



光散乱トモグラフィー

守 矢 一 男

三井金属鉱業(株)電子材料研究所 〒362 上尾市原市 1333-2

(1985年1月9日受理)

Light Scattering Tomography

Kazuo MORIYA

Research Laboratory for Electronic Materials, Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.,
1333-2, Haraichi, Ageo 362

1. はじめに

最近の目覚ましい電子工学の進歩において、シリコン、ガリウム・ヒ素、あるいは人工水晶といった高品質結晶材料の進歩は著しい。それに伴い、これらの結晶の特性を評価することも非常に重要になっている。しかしながら、評価法の多くは電子線あるいはイオン源を用いて、結晶表面の観察あるいは組成分析を目的にしたものが多い。これに対し、一般に、育成した結晶の評価を行なう場合には結晶表面もさることながら、結晶内部を非破壊で観察できる方法が望ましい。X線トモグラフィーはこの意味でこの目的を一応満足させてくれるが、試料を薄くしなければならぬこと、また、得られる像が歪場により形成されるため、解析に十分な知識が要求されることから、もっと簡便な欠陥観察法の開発が必要である。守矢らはこのための一つの方法として、光散乱トモグラフィーを用いた結晶欠陥の観察を行なってきた¹⁻⁵⁾。光散乱トモグラフィーとは、結晶内にレーザー光を入射し、欠陥部分で生じる散乱光を画像化する方法である。

ここではまず、可視光レーザーを用いた光散乱法による微小欠陥、転位、および双晶の観察方法および解析方法について述べる。また、赤外線レーザーを用いた半導体結晶の欠陥観察について触れる。最後にフォトルミネセンス等によるトモグラフィーについての展望を述べる。

2. 光散乱トモグラフィー

光散乱を用いた顕微観察法の歴史は非常に古く、1900

年代初頭に作られた限外顕微鏡に始まる。この方法は、顕微鏡の光軸に対し傾斜した光線束によって試料を照明し、暗視野中でティンダル現象により輝く散乱体を見るもので、普通の顕微鏡の解像力の極限をはるかに越えた小さな散乱体の存在を確かめることができる。

この方法を用いて結晶内の欠陥を観察する試みは、いままでに多くの人々によって行なわれてきたが⁶⁾、結晶欠陥の観察法としては発展しなかった。その理由は、観察に用いた光学系が暗く、かつ迷光の除去が十分行なわれなかったこと、さらに光散乱強度は後に述べる“散乱ベクトル”の方向に依存するが、これらに対して考慮が行なわれていなかったためと考えられる。

以上のことに対し十分配慮し製作した装置の模式図を図1に示す。この装置の原理はほぼX線のラング法に近い。レーザー光をレンズにより直径20 μm 程度に集光し試料に入射する。試料内の欠陥からの散乱光は、対物レンズによってフィルム面に結像するが、ビーム径路以外からの散乱光はフィルム直前に設けたスリットによって除去する。そして、フィルムカセットと試料をお互い反対方向に対物レンズの倍率に合わせて一定速度で走査させる。いわゆるストリークカメラである。

この装置によって、微弱な欠陥からの散乱光を長時間露出し観察しても非常にS/N比の高い像が得られるようになった。なお、迷光は試料を屈折率整合溶液に浸すことによってさらに除去できる。ここで述べる水晶の場合の屈折率整合液としては、ジクロロルナフタリンとジメチルフタレート(屈折率 ~ 1.55)がよい。アルミナ系結晶(屈折率 ~ 1.76)の場合、ヨウ化メチレン

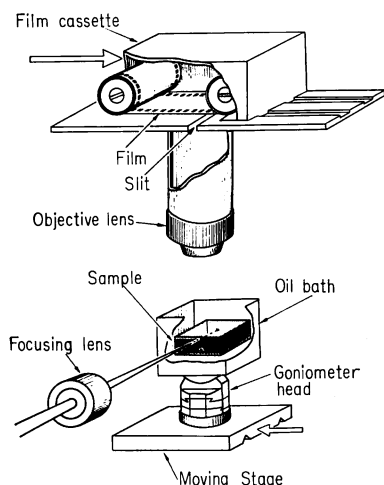


図1 光散乱トモグラフィ装置
試料は屈折率整合させた液体の中に入れ表面での散乱を防いでいる。散乱光はフィルム直前のスリットを通して結像し、試料とフィルムカセットを走査させる。

(屈折率 1.74) が合う。

3. 光の散乱能

電磁波が小さな粒子によって散乱される現象は、Tyndall-Rayleigh 散乱と呼ばれ、日常よく身近に見ることができる。このことから、散乱に対する理論的研究も古くから行なわれてきた。Rayleigh⁷⁾は小球(球の半径が波長に比べて十分小さい)に光が入射するときの散乱理論をたてた。その後、Mie⁸⁾および Debye⁹⁾は、球状粒子に平面波が入射したときの散乱波の強度を電磁基本式から求めた。この理論は部分波による計算方法を用いており、解は無限級数により与えられている。しかし、これらの理論は球状粒子を取り扱ったものであるために、ここで議論しようとしている散乱体—不純物による不定形析出物、転位、双晶—にはそのままでは適用できない。そこで、ここでは Maxwell の方程式より出発し、Mie 理論のような厳密解法ではなく、もっと簡便な近似解法(Born 近似)を用いることによって結晶の対称性を考慮した散乱強度の計算を行なった。

ほぼ完全な結晶中に存在する欠陥は非常に微小で、その欠陥からの散乱はかなり弱い。したがって、ここで述べる近似解がよく成り立つ範囲内にある。

3.1 90° 散乱の基本式

散乱光を観察する場合、散乱角を 90° に選ぶのが普通である。これは、迷光が少ないこと、画像のゆがみが少ないことによる。このことから、90° 方向への散乱能を簡

単に求めておく。

光学的に欠陥が観察されるためには、欠陥の周りで誘電率が変化している必要がある。ここで、欠陥部分の誘電率を

$$\epsilon(\vec{r}) = \epsilon^0 + \Delta\epsilon(\vec{r}) \quad (1)$$

によって書けるとする。 ϵ^0 は均一状態の結晶の誘電率、 $\Delta\epsilon(\vec{r})$ は欠陥による増減分で、場所の関数である。この式を Maxwell の方程式に代入し、入射波を \vec{E} とすると、欠陥を含む結晶中の電気変位ベクトルとして

$$\vec{D}(R\vec{s}) = \epsilon^0 \vec{E} + \frac{e^{ikR}}{4\pi R} \int e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \text{rot} \cdot \text{rot} \frac{\Delta\epsilon(\vec{r})}{\epsilon^0} \vec{D}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2)$$

