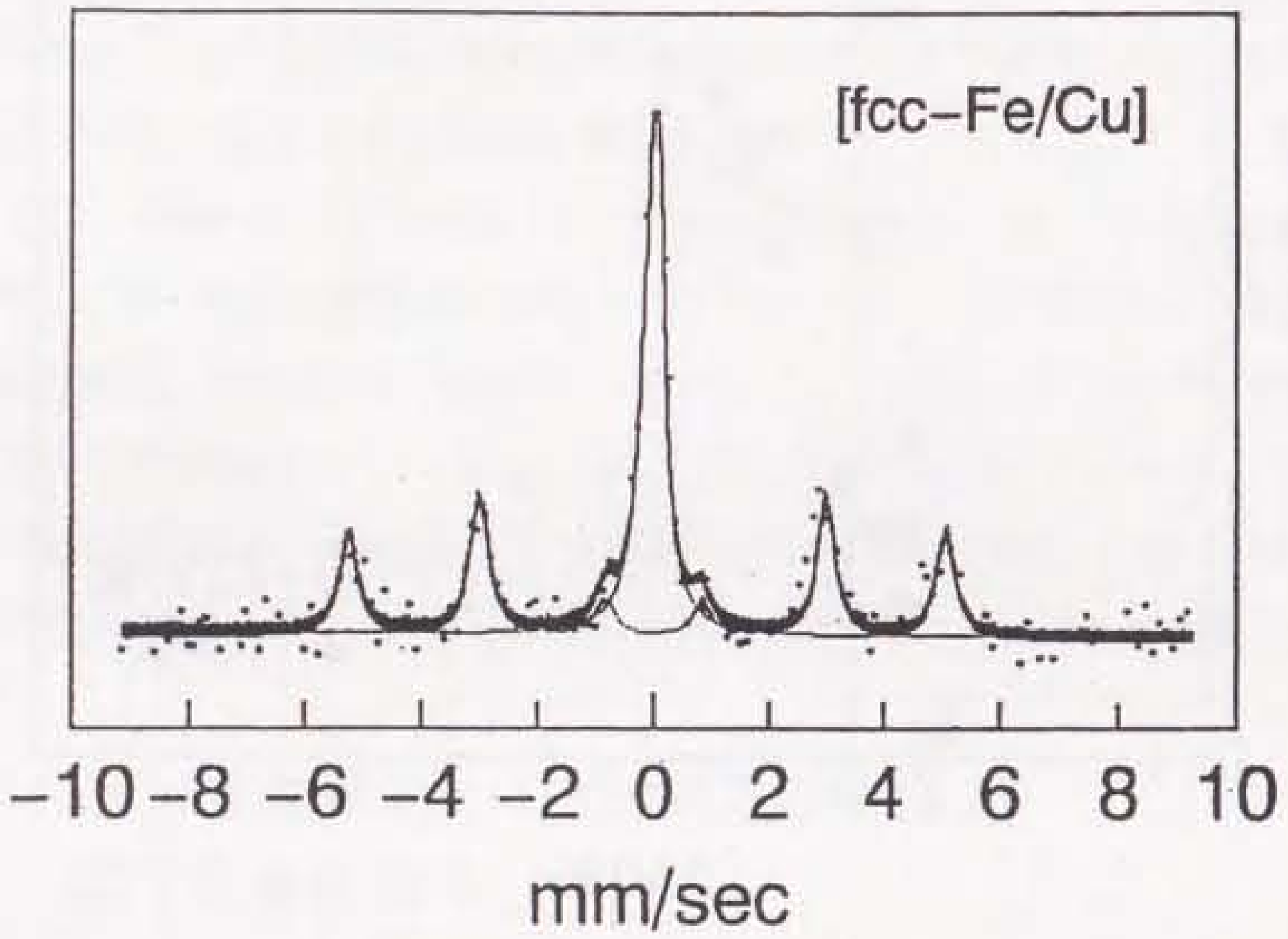


図 4-3：[γ-Fe/Cu]多層構造試料のメスバウアースペクトル [11]。
メスバウアー測定は、図 4-2 において$\Delta V=0$ の比較的磁化の小さい試料に対して行われた。内部磁場が 0kOe(図中央の主ピーク)と 320kOe(主ピークの両側に現れているピーク)の 2 相が共存していることが分かる。

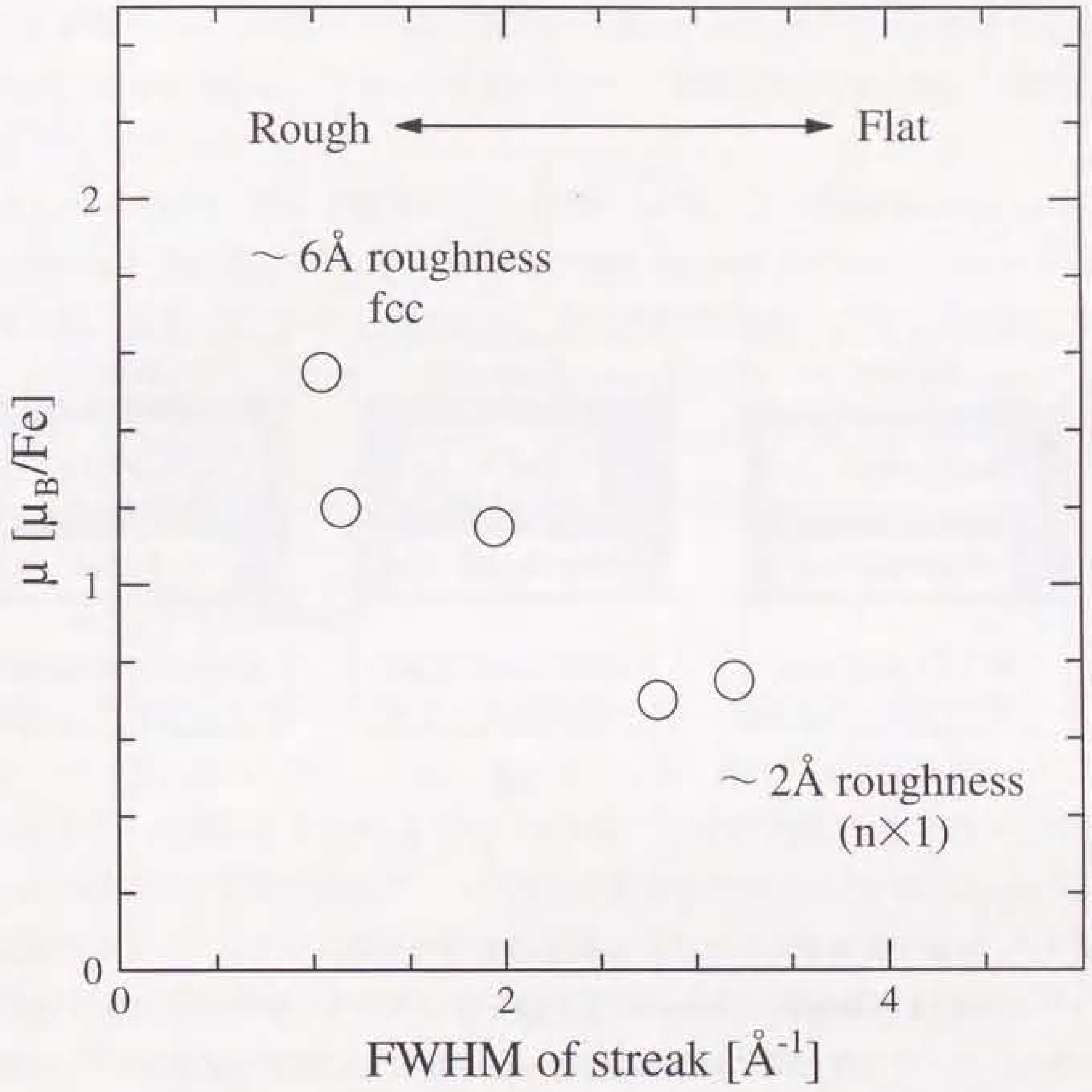
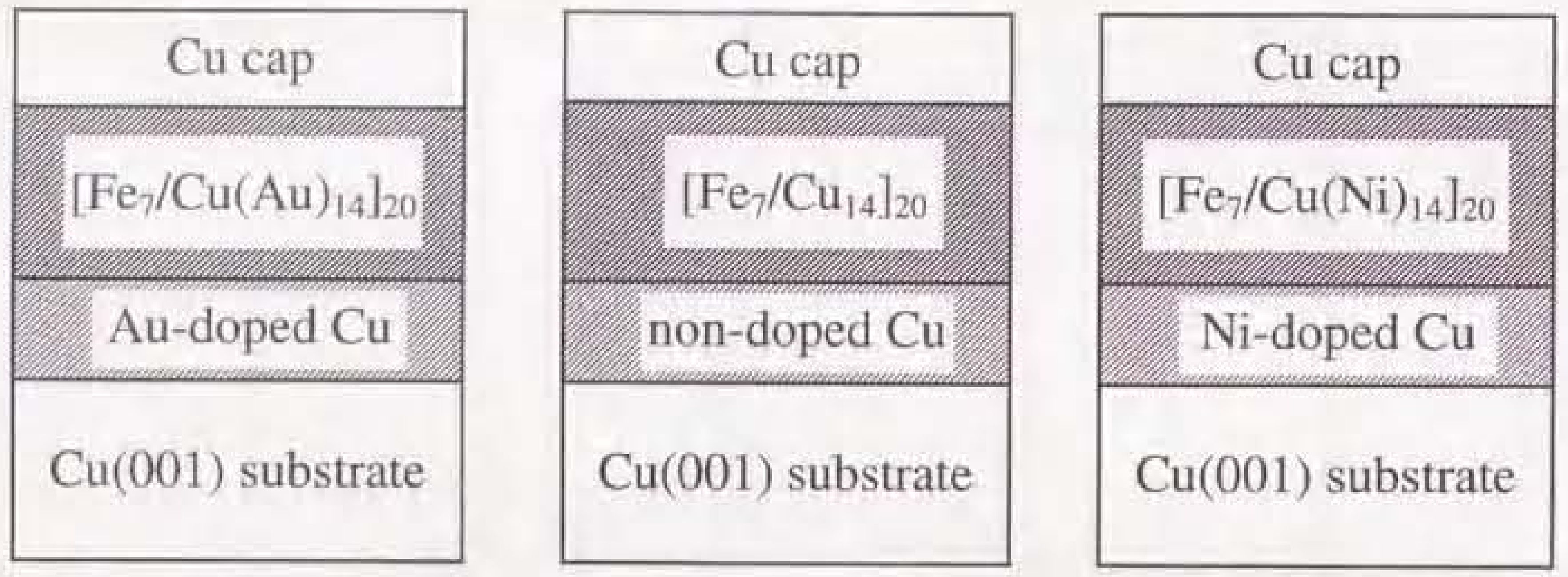


図 4-4：[γ-Fe/Cu]多層構造中の γ-Fe の磁気モーメントと基板上面平坦性の関係 [12]。
横軸は RHEED 像のストリーク長さ方向の半値幅、縦軸はγ-Fe 中の Fe 原子 1 個当たりの平均磁気モーメントを示す。半値幅が長いほど基板が平坦であることを意味する。



(a) (b) (c)

図 4-5：本節で対象とした Fe/Cu 多層構造試料の構造。
Fe/Cu 多層構造は異なる格子定数を持つバッファ層上に、7ML の Fe 層とバッファ層と同じ組成の Cu 層 14ML が交互に成長された。
(a) Cu のバッファ層に Au を添加(#A)、(b) Cu のみのバッファ層(#B)、(c) Cu のバッファ層に Ni を添加(#C)。

御する役割をする。Au の添加された層はおよそ+1%、Ni の添加された層はおよそ-1%格子定数が変化している。これらの層の上に、7ML(monolayer)の Fe 層と、バッファ層と同じ組成の Cu 層 14ML が交互に積層した構造を作製した。Fe 層と Cu 層の繰り返し周期数は、Au 添加試料が 10 周期、Ni 添加及び無添加試料が 20 周期である。最後に成長層の保護と酸化防止のためのキャップ層として 400Åの Cu を成長した。すべての試料について、成長温度は 60～90℃、成長速度は 1.2～2.2Å/min とした。

これらの試料に対して磁気特性を評価するために VSM(vibrating sample magnetometer)測定および SQUID(superconducting quantum interference device)測定を行った。本来、Ni を添加した試料は、原子間距離が縮むことから非磁性を示し、逆に Au を添加した試料は、原子間距離が伸びることから強磁性を示すことを予想して作製された。しかしながら、全試料で Fe 原子 1 個当たりの平均磁気モーメントに大きな差はなく、その値は約 1.0μ_B/Fe であった。

4.2.2 EXAFS 解析

図 4-5 に示される条件で作製された試料#A～#C の規格化 EXAFS を図 4-6 に示す。すべての試料に対し、ほとんどノイズのない良好な測定結果が得られている。図 4-6 の規格化 EXAFS をフーリエ変換した結果の動径分布を図 4-7 に示す。2.2Å付近に現れている主ピークが第 1 近接原子を示す。 Cu 層に Au を添加した試料の主ピークは他の試料に比べて低く、ブロードになっている。

本節では、FEFF6.01 を利用して計算した fcc-Fe の EXAFS を標準試料の EXAFS の代用として用いた[15]。これは、普通に存在する bcc-Fe では第一近接と第二近接を分離することができず、標準試料として使えないためである。

4.1 節で述べたように、 Weiss や Moruzzi らの理論計算、そしてメスバウアー効果の実験結果などから、fcc-Fe には原子間距離の長い高スピン状態と原子間距離の短い低スピン状態の 2 状態が存在すると考えられる[8,9,11]。このため、EXAFS 解析に際しては、Fe 原子間の結合距離が 2 種類あると仮定した 2-shell のフィッティングを行った。1-shell でのフィッティングも試みたが、ベストフィッティングの状態でも、「フィッティングの良さ」の評価に使用される R 因子の値が 2-shell を仮定した場合の 2 倍以上となり、良好なフィッティングを行うことはできなかった。しかしながら、2shell を仮定したフィッティングを行う

