

## BL-9A を使用した蛍光 EXAFS 測定

田淵雅夫

名古屋大学大学院工学研究科材料機能工学専攻

### Fluorescence EXAFS measurements using BL-9A

Masao TABUCHI

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya University

#### 1. はじめに

BL-9A を共同利用で使用させて頂くようになって、既に二年が経過した。半導体の研究者として、半導体中の希薄な不純物原子などを対象に蛍光 EXAFS 測定を行なうことの多い我々にとって、BL-9A は、BL-12C で実現された使い勝手の良さを引き継いだ上で、より高強度の入射 X 線を利用した XAFS 測定の可能なビームラインであるという意味で非常に魅力的である。BL-9A のもう一つの大きな特徴は、BL-12C に比べると低エネルギー側に測定範囲が広がったことで、これにより K 端だと測定エネルギーが高すぎて難しかった元素が、L 端で測定できる可能性が生まれ、半導体材料研究を行なう立場からは、Cd, In, Sn, Sb, Te 等の元素が、測定対象元素の選択肢に加わったことも大きな魅力である。

今回は、この様な点を踏まえて、実際に低エネルギーで In-L<sub>III</sub> 端の EXAFS 測定を行なった結果を中心になるべく具体的な使用感を報告し、ビーム強度増大の効果等に関して少し述べさせて頂こうと考えている。

BL-9A のビームラインとしての特徴や、諸元は既に PHOTON FACTORY NEWS に掲載された朝倉先生の記事や、Web 上に公開されたデータその他に詳しく掲載されている [1-4]。従ってここでは、報告する内容に関連した特徴や諸元のみを、適宜引用させて頂くことにする。

#### 2. In-L<sub>III</sub> 吸収端の蛍光 EXAFS 測定

BL-9A の集光用のミラー面は Rh コートされており、設計上の臨界エネルギーは 15keV となっている [2]。このため、逆にいうと低エネルギー側は、5keV 程度以下では 3 倍の高調波の影響で測定が難しいことになる。しかし、BL-9A の大きな特徴の一つとして、集光用のミラーとは別に、高調波除去用のミラーを挿入することで、この様な低エネルギー領域での EXAFS 測定が可能になった。公称では 2.2keV までの測定が可能ということで、実際に我々の経験でも、Ar-K(吸収 3.20keV、蛍光 2.96keV) や Ca-K(吸収 4.04keV、蛍光 3.69keV)、In-L(吸収 3.73keV、蛍光 3.44keV)、Te-L(吸収 4.35keV、蛍光 3.76keV) の XAFS スペクトルが測定できることを確認している。

ここでは、サファイア基板の上に AlN や GaN バッファ層を介して成長した GaInN 層あるいは AlInN 層を例にとり、In-L<sub>III</sub> 吸収端で蛍光 EXAFS 測定した結果を紹介すると同時に、低エネルギー領域での実験のために必要な高調波除去ミラーの導入と、環境中にある比較的軽い元素からの蛍光の問題などにも触れてみたい [5-8]。

