

放射光を用いた高分解能格子面間隔コンパレータ

張 小威 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
 杉山 弘 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1
 安藤正海 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

要旨

本文は放射光を利用した新型高分解能格子面間隔コンパレータを紹介した。1 1 1 方向に沿って0.13438 nm 波長をもつ X 線ビームをシリコン結晶に入射すると、等価的な二つの格子面 2 6 4 と 6 2 4 反射がほぼ同時に起こり、回折角を高速かつ高精度に決めることが出来、それに基づき格子面間隔の変化を 10^{-8} 台の感度で決めることができる。文中に測定システムの構築の詳細とこの実験方法の展望について述べてある。

1. はじめに

X 線を用いてより高い感度で完全結晶に潜むわずかな欠陥を検出し、単結晶を評価しようとする動機は、極限を求めるところの、より低い温度を求める低温技術開発、より高い圧力を求める高圧技術開発と通じるところがある。このような実験技術は学術的な面だけでなく、実用的な面においても求められている。第三世代放射光施設が稼働してから、X 線光源の輝度が増し、中性子のような非弾性分光も可能になった。そのときに必要な X 線モノクロメータの分解能が 10^{-7} クラスで、つまり、20 keV の X 線に対して、バンド幅が 2 meV である。ソフトフォノンモードのような研究のとき、よりバンド幅が狭く、高い X 線のスループットを持つ分光装置が求められる。X 線分光器の設計には、いろいろな創意と工夫があるが、分解能とスループットとが両立できる設計方法として、なんとと言っても、X 線非対称反射を利用する方法があげられる。そのとき、X 線の入射線が結晶表面すれすれに入射されるので、ビーム全体を利用するために大きな分光結晶を用いる必要がある。このとき結晶の格子面間隔が X 線の照射域にわたって均一的になっていないと、期待している分光性能が得られない。なぜなら、分解能 $\Delta\lambda/\lambda = \Delta d/d + \Delta\theta/\tan\theta$ となっており、非対称反射を利用する技術は第二項を小さくするもので、この項がゼロとなっても、第一項が残り、最終的に回折格子の分解能が回折に与る結晶格子面間隔のばらつきに等しいとなる。

このような極限に挑戦する実験技術が、また物理標準の世界と関係している。例えば、メートル法が制定されてからすでに二百年以上の年月が経っている。量子力学の世界が認識されてから、度量衡の基準がマクロ的な「もの」に基づく定義から、原子的な「現象」に基づくことの定義に移り変わり、最後の質量標準だけが未だに変わらずに「原器」というマクロ的な物体によって定義されている¹⁾。「原器」である故に、その扱いにきわめて慎重さを要求され、較正のために数十年に 1 回しか使えないし、それ自

身の経時変化が生じてはわからない不都合がある。何とかそれを原子標準で再定義することが、地味ではあるが、原子的標準システムを完成させるための重要な課題である。歴史上、最初の X 線波長と格子面間隔の測定は岩塩結晶の密度とアボガドロ定数の手法で決められた経緯があり²⁾、アボガドロ定数が 8 桁の精度で決定できれば、そのルートを遡って、キログラムの質量単位を原子質量単位で再定義できる。X 線干渉計で評価する結晶の体積が 1 mm^3 程度で、マクロな密度を精密測定するため、1 kg の Si 球を使うのである。両者の体積に約五十万倍の開きがあるので、測定結果の信頼性を高めるために、Si の結晶球の材料である 100 mm 径の FZ-Si の断面にわたって格子面間隔の均一性を評価しなければならない。

結晶格子面間隔の評価法に、古くから様々な方法が開発されてきた。トポグラフ法は、大面積試料の測定に適している。放射光を利用した超平面波トポグラフ法を使えば、 10^{-7} 台分解能の測定ができる^{3,4)}。しかし、トポグラフは試料の状態を反映するのみならず試料への入射ビームを供給している上流のモノクロコリメータ結晶中の格子欠陥とそれによる歪を反映し、いわば、モノクロコリメータ結晶からの画像と試料からの画像の 2 つが重なっているもので、試料面上の被測定点の状態を純粋に抽出することは容易ではない。この方法と比較すると、モノクロメータ上の極限られた格子ひずみ分布の影響のみ考慮すればよい測定方法として、参照結晶を利用したコンパレータ法がある^{5,6)}。その検出感度は 10^{-8} 台以上の性能がある。しかし、光源の強度上の制限で、マッピング測定ができるほど、ビームが絞られないし、参照結晶が試料の近くにあるため、空間的に大型試料を測定するためのシステム構築に難がある。ボンド法の測定は、装置的に簡単で、大型試料を測定するためのシステムを構築しやすいが⁷⁾、かなり離れた二つの回折角度位置間にゴニオメータを回転させなければならないので、高速測定に向かない。本編では、X 線トポグラフ法、結晶コンパレータ法とボンド法のもって