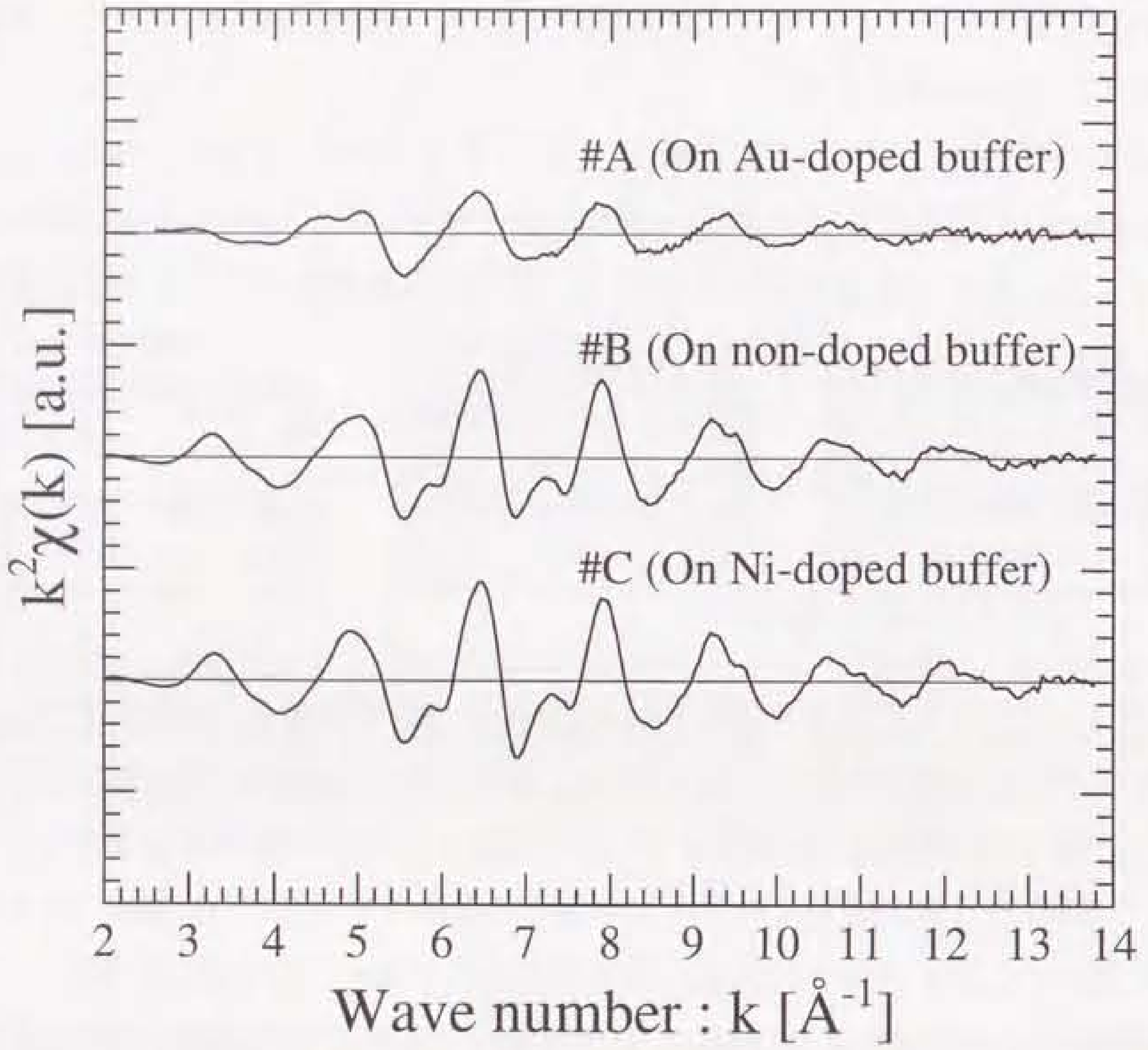


図 4-6：Fe/Cu 多層構造試料の規格化 EXAFS($k^2\chi(k)$)。

#B(Cu バッファ層に何も添加しない試料)と#C(Cu バッファ層に Ni を添加した試料)のスペクトル形状は良く似ている。#A(Cu バッファ層に Au を添加した試料)のスペクトルの周期は他の試料に比べて小さい。

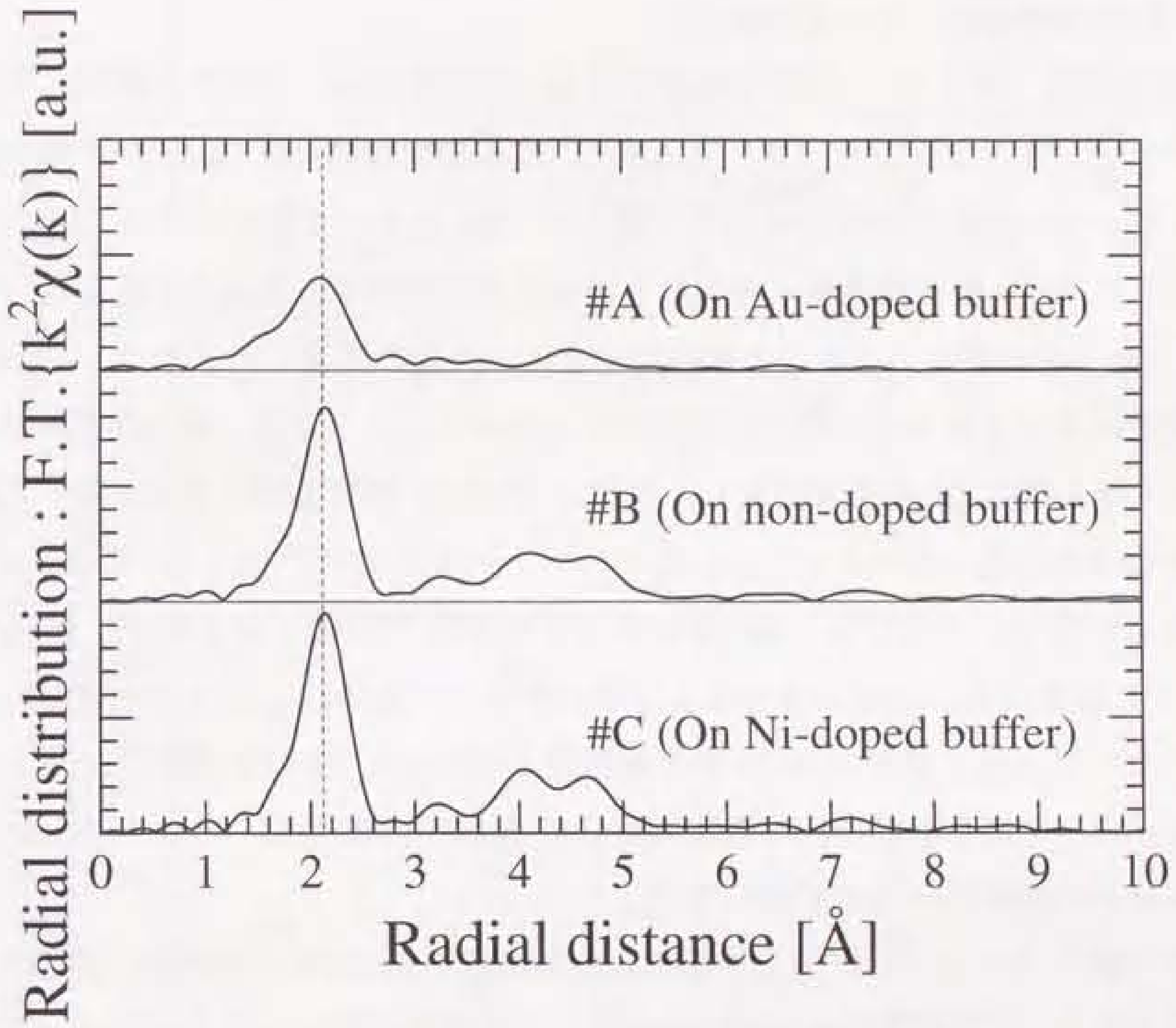


図 4-7：Fe/Cu 多層構造試料の動径分布。

フーリエ変換範囲は k=3.0～13.2Å^{-1}とした。すべての試料に対し、第 1 近接及び第 2 近接以遠の原子を示すピークが現れている。図中の破線は第 1 近接原子を示す主ピークの位置を示す。#B(Cu バッファ層に何も添加しない試料)と#C(Cu バッファ層に Ni を添加した試料)のピーク形状は良く似ている。#A(Cu バッファ層に Au を添加した試料)のピーク高さは他の試料に比べて低い。

場合、フィッティングの対象となるパラメーターの数が増えるため、フィッティングが収束しづらくなる。そこで、本研究では、すべてのパラメーターを同時にフィッティングの対象とはせず、異なる結合距離を持つ相の体積比とΔE_0(測定上得られる吸収端近傍での立ち上がりのどの位置を真の吸収端と見なすかを変化させるパラメーター)を固定し、それぞれを少しずつ変化させながら、R因子が最小となる位置を探した。

本節では、異なるFe-Fe原子間距離を持つ2種類の相が共存すると仮定してカーブフィッティングを行った。図4-8に、原子間距離の長いphase-Lと原子間距離の短いphase-Sの体積比を1:1に固定し、ΔE_0を少しずつ変化させたときの2つの相のFe-Fe原子間距離、およびR因子の変化を示す。図4-8を見ると、あるΔE_0でR因子が最小となることが確認できる。今回の測定データでは、この値は体積比を変化させてもほとんど変化が見られなかった。次に、図4-8でR因子が最小となる時のΔE_0の値で固定し、体積比を変化させた場合のFe-Fe原子間距離とR因子の変化を図4-9に示す。図中のN_L、N_Sはそれぞれphase-Lとphase-Sの体積比を表す。ここでも、ΔE_0を変化させた時ほど明確ではないが、体積比が1:1でR因子が最小となっていることが分かる。本節では、このようにして求めた最小のR因子を与えるFe-Fe原子間距離と体積比をEXAFS解析の結果として採用した。ただし、体積比の変化に対してR因子の変化が小さいため、得られた体積比の信頼性はさほど高くない。

カーブフィッティングにより得られた各試料のFe-Fe原子間距離、体積比、R因子を表4-1に示す。カーブフィッティングの様子を図4-10に示す。表4-2に示される結果から、いずれの試料に対しても、phase-Lとphase-Sの2種類が混在していることを確認できる。しかしながら、各試料間で磁気モーメントに違いが見られなかったのと同様、原子間距離および体積比に有為な差は見られなかった。phase-LのFe-Fe原子間距離は純CuのCu-Cu原子間距離2.556Åとほぼ同じ値である。

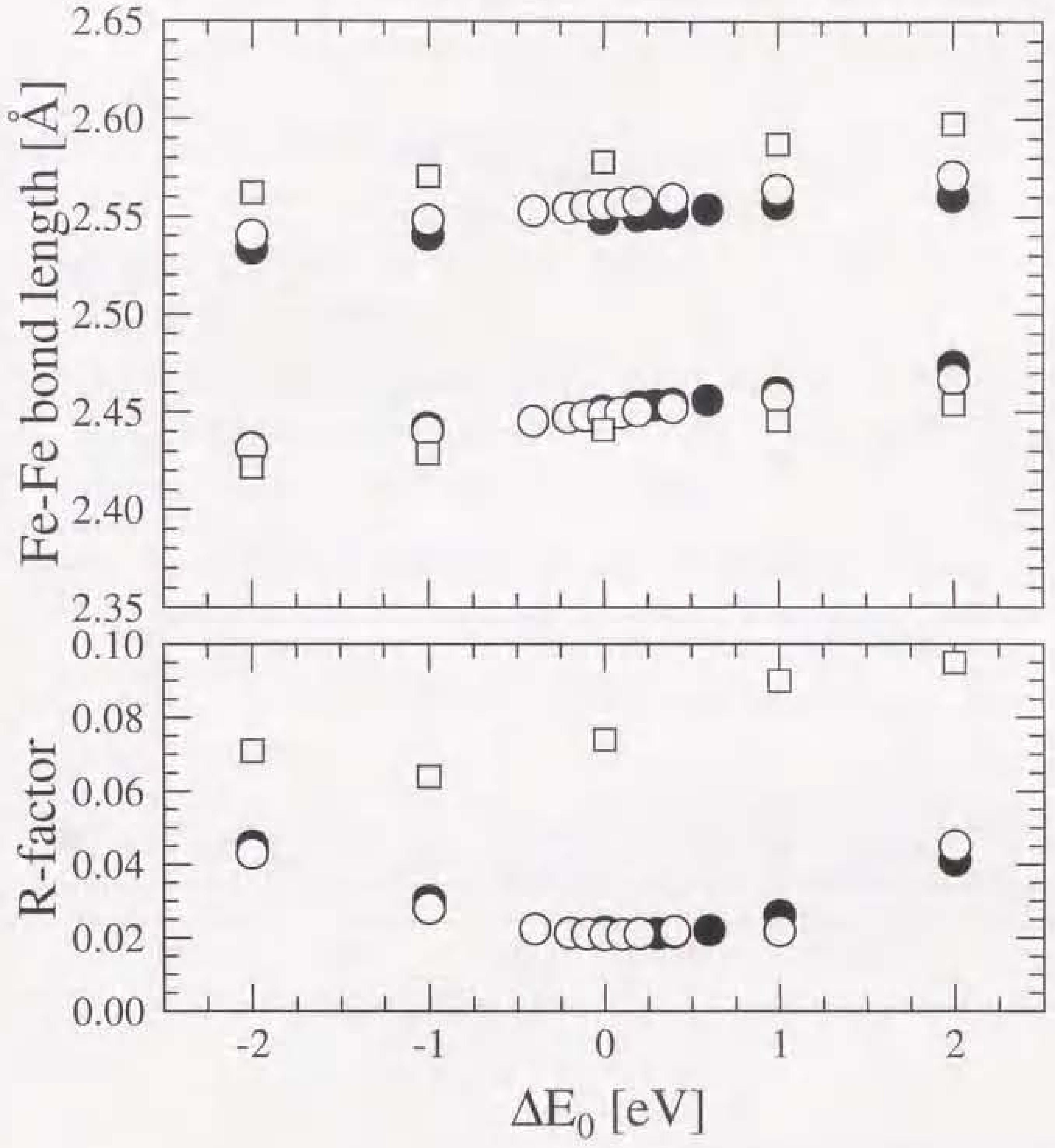


図4-8：ΔE_0の変化に対するFe原子間距離とR因子の変化。
Fe-Fe原子間距離の長い相phase-Lと短い相phase-Sの体積比は1:1に固定した。○、●、□はそれぞれCuバッファ層にNiを添加した試料(#A)、何も添加しない試料(#B)、Auを添加した試料(#C)を示す。R因子はあるΔE_0において最小となる。

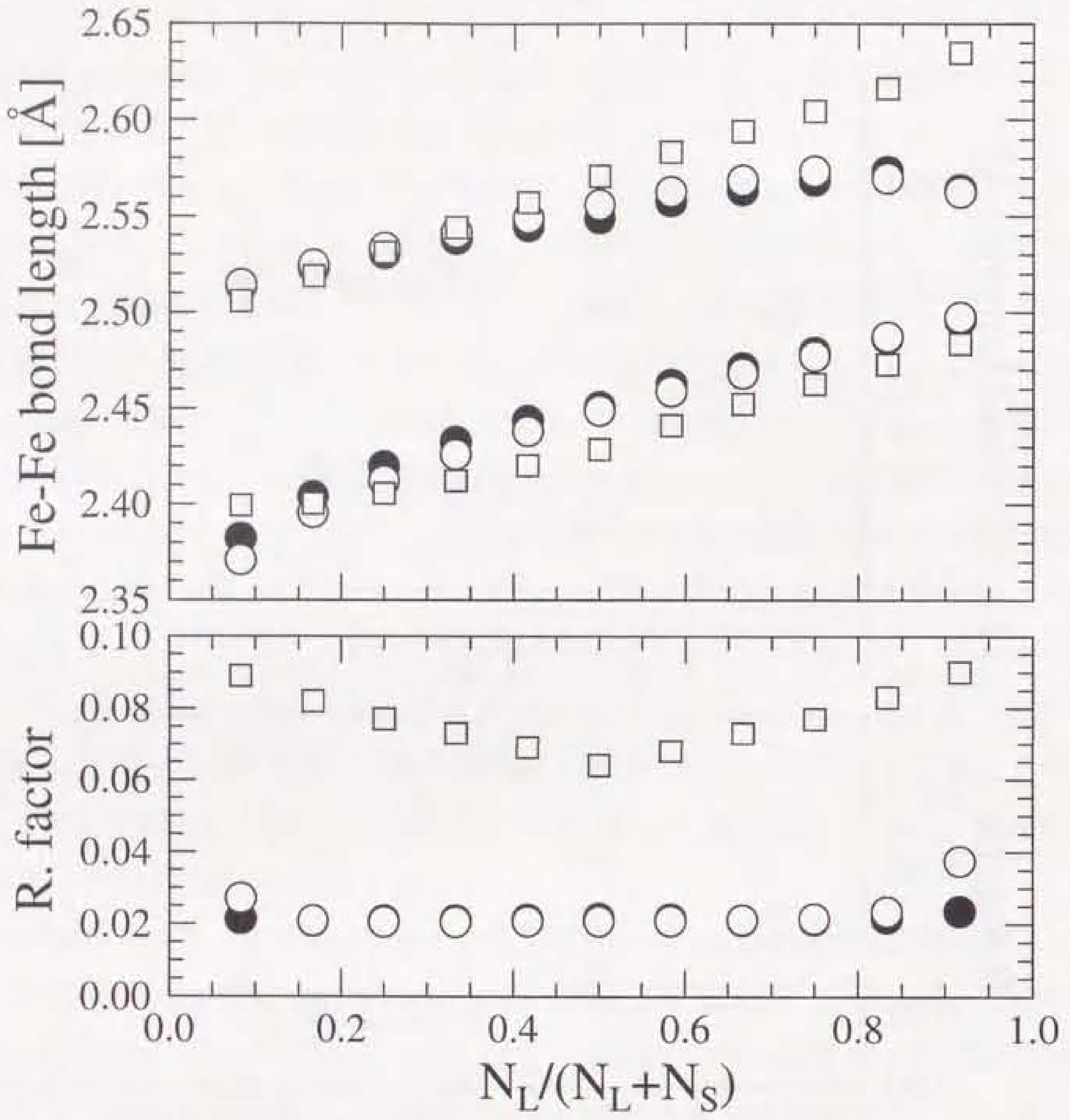


図 4-9：体積比の変化に対する Fe 原子間距離と R 因子の変化。

ΔE_0 は図 4-8 において R 因子が最小となった値で固定した。N_L と N_S は、それぞれ Fe-Fe 原子間距離の長い相 phase-L と短い相 phase-S の体積を示す。○、●、□は、それぞれ Cu バッファ層に Ni を添加した試料(#A)、何も添加しない試料(#B)、Au を添加した試料(#C)を示す。R 因子は $N_L : N_S = 1:1$ で最小となる。