#### 2.1 In-L<sub>III</sub> 吸収端での EXAFS 測定結果 (I)

##### 2.1.1 単素子 SSD を使用した測定

当初、BL-9A では BL-12C の様な多素子の SSD が利用できなかったことから、まず単素子の SSD を使用して実験を開始した。

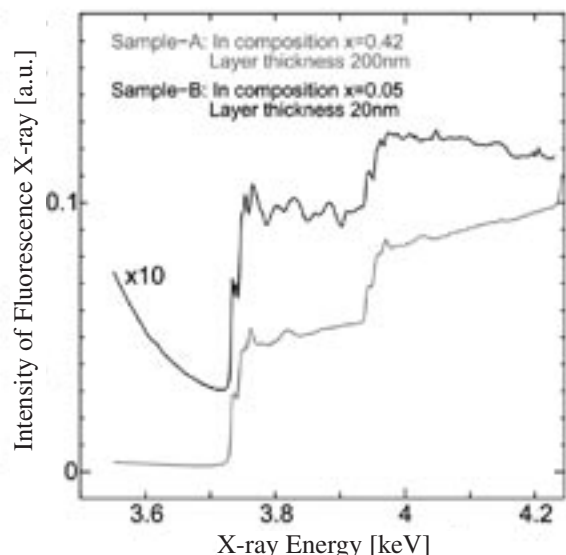
実際に測定した GaInN 層中の In の蛍光収量スペクトルを Fig.1 に示す。この図から、3.6 ~ 4.2keV という低エネルギーの領域を使用して、In-L 吸収端のスペクトルがきれいに測定できていることがわかる。図中 3.72keV 付近に見える吸収端が In-L<sub>III</sub>、3.95keV 付近に見える吸収が In-L<sub>II</sub> 吸収端である。次に、In-L<sub>III</sub> 吸収端の部分を規格化して得た  $\chi(k)$  スペクトルを Fig.2 に示す。L<sub>II</sub> 吸収端がすぐ近くにあるため、 $k$  の範囲は若干狭くなっているものの、明瞭な  $\chi(k)$  スペクトルが得られている。

試料 A は一点当たり約 70 秒、試料 B は一点当たり約 220 秒の時間をかけて測定している。試料中の In 原子の面密度を考えると、試料 A では、 $4 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 、試料 B で  $4 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$  程度となる。BL-12C を使用した場合には一点当たり 200 秒程度の時間をかけると、Ga や As, Er などの元素に関してであるが、面密度にして  $10^{14} \sim 10^{13} \text{cm}^{-2}$  に至る試料の測定ができていたことを考えると、BL-9A のこの数字は少し悪いように思える。

しかし実際には、この測定の場合には、単素子 SSD のカウントレートが律速になっていて、SSD を飽和させないために、せつかくの BL-9A のビームをスリットを絞ることによって大幅に減衰させて使用した。従って、BL-9A の本来の実力を発揮した測定結果ではない。

#### 2.2 測定の実際

前節で述べたように、In-L<sub>III</sub> 吸収端での EXAFS 測定に、



**Figure 1**  
Fluorescence X-ray yield measured using single-element SSD. Density of In atoms in the sample-B was about  $4 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ .

一応は成功した。ここでは、それまでの過程において一つの重要なポイントである、高調波除去用のミラーの導入と、障害となりかけた環境からの蛍光 X 線の問題について述べておこうと思う。

### 2.2.1 高調波除去ミラーの導入

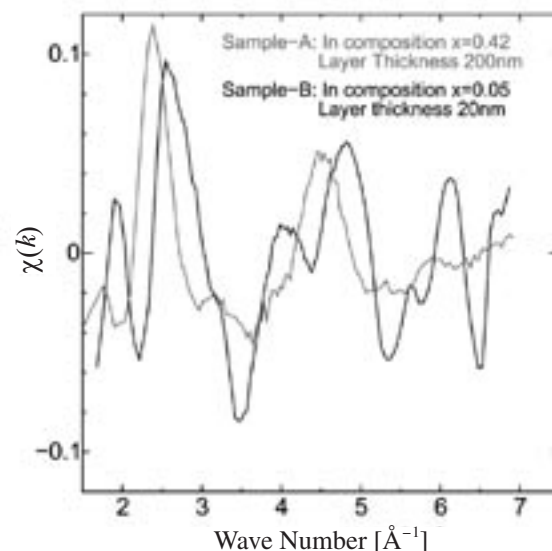
低エネルギーの測定では、ビームラインに高調波除去用のミラーを挿入することになるが、丁寧に記載された log book を参照しながら作業を行なうことで、全ての作業を厳重に確認しながら行なった初めての実験の時でも、二時間足らずでミラーの導入ができた。一度作業を憶えてしまった 2 回目以降は、かなり慎重に行なっても、ミラーの挿入は、10 数分から 20 分程度以下の作業となった。

