

放射光軟X線用分光材料の高品質化 に関する研究

(平成3年度～平成7年度 無機材質特別研究)

1 9 9 6

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第93号

目 次

1. 研究概要と構成	1
2. 序 論	3
3. 単結晶育成と評価	5
3.1 はじめに	5
3.2 実験方法	5
3.3 汎用型加圧雰囲気FZ法単結晶育成炉の開発	7
3.4 ダイヤモンドカッターの開発	9
3.5 結晶性の向上と評価	10
4. 分光素子特性に関する評価	20
4.1 ロッキングカーブ特性	20
4.2 二結晶分光特性	21
4.3 透過関数における正のグリッチの起源	24
5. XAFS測定	27
5.1 EXAFS	27
5.2 XANES	27
6. 残された問題と将来の展望	31
7. 研究成果	33
7.1 発表論文	33
7.2 特許出願	34
7.3 受 賞	34

1. 研究概要と構成

本研究は、六十六ホウ化イットリウム(YB_{66})単結晶を放射光軟X線(1-2keV)の分光素子材料として開発するため、高結晶性を持つ YB_{66} 単結晶を育成するための研究を行い、それを基にして、実用素子の開発を行うことを目的とした。

放射光を利用した材料研究は、従来の偏向磁石を用いた光源に加え、アンジュレーター、ウィグラーという挿入光源による超強力X線源を手に入れ、またSPRING-8, ESRF, APSのような第3世代光源も稼働、ないしは稼働を始めようとしており、今、最も発展しつつある研究分野であろう。白色光として得られる放射光は大部分の場合分光し、単色光として用いられる。しかし、1-2keVのエネルギー領域には従来適当な分光材料がなく、放射光の利用が困難な空白領域であった。 YB_{66} はちょうどこの空白領域を埋め得る分光材料であり、その開発が待たれていた。

YB_{66} 軟X線分光結晶の開発は主に四つの研究部分からなり、それらは、(1)高結晶性 YB_{66} 単結晶の育成、(2)育成 YB_{66} 単結晶の結晶性評価、(3)分光素子としての性能評価、利用のためソフト開発、(4) YB_{66} 分光素子を実装してのXAFS(X-ray Absorption Fine Structure)測定である。これらの研究は日米の共同研究として行われ、日本側、無機材質研究所、田中が(1)を分担した。単結晶育成炉の開発は増田(技術支援室)が設計、製作を主に行った。(2)については、米国側、スタンフォード放射光研究所(SSRL), Dr. Z. Rekが分担し、同、Dr. M. Rowenが(3)を、ローレンスリバモア研究所(LLNL), Dr. Joe Wongが(4)を分担した。また、一部(3)についてベルリン放射光研究施設(BESSY), Dr. F. Schäfersの参画も得た。

本研究を推進する上で、(2)から(1)へのフィードバックは非常に有効であり、無機材研での単結晶育成において、高結晶性を達成してゆくための指針となるデータを提供し続けた。

(1)の高結晶性 YB_{66} 単結晶育成では、まず高周波間接加熱フローティングゾーン(FZ)法を開発した。これは高周波加熱されたタングステンリングからの輻射加熱でFZ法における融帯を加熱するものである。続いて単結晶育成炉の開発を行った。加圧ガス雰囲気磁性流体封止機構を用いて封止する手法を開発し、炉の

高封止性能を達成すると同時に育成軸の高精度駆動を可能にした。

結晶性に影響を与えることの予測される、結晶組成、不純物、固液界面形状、育成結晶軸方向、育成軸回転数、加熱電力等について検討を加え、最適育成条件として、結晶組成 YB_{66} 、融帯組成[B]/[Y]=40、育成軸[110]、育成速度10mm/h、回転数30 rpm上下逆回転等を得た。

(2)においては、放射光白色光源を用いたラウエ法トポグラフィーによる、結晶の小傾角粒界構造の観察、実験室系二結晶X線回折装置を用いたロックングカーブ測定から求めた半値幅(FWHM)による結晶モザイク性の評価等を行い、結果は(1)にフィードバックされた。現在得られている最も結晶性の高い単結晶の004回折の $CuK\alpha$ に対するロックングカーブFWHMは約50"である。

(3)では、放射光軟X線ビームラインの二結晶分光器に YB_{66} 分光素子を装着し、1-2 keVの軟X線を取り出すことにより、素子の評価を行った。この結果エネルギー分解能 $\Delta E/E$ はこのエネルギー範囲で 0.5×10^3 とほぼ期待した分解能が得られていることがわかった。ただ004回折の反射率は3%程度と低く、計算から期待される15%程度にはほど遠い。結晶のモザイク性の改善による反射率向上の期待はあるが、計算値が実現できるかは不明である。

(4)では、 YB_{66} 分光素子を装着したビームラインで1-2 keVの範囲にあるMg, Al, SiのK吸収端に対するXAFS測定を行った。構造既知の MgO , Al_2O_3 等についてEXAFS測定を行った。従来の分光素子による細切れの測定に対し、広いエネルギー領域を一つの分光素子により、走査することができ、測定エネルギー範囲を広げることができることから、より正確な動径分布関数を得ることができることを示すことができた。またこれら元素を含む多くの化合物についてのXANES測定を行い、化学結合状態とケミカルシフト、多重散乱効果とスペクトル構造等の関係について有用な結果を得る事ができた。

本特別研究は(1)の日本側研究のみに及ぶが、 YB_{66} 軟X線分光結晶の開発研究としては(1)から(4)まで密接不可分であるので、本報告書においてもこれら全体

を包括して記述する。第2章，序論では YB_{66} と YB_{66} 軟X線分光結晶についての簡単な説明を行う。第3章において，本特別研究の中心テーマである高結晶性 YB_{66} 単結晶の育成と評価について述べる。続いて第4章において， YB_{66} 軟X線分光素子の評価を，また第5章において，今までに行ったXAFS測定のいくつかについて述べる。第6章においてまとめと今後の展望について述べる。

本報告書は田中が執筆した。

2 序 論

放射光は、可視、紫外、軟X線、硬X線といった全ての光を含む白色光として得られるが、大部分の実験では、これを分光し、単色光として用いている。この分光に際して必要になるのが分光素子であり、取りだそうとする光のエネルギーに応じて適当な分光素子を使うことになる。図2-1に放射光の二結晶分光器による単色化の概念図を示す。

数keV以上のエネルギーを持つ硬X線では主にSi単結晶が分光結晶として用いられる。Si単結晶は結晶性、サイズ、入手し易さのいずれの点からも最も優れた分光素子材料である。ただ格子定数の関係から2keV以下のエネルギーの軟X線の分光には使用できない。一方可視、紫外光から1keV程度の軟X線までの分光には回折格子が使われる。しかし、1keVを越えては、回折格子では極端に浅い入射角を用いなくてはならなくなり、分解能、強度の両面で満足のいく性能を達成することは困難である。

実際のところ、この1-2keVの間を分光できる適当な材料は従来なかったと言ってよい。この1-2keVの領域にはMg, Al, SiのK吸収端があり、材料科学にとって重要なエネルギー領域であったにもかかわらず、放射光という有力な研究手段を適用することができないでいた。しかし、全く分光素子がなかったかというそうではなく、MgのK吸収端測定にはベリル($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)、同様にAlには石英(SiO_2)、SiにはInSb結晶が用いられていた。ただ、ベリル、石英とも絶縁体で、照射損傷に非常に弱く、結晶の持つ分解能を生かして使用するためには放射光強度を相当低めざるを得なかった。実際SSRLないしはPFの偏向磁石軟X

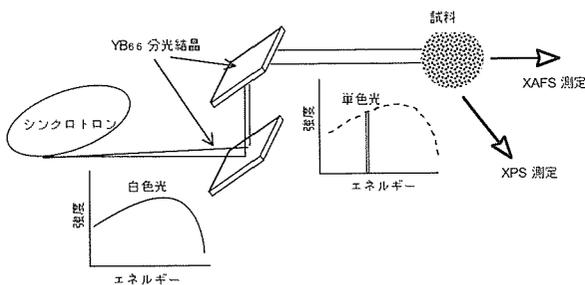


図2-1：二結晶分光器による放射光の単色化。二結晶分光器を通すことにより、白色光である放射光は単色化され、入射方向と同一方向に取り出される。

線ビームラインでそれらを使用した場合、ベリルで二ないし三十分、石英で約1時間で分解能が大幅に劣化し、使用に耐えなくなることが知られている。したがってそれらを挿入光源に使用することは不可能と言える。またベリル、石英はそれぞれAl, SiおよびSiを含み、その吸収端近傍では使用できないという弱点もある。

1960年に YB_{66} 相の存在がSeybolt [1]により確認され、1969年にはその構造解析がRichardsら[2]により行われた後、1972年にGEのグループにより、単結晶の育成が行われた[3,4]。1982年にWongら[5]により、 YB_{66} は、004回折のd値がちょうど1-2keVのエネルギー領域を分光するのに適した0.588nmである、また構成元素に伴う吸収端もない、しかも半導体であり、耐熱材料でもあるので、耐照射損傷性、耐真空環境性にも優れ、このエネルギー領域の分光には理想的な材料である、という提案がなされた。第2-2図にこれら分光素子材料の比較を示す。

このような特性を示す YB_{66} の結晶構造は大変複雑で特異なものである[2]。構造の基本単位はホウ素12個からなるホウ素正20面体である。このホウ素正20面体13個から、構造の最終基本単位となるホウ素超

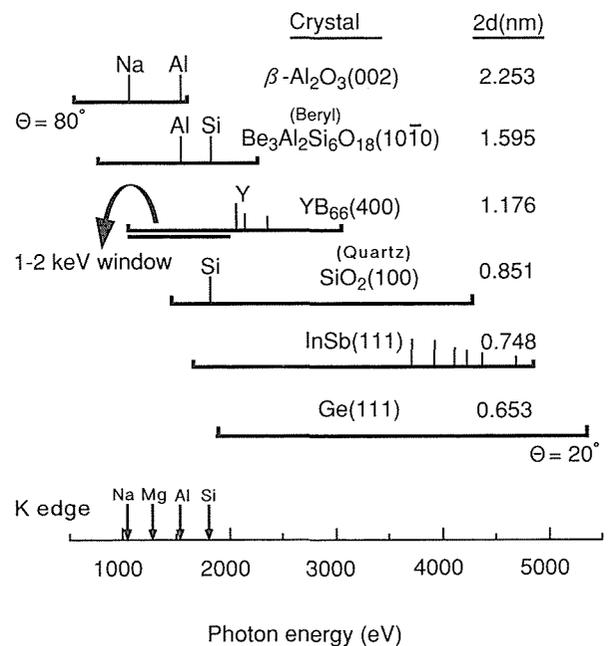


図2-2：軟X線領域における各種分光結晶の比較。 YB_{66} のみが1-2keVの範囲で構成原子による吸収などのない分光特性が期待できる。

正20面体 $B_{12}(B_{12})_{12}$ が構成される。13個のホウ素正20面体の内の1個は、このホウ素超正20面体の体心に位置し、残りでやはり正20面体を作る。このホウ素超正20面体は二つの方向の自由度を持ち、図2-3で示すように面心立方格子を組む。Y原子は、図下左に示す単位胞の1/8の立方体の面心から0.127 nm 内部に入った位置にランダムに1/2の確率で分布する。また、この1/8立方体の体心には、ホウ素36個および48個からなる多面体がやはり1/2づつの確率でランダムに分布する。ここで述べた YB_{66} の構造は、組成が $[B]/[Y]=66$ の時のものであり、異なる組成比においては、当然のことながら異なる分布確率を持つことになる。

このように YB_{66} の構造は基本的にはホウ素間の強固な共有結合に支えられており、したがって、化学的には安定で、硬く、脆いという性質を持つ。融点には一致溶解組成の $[B]/[Y]=62$ に対して2100℃である。電気的には半導体であり、室温で数100 Ω cmの抵抗率を持つ。他方、 YB_{66} は結晶質であるにもかかわらず、熱的にはアモルファス的な性質を持ち[6]、室温における熱伝導率は0.2~0.3W/cmKである。熱膨張率は 4.5×10^{-6} (室温)である。

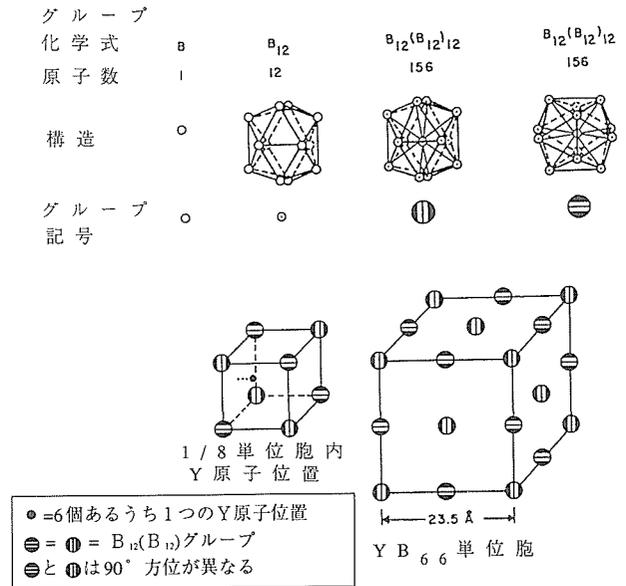


図2-3： YB_{66} の結晶構造。ホウ素12個でホウ素正20面体を構成。ホウ素正20面体13個 $(B_{12}(B_{12})_{12})$ で超ホウ素正20面体を構成。この超ホウ素正20面体は方向に関する2自由度を持ち、90°方位の異なる二種の超ホウ素正20面体で YB_{66} のFCC格子を形成する。Y原子位置は1/8単位胞で見て、面心から1.27 Å内側に入ったところにある。この1/8単位胞の体心には B_{36} 、 B_{48} のクラスターのいずれかが等確率で分布する。

文献

[1] A. U. Seybolt, Trans. Am. Soc. Met. **52**(1960)971
 [2] S. M. Richards and J. S. Kasper, Acta. Cryst. **25**(1969)237
 [3] D. W. Oliver and G. D. Brower, J. Crystal Growth **11**(1971)185
 [4] D. W. Oliver, G. D. Brower and F. H. Horn, J. Crystal Growth **12**(1972)125
 [5] Joe Wong, W. L. Roth, B. W. Batterman, L. E. Berman, D. M. Pease, S. Heald and T. Barbee, Nucl. Instrum. Meth. **195**(1982)133
 [6] P. A. Medwick, R. O. Pohl and T. Tanaka, Proc. 11th Intnat. Symp. Boron, Borides and Related Compounds, Tsukuba 1993, JJAP Series **10**(1994)106

3 単結晶育成と評価

3.1 はじめに

YB₆₆単結晶の育成は、1970年代初期、GE社のグループによって行われている[3,4]。この時、彼らは、YB₆₆の融点が2100℃と高く、しかも溶融体が活性に富み、適当なルツボ材料がない、ということから、水冷銅ルツボ上で、YB₆₆を予備加熱し、高周波加熱により溶融、引き上げ法により結晶を育成している。しかし、得られた結晶は非常に急峻な温度勾配のもとで育成されたために、結晶性は良いとは言えず、数度におよぶ小傾角粒界が多数あり、分光素子に適用できるレベルには達していなかった。

YB₆₆単結晶育成研究をスタートさせるにあたって、上記のYB₆₆の特徴を考慮し、また分光素子として実用することを目的とする以上大型結晶が必要になることから、溶融法以外にはなく、FZ法による単結晶育成が最も適していると判断し、一貫してFZ法による高結晶性化を目指すこととした。

3.2 実験方法

3.2.1 単結晶育成

YB₆₆単結晶の育成は、高周波間接加熱フローティングゾーン(Indirect Heating Floating Zone)法で行った。YB₆₆は半導体であり、予備加熱なしには直接誘導加熱することはできない。また予備加熱を行っても数MHzの加熱周波数が必要である。手軽に使用できる数100kHz台での高周波加熱は直接カップリングさせることはできないと言って良い。これを解決するために開発したIHFZ法では、図3-1に示すように、高周波ワークコイルと被加熱試料の間にタングステンリングを置き、タングステンリングを誘導加熱、加熱されたタングステンリングからの輻射により試料を加熱する。

YB₆₆単結晶育成に必要な一連のプロセスを図3-2に示す。YB₆₆原料は市販されておらず、単結晶育成はまず原料の合成から行う。本特別研究の大部分の時期を通じて、原料合成はホウ素熱還元法を用いた。反応は次式による。

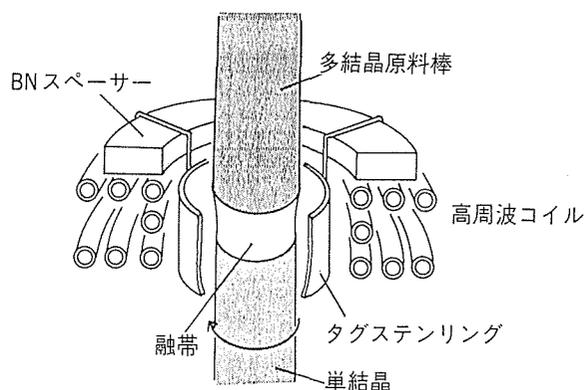


図3-1：間接加熱浮遊帯域法(Indirect Heating Floating Zone Method)単結晶育成概念図。高周波加熱されたタングステンリングからの輻射熱で融帯が加熱される。

Unit Processes for YB₆₆ Crystal Growth

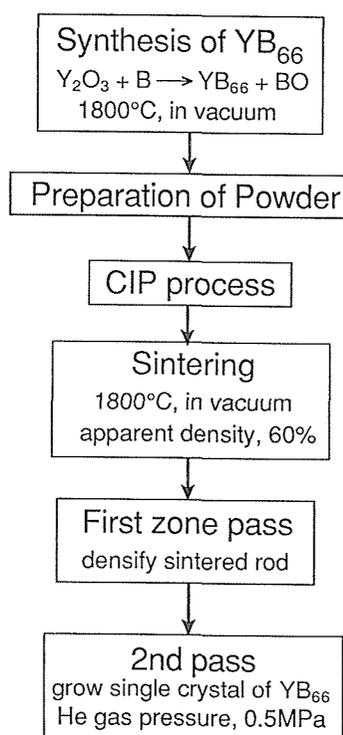
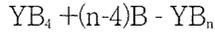


図3-2：単結晶育成までの一連のプロセス。

後に、 Y_2O_3 を YB_4 粉末 (日本新金属(株)製, 低炭素品) に変えて、ホウ素と反応させ合成した。



ここで n は必要とする結晶の組成である。(一回の反応で目的とする組成を持つ YB_{66} 相が合成できるには、さらに反応温度を高める必要がある。上記反応条件での生成物は、中間化合物の YB_{25} ないし YB_{50} 相とホウ素の混合物である。結晶育成の最終段階である熔融というプロセスを経た後で目的とする組成に到達するよう最初の n 値を調整した。また、 YB_{25} および YB_{50} 相は本研究の過程で発見した新規化合物であることも付記しておく。)