表 4-1：Fe/Cu 多層構造試料の Fe K 吸収端の解析結果。

規格化 EXAFS の Fourier 変換範囲：k=3.0～13.2Å^{-1}

逆 Fourier 変換範囲：R=1.48～2.58Å、窓関数 R=1.52～2.54Å

fitting 範囲：k=3.8～11.8Å^{-1}

$r_{Fe\text{-}Fe}$ は Fe-Fe 原子間距離、N_L と N_S はそれぞれ Fe-Fe 原子間距離の長い相 phase-L と短い相 phase-S の体積を示す。

解析誤差：$\Delta r_{Fe\text{-}Fe} = \pm 0.01$Å、 ΔN_L、$\Delta N_S = \pm 50\%$程度。

試料	バッファ層	Fe-Fe 原子間距離 $r_{Fe\text{-}Fe}$ [Å]		体積比 $N_L : N_S$	R.factor
		phase-L	phase-S		
#A	Au-doped	2.57	2.43	6:6	0.064
#B	non-doped	2.56	2.45	6:6	0.021
#C	Ni-doped	2.55	2.45	6:6	0.022

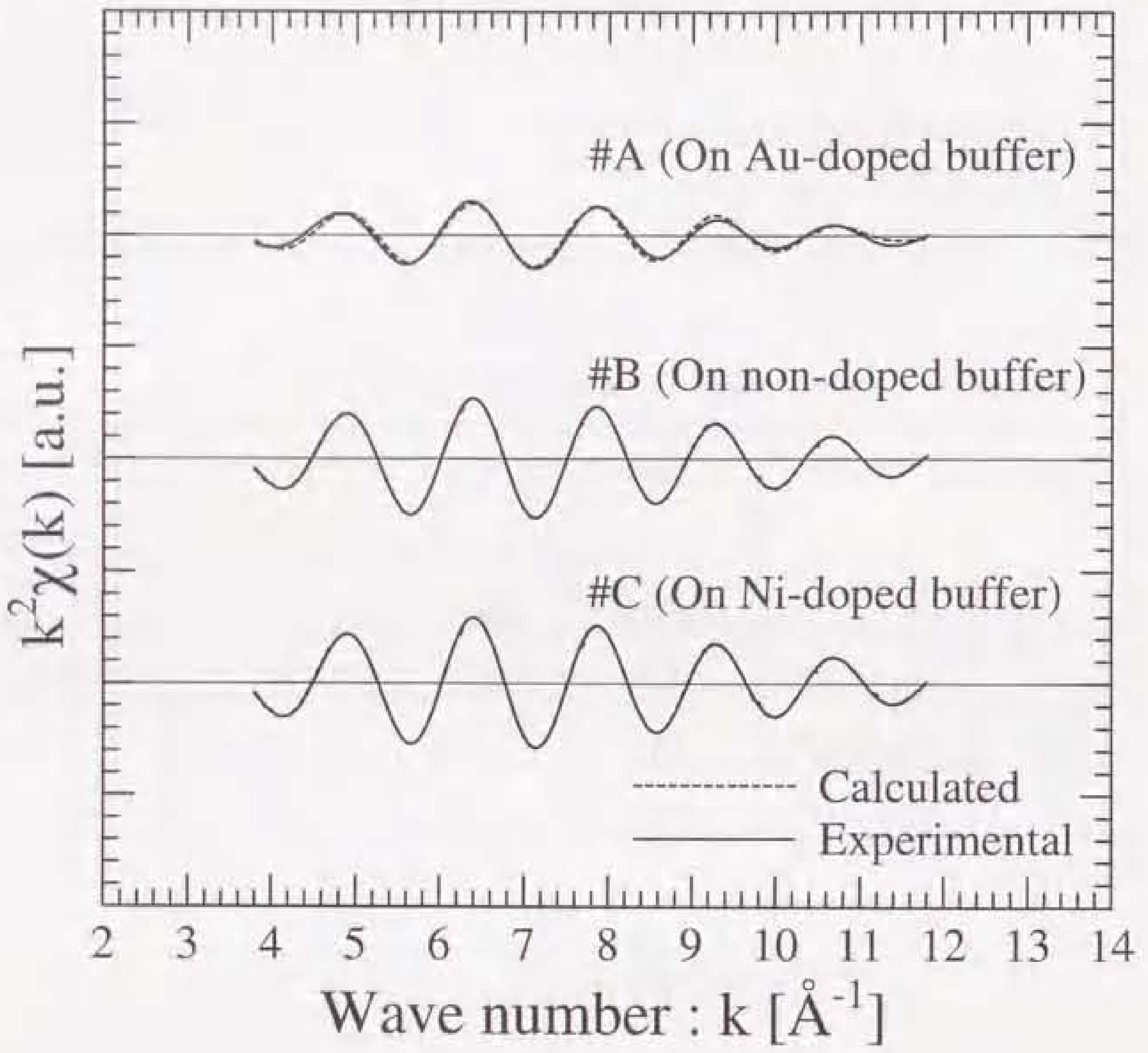


図 4-10：カーブフィッティングの様子。
図中の実線は実験値、破線は計算値を示す

4.3 Fe/Cu 多層構造中の Fe 周辺局所構造 ―基板表面荒さ依存性―

4.3.1 試料の準備

本節で対象とした Fe/Cu 多層構造試料は、図 4-11(a)に示すように、Cu(001)基板上に Fe 層と Cu 層を交互に成長させ、最終 Fe 層の上に酸化防止のために 500Å の Cu 層を成長させた。試料の作製条件を表 4-2 に示す。本節では、異なった基板表面荒さを得るために、成長前の Cu 基板に対し、rf-スパッタリング(RFS)法またはイオンビームスパッタリング(IBS)法を用いてミリングを行った [13,14]。特に、試料#J については、図 4-11(b)のように一枚の基板上に 2mm 間隔で RFS および IBS 処理を施した。

基板表面処理法の違いによる基板表面荒さの違いを確認するために STM(scanning tunneling microscopy)観察を行った。基板表面荒さは、式(4-1)で表される標準偏差σを用いて評価した。

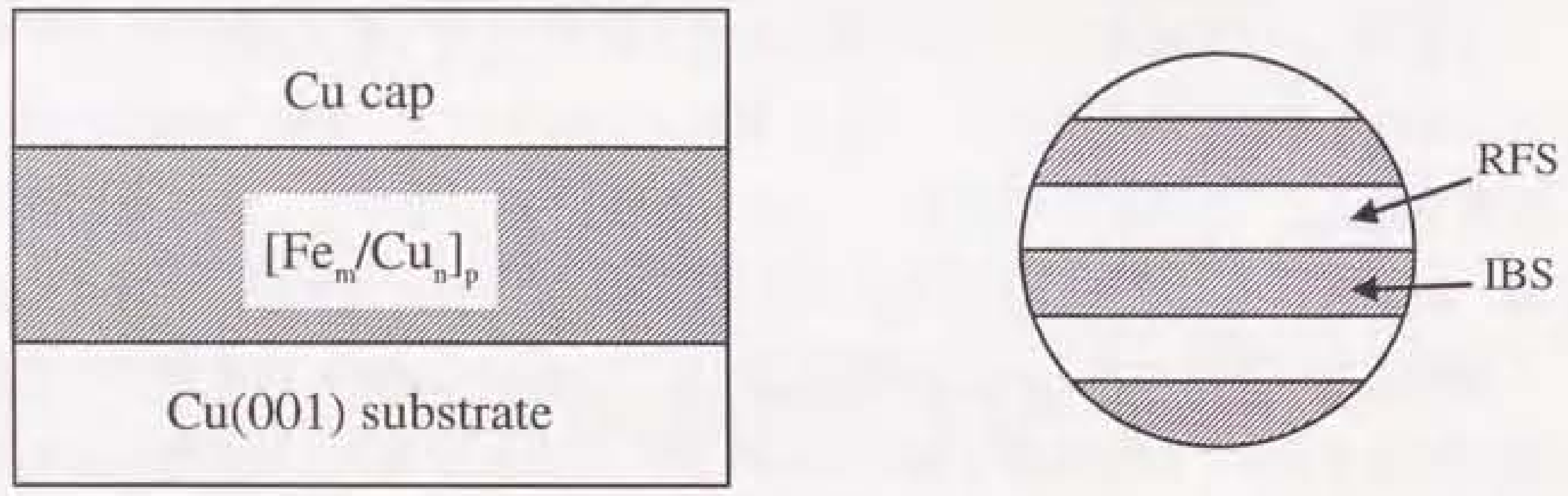
$$\sigma = \sqrt{\frac{n\sum_{i=1}^{n} y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} y_i\right)^2}{n(n-1)}} \qquad (4\text{-}1)$$

ここで、n は像を構成している画素の数であり、y_i は i 番目の画素に対応する点における基板表面垂直方向への変位を示す。図 4-12 に、RFS 処理または IBS 処理を施した Cu(001)基板に対する STM 測定の結果を示す。両者を比較すると、RFS でミリングを行った場合の方が、IBS でミリングを行った場合に比べて基板表面は平坦であることが観察される。100nm×100nm の範囲での標準偏差で評価すると、RFS 処理を施した試料では 0.26nm であり、IBS 処理を施した試料では 0.84nm であった。つまり、スパッタリングを施した基板の方が、表面が平坦であるということが確認された。以後、本論文中では RFS 処理を施した試料を Flat な試料、 IBS 処理を施した試料を Rough な試料と呼ぶ。

本節では、基板表面の平坦性に加え、Fe 層の膜厚の違いにも着目する。基板表面荒さの違いにより Fe 原子が Cu 原子と接する割合が変化すると考えられる。つまり、基板表面が荒い場合 Cu と接する Fe 原子の割合が大きくなり、平坦な場合 Cu 原子と接する Fe 原子の割合は小さくなる。また、Fe 層膜厚の違いについても同様で、Fe 層膜厚が薄くなるにつれて Cu 原子と接する Fe 原子の割

表 4-2： 本節で対象とした Fe/Cu 多層構造試料の作製条件。
成長前の基板表面に rf-スパッタリング(RFS)、または、イオンビームスパッタリング(IBS)を施した。

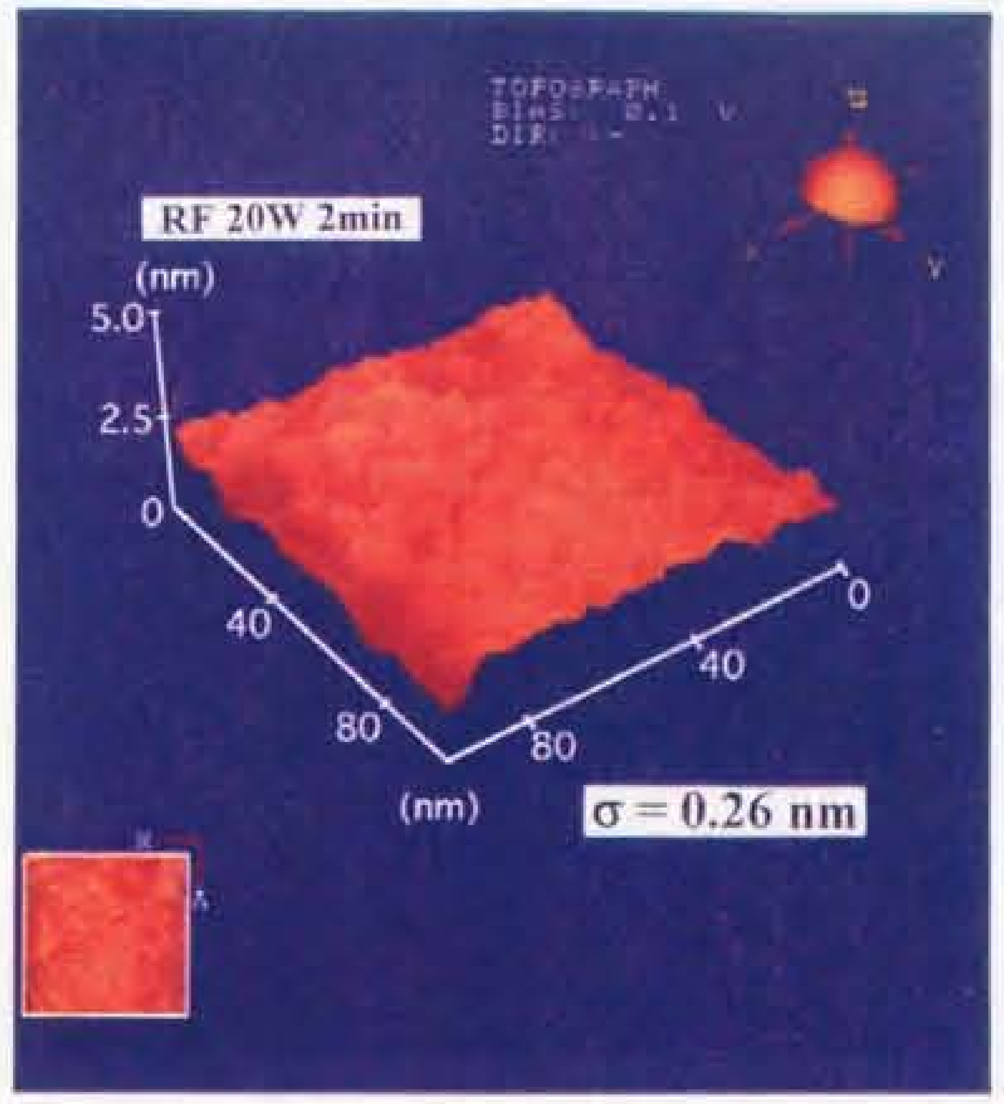
試料	スパッタリング方法	膜厚		周期数
		Fe m [ML]	Cu n [ML]	p
#D	RFS	3	12	20
#E		5	12	20
#F		5.5	10	20
#G	IBS	3	12	20
#H		5	12	20
#I		5.5	10	20
#J	RFS and IBS	3	12	10



(a) (b)

