

X 線測角技術

石川 哲也

X-Ray Goniometry

Tetsuya ISHIKAWA

Goniometry is one of the bases of X-ray applications, since angle is an important parameter for both X-ray diffraction and X-ray spectroscopy. A versatile multi-goniometer system with sub-nanoradian resolution has been developed for the use of synchrotron X-rays at SPring-8. An energy-fixing monochromator was realized by using multiple-diffraction of perfect silicon crystal, which required high precision orientation alignment. The monochromatic X-rays thus obtained have been applied to precise determination of lattice parameters of synthetic diamond crystals.

Key words: X-ray goniometer, synchrotron radiation, fixed-energy X-ray monochromator, simultaneous diffraction, lattice spacing measurement

X 線は波長の短い電磁波であり、医学、材料科学、生命科学を含む広範な分野で利用されている。特に材料科学分野での応用では X 線回折に基づくものが多く、X 線の波長 (λ)、結晶格子定数 (d)、散乱角 (2θ) の間に成り立つプラグの回折条件

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (1)$$

が、基本的な関係式となっている¹⁾。プラグの回折条件式 (1) は、(a) X 線の波長が既知である場合散乱角 2θ を測ると結晶の格子定数が求まることから、X 線結晶構造解析の基礎となる式であり、一方で (b) 格子定数が既知の分光結晶を回転し、散乱角が 2θ での強度分布を計測することにより X 線の波長分布が求まることから、X 線分光学の基礎を与えるものもある。どちらの場合にも計測には角度が重要な役割を果たし、この結果角度計測は X 線分野では昔から重要な技術であった。なお、 θ は X 線回折の分野ではプラグ角とよばれている。

1950 年代からの半導体産業の発展と、それに伴う、特にシリコンに代表される単結晶の完全性評価の要請から、完全な単結晶での多重散乱効果を伴う X 線回折（動力学的回折）の理論的・実験的研究が進んだ²⁾。この場合理論回折幅が数マイクロラジアンとなることから、1960 年代から 1970 年代にかけてサブマイクロラジアンでの測角が安定に行え

る回転装置（ゴニオメーター）の開発が進んだ。このような装置を用いた実験と理論との比較による結晶の完全性や格子欠陥の議論は、シリコン単結晶の高品質化に大きく貢献した。

一方で、完全に近いシリコン単結晶が得られると、それらを光学素子とした「X 線光学」が発展した³⁾。完全結晶を分光器として用いた単色 X 線の利用や、完全結晶による X 線ビームの平行化、また一体の完全結晶を作り込んだ X 線干渉計などが開発されたが、ここでも高分解能角度制御が要請された。

1970 年代後半からの放射光利用により、大強度 X 線の利用が可能になった。放射光はその性質が古典電磁気学により完全に記述される、非常によくデファインされた光源である⁴⁾。放射光を用いて、完全結晶の方位角を精密に調整することで、より高度な单色化、平行化が進み、また 1/4 波長板などの偏光変換素子も完全結晶により実現されている。1990 年代には、ヨーロッパでの European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)、アメリカの Advanced Photon Source (APS)、わが国の SPring-8 の 3 つの第三世代 X 線放射光施設が建設された。これらの施設では、従来のものと比較して小さい光源からきわめて高い指向性をもつ X 線が発生すること、遠方で観測するこ

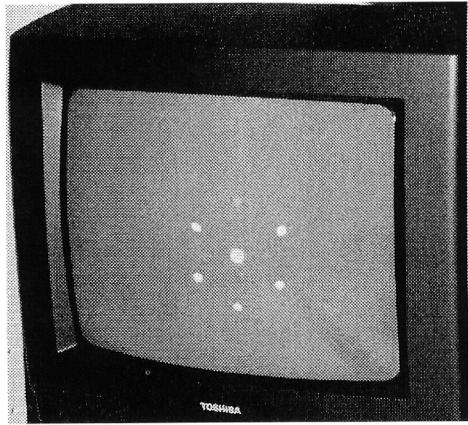


図1 蛍光板で観察された Si 333, 511 の同時反射。中央のスポットはダイレクトビーム。

とにより空間的可干渉性が向上することから、新たに X 線領域での干渉性の利用が可能になり、一方で光源強度がさらに増大したことでの高分解能化が可能になっている。本稿では SPring-8 のコヒーレント X 線を用いて精密回折実験を行うために最近開発された放射光多軸精密回折装置と、この装置を用いた高分解能測角技術の応用を紹介する。

