

## 蛍光X線ホログラフィーの研究

京都大学大学院 工学研究科  
林 好一

### Abstract

*The X-ray fluorescence holography makes it possible to obtain direct three-dimensional atomic images around atoms emitting fluorescent X-rays. We applied this method to image the atomic structure around zinc (Zn) atoms doped in gallium arsenide (GaAs) using synchrotron radiation at SPring-8. The local atomic structure around Zn atoms was successfully reconstructed by Fourier transformation from the holograms.*

### 1. はじめに

従来の結晶構造解析に用いられる回折法は、散乱光の強度の情報を与えるが、位相に関する情報は与えない。このため、原子の立体配置を回折パターンから一義的に逆算できないという問題がある。この位相問題を解決できる技術として、1948年にGaborが考案したホログラフィーがある<sup>[1]</sup>。これはコヒーレントな光をある物体に照射し、そこから発生する散乱波（物体波）を別のコヒーレント光（参照波）によって干渉させ、その干渉パターンを記録する手法である。原子オーダーの分解能を持つホログラフィーは、結晶の内部から発生する蛍光X線や光電子を用いることによって可能であることが、Szökeによって指摘されていた<sup>[2]</sup>。この場合、参照波は発生原子から直接くる蛍光X線または電子であり、物体波は発生原子の近傍の原子によって散乱された蛍光X線または電子である。光電子ホログラフィーは結晶表面の構造解析に用いられている手法であるが、電子の散乱特性が複雑であるため、ホログラムから原子の立体配置を決定するのは困難であった。一方、X線の散乱特性は単純であるため、蛍光X線ホログラムでは単純な数値処理で3次元的な原子像を得ることができる。

蛍光X線ホログラフィーの実験は、1996年にTegzeら<sup>[3]</sup>によってSrTiO<sub>3</sub>の結晶構造解析例として報告されたが、彼らはX線線源に封入管を用いたためホログラムを測定するのに3ヶ月の時間を要して

いる。ホログラフィーにX線散乱を用いる場合の問題点は回折効果が弱い点で、電子の場合の散乱確率を50%とするとX線は0.3%程度しかない。このため蛍光X線ホログラフィーの実験は1ピクセルにおいて100万オーダーのカウント数が必要であり、短時間での測定には高輝度励起線源が必須である。また、Gogらにより、通常の蛍光X線ホログラフィーの光学的相反定理を用いた“多重エネルギーX線ホログラフィー法”が開発された<sup>[4]</sup>。しかしながら、現在までに、原子像の再構成に成功したホログラムは何れも既に原子の配列が分かっている単結晶に対して測定されたものである。

筆者らは、Photon Factoryにおいて、蛍光X線ホログラフィーの基礎的な研究を行っていたため<sup>[5]</sup>、SPring-8の光源を用いれば微量成分のホログラフィーも可能であることを予測していた。本実験においては、GaAs中に0.02%程度Znの含まれたウェハーを試料に選定し、高輝度のSPring-8のビームを入射線源に使い、その周りの原子像の再生を試みた<sup>[6,7]</sup>。

### 2. BL39XUにおける実験

実験はBL39XU（生体分析）ビームラインを用いて行った。本ビームラインは、挿入光源としてアンジュレータ、二結晶分光器としてSi(111)が用いられており、5~30keVの範囲で高輝度単色X線を利用することができ、微量元素の蛍光X線ホログラム測定には非常に適している。測定試料である