図 4-11： 本節で対象とした Fe/Cu 多層構造試料の構造。
(a) 表 4-3 の条件で作製された Fe/Cu 多層構造試料の構造の断面図。Cu 基板上に Fe 層と Cu 層と交互に成長させた。
(b) 試料#J の基板表面の概略図。一枚の基板上に 2mm 間隔で RFS および IBS 処理を施した。

(a)



(b)

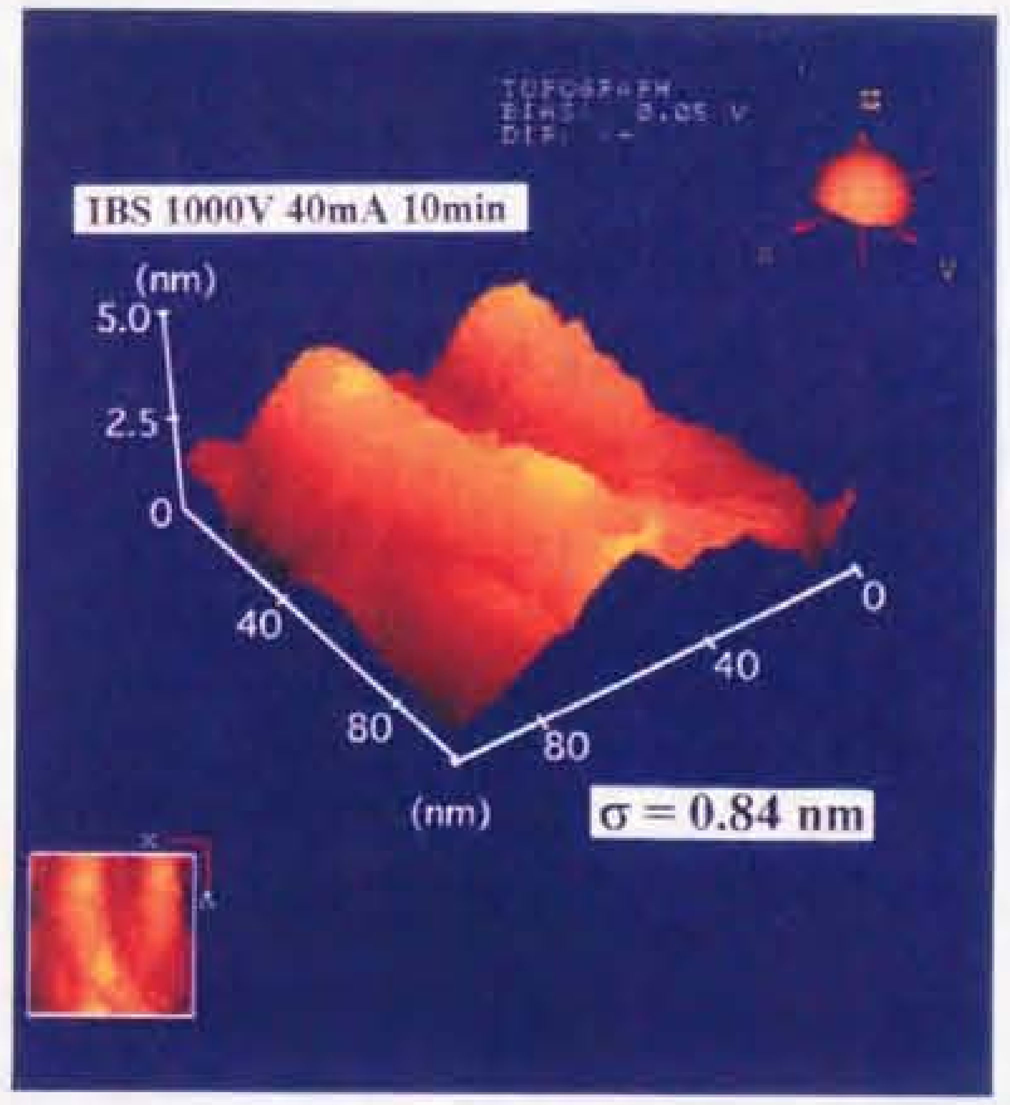


図 4-12： スパッタリング方法の違いによる表面平坦性の違い(STM 像)。
上図(a)は rf-スパッタリング(RFS)を施した試料、下図(b)はイオンビームスパッタリング(IBS)を施した試料である。観察した範囲は 100×100nm である。

合は増加する。したがって、Fe 層の厚さ変化は Fe 原子と Cu 原子の接する割合の変化に対応する。

表 4-2 に示される条件で作製された Fe/Cu 多層構造試料中の fcc-Fe の磁化の値を調べるために、VSM 測定を行った。#J については、図 4-11(b)のように同一基板上に基板表面荒さの異なる層が成長されているため、基板表面荒さに着目した磁化測定は行うことができなかった。VSM 測定により得られた試料#D～#I の fcc-Fe の磁化の値を表 4-3 に示す。すべての試料が強磁性を示した。基板表面荒さについて比較すると、Rough な試料の方が磁化の値が大きいことが分かる。また、Fe 層膜厚について比較した場合、磁化の値は Fe 層膜厚 3ML の試料が最も大きい。

4.3.2 EXAFS 解析

表 4-2 に作製条件を示した試料#D～#J に対する規格化 EXAFS を図 4-13 に示す。すべての試料に対して、ノイズの少ない、良好なデータが得られた。各試料間で規格化 EXAFS を比較しても、スペクトル形状には大きな違いが見られない。図 4-13 の規格化 EXAFS をフーリエ変換した後に得られる動径分布を図 4-14 に示す。動径分布では、試料構造の違いに対し主ピークの位置及び高さに違いが見られる。このことから、各試料の Fe 層の構造には何らかの変化が生じていると推測される。

カーブフィッティングにより得られた Fe/Cu 多層構造試料中の Fe の局所構造を表すパラメーターを表 4-4 に示す。カーブフィッティングの様子を図 4-15 に示す。カーブフィッティングは、4.2.2 節で述べたのと同様に、ΔE_0 または体積比を固定して行った。表 4-4 から、すべての試料に対して Fe-Fe 原子間距離の異なる phase-L と phase-S の存在することが確認された。Fe 層の膜厚に対して比較すると、Fe 層膜厚 3ML の試料(#D、#G)では phase-L、phase-S の共に Fe-Fe 原子間距離が他の試料に比べて長くなっていることが分かる。#D と#G において、phase-L の Fe-Fe 原子間距離は純 Cu の Cu-Cu 原子間距離 2.556Åよりも 0.05～0.06Åほど長い。Fe 層膜厚 5.5ML で rough な試料(#I)では、phase-L の Fe-Fe 原子間距離が Cu-Cu 原子間距離よりも 0.02Åほど長い。他の試料の phase-L の Fe-Fe 原子間距離は Cu-Cu 原子間距離とほぼ同じである。また、Fe 層膜厚 5.5ML の試

表 4-3： 表 4-2 の条件で作製された試料に対する磁化測定の結果。
各試料の磁化の値は VSM 測定により得られた値である。VSM 測定は 77K で行った。

(a) rf-スパッタリング(RFS)

試料	膜厚		Magnetization [emu/g]
	Fe m [ML]	Cu n [ML]	
#D	3	12	150
#E	5	12	35
#F	5.5	10	23

(b)イオンビームスパッタリング(IBS)

試料	膜厚		Magnetization [emu/g]
	Fe m [ML]	Cu n [ML]	
#G	3	12	135
#H	5	12	39
#I	5.5	10	104

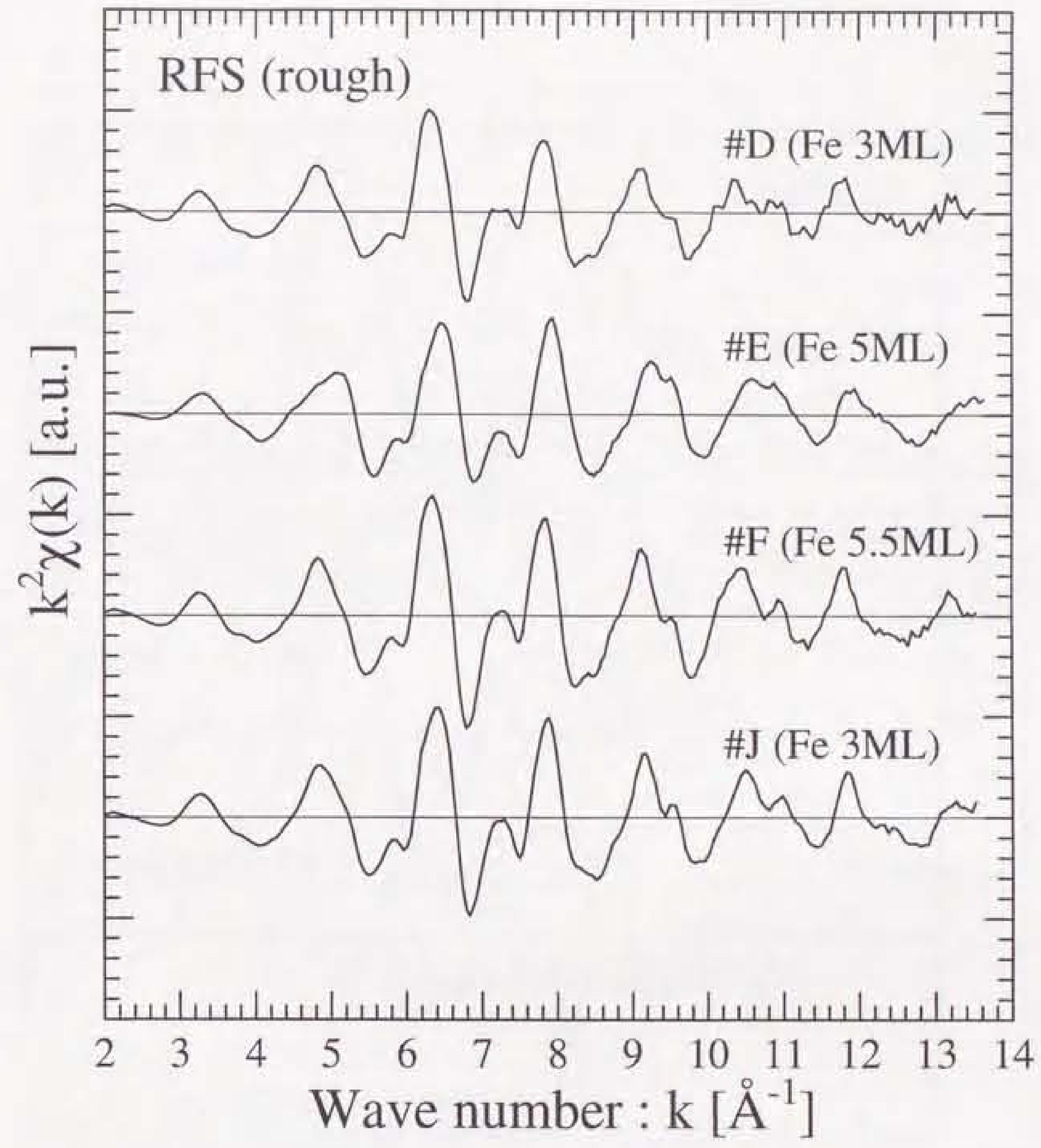


図 4-13-1： Fe/Cu 多層構造試料の規格化 EXAFS($k^2\chi(k)$)。
成長前の基板表面に rf-スパッタリングを施した試料。試料構造の違いに対し、スペクトル形状には大きな変化が見られない。