1. 放射光多軸精密回折装置

放射光は一般には水平方向に直線偏光した電磁波であり、X 線回折での偏向因子を考慮すると、光学素子の回転軸を水平として垂直面内に回折させると効率がよい。しかしながら、初期には水平回転軸ではサブマイクロラジアンの回転軸は作れないという迷信があり、偏光による効率低下を我慢して垂直回転軸での測定を行ったり、特殊な垂直偏光光源を作ったりする努力が進められた。

筆者は、1980 年代の中盤からフォトンファクトリーの偏向電磁石光源ビームラインで、サブマイクロラジアン測定を可能とする放射光多軸精密回折装置の開発を行った⁵⁾、この装置をベースとして SPring-8 のアンジュレーター光源ビームライン用にサブナノラジアンでの角度計測が可能な装置開発を行った。指向性の高いアンジュレーター光では、プラグ角 θ を制御する回転軸 (ω 軸) のみならず、これに直交する 2 つの回転軸でも精密回転を可能とすることが重要である。SPring-8 で製作された放射光多軸精密回折装置では、これら直交する 3 軸をいずれもステッピングモーター駆動のタンジェンシャル・バー方式とし、サブマイクロラジアンでの角度制御を可能にするとともに、 ω 軸にはサブマイクロラジアン回転軸上にピエゾ素子駆動のエラスティックトーション・バーを置くことにより、サブナノラジアンでの角度制御を可能としている。また ω 軸には角度エンコーダーを直結させ、全周の角度を 10^{-7} ラジアン

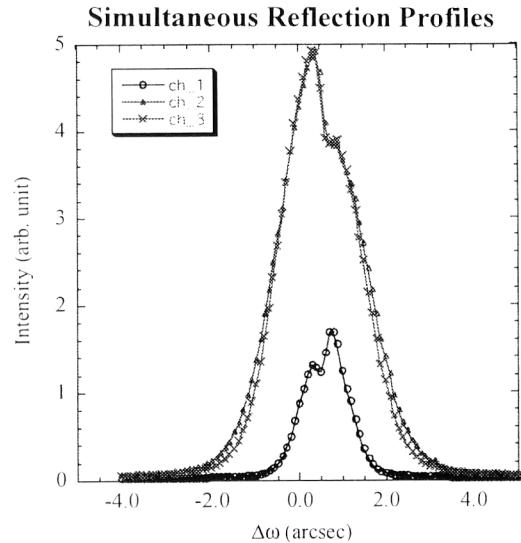


図2 同時反射の回折強度曲線。

以下の精度で測定可能としている。

2. 放射光精密角度計測の応用

最初に述べたように、X 線回折ではプラグの回折条件を通して角度の精密計測が X 線波長（エネルギー）や格子定数の精密測定に直接結びつく。このような例として、同時反射を用いた標準波長選択 X 線分光器と、そこで得られた標準波長を用いたダイアモンド単結晶の格子定数測定を紹介する。

シリコン単結晶は現在われわれが入手できるうちで最も完全性が高い単結晶であり、フローティングゾーン法によって製造された結晶では 1 枚のウェハー内での格子定数分布 ($\Delta d/d$) が $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 程度のものが得られる。その構造は面心立方格子を対角方向に 4 分の 1 ずらして重ね合わせたダイアモンド格子となっている。この結晶に $\langle 111 \rangle$ 方向から指向性の高い X 線を入射し、エネルギーを走査すると、結晶の対称性によって $1\bar{1}\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$, $\bar{1}\bar{1}1$ (およびその高次) の反射は、プラグの回折条件を満たす特定の波長で同時に生じる。この現象は同時反射として知られており、これを用いて特定の波長を高精度で取り出す「標準波長選択 X 線分光器」を構成することが可能である。このように選択される X 線波長は、残念ながら元素の特性 X 線波長に一致することはなく、したがって実験室線源を用いることは困難であるが、波長が任意に選べる放射光線源では、原理的にはきわめて容易に実現できる。たとえば、333 反射が同時に生じる条件を実験的に作れば、このときの X 線のエネルギーは (屈折率の補正を無視すれば) 17.795920 keV に固定される。単結晶の製造条件による個体差や熱膨張による格子定数の変化による誤差はあるが、少なくとも同一