いるそれぞれの特徴を統合した新しい実験手法を説明し、放射光を生かしたこの実験方法の性能と実験例を紹介する。

2. 測定原理とシステム

2.1 コンパレータ

コンパレータ法は標準試料との差を高感度に検出する方法の通称で、**Fig. 1**に結晶格子面間隔測定用のコンパレータの例を示す。**Fig. 1(a)**は1光源を用いたラウエ配置の場合で、**(b)**は2光源を用いた場合である。試料結晶の格子面間隔 d と近い参照結晶を標準試料に選び、二入射ビームに対して、一格子面の裏表反射を2つの検出器で捉える。参照結晶の面間隔とほぼ等しいので、色分散の問題もなく、試料から得られた二つの反射位置が非常に近くて、標準試料の格子面間隔とのわずかな差を敏感に検出することができる。図に示されたように、この種のコンパレータにおいて、試料結晶と参照結晶との幾何学的位置関係が必ず2つのビームの交点と絡むので、両結晶間の距離が100 mm程度しかなく、大型な結晶などを扱うときに必要な機器を展開する上で空間的な制限を受ける。

そこで2つの等価的なX線ビームに対する一面指数からの反射を利用する代わりに、**Fig. 2(a)**に示したように、1つのX線ビームに対する2つの等価的な反射面を利用すれば、同じくコンパレータが形成できる⁸⁾。ただし、前者が任意のX線波長で実験できるのに対して、後者は特定の波長、つまり、結晶中2つの等価的な面がほぼ同時に反射条件を満たすような波長が必要である。この波長の制限があるので、少なくとも放射光が登場するまでは、実行の可能性が全くなかった。または高速測定に対するニーズが少なかったために、この種のコンパレータが長い間、提案されなかった所以だと思われる。

放射光には波長の選択性があるので、この特定波長を用いる実験法が容易に実現できる。**Fig. 1**に示したコンパレータでは、参照結晶が試料の外にあり、X線波長の値と直接的に関係なく、試料の d と参照結晶の d と比べる相対測定である。これに対して、**Fig. 2(a)**に示した方法では、試料の d と試料中にある自分のある鏡像の d と比べる相対測定の側面と特定波長値を利用した格子間隔絶対測定の側面をもっている。相対測定の側面にだけ注目すると、これを自己参照型コンパレータと称することができる。通常のボンダ法においては、2つの反射間の角度はブラッグ角の程度であると考え、秒に換算すると1万秒から数十万秒である。**Fig. 2(b)**に示されたコンパレータにおいて、反射ピークの幅が秒程度で、ピーク間の間隔が数秒であるため、1測定に必要な角度スキャン範囲が非常に狭くて済み、測定するために要する角度移動量が従来の数万分の一に節約される。これにより高速かつ高精度な計測が可能となる。このとき、試料中2つの等価的な面の成す角度が β で、実験計測される2つの面の反射ビー

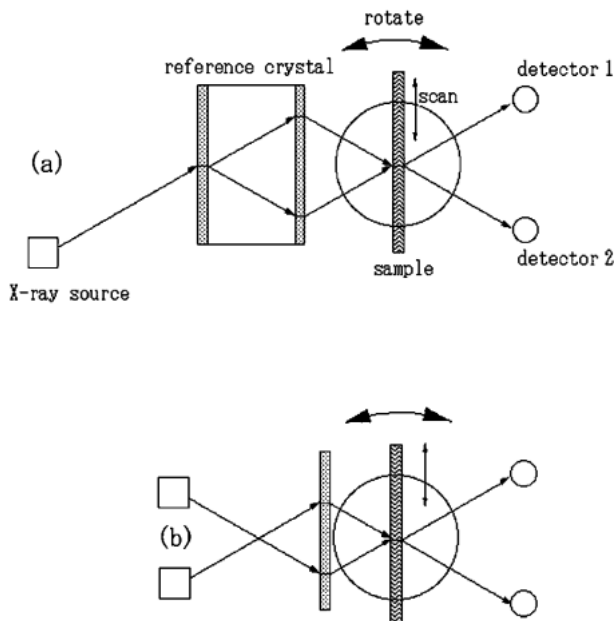


Figure 1. Schematic view of x-ray lattice-spacing comparators. a) one x-ray source with a crystal beam splitter, b) two x-ray sources configuration.

