

解説

蛍光 X 線ホログラフィー

林 好一^{1*}, 河合 潤¹, 早川 慎二郎²
後藤 俊治³, 二瓶 好正⁴, 合志 陽一⁵

¹京都大学大学院工学研究科材料工学専攻, ²東京大学大学院工学系研究科応用科学専攻,
³高輝度光科学研究センター, ⁴東京大学生産技術研究所, ⁵国立環境研究所

X-ray Fluorescence Holography

Kouichi HAYASHI^{1*}, Jun KAWAI¹, Shinjiro HAYAKAWA²,
Shunji GOTO³, Yoshimasa NIHEI⁴ and Yohichi GOHSHI⁵

¹Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University,

²Department of Applied Chemistry, School of Engineering, University of Tokyo,

³Japan Synchrotron Research Institute,

⁴Institute of Industrial Science, University of Tokyo,

⁵National Institute for Environmental Study

The X-ray fluorescence holography makes it possible to obtain direct three-dimensional atomic images around atoms emitting fluorescent X-rays. We describe here the history and theory of the X-ray fluorescence holography and show our experimental results. Using synchrotron radiation, we succeeded to measure the hologram of dopant in semiconductor wafer for 9 hours.

1. 歴史

結晶中で発生した蛍光 X 線は近傍の原子によって散乱される。その散乱蛍光 X 線は干渉効果を示し、強度に角度異方性が現れる。その干渉パターンをフーリエ変換する事によって結晶原子像の再生が可能である。これが蛍光 X 線ホログラフィー (X-ray fluorescence holography, XFH) 法である。ホログラフィー法は Gabor¹⁾が1948年に電子顕微鏡の分解能を向上させる目的で提案した。Gabor の方法では、物体をコヒーレントな電子波や光波で照射したときに生ずる散乱波 (物体波) と、物体を素通りした波 (参照波) との間の干渉により作られる回折像をホログラムとして記録後、参照波を用いて像再生するというものである。

光電子を点光源から発生した電子波と見ることが出来るので、近傍原子に散乱された回折波によって、光電子回折現象²⁾が観測できることが二瓶らによって示された。この光電子回折パターンをホログラムと見立ててフーリエ変換すれば結晶構造が得られる事は Szöke³⁾や Barton⁴⁾によって指摘され、1990年に Harp ら⁵⁾によって最初の実験が行

なわれた。光電子ホログラフィーでは散乱振幅が大きく、従って干渉パターンの変調が大きいため実験は行ないやすく、表面敏感であるという特徴を持つが、散乱時の位相シフトが複雑であるという問題点もある⁶⁾。X 線の散乱振幅は電子に比べて小さいので、蛍光 X 線ホログラフィーの実験は難しい。しかし X 線では位相シフトの問題が無いので解析は容易である。光電子ホログラフィーは表面の、蛍光 X 線ホログラフィーはバルクの構造解析に有用と考えられている。

合志は光電子の代わりに蛍光 X 線を用いれば蛍光 X 線ホログラフィーが可能であることを1990年頃から提唱し、河合らは1993年秋に科研費申請を材料工学分科に申請した。この申請も含め連続して合計4回の科研費申請を行ったが、ようやく交付されたのは平成9年度になってからである。その間、ゴードン会議や国際会議で Fadley らと実験の可能性について議論をしていたが、彼らも我々も実験は実現しなかった。蛍光 X 線ホログラフィーと光電子ホログラフィーの計算シミュレーションによる比較が Fadley の解説⁷⁻⁹⁾や Len ら¹⁰⁾によって報告されていたにと

* 京都大学大学院工学研究科 〒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

どまる。この Len らの計算シミュレーションを「化学と工業」のトピックス欄に紹介することになり¹¹⁾、図の引用許諾を Fadley に問い合わせたところ、1996年の3月7日号の Nature に Fadley らの解説記事¹²⁾と、ハンガリーの Tegze と Feigel¹³⁾が蛍光 X 線ホログラフィーに初めて成功したという報告が出る予定になっている事を知った次第である。

高橋ら¹⁴⁾は蛍光 X 線が結晶面でブラッグ反射される事によってあらわれる Kossel 線¹⁵⁾のプロファイルを表面構造解析に用いる方法を発表した。同様の実験はその後 Gog ら¹⁶⁾によって受け継がれた。蛍光 X 線ホログラフィーと Kossel 線の実験とは、全く同じ実験配置であり、しばしば Kossel 線と蛍光 X 線ホログラフィーを混同するほどでもある。Kossel 線の研究から蛍光 X 線ホログラフィーへ移行するのは自然の成り行きである。

