

次世代高熱負荷分光結晶としての IIa 型人工ダイヤモンドの現状

玉作賢治 独立行政法人理化学研究所播磨研究所 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1
石川哲也 独立行政法人理化学研究所播磨研究所 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨 IIa 型人工ダイヤモンドについてロッキングカーブ、X 線トポグラフ、逆格子マップ、表面形状、蛍光 X 線分析などから分光結晶としての評価が行われた。ダイヤモンドの結晶性は過去の報告に比べて格段に向上しており、分光結晶として満足出来るレベルに達していた。(111)結晶では試料によって結晶性に差が見られたが、それは主に積層欠陥の密度に依存していることが判明した。また(111)結晶では表面を研磨することにより実用上重要なビーム強度の一様性が確保出来るが、研磨により歪みが導入される場合があることが分かった。一方の(100)結晶はより完全性が高く表面の状態も優れていた。

1. はじめに

放射光施設のほとんどのビームラインでは分光器が利用されている。これは測定量に曖昧さを与える光のエネルギー幅の許容値が、大抵の場合放射光のスペクトル幅より遙かに小さいためである。例えば硬 X 線ビームラインで XAFS 測定をする場合 1 eV 程度の分解能で吸収端の構造を観察したいところであるが、準単色光源のアンジュレータでさえエネルギー幅数 100 eV とかなり広い。従って分光器により特定のエネルギーの光を切り出してきて利用する必要が生じる。

本稿が対象とする硬 X 線ビームラインの分光器には完全結晶からの Bragg 反射が用いられる。結晶が硬 X 線領域で一種の回折格子のような役割をするので、当然波長以下の精度で原子が規則正しく並んでいなければならない。このため利用出来るのは完全結晶の得られる物質—特にシリコン—に限られる。一昔前であればこれで話は終わってしまうのであるが、SPring-8 等の第三世代と呼ばれる最新の放射光施設では分光結晶に対する熱負荷が話を難しくしている¹⁾。

例えば SPring-8 の標準型真空封止アンジュレータの場合、分光結晶への最大負荷は 500 W に達する。これは確かに大きな負荷ではあるが、問題はこの熱が僅か 1 mm² 程度に集中していることである (ちなみに太陽表面で 60 W/mm²)。この熱を効率よく取り除かなければ、温度勾配により結晶が歪み、結果として分光性能が劣化してしまう。この対策として SPring-8 では、直接水冷できるよう微細加工された結晶 (ピンポスト結晶) を (回転) 傾斜配置で使用する方法²⁾ と、液体窒素により間接冷却された結

晶を使用する方法^{3,4)} の 2 つが採られてきた。このようなコストのかかる高度な技術に頼らざるをえないのは実はシリコンの熱特性のためである。つまり液体窒素で冷却するのは室温に比べて熱伝導度を大きくして熱を効率よく取り、一方で線熱膨張係数を小さくして温度勾配の影響を小さくしようという考え方である。しかしこの方法では 700 W 辺りに限界があり⁴⁾、例えば将来 SPring-8 で大電流運転などを行うと破綻する。

この熱の問題に対する全く別の解決策は、熱特性のより優れた物質—²⁸Si やダイヤモンド—を使用するというものである。自然界のシリコン、^{nat}Si、は原子番号が 28、29、30 の同位体の混合物である。これを原子番号 28 に純化することで液体窒素温度での熱伝導度を 2.4 倍に出来るという⁵⁾。しかしこれは極めて高価な方法である。一方で安価なダイヤモンドは室温で液体窒素温度の ^{nat}Si と同等の熱伝導度を持ち、室温での線熱膨張係数は ^{nat}Si の半分以下である。また光学的性質も優れており、熱負荷の原因となる X 線の吸収係数がシリコンに比べて小さい。これらの特性のため間接水冷のダイヤモンドは液体窒素冷却 ^{nat}Si と同等以上の性能を発揮するとされる⁶⁾。

目を次世代の放射光光源の一つと目される X 線自由電子レーザーに向けると、事態はより深刻になると言われている。例えば SPring-8 サイトに計画されている SCSS (SPring-8 Compact SASE Source) の場合⁷⁾、波長 $\lambda = 1 \text{ \AA}$ (12.4 keV) で平均強度は 0.09 W であり、熱負荷は全く無視出来る。X 線自由電子レーザーで問題となるのは、実は熱負荷ではなくその強大なピーク強度—先の条件で 3 GW—である。SPring-8 のアンジュレータビームラインで 1 秒間に供給される光子数に近い量が僅か数 10~数 100 fs

の間に分光結晶に一度に到達する。この結果、結晶は溶融して穴が空いてしまう。シリコンの溶融限界は0.4 eV/atom と言われているが⁸⁾、SCSS で6 keV の場合のドーズは0.1 eV/atom に達する。一方のダイヤモンドでは0.9 eV/atom の限界値に対して0.004 eV/atom のドーズとかなり余裕がある。このドーズの差は軽元素の方がより光電吸収が少ないことに由来する。この見積に関しては悲観的すぎるという指摘もあるが、未知の非線形効果を見逃している点で楽観的とも考えられる。

以上のような事情でシリコンを分光結晶として利用することの限界が見えつつある。にもかかわらずこれまでダイヤモンドはなかなか表舞台に登場しなかった。これは天然ダイヤモンド結晶が地球内部の複雑な成長履歴を反映して、欠陥や歪みが多く利用出来ないためである。また人工ダイヤモンドでは結晶成長が1350度、5.5万気圧という高温高圧下で行われ⁹⁾、大型・良質の結晶を得るのが困難であったためである。幸いにも本稿で見ると近年人工ダイヤモンドにおいてサイズ・質共にかなり向上し^{10,11)}、分光結晶として利用出来る状況になってきた。