を得る。ここで、 R は欠陥から観察点までの距離、 \vec{s} は散乱方向の単位ベクトルである。このように \vec{D} は無限摂動級数によって与えられているので、完全な厳密解を得ることはむずかしい。そこで、通常一次のオーダーの近似によって \vec{D} を表現する。これを Born 近似¹⁰⁾と呼び、式(2)の右辺の $\vec{D}(\vec{r})$ を $\epsilon^0 \vec{E}(\vec{r})$ に置き換えることによって得られる。この近似が有効であるためには、相対散乱強度が非常に小さいことが必要である。

式(2)の第1項は入射波であるから、散乱波は第2項で表わされる。第2項に入射波として平面波を代入すると、散乱波は、

$$\vec{D}_s = \epsilon^0 \vec{E}_s = -\frac{\epsilon^0 e^{ikR}}{R} [\vec{s} \times \vec{s} \times F(k\vec{q}) \vec{E}_s] \quad (3)$$

となる¹¹⁾。ここで、 \vec{q} および $F(k\vec{q})$ は散乱ベクトル、散乱因子で

$$\vec{q} \equiv \vec{s} - \vec{s}_0$$

$$F(k\vec{q}) \equiv \frac{k^2}{4\pi} \int \Delta\epsilon(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{q}\cdot\vec{r}) d\vec{r} \quad (4)$$

によって定義される。 \vec{s}_0 は入射方向の単位ベクトルである。なお、 \vec{E}_s は入射波の電界ベクトルである。式(4)で示される散乱因子 $F(k\vec{q})$ は散乱波のふるまいを示す量で、散乱体の誘電率の Fourier 変換によって与えられる。誘電率は2階のテンソルであるから、散乱因子も

$$F(k\vec{q}) = \begin{bmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \end{bmatrix} \quad (5)$$

で示される。通常 $F(k\vec{q})$ は対称テンソルである。

式(3)を計算するためには、散乱体と観察系の関係を記述しなくてはならない。そこで、観察座標系と結晶座標系を対応させる変換行列を $\{a_{ij}\}$ とすると、散乱波は

$$\vec{E}_s = \frac{e^{ikR}}{R} \begin{bmatrix} 0 & a_{11}a_{2j}F_{1j} & a_{11}a_{3j}F_{1j} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_{31}a_{2j}F_{1j} & a_{31}a_{3j}F_{1j} \end{bmatrix} \vec{E}_s \quad (6)$$

と求まる¹²⁾. これが 90° 散乱の基本式である.

4. 光散乱法による結晶欠陥の観察

4.1 微小欠陥の検出

結晶内の不純物は、固溶体として均一に分布している場合と、析出物として集合している場合とがある. 析出物の形状や濃度については、これまでに合金中の GP ゾーン¹³⁾などについての実験, および熱力学的な理論解析があるが, その成因等については不明な点が多い.

これまで微小欠陥の観察は, 数百 Å 程度の大きさのものは電子顕微鏡で, 数 μm 以上のものは X 線トポグラフィーあるいはエッチング法によって行なわれてきた. しかし, μm 以下の微小欠陥の空間分布を観察することは, これまでの方法では大変むずかしかった. ここでは, 光散乱トモグラフィーによる微小欠陥の観察法を人工水晶を例にとりて示す.

人工水晶は通常, Y 方向に長い種子結晶を用いて育成

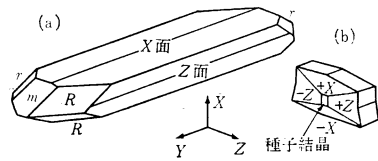


図 2 人工水晶の成長外形と内部の成長領域構造

されるが, 結晶の対称性⁽³²⁾より図 2 に示すように, $+X$, $-X$, および Z 領域に分かれて成長する. この成長領域にはそれぞれ特徴的な欠陥が存在する. 光散乱トモグラフィーは光線を走査することによって結晶内部を自由に切断することができるので, これらの欠陥の 3 次元的分布を非破壊で調べることが可能である.

図 3 は, 人工水晶の Z 成長面に見られる特徴的な成長模様である “Cobble texture*1” の結晶内部の成長履歴を観察したものである⁴⁾. それぞれの写真は図 3 (d) に示す観察配置で観察したものである. 図の中で白い部分が散乱の強い部分を示す. なお, この散乱の原因は赤外