X 線ホログラフィーは青木貞雄や菊田惺志等が研究しているが、蛍光 X 線ホログラフィーに限れば、国外では Materlik, Gog, Fadley, 日本では、我々と東大物性研(高橋敏男, 中谷信一郎)の2つのグループで研究が行なわれている。我々のように光電子回折から入ったグループと、高橋らのように Kossel 線から入ったグループがある。蛍光 X 線ホログラフィーの解説として上に挙げた Ref. [7, 8, 9, 12]以外に、Ref. [17, 18, 19, 27]がある。1998年3月の米国物理学会では X-Ray Scattering and X-Ray Holography のセッションが設けられた。

2. 原理

Fig. 1a は良く知られたヤングの2スリットの実験配置を示す。点光源から出射した光が2つのスリットを通り抜け、コヒーレントな球面波となって干渉しその干渉縞をスクリーン上に作る。スクリーン上の縞模様(これをヤングの干渉縞と呼ぶ)がスリットの幾何学配置と互いにフーリエ変換で結ばれている($\cos 2\pi x$ と $[\delta(\nu-1) + \delta(\nu+1)]/2$ とはフーリエ変換対であるが、**Fig. 1a** のスクリーン上の像とスリットの関係そのものである)。これが回折法である。この穴を今度は原子と考えれば、ある原子(Emitter)から放出された蛍光 X 線が隣接する原子(Scatterer)に散乱され、その原子から新たに球面波が広がり、無限遠方では干渉縞を作る。原子の場合には、スリットではなく、**Fig. 1b** に示したように、むしろ池の杭のように大部分の蛍光 X 線は散乱されることなく素通りする。この素通りした波を参照波とし、散乱波との間で生じた干渉パターンをフーリエ変換すれば、原子の位置に関する情報を得ることができる。素通りした波との干渉を測定するので、位相情報が記録される。これが蛍光 X 線ホログラフィーである。回折法では位相情報は失われる。大部分の光波が透過する(第1Born近似)場合がホログラフィーで、透過しない場合が X 線回折や Kossel 線である。従ってホログラムのバックグラウンドは **Fig. 1b** に示したように、

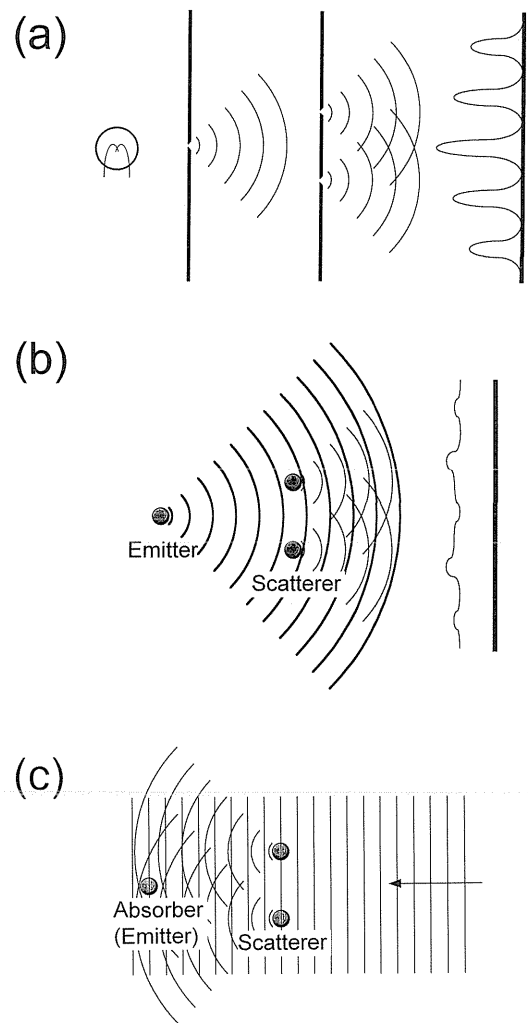


Figure 1. (a) Interference of light. (Young's experimental configuration) (b) X-ray fluorescence holography. (c) Multiple energy X-ray holography.