ダイヤモンドには大きく分けて4種類あるが、我々は住友電工㈱と協力して窒素不純物の極めて少ない(0.1 ppm 以下)無色透明な IIa 型の人工ダイヤモンドを進めてきたのでこの結果について報告したい。評価したダイヤモンドはビームラインでの利用を想定して(111)面と(100)面を表面を持つ結晶である。表面は(111)結晶が劈開面または研磨面、また(100)結晶が研磨面である。余談になるが一部の海外の施設では長らく窒素を多く含有する黄色の Ib 型を推しており Ib-IIa 論争があったが、結晶性の問題から最近やはり IIa 型に鞍替えしたようである。

以下では IIa 型人工ダイヤモンドの質がどの程度のものであるのか(2章)、そして質の差を何が決めているのか(3章)、さらに実用上重要な表面処理をどうするのか(4章)について順を追って見ていきたい。この順番は我々がダイヤモンドの評価を行ってきた時系列になっている。2・3章は2004年までのやや古い話¹¹⁾で4章はそれ以降となっている。2-4章で明らかになるように実用上満足出来るレベルに達したが、現在もまだ解決すべき問題が残されている。この点を踏まえて最後に5章でシリコンと比較して今後の展望を考えたい。

2. 2 結晶法による評価—ロッキングカーブと平面波トポグラフ¹²⁾—

はじめに2結晶準平行配置でダイヤモンド結晶のロッキングカーブ(回折強度曲線)とX線準平面波トポグラフの測定を行った結果を見ていく。この配置は実際にビームラインで2結晶分光器として使用する状況とほぼ同じである。このため結晶の分光性能や分光後のビームプロファイルを予測し、結晶を選別することが出来る。

Table 1 Summary of the netplanes of the diamond, the collimator, and the analyzer, the deference of interplanar spacing between diamond and silicon, $|\delta d/d|$, and the measured energies.

Diamond	Collimator/Analyzer	$ \delta d/d $	Energy (keV)
111	Si 220	0.073	9.44
400	Si 531	0.029	19.75
220	Si 331	0.012	14.55

測定は SPring-8 の 1 km ビームライン (BL29XUL) を利用した¹³⁾。これは幾何学的に決まる 1 km 先での X 線の角度発散が0.6 μ rad 程度と極めて小さいためである。さらにコリメータには非対称因子 $b=1/20$ の非対称反射を用いて角度発散を1/20にしている。これにより試料への入射波はほぼ平面波となり、結晶の微小な歪みまで捕らえることが出来るようになる¹⁴⁾。具体的な測定条件は **Table 1** の通りである。ダイヤモンドの111反射、400反射は、それぞれ表面に(111)面、(100)面を持つ結晶について Bragg ケースの反射(反射配置)を用いて結晶の分光性能を見るために用いた。また(111)結晶と(100)結晶のどちらにも表面と直交して入っている(220)面は、Laue ケースの反射(透過配置)で利用して主に結晶の内部を観察するために用いた。なおいずれの場合も **Table 1** の $|\delta d/d|$ に示したように興味のあるダイヤモンドの反射面とコリメータとして使用するシリコンの面の格子間隔が完全には一致しないため準平行配置となっている。

Fig. 1 にロッキングカーブの測定結果の典型的な例を示す。試料は(111)劈開面を持つ比較的低品質だったもの(試料-A, $8 \times 5.5 \times 0.7 \text{ mm}^3$)と高品位だったもの(試料-B, $10 \times 5 \times 0.7 \text{ mm}^3$)、及び(100)研磨面の高品位だったもの($10 \times 10 \times 0.7 \text{ mm}^3$)である。これまでの報告^{15,16)}と異なり、どの結晶のロッキングカーブも DuMond 図形をもとに計算した理論曲線と同じ横軸で比較出来るほど結晶性が良いことが分かる。ビームサイズを実際に分光結晶として使用する条件に近い $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ に絞るとさらに理論曲線に近づくことが分かる。これはロッキングカーブが場所依存性を持つということを意味している。この問題に入る前に、**Fig. 1(a)** で試料-A は試料-B よりロッキングカーブ幅が広く裾が高いなど、結晶毎の依存性が見られることが判明したので先にこの点に触れておく。

(111)結晶での試料依存性は、2つの結晶の X 線トポグラフを見ると明らかになる。X 線トポグラフでは格子欠陥により周辺の結晶格子が歪み、それがコントラストとなって欠陥が間接的に可視化される。ロッキングカーブの裾で撮影された **Fig. 2(a)** と **(b)** を比較すると試料-A は結晶内に面状の欠陥を多く含み、一方の試料-B は両端に2, 3の面欠陥が見られる程度である。トポグラフはネガであり、黒く写っている部分は X 線の強度が強い。従ってロ