合成した原料は粗粒であるため、粉碎し、平均粒径数 μ の粉末とした。 YB_{66} は非常に硬く、粉碎工程での不純物の混入は避けられない。ステンレス製粉碎用ミルを使用し、混入したステンレスは塩酸による洗浄処理により、除去した。FZ用原料棒は、原料粉末にバインダーとして樟腦を適量加えた後、ラバーサックに詰め、CIP処理を行い、得られたグリーン棒を原料合成と同一条件で焼結することにより作成した。 YB_{66} は共有結合性が強く、焼結性は極端に悪い。焼結時の収縮はないに等しく、得られる焼結棒の相対密度はせいぜい60%である。合成および焼結は外熱式高周波炉を用いた。加熱用のサセプターおよび断熱材は初期には黒鉛材を用いたが、炭素不純物の混入が起きることがわかり、以降、それぞれ TiB_2+BN のコンポジットを加熱用サセプターに、BNを断熱材に用いた。

単結晶育成のためのゾーンパスは、 YB_{66} 研究の初期には一回のみであったが、原料棒の密度が低く、安定なゾーンパスが困難であったことから、二回以上行うこととした。一回目のゾーンパスでは結晶育成速度25mm/h、原料棒供給速度45mm/hである。速度差は原料棒と結晶棒の密度差を補うためのものである。高結晶性を達成するための最終ゾーンパスでは、育成速度は10~12mm/hである。結晶育成方向は[100]または[110]である。育成軸および原料棒軸の回転はそれぞれ、6~30rpmおよび0~30rpmで、両者を回転している時は、逆回転させている。雰囲気は0.2~0.5MPaのヘリウムガスを用いた。育成した結晶のサイズはおおよそ10~12mm ϕ x 70~80mmである。

分光素子としてテストするための結晶試料のサイズは10~12mm(w) x 20~25mm(l) x 1mm(t)である。結晶の切断は、まずラウエ法を用いて必要な切断面を設

定した後、ダイヤモンドカッターを用いて行った。切断面は、まず-200メッシュ程度の B_4C 砥粒で粗研磨を行い、切断に伴う凹凸を除いた。続いて、9 μ 、3 μ のダイヤモンド砥粒および最終段階は0.5 μ アルミナ砥粒を用い、研磨を行った。3 μ のダイヤモンド砥粒の時は銅定盤を、アルミナ砥粒仕上げの時は錫定盤を用いた。

3.2.2. 結晶性評価

YB_{66} 結晶の評価は種々のX線回折法を用いて行った。それらは

- (1)白色X線を用いたラウエ法透過および反射トポグラフィ
- (2)白色X線セクショントポグラフィ
- (3)硬X線による二結晶回折ロッキングカーブ測定
- (4)軟X線による二結晶回折ロッキングカーブ測定
- (5)硬X線微小ビームを用いた二結晶回折ロッキングカーブ測定に基づく結晶モザイク特性のマッピング像などである。X線光源として(1, 2, 4)については放射光源を用いた。(3, 5)は実験室系X線装置を用いた。

(1)の測定は図3-3に示すように、放射光源から得られる白色光を分光することなく直接結晶に入射させ、回折パターンをフィルムに記録する。入射X線ビームサイズは上記の分光素子サイズにほぼ一致させたものを用いた。このラウエ・トポグラフィからは結晶の品質についての情報、すなわち、小傾角粒界(サ

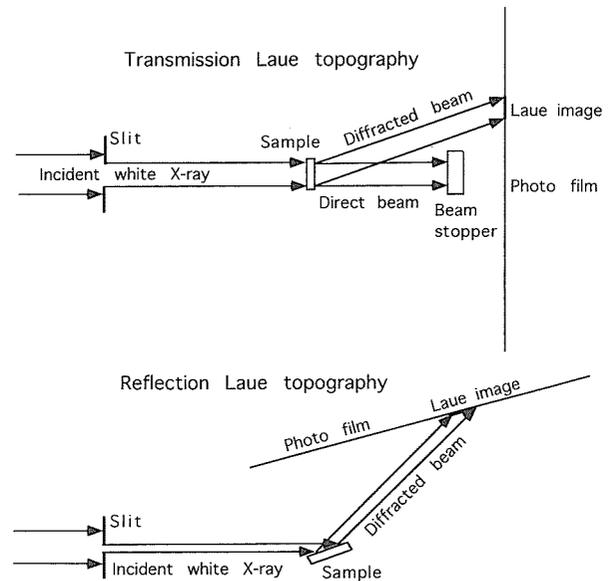


図3-3：透過および反射ラウエトポグラフィ概念図。結晶試料に、スリットでサイズ調整した白色放射光を入射させ、フィルム上に一度に複数個の透過または反射イメージを得る。

ブグレイン・バウンダリー), 転位, 格子変形などの分布について知ることができ, 結晶育成中にどのような現象が起こっていたかの直接的な情報を与える。さらに, 実際に YB_{66} 結晶をビームラインに分光素子として組み込み, 応用する時にも, 結晶のどの部分を使用すべきかなどの重要な情報を与えることができる。(2)は, (1)において, 結晶の前, X線入射側に複数の細線スリットをおき, 薄いシート状のX線を結晶に入射させ, 結晶内部の結晶欠陥に伴う格子変形をより精細に測定するものである。

(3)は, 図3-4に示すように, 二結晶回折配置において, 第一結晶にSi(111)を置き, 第二結晶に測定すべ

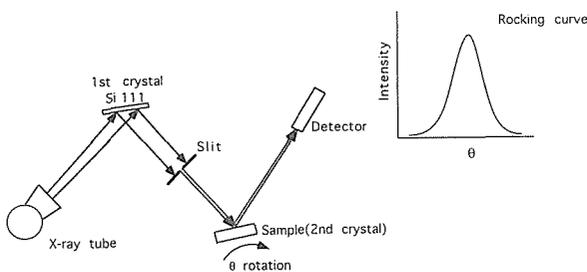


図3-4：ロックンクカーブ測定法概念図。X線管から出力された特性X線を第1結晶(この場合はSi 111結晶)で分光し, 測定用第二結晶(我々の場合は YB_{66} 結晶)に入射させる。検出器はブラグ角を満たす 2θ で固定し, 測定用第二結晶のみ θ 回転させる。得られたロックンクカーブ半値幅(Full Width Half Maximum)から結晶のモザイク性を判定する。

き YB_{66} 結晶を置いて, 第二結晶の θ 回転により, ロックンクカーブ測定を行うものである。ロックンクカーブ半値幅は, 結晶のモザイク性についての定量的な情報を与え, 分光素子としての利用が可能かどうかの判定の基礎になるデータを与える。

(5)も測定の基本的な方法は, 図3-5に示すように, (3)と同等であるが, 入射X線を $1 \times 1 \text{ mm}^2$ 以下の細いビームにし, 結晶をX, Y軸の各 0.5 mm ステップで動かし, 結晶全面の $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ グリッドごとの測定を行い, 半値幅, 反射強度, ピーク位置についての分布をマッピングすることを特徴とする。これを可能にしたのは(3)の従来のロックンクカーブ測定においては, 一回の測定に数分を要して行っていた。これに比し, (5)では数秒の単位で1グリッドのロックンクカーブの測定を行い, しかもS/N比の十分良いデータを得ることで結晶面全体の測定を数時間の範囲でできるようになったことによる。

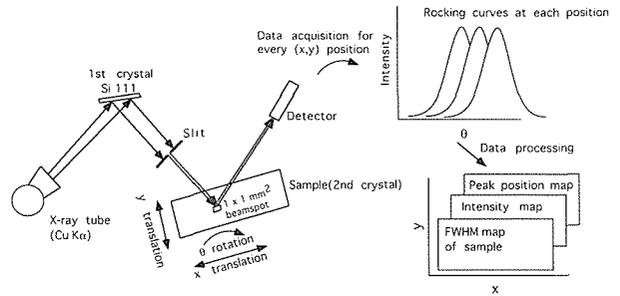


図3-5：ロックンクカーブマッピング法概念図。約 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ の細X線ビームを結晶試料に入射させ, 0.5 mm ステップで結晶試料をX, Y軸移動させる。これにより, $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ グリッドごとのロックンクカーブを測定する。各ロックンクカーブのFWHM, ピーク強度, ピーク位置のパラメータについて, 結晶全体にわたって, マッピングする。このマッピング像は結晶全体のモザイク特性の定量的な視覚像である。

3.3 汎用型加圧雰囲気FZ法単結晶育成炉の開発

YB_{66} 単結晶育成においては, 高結晶性の達成がなによりも必要であったから, 結晶育成条件の制御精度も高いものが要求された。従来, 炉の封止機構の問題点として, (1)育成中の雰囲気ガスのリークによるガス圧低下。これは結晶の冷却効率の変動につながり, パワー制御に余分な成分が加わることになる。(2)原料棒供給軸, 結晶育成軸の駆動中, 両軸を 30 rpm 以上の高回転で回転させると, Oリングと駆動シャフトの摩擦で軸が振動を始めるというトラブルが発生し易くなった。このような比較的早い回転はしかし, 後述する分解溶融領域での結晶育成ではセル成長を抑制するために必要なものであり, 封止機構の改良が必要であった。また YB_{66} 単結晶育成の専用炉を設置し, 集中的な研究を行う必要もあった。これらの理由により, 新型炉を開発することとした。

新型炉開発に当たって主に考慮した点は,

- (1)封止機構に磁性流体封止機構, ベローズを採用し, 雰囲気ガスの完全封止を行うと共に, 回転に伴う振動現象を解消する。
- (2)高周波電源にトランジスタ式のものを採用し, 電源の安定性の向上, 簡便な制御をめざす。
- (3)駆動機構の剛性を増し, 安定でノイズフリーな駆動を可能にする。
- (4)駆動用モーターはACサーボモーターを使用し, 駆動速度の安定化, モーター寿命の延長を図る。

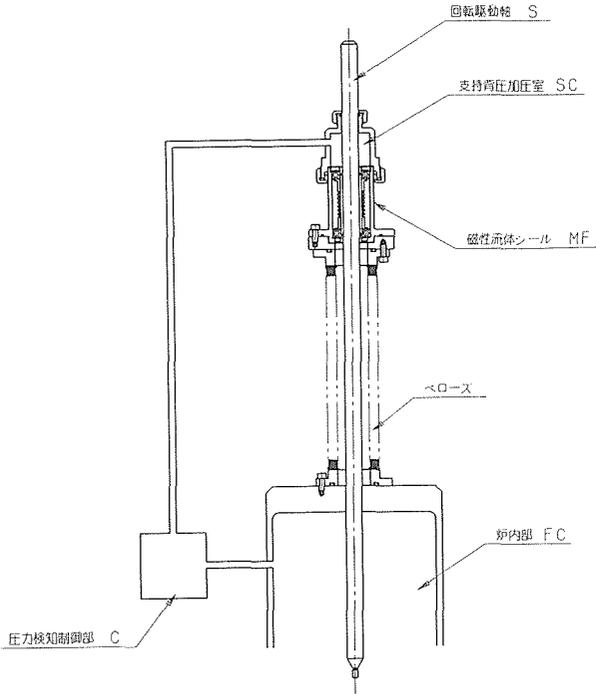


図3-6：加圧雰囲気炉における磁性流体封止機構。磁性流体は、炉内圧力とほぼ同圧力に保たれる支持背圧により支持され、磁性流体の受ける圧力差はほとんどゼロに保たれる。

その他にも、ノズキ窓の口径を大きくし、育成中の観察を容易にする、炉本体部にプラント配管用Tを採用し、低価格化、易加工性を図る、マグネスケールの設置により、原料棒供給長さ、結晶育成長さを確実にモニターする、などを考慮した。

本炉の開発にあたって、一番の問題であったのは、本炉は10気圧未満ではあるが、加圧炉であり、磁性流体封止機構は2.5気圧までしか封止できないということであった。そこで加圧雰囲気が磁性流体を吹抜けないように、磁性流体封止部に背圧をかけ、磁性流体そのものにかかる圧力は常に1気圧以下に抑える方法を開発した[1]。図3-6に概念図を示す。磁性流体封止部は本体とはペローズでつながれ、一方、外に向かっては支持背圧加圧室により、背圧を印加される。圧力検知制御部は支持背圧と炉内圧力の両方を検知、比較して常にその差が一気圧以下になるよう、支持背圧を制御するものである。この機構を開発することにより、加圧炉においても磁性流体封止を使用することができるようになり、封止性能の向上と、高安定な回転駆動を可能にした。

図3-7は炉本体正面図と圧力制御システム図である。圧力制御システムは以下のようにになっている。炉

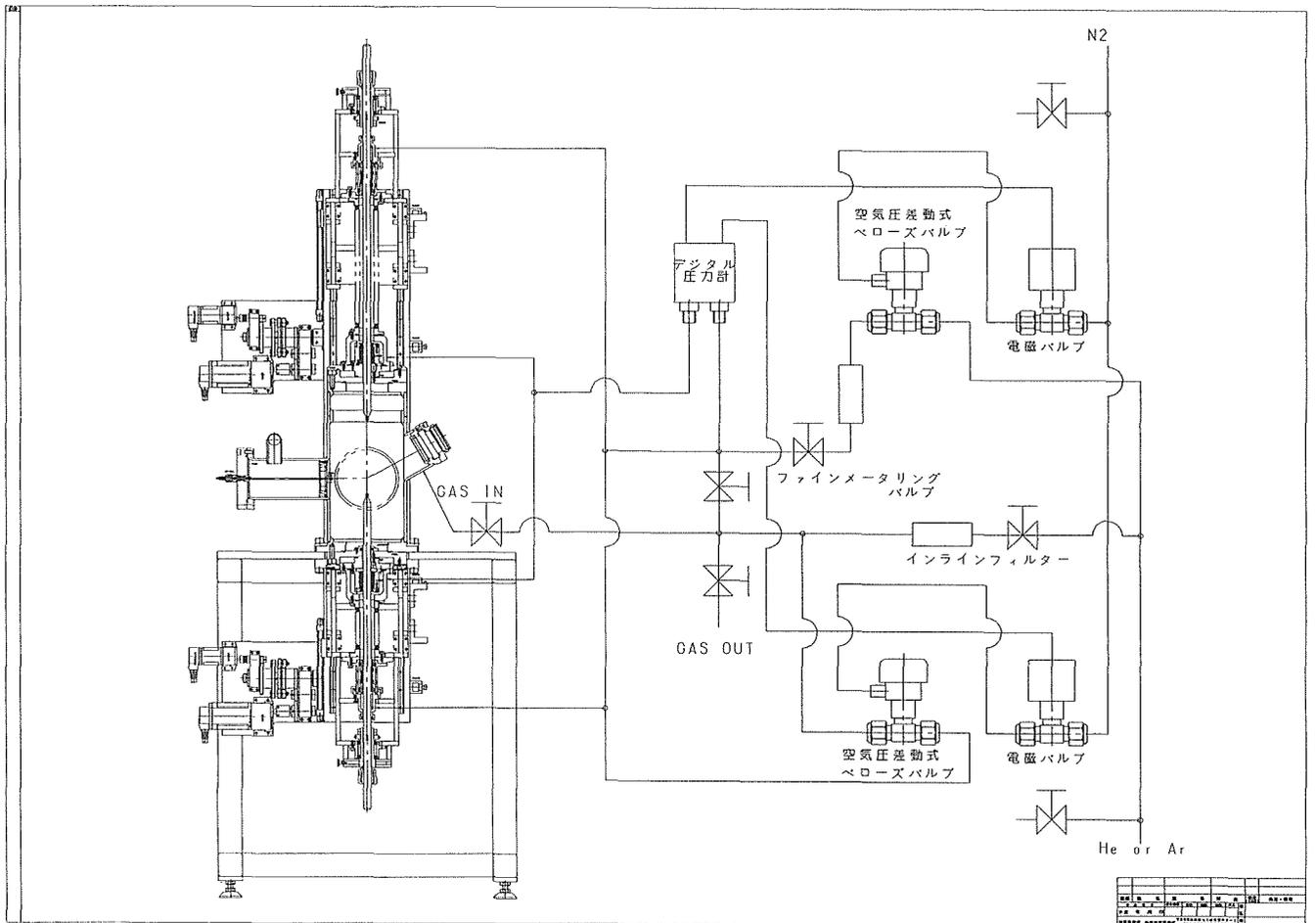


図3-7：汎用型加圧雰囲気FZ法単結晶育成炉正面図および支持背圧制御機構。

を運転中、支持背圧と、炉内圧力との差が設定した圧力、例えば 0.5気圧を越えた時、デジタル圧力計はこれを検出し、信号を上段電磁バルブに送る。同電磁バルブは(開)の状態になり、 N_2 ガスをベローズバルブに供給し、同バルブも(開)の状態になり、支持背圧室にガスが差圧がなくなるまで供給される。一方、結晶育成中の事故または育成終了による炉内ガスの放出などのなんらかの要因により、逆に炉内圧力が支持背圧より下がった時、同様に下段ベローズバルブが(開)になり、両者間の封止が解除され、等圧力になる。

炉本体の機能としては、まず、高周波出力は図面左側から供給される。右側がノゾキ窓である。ノゾキ窓は肉厚 30mm のパイレックスガラスを使用した。窓材に輻射熱による熱負荷がかからないよう、炉内側に赤外線カットフィルターを取り付けてある。駆動機構には遊星歯車を用いた動力伝達システムを用いた。これにより結晶育成用の低速モーターを回転させ、駆動力を伝えたまま、電磁クラッチ等による切り替えなしに、早送りモーターを駆動し、駆動軸の位置を調整することが可能になった。上軸の有効駆動長は200mm、同下軸は150mmである。図3-8に炉側面図および冷

却水系統図を示す。図左側の試料出し入れ口の蓋は、スクリーンネジにより炉本体に閉め込み固定するようにしてある。図3-9に装置写真を示す。

3.4 ダイヤモンドカッターの開発

YB₆₆単結晶の切断はダイヤモンドカッターを使用した。YB₆₆は非常に硬く、試料の研磨を行う時、SiC 微粒を用いてもほとんど研磨できないことから、SiC より硬いという認識である。直径12mm長さ30mm程度の結晶を、X線で方位を確定するためのゴニオメーターの上のせて、縦切断しなくてはならず、研究室レベルの結晶切断機としては比較的大型のものを必要とした。しかし、既存品または市販品に適当なものがなく新たに開発することとした。開発に当たって、特に試料送り機構を試料切断空間の外側に出すことに留意した。これは従来品ではこの試料送り機構が切断空間内にある場合が多く、そのため切断屑がこの送り機構を摩耗させ、切断精度を低下させるということを経験していたからである。YB₆₆を分光素子として使用する時、素子の精度の高い方位設定($\pm 0.5^\circ$ 以内)が要求されることが多い。しかも非常に硬いことから、研磨