原理的に高く、その強度変調はわずかである。

蛍光 X 線のコヒーレント長は、CuK α_1 線の場合 $0.4 \mu\text{m}$ である²⁰⁾が、参照波も物体波も球面波であるから、振幅はそれぞれ $1/r$ で減衰する。従って発光原子のごく近傍の原子がホログラムには記録される。蛍光 X 線は数 μm まで透過するので、表面から数 μm の深さまでの間の平均原子像をホログラムは記録している。**Fig. 1b** を見ると、散乱原子の位置でちょうど波が腹になれば散乱も大きくなるが、蛍光 X 線を使う限りは、X 線波長が固定されるので必ずしも最良の X 線波長を選択できない。

この欠点を克服するために Gog ら²¹⁾は、光線が逆進しても同じ法則が成り立つという光学的相反定理とシンクロトロン放射光の波長可変性を用いて、高感度にホログラムを測定する方法を提案し、多重エネルギー X 線ホログラフィー (Multiple energy X-ray holography, MEXH) と名づけた。彼らは、原子番号の比較的低い Fe $_2$ O $_3$ 結晶のホログラム観測に成功しており、将来的には Ti 程度のホ

ログラム測定も可能であることをコメントしている。多重エネルギー X 線ホログラフィーの原理は Fig. 1c に示すように、無限遠方から入射した平面波が、近接原子 (Scatterer) によって散乱された X 線と干渉し、結晶内部にパターンを形成する。この干渉パターンは入射ビームの方向により変化するため、X 線吸収 (Absorber) すなわち蛍光 X 線発光原子 (Emitter) 位置での X 線強度は入射ビームの方向により変化し、蛍光 X 線の強度変化に反映される。X 線の入射方向を変えながら、この蛍光 X 線強度を測定することによりホログラム記録が可能となる。多重エネルギー X 線ホログラフィーでは、異なる入射 X 線の波長でホログラムを記録できるため、短い波長の蛍光 X 線を選択し、像の分解能を上げることや、単一波長のホログラフィーで起こる双画像 (ツインイメージ) 問題を解決することが可能である²²⁾。このように、任意の波長の X 線を選べる事から「多重エネルギー X 線ホログラフィー」と言われている。

3. PF と SPring-8 での実験例

現在までに我々は、SrTiO₃ 単結晶と微量の Zn を含んだ GaAs ウエハーを測定した。SrTiO₃ 単結晶は Tegze ら¹³⁾ が最初に蛍光 X 線ホログラフィーを成功させた試料であるが、彼らは X 線源に封入管を用いたため、測定に 3 ヶ月要した。我々は Photon Factory においてペンディングマグネットからの放射光を励起光源に用い、13時間で十分な点数の SrTiO₃ のホログラム測定を行うことができた^{28,29)}。また、この試料に対しては、10年前に東大生研で光電子回折の実験も行っているため²³⁾、両データの比較を行った。また、第3世代放射光施設である SPring-8 を用いることによって、微量成分のホログラム測定も可能である。幸運にも SPring-8 のビームを使用できる機会を得たので、GaAs ウエハーに 0.02% ドープさせた Zn のホログラム測定を行った³⁰⁾。

Fig. 2 に示すのは、ホログラム測定における実験配置

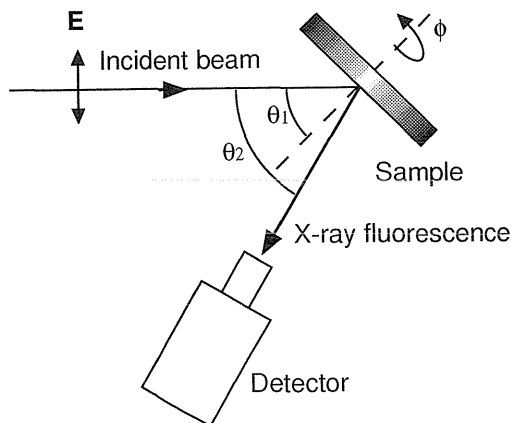


Figure 2. Schematic illustration of experimental setup.