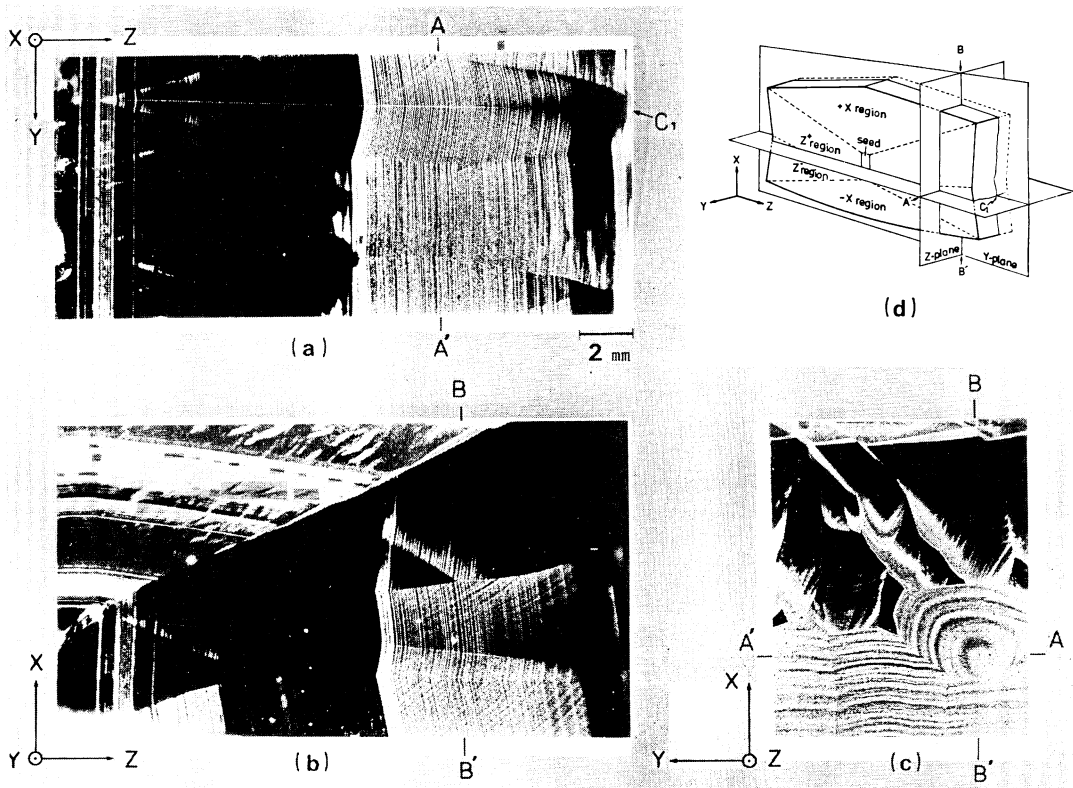


図 3 光散乱トモグラフによる結晶内部の 3 次元的观察

(a), (b) は Z 表面上の Cobble 構造の先端 C_1 に対応する線状欠陥 (らせん転位) を含む面での散乱像. (c) は Z 面の散乱像. (d) はこれらの散乱像を得た場所を示す. 結晶成長速度は前半 0.4 mm/day で後半 0.5 mm/day である.

*1 Cobble texture: 人工水晶の表面には変形三角形をした椀状の成長模様が見られる. この模様は Lang らがつけた呼び方.

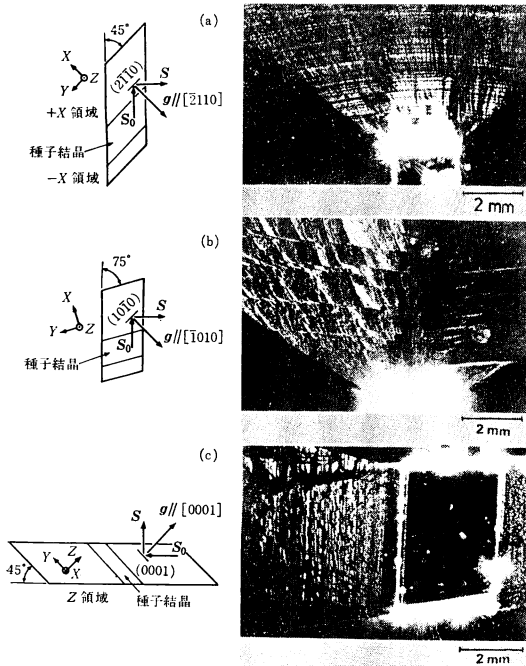


図4 散乱ベクトルの方位に依存した散乱像
 同じ結晶でも散乱ベクトルの方位によって散乱像が変化する。強く光っているのは種結晶の表面。

線吸収測定によって OH とよい相関があることが確認されている¹⁾。成長領域、成長速度、さらに微妙な成長界面の起伏に応じて OH 濃度が変化していることがわかる。

光散乱トモグラフィーによる微小欠陥の検出感度は他の観察法に比べて格段に高い。X線や光の散乱現象は $\sin \theta/\lambda$ が一つのパラメータになっている。 2θ が散乱角、 λ が光の波長であるから、ここで行なった光の 90° 散乱の実験は、X線では数十秒程度の散乱角に対応する。したがって、X線小角散乱、あるいは散漫散乱の実験を行なえば、同様な結果が得られる¹⁸⁾。