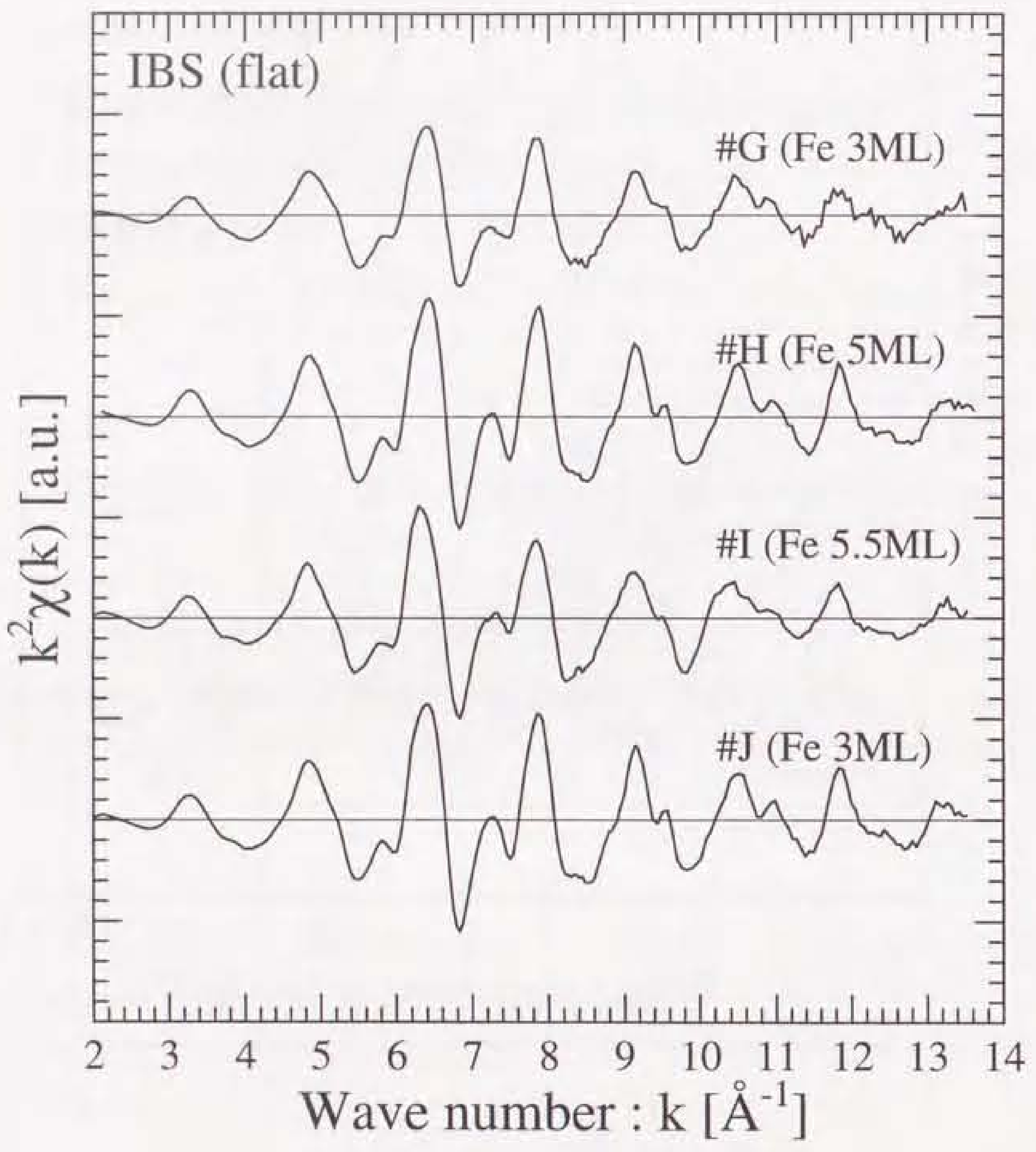


図 4-13-2： Fe/Cu 多層構造試料の規格化 EXAFS($k^2\chi(k)$)。

成長前の基板表面にイオンビームスパッタリングを施した試料。試料構造の違いに対し、スペクトル形状には大きな変化が見られない。

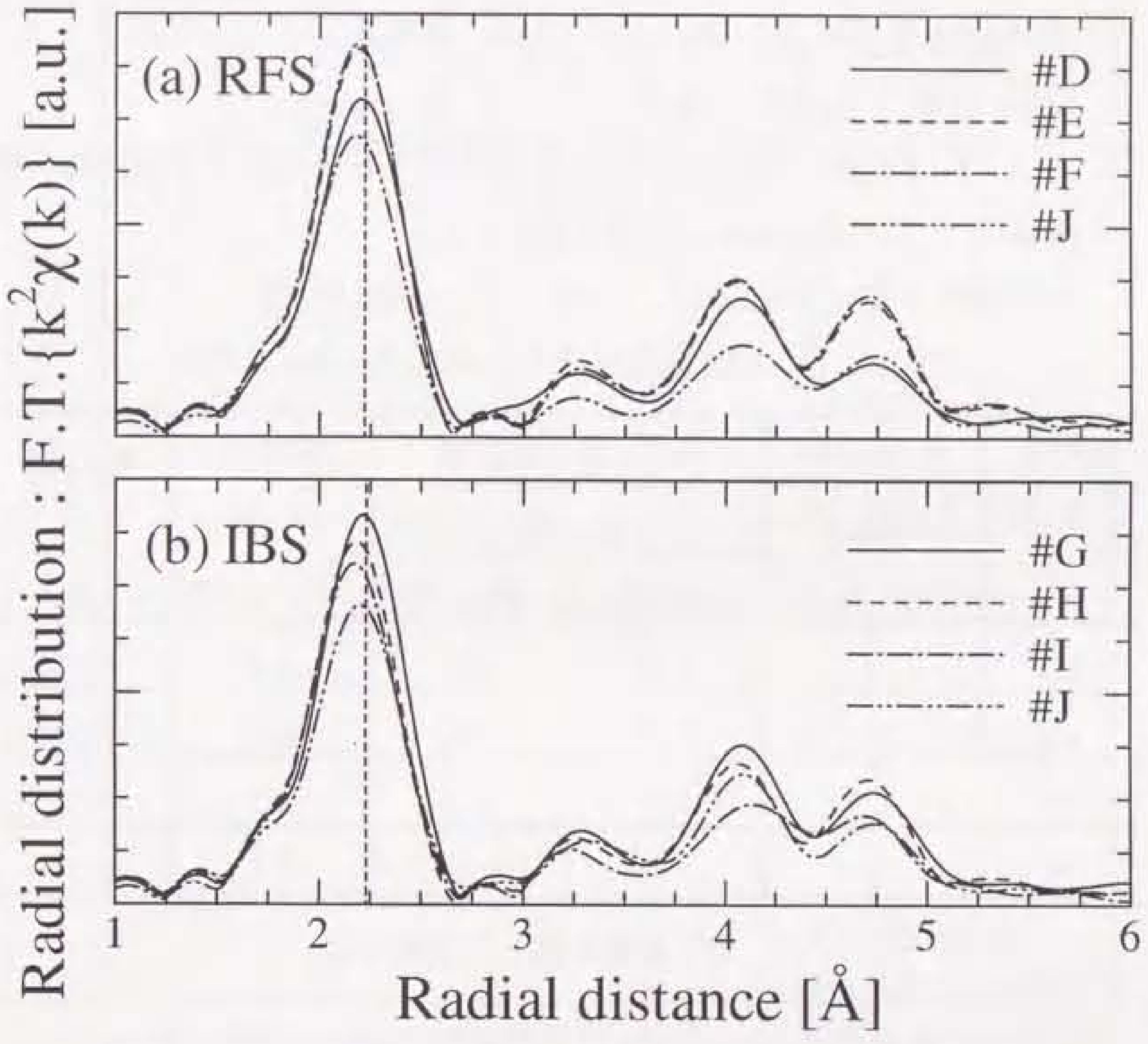


図 4-14： Fe/Cu 多層構造試料の動径分布。

上段(a)は成長前の基板表面に rf-スパッタリング(RFS)を施した試料、下段(b)はイオンビームスパッタリング(IBS)を施した試料である。フーリエ変換範囲は k=2.7～13.2$Å^{-1}$とした。すべての試料に対し、第 1 近接及び第 2 近接以遠の原子を示すピークが現れている。試料構造の違いに対し、主ピークの位置及び高さに違いが見られる。

表 4-4： Fe/Cu 多層構造試料の Fe K 吸収端の解析結果。

規格化 EXAFS の Fourier 変換範囲： k=2.7～13.2Å^{-1}

逆 Fourier 変換範囲： R=1.48～2.70Å、窓関数 R=1.52～2.66Å

fitting 範囲： k=2.95～12.4Å^{-1}

$r_{Fe\text{-}Fe}$ は Fe-Fe 原子間距離、N_L と N_S はそれぞれ Fe-Fe 原子間距離の長い相 phase-L と短い相 phase-S の体積を示す。

解析誤差： $\Delta r_{Fe\text{-}Fe}$ =±0.01Å、 ΔN_L、ΔN_S =±50%程度。

(a) RFS 処理を施した試料(Rough)

試料	Fe 層膜厚 [ML]	Fe-Fe 原子間距離 $r_{Fe\text{-}P}$ [Å]		体積比 $N_L : N_S$	R.factor
		phase-L	phase-S		
#D	3	2.62	2.51	6:6	0.036
#E	5	2.56	2.44	10:2	0.032
#F	5.5	2.58	2.47	5:7	0.045
#J	3	2.61	2.50	7:5	0.041

(b) IBS 処理を施した試料(Flat)

試料	Fe 層膜厚 [ML]	Fe-Fe 原子間距離 $r_{Fe\text{-}P}$ [Å]		体積比 $N_L : N_S$	R.factor
		phase-L	phase-S		
#G	3	2.61	2.50	7:5	0.036
#H	5	2.56	2.44	10:2	0.032
#I	5.5	2.56	2.45	10:2	0.035
#J	3	2.60	2.49	5:7	0.042

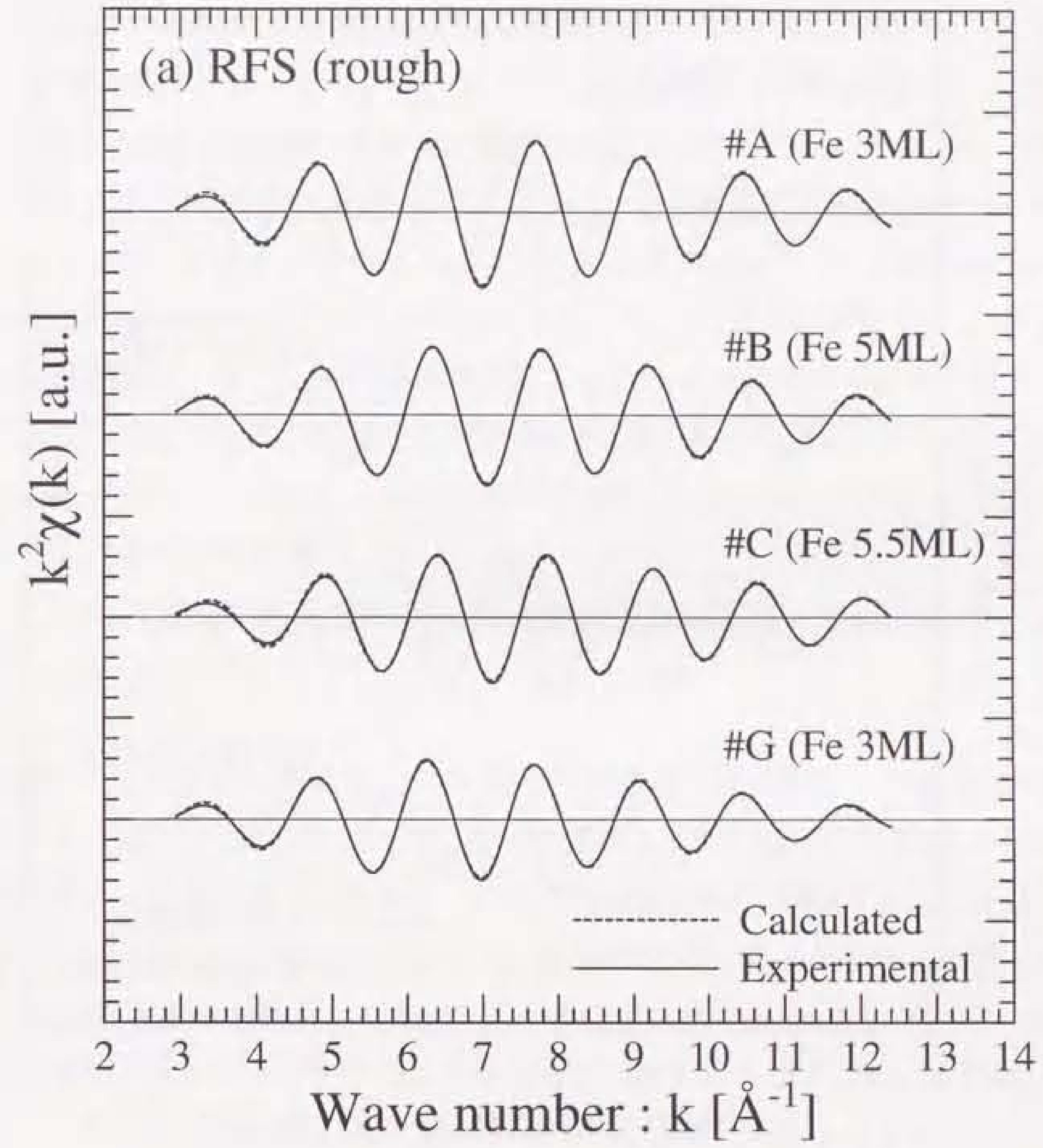


図 4-15-1： カーブフィッティングの様子。

成長前の基板表面に rf-スパッタリング(RFS)を施した試料。実線は実験値、破線は計算値を示す。

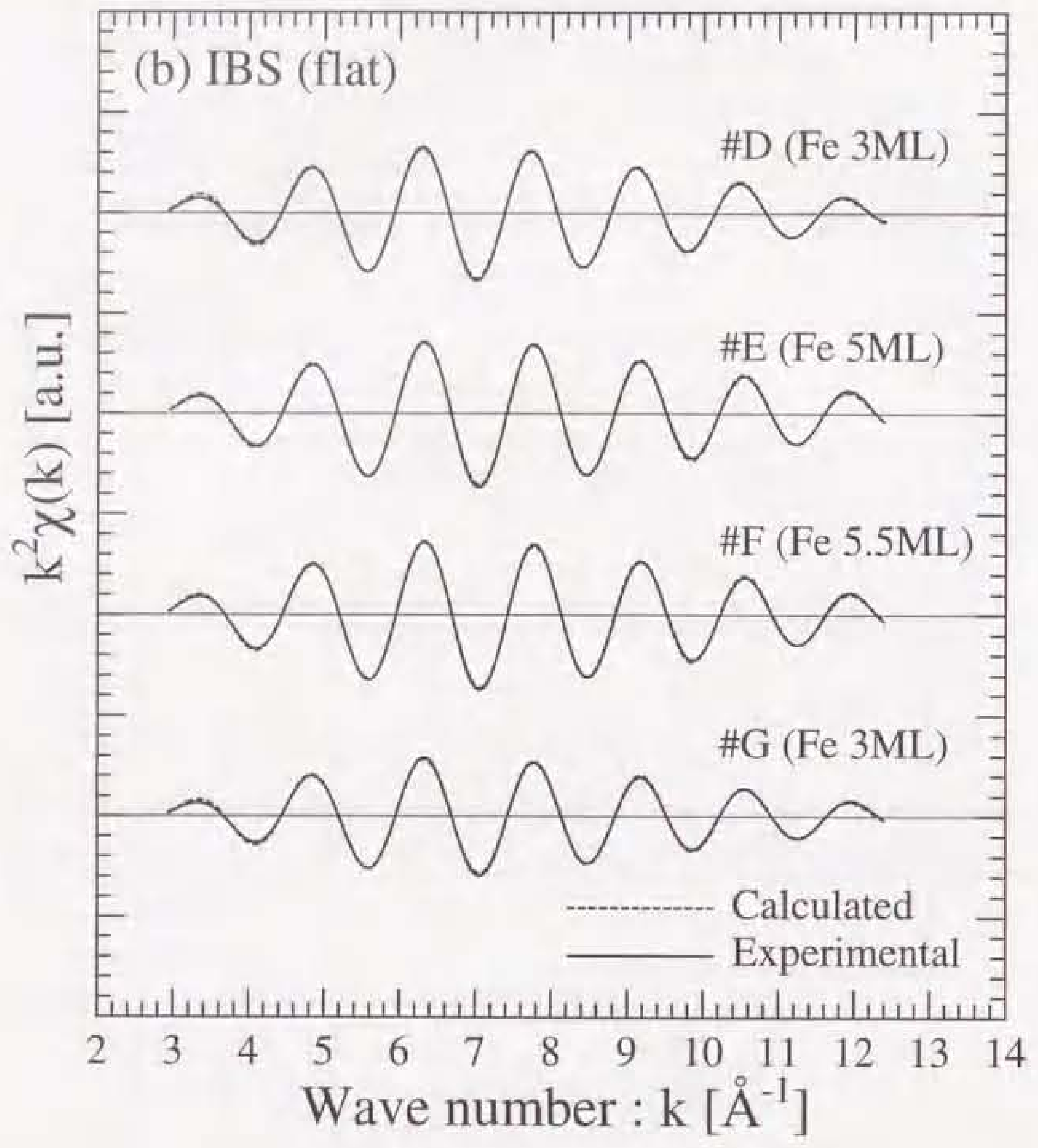


図 4-15-2： カーブフィッティングの様子。
成長前の基板表面にイオンビームスパッタリング(IBS)を施した試料。実線は実験値、破線は計算値を示す。

料を比較すると、IBS 処理を施した試料(#F)の Fe-Fe 原子間距離は、RFS 処理を行った試料(#I)に比べて 0.02Åほど長くなっている。

以上のように、EXAFS の結果から、Fe 層膜厚が薄くなるか、基板表面が荒くなると Fe-Fe 原子間距離は長くなる傾向が見られた。4.3.1 節で述べたように、Fe 層の膜厚が薄くなること、および、基板表面が荒くなることは、どちらも Cu 原子と接する Fe 原子の割合が増加することに対応する。このため、Cu 原子と接する Fe 原子の割合が減少すると、Fe/Cu 多層構造試料中の fcc-Fe の Fe-Fe 原子間距離は減少すると考えられる。フルポテンシャル LAPW(linearized augmented plane-wave)法を用いたバンド計算では、Cu 原子に隣接する Fe 原子の原子間距離は長くなり、逆に Fe 原子に囲まれた Fe 原子の原子間距離は短くなる結果が得られている[16]。Cu 原子と接する Fe 原子の割合の増加に対して Fe-Fe 原子間距離が長くなる傾向は、EXAFS 解析の結果と一致する。

4.4 Fe/Cu 多層構造中の Fe 周辺局所構造と磁気特性との関係

本節では、Fe/Cu 多層構造中の Fe 周辺局所構造と磁気特性との関係について考察する。図 4-16 に、Moruzzi らによって計算された fcc-Fe の Fe-Fe 原子間距離と磁化率に対応する自由エネルギーを示す[9]。原図では、横軸は fcc-Fe 結晶中で Fe 原子が占める体積で示されているが、図 4-16 では、原子間距離に換算してある。EXAFS 解析から得られた Fe-Fe 原子間距離を有する Fe 原子が、図 4-16 において最もエネルギーが小さくなるような磁化率をとると考える。この時、4.2 節において EXAFS 測定によって得られた原子間距離に対応する平均磁気モーメントは表 4-5 のようになる。図 4-16 はこのようにして求めた点も示されている。