具体的には、

- ・ 下流に挿入した蛍光板を確認しながら、ビームと平行になっている (はず) の 2 枚のミラーを平行移動し、片方のミラーがビームの 1/2 を遮る点まで挿入する、
- ・ ミラーの組を必要な角度まで傾け、ビームが一回反射された反転像を蛍光板上で確認する、
- ・ ビームを反射している方のミラーを固定した状態でもう一方のミラーを動かし、ビームが二枚のミラーで反射されることで、再び正像が得られることを確認する、

という作業を行なう。

この中の、ミラーを傾ける角度で、カットされるエネルギーが決まる。従って、あらかじめ入射 X 線のエネルギーを測定エネルギー範囲に近いところまで下げておかないと、ミラーを傾けた時、エネルギーの高いビームがカットされてしまい、反射が出なくなる。実際にこれでビームが見えなくなって、その原因に思い至るまで、しばらく悩んだこともあった。ミラー挿入後はビームの高さが変わることで、測定ステージ全体を上げてビームが通るようにすれば、



**Figure 2**  
Normalized EXAFS  $\chi(k)$  spectra measured using single-element SSD. Clear spectrum was observed even for the sample-B.

それではほぼ準備完了となる。全体としては、非常に簡便に利用可能である。

### 2.2.2 環境からの蛍光 X 線の影響

実験を行なう前の計画の段階では、3.73keV の  $\text{In-L}_{III}$  の吸収端を用い、3.44keV の  $L_{\alpha}$  の蛍光を検出する実験を行なう為、空気による吸収で信号が減衰することが気になった。これに対しては、何回か試しの実験をしている間に設計を決め、試料周辺のある程度大きな範囲を真空排気できるような器具を用意する必要があるだろうと考えていた。しかし、実際に実験を開始してみると、 $\text{In-L}$  端程度のエネルギーでは、試料冷却用のシュラウドを真空排気し、その窓に  $I_0$  チャンバの出口と SSD を近付けるように気をつけるだけで、十分に測定可能であった。

実際に  $\text{In-L}_{\alpha}$  の蛍光を観察し、EXAFS スペクトルを得ようとした段階でむしろ問題となったのは、測定範囲が低エネルギーであるため、環境中に存在する比較的軽い元素からの蛍光 X 線が混入することであった。

実例を挙げると、最初に特に問題になったのは Ca であった。Ca- $K_{\alpha}$  は 3.69keV と  $\text{In-L}_{\alpha}$  から 300eV も離れていないところで発光し、我々の試料の In 蛍光強度と比較すると数倍以上も強い発光であった為、大きな障害となった。この原因としては、試料ホルダーや、シュラウドの材料になっている金属中にある Ca を最初に疑った。しかし、試料や試料ホルダーに入射 X 線が当たらないような素通しの配置をとっても、あるいは直接入射 X 線が当たるような配置をとってもその強度はほとんど変化しなかった。

シュラウドに関しては、これを外してしまうと、今度は空気中の Ar から、Ca や試料中の In より、はるかに強い蛍光が発生してしまい、シュラウド無しの測定はできなかった。そこで、シュラウドをつけたままで可能な範囲で、配置を工夫したが、やはり、シュラウドの素材に直接入射

X線が当たっても当たらなくても、Caの蛍光強度はほとんど変わらないことが分かってきた。

この時点で、シュラウドの窓材のカプトン、あるいは窓の汚れを疑ったが、窓を拭いてみてもほとんど変化は見られなかった。最後に、X線の入射位置と、蛍光X線の出口の方向に最低限の穴を開けたテフロン素材の内筒を即席で作製して挿入してみると、Caの蛍光強度は測定上問題無い程度にまで大幅に減少した。