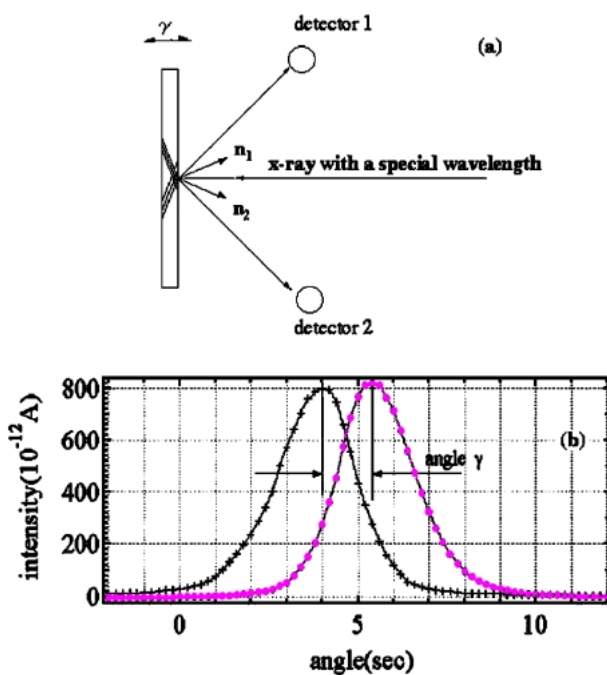


Figure 2. Principle of self-reference lattice-spacing comparator (top) and an example of experimental results (bottom). Bragg angle of diffraction lattice can be determined high-precisely and quickly, because the interval of two diffraction peaks is only a few arcsec. Intensity of 1 pA corresponds to about 2.3×10^3 photons/s. (It is also same at other Figures)

クの角度差を γ とすると、反射面のブラッグ角 $\theta = 90 - \beta / 2 \pm \gamma / 2$ で (符号が実験的に選択される)、屈折などの補正を考慮しない場合の格子面間隔の相対変化は $\Delta d / d = \gamma / (2 \tan \theta)$ で、面間隔は $d = \lambda / (2 \sin \theta)$ である。

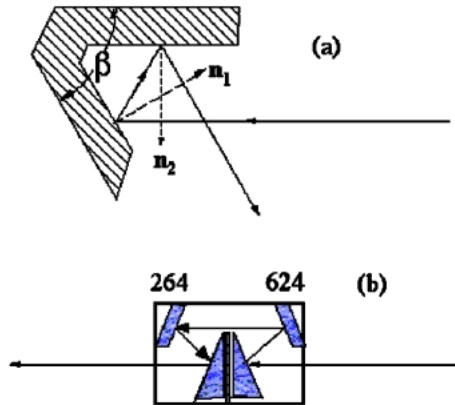


Figure 3. Two design of dispersive monolithic crystal monochromator. a) two succeeding (+, +) diffractions type, b) four succeeding (+, -, -, +) diffractions type. Yawing, pitching and rolling of the MDCM correspond to the angular movements of the MDCM in the horizontal plane, in the diffraction plane and rotation with axis of the incident beam respectively.

2.2 特定の波長を切り出すための X 線分光器

連続スペクトルを持つ放射光から特定波長の X 線を取り出すことはさほど難しい事ではない。しかし、長い測定時間にわたり安定に特定波長の光を得続けることとなると、実験的に工夫をしなければならない。Fig. 3(a)に示したように、同じ結晶にある二つの反射面の (+, +) 配置を使うと、モノクロメータを通る波長が二つの回折面とそれらの成す角度 β で一義的に決まる。この方法は Si 単結晶が大型化できた時代に提案され⁹⁾、実際に PF で GaAs 半導体結晶の格子面間隔測定実験に用いられた¹⁰⁾。単色化されたビームの出射方向を変えない工夫として、Fig. 3(b)のように結晶に 2 組のチャンネルカットを (+, +) 配置にする方法 (Monolithic Double-Channel-cut Crystal Monochromator, 略して MDCM) が筆者らによって考案された。この MDCM を放射光に対して π 偏光配置にして使い、放射光鉛直方向のビーム変動を MDCM 回折平面に直交する方向にかわすことにより、より高度な波長安定性が得られる。ビーム幅と強度を生かす実験の場合に MDCM を σ 偏光配置に置くとよい。