4.2 形状異方性をもつ微小散乱体

結晶に取り込まれる不純物濃度は、育成する環境の変動、たとえば溶液の濃度や温度の変動に応じて変化する。

したがって、結晶にはそのときの成長外形にそった不純物の堆積が生じる。このことは図3で観察したとおりである。しかし、もし成長界面にそった不純物層がその

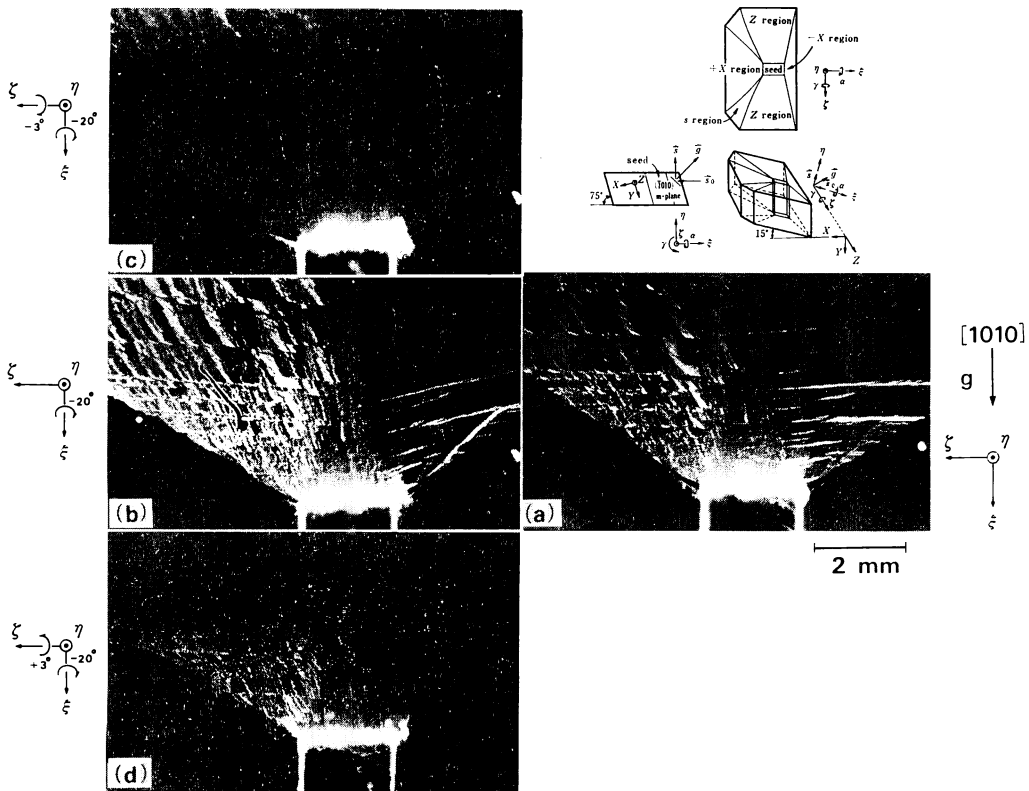


図5 散乱ベクトル $\perp m$ 面の状態 (図(a)) から試料を回転したときの散乱像の変化

まま結晶内で板状に存在するならば、これらはレーザー光に対し、“鏡面反射”のような散乱を起こすであろう。このような推測から、人工水晶の成長外形である X 面、 m 面および Z 面に散乱ベクトルが垂直になるような配置で散乱像を観察した⁵⁾。図4は、このようにして得られた散乱像とその観察配置である。

図4(a),(b)は同じ結晶の $+X$ 成長領域の散乱像であるが、これらは $+X$ 成長表面の細かな X 面と m 面の起伏に対応している。図4(c)に見られる Z 成長領域の“うろこ状”の散乱像は、 Z 表面上に見られる Cobble 構造に対応している。

図4に示した散乱像は散乱ベクトルの方位に対して非常に敏感で、数度から10数度の範囲でしか観察されない。これは、散乱体が大きな形状異方性をもつためである。すなわち、式(4)で示されるように、散乱因子が散乱体の形状をフーリエ変換したもので、散乱体の異方性

に依存するからである。図5はこの異方性の例として、散乱ベクトルを m 面に垂直の状態から少しずつ変えた場合の散乱像の変化である。図5(b)~(d)は試料を図中の ζ 軸、 ξ 軸の回りに回転したものである。

このような散乱のふるまいをする散乱体の形状として、まず図6(a)に示す直方体を考えた。この散乱体の散乱因子は、式(4)より

$$F(k\vec{g}) = \frac{k^2}{4\pi} \Delta\epsilon V \frac{\sin(kg_x a)}{kg_x a} \cdot \frac{\sin(kg_y b)}{kg_y b} \cdot \frac{\sin(kg_z c)}{kg_z c} \quad (7)$$

で与えられる³⁾。ここで V は散乱体の体積 ($V=abc$) である。

散乱強度は散乱ベクトルの方位 (g_x, g_y)、あるいは波数を変えることによって図6(b),(c)のように変化する。この図で示されるように、散乱体のサイズ ($2a, 2b$) が波長より大きくなると、散乱強度は散乱ベクトルの方位に敏感になる。この散乱強度の計算結果と図5との比較から、この散乱体は $2a=5.4\mu\text{m}$, $2b=0.8\mu\text{m}$ で $\{1\bar{2}10\}$ 方向に長い板状をしていることが推測できる。

なお、散乱体としてこの他にさまざまな形状を想定しても、ほぼ同様な散乱のふるまいをする³⁾。このことから、形状については詳しい情報は得られないが、サイズパラメータ (a, b) は決定できることがわかる。

4.3 転位の観察

結晶内部の転位を光散乱法によって観察する試みは、Amelinckx¹⁴⁾ により金属を転位にデコレートして行なったのが最初である。その後、Miles^{15,16)} らが、MgO as-grown 結晶中の不純物でデコレートされた転位を観察している。

以上のように、これまでの光散乱法による転位観察はいずれも純粋な転位によるものではなく、転位にデコレートした不純物を観察する方法を用いている。しかし、このような不純物等が付着した転位は本来の性質をそなっているため、処理等のまったく必要ない観察法が望ましい。ここではアルミナ単結晶中に存在するデコレートされていない転位を光散乱法によって観察し、理論的に計算される光散乱強度との比較から、転位の歪によって光の散乱が生じることを確かめた。

測定に使用したアルミナ単結晶中の刃状転位は a 軸方向に伸び、Burgers ベクトルは b 軸に向いている。これは c 面がすべり面であるため、このために a 軸 (3方向ある) に伸びた転位が c 面にそって分布している。

a 軸方向に伸びた刃状転位の周りには次式で表わされる歪が生じている。

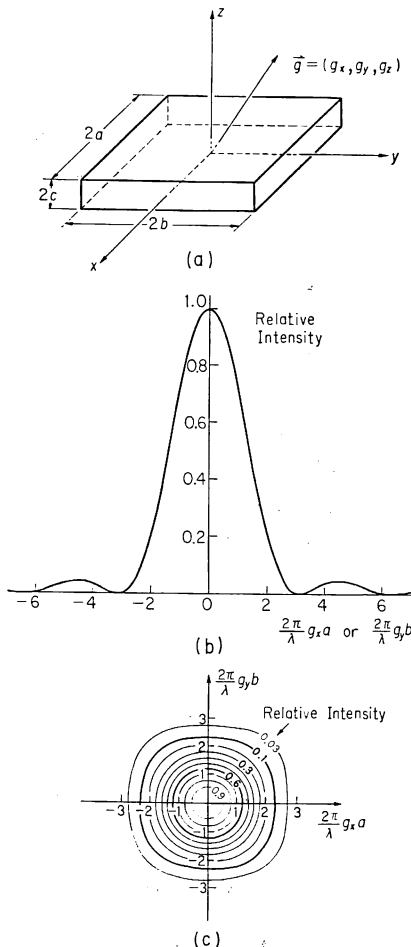


図6 直方散乱体とその散乱強度の方向依存性

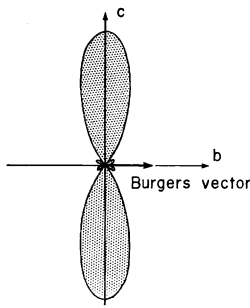


図7 アルミナ単結晶中の刃状転位 (Burgers ベクトル // b 軸, 転位線方向 // a 軸) による散乱強度の方向依存性
散乱ベクトルが Burgers ベクトルに垂直 (// c 軸) のときに散乱強度が最大となる。

$$S = (0, S_2, S_3, S_4, 0, 0) \quad (8)$$

刃状転位は転位方向には歪成分をもたないが、動径方向に静水圧的な歪が生じる。光散乱はこの歪による光弾

効果によって起こる。アルミナ結晶の光弾性定数は $P_{11} = P_{22} = -0.27$, $P_{33} = -0.30$ で、残りの成分はほぼ零である。したがって転位による屈折率変化も非常に単純で、

$$\frac{1}{n^2} = \begin{bmatrix} 1/n_1^2 \\ 1/n_2^2 \\ 1/n_3^2 \\ 1/n_4^2 \\ 1/n_5^2 \\ 1/n_6^2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1/n_0^2 \\ 1/n_0^2 - P_{22}S_2 \\ 1/n_0^2 - P_{33}S_3 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (9)$$