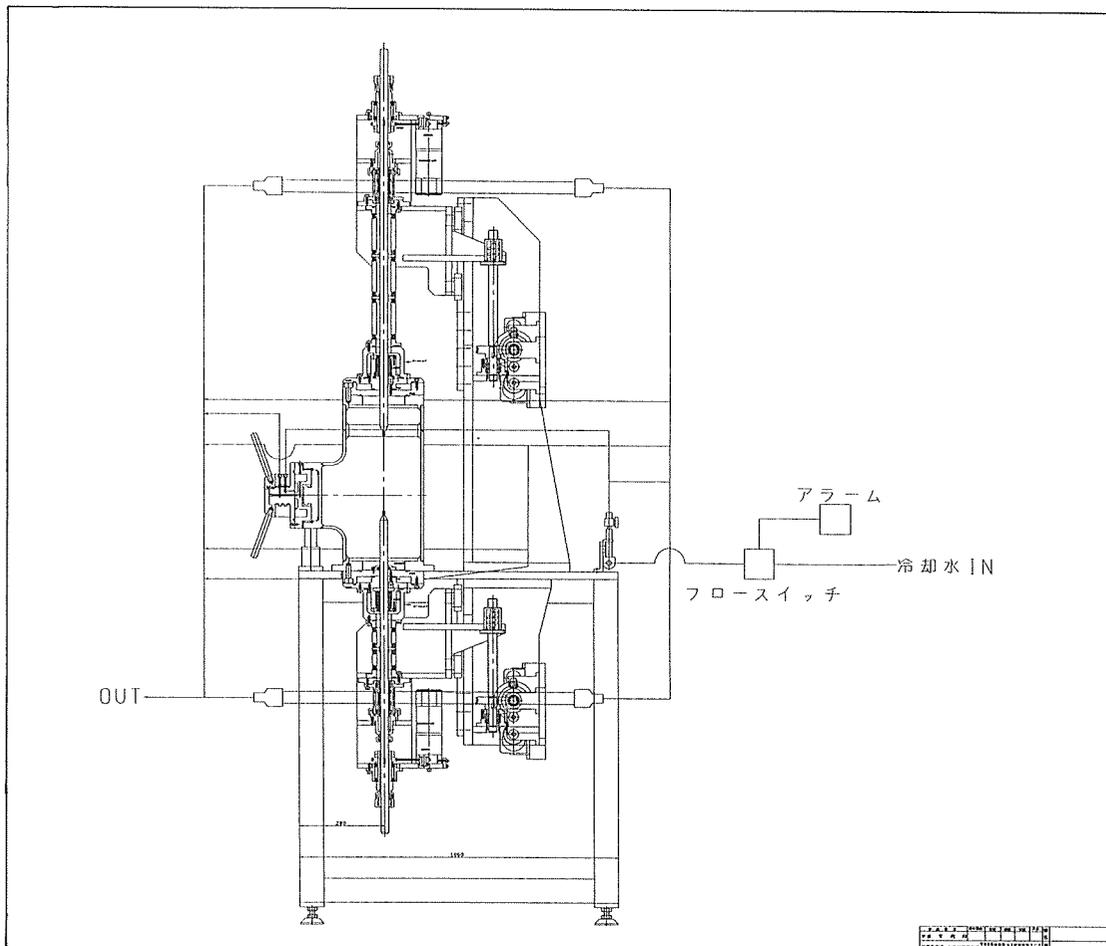


図3-8：汎用型加圧雰囲気FZ法単結晶育成炉側面図および冷却水系統図。

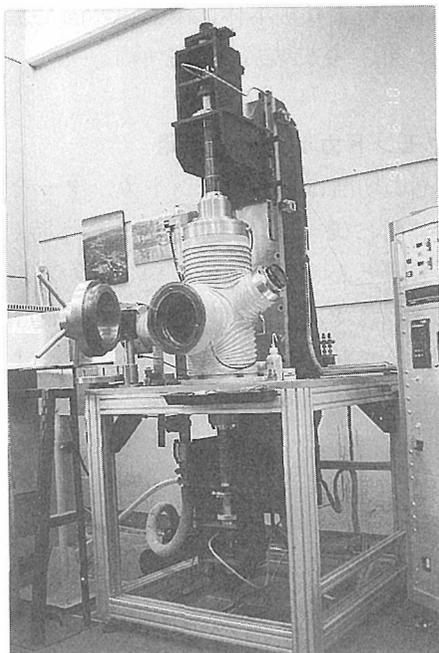


図3-9：汎用型加圧雰囲気FZ法単結晶育成炉。

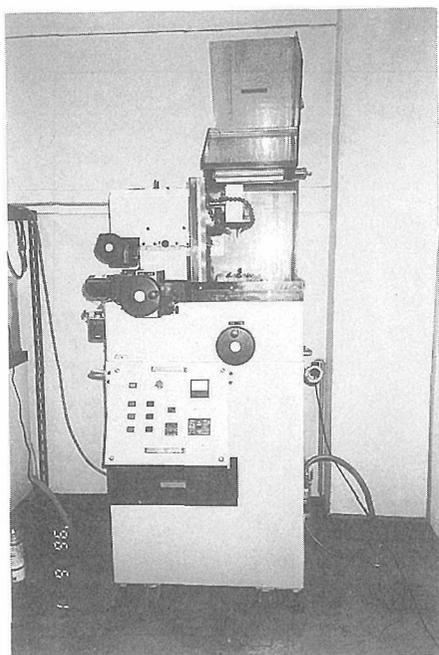


図3-10：新規開発したダイヤモンドカッター。

の段階での修正は容易でなく、切断における精度の確保は重要である。実際の装置としては、試料を送るのではなく、ダイヤモンドブレードの方を送る機構を用いる形的设计となった。図3-10に装置写真を示す。装置前面右側のハンドルは試料上下、前面左側ハンドル(大)はダイヤモンドブレード前後送り、左側ハンドル(小)はダイヤモンドブレード左右送りのものであり、

ブレード前後送りには自動送り機構が設けられている。

3.5 結晶性の向上と評価

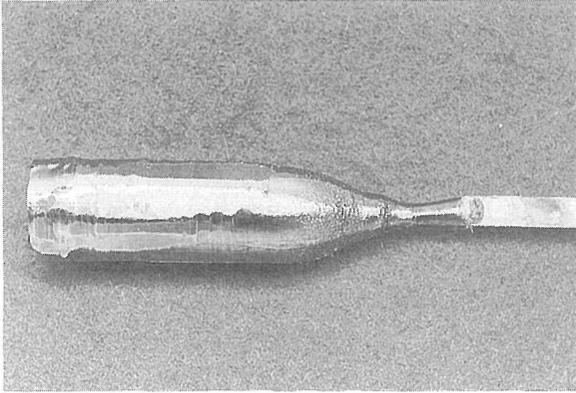
結晶性の向上のために多くの結晶育成プロセスの改良を行ってきた。各々のステップにおける適切な結晶性の評価結果が、次のステップへの改良の指針を与えてきた。以下に、各ステップでの改良点と評価結果とを対比させて述べる。また、本特別研究以前にすでに行っていた改良点についても研究全体の流れの把握のために簡単に記す。

(i) ゾーンパス回数の増加： すでに記したように YB₆₆ のフローティングゾーン(FZ)法用多結晶原料棒の密度は約60%と低い。このような低密度の原料棒では育成中に融体の一部が原料棒に浸透固化する現象が周期的に起こる。このため融帯の直径も周期的に変化するなどし、一回のゾーンパスではサブグレインのない単結晶を育成することは困難であった。これを解決するために複数回のゾーンパスを行うこととした。すなわち、一回目のゾーンパスはもっぱら棒の密度を100%とするためのものとし、二回目以降で高結晶性を達成することとした[2]。

(ii) 炭素不純物の縮減： 初期の多結晶原料棒は約0.15%の炭素不純物を含んでいた。この炭素不純物の原因は二つあり、一つはYB₆₆を合成するための原料のアモルファスボロン(Herman・C・Schtarck社、ベルリン)に約0.25%含まれていたものである。もう一つは反応容器の加熱および断熱部材に黒鉛サセプターを用いていたが、還元反応により生成するBOと黒鉛とが反応し、COが生成、このCOが炭素源となり、YB₆₆中に炭素不純物として取り込まれていたものである。

炭素の結晶成長界面における分配係数は1より大きく、炭素は結晶の種結晶側に集積し、二回のゾーンパスで不純物レベルは0.3 - 0.4%にも達する。ゾーンパスを繰り返すことによるこの炭素不純物の集積量の増大は、一定限度を越えると、B₄Cインクルージョンの析出を引き起こすことになる。これは当然結晶性を劣化させる原因となる。

この炭素不純物を減少させるために、それぞれの原因因子を取り除く、ないしは改善することを

図3-11：上方駆動により育成したYB₆₆単結晶。

行った。まずアモルファスボロンのソースを変更(S.B.Boron社、シカゴ)し、炭素不純物濃度約0.1%のものを使用した。また加熱および断熱用黒鉛部材をそれぞれ(TiB₂+BN)コンポジット、BN粉末に交換し、反応炉内の無炭素化を図った。これにより、現在の原料棒の炭素不純物量は0.08%以下に抑制することができた。ただし、結晶中の炭素不純物量の低減と結晶性の改善とを直接結び付けるデータを得るには至っていない。

(iii) 上方駆動：FZ法において、結晶育成をゾーンの下側で行う場合(下方駆動)と、上側で行う場合(上方駆動)がある。IHFZ法においては、ゾーンを加熱する放射が横のみから供給されることから、原料棒の下側にシーディング、ネッキングのための、

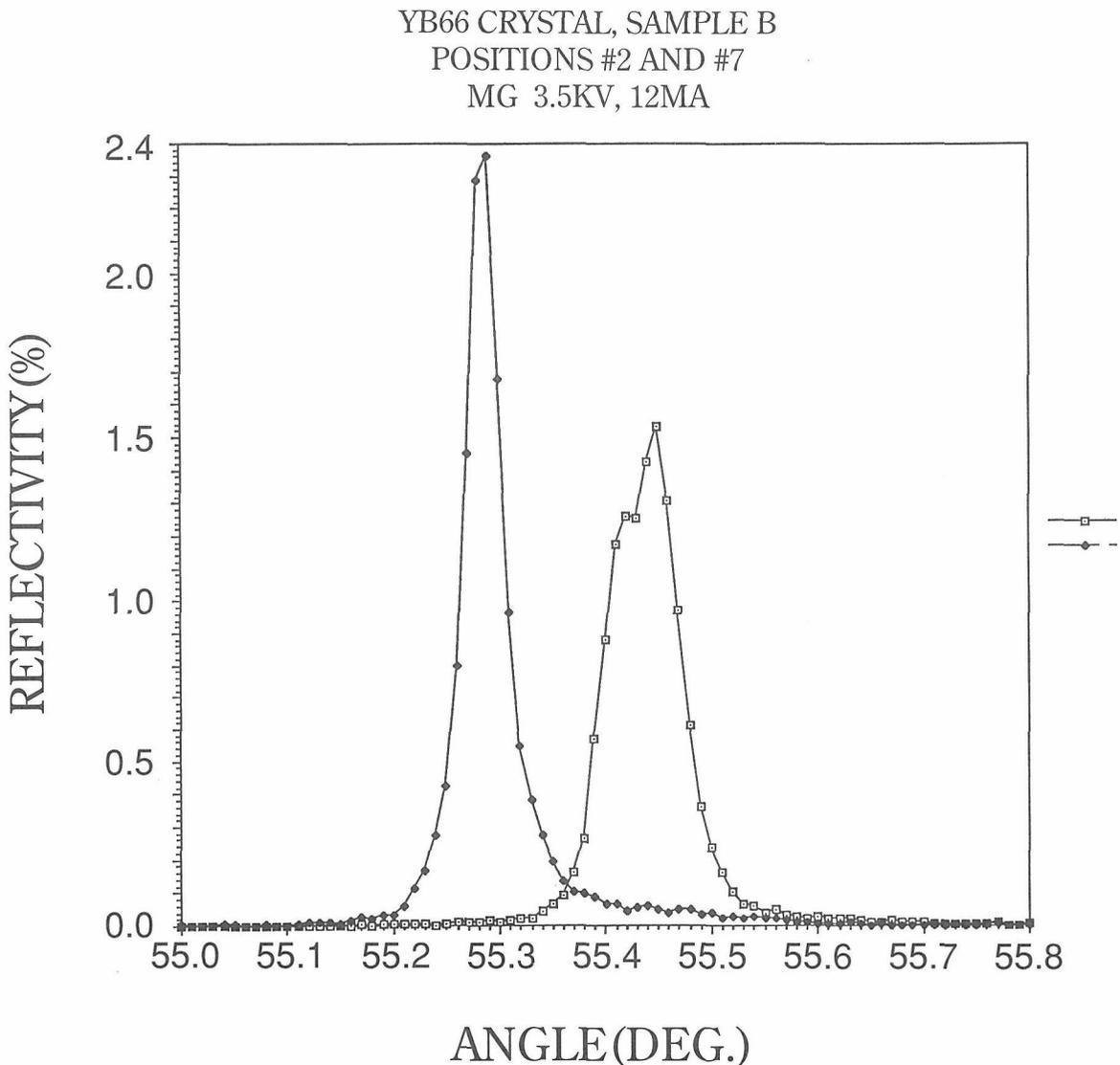


図3-12：上方駆動により育成したYB₆₆単結晶の軟X線(MgK α , 1.25keV) ロッキングカーブ。◆：結晶始端部。
□：結晶終端部。

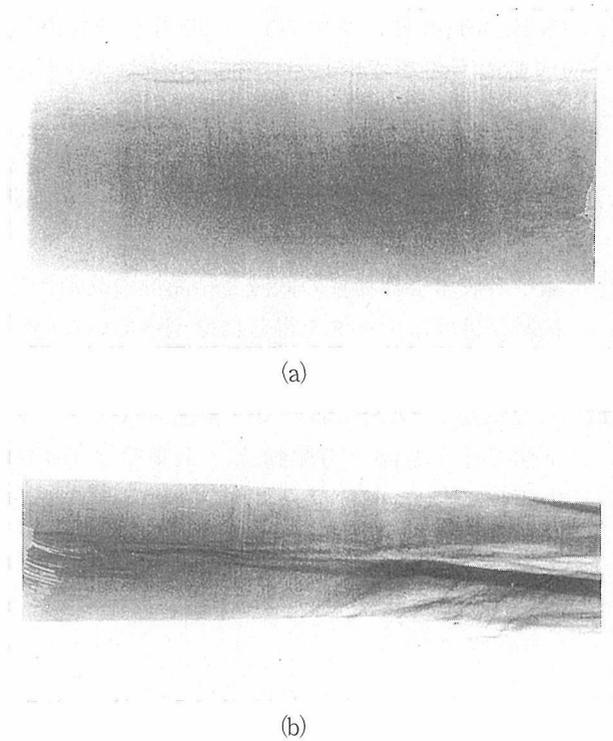


図3-13：上方駆動により育成したYB₆₆単結晶の透過ラウエ写真。(a)：結晶始端部。(b)：結晶終端部。

融液を安定に保つことは難しい。YB₆₆の様な高融点物質の場合、液滴を原料棒の下側に作った時、液滴の底の部分が凍ってしまう。しかし、シーディング、ネッキングを行うことで高結晶性を達成することは一つの確立された手法であることから、これを試みるために、上方駆動を行った。原料棒の上方に作られた液滴は対流があるために、その上端でも凍ることはない。細い種子結晶を用いてのシーディングおよびネッキングをほどこし、上方駆動を行った。この手法で育成した結晶の一例を図3-11に示す。図面右側にシード結晶があり、育成方位は[100]である。この方法で育成した#6648結晶において初めて分光結晶レベルの高結晶性を達成した。この結晶からトポグラフィおよび二結晶回折法によるロッキングカーブ測定による結晶性評価が始まった。最も結晶性の高い部分は結晶の育成初期の部分であった。ここではCuK α を用いた004回折のロッキングカーブ半値幅(FWHM)は110"であった。また実用エネルギー領域となるMgK α (1.25keV)でのFWHMは図3-12において(◆)で示すように130"であった。これはエネルギー分解能に換算すると0.4eVとな

り、 $\Delta E/E$ は 3×10^{-4} という高分解能を達成できたことになる。

しかしながら、この高結晶性は長くは保たれず、結晶の中央部から終端部へと進むに連れ、同図(□)で示すように、FWHMが増大するのみならず、ピークが分裂してくるなど急速に結晶性が劣化する。これは図3-13に示す透過ラウエ写真でさらに明瞭に観察される。(a)は育成初期のシードに近い部分を示すが、結晶にはさほど大きな格子歪みは認められず、一様な結晶性を示している。一方、(b)は育成後期のゾーンに近い部分を示すが、図右側の終端部にゆくほど格子歪みは激しくなっていることが明瞭に観察される。この原因は結晶育成中の成長界面の形状が図3-14(a)のゾーン部縦断面写真に示すように凹であることに起因することが理解された[3]。成長界面を凸に保つことを駆動方向を変えないまま種々試みてみたが、達成することができなかった。しかし、下方駆動することにより図3-14(b)に示すように、比較的容易に凸の成長界面は得られた。結局、上方駆動とセットにしたシーディング、ネッキングによる結晶性改善はIHFZ法を持ちている限りは難しいと言わざるをえない。

- (iv) 下方駆動：上に述べた理由で下方駆動の場合、細い種子結晶を用いてのシーディング、ネッキングは難しい。そのため育成結晶とほぼ同一直径を持つ種子結晶を用いて、シーディングを行うことになる。この場合、シーディング時に多数のサブグ

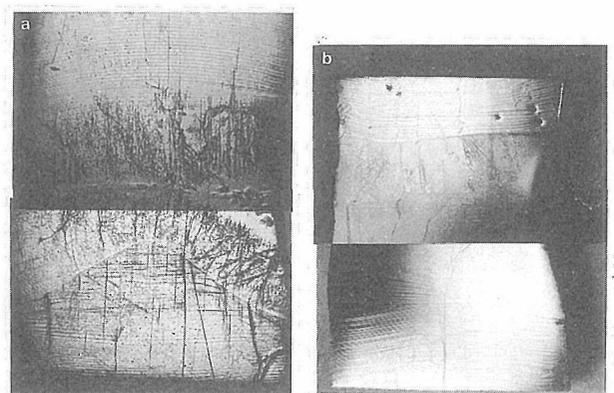


図3-14：結晶成長界面。(a)：上方駆動育成結晶。上側が成長結晶。凹の成長界面が観察される。下側の凸は供給棒の融解面。(b)：下方駆動育成結晶。下側が成長結晶。凸の成長界面が観察される。

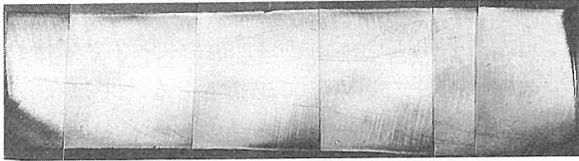


図3-15: 凸の成長界面と中央グレインの成長。
凸の成長界面を保つことにより、シーディング時に発生したサブグレインが中央のグレインに徐々に外に追いやられている様子。結晶終端部ではほぼ単一グレインを達成している。

レインが発生するが、これをネックングにより選択することはできないので、育成の間に凸の成長界面を保つことで中央のグレインが成長し、周辺部のサブグレインを徐々に結晶外周部に押し出していくのを待つほかない。図3-15で示す#6701結晶縦断面のエッチング写真はこの様子を示す。写真左側がシード側で、成長に伴いサブグレインが周辺部に追い出されてゆき、右側ゾーン近くでは結晶中心部にサブグレインはなくなっている。ゾーン近くの結晶中心部のFWHMは $110''$ ($\text{CuK}\alpha$)であった。

この下方駆動は高結晶性を達成するという点において成功したかに見える。しかし、まず、単一グレインを得るまでにかかなり長いゾーンパスを必要とし、しかもシーディング時のサブグレインの発生が中心部で複数起こった時、凸の成長界面を保ったゾーンパスでもそれらを除ききれないということがしばしば起こった。この状態を打破するためになんらかのブレイクスルーを必要とした。

- (v) 分解溶融組成での結晶育成：ここまでの YB_{66} の結晶育成は、全て一致溶融組成である $[\text{B}]/[\text{Y}]=62$ [4]で行われてきた。一般に溶融法では、結晶成長は一致溶融組成で行われ、 YB_{66} においてもそれにならった。一致溶融組成では多少の育成条件の変動があっても、結晶の組成が変わらないことから、高結晶性を得易いとされている。