Si 結晶において、MDCM を構成する格子面の組み合わせ数かなりあり、平均にして波長が 0.001 nm 変わる度に 1 組み合わせがあり、かなりの密度で 0.1 nm 台の波長域をカバーしている。MDCM の組み合わせ累積数と得られる波長の分布図を Fig. 4 に示す。0.2 nm より短い波長域になると、エワルド球の体積に比例して、可能な組み合わせ累積数が劇的に増える。むしろ、その数の中によい分光器として利用できる組み合わせ数 (第一組と第二組の回折角度が高く、ほぼ等しい) がかなり少なくなることは覚悟しなければならない。

MDCM を通る X 線のプロファイルの一例を Fig. 5 に示す。左軸で表す広い幅の反射カーブは上流単色ビームに

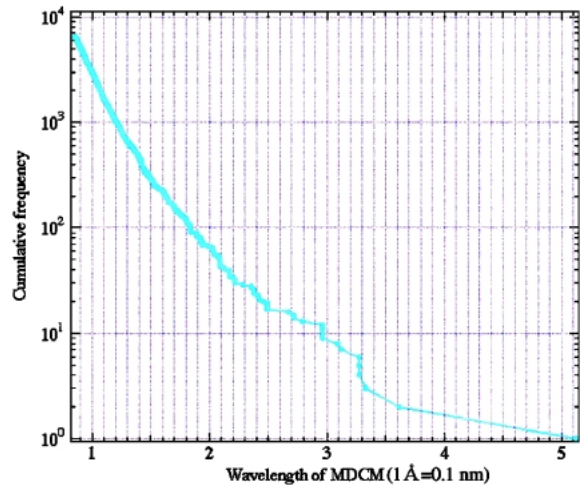


Figure 4. Cumulative frequency versus their wavelength of dispersive monolithic crystal monochromators those can be composed in a silicon crystal.

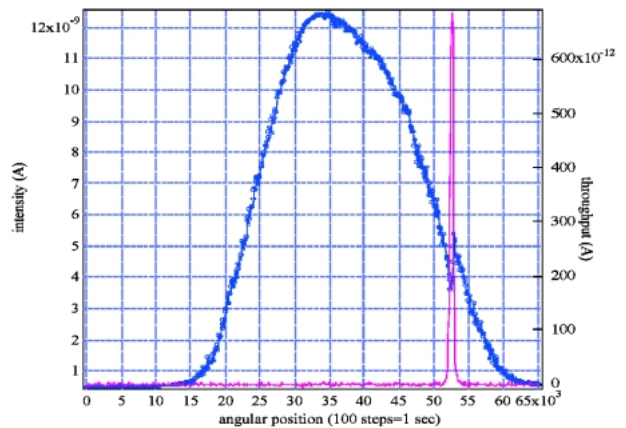


Figure 5. Rocking curves of the first diffraction of an MDCM (left), and its throughput (right). 100 motor steps correspond to 1 arcsec.

対する一回反射のもので、右軸の幅狭いピークが 4 回反射を経た MDCM の出力である。一般的に単結晶の中で二つの回折面の同時反射が生じるとき、回折プロファイルに干渉が生じることがあり、この現象が MDCM の一回反射の強度曲線上のある角度位置において見受けられる。しかし、結晶内で同時反射が起きながら、MDCM を通る X 線の角度分布には、そのような影響が見られない。これは結晶の X 線に対する屈折効果によるものだと考えられる。Fig. 3(a)において、対称反射 n_1 面のところに存在する n_2 面は非対称反射となっており、次の n_2 面对称反射と境界条件が異なる。波長 0.1 nm 程度の X 線に対して、この効果が数 ppm で、分解能が数 ppm の MDCM の中では、この波長成分の X 線が同時反射の影響を受けずに継続的に 4 回の反射を経て再び出射されるのである。一般的に MDCM の角度とエネルギー分解能が上流の分光器のものに比べてかなりよいものとなっているので、MDCM 出力

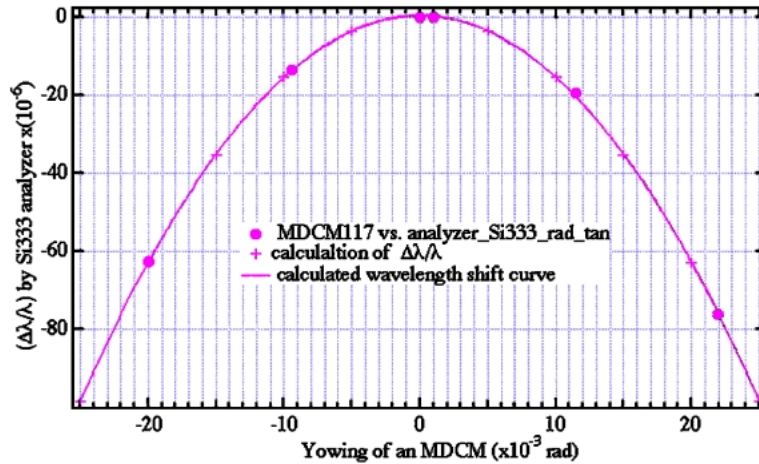


Figure 6. Relative central wavelength shift versus MDCM yawing variations.