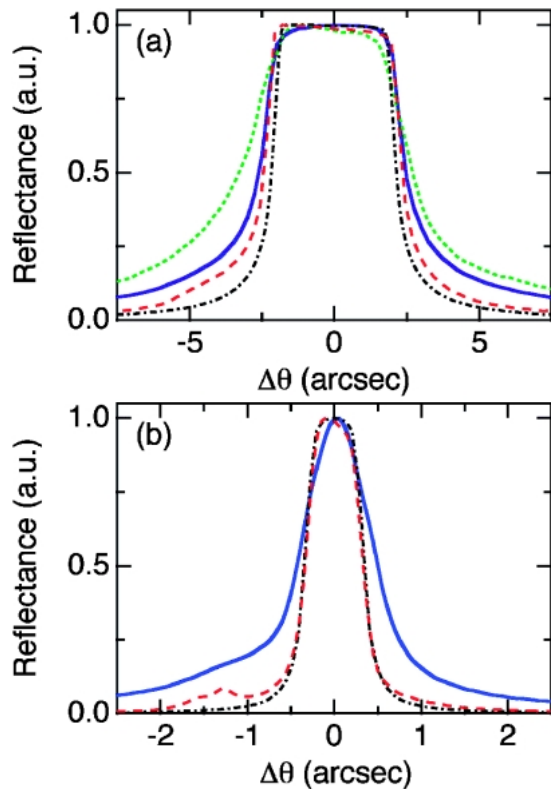


Fig. 1 (a) Rocking curves of the 111 reflection in the reflection geometry for sample-A (dotted line) and B (solid line) measured on the whole surface, and sample-B on the selected area with a beam size of $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ (dashed line). Dot-dashed line indicates the theoretical curve. (b) Rocking curves of the 400 reflection in the reflection geometry measured on the whole surface (solid line), and on the selected area with a beam size of $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ (dashed line). Dot-dashed line indicates the theoretical curve.

ッキングカーブの裾でも見られるこれらの面欠陥が2つの試料の rocking curve 幅の違いを決定していると考えられる。この面欠陥の詳細については次章で考察する。

さて rocking curve 幅の狭い高品位結晶の試料-Bにも様々な構造が見られる。まず劈開で出来た表面の傷が rocking curve の低角側の裾では黒線となって見られる (Fig. 2(b))。この表面の傷は rocking curve の中心より高角側では逆に反射率の低い白線となっている (Fig. 2(d, e))。また右端には残留歪みと思われる強い歪みが見られる (Fig. 2(c-e))。さらに rocking curve の低角側の裾では中心部下側には筋状の構造が見られるが (Fig. 2(b))、これらは孤立した欠陥ではなく歪み場が見えていると考えられる。Fig. 2(f)の rocking curve のピークで撮影された透過配置のトポグラフでは転位線(ディスロケーション)と表面の傷が動力学的効果により明瞭に識別される。これだけ見ると質の高さを実感出来ないが、以前の結晶では個々の欠陥-特に転位線-が識別出来ないほど高密度で入っていたことを付記しておく。

これらの傷や欠陥が rocking curve にどのように影響

しているかは、 rocking curve 上の各点で測定された一連のトポグラフから表面の各点における局所的な rocking curve を再構成することによって知ることが出来る¹⁷⁾。

Fig. 3 に局所的な rocking curve からその中心と幅を抽出してプロットしたものを示す。これによると例えば右端の歪みの周辺では rocking curve の中心が平均に比べて大きくずれているが (Fig. 3(a))、幅に関してはあまり変わらないことが分かる (Fig. 3(b))。分光結晶として見ると、中央部に rocking curve の中心角の揃った使いやすいような広い領域が確保出来ることが分かる。しかし気になる幅に関しては、表面の傷、転位線、中心下部の歪み場で広がっており、より良い分光結晶を目指してこれらの要因を取り除く必要がある。

これらの3つの要因の内、トポグラフで中心下部分に見られる原因のはっきりしない筋状の構造について少し見てみる。まずこの筋は成長方向に沿っているので成長縞とは考えられない。この結晶で走査型蛍光 X 線分析を行うと Fig. 4 に示したように筋状の構造の見られる付近にコバルト元素が存在することが分かる。ここには示していないが鉄元素も類似の分布している。このことからトポグラフで見られた歪み場はコバルトや鉄の不純物によって引き起こされていると推察される。不純物の計測される場所が種結晶の近くであることから、結晶成長の初期の段階で取り込まれたと考えられる。なおコバルトと鉄は結晶成長時の溶媒として使用される⁹⁾。ただし最近の結晶ではこのような筋状の歪み場や金属不純物は観測されなくなった。

次に(100)表面の結晶に関して簡単にまとめておく。

Fig. 1(b)の rocking curve は(111)結晶と同様に理論曲線と直接比較出来る程度に幅が狭い。特にビームサイズを $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ に絞り結晶の中心部に当てるとほぼ理論曲線と一致する。これは Fig. 2(j)の透過配置のトポグラフから分かるように、結晶の中心部分には数えられる程度の転位線しか見られないためである。一方で結晶の周辺部では非常に高い密度で面欠陥が入っていることが分かる。この違いは成長分域に由来すると考えられる。すなわち中心部分は種結晶の(100)表面上に成長した(100)成長分域であると考えられる。従って結晶性の良い(100)成長分域が広がるような種結晶や成長条件を選ぶ必要がある。

反射配置のトポグラフ (Fig. 2(g-i)) では転位線とそれらの露頭が見られる。表面の状態に関しては、 Fig. 2(i)のトポグラフの右下部分に研磨痕が僅かに見られる程度で劈開面に比べて綺麗な表面である。分光結晶として問題となるのは例えば低角側で上半分が反射しているなど (Fig. 2(g))、格子面の湾曲が見られる点である。この湾曲の原因は残留歪みまたは研磨歪みによると考えられる。残留歪みであればアニール処理によって除去出来る可能性があるが、成長条件から想像出来るように容易ではない。研磨歪みに関しては4章で詳しく見る。