である。Table 1 には SrTiO₃(001) と GaAs ウエハー (001) のホログラム測定時の実験条件を示す。SrTiO₃ は検出器走査型の通常の蛍光 X 線ホログラフィー法で測定し、GaAs ウエハーは試料のみを回転する多重エネルギー X 線ホログラフィー法で測定した。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。

Fig. 3, 4 に、SrTiO₃ と GaAs の蛍光 X 線スペクトルを示す。スペクトルの影の部分にホログラム測定に用いた Sr K α , Zn K α 線である。SrTiO₃ の蛍光 X 線スペクトルは、特別な工夫はなくとも高強度の Sr K α 線が得られるが、GaAs ウエハーの場合は、Zn が微量成分であるため、結晶の主成分からの蛍光 X 線、入射 X 線の散乱が問題となる。Ga 及び As の蛍光 X 線を抑えるために、入射 X 線エネルギーを Zn と Ga の吸収端の間に選んだ。検出器は入射 X 線の偏光ベクトルと平行な方向 ($\theta_2=90^\circ$) に配置し、散乱 X 線の検出を低減させた。このような工夫の結果、Fig. 4 の GaAs からの蛍光 X 線スペクトルでは、Zn の蛍光 X 線が他の元素より高強度で得ることができた。微量成分のホログラムを測定する場合には、放射光のエネルギー可変性と偏光特性が特に有用である。

Table 1. Experimental conditions for measuring holograms of SrTiO₃ and GaAs:Zn

Sample	SrTiO ₃ (001)	GaAs:Zn (001)
Synchrotron facility	Photon Factory	SPring-8
Beamline	BL-4A	BL39XU
	Bending magnet	Undulator
Experimental mode	XFH	MEXH
ϕ	$-60^\circ < \phi < 60^\circ, \Delta\phi=1^\circ$	$-100^\circ < \phi < 100^\circ, \Delta\phi=2^\circ$
θ_1	$\theta_1=0^\circ$	$30^\circ < \theta_1 < 60^\circ, \Delta\theta_1=5^\circ$
θ_2	$35^\circ < \theta_2 < 55^\circ, \Delta\theta_2=5^\circ$	$\theta_2=90^\circ$
Incident energy	16.5 keV	9.8 keV
X-ray fluorescence	Sr K α	Zn K α
Concentration	45 wt%	0.02 wt%
Total time	9 hours	13 hours

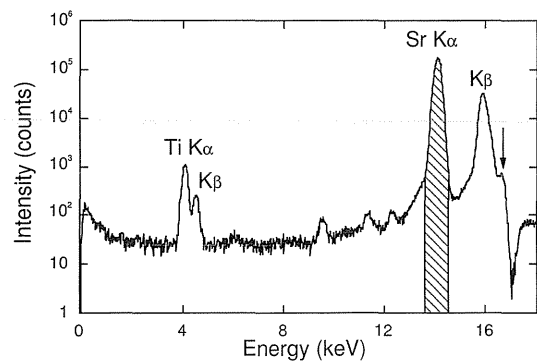


Figure 3. Representative X-ray fluorescence spectrum of SrTiO₃.

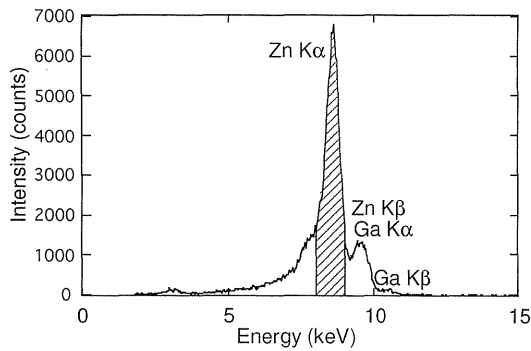


Figure 4. Representative X-ray fluorescence spectrum of Zn in GaAs wafer.

得られる原子像の分解能は測定するホログラムのサイズに比例する。走査角度の範囲が狭い場合には原子像はブロードなものとなる。従って、ホログラム測定は、基本的には広い角度にわたって行う必要がある。基盤結晶の対称性を考慮することにより、走査角度の範囲を減らすことも可能である。例えば、4回対称性を持つ結晶ならば、90°回転させると同じパターンホログラムが観測されるため、全方位のホログラムを測定する必要はない。Table 1に示す角度 ϕ の走査範囲は、SrTiO₃が4回対称性を示し、GaAs ウエハーが2回対称性を示すことから決定した。近接原子からの干渉パターンは、X線の波長にもよるが通常10°程度の線幅がある。このため、5°間隔の粗いステップの測定でも十分に原子像を得ることが出来る¹⁹⁾。逆に、角度を細かく測定すると回折やコッセル構造がホログラムの中に現れる²⁴⁾。Fig. 5中の矢印は、GaAs ウエハー中のZnの蛍光X線を測定している時に現れたコッセル線である。コッセル構造の強度変化は、ホログラムのそれと比べると大きい、線幅は1°以内と小さく、スポット的に現れるためにフーリエ変換の際にローパスフィルターを用いることにより、コッセル構造を消すことができる²⁵⁾。

