

ZnO エピタキシャル薄膜を用いた X 線ルミネッセンスホログラフィー

X-ray luminescence holography using ZnO epitaxial film

林好一^a, 林徹太郎^b, 松原英一郎^a, 牧野久雄^c, 八百隆文^c

Kouichi Hayashi^a, Tetsutaro Hayashi^b, Eiichiro Matsubara^a, Hisao Makino^c and Takafumi Yao^c

^a 東北大学金属材料研究所, ^b 東北大学大学院工学研究科,

^c 東北大学学際科学国際高等研究センター

サファイア基板上に成長させた ZnO エピタキシャル膜を試料に用い、X 線を照射した際に生じる可視・紫外光を検出することにより、X 線ホログラムの測定を行った。観測されたホログラムパターンは、同試料に対して得られた蛍光 X 線ホログラムと異なっており、薄膜からではなく、主に基板であるサファイアの構造を反映したものが観測された。

Using a ZnO film epitaxially grown on a sapphire, X-ray holography experiment was carried out by detecting the X-ray luminescence. Observed hologram pattern was different from the X-ray fluorescence hologram measured for same sample, and reflected mainly the structure of the sapphire substrate.

背景

蛍光 X 線ホログラフィーは、蛍光 X 線を放出する原子周りを三次元的に再生させることができ、半導体などの不純物周辺の局所構造解析に応用が期待される手法である。我々は新しい構造解析技術として、X 線を照射した際に生じる可視又は紫外発光(X 線ルミネッセンス)を用いた原子分解能ホログラフィーを考案した。X 線励起発光は、蛍光 X 線を検出していく軽元素を中心原子としたホログラムの測定や、材料中の特定のサイトの元素が発光する場合にはサイト選択的な原子像再生などの可能性がある。実際、X 線励起発光を用いた X 線吸収微細構造(XAFS)法では、サイト選択性を実現しているものもある^{[1][2]}。

我々は、この X 線ルミネッセンスホログラフィー法の実証実験として、今回、エピタキシャル薄膜を試料に用いて、薄膜からの発光を利用した X 線励起発光ホログラム測定を行った。

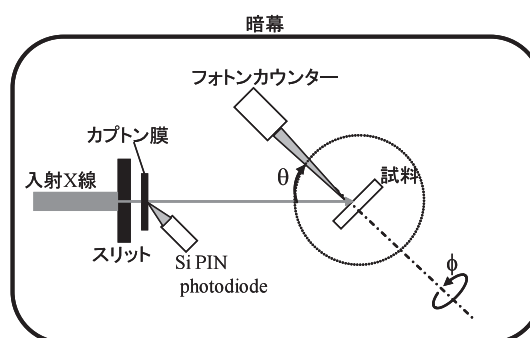


図1 実験配置

実験

試料には、MBE 法によりサファイア基板上に約 1nm の MgO バッファ層、その上に 520nm の ZnO をエピタキシャル成長させたものを用いた^[3]。薄膜からの発光スペクトル測定は、励起源として 9.7KeV の X 線を使用し、回折格子分光器(CT-10S)にフォトンカウンター(H7155-20; 感度波長範囲:300~650nm)を組み合わせた装置を用いて行った。はじめに回折格子分光器によるシステムを用いて、ホログラム測定を試みたが、十分な強度が得られなかった。そこで、発光を直接、フォトンカウンターで検出した。 I_0 強度の測定は、カプトンを X 線が透過した際に発生する散乱 X 線の強度を Si PIN ダイオードで測定することにより行った。遮光のために、暗幕でゴニオメーターを覆った。試料の方位を変えながら強度変化を記録することにより、ホログラム測定を行った。図 1 に実験配置を示す。また、ZnK α (8.64KeV) 線による蛍光 X 線ホログラムの測定も行い、X 線励起発光によるホログラムとの比較を行った。入射 X 線のエネルギーは 9.5,9.7,10.5,12.0,13.5,15.0 KeV であり、 $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ, 0^\circ \leq \theta_1 \leq 48^\circ, \theta_2 = 45^\circ$ の角度走査条件で実験を行った。

結果および考察

図 2 に薄膜からの発光スペクトルを示す。PL(Photo-Luminescence)測定では、紫外域である 370nm に鋭い発光ピークを持つことが分かる。可視域においては、570nm 付近に広い発光スペクトルを示した。9.7KeV の X 線を使用した測定では、370nm の鋭いピークは観測されていないが、これは、このときに用いた回折格子分光器に紫外域をカットするフィルターが挿入されていたためである。400nm 以上の可視域においてもスペクトルの形状が、PL のものと大きく異なるために、ZnO 薄膜以外の発光も観測していることも考えられる。サファイアの PL ス