図 4-16 および表 4-5 に示したように、試料#A、B、C はいずれも原子間距離の長い phase-L と原子間距離の短い phase-S が共存する。試料が異なっても、それぞれの相の原子間距離はほとんど変化しない。特に、phase-S の原子間距離は、エネルギーが最低となる点の周りに集まっている。いずれの試料中でも、phase-L は磁気モーメントは $2.4\mu_B$/Fe 程度を示し、phase-S の磁気モーメントは $0\mu_B$/Fe となる。この結果は、基板の格子定数などを操作して fcc-Fe の原子間距離を制御しようとしても、格子定数が小さくエネルギーの小さな相と、格子定

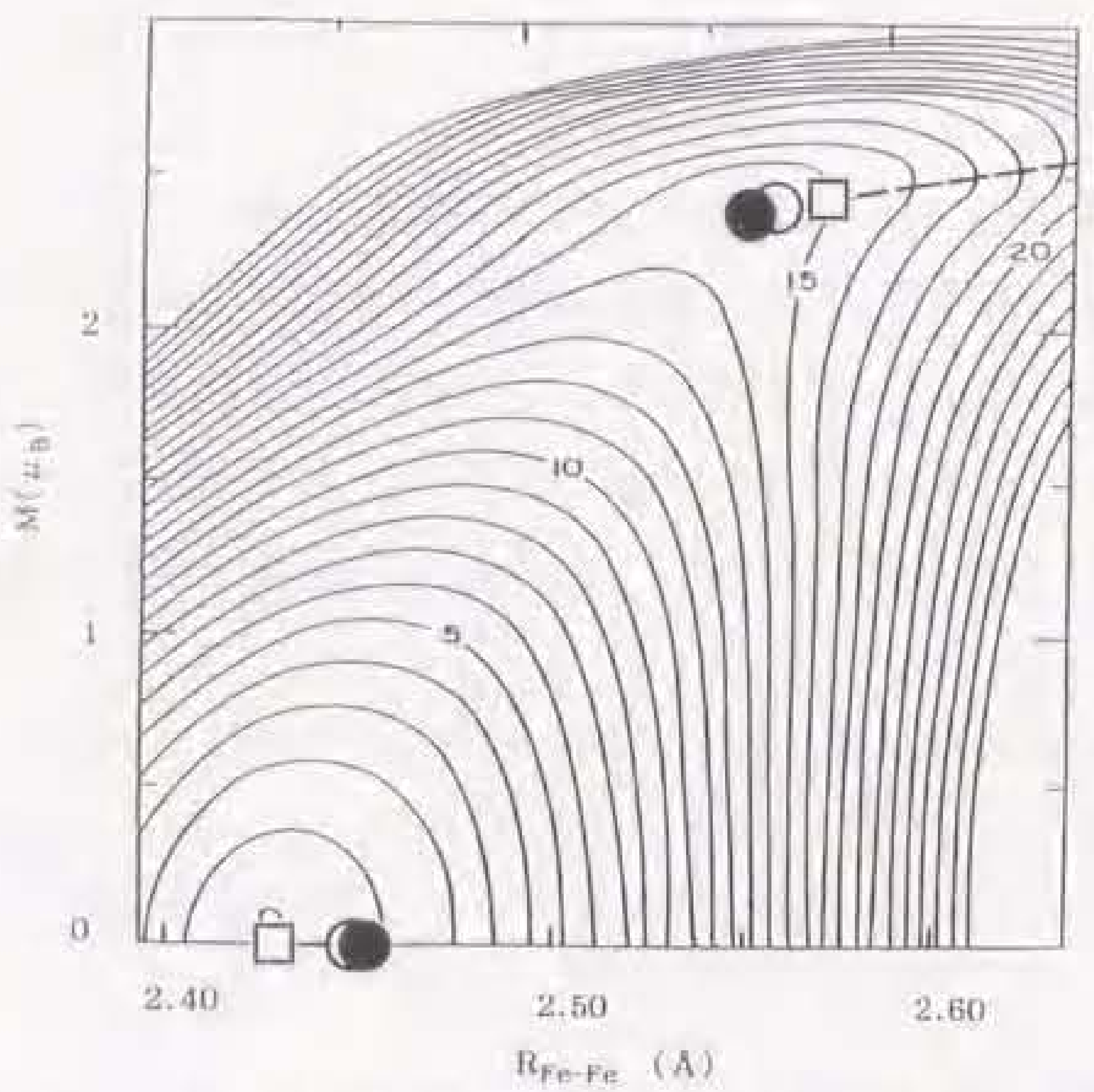


図4-16： fcc-Fe における Fe-Fe 原子間距離と磁気モーメント、自由エネルギーの関係[9]。
○、●および□は、それぞれ#A(Cu バッファ層に Au を添加)、#B(Cu バッファ層に何も添加しない試料)、#C(Cu バッファ層に Ni を添加した試料)を示し、EXAFS 解析により得られた fcc-Fe 中の Fe-Fe 原子間距離(表 4-2 参照)において自由エネルギーが最小となる磁化率の値に対応する。

表 4-5： 試料#A～#C における Fe-Fe 原子間距離と磁気モーメントの関係。
表中に示される原子間距離の長い相 phase-L および短い相 phaseS の平均磁気モーメントは、図 4-16 において EXAFS 解析により得られた Fe-Fe 原子間距離に対しエネルギーが最小となる値から求めた。

試料	バッファ層	Fe-Fe 原子間距離 r_{Fe-Fe} [Å]		磁気モーメント [μ_B/Fe]	
		phase-L	phase-S	phase-L	phase-L
#A	Au-doped	2.57	2.43	2.43	0
#B	non-doped	2.56	2.45	2.39	0
#C	Ni-doped	2.55	2.45	2.36	0

数の大きい相に分離し、意図した格子定数の相を得ることが困難であることを意味する。

EXAFS 測定から得られた phase-L と phase-S の体積比はおおよそ 1:1 である。この結果から、試料全体の平均磁気モーメントは 1.2μ_B/Fe 程度になると予想される。実際、VSM 測定から求められた試料の平均磁気モーメントは、1μ_B/Fe 前後の値を示しており、EXAFS 測定の結果から見積もった値に近い。

4.3 節で解析を行った、基板表面荒さおよび Fe 層膜厚の異なる試料(#D～#J)に対しても同様の検討を行う。図 4-17 に、#D～#J の phase-L の原子間距離および体積比、磁化の値を示す。各試料間において phase-L の体積比に違いが見られる。ここで、前と同様に phase-L の磁気モーメントを 2.4μ_B/Fe、phase-S の磁気モーメントを 0μ_B/Fe と仮定した場合、phase-L の体積比が増えると磁化の値は増加する。しかしながら、図 4-17 に示される実験結果では、phase-L の体積比の増加に対して磁化の値は減少している。また、上記のように磁気モーメントを仮定して EXAFS 解析の結果から見積もった Fe 原子 1 個当たりの磁気モーメントと、VSM 測定の結果との比較を図 4-18 に示す。 phase-L の Fe-Fe 原子間距離が Cu の原子間距離よりも長い試料(#D、#F、#G)では、両者の平均磁気モーメントの値は良く一致する。しかしながら、phase-L の原子間距離が Cu の原子間距離と同程度の試料(#E、#H、#I)では、EXAFS 解析と VSM 測定の値に大きな違いが見られる。このため、phase-L の Fe-Fe 原子間距離が純 Cu の原子間距離とほぼ等しくても、必ずしも phase-L は強磁性を示すとは言えないことが分かる。そこで、表 4-4 において Cu の結合距離よりも長い Fe-Fe 原子間距離を持つ phase-L の磁気モーメントを 2.4μ_B/Fe、Cu と同程度の結合距離を持つ phase-L と phase-S の磁気モーメントを 0μ_B/Fe と仮定した。このように仮定した場合の各試料の Fe 原子 1 個当たりの磁気モーメントを VSM 測定の結果と合わせて図 4-19 に示す。EXAFS 解析の結果から見積もった平均磁気モーメントは、VSM 測定により得られた値とよく一致することが確認できる。以上の結果から、磁化の値が強磁性の相と非磁性の相の体積に依存することが確認された。

次に、基板表面荒さが磁性に及ぼす影響について考察する。EXAFS 解析の結果、Fe 層の膜厚が大きくなるか、基板表面が荒くなると Fe-Fe 原子間距離は長くなる傾向が見られた。図 4-20(a)に示すように Cu 基板の表面が平坦な場合、基板表面に吸着した Fe は容易に表面再配列を起こすと考えられる。これにより、

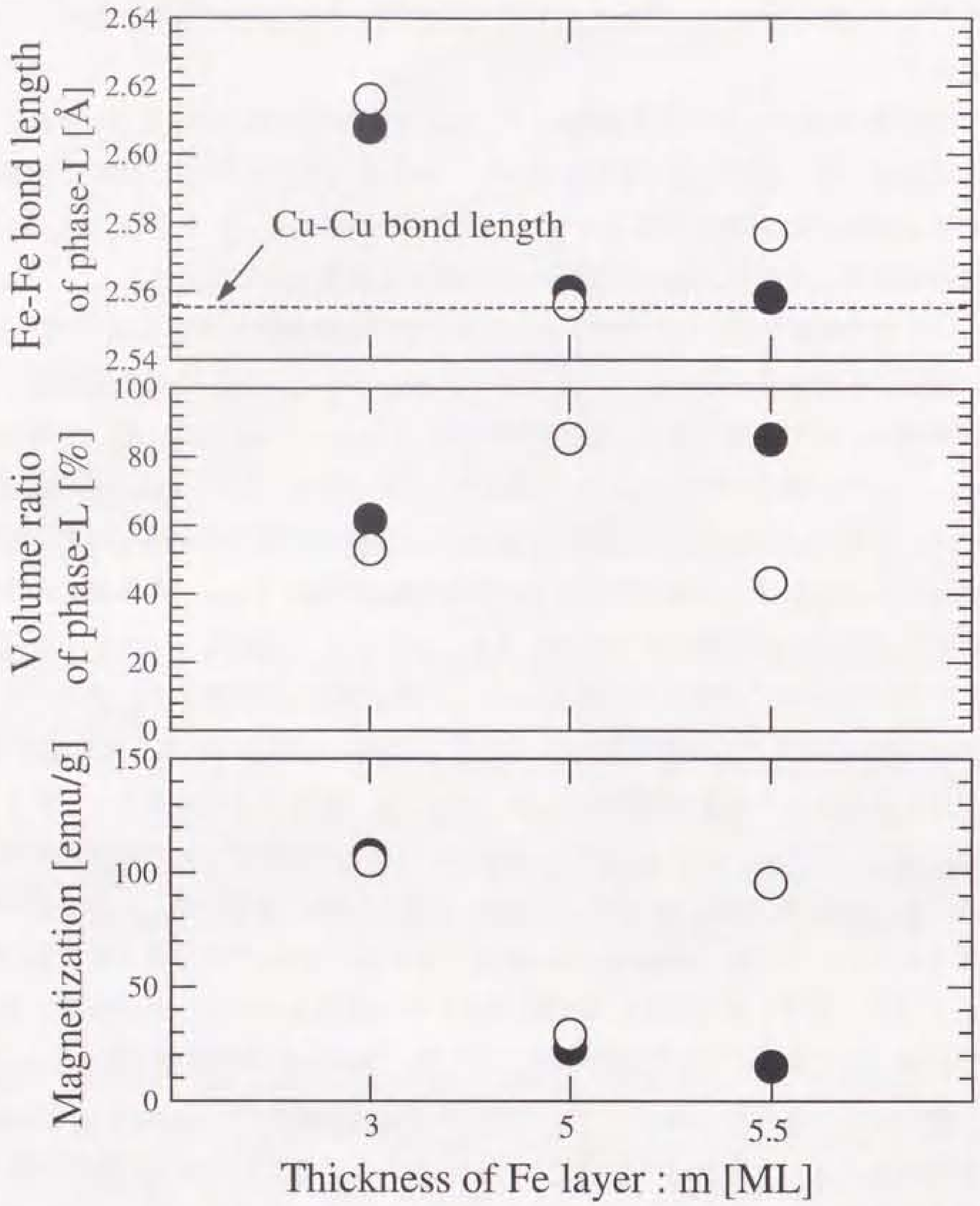


図 4-17： Fe/Cu 多層構造試料(#D～#K)中の phase-L の Fe-Fe 原子間距離および体積比、磁化の値。

●は成長前の基板表面に rf-スパッタリング(RFS)を施した試料、○はイオンビームスパッタリング(IBS)を施した試料の値を示す。図中の phase-L の Fe-Fe 原子間距離および体積比は EXAFS 解析により得られた値、磁化の値は VSM 測定によるものを示す。上段の破線は純 Cu の原子間距離(2.556Å)を示す。

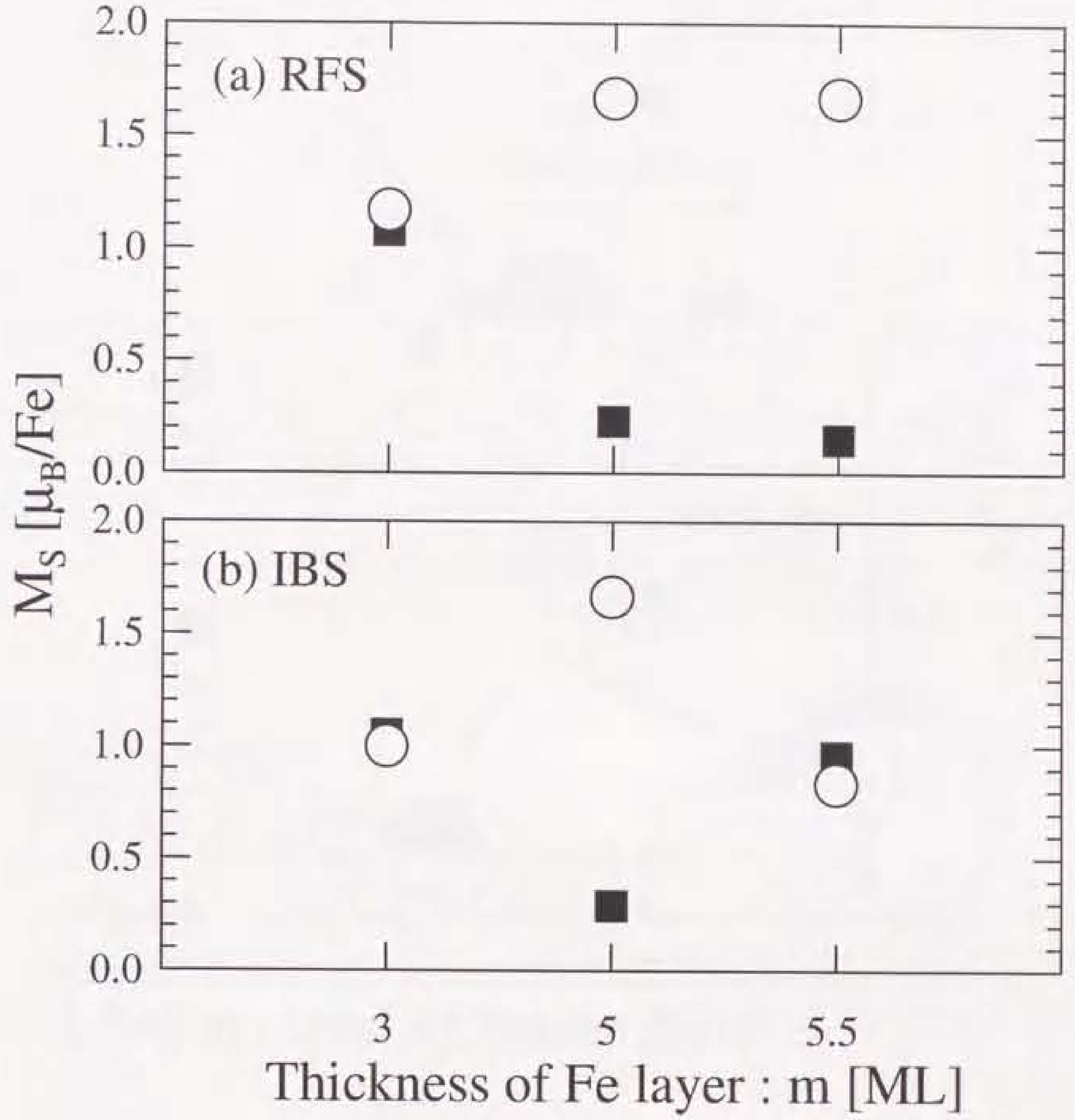


図 4-18： Fe/Cu 多層構造試料中の fcc-Fe の平均磁気モーメント 。

上段(a)は成長前の基板表面に rf-スパッタリング(RFS)を施した試料、下段(b)はイオンビームスパッタリング(IBS)を施した試料である。○は EXAFS 解析の結果から見積もった Fe 原子 1 個当たりの平均磁気モーメント、■は VSM 測定の結果から得られた Fe 原子 1 個当たりの平均磁気モーメントを示す。phase-L の磁気モーメントを $2.4\mu_B$/Fe、phase-S の磁気モーメントを $0\mu_B$/Fe と仮定した。