他方、溶融法で育成した結晶に比べ、フラックス法で育成した結晶の方が、インクルージョンなどの発生の頻度は高いものの、高い結晶性を持つことが多いことは良く知られている。同じ化合物ならば結晶育成温度がフラックス法の方がかなり

低くなり、結晶格子の乱れが少なく済むと言える。 YB_{66} の結晶育成を、多ホウ化物に一般に用いられるAlフラックス法で育成しても、せいぜい数mmの結晶しか得られず、分光素子としての実用を考えるとこれは有効な方法とは言えない。

結晶育成温度を下げる一つの方法として、一致溶融組成をはずれた、分解溶融組成での育成を考えた。 YB_{66} の場合、かなり広い一様組成領域(homogeneity region)を持ち、その範囲は YB_{56} からおおよそ YB_{68} までである。分光素子として考えるとX線の反射強度が高い方が望ましく、Yリッチ側での結晶育成を試みることにした。

図3-16に YB_{66} の相図を示す。一致溶融組成である YB_{62} のところで最も融点が高くなり、 2100°C である。Yリッチ側の端の組成はおおよそ $[\text{B}]/[\text{Y}]=56$ であり、これと平衡共存する液相の組成は約 $[\text{B}]/[\text{Y}]=40$ である。この時の溶融温度は、測定は行っていないが、融帯維持に要する加熱パワーが一致溶融組成の時に比べて、1~2%少

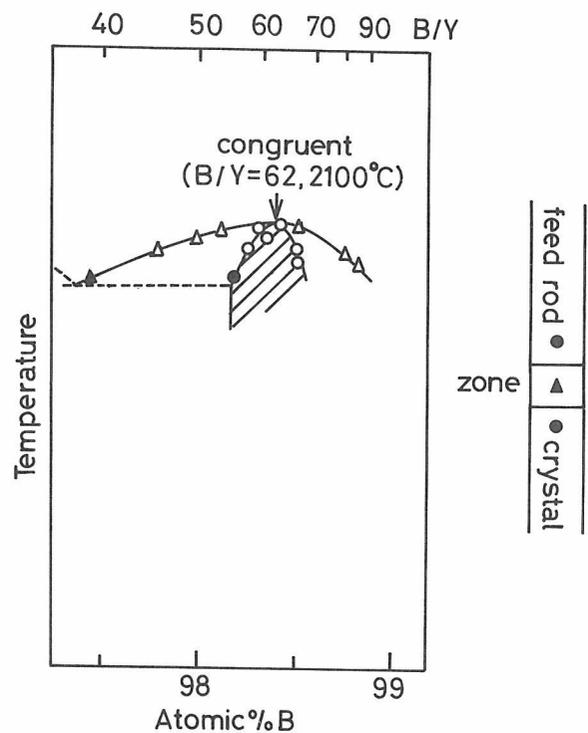


図3-16: YB_{66} の溶融形態を示す相図および分解溶融組成での単結晶育成に係わる各部の組成関係。組成 $[\text{B}]/[\text{Y}]=56$ の結晶を育成する時、原料棒の組成も56とし、融帯組成をそれと平衡共存する $[\text{B}]/[\text{Y}]=40$ に一致させ、右図の配置関係を保つ。

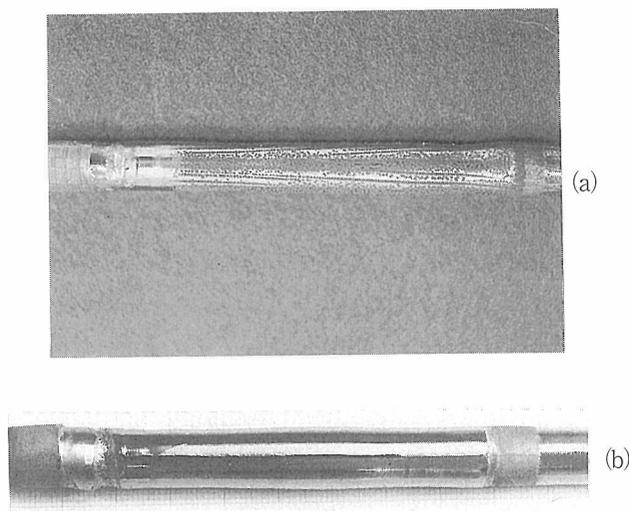


図3-17: YB₆₆単結晶写真, (a)一致熔融組成で育成した単結晶YB₆₂。(b)分解熔融組成で育成した単結晶YB₅₆。YB₅₆では結晶表面への蒸発物の再付着がない。融帯の温度が低くなり、蒸発が減少したことを示す。

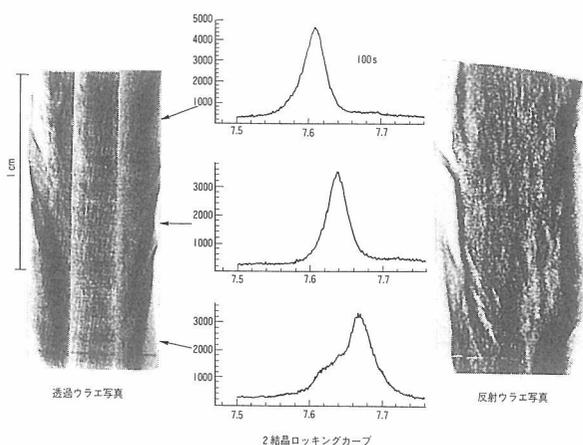


図3-18: #6757結晶縦断面の透過および反射ラウエ写真と各部のロックンクカーブ。写真の中程から上では良好な結晶性を持ち、FWHM(CuK α)は約100"が達成された。結晶育成途中で融帯の不安定状態を引き起こしたために、結晶性の低下を来たし、写真下側部分のロックンクカーブにはサブピークが認められる。

なくて済むことから、50℃程度は低くなっていると考えられる。この分解熔融組成での単結晶育成では、育成している単結晶の組成と融帯の組成を異ならせる必要があり、図3-16の右側に示すような組成関係が結晶育成中に保たれることになる。またゾーンパスを開始する時にも、この関係

は成立していなくてはならないので、少なくとも一回目のゾーンパスでは融帯になる部分に[B]/[Y]=40の多結晶原料焼結ペレットを挟み、そのペレットを溶かして融帯としなくてはならない。

この分解熔融組成で育成した単結晶写真を図3-17(b)に示す。同図(a)に示した一致熔融組成で育成した結晶に比べると、一致熔融組成で育成した結晶の表面に黒い斑点が認められ、分解熔融組成で育成した結晶には認められない。この斑点は、融帯からの蒸発成分が結晶表面に再付着したものである。分解熔融組成で育成した結晶にはこの斑点が認められないことから、分解熔融組成では融帯の温度が下がり、蒸発量が減少、蒸発成分の再付着が無くなったと考えられる。

この分解熔融組成で育成した最初の結晶#6757が、YB₆₆分光結晶第1号としてスタンフォード放射光研究所で使用されることとなった。その分光素子は、#6757結晶を縦切りし、ゾーンエンドから約5 mm離し、長さ15mm、厚さ約1 mmの二枚ペアの板状結晶として切り出した。この結晶の透過および反射ラウエ写真と結晶の各位置でのロックンクカーブを図3-18に示す。ラウエ写真で見ると、高結晶性を持つ部分が直径の約1/3の中心部に限られ、その外側にはサブグレインバウンダリーが存在していることがわかる。ただし、透過ラウエ写真において、約1/3づつの位置にある縦線は、ラウエ写真をそれぞれの領域に分けて撮影したものを張り合わせたためのもので、結晶性に基づくコントラストではない。

図中の結晶上部(結晶終端部に対応)から中ほどまでの中心部分におけるロックンクカーブ半値幅FWHMは約100" (CuK α)であった。また結晶の長さ全部にわたって高結晶性が保たれているわけではなく、下方部分(結晶の中ほどに対応)ではロックンクカーブにサブピークが現れている。これは結晶育成の途中で融帯の不安定が発生し、途中一度結晶性が低下したことによる。

分解熔融組成での結晶育成の特徴は、比較的早く高結晶性を達成できることにある。図3-15に示した一致熔融組成での成長では、単一のグレインになるまでかなり長い育成距離を要しているが、#6757結晶のシードエンド側の反射ラウエ写真(図3-19)をみると、図の上側、シーディング直後はサブグレイン、格子歪みが見られるのに、下側、結晶の中ほどになると、それらはほとんど認



図3-19：#6757結晶の育成初期部分。上側のシーディング部にいくつかのサブグレインが認められる。下側，結晶の中ほどに当たる部分ではすでに良好な結晶性を示している。

められなくなり，高結晶性が急速に達成されているのがわかる。実際この結晶の育成中期に相当する部分でのFWHMはゾーンエンドのそれにほぼ匹敵する値をすでに示していた。すなわち，分解溶融組成領域での育成の方が一致溶融組成での育成より早く高結晶性を達成できることを示している。ただし，この#6757結晶については，前述のように，この後，融帯の不安定を来してしまったために，一度結晶性が悪くなり，図3-18の下側部分に見られるようにロッキングカーブにサブピークが現れた。そして，もう一度，高結晶性を回復したわけである。

(vi) [110]育成：#6757結晶において初めて分光素子として使用できる単結晶を得たが，高結晶性を持つ部分は結晶の中心部のみ比較的狭い部分である。この原因はYB₆₆の強いファセット性による。YB₆₆において(100)面が最も強いファセット性を示し，(110),(210)面の順に続く。[100]育成において，中心部のみ高結晶性を示し，周辺部にはサブグレインが発生することの機構は以下のようなものである。図3-20(a)に結晶育成中の成長界面を模式的に示す。(100)面の強いファセット性のために，

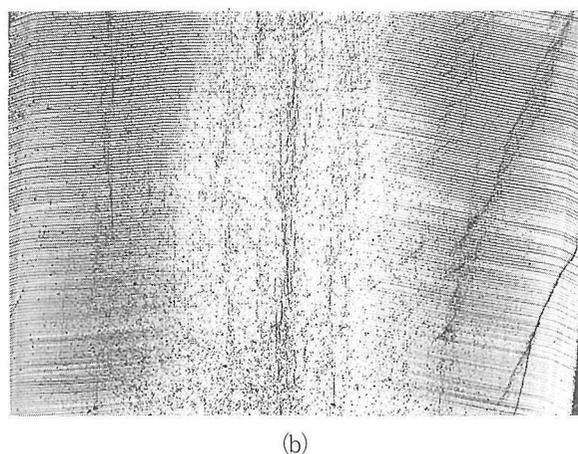
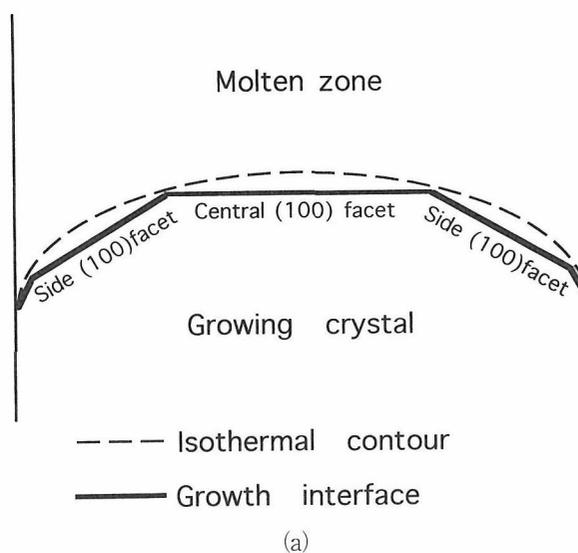


図3-20：(a) 成長界面におけるファセット成長の模式図。等温線に沿って，中央のファセットから少し傾いたサイドファセットも出現する。(b) 模式図に対応する結晶成長縞(化学エッチングによる)。中央ファセット，サイドファセットが観察できる。中央のファセット成長部分の成長縞は薄い。

成長界面は点線で示した等温線を完全にはなぞることができず，中心の大きな(100)ファセット成長面と，周辺部の比較的小さな(100)ファセット成長面とで構成される。この中心のファセットと周辺のファセットの間には角度のずれがある。この様子は結晶縦断面のエッチング写真(図3-20(b))の成長縞で確かめられる。さらに，図3-21に#6757結晶横断面の透過ラウエ写真を示すが，それぞれのファセット成長面に対応して，回折パターンが五箇所に分裂していることが解る。それぞれのファセット成長面の境界では当然ながら格子の不整合が起こり，サブグレインバウンダリーの発生源

となる。ただ成長界面が平均的には凸であるために、このサブグレインバウンダリーは中心部に入ってくることはなく、周辺部へと広がって行くのみである。

この問題を解決し、より広い領域で高結晶性を達成するためには成長面がファセット性の低い面となるような育成方向をとれば良い。今、 YB_{66} を分光素子として利用する時、必要となるのは(100)面であるから、結晶を縦切りした時、(100)面が切り出せることが必要である。これは育成方向が $[hk0]$ で示される方向でなくてはならないことを意味する。

まず最初に $[110]$ 育成を試みた。#6839および#6840 結晶は $[110]$ 育成によって得た結晶である。それぞれのFWHM値は $70''$ および $86''$ であり、#6757結晶よりかなり高い値を得ることができた。図3-22(a)に#6839結晶の反射ラウエ写真を示す。結晶のモザイク性が斜めの編目状の濃淡の縞として観察される。これは同図(b)に示した $[100]$ 育成の#6825結晶のモザイク性が縦横の縞となって現れているのと同じ現象である。 YB_{66} 結

晶のモザイク性として現れるレベルの格子歪みは、主に(100)面に平行に起こることを示している。#6839のラウエ写真からは、 $[110]$ 育成結晶においても、結晶の中央部分の結晶性が高く、周辺部に

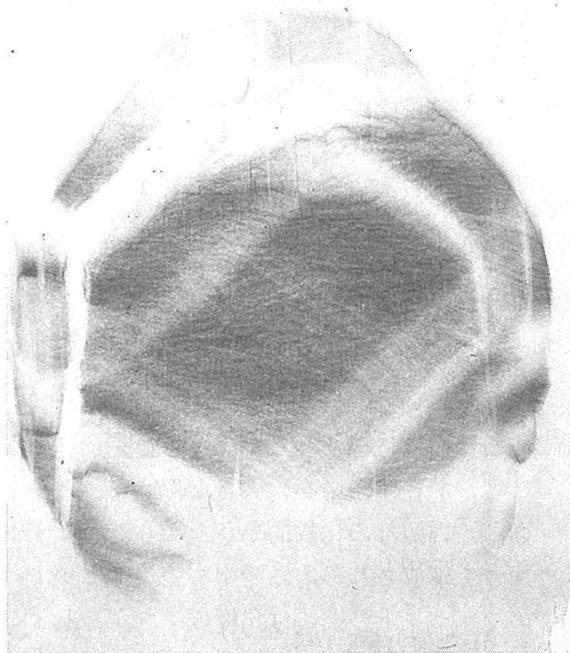
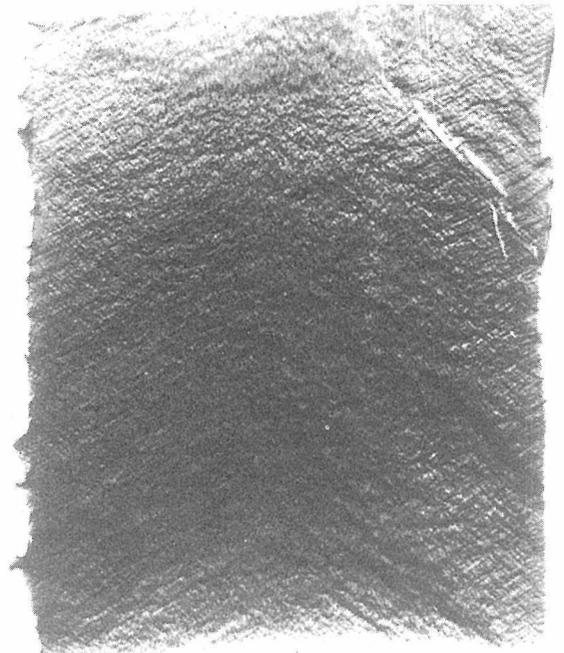
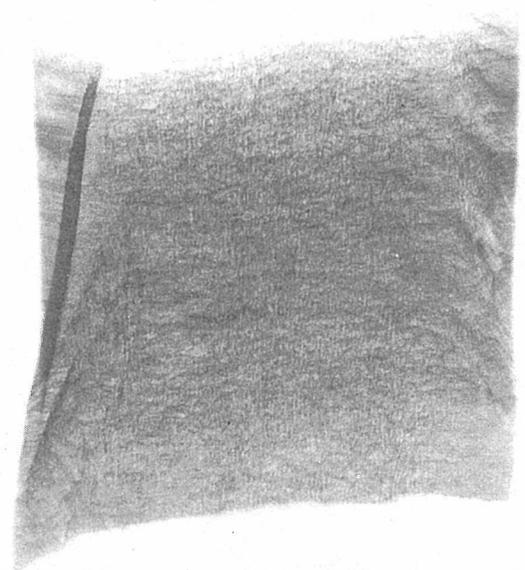


図3-21：#6757結晶横断面の透過ラウエ写真。中央ファセット、サイドファセットが異なるサブグレインとしてラウエイメージ上に現れている。中央ファセットにある白い筋は、育成中の熱歪みにより引き起こされたスリップバンドであろう。



(a)



(b)

図3-22：(a) $[110]$ 育成した#6839結晶の反射ラウエ写真。モザイク性は斜めの格子縞として強く表れているが、サブグレインの出現は少なく、一様性が良い。(b) $[100]$ 育成した#6825結晶の反射ラウエ写真。モザイク性は縦横の縞で表れ、中央部の結晶性は良い。周辺部には比較的多くのサブグレインが認められる。

はサブグレインバウンダリーが現れるという基本的な構造には変化がない。ただ、中央部の領域が[100]成長の時より広がっており、[110]成長の方が分光素子としての利用を考える時、有利であると言えよう。

- (vii) 結晶性と加熱パワーの関係：一般に、FZ育成においては融帯に加えられる加熱のためのパワーが大きくなりすぎると、融帯自身も伸びて落下してしまう。しかし、 YB_{66} の場合、熱伝導度が極端に悪いために、余分に加熱された時、成長界面が凹にはなっても、ゾーンはなかなか伸びず、また YB_{66} の比重が小さいこともあり、ゾーンの落下はあまり起こらない。このことは、 YB_{66} においては、ゾーンパスが比較的容易であるというメリットとして現れる反面、余分にパワーを加えたまま、ゾーンパスを行うことも起こりがちであると言える。図3-23に加熱パワーと結晶性の関係を示す。ここで結晶性の良し悪しを示している指標は、-3から3までを1きざみの七段階にわけ、反射ラウエ写真を基に結晶性を定性的に評価、その指標で振り分けたものである。

最低限の加熱パワーで育成した結晶、およびかなり高い加熱パワーを加えられ、ゾーンが不安定になり振動を起こしているような条件で育成した結晶の反射ラウエ写真をそれぞれ図3-24(a)および(b)に示す。前者は#6839結晶とほぼ同等の結晶性を示しているが、後者ではサブグレインの発生、格子の強い変形などが観察される。このことから YB_{66} の単結晶育成は、融帯を固化させない範囲で

