

§6. 利用実験

6-2. 放射光による GaAs の内殻電子励起効果

佐藤 史郎*, 斎藤 信雄*, 川戸 清爾**, 加藤 隆典***
 杉山 弘****, 籠島 靖****, 安藤 正海****

*NHK 放送技術研究所, **ソニー中央研究所,
 住友重機械工業 KK, *高エネルギー物理学研究所

Inner-shell Electron Excitation Effect on the Structural Change in Gallium Arsenide with X-rays

Fumio SATO*, Nobuo SAITO*, Seiji KAWADO**,
 Takanori KATO***, Hiroshi SUGIYAMA****,
 Yasushi KAGOSHIMA**** and Masami ANDO****

*NHK Science and Technical Reserach Laboratories, **Sony Corporation Research Center,
 Sumitomo Heavy Industries, Ltd., *National Laboratory for High Energy Physics

Amorphous layers of gallium arsenide were irradiated with the monochromatized X-rays using brilliant synchrotron radiation. Infrared absorption measurements for these irradiated specimens showed that X-rays having an energy larger than both the K-binding energies of Ga and As atoms created much more Si-Ga and Si-As bondings than that of as implanted state. For comparison, crystalline gallium arsenide specimens were also irradiated under the same conditions as those for amorphous ones. Photoluminescence measurements indicated that non radiative centers were formed by X-rays having an energy smaller than the K-binding energies. The mechanism for these structural changes is discussed from the view point of relaxation processes after inner-shell electron excitation by X-rays.

1. はじめに

電子状態の励起がさまざまな原子移動効果をもたらすことはよく知られている。通常のレーザー光の照射による半導体の光励起プロセスでは、価電子の励起を通して原子移動が起こる。その結果、気相成長の低温化、高速化、高品質化、空間選択処理など、熱的な方法では得られないいくつかの効果が実現されている。では、内殻電子を励

起するとどのような原子移動が期待できるのだろうか。たとえば、固体表面原子の内殻電子を励起すると、表面からの脱離が価電子の励起に比べて促進されることがわかっている。これは励起後のオージェ過程で生成される多価イオンがクーロン反発することによると考えられている¹⁾。一方、バルク内部についても、Si 結晶では電子線照射の実験で内殻電子の励起が欠陥形成に重要な役割

* NHK 放送技術研究所 〒157 世田谷区砧 1-10-11
 TEL 03-5494-2381 FAX 03-5494-2399 e-mail satou@strl.nhk.or.jp

を果たしていること^{2,3)}, 不純物原子の拡散が増強されることなどが古くに報告されている^{4,5)}。筆者らも以前に非晶質 Si に放射光 X 線を照射すると固相成長が低温で起こることを報告した^{6,7)}。そこでは, Si の K 殻電子の束縛エネルギー以上のエネルギーをもつ X 線フォトンの照射が結晶化に大きく寄与することを明らかにした⁶⁾。しかし, 内殻電子の励起と価電子励起とでは原子移動の過程にどのような違いがあるのか, 詳細は依然として不明である。

今回, GaAs を例にとり, トリスタン MR 放射光の高輝度特性を利用して, 励起レベルすなわち, K 殻電子あるいは L 殻電子の励起による照射効果の相違を調べた。ここではその結果を報告する。

2. 照射実験

Ga および As の K 殻電子の束縛エネルギーはそれぞれ 10.7 keV, 11.9 keV であるので, 照射フォトンエネルギーを 10.1 keV, 11.7 keV, 12.5 keV の 3 種類とした。(それぞれ A, B, C 試料とし, 未照射試料を R と名付けておく。) すなわち, A 試料では Ga, As 両原子とも L 殻電子が, B 試料では Ga の K 殻電子, As の L 殻電子が, また C 試料では両原子とも K 殻電子が励起される。照射時間はいずれも 1 時間である。また, 照射中の平均リング電流は 7 mA であった。試料面上の照射ビームサイズはおよそ $2 \times 10 \text{ mm}^2$ である。試料は水冷したホルダーに固定し, 熱電対により測定した照射中の試料温度上昇は数度程度であった。また, 照射は 10^{-4} Torr の真空下で行った。