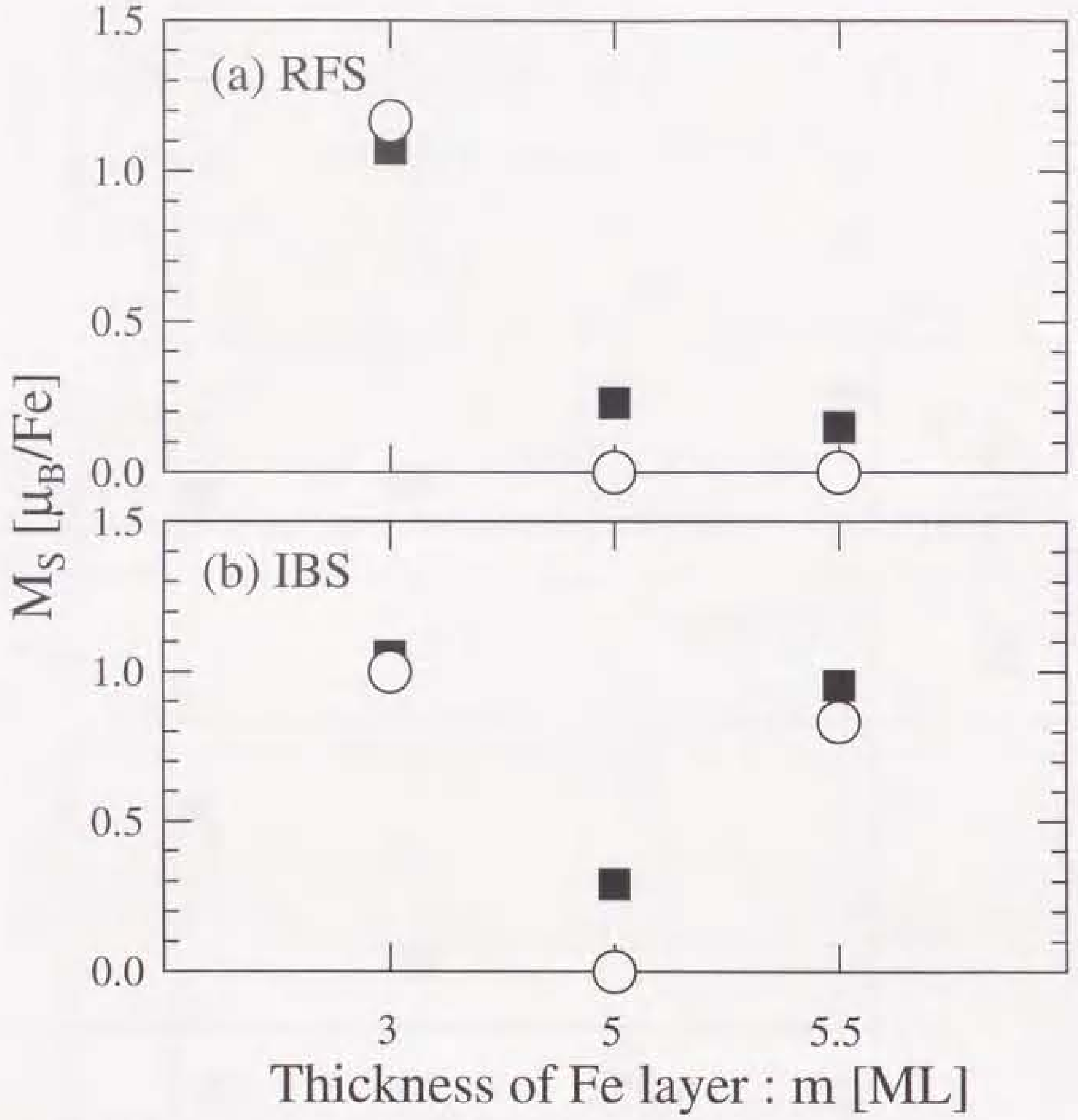


図 4-19： Fe/Cu 多層構造試料中の fcc-Fe の平均磁気モーメント 。
上段(a)は成長前の基板表面に rf-スパッタリング(RFS)を施した試料、下段(b)はイオンビームスパッタリング(IBS)を施した試料である。○は EXAFS 解析の結果から見積もった Fe 原子 1 個当たりの平均磁気モーメント、■は VSM 測定の結果から得られた Fe 原子 1 個当たりの平均磁気モーメントを示す。表 4-4 において Cu の結合距離よりも長い Fe-Fe 原子間距離を持つ phase-L の磁気モーメントを 2.4μ_B/Fe、Cu と同程度の結合距離を持つ phase-L と phase-S の磁気モーメントを 0μ_B/Fe と仮定した。

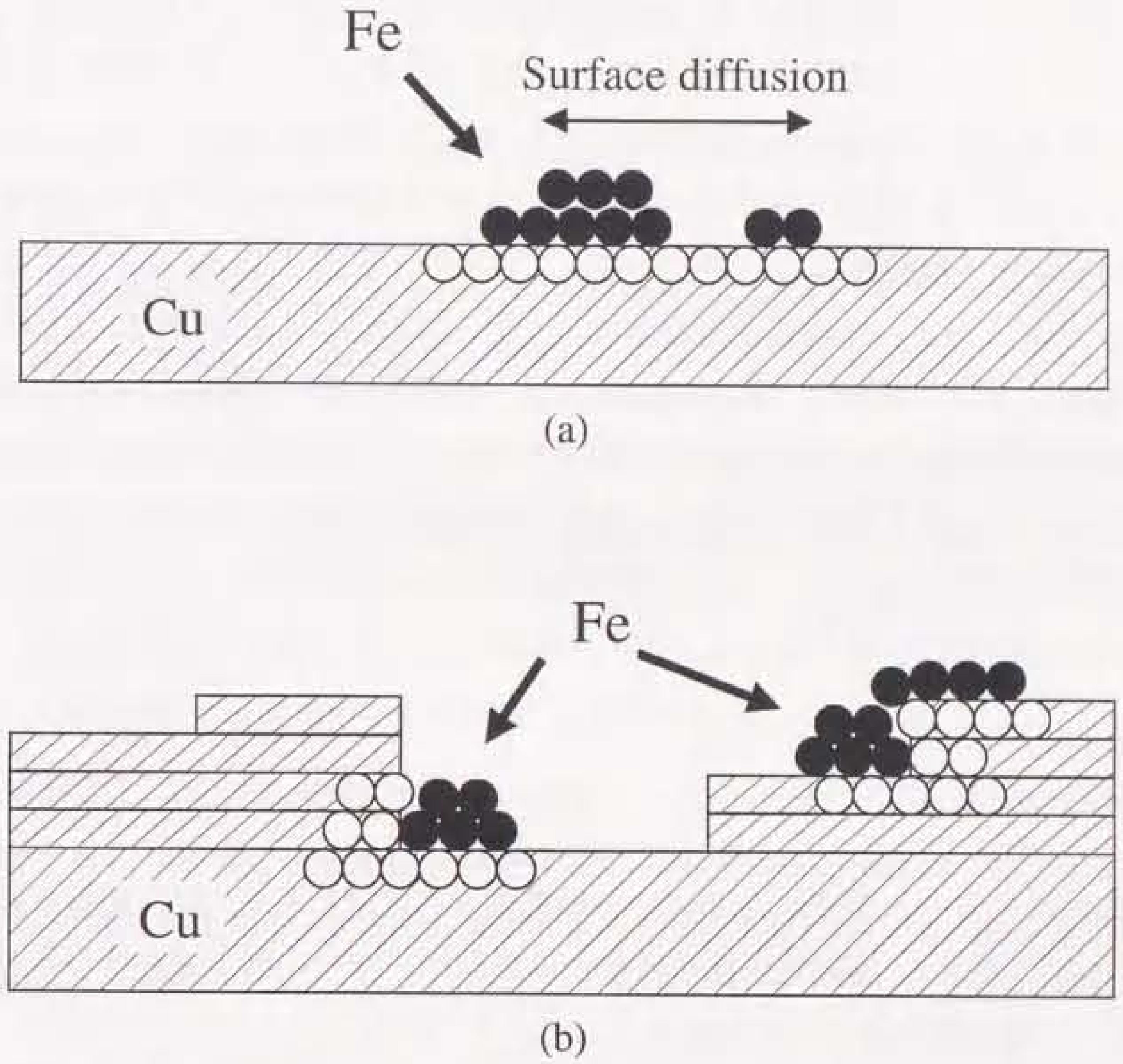


図 4-20： 界面の平坦性が Fe に与える影響。
上段(a)は基板表面が平坦な場合、下段(b)は基板表面が荒い場合である。本研究において、(a)は rf-スパッタリングを施した Cu 基板表面、(b)はイオンビームスパッタリングを施した Cu 基板表面に対応する。(a)のように基板表面が平坦な方が、基板表面に吸着した Fe の表面再配列は起こりやすい。また、Cu と接する Fe の割合は、(b)に示したような基板表面が荒い場合の方が多い。

Fe はよりエネルギーの低い低スピン状態を形成する。その結果、Fe-Fe 原子間距離の短い、非磁性状態となると考えられる。一方、図 4-20(b)に示すように Cu 基板表面が粗い試料では、Fe の表面再配列が抑制される。加えて、Cu と接する Fe の割合は多く、Cu の界面の効果を受けやすい。その結果、エネルギーの高い高スピン状態で安定になり、Fe-Fe 原子間距離の長い、強磁性を示すと考えられる。一方、界面から離れたところの Fe はこの効果が弱く、原子再配列を起こす。これにより、Fe-Fe 原子間距離の短い、低スピン状態で安定になると考えられる。このため、界面に原子レベルで凹凸がある試料では、高スピン状態が安定な Fe-Fe 原子間距離の長い相と、低スピン状態が安定な Fe-Fe 原子間距離の短い相が混ざったような状態が形成されると考えられる。この結果は、EXAFS 解析の結果と良く一致する。Fe 層膜厚 5.5ML の試料では、基板表面荒さに対する Fe-Fe 原子間距離の違いが現れている。これは、Fe 層の膜厚が大きいほど、基板表面荒さの違いに対し Cu 原子に接する Fe 原子の割合が大きく変化するためであると考えられる。

4.5 まとめ

MBE 法により作製された Fe/Cu 多層構造試料に対して EXAFS 解析を行い、作製条件による Fe 周辺局所構造の変化を調べた。特に、格子定数及び基板の平坦性、Fe 層膜厚に着目して解析を行った。

VSM 測定により Fe/Cu 多層構造試料の磁化の値には以下のような傾向が見られた。

(1) 磁化の値は、基板の格子定数には必ずしも依存しない。

(2) 基板表面の平坦性の良い試料に比べて、基板表面が荒い試料の方が磁化の値は大きい。

(3) Fe 層膜厚 3ML の試料の方が 5ML や 5.5ML の試料よりも磁化の値は大きい。

このような磁化特性を持つ試料に対して EXAFS 測定を行い、Fe 原子周辺の局所構造の解析を行った。試料の Fe 層中には原子間距離の長い相(phase-L)と短

い相(phase-S)が存在すると考えられるため、そのことを前提に解析を行った。その結果、Fe/Cu 多層構造試料に対して以下の知見が得られた。

(1) 原子間距離の長い相($r_{Fe\text{-}Fe}$=2.55～2.62Å)と原子間距離の短い相($r_{Fe\text{-}Fe}$=2.43～2.51Å)が共存していることが確認された。

(2) 基板表面が荒い試料の Fe-Fe 原子間距離は、平坦な試料に比べて長くなりやすい。

(3) Fe 層膜厚 3ML の試料の方が、5ML や 5.5ML の試料よりも Fe-Fe 原子間距離が長くなる。

これらの磁化測定の結果および EXAFS 解析の結果を照らし合わせることにより、磁化の値と Fe-Fe 原子間距離の間には以下のような傾向が見られた。

(1) 原子間距離の長い相の Fe-Fe 原子間距離が純 Cu の Cu-Cu 原子間距離よりも長い場合には、高スピン状態にあり、磁化の値は大きくなる。

(2) 原子間距離の長い相の Fe-Fe 原子間距離が純 Cu の Cu-Cu 原子間距離と同程度の場合は、高スピン状態になる時(格子定数依存性の試料)と低スピン状態(表面荒さ依存性の試料)になる時がある。

磁化測定と EXAFS 測定の結果から見積もった各試料の平均磁気モーメントを比較すると、両者の値は良く一致する。このことから、磁化の値が強磁性の高スピン状態($2.4\mu_B$/Fe)と非磁性の低スピン状態($0\mu_B$/Fe)との体積で決まることが示された。

参考文献

1) S. C. Abrahams, L. Guttman, and J. S. Kasper, Phys. Rev., Vol.127, pp. 2052-2055 (1962).
2) U. Gonser, C. J. Meechan, A. H. Muir, Jr., and H. Wiedersich, J. Appl. Phys., Vol. 34, pp. 2373-2378 (1963).
3) J. G. Wright, Phil. Mag., Vol. 24, pp. 217-223 (1971).
4) D. Pescia, M. Stampanoni, G. L. Bona, A. Vaterlaus, R. F. Wills, and F. Meier, Phys. Rev. Lett., Vol. 58, pp. 2126-2129 (1987).
5) W. A. A. Macedo and W. Keune, Phys. Rev. Lett., Vol. 61, pp. 475-478 (1988).
6) R. Rochow, C. Carbone, Th. Dodt, F. P. Johnen, and E. Kisker, Phys. Rev. B, Vol. 41, pp. 3426-3433 (1990).
7) Dongqi Li, M. Freitag, J. Pearson, Z. Q. Qiu, and S.D. Bader, J. Appl. Phys., Vol. 76, pp. 6425-6427 (1994).
8) R. J. Weiss, Proc. Phys. Soc., Vol. 82, pp. 281-288 (1963).
9) V. L. Moruzzi, P. M. Marcus, K. Schwarz, and P. Mohn, Phys. Rev. B, Vol. 34, pp. 1784-1791 (1986).
10) S. Mitani, A. Kida, and M. Matsui, J. Magn. Magn. Mater., Vol. 126, pp. 76-78 (1993).
11) 松井正顯、来田歩、鎌田康寛、山田保誠、日本応用磁気学会誌 19 巻、pp. 767-775 (1995).
12) A. Kida and M. Matsui, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 65, pp. 1409-1412 (1996).
13) 山田保誠、名古屋大学大学院工学研究科材料機能工学専攻博士論文、(1998).
14) Y. Yamada, K. Ohtani, and M. Matsui, (to be published).
15) J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, and R. C. Albers, J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, pp. 5135-5140 (1991).
16) T. Asada and S. Blügel, Phys. Rev. Lett., Vol. 79, pp. 507-510 (1997).