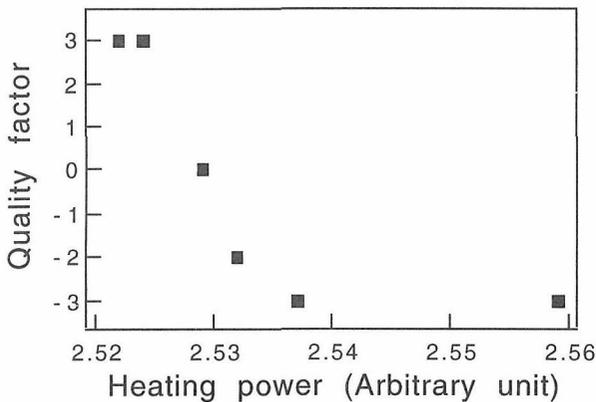
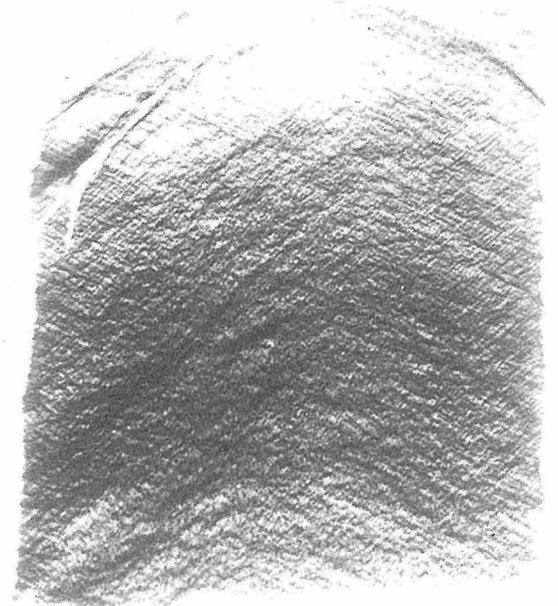


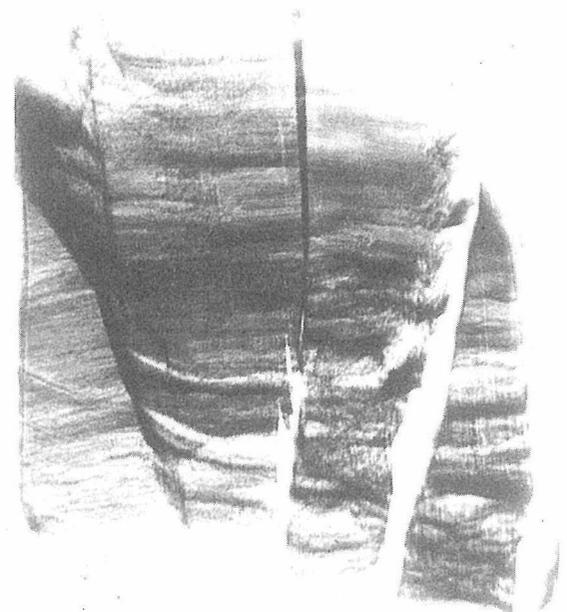
図3-23：結晶性と加熱パワーの相関性。低いパワーで育成した結晶ほど高い結晶性を示す。

最低限の加熱パワーで行わなければならないことがわかる。

- (viii) 二結晶回折ロックンクカーブマッピング法による評価の導入：ここまでの結晶性評価はほとんどラウエトポグラフィーとロックンクカーブ測定を組み合せで行ってきた。新たにスタートさせた二結晶回折ロックンクカーブマッピング法による評価では、トポグラフィー的なデータとロックンクカーブ測定の定量性と併せ持ったデータがマッピング



(a)



(b)

図3-24：結晶性に表れた加熱パワーの違い。(a)低いパワーで育成した結晶のラウエ写真。(b)高いパワーで育成した結晶のラウエ写真。後者に強い格子の乱れが観察される。

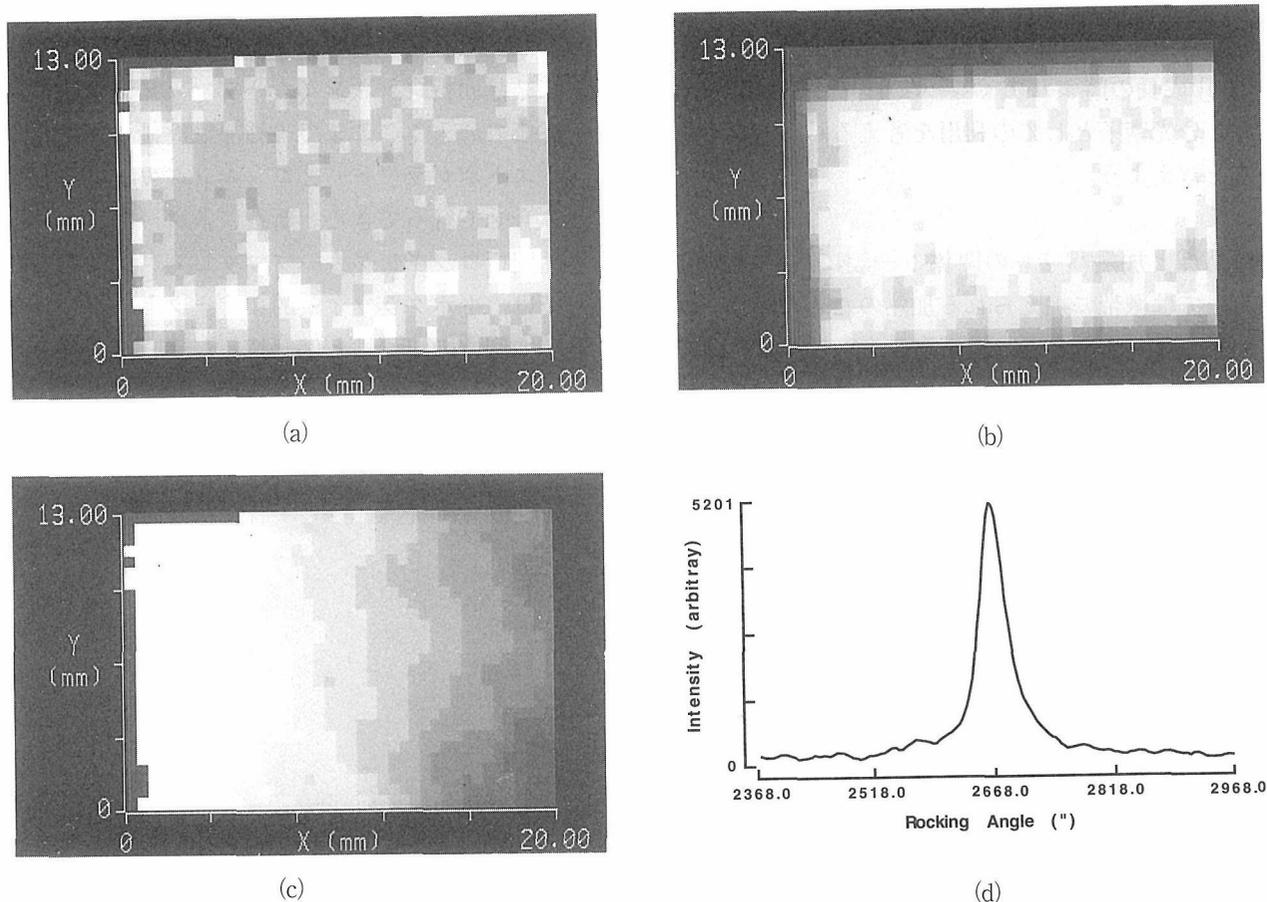


図3-25：最近育成している結晶の平均的な結晶性を示したロッキングカーブマッピング像。(a) FWHM像。中央部暗くなっている部分が高結晶性部分(小さいFWHM値)。(b) ピーク強度像。高結晶性部分(強いピーク強度)は明るく示される。FWHM像に対してコントラストがほぼ反転する。(c) ピーク位置像。左から右へほぼ一様にピーク位置がシフトしていっていることがわかる。(d)結晶中心部ロッキングカーブ。FWHMは39°。

グ像として得られる。YB₆₆を分光素子として使うときには004回折が用いられるのであるが、この測定には反射強度のより大きい00,10回折を用いた。最近育成している結晶の平均的な結晶性を、FWHM、ピーク強度、ピーク位置マッピング像として、図3-25(a),(b),(c)に示す。また中心部のロッキングカーブを(d)図に示しておく。マッピング像は、実際にはカラー像で得られるが、印刷の都合から、モノクロ像で示した。(a)図に示したFWHM像において、結晶中心部のFWHMは39°、また結晶全面の平均値は43°であった。結晶中心部のFWHMが高く、周辺部では幾分それが悪くなることが明瞭に読み取れ、またその境がかなり狭い領域であることも解る。(d)図に示す結晶中心部のロッキングカーブは、サイドピークもなく、高結晶性を反映した良好な形状を示している。(b)図のピーク強度像を見ると、FWHM値の小さいところではピーク強度が大きくなるという関係

が良くなりたっている。これは、ロッキングカーブの積分強度はほぼ一定であることに対応している。一方、(c)図のピーク位置像を見ると、一様にピーク位置がシフトしていることが解る。この結晶を実際に分光結晶として使用する時、偏向マグネットを用いたビームラインからの比較的大きいビームを用いる場合には、このピーク位置シフトは分解能の低下を引き起こす。このピーク位置シフトの原因は今のところ良く解っていない、今後解決すべき課題である。

この二結晶回折ロッキングカーブマッピング法は、YB₆₆単結晶育成のように、結晶性の向上を目的としている研究には、非常に有力な評価手段である。育成した結晶について、迅速に、トポグラフィックであると同時に定量的な評価もできるデータを得ることができるところから、研究の進展に大きく寄与した。

文献

- [1] 実願平4-90076, 「加圧雰囲気単結晶合成炉」
- [2] T. Tanaka, S. Otani and Y. Ishizawa,
J. Crystal Growth **73**(1985)31
- [3] T. Tanaka, S. Otani and Y. Ishizawa, J.
Crystal Growth **99**(1990)994
- [4] G. A. Slack, D. W. Oliver, G. D. Brower
and J. D. Young, J. Phys. Chem. Solids **38**(1977)45

4 分光素子特性に関する評価

4.1 ロッキングカーブ特性

最初にベリルとYB₆₆のロッキングカーブ特性の計算値を表4-1に比較する。

	Beryl(1010) (2d=15.95 Å)	YB ₆₆ (400) (2d=11.76 Å)	YB ₆₆ (222) (2d=13.53 Å)
1100eV			
Peak reflectivity	0.0962	0.142	0.0358
FWHM[rad]	3.23 x 10 ⁻¹	2.53 x 10 ⁻¹	1.22 x 10 ⁻¹
Integ.reflectivity[rad]	4.27 x 10 ⁻⁵	5.06 x 10 ⁻⁵	6.71 x 10 ⁻⁶
1500eV			
Peak reflectivity	0.226	0.159	0.0810
FWHM[rad]	1.40 x 10 ⁻¹	5.24 x 10 ⁻⁵	3.49 x 10 ⁻⁵
Integ.reflectivity[rad]	4.54 x 10 ⁻⁵	1.39 x 10 ⁻⁵	5.35 x 10 ⁻⁶

表4-1：ベリルおよびYB₆₆のロッキングカーブ計算値

この表から解るように、YB₆₆の分解能はベリルより高くなることが期待されていた。一方、YB₆₆のピーク反射率はベリルのそれとほぼ等しい値を取ることも予測されていた。これらの値に対応するロッキングカーブ特性値の測定を#6757結晶を用いてBESSY(ベルリン放射光研究所)のビームライン(KMC)で行った。二つのベリル結晶を平行配置した分光器で得た単色光をYB₆₆結晶に入射させ、 $\theta - 2\theta$ スキャンないしは、ブラグ角および検出器を固定して入射光のエネルギーをスキャンを行うことにより、反射率と分解能を測定した。

図4-1(a),(b)に測定したピーク反射率およびエネルギー分解能をベリルの値と共に示す。YB₆₆の反射率は広いエネルギー領域でほぼ一定であり、約3%である。これはベリルより低くなっている。一方、エネルギー分解能($\Delta E/E$)は0.5x10⁻³を達成している。この値はベリルよりかなり良い。ただこれらの値は計算値から期待されている値に比べてかなり低い。比較の容易のために分解能FWHMを角度で示すと、1100 eVでは約400"と計算値の8倍、また1500 eVでは約100"と計算値の5倍であり、まだまだ結晶性の改善の余地はある。ベリルの反射率が計算値と大差ない値を与えているのに比して、YB₆₆の反射率があまり高くないのは、まだ結晶性が十分高くなっていないためにピーク反射率が低くなっているのであろう。結晶性がさら

に改善されればこの値も改善されることが期待される。3%という値はかなり低い反射率であり、二結晶分光器では入射光の0.1%しか得られないことになる。使用に当たっては、それ以上のロスを起こさせないためにも慎重な調整が必要となる。

図4-2に1400eVにおけるロッキングカーブを他の

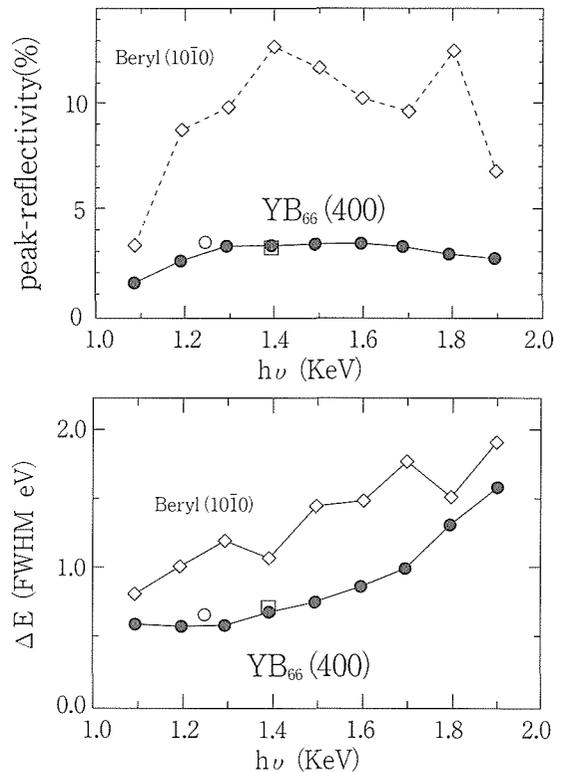


図4-1：YB₆₆ 400回折、ベリル 1010回折の(a)ピーク反射率と(b)エネルギー分解能。

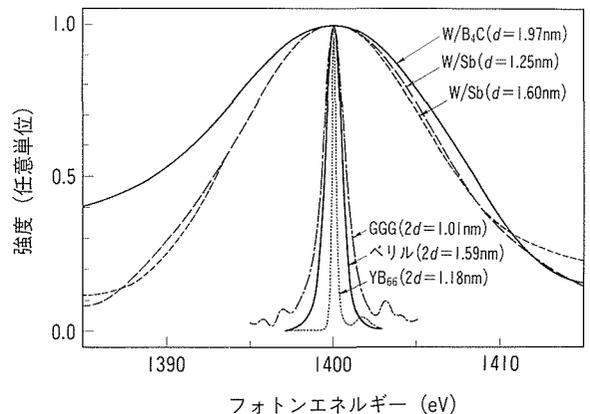


図4-2：各種分光材料の1400 eVにおけるロッキングカーブ比較。

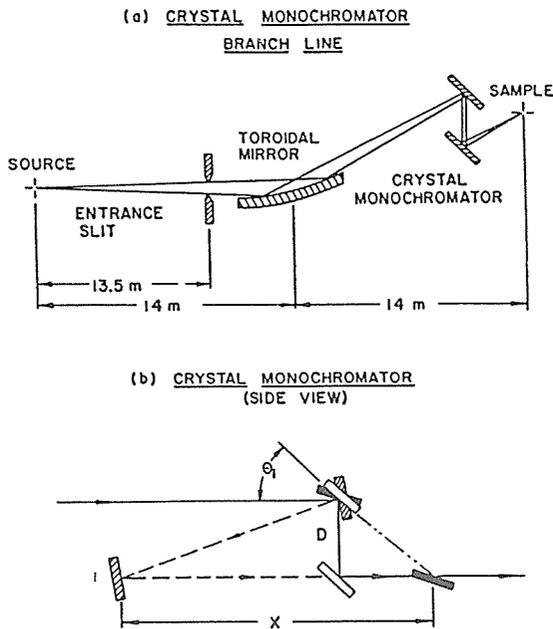


図4-3：SSRL JUMBO分光器概念図。(a) 全体構成。(b) 出射X線ビーム位置を一定に保つための第2結晶移動機構。

Transmission YB_{66} Crystal Pair
Jumbo Monochromator

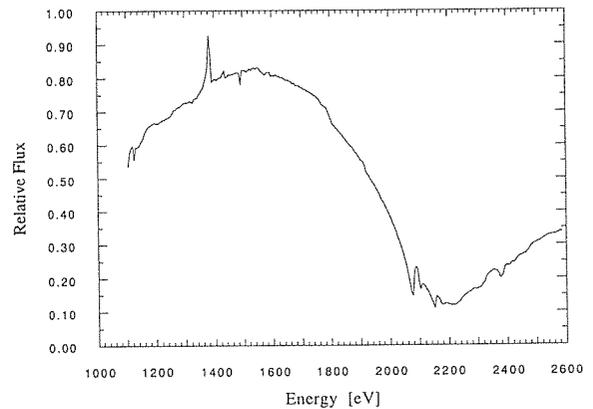


図4-4： YB_{66} 二結晶分光器の透過関数 (Transmission function)。1385.6eV, 1438 eVに正のグリッチが, 1493eVに負のグリッチが観測される。2079eV, 2154eVの落込みはイットリウムの L_{III} , L_{II} 吸収端による。

材料と比較して示す。ただし、強度は規格化してある。 YB_{66} の半値幅が他に比較して狭いことが良く理解できる。またX線リソグラフィーの分野で重要である金属多層膜の特性は、このエネルギー領域では、結晶材料に比較して、エネルギー分解能に関して、一桁以上低いことも理解できる。

4.2 二結晶分光特性

YB_{66} 分光結晶を二結晶分光器に実装し、分光特性の測定を、SSRL(スタンフォード放射光研究所)のビームラインBL3-3,JUMBO分光器で行った。SSRL,JUMBO分光器の構成を図4-3に示す。このビームラインの特徴は図の下側に示してある第2結晶の位置決め機構にある。二結晶分光器においては、取り出すX線エネルギーの値に対応したブラグ角に各結晶を設定する必要がある。あるブラグ角に対応して、第1結晶から出射されるX線の方向は変化する。このとき第2結晶を水平方向に平行移動させ、常に第1結晶からのX線が第2結晶の中心に来るように設計されている。 YB_{66} 結晶は、比較的狭い領域のみで高結晶性を保っているため、常にX線がこの高結晶性領域に当たっている必要がある。上記の調節機構を持つJUMBO分光器は、 YB_{66} 分光結晶の実装試験を行うのに適したビームラインである。

図4-4に示したのが YB_{66} 二結晶分光器の透過関数

(Transmission function)である。1500-1600eVで最も高い値を持つ。2080eVにイットリウムの L_{III} 吸収端があるので、この近傍で急速に透過エネルギーは減少する。 YB_{66} は、序論でも述べたように、1-2keVの範囲で構成元素による吸収がなく、構造のない透過関数が得られることが期待されていた。しかし、予期に反し、図にあるように、1385.6eVおよび1438eVに鋭い正のピークがあり、また1493eVには負の落込みも認められる。分光器の透過関数におけるこれらピークまたは落込みはグリッチ(Glitch)と呼ばれる。その原因の主たるものは多重散乱で、二つ以上の回折面を經由することで回折条件を満足する。多重散乱による正のグリッチの場合、X線の軌跡が基本回折X線とは若干異なるために、適当なスリットを用いれば除去することができる。しかし、 YB_{66} の二つの正のグリッチはこの多重散乱によるものではない。この原因については別節で述べる。また1493eVの負のグリッチは多重散乱により、透過X線の強度が減少しているケースであることがわかっている。