これらの条件で, フォトンドーズ量は A, B, C に対してそれぞれ 3×10^{16} , 5×10^{15} , 5×10^{15} photons/cm² と見積もられた。従って, 試料に吸収されるフォトン数はそれぞれの吸収断面積から 2.1×10^{18} , 9.8×10^{17} , 1.45×10^{18} photons/g と計算され⁸⁾, 吸収されるパワーは照射フォトンエネ

ルギーを考慮すると, それぞれ, 2.1×10^{19} , 1.1×10^{19} , 1.8×10^{19} keVphotons/g となる。従って, とくに A, C では, 吸収パワーは 1 割程度しか違っておらず, それぞれの照射による構造変化は, 励起レベルの相違によると考えることができる。

3. 非晶質 GaAs の構造変化

非晶質層はノンドープ GaAs(100)面に高濃度に不純物 Si をイオン注入して作製した。イオン注入は基板ホルダーを液体窒素温度に保持して, 加速電圧 70 keV, ドーズ量 4.1×10^{15} /cm², および 20 keV, 7.8×10^{14} /cm² の二段に行った。この条件で形成される非晶質層の厚さは表面から約 100 nm と推定される。

図 1 には非晶質試料 A, B, C について測定した局所振動モードの赤外吸収スペクトルを示す。解像度は 4 cm^{-1} である。測定は 8 K の温度で行った。全ての試料は 362 cm^{-1} および 384 cm^{-1} に吸収ピークを示す。それぞれ欠陥および Ga サイトに置換した Si 原子に基づく振動によるものと考えられている⁹⁾。一方, 399 cm^{-1} に見られるピークは As サイトに置換した Si に基づく振動によるといわれている⁹⁾。また, 398 cm^{-1} ピークは Ga 空孔と Ga サイトに置換した Si との間の再結合によると考えられている。さらに, 382 cm^{-1} は何らかの欠陥による吸収であると予想される。非晶質層厚さが 100 nm 程度しかないので信号は非常に小さいが, 吸収ピーク強度を表 1 にまとめた。 362 cm^{-1} および 384 cm^{-1} のピーク強度は内殻を励起するほど (C 試料ほど) 大きくなっているのがわかる。また 399 cm^{-1} ピークは C 試料にしか見られない。すなわち, K 殻を励起するほど Ga サイトや As サイトに Si が取り込まれることがわかる。

4. GaAs 結晶の構造変化

結晶試料は半絶縁 GaAs(100)基板に分子線工

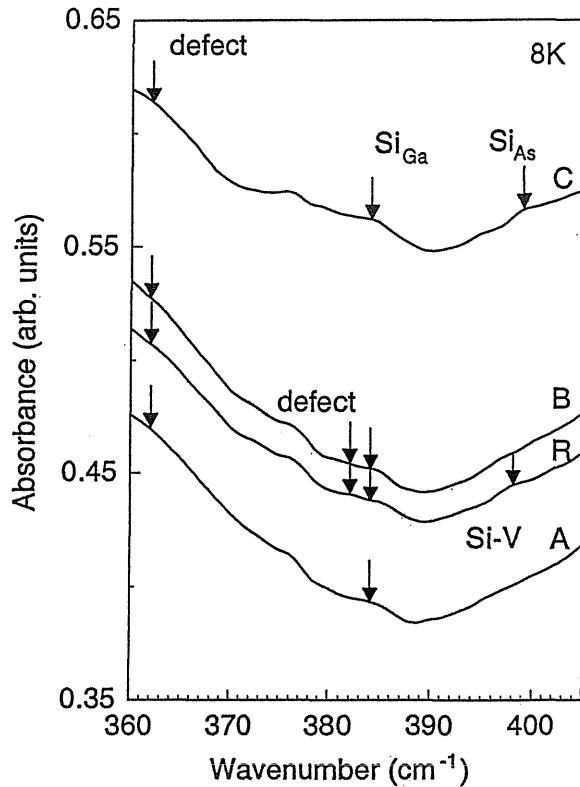


Figure 1. LVM absorption spectra due to the implanted silicon. The peak positions for each absorption line are indicated by arrows.