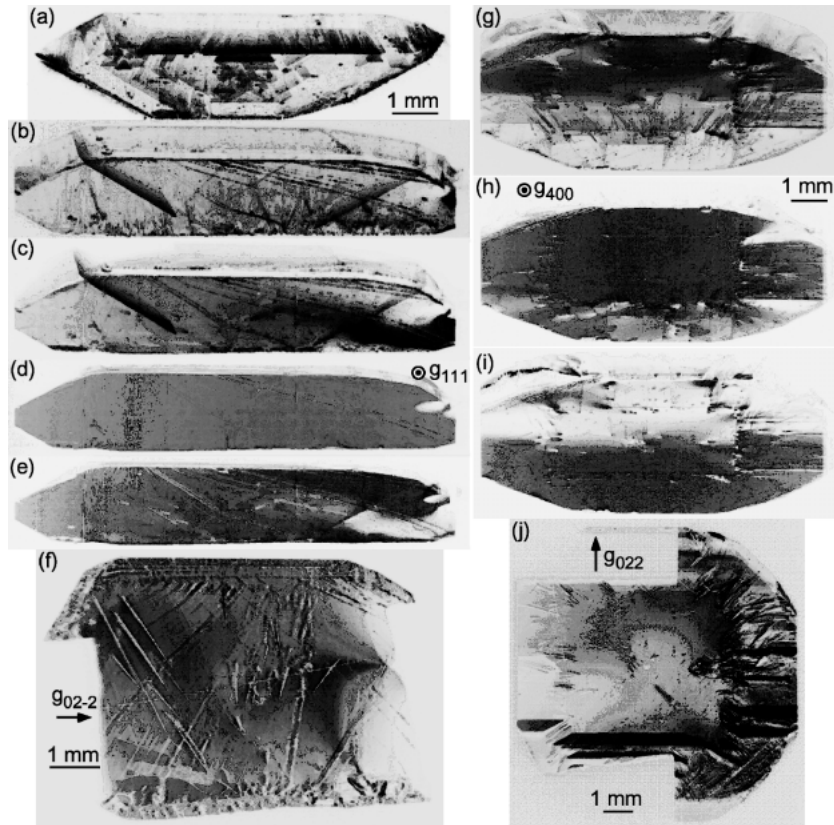


Fig. 2 The 111 reflection topographs on the tail of the low angle side of the rocking curve of (a) sample-A and (b) sample-B, and (c-e) on the shoulder of the low angle side, the center, and the shoulder of the high angle side of the rocking curve of sample-B. (f) The 022 transmission topograph of sample-B on the peak of the rocking curve. (g-i) The 400 reflection topographs of the (100) crystal on the shoulder of the low angle side, the center, and the shoulder of the high angle side of the rocking curve. (j) The 022 transmission topograph of the (100) crystal on the center of the rocking curve.

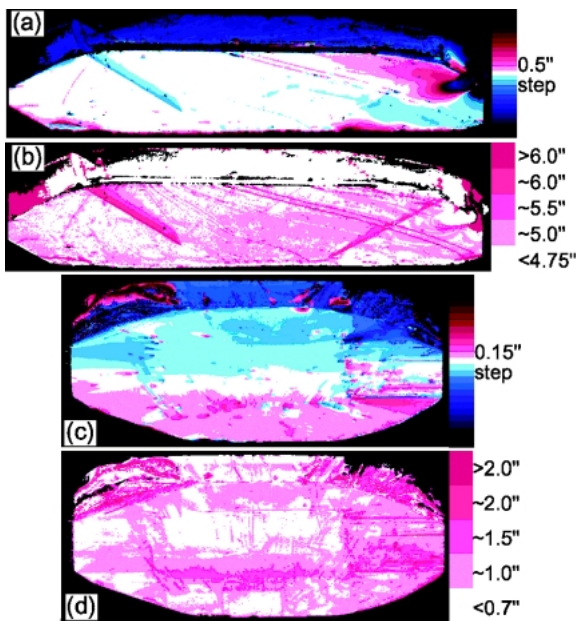


Fig. 3 Positional dependence of (a) the width and (b) the center of the local rocking curve of sample-B with the 111 reflection in the reflection geometry. (c) The width and (d) the center for the (100) crystal with the 400 reflection in the reflection geometry.

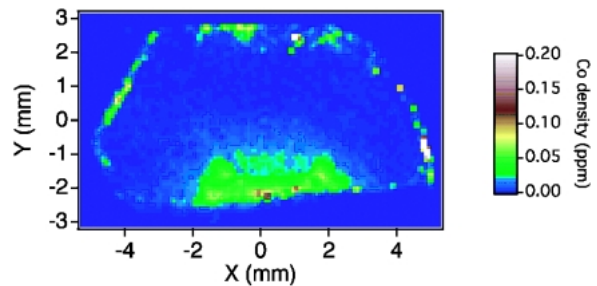


Fig. 4 Co density map of sample-B measured by x-ray fluorescence analysis.

トポグラフから解析された局所的なロッキングカーブの中心角の場所依存性は、格子面の湾曲が全体で0.3秒角程度であることを示している (Fig. 3(c))。また中心部分にロッキングカーブ幅の狭い良質な領域がある (Fig. 3(d))。蛍光 X 線分析によれば(100)結晶では特に金属不純物は観測されなかった。これは(100)結晶が種結晶と反対側の結晶成長の中・終盤の部分から切り出されるためと考えられる。このことが常に(100)結晶の方が(111)結晶よりも質が良い理由であろう。