YB_{66} 二結晶分光器のエネルギー分解能を図4-5に示す。#6757および#6825結晶共1100eVでは ~ 0.3 eVのエネルギー分解能を持つ。2000eVでは前者が1.1 eVに比し、後者は0.7eVとかなり高い分解能を示している。両者の結晶性の差がこのような分解能の差となって現れたと考えられる。エネルギーの低いところでは

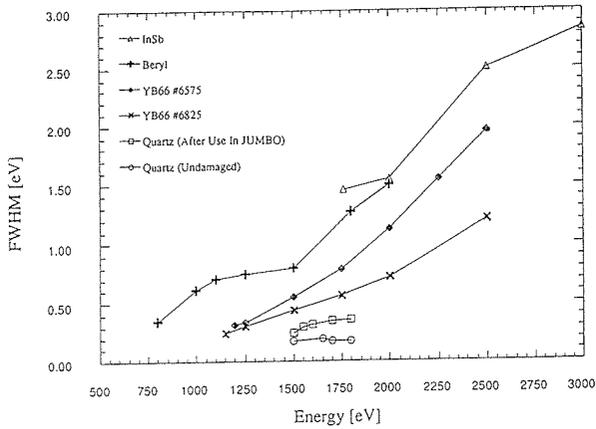


図4-5：二結晶分光器のエネルギー分解能比較。YB₆₆結晶でも#6757結晶から#6825結晶へと結晶性が向上することにより、分解能もかなり向上する。

イントリンシックな分解能そのものが下がってくるので、結晶性の差があまり現れていないのであろう。ただ残念なことに#6825結晶はFZ原料棒作成時のプロセスにおいて、不純物除去が十分行われていず、粉碎工程で混入したFe,Ni,Coなどが少量残存していた。このため分光結晶として使用した時、これら不純物からの蛍光発光があり、使用には不向きであることがわかった。この事実により、以降、原料粉末合成時のプロセス管理はより慎重に行うこととした。

図にあるYB₆₆の分解能はベリル、InSbよりかなり高くなっている。石英の分解能は、照射損傷を受けて

もなおかなり高い分解能を維持しているが、実際にこの状態を保つためには、放射光強度を大幅に下げる必要があるとされている。また使用できるエネルギー領域も狭い。

分光結晶の性能低下には照射損傷によるものと、結晶の温度上昇によるものが考えられる。YB₆₆は結晶材料であるにもかかわらず、その熱的性質はアモルファス的であり、熱伝導度も非常に低い[2]。そのため特に第1結晶の温度上昇が予測された。図4-6に使用時の第1結晶の温度を示す。ブラグ角が大きくなるほど直入射に近くなるので、温度上昇は大きくなる。BL3-3での最大パワーを照射すると第1結晶の温度上昇はブラグ角60°で350℃にも達する。ブラグ角25°でも200℃になる。照射X線の強度を下げ、低いパワーで使用する限りにおいては、温度上昇は50℃程度におさまる。このような第1結晶の温度上昇は当然のことながら分解能の低下となって表れる。図4-7は入射エネルギーに対応したエネルギー分解能である。最大パワーの状態の分解能は通常の使用状態の分解能の半分程度に落ちてしまう。しかし、YB₆₆結晶の優れている点は、このように高い温度まで上昇させても、X線照射量を下げ、結晶の温度が下がれば、元どりの分解能が得られることである。ベリル、石英結晶等では照射損傷と併せ、結晶性そのものが低下してしまい、少なくとも結晶表面を再研磨しない限りは元の分解能に回復することはない。実際、#6757結晶は、1993年にJUMBO分光器に設置されて以来、このようなテストをも受けながらなお、おおよそ3年後の現在も、分解能を低下させることなく使用されている。

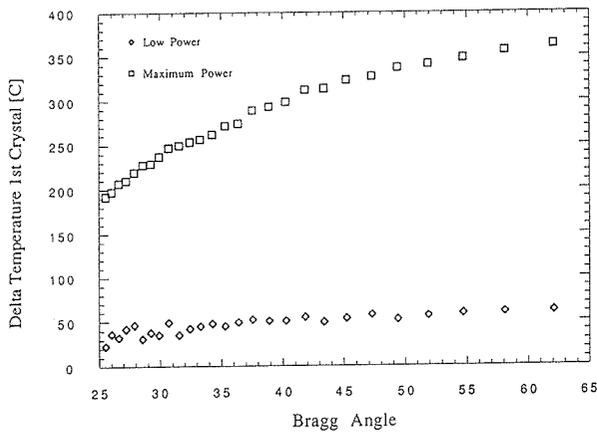


図4-6：YB₆₆二結晶分光器使用状態における第1結晶の温度上昇(SSRL JUMBO分光器)。最大パワーの状態では、第1結晶の温度は、高ブラグ角の時、約350℃にも達する。比較的低いパワーインプットでは50℃前後にとどまる。

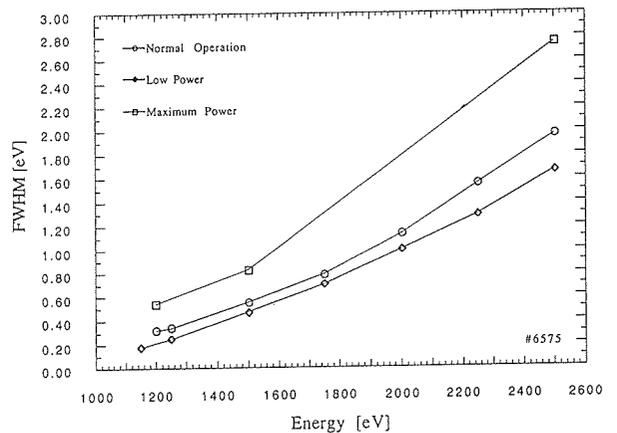
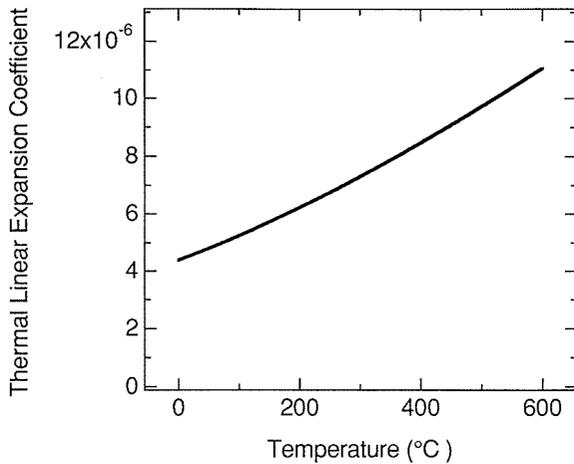
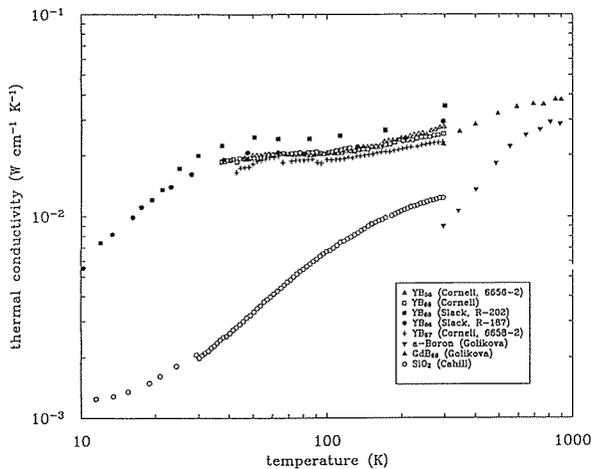
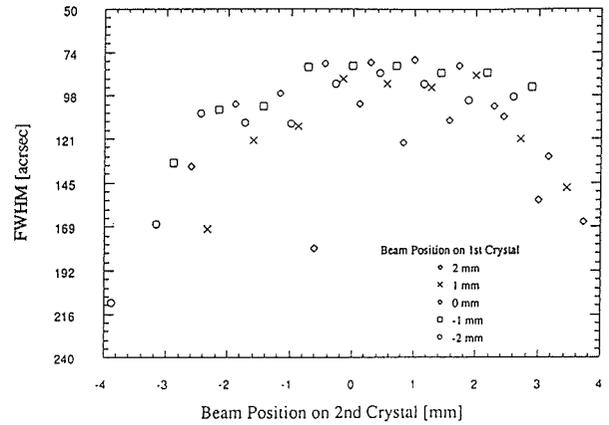
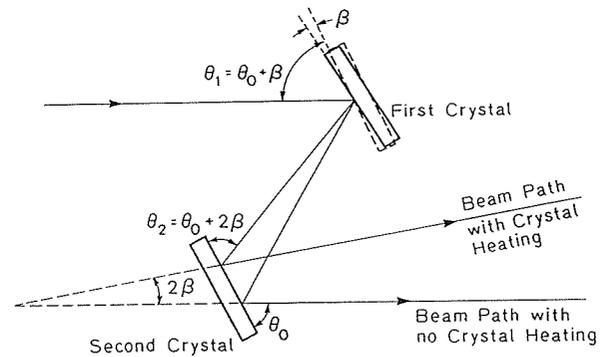


図4-7：異なるパワーインプット状態でのYB₆₆二結晶分光器(#6757結晶使用)分解能比較。○通常運転(~16W), ◇低いパワーインプット(<1W), □最大パワー(~22W)。

図4-8: YB₆₆の線膨張係数。図4-9: YB₆₆の熱伝導度。YB₆₆の熱伝導度は低く、アモルファス的な温度依存性を示す。

上記の、第1結晶の温度上昇にかかわるデータは、直接結晶の温度を測定したのではない。第1結晶の温度上昇に伴いブラグ角が変化するが、この変化を来した温度上昇をYB₆₆の熱膨張係数を元に計算し、求めたものである。元になる熱膨張係数はこの目的のために測定したが、熱膨張係数、熱伝導率とも今後YB₆₆分光結晶を利用していく上で重要な物性値であるので、それぞれ図4-8、図4-9[2]に示しておく。特に今後放射光の分野では、挿入光源の重要性が増してくるであろうが、それと共に、第1結晶にかかる熱負荷は増大する一方である。当然、冷却を考慮する必要があり、熱伝導度は冷却システムを設計する上で重要な物性値である。

現在得られているYB₆₆単結晶のサイズ、特に高結

図4-10: YB₆₆二結晶分光器における第1結晶、第2結晶上のビーム位置と分解能の相関。図4-11: 第1結晶の温度上昇に伴うビームパスのずれ。第1結晶の温度上昇は、エネルギー一定に保とうとすると、ブラグ角を β だけ修正する必要がある。この時、第2結晶で回折された出射ビームの出射角は 2β だけずれてしまう。

晶性を保っている部分のサイズはそれほど大きくない。図4-10に示すように、第1結晶、第2結晶のそれぞれの位置により、得られる分解能はかなり変化する。したがって、二結晶分光器において、第1結晶、第2結晶とも、最も結晶性の高いところに常にX線ビームが入射するよう、調節する必要がある。JUMBO分光器は、機構的にそれが可能になるように設計されており、実際に使用する時には図4-10で示されるように僅かなビーム位置のずれも分解能の低下に結び付くので、最高の分解能を得るために細かい制御が必要であった。また、第1結晶の温度上昇によるブラグ角の微小な変化は、図4-11に示すように第2結晶に入射するX線の角度を変化させ、第2結晶から出射する時には2倍の角度ずれを引き起こすことになる。試

料位置にビームが届き、なお最高の分解能を得るためには、その都度調整する必要がある。このためのコンピュータソフトの開発は、ここではその内容について触れることはできないが、膨大なものがあつたことを記しておく。

4.3 透過関数における正のグリッチの起源

YB₆₆二結晶分光器の透過関数において、1385.6eVと1438eVに正のグリッチが現れることについてはすでに述べた。これらのグリッチをより精細に示したのが図4-12である。基本透過関数を1とした時、1385.6eVのグリッチの強度はおおよそ0.8にも達する非常に強いものである。YB₆₆は構成元素による吸収端が、目的とする1-2keVのエネルギー領域にはないことから、構造のない透過関数が得られることが予測されていたにもかかわらず、このような強いグリッチが現れたことは驚きであった。

透過関数に現れるグリッチのかなりのものの原因は多重散乱による。そこでは二種以上の回折面の組み合わせが回折条件を満たすことになる。多重散乱では、目的とするX線以外の余分なX線が回折してくる場合と、目的とするX線が他の方向に回折してしまい、強度減少を引き起こす場合の二種類ある。前者の場合、目的とするX線との軌跡は一般には微妙に異なっているので、スリットにより、多重散乱光を除去する方法が取られる。後者については単に強度が減少しているだけであるので、試料への入射X線強度で測定値を規

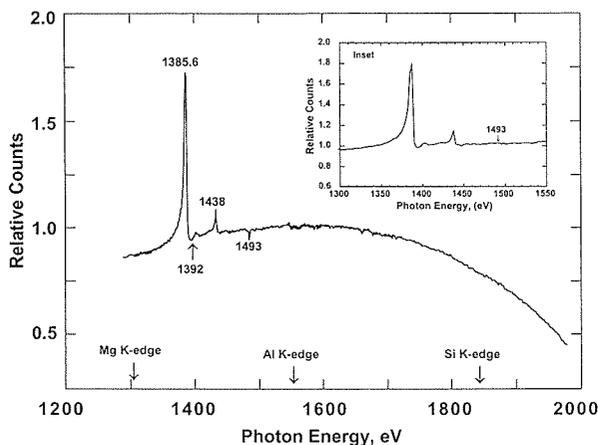


図4-12：YB₆₆二結晶分光器の透過関数における1385.6eVと1438eVの正のグリッチおよび1493eVの負のグリッチ。挿入図：分光結晶を方位角45°回転させた時の透過関数。この時、1493eVの負のグリッチのみ消滅する。

格化することで処理できる。

YB₆₆の1493eVの負のグリッチも含め、多重散乱の可能性を調べた。多重散乱を引き起こしている回折条件は、通常、結晶の方位角回転に対しては保存されない。図4-12の挿入図に示したのは、YB₆₆分光結晶を、004回折の回折条件を保存したまま、45°方位角回転を行ったものである。1493eVの負のグリッチは消滅し、多重散乱によるものであると判断できた。他方、二つの正のグリッチは変化せず、これらが多重散乱によるものでないことを示した。多重散乱の可能性を計算により求めた結果も、この実験事実と一致した。

多重散乱でないことが明らかになった二つの正のグリッチの起源をしらべるために、まず図4-12に示したグリッチのピーク位置およびグリッチの影響のない1392eVの位置で発光分光測定を行った。実験方法は、YB₆₆二結晶分光器から目的のエネルギー位置のX線を取り出し、このX線をMg金属表面に入射させ、Mg金属表面からの発光を測定するものである。ただし、Mg金属は表面処理を行っていないので、O、Cなどの不純物を吸着している。図4-13(a)は1392eVでの測定結果である。O、C、Mg(2s, 2p)、Mg-KLLオーজেが明瞭に認められる。これらのピークは1392 eVのエネルギーを持つ入射X線により引き起こされた発光であると同定できた。ところが図4-13(b)に示す1385.6eVのピーク位置での測定では、新たに770、1524、1789eVの発光が認められた。これらのピークは、エネルギー2079eVの入射X線により引き起こされたMg-1s、O-1s、C-1sの発光であると同定された。また図4-13(c)に示した1438 eVでの測定では、やはり余分に845eV、1617eVにピークが認められた。これらは2154 eVの入射X線により引き起こされたMg-1s、O-1sの発光と同定された。

上記の実験結果は二つの重要な内容を含んでいる。すなわち、

- (i) それぞれのグリッチのピーク位置では取り出されるX線は、004回折に基づく基本波長に加えて、3/2倍のエネルギーを持つX線も含まれている。
- (ii) これらの高エネルギー成分は、そのエネルギー値が、それぞれちょうどイットリウム(L_{III}、L_{II})吸収端に一致している。

これらの事実は、イットリウムのL吸収端で、006回折がなんらかの異常な振舞いをしていることを強く示唆している。

この3/2高調波の寄与を確認するために006回折

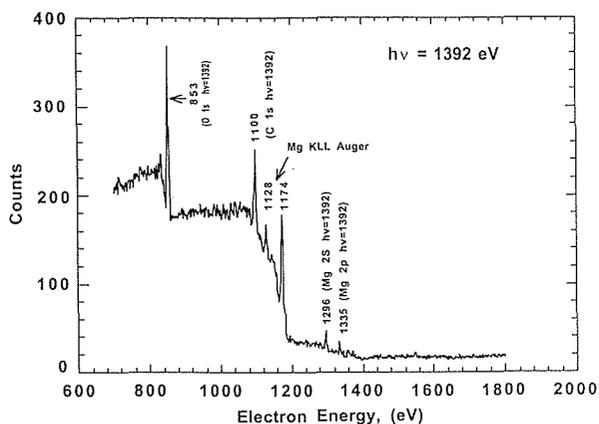


図4-13(a)：1392eV位置でのMg金属表面からの発光スペクトル。

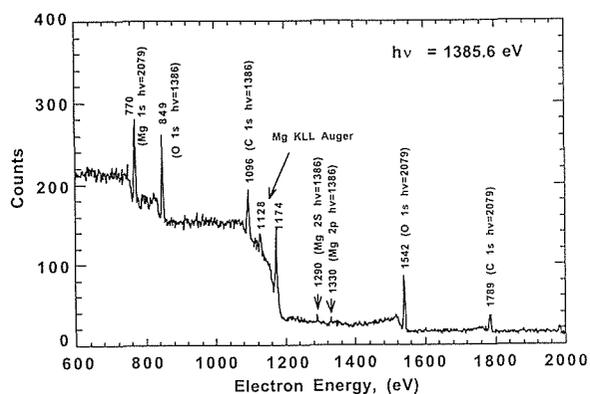


図4-13(b)：1385.6eV位置でのMg金属表面からの発光スペクトル。入射光1386eVのみならず2079eVの入射光に対応する発光スペクトルが観察されている。

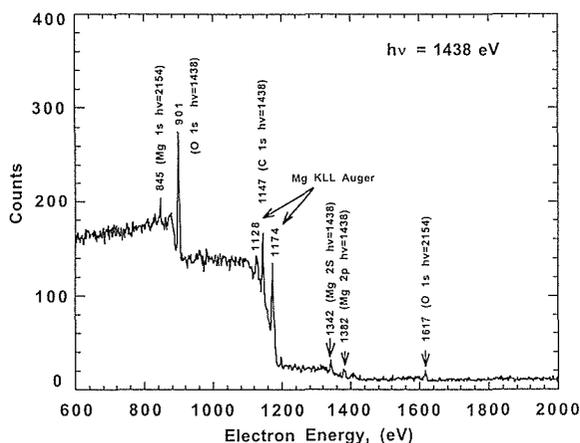


図4-13(c)：1438eV位置でのMg金属表面からの発光スペクトル。入射光1438eVのみならず2154eVの入射光に対応する発光スペクトルが観察されている。

の反射率測定を行った。測定結果を図4-14に実線で示す。イットリウム L_{III} , L_{II} 吸収端の位置で、反射率は鋭いピークを示す。これから、透過関数に現れた二つの正のグリッチの起源は、006回折のイットリウム L 吸収端における反射率の異常増大によると結論