の反射曲線は上流分光器の等波長反射率曲線を与える。

MDCM の波長再現性を維持するために、温度モニターはもちろんのことであるが、放射光に対する MDCM のあふりも大切である。MDCM を通る最大波長は、ビームが二格子面の交線に垂直になった時に得られる。このために、MDCM のあふり調節手順を確立しなければならない。放射光ビームの進行方向を水平軸、回折平面を鉛直面と考えたときに、MDCM が3つの回転自由度があり、水平面内の回転はヨーイングで、回折面内の回転はピッチングで、入射線を軸とした回転はローリングである。最大波長を得るための設定がヨーイングの調整に相当する。試料結晶をアナライザとして利用し、ヨーイング変化に対する波長の変化を見ながら、入射される放射光に対して、常に MDCM を同じくあふりに設定することが出来る。

MDCM のヨーイング調整による波長の相対シフトの一例を Fig. 6 に示す。このような手順で、いつでも MDCM を通る波長を確認することができ、最大波長になるように設定できる。MDCM の設計によっては、選択される2つの面以外の指数面による同時反射が起きてしまうことがあるが、そのとき、MDCM のヨーイングを少し変えれば、回避することができる。Fig. 6 からわかるように、ヨーイングを少し変えることで、MDCM を通る波長が百 ppm 程度に調整できる。このようにして、自己参照型コンパレータに適した特定波長の X 線ビームが放射光から得られる。

3. システムの安定性と測定精度の評価

MDCM を通った X 線の波長が原理的にヨーイングと結晶温度だけの関数であり、あふりの調整と温度管理をしておけば、通常の意味での定波長が得られると考えられる。しかし、安定な X 線管球光源と違って、放射光光源が加速器中を走り回る電子で、さらにビームラインの分光器を経て MDCM に入射される。 10^{-8} 台感度の測定を考える

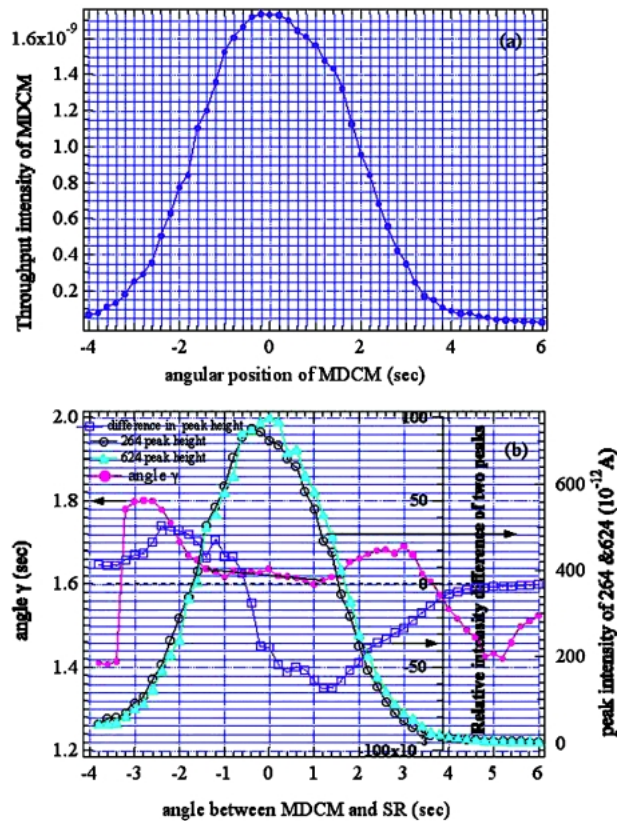


Figure 7. (a) Rocking curve of MDCM (6 2 4 & 2 6 4). The wavelength measurement was carried out with an analyzer located downstream of the MDCM. (b) Relative central wavelength shift versus DMCM pitching variations. The left axis is γ , which is obtained directly from the experiment; the right axis is peak intensity of the analyzer. 1 arcsec in pitching variation leads 1.8×10^{-8} relative wavelength shift.