4. データ処理

測定された蛍光X線の強度 $I(\phi, \theta)$ は以下の式によって、バックグラウンドに対するモジュレーションの変化を直す $\chi(\phi, \theta)$ に変換される。

$$\chi(\phi, \theta) = (I(\phi, \theta) - I_0(\phi)) / I_0(\phi) \quad (1)$$

ここで $I_0(\phi)$ は、角度 θ において、 ϕ を変えながら測定した全蛍光X線強度の平均値である。Fig. 6, 7にSrTiO₃の $\chi(\phi, 45^\circ)$ 及びGaAs ウエハーの $\chi(\phi, 30^\circ)$ の生データ及びそれをスムージングしたデータを示す。ドットで示してある生データは両者ともS/N比が大変悪く、プロファイルに何らかの構造があるようには見えない。観測されるべきモジュレーションはバックグラウンドの強度に対して0.3%程度の変化であり、このような微弱な強度変化を観

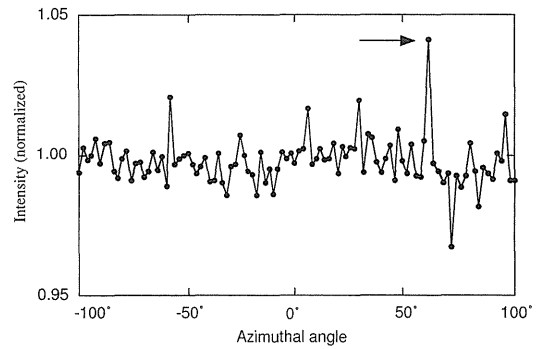


Figure 5. Kossel line in the angular dependence of X-ray fluorescence intensity of Zn in GaAs wafer.

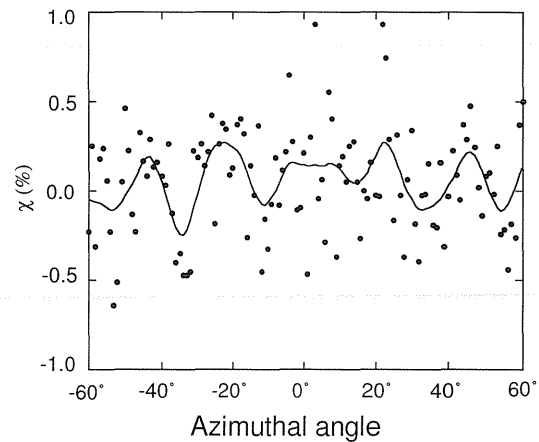


Figure 6. Angular dependence of X-ray fluorescence intensity of SrTiO₃, $\chi(\phi, 45^\circ)$. Dots: raw data. Solid line: smoothed data.

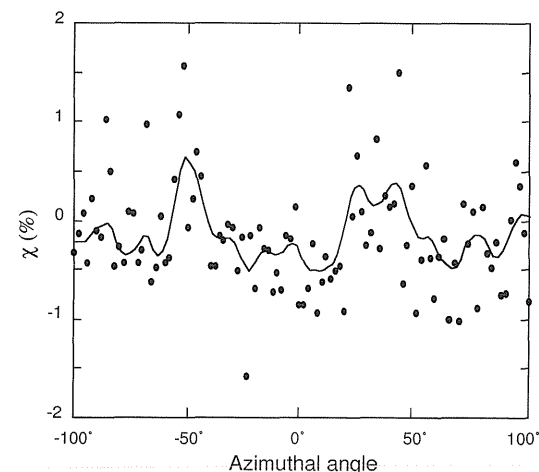


Figure 7. Angular dependence of X-ray fluorescence intensity of Zn in GaAs wafer, $\chi(\phi, 30^\circ)$. Dots: raw data. Solid line: smoothed data.