づけた。ピーク強度について定量的に比較してみると、まず006回折のピーク反射率は、それぞれ1%, 0.3%である。また、二つのピーク間の反射率は0.12~0.16%にとどまった。一方同じ試料の1400eVでの004回折の反射率は2.1%であったから、低エネルギー側のピークでは006回折は004回折のおよそ48%に達している。図4-12の二結晶分光器の透過関数では、1385.6eVの対応するピークは、004回折基本波の約80%である。一結晶あたりに換算すると、004回折の89%になる。これは006回折の反射率で得た48%よりかなり高い値である。しかし、測定に用いた試料が異なること、006回折の反射率測定がとびとびのエネルギー値で行われており、反射率のピークになる位置と、測定点が異なっている可能性があることなどから、定量的に見てもそれほど無理のない反射率になっていると言える。

(b) 上記の結論をさらに強固にするために006回折の反射率のエネルギー依存性を計算した。入射X線のエネルギーが原子の吸収端近傍にある時、異常分散が起こり、散乱強度が強いエネルギー依存性を示すことは良く知られている。この時、原子Aの原子散乱因子 f_A は、エネルギー依存性を持たない通常の原子散乱因子 f_{A0} のみでは記述できず、異常分散項を含む次式で表される。

$$f_A(Q,E) = f_{A0}(Q) + f_A'(E) + if_A''(E)$$

ここで $|Q| = 4\pi \sin \theta / \lambda$ で表される散乱ベクトル、 E は入射X線のエネルギーである。

(c) 006回折の構造因子を計算するに当たり、イットリウム吸収端近傍の異常分散項 f_A' , f_A'' は、クロマー・リバーマン・スキーム(Cromer and Liberman scheme)[3]に基づいて、杉山・早稲田[4]が計算した値を用いた。また、 YB_{66} の構造データは、分光素子として使用している組成 $[B]/[Y]=56$ の結晶の精密構造解析結果を用いた。格子定数は2.3479nm、Y-Y距離は0.272nmである。これはRichardsら[5]が YB_{66} について報告している値2.344 nm, 0.257nmより少しづつ長い。

実際に比較するのは反射率であり、反射率は $|f_A|^2/\mu$ に比例する。ここで μ はX線の線吸収係数であり、やはり杉山ら[4]により計算されている。計算した $|f_A|^2/\mu$ は図4-14に破線で示した。 YB_{66} の測定された反射率を良く再現している。以上の結果から、1385.6eVと1438eVの正のグリッチは、イットリウム L_{III} , L_{II} 吸収端での006回折の反射率の異常増大によることを確

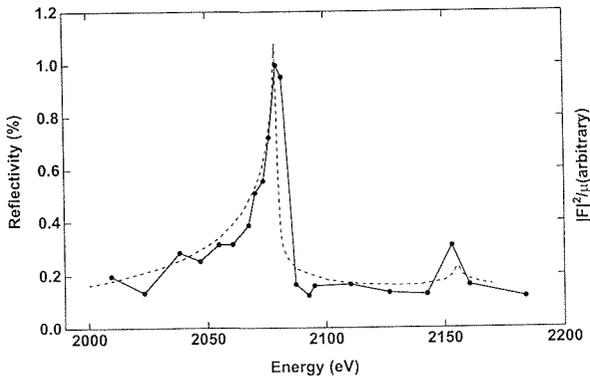


図4-14: YB₆₆ 006回折反射率(実線)および回折強度 $|F|^2/\mu$ の計算値(点線)。

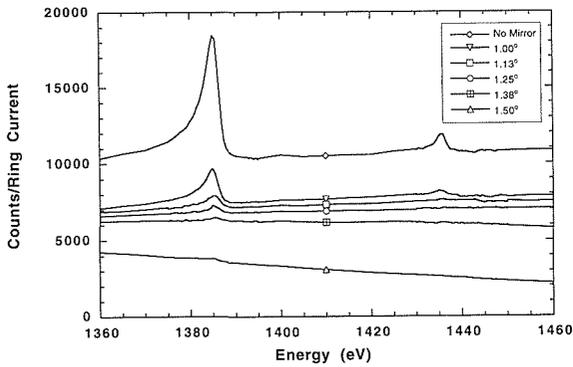


図4-15: SiCカットオフミラーによる006回折グリッチの除去。

認することができた。

この006回折の反射率の異常増大によるグリッチの出現は、MgK吸収端のすぐ上のエネルギーであり、MgK吸収端のXAFS実験にYB₆₆分光素子を使用することを阻害する。少なくともこのグリッチの存在する領域では分光器から取り出されるX線は単色ではな

く、高調波を含んでいるのであるから、入射光強度と信号光強度の比を取り、規格化するというだけではその影響を除去することはできない。このグリッチを除去する最も適切な方法として考えたのがカットオフミラーの使用である。SiのK吸収端が1839eVにあるので、分光器の後段にSiCカットオフミラーを設置すれば、Si K吸収端以上のエネルギーを持つX線の分光器からの出射量を、大幅に減らすことができる。結果として、イットリウムL_{III}, L_{II}吸収端での006回折光の強度を下げるができる。図4-15にこのSiCカットオフミラーの効果を示した。ミラーへの入射角度1.38°の時、基本波である004回折の強度減少はミラーの無い時の60%程度におさまり、一方グリッチはほぼ完全に除去できている。このSiCカットオフミラーの設置により、このグリッチの問題は解決できた。

文献

[1] Joe Wong, G. Shimkaveg, W. Goldstein, M. Eckart, T. Tanaka, Z. U. Rek and H. Tompkins, Nucl. Instr. Methods **A291**(1990)243
 [2] P. A. Medwick, R. O. Pohl and T. Tanaka, Proc. 11th Intern. Symp. Boron, Borides and Related Comp., JJAP Series **10**(1994)106
 [3] D. T. Cromer and D. Liberman, J. Chem. Phys. **53**(1970)1891
 [4] K. Sugiyama and Y. Waseda, Tohoku Univ.(1995) 私信
 [5] S. M. Richards and J. S. Kasper, Acta Cryst. **B25**(1969)237

5 XAFS測定

YB₆₆二結晶分光器を用いて得た1-2keV領域の軟X線を用いて各種材料のXAFS(X-ray Absorption Fine Structure)測定を行った。YB₆₆の特徴は、ベリル、石英などと比べて、1-2keVの全領域でエネルギー走査ができることにある。広い範囲でエネルギー走査ができるということは、EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)測定において、データの質を向上させるメリットがある。この特徴を検証するために、構造既知の代表物質としてMgOおよびAl₂O₃を取り上げ、EXAFS測定を行った。

5.1 EXAFS

図5-1に1250-2040eVの範囲のXAFSスペクトルを示す。スペクトルは4回のエネルギー走査したものの和である。MgOのEXAFSデータはMg K吸収端の上700eVまで測定することができた。これは k_{\max} 値で $\sim 13.5\text{\AA}^{-1}$ になる。ベリルを使用した時、構成元素のAl K吸収端により測定領域が限定されるので、その k_{\max} は $\sim 8\text{\AA}^{-1}$ となるのに比べて、かなり大きく取れる。EXAFSデータを通常の方法で処理し、フーリエ変換

した結果が、下左図である。MgO格子のMg²⁺イオンを中心として、8Åの距離まで、そして10番目の動径分布構造のピークまでが明瞭に得られている。

同様に、 α -Al₂O₃(corundum)のAl-EXAFSスペクトルは2040eVまで、すなわちK吸収端から500eV上まで定常的に測定できた。EXAFSデータ領域は $k \sim 11\text{\AA}^{-1}$ になる。コランダムは欠陥を持つ六方稠密構造をとり、下右図に示すEXAFSデータのフーリエ変換は第1シェルの強いピークに続いて、いくつかのピークが観測できる。Al-EXAFS測定において、石英(10 $\bar{1}0$)分光結晶が1480-1830eVの範囲でしか測定できないのに比べれば、YB₆₆分光結晶の有利さが明らかである。しかも石英分光結晶は照射損傷の問題を抱えているが、YB₆₆に関してはその問題は心配する必要がない。

5.2 XANES

1-2keVの軟X線領域でより多く興味を持たれているのはXANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)測定である。XANESは吸収端前後の微細構造スペクトルである。このスペクトルは測定対象の吸収前後の電子状態を反映しているので、分子、固体等の電子状態研究のための重要な手段となりつつある。ただその理論的取扱はあまり簡単ではない。その原因は吸収の前の電子状態は束縛状態であるが、吸収後は電子は非占有の連続状態に励起され、スペクトルはこの連続状態の微細構造をも反映しているからである。

ここではスペクトルの定量的な内容には踏み込まず、もっぱら定性的な側面を種々の化合物で測定されたXANESスペクトルに見ることとし、それによりYB₆₆分光素子の拓いた1-2keV領域での軟X線分光の可能性を示すこととする。

図5-2に示したのは、Si金属、SiC、Si₃N₄、SiO₂中のSiのXANESスペクトルである。Si金属中のSiのK吸収端(1839eV)をエネルギー0にとってある。スペクトルに認められる重要な傾向は二つあり、(a)SiからSiC、Si₃N₄、SiO₂と進むにつれ、吸収端エネルギーが正の方向にシフトしてゆく。(b)同時に第1ピーク(white line)の強度が系統的に増大してゆく、というこ

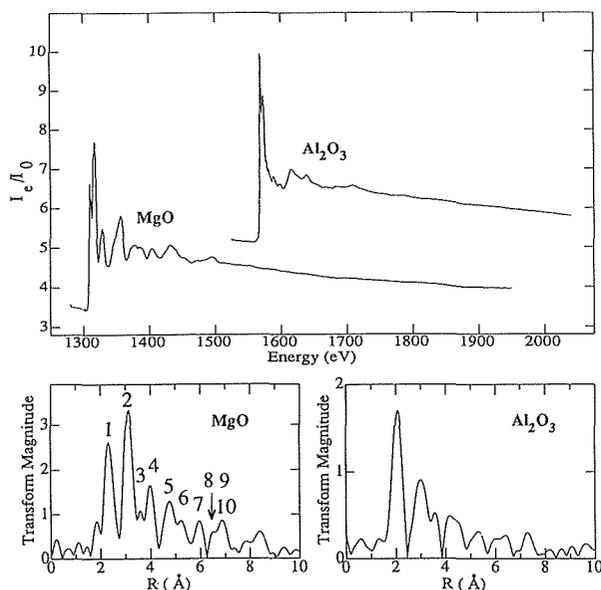


図5-1：YB₆₆二結晶分光器を用いて測定したMgOとAl₂O₃のEXAFSスペクトル。下はフーリエ変換により求めたそれらの動径分布スペクトル。

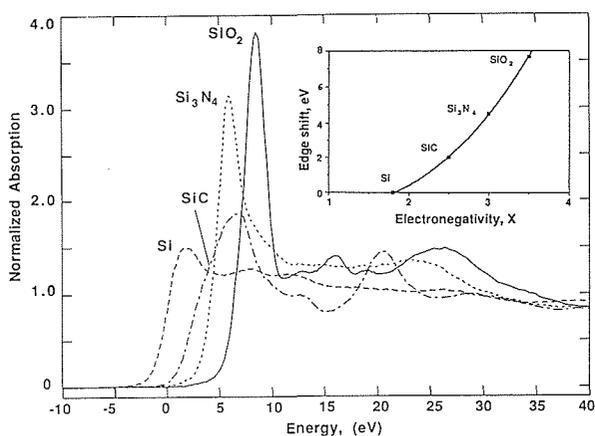


図5-2 : Si, SiC, Si₃N₄, SiO₂におけるSiのK吸収端 XANES スペクトル比較。挿入図はSi原子に対する配位原子の電気陰性度とケミカルシフトの相関。

とである。これらの化合物中で、Siは全て4配位をとり、第2近接原子は他のSi原子である。したがって、これら二つの傾向はSiの配位結合そのものの性質と言える。C<N<Oと、もっぱら結合する相手の電気陰性度の増大に応じてケミカルシフト量が増大し、挿入図にあるようにケミカルシフトと電気陰性度はきれいな二次関係で示されることになる。このこと自身はすでに良く知られた事実であるが、指摘したいのは、このようなきれいな二次関係が測定値から示されたことは、YB₆₆分光素子を用いた二結晶分光器の分解能が十分高いということである。SiのK吸収端の測定は、従来 InSb分光結晶を用いていたが、このエネルギー領域のInSbの分解能は、YB₆₆のおおよそ半分であり、ここに示した分解能での測定は簡単でなかったのが実情である。

AlのK吸収端のXANESスペクトルを、Al金属、

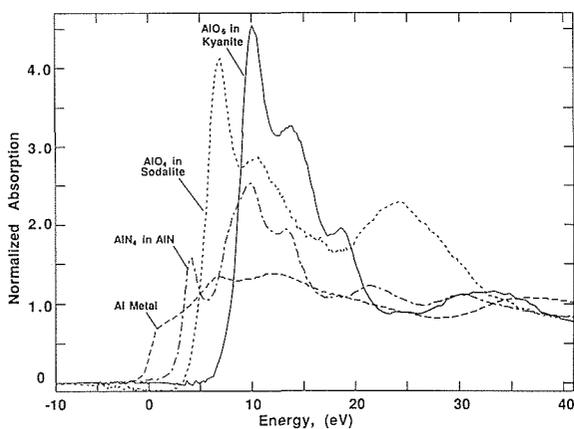


図5-3 : Al化合物におけるAlのK吸収端 XANES スペクトル比較。

AlN, Sodalite, Kyanite について測定した。AlNはZnO構造を取り、Alは4個の窒素原子に配位される。またSodalite(Na₄Al₃Si₃O₁₂Cl)の中では、Alは酸素原子の4配位である。Kyanite(Al₂SiO₅)では、アルミノシリケートとしては例外的に、Alは酸素原子の6配位である。図5-3に示すように、Al金属、AlN, Sodaliteと結合相手の電気陰性度の増大によるケミカルシフトの増大がやはり認められる。また配位数が4から6へと増大することにより吸収端も高エネルギー側にシフトし、同時に第1ピークの強度も増大する。

モデル化合物として、種々の鉱物アルミノシリケートについてAl-XANESスペクトルを測定したが、酸素原子の4配位と6配位とは、それぞれ特徴的なスペクトルを示した。一例を図5-4に示す。同じ配位数であれば、スペクトルはほとんど同じ構造を持つ。これを用いて鉱物中のAl原子の配位状態を同定することも可能であろう。

1-2keVでK吸収端の測定対象となるもう一つの元素はMgである。MgについてもSi, Al同様、配位元素の電気陰性度、配位数に依存したケミカルシフトを測定しているが、ここではそれらのスペクトルを図5-5に並列的に示しておく。

図5-6にMuscoviteの脱水反応における、脱水サイトの同定の例を示す。Muscoviteは粘土鉱物で、図

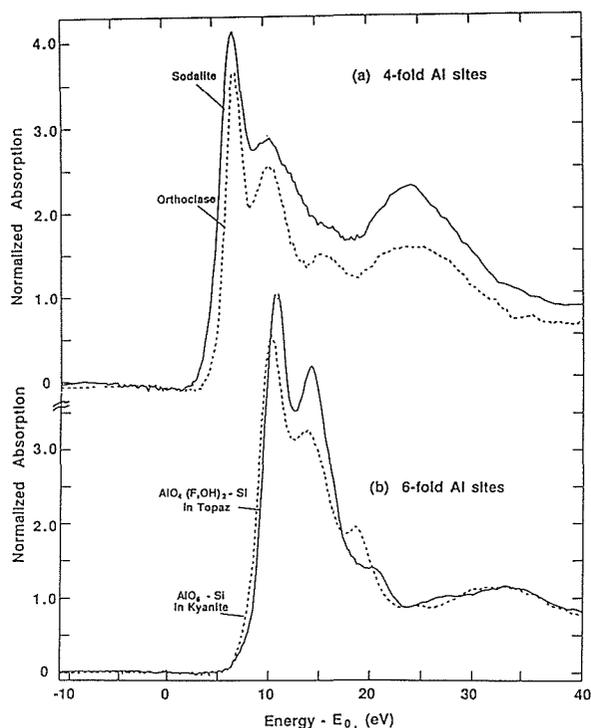


図5-4 : 4配位Alと6配位Alにおける配位数に依存した特徴的なAlのK吸収端 XANES スペクトル。

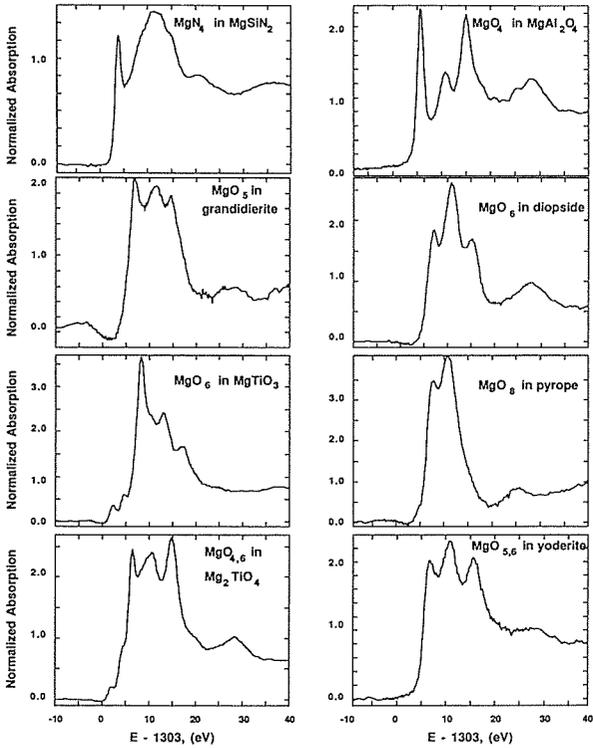


図5-5：各種Mg化合物におけるMgのK吸収端XANESスペクトル。

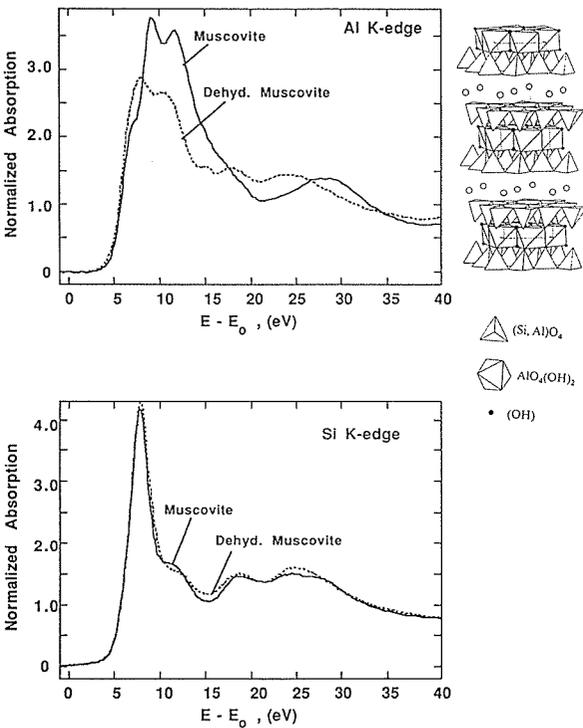


図5-6：Muscoviteにおける脱水反応前後のAlおよびSiのK吸収端XANESスペクトル。AlのXANESスペクトルのみ脱水に伴う大きな変化を示す。

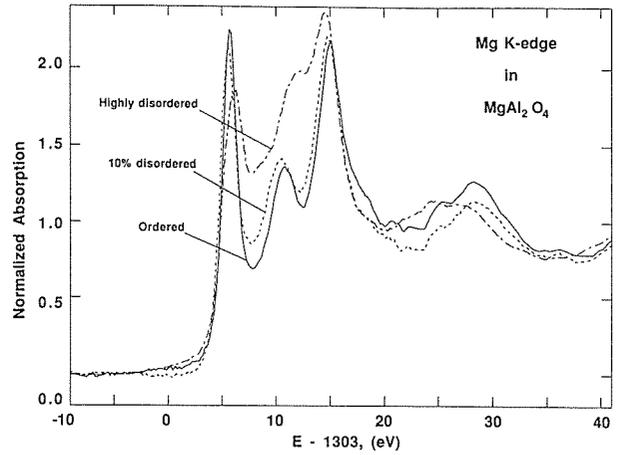


図5-7：MgAl₂O₄におけるMgのK吸収端スペクトル。オーダー相とディスオーダー相および10%ディスオーダー相のスペクトルを示す。

右上に示すような構造を取る。このMuscoviteの脱水反応の前後におけるAlおよびSiのXANESスペクトルを見ると、Alでは脱水反応の前後でスペクトルに大きな変化が認められるのに対して、Siのスペクトルにはほとんど変化は認められない。これから脱水サイトはAl原子であると同定できる。このような結合状態同定のもう一つの例としてMgAl₂O₄におけるMgのK吸収端スペクトルを図5-7に示す。オーダー相とディスオーダー相および10%ディスオーダー相のスペクトルを示した。オーダー相とディスオーダー相の間にはスペクトルにも大きな差があることがわかる。