とりあえず、測定はこの条件で行なったが、後に更に原因を追求してみると、カプトン膜も含めてシュラウドまるごとを有機溶媒で超音波洗浄することでCaの蛍光が消えた。結局どの部分かは特定できなかったが、シュラウドのどこかに付着していた汚れからの蛍光であったことになる。

もともと蛍光X線の測定では、環境が汚染されることで混入する蛍光X線を警戒し、試料や試料ホルダー等を清浄に保つように気を配るが、低エネルギーの測定になったことで、CaやArの様な本当にどこにでもありそうな元素が問題を起すので、いっそう注意が必要になることになる。

### 2.3 In-L<sub>III</sub> 吸収端での EXAFS 測定結果 (2)

#### 2.3.1 多素子 SSD を使用した測定

幸いにも、この原稿を書く前に、朝倉先生の記事にも述べられている19素子のSSDを使った測定をさせて頂くチャンスがあった[1]。このSSDを使用して測定した蛍光収量スペクトルの例を単素子のSSDで測定した結果と比較してFig.3に示す。また、Fig.4は、規格化 $\chi(k)$ スペクトルを示した。この形にした方が、単素子と多素子のSSDで測定したスペクトルの質の違いが良く分かる。振幅が異なるのは、単素子のSSDで測定した時、カウントレートを稼ごうとして、素子が飽和する領域に入ってしまったためと考えられる。この時の試料中のIn原子の面密度は、 $1.2 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 程度である。

測定の際には、多素子のSSDの19ある素子のうち、16の素子で有効に蛍光X線を受光していた。図のスペクトルはその全チャンネルのデータを加算している。測定にかけた時間は1点当たり30秒程度であったが、この図で分かるように、19素子のSSDを使用した測定では、この測定時間で既にかなりノイズの少ないスペクトルが得られている。もし200秒かければ $2 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$ 程度の試料に関して同じ程度の測定ができることになり、この数字ならBL-12Cとほとんど遜色は無いことになる。

しかし、この結果を良く見直すと、単素子のSSDで一点当たり200秒程度の時間をかけた時には、 $4 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 程度の測定ができていたので、素子数が増えた分だけは良くなっているが、多素子SSDのカウントレートの高さが生かせていない。これは、この実験の時に試料周りを真空引きするのに使ったシュラウドが主な原因で、シュラウドの窓が決める立体角の中にSSDの素子をなるべく沢山入れようとする、SSDを試料から離して使わざるを得ないためである。今後このあたりを解決し、多素子SSD

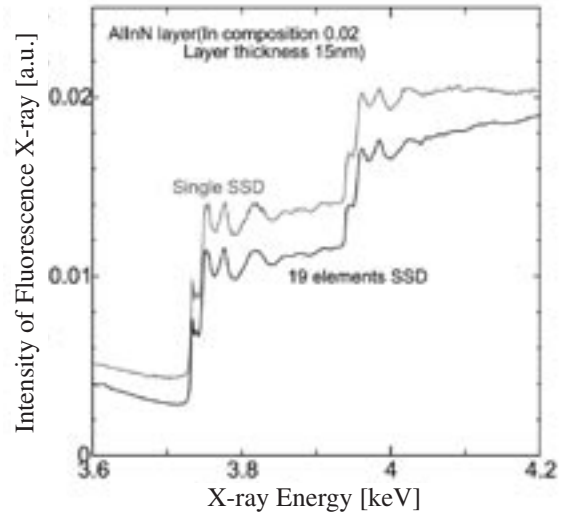


Figure 3 Fluorescence X-ray yield spectra measured using multi-elements SSD and single-element SSD.