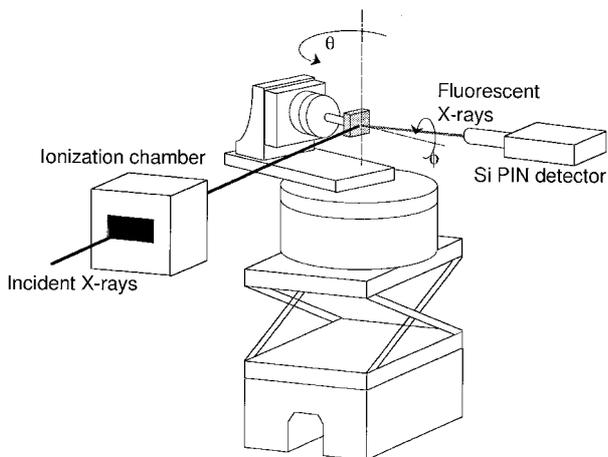


Fig.1 Schematic illustration of experimental setup

GaAsウエハー（001）は微量のZnをドーブしており、その濃度はホール測定によって、 $1.0 \times 10^{19}$  atoms  $\text{cm}^{-3}$ （0.02 wt%）と決定されている。Fig.1に実験配置の概略図を示す。微量成分であるZnの蛍光X線を高効率で検出するために、他の蛍光X線、入射X線の散乱の検出を抑える必要がある。Ga及びAsの蛍光X線の発生を抑えるために、入射X線のエネルギーをZnとGaのK吸収端の間である9.8keVに調整した。散乱X線の検出を抑えるため、Si PINフォトダイオードX線検出器を電場ベクトルと平行に配置した。（入射X線は水平偏光している。）Fig.2にこの実験条件で得られた蛍光X線スペクトルを示すが、Znの蛍光X線スペクトルが他のスペクトルより高強度で得られていることが分かる。微量

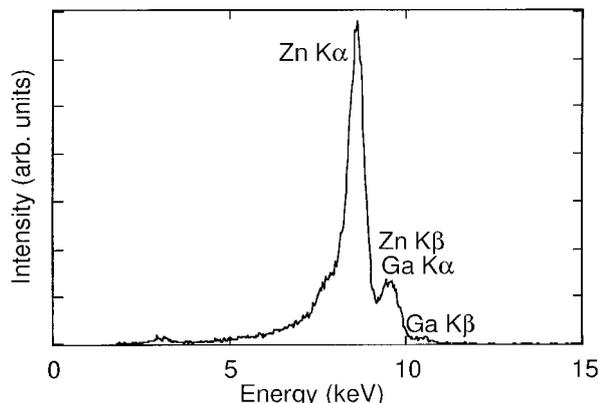


Fig.2 Representative X-ray fluorescence spectrum of Zn in GaAs wafer

成分のホログラムを測定する場合に、放射光のエネルギー可変性と偏光特性は特に有用である。検出器固定の配置で実験を行うため、検出器を動かす必要のある通常の蛍光X線ホログラフィー法による測定は行えない。従って、多重エネルギーX線ホログラフィー法を採用している。多重エネルギー法は、蛍光X線の全収量を測定する方法なので、微量成分の蛍光X線測定に有効である。Table 1に実験条件の詳細を示す。

3. ドーパントのまわりの原子像

Fig.3に得られたGaAsウエハー中のZnのホログラムを示す。このホログラムから、Helmholtz-Kirchofの式<sup>[8]</sup>として知られる光学用フーリエ変換

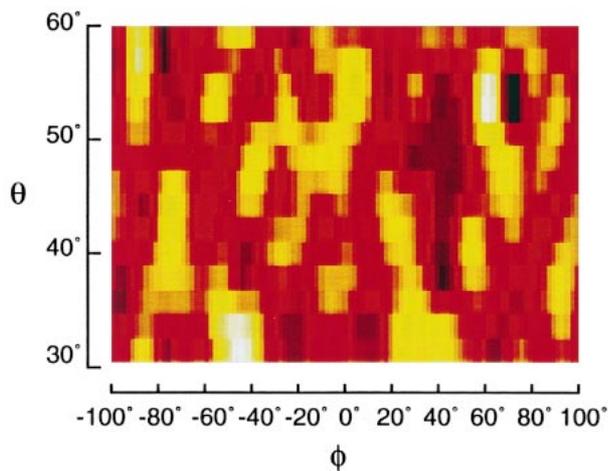


Fig.3 Measured X-ray fluorescence hologram of Zn in GaAs.