測するためには、一点で400万カウント以上が必要とされている。我々が測定したカウント数は10万のオーダーである。生データのS/N比が悪い原因は蛍光X線のカウン

ト数が低いためである。一方、**Fig. 6, 7** 中の実線は生データに対し、2次7-15点2回の Savitzky-Golay のスムージング²⁶⁾を行ったものであり、蛍光 X 線強度の異方性ははっきりと確認できる。スムージング処理はホログラムのモジュレーションの確認には必須である。放射光における実験では、測定にその場でデータの善し悪しを判断することが必要であり、数値的荷重移動平均によるスムージング処理は重要な技術である。

Fig. 8 に、 SrTiO_3 のホログラムを示す。これらのプロファイルは $\phi=0^\circ$ を中心とした対称性をもつことが分かる。これは結晶の対称性を反映したものである。このホログラムから、Helmholtz-Kirchof の式として知られる光学用フーリエ変換法を用いて、簡単に原子像を再生できる。再生した(001)面の像をユニットセルとともに **Fig. 9** に示す。この画像では中心の強度が強いが、これは直流成分のフーリエ変換が行われたためである。その周り、中心から約 4 \AA の位置 (グリッド上) に明るいスポットが観測できる。これらの4つの原子は、近接する4つの Sr 原子に相当する。Sr 原子のある(001)面上には他に O 原子も存在するが、原子番号が小さく原子散乱因子が小さいため原子像が再生できなかった。先に SrTiO_3 の蛍光 X 線ホログラムを測定した Tegze らも同様に、O 原子の像再生は出来ていない。これら、軽元素の位置を蛍光 X 線ホログラフィー法で観測することは今後の重要な課題である。

Fig. 10 は、GaAs ウエハーの Zn の蛍光 X 線ホログラムである。ホログラムは若干対称性に欠けるが、 SrTiO_3 と同様に Helmholtz-Kirchof の式を適用することにより、

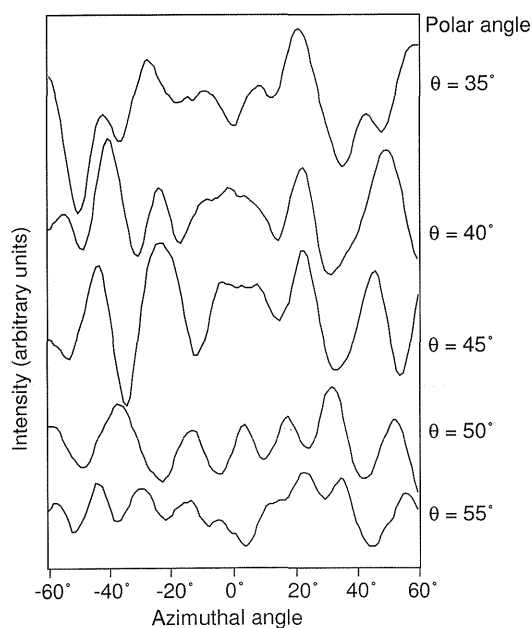


Figure 8. Measured X-ray fluorescence hologram of SrTiO_3 .

原子像を再生できた。Zn の周りの(001)面の原子像を、実際の原子配置とともに **Fig. 11** に示す。中心から 4 \AA の距離に4つの原子が観測できるが、これらは(001)面に存在する Ga であり、ドーパした Zn 原子が Ga のサイトに置換されたことを示している。4つのブロードな原子が中心から 2 \AA の位置に観測されるが、(001)面の上下 1.41 \AA に位置する As 像が見えるためである。

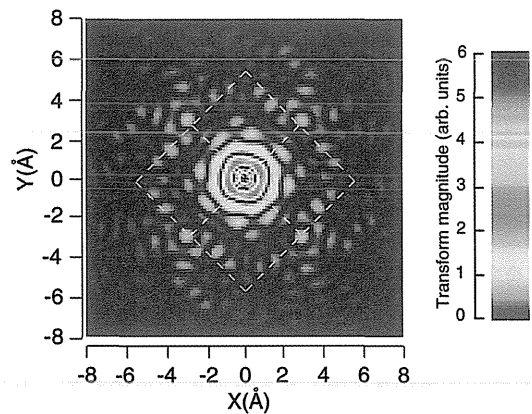


Figure 9. Reconstructed image from the hologram of SrTiO_3 . Grid lines show the unit cell.