となる。これより誘電率テンソルの変化は

$$\Delta \epsilon = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -n_0^4 P_{22} S_2 & 0 \\ 0 & 0 & -n_0^4 P_{33} S_3 \end{bmatrix} \quad (10)$$

と計質される。この式を用いると、転位による散乱能は式(6)より

$$\vec{E}_s = \frac{e^{i k R}}{R} \begin{bmatrix} 0 & a_{12} a_{22} F_{22} + a_{13} a_{23} F_{33} & a_{12} a_{32} F_{22} + a_{13} a_{33} F_{33} \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_{32} a_{22} F_{22} + a_{33} a_{23} F_{33} & a_{32}^2 F_{22} + a_{33}^2 F_{33} \end{bmatrix} \quad (11)$$

と与えられる。

この式を用いて転位による散乱波の方向依存性および偏光依存性を知ることができる。図7は散乱ベクトルを転位線の回りに回転したときの散乱強度を示したものである。散乱ベクトルが、バーガースベクトルに垂直になったときに最大になり、これより数十度の範囲内でのみ散乱が観察される。なお、この散乱は、入射波の電界方向が散乱平面(入射方向と散乱方向がなす平面)に平行の場合で、垂直の場合には散乱は生じない。

このように転位による散乱のふるまいは複雑で結晶によってそれぞれ異なっているが、一般的には、散乱ベクトルが転位線およびバーガースベクトルに垂直な場合に



図8 アルミナ単結晶内の転位像
転位線 // a 軸, 矢印は光の入射方向を示す。
入射波の電界方向は紙面に平行。

強い散乱が得られる。図8は上に記した散乱強度が最大となる観察配置で撮ったアルミナ単結晶中の刃状転位像である。この結果は理論的計算結果とよい一致を示した。

4.4 面欠陥の観察

面欠陥には積層欠陥、双晶などがある。ここでは天然水晶中の双晶について示す。水晶における双晶形式は種種あるが、そのなかでドフィネ双晶(Dauphiné twin)とブラジル双晶(Brazil twin)がよく知られている。ここで示すブラジル双晶は、右水晶と左水晶が結合しているもので、結合面は特定の面(R, r面)である。

右水晶と左水晶では、光学的には旋光性を除いてほぼ同等である。しかし、双晶の結合面近傍の原子配列はそのどちらでもない構造をしており、光学的にも大きな変化を伴う。したがって、光の散乱においては、鏡面反射を起こす。図9(a),(b)は天然水晶内の同じ場所を方向を変えて観察したものである。散乱ベクトルが双晶境界((011)面)に垂直でない図9(a)の場合には散乱は生じないが、垂直になると図9(b)のように強い散乱が観察される。

5. 赤外線散乱トモグラフィー

5.1 赤外線散乱トモグラフィー装置

光散乱トモグラフィーは、X線トモグラフィーなどに

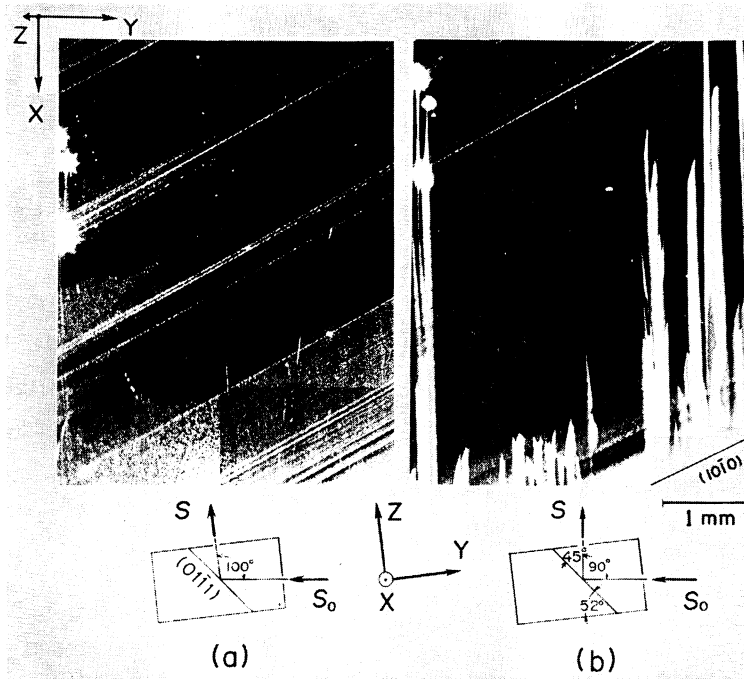


図 9 光散乱トモグラフィーによる天然水晶中のブラジル双晶の観察
 (a) 散乱ベクトルが双晶面に垂直になっていない場合,
 (b) 垂直の場合.