次に多重散乱がXANESスペクトルにどのような形で現れるかを、Sodaliteの場合を例にとって示す。Sodaliteは立方の結晶構造を取り、[Na₄X]₂[Al₃Si₃O₁₂]₂で示される。この内、ホストとなる[Al₃Si₃O₁₂]₂はSiO₄とAlO₄の四面体で構成され、[Na₄X]₂がゲストになる。ここでXはCl₂, (CN)₂, (NO₂)₂, (B(OH)₄)₂, (SCN)₂, CrO₄, MoO₄である。そしてホストにおいては、Si-O, Al-Oの距離は実際上、Xに依存せず一定で、変化するのは、Al-O-Siの角度のみである。図5-8にゲストに対応したAl-O-Si角度変化、格子定数の表と、ゲストが[Na₃(CO₃)] [Na₃◇]であるときの結晶構造を示した。図5-9にAl-O-Siの角度変化により、AlのXANESスペクトルがどのように変化して行くかを示した。角度が小さい時、スペクトルは比較的はっきりした構造を持つが、角度が増すに連れ、構造に乏しいスペクトルと

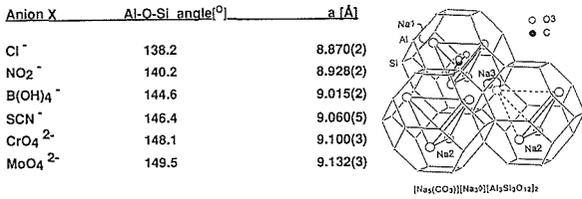


図5-8: Sodaliteの結晶構造およびゲストによるAl-O-Si角の変化と対応する格子定数。

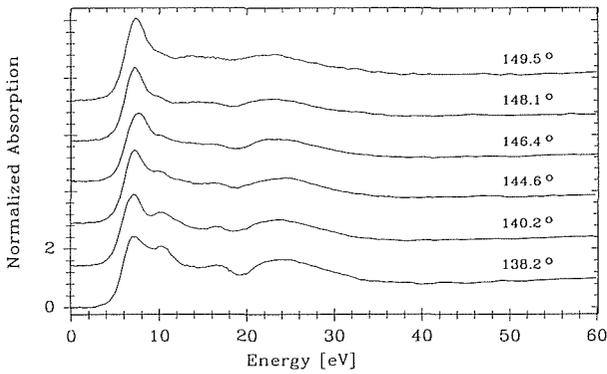


図5-9: SodaliteのAl-O-Si角の変化に対応したAl K吸収端のXANESスペクトルの変化。

なって行く。ここではこれ以上の詳細な解析には立ち入らないが、スペクトルをそれぞれのピークの和として解析し、角度変化と各ピークの寄与の程度を知ることから、結合状態についての情報を得ることができる。

このようにYB₆₆分光素子の開発は、1-2keVの領域でのMg, Al, SiのXAFS測定に新たな道を拓くことができた。これらの測定ではもっぱらK吸収端を用いたわけであるが、L吸収端, M吸収端を用いる測定も強く興味を持たれている。L吸収端ではGa, Ge, As, Se --- Srまで、M吸収端ではLaおよび、すべての希土類元素からIrまでのXAFS測定が可能となる。図5-10にKBrO₃およびKBrにおけるBrのL_{III,II}吸収端のXANESスペクトルを示す。また各種のSeを含む化合物におけるSeのL吸収端のXANESスペクトルを図5-11に参考として示しておく。

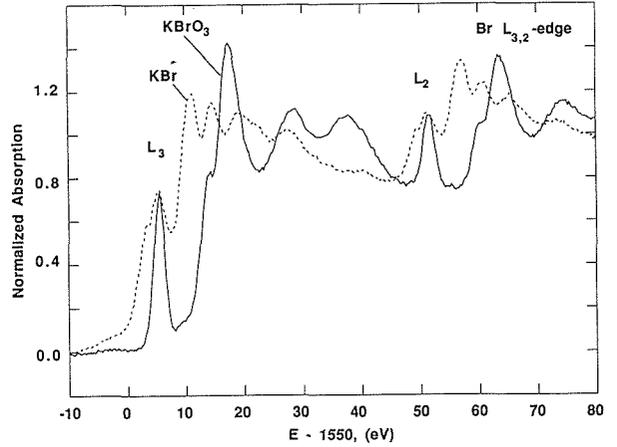
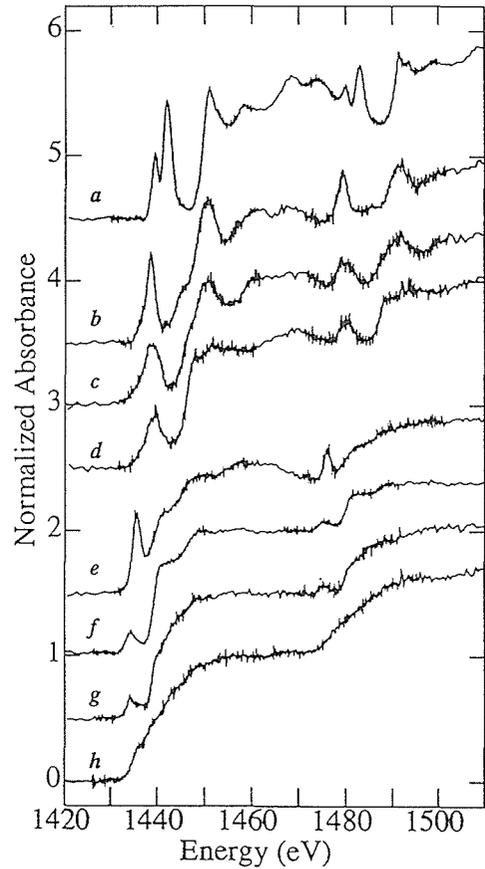


図5-10: KBrおよびKBrO₃におけるBrのL吸収端スペクトル。



a: Na₂SeO₄, b: Na₂SeO₃, c: NH₄(VO₂)₃(SeO₃)₂, d: SeO₂, e: Selenomethionine, f: SeS₂, g: Se (elemental), h: CuSe

図5-11: 各種Se化合物におけるSeのL吸収端スペクトル。

6 残された問題と将来の展望

本研究は、高結晶性を持つYB₆₆単結晶の育成を行い、1-2keV領域の軟X線分光素子として開発することを目的としてきた。実用することを目標とした単結晶育成研究であったことから、当初より高結晶性を達成するという第1の目的のみならず、サイズのにも十分大きいものを目指す必要があった。いきおい単結晶育成法は溶融法を用いることになり、YB₆₆の特性に鑑み、FZ法を用いることとなった。このような高結晶性を達成するという研究目標においては、育成した結晶の時々の結晶性を適切に評価し、次の結晶育成に生かして行くことが必要不可欠である。幸いに、本研究においては、この評価の部分において、米国のローレンスリバモア国立研究所およびスタンフォード放射光研究所の研究者達と共同研究することができ、最終的に分光素子として使用できるだけの結晶性を持ったYB₆₆単結晶を育成することができた。しかも、実際にYB₆₆単結晶を分光素子として使用した時、熱負荷による結晶の発熱、予期しなかったグリッチの出現など、種々の問題が発生したが、それぞれ、熱歪みによる角度ずれを補正するコンピューターソフトの開発、SiCカットオフミラーの設置など適切な解決法を見だし、実用を確実にできたのは幸いであった。

YB₆₆分光素子をビームラインに設置して、共用に付しているのはまだSSRL JUMBO分光器のみである。このYB₆₆分光素子により、現実的な実用が可能となった1-2 keV領域でのXAFS研究を行うために、ヨーロッパなどから、このJUMBO分光器を使用するために研究者達が渡航してきている現状である。このJUMBO分光器に設置したYB₆₆分光素子は、すでに3年が経過しているにもかかわらず、分解能を失うことなく日常的に使用され、YB₆₆分光素子の優れた性能を証明する役割を果たしている。

幸い、極く最近(1996年5月)であるが、岡崎、分子化学研究所UVSOR BL7Aが、YB₆₆分光素子を設置し、日常的に使用できる2番目のビームラインとして名乗りを上げた。高エネルギー研究所フォトンファクトリー(PF)ではまだ熱歪みの問題を解決できておらず、使用にまでは至っていない。PFの各ビームラインでの熱負荷は大きく、SSRL JUMBOビームラインよりも問題は深刻であるように見える。UVSOR BL7Aの熱

負荷は小さく、その意味で、実用が早まったと言えるであろう。すでにドイツ、ボン大学のグループも使用を始めようとしており、また米国、ALS、ヨーロッパ、ESRFでも使用計画が具体化しつつある。今後YB₆₆分光素子の利用は急速に広まって行くであろう。

熱歪みの問題は、アモルファス的な低熱伝導度しか持たないYB₆₆にとっては特に難しい問題である。無機材研で計画している、SPring-8のビームラインでのYB₆₆分光素子の使用にあたっては、相当深刻な問題となろう。ただこのエネルギー領域では、熱負荷が大きくなればなるほど、YB₆₆に替り得る材料は無いわけで、冷却方法の開発でこの問題を解決するしか、今のところ道は無いと言ってもよい。

YB₆₆結晶の供給に関しては、本研究で開発した技術を、新技術事業団のあっせん課題として、(株)クリスタルシステムに技術移転中である。本研究で開発した技術に加え、さらに高結晶性達成の再現性をより高める必要もあり、単なる技術移転のための技術指導にとどまらず、新たな技術開発をも目指して共同して研究を行いつつある。また上記ユーザーにとどまらず、各国から使用の申込が来つつあるが、それらの中には今まで経験しなかった、湾曲結晶分光器へのYB₆₆分光素子搭載を計画しているものもある。YB₆₆は非常に硬く脆い材料であるので、湾曲させるのは非常に難しい。予備的なテストにおいて、結晶を0.1mm程度の厚さに研磨し、金属板で裏打ちすればR-300mmの曲率で湾曲させることができた。しかし、接着に伴う歪みが結晶のゆがみとして現れ、分光性能は大幅に低下してしまった。このことから、この方法では、金属板の平板性、接着剤の均質な塗布など、技術的に解決しなければならない問題は多い。また、YB₆₆の新しい利用法として、円偏光軟X線用偏光子(Circular polarized soft X-ray by YB₆₆ polarizer)、軟X線移相器(Soft X-ray phase shifter)などの開発が課題にあがっており、これらについては米国グループとの共同研究が今後も欠かせない。

本報告書では、もっぱらYB₆₆軟X線分光素子開発について記述してきた。一方で、YB₆₆は物性的にも興味深い材料である。YB₆₆は結晶材料でありながら、フォノンに関してみるとアモルファスである。比熱、熱

伝導度，内部摩擦，いずれもアモルファスの振舞いを示す。結晶構造におけるランダムネスがその原因であろうが，まだはっきりしていない。

他方，新規物質の発見もあった。Y-B相関係はすでに確立されたものとして考えられていたが，本研究の中で， YB_{25} ， YB_{30} の両相の存在が確認できた。いずれも高温(1700℃以上)で分解するために，気付かれなかったと思われる。

これらの研究を基に，新規グループ“希土類多ホウ化物”が発足した。今後，これら新規材料の単結晶育成，物性測定，新機能性の探索と研究を進めてゆきたい。

謝辞：本研究は米国グループとの共同研究で行ってきた。彼らからのフィードバックデータは，無機材研における単結晶育成研究にとって必要欠くべからざるものであった。これを保証するために，本研究期間中，米国グループとの研究討論，情報交換のために，年間1～2度の訪米の機会を与えられてきた。このことを理解し，支援していただいた科学技術庁，無機材質研究所に感謝の意を表す。

7 研 究 成 果

7.1 発表論文

- 1 P.A.Medwick, D.G.Cahill,
A. K.Raychaudhuri, R.O.Pohl,
F.Gompf, N.Nücker and T.Tanaka,
'Specific Heat and Thermal Conductivity of
Amorphous Boron' , 10th Intern.Symp.
Boron, Borides and Related Comp.,
Albuquerque, NM 1990, AIP Conference
Proceedings **231**(1991)363
- 2 Z.U.Rek, Joe Wong, T.Tanaka,
Y.Kamimura, F.Schäfers, B. R.Müller,
M.Krumrey and P. Müller,
'Characterization of YB₆₆ for Use as a
Soft X-ray Monochromator Crystal' ,
SPIE vol.**1740** Optics for High-
Brightness Synchrotron Radiation
Beamlines(1992)173
- 3 F.Schäfers, B.R.Müller, Joe Wong,
T.Tanaka and Y.Kamimura, 'YB₆₆: A New
Soft X-ray Monochromator Crystal' ,
Synchrotron Radiation News **5**(1992)28
- 4 Y.Kamimura, T.Tanaka, S.Otani,
Y.Ishizawa, Z.U.Rek and Joe Wong,
'Floating Zone Growth of Monochromator
Grade Crystal of YB₆₆' , J. Crystal Growth
128(1993)429
- 5 田中高穂, 'YB₆₆ -放射光軟X線分光用結晶-'
セラミックス **28**(1993)221
- 6 田中高穂, 'YB₆₆分光結晶による軟X線の単色化',
Isotope News, No.468(1993)10
- 7 M.Rowen, Z.U.Rek, Joe Wong, T.Tanaka,
G.N.George, I.J.Pickering, G.H.Via and
G.E.Brown,Jr., 'First XAFS Spectra with a
YB₆₆ Monochromator' , Synchrotron
Radiation News **6**(1993)25
- 8 P.A.Medwick, R.O.Pohl and T.Tanaka,
'Glass-like Properties of Stoichiometric Crystals'
Springer Series in Solid State
Science **112**(1993)313
- 9 Joe Wong, G.N.George, I.J.Pickering,
Z.U.Rek, M.Rowen, T.Tanaka, G.H.Via,
B.Devries, D.E.Vaughan, G.E.Brown,Jr.,
'New Opportunities in XAFS Investigation
in the 1-2 keV Region' , Solid State
Commun. **9**(1994)559
- 10 T.Tanaka, Y.Ishizawa, Joe Wong,
Z.U.Rek, M.Rowen, F.Schäfers and
B.R.Müller, 'Development of a YB₆₆ Soft
X-ray Monochromator for Synchrotron
Radiation' , 11th Intern. Symp. Boron,
Borides and Related Comp., JJAP Series **10**
(1994)110
- 11 U.Kuhlmann, H.Werheit, J.Hassdenteufel
and T.Tanaka, 'New Aspects of the Optical
and Electronic Properties of YB₆₆' , 11th
Intern. Symp. Boron, Borides and Related
Comp., JJAP Series **10**(1994)82
- 12 P.A.Medwick, R.O.Pohl and T.Tanaka,
'Thermal and Elastic Properties of MB₆₆' ,
11th Intern. Symp. Boron, Borides and
Related Comp., JJAP Series **10**(1994)106
- 13 Z.U.Rek, T.Tanaka, M.Rowen and
Joe Wong, 'Correlation of the Growth
Parameters of YB₆₆ with Defect Structure
and Crystal Performance as Soft X-ray
Monochromator' , 1994 SSRL Activity
Report p. 229
- 14 田中高穂, 'YB₆₆軟X線分光素子の開発とセラミッ
クスの構造解析への応用' セラミックデー
ブック '95, 工業製品技術協会, (1995)144
- 15 M.Fröba, Joe Wong, M.Rowen,
G.E.Brown,Jr., T.Tanaka and Z.U.Rek, 'Al
and Si K-absorption edges of Al₂SiO₅
Polymorphs Using the New YB₆₆ Soft X-ray
Monochromator' , Physica **B208-209**
(1995)555
- 16 Joe Wong, Z.U.Rek, M.Rowen, T.Tanaka,
F.Schäfers, B.R.Müller, G.N.George,
I.J.Pickering, G.H.Via, B.Devries,
G.E.Brown,Jr. and M.Fröba, Physica

- B208-209**(1995)220
 17 M.Fröba, Joe Wong, P.Behrens, P.Siegers, M.Rowen, T.Tanaka, Z.U.Rek and J.Felsche, 'Correlation of Multiple Scattering Features in XANES Spectra of Al and Si K-edges to the Al-O-Si Bond Angle in Aluminosilicate Sodalites: An Empirical Study', Physica **B208-209** (1995)65
- 18 T.Tanaka, T.Aizawa, M.Rowen, Z.U.Rek, Y.Kitajima, I.Higashi, Joe Wong and Y.Ishizawa, 'Nature of the 1385.6 and 1438 eV Positive Glitches in the Transmission Function of YB₆₆ Soft X-ray Monochromator', J. Applied Crystallography, in press.
- 19 Z.U.Rek, T.Tanaka, M.Rowen and Joe Wong, 'Topographic and Double Crystal Diffraction Studies of FZ Grown YB₆₆ Crystals for Use as a Synchrotron Radiation Soft X-ray Monochromator', to be submitted to J. Crystal Growth.

7.2 特許出願

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
平4/2/29	特願平4-78875	軟X線分光用六十六ホウ化イットリウム(YB ₆₆)結晶体の製造法	田中高穂, 石沢芳夫 大谷茂樹, 上村豊
平4/12/7	実願平4-90076	加圧雰囲気単結晶合成炉	増田安次, 田中高穂

7.3 受賞

National Institute for Research in Inorganic Materials, Lawrence Livermore National Laboratory and Stanford Synchrotron Radiation Laboratory "Development of YB ₆₆ Soft X-ray Monochromator", 1991 R & D 100 Awards, 1991, 9	田中高穂 「六十六ホウ化イットリウム(YB ₆₆)を用いた放射光軟 X線分光素子の開発」 研究功績者表彰(科学技術庁長官表彰) 平成6年5月20日
---	---

発行日 平成8年11月28日

無機材質研究所研究報告書第93号

放射光軟X線用分光材料の高品質化に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番
電話 0298-51-3351
FAX 0298-52-7449