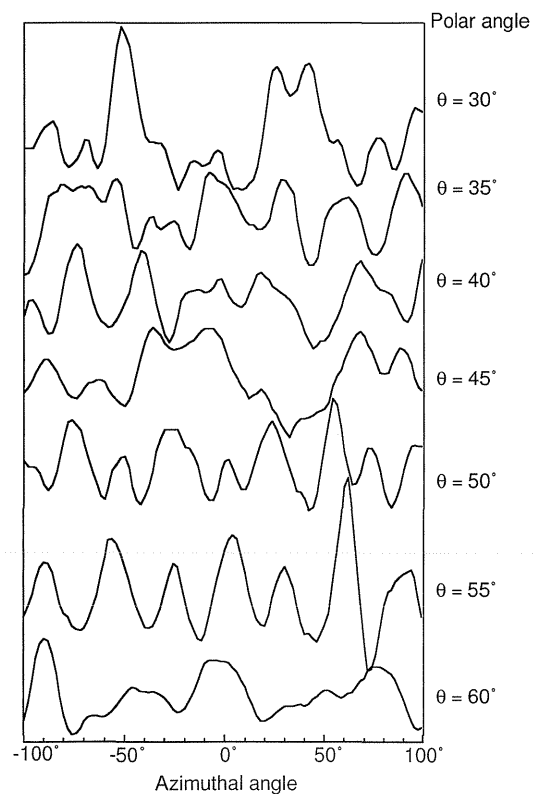


Figure 10. Measured X-ray fluorescence hologram of Zn in GaAs.

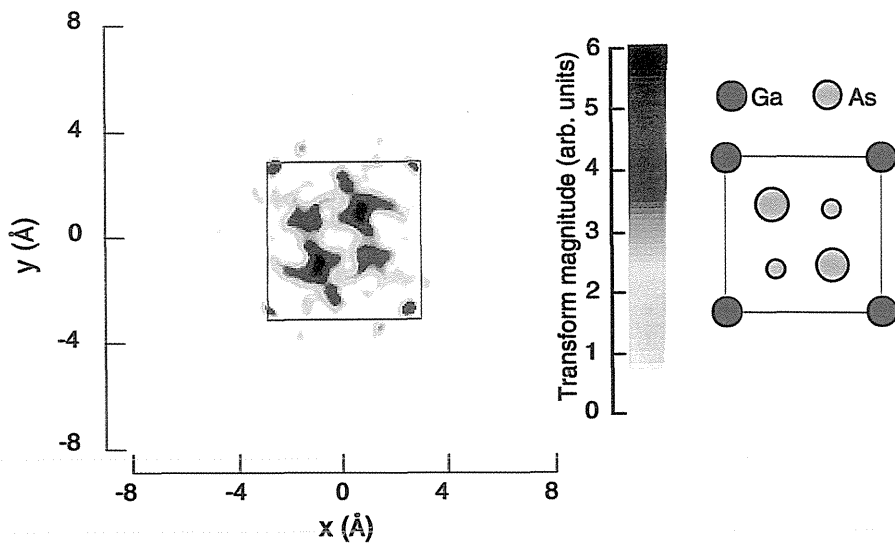


Figure 11. Reconstructed holographic images around Zn (left) with atomic configurations of GaAs (right). The solid lines show the outlines of the crystal cell.

5. 今後の展望

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。

試料には Si ウエハーや生体物質等の軽元素を含むものも少なくない。軽元素の原子像は希薄である。SrTiO₃ の実験でも、Sr 原子は観測できたが O 原子は観測できなかった。軽元素は原子散乱因子が小さく大部分の蛍光 X 線が素通りしてしまうことが原因であるが、単純にカウント数を稼げば解決できるという問題ではない。入射ビーム強度の変動、検出器の不安定性によるモジュレーションが軽元素のホログラムより大きいからである。GaAs の実験例で示した多重エネルギー X 線ホログラフィーにおいて、入射ビームの偏光を用いることで特定位置の原子像をある程度強調させることが可能であるが、根本的にホログラムのバックグラウンドに対するコントラスト比を倍増させるためのブレイクスルーが必要であり、それを見つけることが軽元素へ応用する場合の課題である。

謝辞

本研究の一部は、文部省科研費基盤研究(B)(2)