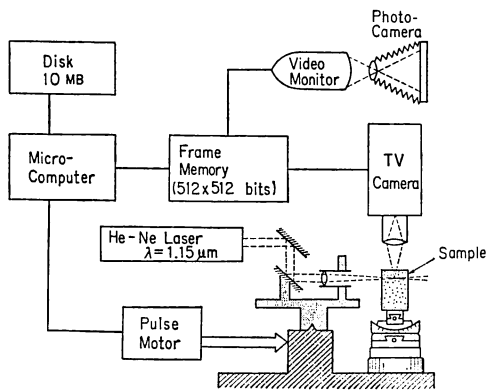


図 10 赤外線散乱トモグラフィー装置

比べて簡単に欠陥像が得られる方法である。したがって、この方法が Si 結晶や GaAs 結晶に応用できれば、非常に有意義である。このような試みは 1957 年に Kaiser によって行なわれている¹⁹⁾。熱処理によって Si 結晶中に光の散乱体が生じることを報告している。近年、Si 結晶中の微小欠陥の形成原因についての議論が活発になったが、守矢らはこの原因解明のために高感度、高分解能の赤外線散乱トモグラフィーを考案した²⁰⁾。

図 10 にこの装置の概略図を示す。光源には、図 1 で

使用していた波長 $0.6328 \mu\text{m}$ の He-Ne レーザーの代わりに、波長 $1.15 \mu\text{m}$ の赤外発振 He-Ne レーザーを、また、散乱光の受光にはフィルムの代りに赤外線撮像管を用いている。測光したデータはコンピュータによって蓄積し、観察終了後に画像処理を行ない、フレームメモリに出力し、ビデオモニタ上に表示する。

5.2 半導体中の欠陥観察

現在、LSI の基盤として用いられているシリコンウェーハの大部分は CZ 法 (引き上げ法) により育成されている。この結晶内にはルツボ (SiO_2) より多量の酸素が不純物として入るために、高温で熱処理を行なうと、シリコン酸化物および転位ループがスワール状に発生する。図 11 は 900°C 、10 時間熱処理をした後のシリコン結晶の赤外線散乱トモグラムである。黒い部分が散乱の強い部分を示す。

赤外線を用いたトモグラフィー装置の欠陥検出感度は可視光の場合に比べて格段に小さい。それにもかかわらず非常に強い散乱が得られるのは、屈折率が約 3.5 の Si 結晶に比べて、析出物 (クリストバライトと考えられる²¹⁾) の屈折率が 1.5 程度と小さいからである。

最近、Si 結晶に比べて電子移動度が約 6 倍ほど大きい GaAs 結晶の研究が盛んに行なわれている。しかし、

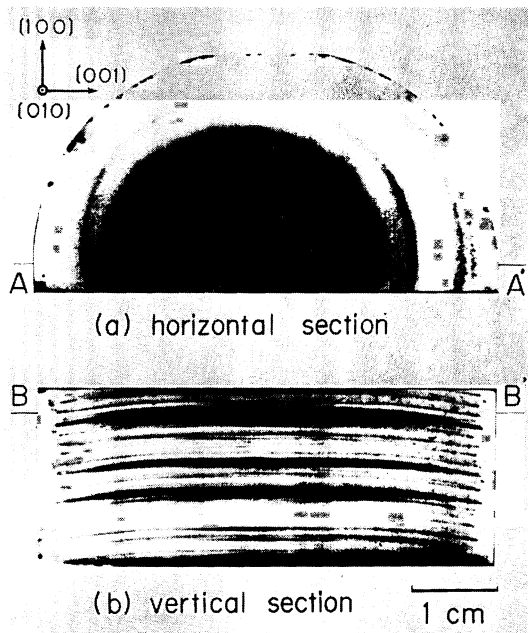


図 11 900°C, 10時間熱処理した CZ Si 結晶内の欠陥像
 図中の AA' および BB' はそれぞれ図(b), (c)の光切断位置を示す. 黒い部分が欠陥を示す.

現在育成されている結晶の転位密度は高く, 特性の均一性をいう点で問題がある. 図 12 はアンドープ LEC GaAs 結晶の赤外線散乱トモグラムである. これからわかるように, 転位のネットワークが形成されている. さらに, 転位に析出物が付着している. この析出物は不純物ドープ結晶などには逆に観察されないことから As の析出物と考えられる.

半導体を観察する場合, 自由キャリアが光吸収として問題となる. およそ 10^{18}cm^{-3} 以下のキャリア濃度の結晶であれば観察可能である. このシステムで観察可能な結晶としては, InP, CdTe, CaSe, あるいは InGaAs 等がある.

6. フォトルミネセンストモグラフィー

これまで光散乱トモグラフィーによって結晶内の転位, 双晶, および不純物等の偏析による微小欠陥が X 線トモグラフと同等, あるいはそれ以上明確に観察できることを示した. しかし, 結晶の評価法としては, 散乱体の構造, 化学種などがわかる必要がある. この方向の試みの一つとして蛍光あるいはラマン散乱による観察を考えた.

固体で発生する光ルミネセンス, あるいはラマン散乱

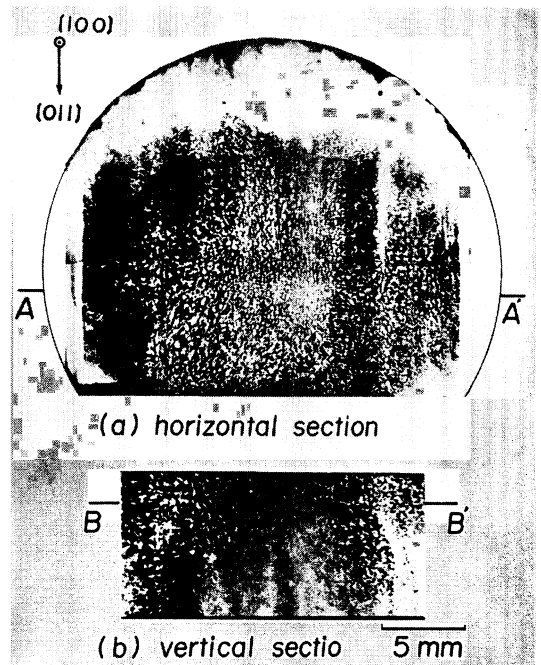


図 12 アンドープ LEC GaAs 結晶内の欠陥像
 図中の AA' および BB' はそれぞれ図(b), (a)の光切断位置を示す.

は, (1)純粋型, すなわち純物質で発光あるいは散乱するもの, (2)付活型, すなわち不純物による発光あるいは散乱の2種類に大別できる. 光散乱トモグラフィーとこれらのトモグラフィーを併用することによって, (1)では, 結晶欠陥が発光, 散乱効率に与える影響を, (2)では, 結晶内の不純物分布, 析出状態などを調べることができるようになる.

図 13 は電界注入法によって 200 ppm 程度の Ag を拡散した人工水晶の光散乱トモグラムとフォトルミネセンストモグラムである²²⁾. これらの像は光源に Ar イオンレーザー (波長 4,579 Å, 50 mW) を使用し, 散乱光とルミネセンス光をそれぞれ色フィルターで分離して得られる.