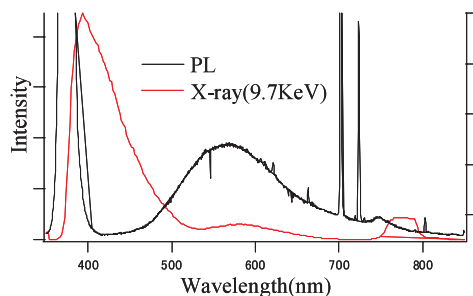


図2 ZnO 薄膜からの発光. 赤線: X線励起, 黒線: 紫外レーザー励起

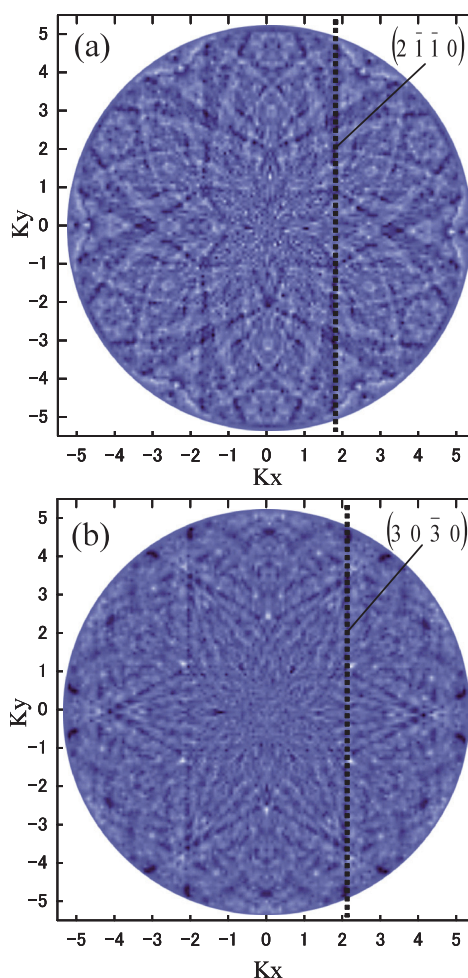


図3 (a): 蛍光X線によるホログラム. (b): X線ルミネッセンスによるホログラム. 入射X線エネルギーは 15.0 keV.

ペクトルは、400nm 付近にその中心があることが知られているが、図2のX線励起発光スペクトルには、400nm より高波長の領域に肩が観測されるために、

サファイア基板からの発光を強く観測していることが示唆される。

次に、X線ルミネッセンスホログラムと蛍光X線ホログラムを図3に示す。両ホログラムにおいて明瞭なX線定在波線が観測されているが、これよりホログラムパターンが異なっていることが分かる。図3の点線で表されるX線定在波線と k_y 方向に平均化したパターンを図4(a)に示す。信号の大きく負から正に反転している部分がX線定在波線に相当する。このX線定在波線の観測される波数値A,Bから計算した格子定数(1.625 Å, 1.399 Å)より、図3(a)のX線定在波線は、ZnO 薄膜からの反射($2\bar{1}\bar{1}0$)に相当し、図3(b)は、サファイア基板の反射($30\bar{3}0$)に相当していることが分かった。図4(b)は、シミュレーションによるZnOとサファイアのホログラムから得られたX線定在波パターンであるが、図4(a)の実験データを良く再現していることが分かる。

この結果より、X線ルミネッセンスによるホログラム測定において、サファイア基板の構造を反映したホログラムが観測されていることが分かる。この理由として、サファイア基板自身の発光あるいは、サファイア基板からの2次電子によるZnO層からの発光の2つの可能性が考えられる。解明には詳細な検討が必要である。

結論および今後の予定

我々は、X線ルミネッセンスを用いたホログラフィー法を考案し、今回、エピタキシャル薄膜を用いてホログラム測定を行った。予測に反してサファイアのホログラムが観測されるという興味深い結果を得た。蛍光X線を用いる場合、Alなどの軽元素の蛍光X線を検出することは大気中では困難であるが、X線ルミネッセンスを用いることにより簡便に測定される可能性が示された。目的であった薄膜ではなく、基板からのホログラムが観測された理由に関し

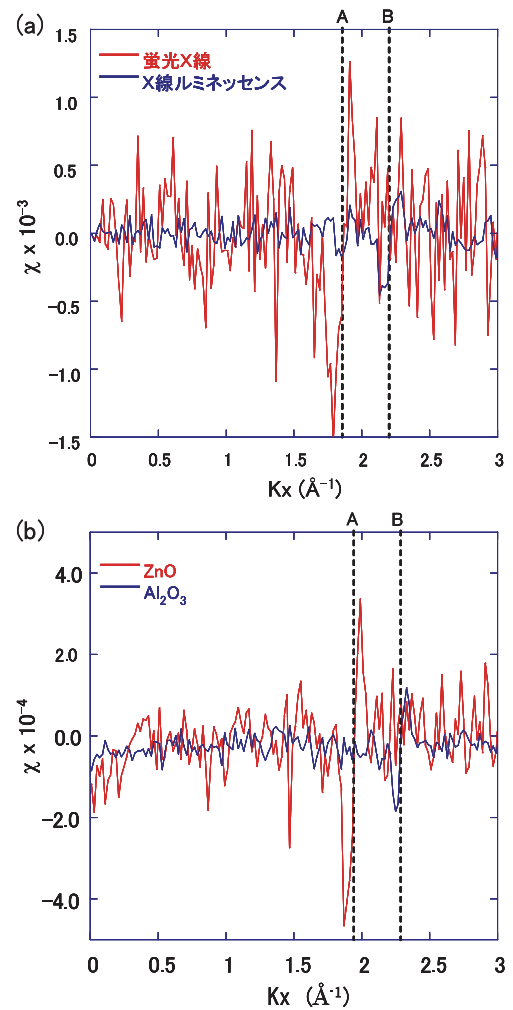


図4 X線定在波パターン。(a): 実験データ。(b): シミュレーション。

ては、不明瞭な点も多いが、今後も、このような現象を調べるとともに、X線励起発光ホログラフィー法の確立を目指していきたい。

参考文献

- [1] T. K. Sham et al.: Nature **363**(1993)331.
- [2] M. Ishii et al.: Appl. Phys. Lett. **78** (2001)183.
- [3] 花田 貴 他 : 応用物理 **72** (2003) 705.