Table 1 Experimental conditions

Sample	GaAs:Zn (001)
Zn concentration	0.02 wt%
Experimental mode	MEXH
Ring current	19 ~ 17 mA
Incident energy	9.8 keV
X-ray fluorescence	Zn K
∅	-100° < ∅ < 100° ; ∅ = 2° 30° < ∅ < 60° ; ∅ = 5°
Total time	13 hours

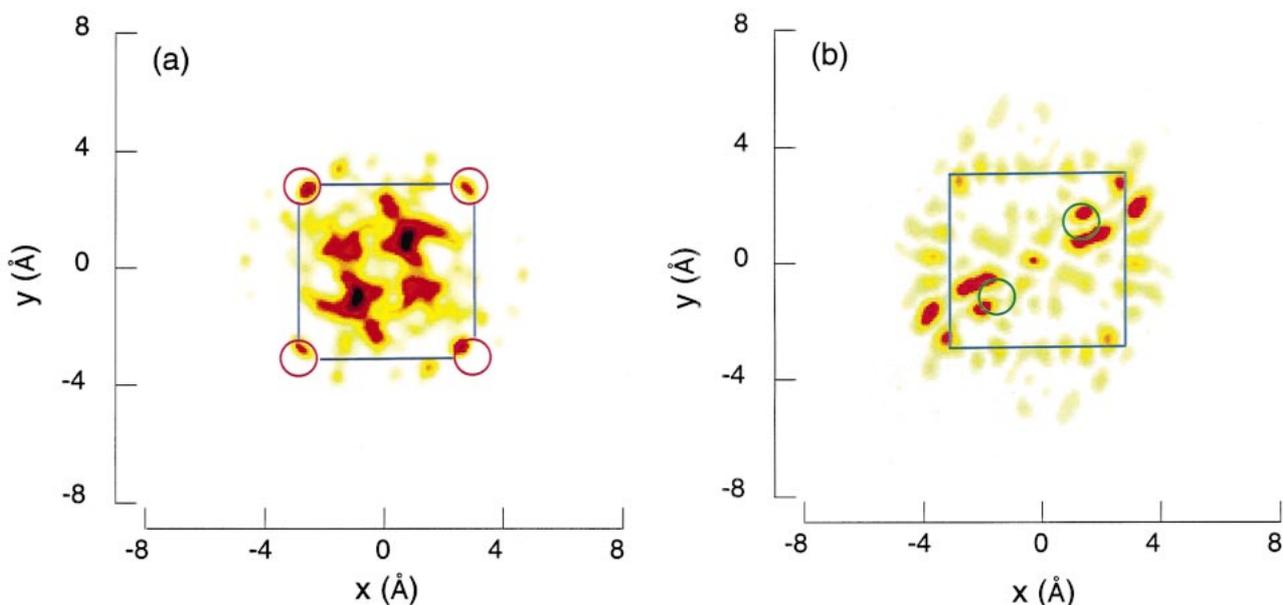


Fig.4 Reconstructed holographic images around Zn with atomic configurations of GaAs.

(a) (001) plane; the center is Zn atom. (b) (004) plane at  $Z=1.41 \text{ \AA}$ .

The solid lines show the outlines of the crystal cell.

法を用いて、簡単に原子像を再生できる。Fig.4 (a)に、得られたZnの周りの(001)面の原子像と予測される原子配置を示す。中心から4 Åの距離に4つの原子が観測できる。(001)面上の最近接のGa-Ga、As-As間の距離は4.00 Åであるため、Zn原子がGaまたはAsのサイトに置換されたことが分かる。

さらに、4つのぼやけた原子が中心から2.0 Åの位置に観測されるが、これは(001)面の上下1.41 Åの位置に存在するGaまたはAs層の重なり合った像と考えられる。更に詳細な原子の配列に関する情報を得るために、Zn原子より $z = 1.41 \text{ \AA}$ 上に位置する(004)面の像再生を行った。Fig.4 (b)にその結果を示すが、中心から2.0 Åの位置にある原子像が強調されており、GaかAsのサイトを選択的に置換していることが分かる。化学的な考察を行うと、ZnがGaサイトに置換される可能性が高い。