とき、入射ビームと MDCM との相対姿勢のうち、ピッチングの変化（回折面内の入射角変化）が X 線波長にどのような影響を与えるかについて調べなければならない。

光軸の傾きの変化や上流モノクロメータの変動、あるい

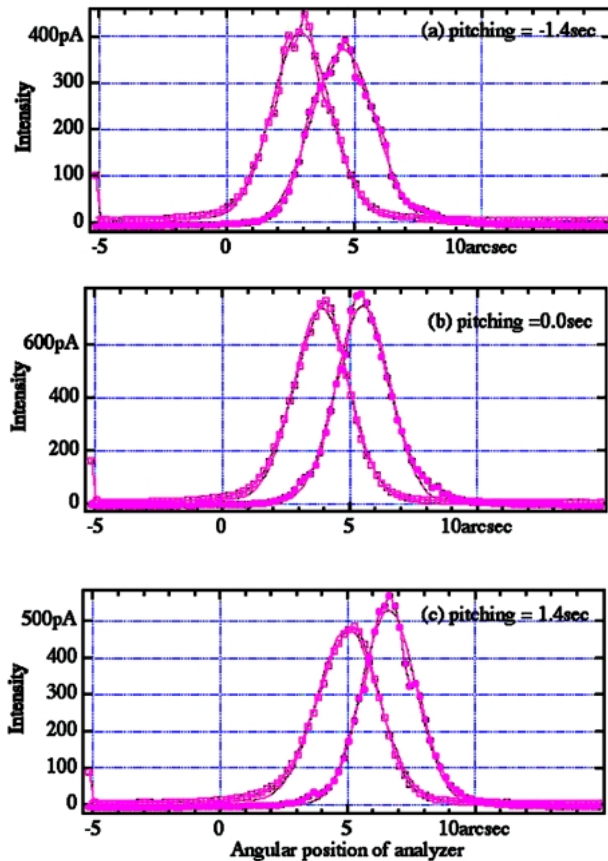


Figure 8. Two profiles of 6 2 4 & 2 6 4 index in the comparator versus angular variations of the MDCM. (a) at an angular position of pitching = -1.4 arcsec, (b) at an angular position of pitching = 0.0 arcsec, (c) at an angular position of pitching = +1.4 arcsec. Height and width of two profiles alternated with the angular position changed cross the 0.0 arcsec point, where the interval of two peaks varied in the order of 10^{-8} .

は MDCM 自身のドリフトなどが入射ビームと結晶との相対姿勢が変化をもたらす。反射曲線の各角度位置での波長測定を行えば、ピッチング変動による波長の変化量がわかるのである。Fig. 7(a)に指数 6 2 4 と 2 6 4 から構成された MDCM の出力ロッキングカーブで、各々のピッチング角度における出力の中心波長を、下流に位置する Si 結晶の 6 2 4 と 2 6 4 反射で測る。その測定結果を Fig. 7 (b)に示す。ビーム強度のある半値幅 3 秒以内の範囲では、ビームと MDCM との相対角度位置に 1 秒の変化があると、中心波長が約 2×10^{-8} 程度に変化が生じることがわかった。高感度の測定の時に、波長が 2×10^{-8} 程度の変化も致命的であるが、幸いにこの変化に伴って、Fig. 8 に示したように試料結晶中の 6 2 4 と 2 6 4 の反射プロファイルに変化が見られ、この特徴を利用して最終的に実験結果を補正することができるので、測定限界を与えるものではない。