第5章　結論

本論文では、薄膜や希薄な不純物原子の測定に有効である蛍光 EXAFS 法の特性を生かして、半導体および磁性体中の微量元素周辺局所構造の解析を行い、局所構造と物性との関係を調べた。

第 3 章では、Er 添加Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体に着目し、OMVPE 法によってⅢ-Ⅴ族化合物半導体中に添加された Er 周辺の局所構造の解析を行い、母体材料や成長条件に対する Er 周辺局所構造の変化、および Er 周辺局所構造と発光特性の関係について調べた。解析の結果、以下のような知見が得られた。

I. Er 均一添加 InP

A. Er 均一添加 InP の EXAFS は 2 種類に大別される。その区分は PL スペクトルと同じく、成長温度 550～580℃の間を境界とする。

B. 成長温度 580℃以上の試料中では、Er 原子の大半は、P と結合して rocksalt 構造の ErP を形成していると考えられる。

C. 成長温度 550℃以下の試料中では、Er 原子の第 1 近接原子は 4 配位の P である。構造モデルに対する理論EXAFS と実験結果との比較から、In 原子を置換しているを考えられる。

II. Erδ添加 InP

A. Erδ添加 InP 中に形成される主な Er 原子周辺局所構造は、rocksalt 構造の ErP と cubic bixbyite 構造の Er_2O_3 の 2 種類である。

B. Er 原料供給時間が長く、成長温度が高い場合は、成長層の結晶性が悪化し、成長後に Er_2O_3 が形成されやすいと推測できる。

C. 成長温度 530℃、Er 原料供給時間 5 分の試料では、添加された Er の一部は In を置換した構造を形成している可能性がある。

III. Er,O 共添加 GaAs

A. Er と O を共添加することにより、添加された Er の大半は、Ga を置換し、第 1 近接原子の As のうち 2 個が O と置換した構造(Er-2O 構造)を形成する

と推測される。また、EXAFS 解析により得られた各原子間距離から、Er-2O 構造は歪の少ない安定な構造であると予想される。

B. Er 濃度の変化に対して PL の発光効率が大きく変化しているが、EXAFS 解析の結果では、Er 原子周辺局所構造には大きな違いが観測されない。よって、発光中心の光学的特性の差異は

① 第 1 近接原子に関する構造パラメーターの微量な変化

② 第 2 近接以遠の原子構造の違い

のどちらか(あるいは両方)に起因すると推測される。

第 4 章では、MBE 法により作製された Fe/Cu 多層構造試料に対して EXAFS 解析を行い、作製条件による Fe 周辺局所構造の変化を調べた。まず最初に、格子定数の違いと局所構造、磁気特性の関係について議論し、次に、基板の平坦性、Fe 層膜厚に着目して議論を行った。さらに、解析により得られた Fe 周辺局所構造と磁気特性との関係について調べた。解析の結果、以下のような知見が得られた。

I. VSM 測定により Fe/Cu 多層構造試料の磁化の値には以下のような傾向が見られた。

A. 磁化の値は、基板の格子定数には必ずしも依存しない。

B. 基板表面の平坦性の良い試料に比べて、基板表面が荒い試料の方が磁化の値は大きい。

C. Fe 層膜厚 3ML の試料の方が 5ML や 5.5ML の試料よりも磁化の値は大きい。

II. EXAFS 測定の結果、Fe/Cu 多層構造試料に対して以下の解析結果が得られた。

A. 原子間距離の長い相($r_{Fe\text{-}Fe}$=2.55～2.62Å)と原子間距離の短い相($r_{Fe\text{-}Fe}$=2.43～2.51Å)が共存していることが確認された。

B. 基板表面が荒い試料の Fe-Fe 原子間距離は、平坦な試料に比べて長くなりやすい。

C. Fe 層膜厚 3ML の試料の方が、5ML や 5.5ML の試料よりも Fe-Fe 原子間距離が長くなる。

III. 磁化測定の結果および EXAFS 解析の結果を照らし合わせることにより、磁化の値と Fe-Fe 原子間距離の間には以下のような傾向が見られた。

A. 原子間距離の長い相の Fe-Fe 原子間距離が純 Cu の Cu-Cu 原子間距離よりも長い場合には、高スピン状態にあり、磁化の値は大きくなる。

B. 原子間距離の長い相の Fe-Fe 原子間距離が純 Cu の Cu-Cu 原子間距離と同程度の場合は、高スピン状態になる時(格子間隔依存性の試料)と低スピン状態(表面荒さ依存性の試料)になる時がある。

IV. 磁化測定と EXAFS 測定の結果から見積もった各試料の平均磁気モーメントを比較すると、両者の値は良く一致する。このことから、磁化の値が強磁性の高スピン状態(2.4μ_B/Fe)と非磁性の低スピン状態(0μ_B/Fe)との体積で決まることが示された。

以上のように、蛍光 EXAFS 法は、半導体及び磁性体中の微量元素、特に半導体では通常不純物レベルとして考えられる $10^{18}cm^{-3}$ の原子に対する局所構造の解析が十分に可能であることが本論文により示された。また、本研究で取り扱った二種類の材料である Er 添加Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体と Fe/Cu 多層構造磁性体においては、局所構造と物性の間には密接に関連があることを明らかにした。

今後、蛍光 EXAFS 法が、様々な分野の研究に利用され、研究の進展に大いに貢献することを期待して本論文を終える。

謝辞

本研究は、ミクロな構造に遡ってマクロな物性を解析し、かつ制御するというフィロソフィーに基づいて進められた研究の一環である。本研究を進めるにあたり、竹田美和教授には、常にそのような一貫したフィロソフィーを念頭に置くよう貴重な御討論ならびに適切な御指導を戴きました。心から感謝致します。本研究に関して、有益な御討論と御助言を戴きました松井正顯教授には深く感謝致します。田渕雅夫講師には、日々の研究、特にデータ解析、データ解析プログラム開発、改善などで直接のご指導、御討論を戴き、並々ならぬ御世話になりました。心から深く感謝致します。藤原康文助教授には、本研究を進める上での助言、貴重な御討論を戴きました。感謝致します。高エネルギー物理学研究所放射光実験施設の野村昌治助教授には、EXAFS 測定において直接ご指導をいただきました。深く感謝致します。NTT 基礎研究所の高幣謙一郎氏には、本研究に使用した貴重な試料の提供、ならびに有益な示唆を戴きました。深く感謝致します。材料物性機能学講座の山田氏をはじめとする皆様方には本研究に使用した貴重な試料の提供、ならびに有益な示唆を戴きました。深く感謝いたします。

本研究の一部は、名古屋大学大学院工学研究科 伊藤祐介氏(現：トヨタ自動車㈱)、河村大輔氏(現：東芝㈱)、松原直輝氏(現：三洋電気㈱)、藤田敬次氏(現：東芝㈱)、土屋順司氏、久保俊彦氏と共に行ったものであり、深く感謝します。EXAFS 測定においてご協力を得ました名古屋大学大学院工学研究科 一木悟史氏(現：野村総研㈱)、松本信弘氏(現：エプソン㈱)、濱松宏武氏(現：デンソー㈱)に感謝します。また、本論文作成にあたり、研究室の多くの方々のご協力を得ましたことをここに深くお礼を申し上げます。

本研究の EXAFS 測定は、放射光実験施設共同利用実験#93G185、#94G241、#95G221、#97G052 に基づいて行った。

付録

本研究に関する発表リスト

Ⅰ. 学会誌等発表論文

	論文題目	発表雑誌、発表年	著者
1	EXAFS and X-ray CTR scattering characterization of Er atoms doped in InP by OMVPE	Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 422, pp.155-159 (1996).	M. Tabuchi D. Kawamura K. Fujita N. Matsubara N. Yamada H. Ofuchi S. Ichiki Y. Fujiwara Y. Takeda
2	Fe/Cu 多層構造中の Fe 原子周辺局所構造の蛍光 EXAFS による解析	日本応用磁気学会誌 Vol. 21, pp. 82-86 (1997)	田渕雅夫 隈元隆行 伊澤善弘 早藤哲典 大渕博宣 竹田美和 山田朋広 松井正顯
3	Atom configuration study of δ-doped Er in InP by fluorescence EXAFS	Appl. Sur. Sci. Vol. 117/118, pp. 781-784 (1997)	H. Ofuchi J. Tsuchiya N. Matsubara M. Tabuchi

			Y. Fujiwara Y. Takeda
4	Extremely sharp Er-related luminescence in Er-doped GaP grown by OMVPE with TBP	Inst. Phys. Conf. Ser. (in press)	Y. Fujiwara T. Ito H. Ofuchi J. Tsuchiya A. Tanigawa M. Tabuchi Y. Takeda
5	Local structures around Er atoms doped in InP revealed by fluorescence EXAFS	Microelectron. Eng. (in press)	H. Ofuchi D. Kawamura N. Matsubara M. Tabuchi Y. Fujiwara Y. Takeda
6	EXAFS measurement on local structure around erbium atoms doped in GaAs with oxygen co-doping	Defects in Semiconductors (in press)	M. Tabuchi N. Matsumoto T. Kubo H. Ofuchi Y. Takeda K. Takahei
7	Local structure study on dilute Er in III-V semiconductors by fluorescence EXAFS	J. Synch. Radiat. (in press)	H. Ofuchi D. Kawamura J. Tsuchiya N. Matsubara M. Tabuchi Y. Fujiwara Y. Takeda

8	Local structures around Fe atoms and magnetic properties of Fe/Cu multilayers	Appl. Sur. Sci. (in press)	H. Ofuchi T. Kubo N. Matsumoto M. Tabuchi Y. Takeda Y. Yamada M. Matsui

II. 国際会議

	論文題目	発表雑誌、発表年	著者
1	EXAFS and X-ray CTR scattering characterization of Er atoms doped in InP by OMVPE	1996 Spring Meeting of the Materials Research Society, San Francisco, U.S.A., April 8-12, D8.3 (1996)	Y. Takeda D. Kawamura K. Fujita N. Matsubara N. Yamada H. Ofuchi S. Ichiki M. Tabuchi Y. Fujiwara
2	Atom configuration study of δ-doped Er in InP by Fluorescence EXAFS	2nd International Symposium Control of Semiconductors Interfaces, Karuizawa, Japan October 28-November 1, P6-16 (1996)	H. Ofuchi J. Tsuchiya N. Matsubara M. Tabuchi Y. Fujiwara Y. Takeda
3	Low dimension structure around Er doped in InP revealed by fluorescence EXAFS	2nd International Conference on Low Dimensional Structure & Devices,	H. Ofuchi D. Kawamura N. Matsubara

		Lisbon, Portugal May 19-21 (1997)	M. Tabuchi Y. Fujiwara Y. Takeda
4	EXAFS measurement on lacal structure around erbium atoms doped in GaAs with oxygen co-doping	International Conference Defects in Semiconductors, Aveiro, Portugal Jult 21-25, p1 130 (1997)	M. Tabuchi N. Matsumoto T. Kubo H. Ofuchi Y. Takeda K. Takahei
5	Local structure study on dilute Er in III-V semiconductors by fluorescence EXAFS	6th International Conference on Synchrotron Instrumentation, Himeji, August 4-8, 7PB44 (1997)	M. Tabuchi H. Ofuchi D. Kawamura J. Tuchiya N. Matsubara Y. Fujiwara Y. Takeda
6	Extremely sharp Er-related luminescence in Er-doped GaP grown by OMVPE with TBP	24th International Symposium on Compound Semiconductors, San Diego, USA, September 8-11, TuC5 (1997)	Y. Fujiwara T. Ito H. Ofuchi J. Tsuchiya A. Tanigawa M. Tabuchi Y. Takeda
7	Local structures around Fe atoms and magnetic properties of Fe/Cu multilayers	4th International Symposium on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces, Waseda Univ., October 27-30 PB6 (1997)	H. Ofuchi T. Kubo N. Matsumoto M. Tabuchi Y. Takeda

		Y. Yamada M. Matsui

Ⅲ. 学会講演等

A. 研究会およびシンポジウム

1) 「蛍光EXAFS法によるInP中に均一ドープしたEr原子周辺の局所構造解析」
河村大輔、大渕博宣、松原直輝、田渕雅夫、藤原康文、竹田美和
電子情報通信学会　電子デバイス研究会
1995年11月、ED95-117

2) 「BL12Cを使用した、半導体中不純物局所構造のXAFS測定」
田渕雅夫、星野直樹、大渕博宣、河村大輔、竹田美和
第13回PFシンポジウム、放射光利用研究のステップアップのために
1996年1月、p.18.

3) 「OMVPE法によりInP中に添加したEr原子周辺の局所構造
—蛍光EXAFS法による解析—」
大渕博宣、河村大輔、土屋順司、松原直輝、田渕雅夫、藤原康文、竹田美和
電子情報通信学会　電子デバイス研究会
1996年10月、ED96-111

B. 一般講演

1) 「InP 中に添加された Er 周辺結晶構造の蛍光 EXAFS 法および X 線 CTR 法による分子レベル解析」
河村大輔、一木悟史、大渕博宣、藤田啓次、松原直輝、山田直樹、田渕雅夫、藤原康文、竹田美和
日本 MRS 学術シンポジウム、「機能性材料—半導体から生医学材料まで—」
1995 年 7 月、P-A-(2)

2) 「蛍光 EXAFS 法による InP 中 Er 原子周囲の局所構造解析」
河村大輔、大渕博宣、松原直輝、田渕雅夫、藤原康文、竹田美和
第 56 回　応用物理学会学術講演会
1995 年 8 月、29p-ZR-7

3) 「蛍光 EXAFS 法による InP 中 Er の原子位置解析」
河村大輔、大渕博宣、星野直樹、土屋順司、松原直輝、田渕雅夫、藤原康文、竹田美和
第 9 回　日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
1996 年 1 月、P ②-1

4) 「蛍光 EXAFS 法による InP 中 Er 原子周囲の局所構造解析(2)」
河村大輔、星野直樹、大渕博宣、松原直輝、田渕雅夫、藤原康文、竹田美和
第 43 回　応用物理学会学術関連連合講演会
1996 年 3 月、29a-G-7

5) 「InP 中にδ添加した Er 原子周辺局所構造の蛍光 EXAFS 法による解析」
大渕博宣、土屋順司、松原直輝、田渕雅夫、藤原康文、竹田美和
第 57 回　応用物理学会学術講演会
1996 年 9 月、7p-D-1

6) 「InP 中にδ添加した Er 原子周辺局所構造の蛍光 EXAFS 法による解析」
松本信弘、大渕博宣、土屋順司、松原直輝、田渕雅夫、藤原康文、竹田美和
第 10 回　日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
1997 年 1 月、P ②-1

7) 「GaAs:Er,O 中の Er 周囲局所構造の蛍光 EXAFS 法による評価」
大渕博宣、久保俊彦、松本信弘、田渕雅夫、竹田美和、
高幣謙一郎(NTT 基礎研)
第 44 回　応用物理学会学術関連連合講演会
1997 年 3 月、28p-V-12

8) 「蛍光 EXAFS 法による Fe/Cu 超格子中の Fe 周囲局所構造の評価」
大渕博宣、久保俊彦、松本信弘、田渕雅夫、竹田美和、山田保誠、松井正顯
第 58 回　応用物理学会学術講演会
1997 年 10 月、2a-ZS-6

9) 「InP:Er における Er 発光の熱的安定性」
大渕博宣、伊藤隆、川本武司、渡邊修、田渕雅夫、藤原康文、竹田美和、
第 45 回　応用物理学会学術関連連合講演会
1998 年 3 月、30p-ZQ-12