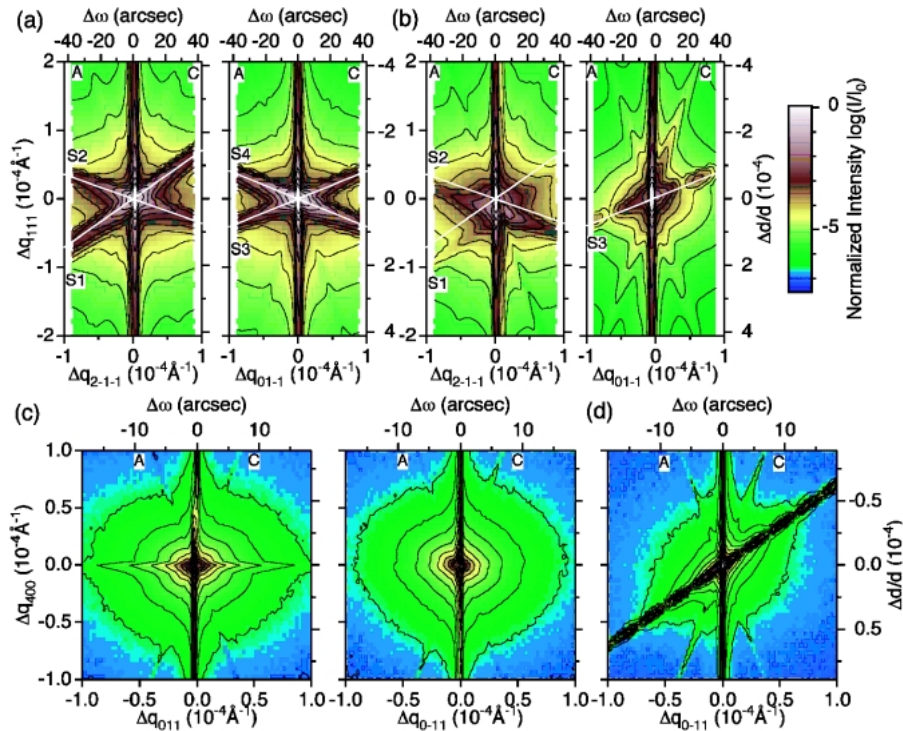


Fig. 5 Reciprocal space maps of (a) sample-A and (b) B around the 111 reciprocal space point within the $[2\bar{1}\bar{1}]-[111]$ and the $[0\bar{1}\bar{1}]-[111]$ planes. Reciprocal space maps of the (100) crystal around the 400 reciprocal space point (c) measured on the center region of the surface within the $[01\bar{1}]-[400]$ and the $[0\bar{1}\bar{1}]-[400]$ planes, and (d) measured on the peripheral region within the $[0\bar{1}\bar{1}]-[400]$ plane. C: collimator streak; A: analyzer streak.

3. 3 結晶法による評価—逆格子マップ¹²⁾—

次に3結晶法によりロッキングカーブの広がりの原因をより詳細に見てみる。この方法ではコリメータ、試料に次ぐ3個目の結晶として試料からの出射ビームの角度依存性を測るためのアナライザ結晶を使用する。これによって逆格子空間での完全な情報を知ることが可能となる。試料からの出射ビーム強度の強い場所がBragg角からはずれたところであった時、一枚のトポグラフからはそれが例えば格子定数の揺らぎによるのか格子面の傾きによるのか判別がつかない。3結晶法ではアナライザによりこの2つの可能性の区別をつけることが出来る。以下の測定では逆格子空間での分解能を上げるため、コリメータとアナライザは4回反射のチャンネルカットを用いて反射強度曲線の裾を落とし、逆格子空間での分解能を高めている¹⁸⁾。なお使用した反射面はTable 1の通りであるが、ここでは対称反射を用いている。

Fig. 5に3結晶法で測定された逆格子空間での強度分布—逆格子マップ—を示す。もし結晶が完全であれば逆格子点にだけ強度の強い部分があるはずであり、結晶性が悪ければ中心の強い部分が広がって見られる。また解析にとって本質的ではないが動力学的な効果や表面の存在により試料からの(図の縦筋)、そして装置関数としてコリメータ(図中C)とアナライザ(図中A)に起因する筋(ストリー

ク)が3本現れる。

まずFig. 5(a)の質の悪い方の(111)結晶(試料-A)の逆格子マップを見てみる。 $[2\bar{1}\bar{1}]-[111]$ 面内で測定された111逆格子点は予想通り大きい、一様に広がっているのではなく2本の強いストリーク、S1とS2、によって特徴づけられている(Fig. 5(a))。ロッキングカーブが図中のAで示したアナライザストリーク上の積分強度を測定していることを考えると、S1とS2が試料-Aのロッキングカーブの幅を決定していることが分かる。同じ結晶を(111)面内で90度回転させて測定した $[0\bar{1}\bar{1}]-[111]$ 面内の逆格子マップでも2本の強いストリーク、S3とS4、が見られる。しかし先のものとの傾きが異なることが分かる。幾何学的な解析をすると、これらのストリークは $\langle 111 \rangle$ 方向の測定面内への投影であることが分かる。S1-4はそれぞれ測定面内で $[100]$ 、 $[\bar{1}11]$ 、 $[14\bar{2}]$ 、 $[1\bar{2}4]$ 方向を向いている。これらの内S1、S3、S4はそれぞれ $[1\bar{1}\bar{1}]$ と $[11\bar{1}]$ 、 $[11\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ の測定面内への投影となっている。

次にFig. 5(b)の質の良い方の試料-Bを見てみると試料-Aに比べてストリークは弱いことが分かる。 $[0\bar{1}\bar{1}]-[111]$ 面内(Fig. 5(b)右)ではS4が見られず、S3には干渉効果と思われる山が中心を挟んで両側に見られる。残念ながら測定範囲が不十分でこの図だけから干渉効果と断定することは出来ない。しかしこのような構造は度々観測されており、その一例として両側に4次までの極大と極小が見ら