#### 4. SPring-8における今後の展開

蛍光X線ホログラフィー法を結晶構造解析に用いた例が1996年から報告されているが、何れも既に原子配列が分かっている単結晶に対して行われたものである。本手法はむしろ、半導体のドーパント原子や生体分子の活性部位の金属原子など、従来の分析

法では解明の困難な低濃度不純物原子周辺の構造解析に有用と考えられる。例えば、Siウエハー中の超微量不純物の局所構造、酵素の中心金属の配位状態、有機金属錯体薄膜、磁性薄膜などが将来分析対象となるであろう。X線の全反射現象を組み合わせることにより、表面感度の向上も期待できる。円偏光を用いれば、磁性構造の解析も可能である。原子配列のみに限らず、超構造を反映したホログラム測定も可能であり、多層膜や量子井戸構造の評価にも有用であると考えられる。

我々はSPring-8のビームを用いて、200 ppm (0.02%)の不純物のホログラム測定が10時間程度の測定で可能であることを示した。この時、リングは20 mAモードで運転しており、1998年秋以降は100 mAでの運転が行われる。今後、実験配置等の工夫によってはppbオーダーの不純物のホログラムも測定可能と思われる。また、BL39XUには集光ミラーが設置される予定であり、将来的には極微小領域のホログラフィーも実験可能である。

本実験の遂行にあたり、合志陽一(環境研)、後藤俊治(JASRI)、鈴木基寛(理研)、早川慎二郎(東大)、桜井健次(金材研)、佐井 誠(京大)、山本篤史(京

大) 河合 潤(京大)の各氏に多くの御尽力を頂いた。この場を借りてお礼を申し上げます。

参考文献u0000000000

- [ 1 ] D. Gabor : *Nature* **161**, 777 (1948).
- [ 2 ] A. Szoke, "Short Wavelength Coherent Radiation: Generation and Applications", edited by D. T. Attwood and J. Boker : AIP Conference Proceedings No. 147, p. 361, American Institute of Physics, New York, (1986)
- [ 3 ] M. Tegze and G. Feigel : *Nature* **380**, 49 (1996).
- [ 4 ] T. Gog, P. M. Len, G. Materik, D. Bahr, C. S. Fadley and C. Sanchez-Hanke : *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3132 (1996).
- [ 5 ] J. Kawai, K. Hayashi, T. Yamamoto, S. Hayakawa and Y. Gohshi : *Anal. Sci.* **14** (1998).
- [ 6 ] K. Hayashi, T. Yamamoto, J. Kawai, M. Suzuki, K. Sakurai, S. Goto, S. Hayakawa and Y. Gohshi : *Anal. Sci.* **14** (1998).
- [ 7 ] 林 好一、河合 潤、早川慎二郎、後藤俊治、二瓶好正、合志陽一、放射光11巻5号 (1998).
- [ 8 ] J. J. Barton : *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1365 (1988).



林 好一 HAYASHI Kouichi

京都大学大学院工学研究科材料工学教室  
助手

〒606-8501 京都市左京区吉田本町

TEL : 075-753-5483

FAX : 075-753-4861

e-mail : hayashi@karma.mtl.kyoto-u.ac.jp

略歴 : 平成8年3月京都大学大学院工学研究科電子工学専攻博士後期課程修了。同年7月より京都大学大学院工学研究科材料工学教室助手。日本応用物理学会、日本化学会、日本放射光学会、日本分析化学会、日本分光学会会員。現在のテーマ : 蛍光X線ホログラフィー、ラジエティブオージェ蛍光X線による局所構造解析、X線の屈折現象を用いた材料評価法の開発。趣味 : 釣り、麻雀。