Table 1. Relative intensities of local vibrational mode (LVM) peaks obtained from IR absorption spectra for heavily implanted GaAs (Fig. 3). The peak intensity is normalized by the value of 362 cm^{-1} peak for as-implanted specimen

| Specimen (X-ray energy) | LVM peaks (cm^{-1}) assignment | | | | |
|----------------------------|--|--------|-------------------------|---------------|-------------------------|
| | 362 | 382 | 384 | 398 | 399 |
| | defect | defect | Si_{Ga} | Si vacancy | Si_{As} |
| R (as-implanted) | 1 | 0.24 | 0.47 | 0.29 | — |
| A (10.1 keV) | 0.86 | — | 0.43 | — | — |
| B (11.7 keV) | 1.02 | 0.22 | 0.59 | — | — |
| C (12.5 keV) | 1.55 | — | 0.78 | — | 0.49 |

ピタクシー (MBE) により作製した。GaAs 層の厚さは 650 nm で $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ の障壁層で挟まれた構造である。試料はノンドープでホール濃度は $10^{14}/\text{cm}^3$ のオーダーである。図 2 は結晶試料 A, B, C, および未照射試料の PL スペクトルで

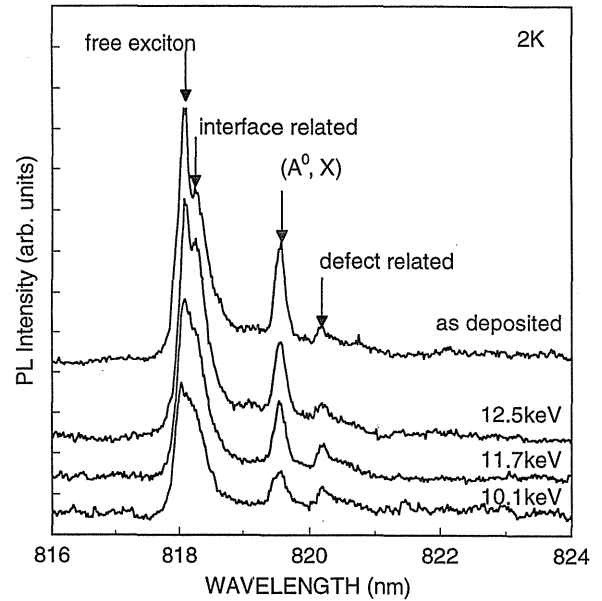


Figure 2. PL spectra of GaAs crystals for specimens A, B, C and R.

ある。測定は Ar イオンレーザー ($\lambda=488\text{ nm}$) を使い 2 K の温度で行った。スペクトルには 4 つのピークが認められる。それぞれ自由エキシトン (818.0 nm)、界面に関連した再結合 (818.2 nm)¹⁰、束縛励起子 (819.5 nm)、および欠陥に関連した発光 (820.2 nm) によるものと同定される。発光のピーク位置は X 線照射によってあまり変わらないが、ピーク強度は X 線のエネルギーに依存する。図 3 には未照射試料における自由エキシトンピーク強度で規格化したそれぞれのピークの強度の X 線光子エネルギー依存性を示す。自由エキシトン、界面に関連した再結合、束縛励起子によるピークは、光子エネルギーが小さいほど、すなわち L 殻電子を励起するほど強度が低下する。逆に、欠陥に起因するピークは両原子の K 殻電子を励起する場合に最も小さくなるのがわかる。PL の時分割測定からも、K 殻電子の励起より L 殻電子の励起の方が非発光再結合中心が生成されやすいことがわかった。

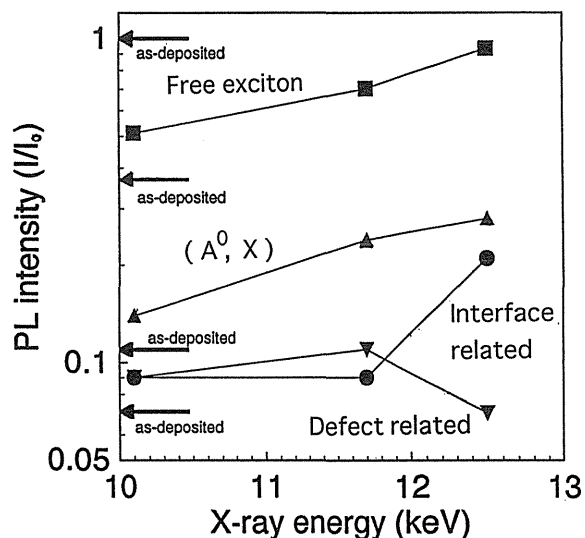


Figure 3. Photon energy dependences of the PL peak intensity in Fig.2. The peak intensity is normalized by the one of the peak due to free exciton for the specimen R.