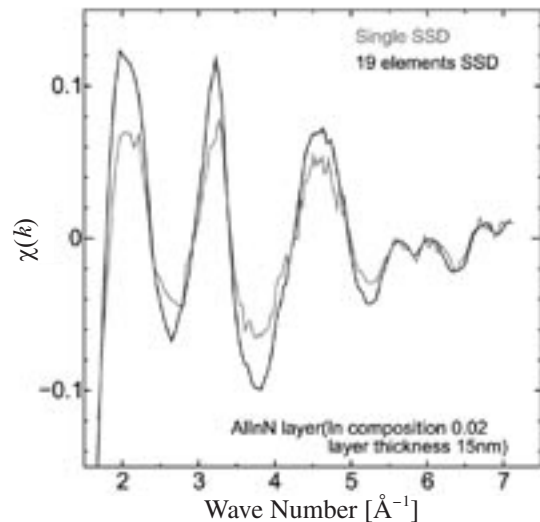


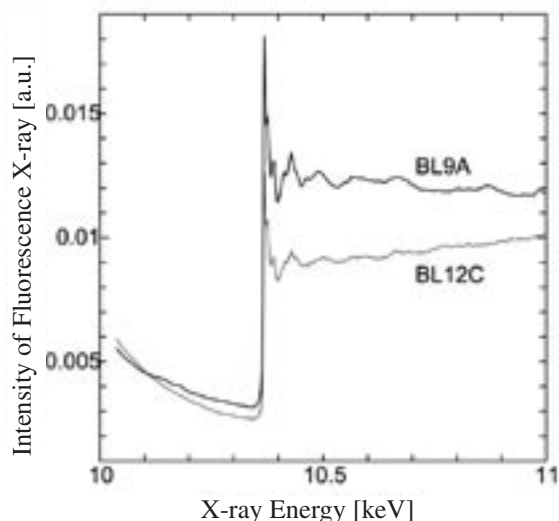
Figure 4 Normalized EXAFS  $\chi(k)$  spectra measured using multi-elements SSD and single-element SSD.

のカウントレートが生かせる条件で測定できれば、 $1 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$ 台の測定に手が届く可能性がある。

### 3. Ga-K 吸収端の蛍光 EXAFS 測定

最後に、BL-9AとBL-12Cをもっと直接的に比較できる例として、InP/InGaAsP(1nm)/InP構造の試料中のGa原子のGa-K吸収端を両方のビームラインで測定した結果をFig.5およびFig.6に示す。InGaAsP層中のGa組成は約0.3であるので、試料中のGa面密度にすると $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-2}$ 程度である。

測定条件は両方の測定でできるだけ同じになるようにした。試料は室温で大気中に置き、試料表面に対して約 $3^\circ$ の角度でX線を入射した。 $I_0$ チャンバ前のスリットは、縦 $20 \mu\text{m}$ 、横 $1.0 \text{mm}$ とし、蛍光検出にはそれぞれの19素



**Figure 5**  
Fluorescence X-ray yield spectra at Ga-K edge. The measurement was conducted at BL-12C and BL-9A.

子 SSD を使用した。また測定時間は一点当たり 20 秒とした。試料を大気中に置いているので、シュラウドの窓なども問題にならない。

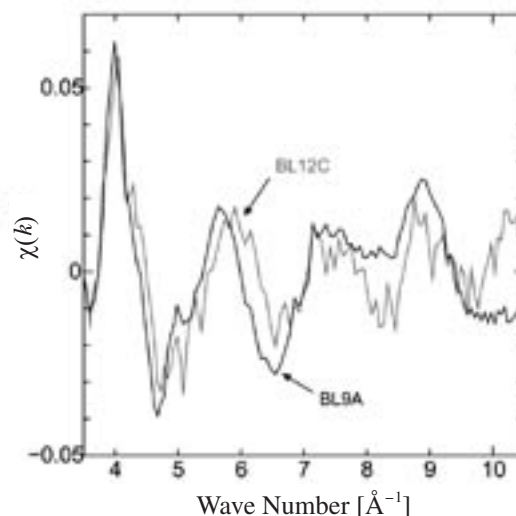
BL-9A の測定結果には微小な回折が多少混入していて、 $\chi(k)$  の図の  $8 \text{ \AA}^{-1}$  あたりのスペクトルが少しおかしくなっているが、これは、測定時により慎重に回折を避ければ回避できる。それ以外の部分に着目すると、BL-9A のスペクトルは BL-12C のものよりもはっきりとノイズが減少していることが分かる。従って、今後実験を行なっていくことで、BL-9A ではやはり、BL-12C 以上の低濃度での測定が可能になると期待できる。