試料上の定点において十数時間にわたった 1300 回の測定結果を Fig. 9 (a)に示す。上述した波長変動の補正をせ

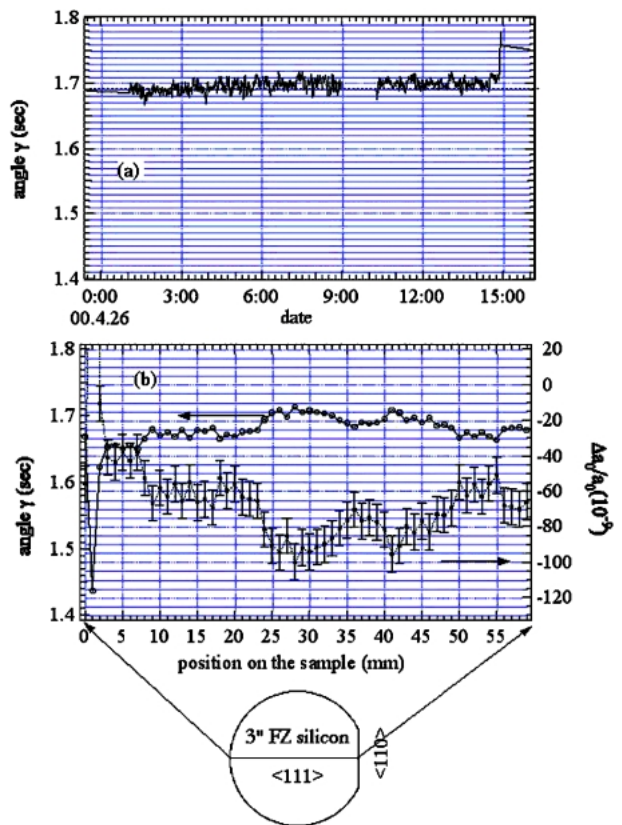


Figure 9. (a) 1300 measurements of γ angle on a fixed point of the sample. (b) d-spacing along a diameter of the sample FZ silicon plotted by γ angle and $\Delta a_0/a_0$ units.

ずに、試料と MDCM との温度差を補正するだけで、 γ の平均値が 1.697 秒で、その標準偏差が 0.014 秒である。これを格子面間隔測定の不確かさに換算すると、約 2.8×10^{-8} に相当する。3 インチ直径の FZ-Si 試料のある直径上において、1 mm 間隔でのスキャン測定結果を Fig. 9 (b)に示す。この結果から、システムの不確かさ以上に試料の格子面間隔に変化があるとわかった。

4. 終わりに

結晶格子の X 線精密測定法の中では、ボンド法は、1 任意波長のビームと 1 反射面を使った計測であり、構造がシンプルで、波長と回折角度の絶対値を使って d の絶対測定をするが、二つ対称的な反射位置間の角度移動に時間がかかり、測定感度と速度に難がある。一方、コンパレータ法は相対測定で、任意波長の 2 つのビームを使い、1 格子面の裏表を利用して対称の二つの反射をほぼ同時に得られて、測定感度と速度の面において非常に優れているが、X 線管球パワーの制限で、測定速度が高めることができず、また参照結晶が試料の近くにあるので、試料周りの空間的ゆとりがなく、大型ステージや、高温炉などを置くことが難しい。これに比べて放射光の波長選択性を生かした自己参照型高分解能格子面間隔コンパレータは、ボン

ド法測定と従来の X 線コンパレータの利点を持ち合わせていることが特徴である。ここで紹介した MDCM とコンパレータを成す 6 4 2, 2 4 6 の例では、波長が 0.134382 nm で、ブラッグ角が 68 度であった。9 1 1 の MDCM と 9 1 1, $\bar{9}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$ のコンパレータを選ぶと、波長が 0.11778 nm とより短くなり、回折角度も 81 度とより高くなって、ここで報告した 2.8×10^{-8} の検出感度よりも更に高くすることが期待できる。

自己参照型高分解能格子面間隔コンパレータは、等価的な二つの回折ピークの角度差による格子面間隔のわずかな差を感度よく測定することができる一方、同時に二つ回折ピークの角度平均から二つピークの中央角度位置が得られる。この平均値も結晶完全性に関する重要な情報を含んでおり、光軸の変動とスキャンによる結晶の姿勢変化を取り除けば、残りの変化分を局所的な格子面傾きが回折平面への投影と解釈することができる¹¹⁻¹³⁾。

現在、この種の実験環境が PF の BL3C2 に整備され、X 線ビームを約 1 mm 角に絞り、格子面間隔の 10^{-8} 台のマッピング測定を行っている。1 測定の所要時間が 1 分弱であり、1 日測定できる点数は 1300 回程度である。この種の実験としてかなりはやい部類に入るが、1 日以内に 6 インチ径の FZ-Si が評価できるためには、現在の測定速度をさらに 10 倍高めなければならない。その方策として、①サンプリングの早さを今の 5 Hz 程度から数倍あげること、②検出器アレイを使い、偏向電磁石から出た横長の放射光ビームサイズをフルに利用することなどが考えられる。