5. 照射効果の光子エネルギー依存性

非晶質 GaAs で、K 殻電子を励起すると不純物 Si が固溶されることは、熱的なアニールの効果に類似している。一方、GaAs 結晶で、L 殻電子の励起で非発光再結合中心が形成されること、K 殻電子の励起で欠陥に関連するピークの強度が減少するという結果は非晶質 GaAs の結果と同等である。すなわち、K 束縛エネルギーより小さいエネルギーの光子照射では、むしろ原子結合の切断が、大きいエネルギーの光子では原子結合形成、すなわちアニールが促進されると結論できる。

オージェ緩和確率の原子番号依存性から¹¹⁾、Ga (原子番号31) および As (同33) の K 殻空孔は主として蛍光 X 線放出によって緩和し、他方、L 殻空孔はオージェ過程により緩和するとされている。後者の場合、オージェ過程で生成された多価イオンが、丁度バルク内部に埋め込まれた状態が形成されるものと推測できる。多価イオンを固体表面に照射すると表面原子との間で電荷の移動が起こり、表面原子間のクーロン反発のため、原子の脱離が促進されると報告されてい

る¹²⁾。従って、バルク内部でも、同様に局在ホール間のクーロン反発により原子構造変化（とくに原子結合の切断）が起きているものと考えている。ただし、試料 A では、X 線の光子エネルギーが K 殻電子の束縛エネルギーに近いいため一つの X 線光子が多数の L 殻電子を励起する。このような効果も作用している可能性もあり、さらに詳しい検討が必要である。

前記の非晶質 GaAs を電気炉でアニールすると、試料深部の結晶部分を基板として固相エピタキシャル成長が起こる。しかし、この過程で放射光 X 線（高工研，BL-15B，白色光）を照射すると未照射に比べて成長速度が低下する。GaAs のエピタキシャル成長は、組成比がずれると抑制されるので、上の結果から L 殻電子励起による結合切断がマイクロな組成比のずれを招いているものと考えられる。

6. まとめ

GaAs では、L 殻電子励起の方が結合切断などの原子移動が活発で、K 殻電子を励起するとむしろ熱アニールに類似した効果をもたらすことがわかった。このことは、L 殻電子励起後のオージェ過程、K 殻電子励起後の蛍光 X 線放出過程に関連があると考えたが、まだはっきりしたことは言えない。熱的なプロセスでは達し得ない、電子状態の励起による原子移動効果を半導体プロセスとして最大限に且つ効率的に活用するために、今後さらに詳しいエネルギー依存性などをしらべてゆく必要がある。

文献

- 1) M. L. Knotek and P. J. Feibelman: Phys. Rev. Lett. **40**, 964 (1978).
- 2) M. A. Zaikovskaya, A. E. Kiv and O. R. Niyazova: phys. stat. sol. (a) **3**, 99 (1970).
- 3) M. A. Zaikovskaya, A. E. Kiv and O. R. Niyazova: phys. stat. sol. (a) **8**, K133 (1971).
- 4) A. I. Kolfman and O. R. Niyazova: phys. stat. sol. (a) **10**, 59 (1972).

- 5) M. A. Kaneev, A. I. Kolfman and O. R. Niyazova: *phys. stat. sol. (a)* **18**, K49 (1973).
- 6) F. Sato, K. Goto and J. Chikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L205 (1991).
- 7) J. Chikawa and F. Sato: *Appl. Surf. Science*, **79/80**, 186 (1994).
- 8) B. L. Henke, E. M. Gullikson and J. C. Davis: *Atomic data and nuclear data tables* **54**, 181 (1993).
- 9) S. A. McQuaid, R. C. Newman, M. Missous and S. O'Hagan: *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 3008 (1992).
- 10) V. N. Bessolov, V. V. Evstropoc, M. V. Lebedev and V. V. Rossin: *Phys. Rev.* **B51**, 1681 (1995).
- 11) N. C. MacDonald: *Proc. 4th Scanning Electron Microscope Symp.* p. 89 (1971).
- 12) I. S. Bitenskii, M. N. Murakhmetov and E. S. Parilis: *Sov. Phys. Tech. Phys.* **24**, 618 (1979).