図 13(a), (b)を観察すると, 散乱像および蛍光像の間には, 相関のある部分と, 相補的な部分がある. 光の散乱体は, 析出した銀粒子によるもので, 発光中心は個々に分散した銀イオン, あるいは銀イオンに付随した欠陥による色中心である.

したがって, 光散乱トモグラフィーと蛍光トモグラフィーあるいはラマン散乱トモグラフィー¹²⁾を併用すれば, 結晶内の不純物や欠陥の分布や存在状態を知ることができる. また, フォトルミネセンスやラマン散乱のスペクトル測定を行えば, さらに詳しい欠陥についての

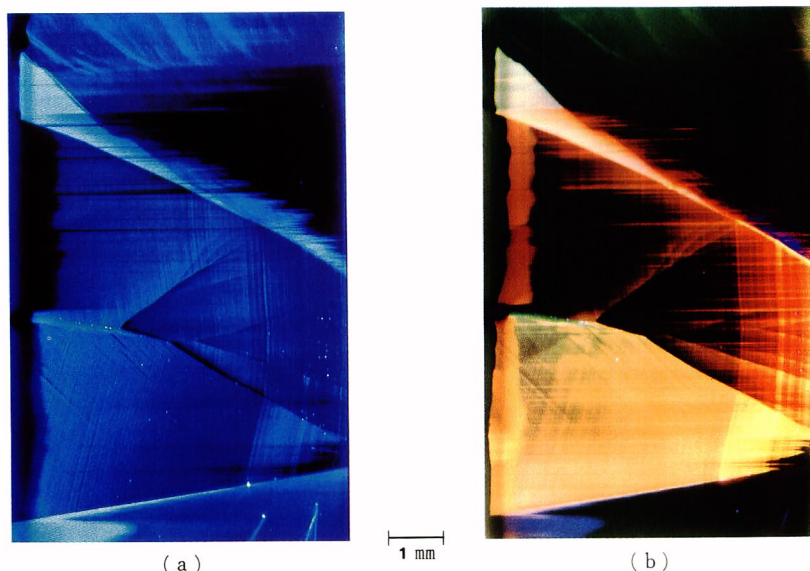


図 13 銀を電界拡散した人工水晶の光散乱トモグラムとフォトルミネンストモグラム
 拡散濃度によって発光スペクトルが異なる。また、成長領域によって銀の拡散のされ方が違っている。

同定が可能となろう。

7. ま と め

結晶内にはさまざまな欠陥が存在する。これらの欠陥を一つの方法によってすべて観察することはできない。そこでさまざまな方法を組み合わせることになる。光散乱法は、転位、積層欠陥も観察できるが、とくに不純物などの析出した微小欠陥に有効である。これは電子顕微鏡をのぞいて微小欠陥に有効な観察法がないからである。

光散乱法による微小欠陥に対する詳しい検出感度を計算することはむずかしいが、欠陥の誘電率、体積を $\Delta\epsilon$, V , とすると、

$$\Delta\epsilon \cdot V \approx 3 \times 10^7 (\text{\AA}^3)$$

程度である。ただし、この値は最低受光感度を 10^{-12}W , 入射レーザー強度 1W , ビーム径 $20 \mu\text{m}$ として見積もったものである。 $\Delta\epsilon$ を 1 とする約 400\AA の直径の粒子を観察できることになるが、これは単一粒子の場合で、図 3~5 に示したように散乱粒子の密度が高ければもっと小さな欠陥を見ることが可能である。

不純物が散乱体となるためには析出物であることは必要としないが、分布の不均一性が必要である。このような場合には蛍光トモグラフィーとの併用が有効である。

光学的手法による結晶欠陥の観察法は、表 1 に示すように非常に多くの方法²³⁾が考えられており、電子線を用

いた方法のように真空内という制限もなく、比較的簡便である。表 1 はプローブとして、光、X線、電子線を用いた顕微鏡を比較したものである。それぞれの間には対応した測定法がかなりあるが、X線の場合にはよい集光レンズがないために、他の二つの方法に比べ観察法が少ない。電子線による方法は、透過型電子顕微鏡のように光学顕微鏡の原理をもとに考案されたが、一方では SEM や STEM のように、ビーム走査という独自の手段も発展した。その結果、最近では走査型光学顕微鏡のように電子線で用いられた方法が逆に光学顕微鏡法で取り入れられている。いずれにしても、それぞれの観察モードに対応した顕微鏡法が今後開発されるであろう。

このなかで、光散乱トモグラフィーは、線状光源を走査する点では X 線の Lang トモグラフィーと同じである。しかし、SEM のように、2 次的にビームを走査する散乱法が現在ないので、今後考案されるかもしれない。また散乱現象という点で考えると光散乱トモグラフィーは X 線の小角散乱に対応する。したがって、小角散乱によるトモグラフィーを作れば光散乱像と同じような像を得ることができよう。

結晶の評価を行なうには、まず全体的な評価から細部へ、簡便な方法から複雑な方法へと行なっていくのが普通である。これまで初期段階の観察法としては顕微鏡、エッチング法等があった。しかし、as-grown 結晶の内

表1 各種顕微法の光源別による比較

観察モード	光	X線	電子線
弾性散乱	光散乱トモグラフィー	Lang トポグラフィー 小角散乱トポグラフィー*2 散漫散乱トポグラフィー*2	走査型電子顕微鏡 (SEM)
非弾性散乱	ラマン散乱像 ブリルアン散乱像*2		SEM, STEM 走査型オージェ電子顕微鏡
非線形発振	高調波像 ^{24,26)}		
起電流像	光励起電流像 ²⁵⁾ (OBIC 像)	X線励起電流像*2	電子線励起電流像 (EBIC 像)
吸収・透過像	走査型光学顕微鏡 ²⁶⁾ (SOM) 光音響顕微鏡 (PAM) 偏光顕微鏡	Lang トポグラフィー X線音響顕微鏡*2 —	走査透過型電子顕微鏡 (STEM) 透過型電子顕微鏡 (TEM) 電子線超音波顕微鏡 ²⁷⁾ (EAM) —
反射像	反射顕微鏡 微分干渉顕微鏡 位相差顕微鏡	Berg-Barrett 法 モワレットポグラフィー X線干渉計	SEM 電子線ホログラフィー ²⁶⁾
蛍光像	フォトルミネセンストモ グラフィー ²²⁾	蛍光X線像*2 X線ルミネセンス像	特性X線像 (EPMA) カソードルミネセンス像 (CL 像)
分解能	~ μm	数 μm	数 nm
試料の大きさ	~cm	~mm	~ μm