結晶の局所的な格子面傾きを検出するために、オートコリメータによる結晶の姿勢変化を検出するシステムと光軸変動をモニターするシステムを現在整備しているところである。実験技術的には、どこまで測ることができるか、物理的には結晶中の何が見えているのかの両方に関心を持ちながら、この研究を進めているところである。なおこの研究に一部分に文部科学省の科研費 (C-13650059) の援助を受けた。これらの実験は一連の PF の課題番号 98G277 (高時間コヒーレンス長をもつ X 線光学系のための結晶評価)、2000G036 (高分解能 Si 単結晶格子定数測定システムの開発)、2000PF-10 (X 線精密測定に対する放射光イオンスタビリティの影響の調査)、2002PF-10 (PID 制御によるビーム強度安定化のスタディ) の下で行われた。

参考文献

- 1) P. J. Mohr and B. N. Taylor: *Rev. Mod. Phys.* **72**, 351 (2000).
- 2) Sir L. Bragg: "The Development of X-ray Analysis", Dover Publications, INC. New York.
- 3) 石川哲也: 応用物理 **57**, 1496 (1988).
- 4) Y. Kudo, S. Kojima, K. Y. Liu, S. Kawado and T. Ishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L823 (1994).
- 5) M. Hart: *Proc. Roy. Soc. A* **309**, 281 (1969).
- 6) M. Hart: *J. Cryst. Growth* **55**, 409 (1981).
- 7) W. L. Bond: *Acta Cryst.* **13**, 814 (1960).
- 8) Xiaowei Zhang, Hiroshi Sugiyam, Masami Ando, Yoshihiko Imai and Yoshitaka Yada: *J. Appl. Cryst.* **36**, 188 (2003).
- 9) R. D. Deslattes: *Appl. Phys. Lett.* **12**, 133 (1967).
- 10) M. Ando, Y. Higashi, K. Usuda, S. Yasuami and H. Kawata: *Rev. Sci. Instr.* **60**, 2410 (1989).
- 11) U. Bonse: *Z. Phys. B* **153**, 278 (1958).
- 12) S. Kikuta, K. Kohra and Y. Sugita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **5**, 1047 (1966).
- 13) X. Zhang, Y. Okada, H. Sugiyama and M. Ando: Proceeding of SRI 2003 (San Francisco), in printing.

著者紹介



安藤正海

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 教授
総合研究大学院大学 先導科学研究科 教授 (併任)

E-mail: masami.ando@kek.jp

専門分野: X 線光学

略歴:

- 1968年 東京大学 物性研究所 助手
- 1974年 工学博士
- 1979年 高エネルギー物理学研究所 放射光実験施設 助教授
- 1985年 高エネルギー物理学研究所 放射光実験施設 教授
- 1989年 総合研究大学院大学 数物科学研究科 教授 (併任)
- 1997年 つくば奨励賞 (実用化部門)



張 小威 (Zhang Xiaowei)

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

E-mail: zhang.xiaowei@kek.jp

専門分野：応用物理学，X線光学

略歴：

1989年 東京大学工学研究科応用物理専門課程修了
工学博士

同年 高エネルギー物理学研究所，放射光実験施設
助手 現在に至る。



杉山 弘

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

総合研究大学院大学 先導科学研究科
(併任)

E-mail: hirosugi.sugiyama@kek.jp

専門分野：X線結晶学，X線光学

略歴：

1990年 東京工業大学大学院理工学研究科博士後期課程
修了 工学博士

1992年 高エネルギー物理学研究所 放射光実験施設
助手 現在に至る。

High-Resolution Lattice-Spacing Comparator Using SR

ZHANG Xiaowei Photon Factory, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)
Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan
Hiroshi SUGIYAMA Photon Factory, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)
Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan
Masami ANDO Photon Factory, High Energy Accelerator Research Organization (KEK)
Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

Abstract

A novel lattice spacing measurement using a high-resolution self-reference d-spacing comparator has been described. Self selection of monochromatic synchrotron x-rays by a monolithic double channel-cut-crystal monochromator (MDCM) comprising silicon 2,6,4 and 6,2,4 reflections may lead to a stable, highly-collimated and narrow bandwidth beam. Also if utilizing 2,6,4 and 6,2,4 Bragg planes of a silicon sample, the interval between two associated Bragg peaks for the X-rays with wavelength of 0.13438 nm can be extremely small, so that the diffraction angle can be determined with high precision and the traveling time from one peak to the other can be marvelously reduced by the order of at least three compared to the established classical methods such as the Bond method. Thus this so-called self-reference comparator method can dramatically save measurement time and provide an absolute measurement on the basis of the x-ray wavelength of the MDCM, therefore a lattice spacing measurement with uncertainty of 10^{-8} , for the 1 mm² area on a silicon crystal within measurement time of a few ten seconds and has been achieved.