#### 4. まとめ

以上、これまで BL-9A を使用した結果を元に、BL-9A での、3 ~ 4keV 程度の低エネルギー領域における測定の実際や、BL-12C との簡単な比較を述べてきた。

当初、BL-9A では、蛍光測定用に単素子の SSD を使用した実験のみを行ってきたが、それでも In-L 端の測定など低エネルギーの領域で、十分な成果をあげておくことができた。我々半導体材料分野の実験では、比較的広い面積中にある、より低濃度の元素の測定を目指すことが多いため、ほとんどの場合 X 線の強度そのものが最も重要な要素となり、より広い立体角を持った検出器も必要とされる。そうした意味で、今回報告したように、BL-9A でも多素子の SSD を利用できるようになったことで、10keV 前後の領域でも、ビーム強度が強いという本来の特徴を発揮して、BL-12C と同等以上の測定ができることがはっきりしてきたと思っている。

この様なラインを整備して下さった、野村先生をはじめとする PF のスタッフの方々に感謝するとともに、我々自身も、ビームラインの性能を発揮させ、よりアピール性の高い研究を行なうために可能な限りの協力をしていくことで、今後よりいっそう有意義な研究を推進していきたいと



**Figure 6**  
Normalized EXAFS  $\chi(k)$  spectra of Ga-K.

思っている。

#### 参考文献

- [1] 朝倉清高、PHOTON FACTORY NEWS, Vol.20 No. 1 (2002) 36.
- [2] <http://pfwww.kek.jp/nomura/hx/bl9a.html>
- [3] <http://pfwww.kek.jp/nomura/pfxafs/news/handbook.html>
- [4] M. Nomura and A. Koyama, J. Synchrotron Rad., **6** (1999) 182.
- [5] M. Tabuchi, D. Katou, H. Kyouzu, Y. Takeda, S. Yamaguchi, H. Amano and I. Akasaki, J. Cryst. Growth (in press).
- [6] 加藤大典、興津弘道、田淵雅夫、竹田美和、山口栄雄、天野浩、赤崎 勇 第 4 回 XAFS 討論会、8p-02、高エネルギー加速器研究機構、つくば市、8月6日-8日(2001).
- [7] 加藤大典、興津弘道、田淵雅夫、竹田美和、山口栄雄、天野 浩、赤崎 勇、第 15 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、12P51、東京大学物性研究所、柏市、1月11日-13日(2002).
- [8] D. Katou, M. Tabuchi, H. Kyouzu, Y. Takeda, S. Yamaguchi, H. Amano and I. Akasaki, 3rd International Conference on Synchrotron Radiation in Materials, 2364, Science, Shangri-La Hotel, Singapore, 21 to 24 January 21-24 (2002).

#### 著者紹介

田淵雅夫 Masao TABUCHI

名古屋大学大学院工学研究科材料機能工学専攻 講師

464-8603 名古屋市千種区不老町

Tel 052-789-4516 Fax 052-789-3239

E-mail: tabuchi@numse.nagoya-u.ac.jp

略歴：1992年京都大学大学院工学研究科電気工学専攻博士課程満了、同年名古屋大学工学部材料機能工学科助手、1997年同工学部講師、2000年同工学研究科材料機能工学専攻講師、現在に至る。博士(工学)。

最近の研究：蛍光 EXAFS 法による半導体中の不純物元素周辺局所構造の研究。X 線 CTR 散乱法による半導体ヘテロ界面の研究。