*2 実験されていない方法

部を非破壊で観察することはむずかしく、どうしてもX線法にたよらざるをえなかった。X線法は初心者にもむずかしく、欠陥観察は一般にむずかしいものとされてきた。これに対し、光散乱トモグラフィーは非常に簡便に結晶欠陥を観察できることから、初心者あるいは初期段階での欠陥研究に適している。

ここではごくわずかの結晶について光散乱トモグラフィーの有効性を示したが、強誘電体、磁性体結晶の欠陥観察、さらには宝石鑑定への応用と、さまざまな結晶に適用されつつある。この方法が多くの人々によって利用され、さまざま欠陥、現象が観察されることによってX線トポグラフィーのようにスタンダードな観察法となることを望みたい。

文 献

- 1) K. Moriya and T. Ogawa: Observation of growth defects in synthetic quartz crystals by light scattering tomography. *J. Cryst. Growth*, **44** (1978) 53; 守矢一男, 小川智哉: 光散乱トモグラフィーによる人工水晶の格子欠陥の観察. *材料科学*, **16** (1979) 36.
- 2) K. Moriya and T. Ogawa: Observation of dislocations in a synthetic quartz crystal by light scattering tomography. *Philos. Mag.*, **A41** (1980) 191.
- 3) K. Moriya and T. Ogawa: Detection of plate-like defects by light scattering tomography. *Philos. Mag.*, **A44** (1981) 1085.
- 4) K. Moriya and T. Ogawa: A growth history of a synthetic quartz crystal. *J. Cryst. Growth*, **58** (1982) 115.
- 5) K. Moriya and T. Ogawa: Plate-like defects in a synthetic quartz crystal. *J. Cryst. Growth*, **60** (1982) 1; 守矢一男: 光散乱トモグラフィーによる結晶欠陥の観察. *固体物理*, **16** (1981) 161.
- 6) S. Amelinckx: *Philos. Mag.*, **1** (1956) 269; W. Kaiser: *Phys. Rev.*, **105** (1957) 1751; K. G. Bansigir and E. E. Schneider: *J. Appl. Phys.*, **33** (1962) 383; C. A. Plint and W. A. Sibley: *J. Appl. Phys.*, **33** (1962) 3167; W. A. Sibley: *Phys. Rev.*, **132** (1963) 2065; C. A. Plint and W. A. Sibley: *J. Appl. Phys.*, **42** (1965) 1378; V. Vand, K. Vedam and R. Stein: *J. Appl. Phys.*, **37** (1966) 2551; S. M. Shapiro, R. W. Gammon and H. Z. Cummins: *Appl. Phys. Lett.*, **15** (1967) 113; I. N. Guseva: *J. Cryst. Growth*, **3, 4** (1968) 723; N. M. Melankholin, E. V. Antonov, I. N. Guseva, L. A. Gordienko and V. E. Khadzhi: *Kristallografiya*, **14** (1969) 456; R. C. Tobin: *Appl. Opt.*, **8** (1969) 1855; M. Tajima and T. Iizuka: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15** (1976) 651.
- 7) L. Rayleigh: *Philos. Mag.*, **41** (1871) 447; **12** (1881) 81.
- 8) G. Mie: *Ann. Phys. (Leipzig)* (4), **25** (1908) 377.
- 9) P. Debye: *Ann. Phys. (Leipzig)* (4), **30** (1909) 118.
- 10) たとえば, L. I. Schiff: *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1968) p. 324.

- 11) 加藤範夫: 回折と散乱 (朝倉書店, 東京, 1978) p. 83.
- 12) 守矢一男: 光散乱トモグラフィによる結晶欠陥観察法. 学習院大学学位論文 (1983) p. 15.
- 13) たとえば, 仁田 勇: X線結晶学(下) (丸善, 東京, 1961) p. 736.
- 14) S. Amelinckx: *Philos. Mag.*, **1** (1956) 269.
- 15) G. D. Miles: *J. Appl. Phys.*, **36** (1965) 1471.
- 16) A. R. Lang and G. D. Miles: *J. Appl. Phys.*, **36** (1965) 1803.
- 17) G. Friedel: *Etudes sur les Groupements Cristallins* (St. Etienne, Thomas, 1904).
- 18) C. K. Suzuki, F. Iwasaki and K. Kohra: *Proc. 34th Ann. FCS* (1980) p. 14.
- 19) W. Kaiser: *Phys. Rev.*, **105** (1957) 1751.
- 20) K. Moriya and T. Ogawa: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22** (1983) L207.
- 21) 井上直久, 大坂次郎, 和田一実: *応用物理*, **48** (1979) 1126.
- 22) 守矢一男, 小川智哉: 光散乱トモグラフィ (LST) とフォトルミネセンストモグラフィ (PLT) による結晶の特性評価. 春季応用物理学会講演予稿集 (1981) p. 726.
- 23) 小川智哉, 守谷一男: 光散乱トモグラフィ. *日本物理学会誌*, **35** (1980) 306; 小川智哉, 守谷一男: 光散乱トモグラフィ. *鉱物学会誌*, **15** (1981) 121.
- 24) C. J. R. Sheppard: *Opt. Quantum Electron.*, **10** (1978) 435.
- 25) T. Wilson, W. T. Osicki, J. N. Gannaway and G. R. Booker; *J. Mater. Sci.*, **14** (1979) 961.
- 26) C. J. R. Sheppard: *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-13** (1977) 49.
- 27) K. Morizuka, Y. Adachi and T. Ikoma: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20** (Suppl.) (1981) 449.
- 28) A. Tonomura, A. Fukuhara, H. Watanabe and T. Komoda: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **7** (1968) 295; 外村 彰, 松田 強, 遠藤潤二: *応用物理*, **48** (1979) 1094.