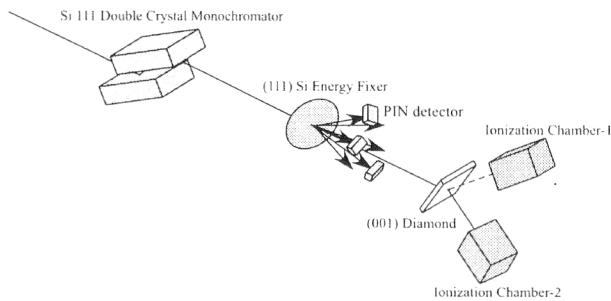


図3 X線回折角度の精密測定から格子定数精密測定を行うための光学配置。

の結晶で温度の絶対値を0.01 Kの精度で制御すれば、 10^{-8} 程度の相対誤差で同一エネルギーのX線を取り出すことができる。しかしながら、実際上の問題は入射X線の方向を〈111〉と正確に平行とするところであり、ここに精密測角技術が必要となる。

SPRING-8の強力なアンジュレーターX線を用いると、前置分光器で $\Delta E/E \sim 10^{-4}$ 程度に単色化されたX線を入射した場合でも、反射ビームを蛍光板で観察することができる。X線エネルギーと結晶方位を調整し、同時反射条件がほぼ満足されるように調整すると、図1のCCD(charge coupled device)カメラで観察された蛍光板に示されるように、3つの333反射とこれらと結晶学的に透過な3つの511反射が、中心のダイレクトビームの周りに正六角形に現れる。蛍光板を用いて、前置分光器からのエネルギーをほぼ合わせた後に、3つの333反射の回折強度曲線を、 ω 軸を回転させて計測してエネルギーを微調整すると、図2のような同時反射のプロファイルが得られる。このプロファイルに現れるショルダーの角度位置から、入射エネルギーが 10^{-6} 以下の精度で決まる。このように波長を高精度で定めると、式(1)から角度の精密測定を格子定数の精密測

定に結びつけることが可能である。Bond法とよばれる方法では⁶⁾、1つの反射面とその裏面での回折ピークの角度位置を精密測定し、それらの差からプラグ角 θ を決める(図3)。この場合に、回転軸と入射ビームの直交性、回折格子面法線と回転軸の直交性が重要となるが、これらはいずれも 10^{-7} ラジアン以下の精度で直交させた。最終的なプラグ角の決定精度は、角度エンコーダーの精度に依存し、 10^{-7} ラジアン程度である。測定環境は $22.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ に温度制御した。この方法を用いて高純度ダイアモンド単結晶(Type IIa)の格子定数 $356.7225 \pm 0.0024 \text{ pm}$ を得た。

本稿では、X線回折と測角技術の関連として、放射光を用いた角度計測の応用例を紹介した。この研究の一部は、文部科学省の平成9~13年度科学技術振興調整費による[物理標準の高度化に関する研究]の一環として行われた。本研究を進めるにあたって数々のご教示をいただいた産業技術総合研究所の中山貴博士に感謝する。

文 献

- 1) 高良和武編:X線回折(共立出版, 東京, 1988).
- 2) A. Authier: *Dynamical Theory of X-Ray Diffraction* (Oxford Univ. Press, Oxford, 2001).
- 3) 菊田惺志:X線回折・散乱技術(上巻)(東大出版会, 東京, 1992).
- 4) 日本物理学会編:シンクロトロン放射(培風館, 東京, 1986).
- 5) T. Ishikawa, J. Matsui and T. Kitano: "High precision goniometer for topography and diffractometry using multiple crystal arrangement," *Nucl. Instrum. Meth.*, **A246** (1986) 613~616.
- 6) W. L. Bond: "Absolute lattice-parameter measurement," *Acta Crystallogr.*, **28** (1960) 451~458.

(2002年9月30日受理)