(09555264), 泉科学技術振興財団及び日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業“光電子スペクトロホログラフィーによる原子レベルでの表面・界面三次元構造評価装置の開発”の援助を受けた。本研究は高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設共同利用実験課題(PF-PAC No. 94G365)及びSPring-8共同利用実験課題(1998A0180-CD-np)として行われた。本研究の遂行にあたり、飯田厚夫教授(KEK PF), 桜井建次氏(金材研), 鈴木基寛氏(理研), 大森真二氏(東大)のご助力を頂いた。なお、実験時には山本篤史郎君(京大), 佐井誠君(京大)の協力を頂いた。この場を借りてお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) D. Gabor: *Nature* **161**, 777 (1948).
- 2) M. Kudo, M. Owari, Y. Nihei, Y. Gohshi and H. Kamada: “*Proc. Intern. Conf. on X-ray and XUV Spectroscopy*”, Sendai, 1978, *Jpn. J. Appl. Phys.* **17** (Suppl. 17-2) 275 (1978).
- 3) 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.
- 4) J. J. Barton: *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1356 (1988).
- 5) G. R. Harp, D. K. Saldin and B. P. Tonner: *Phys. Rev.* **B42**, 9199 (1990); *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1012 (1990).
- 6) P. J. Rous and M. H. Rubin: *Surf. Sci.* **316**, L1068 (1994).
- 7) C. S. Fadley: *Surf. Sci. Rep.* **19**, 231 (1993).
- 8) C. S. Fadley, S. Thevuthasan, A. P. Kaduwela, C. Westphal, Y. J. Kim, R. Ynzunza, P. Len, E. Tober, F. Zhang, Z. Wang, S. Ruebush, A. Budge and M. A. Van Hove: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **68**, 19 (1994).
- 9) C. S. Fadley: *J. Surf. Anal.* **3**, 334 (1997).
- 10) P. M. Len, S. Thevuthasan, C. S. Fadley, A. P. Kaduwela and M. A. Van Hove: *Phys. Rev.* **B50**, 11275 (1994).
- 11) 河合 潤: *化学と工業* **49**, 565 (1996).
- 12) C. S. Fadley and P. M. Len: *Nature* **380**, 27 (1986).
- 13) M. Tegze and G. Feigl: *Nature* **380**, 49 (1996).

- 14) T. Takahashi and M. Takahashi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 5159 (1993).
- 15) W. Kossel, V. Loeck and H. Voges: *Z. Phys.* **94**, 139 (1935).
- 16) T. Gog, D. Bahr and G. Materlik: *Phys. Rev.* **B51**, 6761 (1995).
- 17) 科学新聞, No. 2627, 1996年11月1日.
- 18) 露本伊佐男: *化学と工業* **49**, 1671 (1996).
- 19) P. M. Len, C. S. Fadley and G. Materlik: "X-Ray and Inner-Shell Processes, 17th International Conference, Hamburg, 1996", edited by R. L. Johnson, H. Schmidt-Bocking, and B. Sonntag, AIP Conf. Proc. No. 389, p. 295, American Institute of Physics, New York, 1997.
- 20) 菊田惺志: 「X線回折・散乱技術」上, 東京大学出版会 (1992) p. 52.
- 21) T. Gog, P. M. Len, G. Materlik, D. Bahr, C. S. Fadley and C. Sanchez-Hanke: *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3132 (1996).
- 22) P. M. Len, T. Gog, C. S. Fadley and G. Materlik: *Phys. Rev.* **B55**, R3323 (1997).
- 23) J. Kawai, T. Tanuma, M. Owari and Y. Nihei: *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **61**, 103 (1992).
- 24) B. Adams, D. V. Novikov, T. Hiort and G. Materlik: *Phys. Rev.* **B57**, 7526 (1998).
- 25) M. Tegze and G. Feigl: *Europhys. Lett.* **16**, 41 (1991).
- 26) A. Savitzky and M. J. E. Golay: *Anal. Chem.* **36**, 1627 (1964).
- 27) 青木貞雄: *光学* **27**, 273 (1998).
- 28) J. Kawai, K. Hayashi, T. Yamamoto, S. Hayakawa and Y. Gohshi: *Anal. Sci.* **14**, 903 (1998).
- 29) J. Kawai, K. Hayashi, T. Yamamoto, S. Hayakawa and Y. Gohshi: *Anal. Sci.* 投稿中.
- 30) K. Hayashi, T. Yamamoto, J. Kawai, M. Suzuki, S. Goto, S. Hayakawa, K. Sakurai and Y. Gohshi: *Anal. Sci.* **14**, 987 (1998).