れた(100)結晶の逆格子マップを Fig. 5(d)に示す。

さて逆空間で $\langle 111 \rangle$ 方向にストリークが見られるということは、実空間で $\{111\}$ 面が関わっていることを意味する¹⁹⁾。干渉が起こっていることから2枚の面が関与しており、その間隔は逆空間での間隔の逆数で Fig. 5(b)右では $[01\bar{1}]$ 方向に $1.2 \mu\text{m}$ であることが分かる。このようなストリークを作る原因としては表面によるCTR散乱か結晶内の面欠陥が考えられるが、干渉効果とその間隔から面欠陥が原因であることが結論づけられる。さらにダイヤモンドで $\{111\}$ 面の面欠陥となるとこれは積層欠陥(スタッキングフォルト)と考えて良い。従って試料-AとBの差はトポグラフから推察されるように面欠陥の密度の差であり、それが $\{111\}$ 積層欠陥であるということが分かる。

(100)研磨面を持つ結晶の逆格子マップを見てみる(Fig. 5(c))。トポグラフで見て格子欠陥の少ない中心部分で測定された逆格子マップは(111)結晶で見られたような斜めのストリークは無く、代わりに $[011]$ 方向に水平のストリークが見られる(Fig. 5(c)左)。このストリークはトポグラフで見られた格子面の曲がりに対応している。このストリークが $[400]-[0\bar{1}1]$ 面内(Fig. 5(c)右)で見られないことから、格子面は $[011]$ 方向で湾曲していることが分かる。Fig. 5(d)にトポグラフで見て面欠陥の多い周辺部で測定された逆格子マップを示す。ここでは先にふれたように $[1\bar{1}1]$ 方向に干渉効果を伴ったストリークが見られ、面欠陥が積層欠陥であることが示唆される。

4. 表面処理

実際にダイヤモンドを分光結晶として用いる場合、反射幅の広く使いやすい(111)面が選ばれる。この時格子欠陥の多寡と並んで実用上問題となるのは表面の傷である。分光結晶として使用する場合、結晶はBraggケース(反射配置)でBragg角に合わせて使う。これはトポグラフで言うと Fig. 2(d)のような状態である。この条件では主なコントラストは表面に起因する。従って2結晶分光器で劈開面を持つ結晶を2枚使用すると、出射ビーム内に強度ムラできて多くの測定にとって有害となる。そこで表面を研磨し平坦にする必要が生じる。

まずこれまで見てきた結晶について表面を調べてみる。Fig. 6に可視光の白色干渉計(Zygo New View, Zygo)で測定された表面の形状を示す。Fig. 6(a)で分かるように(111)面は劈開によって生じた階段状の構造が全面にわたって見られる。拡大してみると、各段の中にさらに階段状の構造が見られる(Fig. 6(b))。これらの階段状の構造はトポグラフで見られた線と一致する。一方で(100)研磨面を見てみると、表面形状は全体的に丸まっているが非常に滑らかである(Fig. 6(c))。ただし拡大してみると波板状の構造が見られる(Fig. 6(d))。この構造は周期が約 $1 \mu\text{m}$ 程度で、高さが数 10 nm である。これは Fig. 2(i)のトポグ

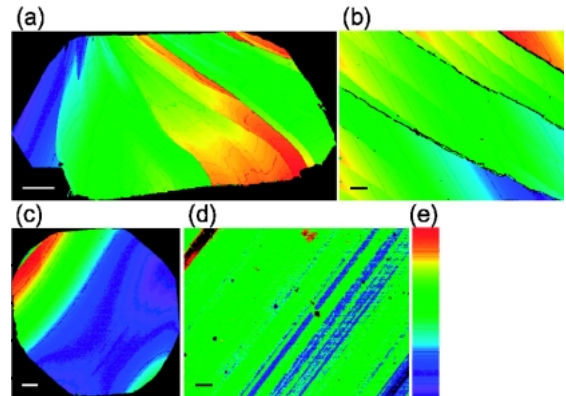


Fig. 6 Surface profiles: (a) the whole surface and (b) the magnified center area of sample-B. (c) The whole surface and (d) the magnified center area of the (100) crystal. (e) Full range of color scale is $12.2 \mu\text{m}$ for (a), $1.09 \mu\text{m}$ for (b), $1.09 \mu\text{m}$ for (c), and $0.36 \mu\text{m}$ for (d). Horizontal bars correspond to 1 mm for (a, c), and $10 \mu\text{m}$ for (b, d).

ラフの右下に見られた筋と同様のものである。なお筋はほぼ $[010]$ 方向を向いており、ダイヤモンドの研磨面に特徴的な構造である²⁰⁾。

(111)面も(100)面のように研磨すれば良いわけであるが、(111)面は劈開面であるため容易ではない。そこで実際にはある程度オフセット角をつけて磨く。オフセットのつけ方により反射は非対称(散乱面内にオフセット)か傾斜配置(散乱面に垂直にオフセット)になる。我々は研磨による結晶厚の減少を最小にするため結晶の短い方の軸に沿ってオフセットをつけている。そしてビームの受け入れ面積を大きくするために散乱面は結晶の長軸方向に沿うようにする。このため分光結晶として使用する場合は傾斜配置となる。いずれにしてもオフセット角を小さくした方が利用しやすいが、小さくすればするほど研磨は困難になり時間が掛かってしまう。ちなみに以下に見る結晶では研磨には片面につき一ヶ月程かかっている。

では極めて格子欠陥の少ない(111)結晶($9 \times 5 \times 0.6 \text{ mm}^3$)を研磨した結果を見てみる。表面の形状は Fig. 7に示した通りである。表裏両面とも短軸方向にオフセット角 1.4° で研磨してあり、劈開面に比べて非常に滑らかである。ただし表側の面の下部に研磨痕が見られる。この部分を拡大してみると幅 $20 \mu\text{m}$ 程度、高さ 20 nm 程度の筋が残っているのが見られた(Fig. 7(b))。逆側の裏面は、表よりかなり平坦であるが、やはり数 nm の高さの筋が見られた(Fig. 7(d))。なおこれ以外にも研磨した(111)面の観察を行ったが、結晶によっては全く筋の見られないものもあった。つまり現状では研磨の仕上がりは完全に制御されているわけではない。幸い結晶成長と異なり研磨は何度でもやり直しが出来るので問題の解決は比較的速いと期待している。

この結晶について2結晶法による評価を行った結果が

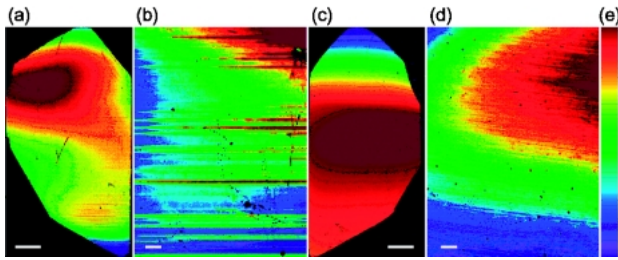


Fig. 7 Surface profiles: (a) the whole surface and (b) the magnified lower area of the front surface. (c) The whole surface and (d) the magnified center area of the back surface. (e) Full range of color scale is $0.72 \mu\text{m}$ for (a), $0.32 \mu\text{m}$ for (b), $2.5 \mu\text{m}$ for (c), and $0.28 \mu\text{m}$ for (d). Horizontal bars correspond to 1 mm for (a, c), and 0.1 mm for (b, d).

Fig. 8 である。ビームサイズを絞って実際の利用に近い条件で測定したロッキングカーブ (**Fig. 8(a)**) は、劈開面 (**Fig. 1(a)**) に比べて裾が綺麗に落ちてほぼ理論通りであった。これは第一に **Fig. 8(b)** の透過配置でのトポグラフを見てみると分かるように、転位線が数本見られる程度と格子欠陥が少ない極めて良質の結晶であることが寄与している。もちろん表面仕上げの違いも影響することが **Fig. 8(c)** と **(d)** のトポグラフを比較すると分かる。表面に多くの筋が見られた表側ではロッキングカーブの中心で撮影されたトポグラフの下部に水平に筋状の反射率の低い部分が見られる。より滑らかな裏側の面では全面に渡って一様に反射している。いずれの面も研磨がきれいに出来ている部分は強度が一様で劈開面に比べて格段に優れている。

表側と裏側の研磨状態の違いは一連のトポグラフから再構成されたロッキングカーブ幅の分布を見るとより明確になる。裏側の面では全面に渡って非常に狭いロッキングカーブ幅が観測されている (**Fig. 8(f)**)。一方の表側の面では幅の広い領域が周辺部にあり、また研磨痕の見られた領域ではロッキングカーブ幅はかなり広がっている (**Fig. 8(e)**)。

研磨痕が見られる理由を考察してみる。表面形状測定から筋状の構造が幅 $20 \mu\text{m}$ 、高さが 20 nm であると分かっているため、筋の斜面による非対称反射による効果とは考えられない。つまりロッキングカーブ幅を広くしているのは研磨により導入された表面の歪みであると結論出来る。これに関連してロッキングカーブの中心の分布を見ると表側と裏側で中心角のずれが反転しており結晶が 1 秒角程度の湾曲をしていることが分かる (**Fig. 8(g, h)**)。また重要なことは研磨前には湾曲が見られなかったことである。反射方向を考えると研磨痕の見られる側が凹面になっていることが分かり、一見綺麗に見えた裏面に歪みが多く入っていることになる。なぜなら歪みにより表面近くの格子定数が伸び、歪みのより多い面が凸面になるためである。ダイヤモンドの研磨は結晶が赤熱するような状態で行うため熱歪みが残ってしまうのではないかと考えている。

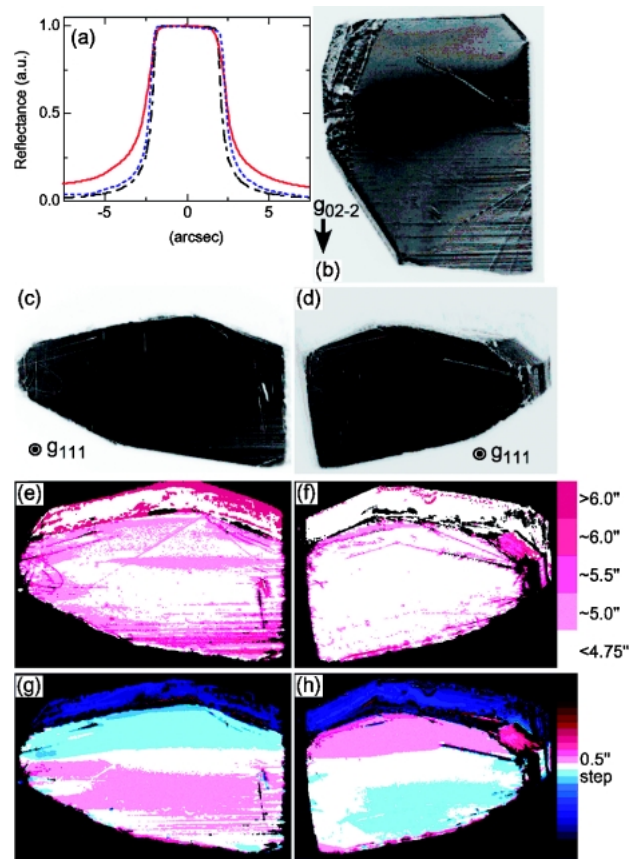


Fig. 8 (a) Rocking curves of the 111 reflection in the reflection geometry for the polished front surface measured on the whole surface (solid line) and on the selected area with a beam size of $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$ (dotted line). Dot-dashed line indicates the theoretical curve. (b) The $02\bar{2}$ transmission topograph. The 111 reflection topographs on the center of the rocking curve in the reflection geometry measured on (c) the front and (d) the back surfaces. The maps of (e, f) the width and (g, h) the center of the local rocking curve of the 111 reflection in the reflection geometry measured on the front and the back surfaces, respectively.

実は研磨しても格子面の湾曲が見られない結晶もあった。しかしこれは両面の歪みが釣り合っている可能性や程度の差で測定にかからないだけの可能性が考えられる。大きな湾曲がなくても歪みがあればそれだけロッキングカーブ幅は広がる。従って最終的には何らかの化学的なエッチングを行い表面の歪み層を取り除いて、比較検討する必要があると考えている。ただしダイヤモンドのエッチングは $800 \sim 1100 \text{ K}$ に加熱した硝酸カリウムなどの強力な酸化剤の熔融塩中で行われるが、欠陥部位にエッチピットが生成されるという問題点もある²¹⁾。また 700°C に加熱した熔融塩 ($\text{KOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$) による化学エッチングでは表面に三角錐状の大きな穴が出来たという報告もある²²⁾。

5. まとめと展望

高熱負荷分光結晶として長年期待されながら大きさや質の問題でなかなか日の目を見ることの無かったダイヤモンドであるが、大型良質の結晶を得ていよいよ実用段階に入ってきたと思われる。現在では第2章のトポグラフやロッキングカーブで見たように結晶を選別すればほぼ完全なものが手に入る。また第4章で見たように表面研磨により強度ムラのない様なビームを得ることも出来る。質の良い結晶を丁寧に研磨すれば、分光後のビームの質に関してはほとんどの用途に於いて全く問題ないと考えられる。ここで“ほとんど”と断ったのは、X線の空間的な可干渉性（空間コヒーレンス）を利用する場合まだ完全結晶の得られるシリコンに見劣りがするからである。この点では将来のX線自由電子レーザーの供給するであろう完全な空間干渉性を持つビームに対してもダイヤモンドの結晶性は足りない。しかしX線自由電子レーザーの出現まではまだ5年以上の時間があり、更なる開発研究によりダイヤモンドの結晶性と表面の質の向上を図れると期待している。

次に現在の放射光施設での利用の可能性について考えてみる。実はダイヤモンドの質がどれだけ向上してもシリコンに敵わない点があり、これがダイヤモンドの利用の最後の障害と思われる。それはダイヤモンドが炭素から出来ているということである。これは一長一短で熱的特性では長所となるが、一方でシリコンに比べて電子密度が低くなりBragg反射の幅が狭くなるという短所を生む。一般にロッキングカーブの幅が狭くなると2つの要因で分光後の強度が小さくなる。まず反射の角度幅が狭くなり、光源の全角度発散を受け入れられなくなる点。そして分光器としてのエネルギー分解能が上がるため、結果として強度が減る点である。

この内角度発散は光源とのマッチングで決まる要因であるので注意が必要である。光源の角度発散は電子ビームの質を上げ（エミッタンスを下げ）たり、アンジュレータを長くすることで小さくできるので、ダイヤモンドに合った光源を選べば角度発散による影響は小さく、場合によっては取り除くことができる。一例としてFig. 9にSPring-8の1.5 m, 5 m, 27 m長のアンジュレータ放射の角度発散を示す。これを見るとシリコンは5 m以上のアンジュレータであれば30 keV以下で角度発散の取りこぼしがないが、ダイヤモンドでは5 mだと18 keV以上でロスが出始める。光源が非常に高輝度の27 mのアンジュレータであれば30 keV以下で全て受け入れられる。電子ビームの質に関してはSPring-8の場合垂直方向の角度発散は既に光の波長とアンジュレータ長で決まる回折限界に達しているため、これ以上質を改善しても小さくすることは出来ない。

以上の要因を考慮して数値計算を行うと、SPring-8の標準型アンジュレータ（5 m）のビームラインではシリコ

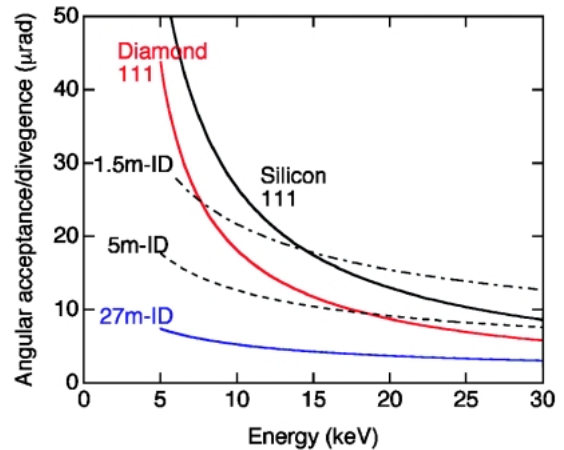


Fig. 9 The energy dependence of the calculated angular divergence (FWHM) of various undulators at SPring-8, and the calculated angular acceptance (FWHM) of the 111 reflection of silicon and diamond.

ンからダイヤモンドにするとエネルギー分解能が約2倍になって強度は約半分になる（18 keV以下では単位エネルギー当たりの強度は同じ）。これをどう考えるかは利用者次第である。ただしSPring-8の場合トップアップ運転により利用出来る積分強度が数割増しになり、低エミッタンス運転により輝度が3倍近く向上したことを考えると、ダイヤモンド結晶に変更しても強度は数年前よりかなり強くなっている。従って用途を選べば十分実用になると考えられる。もちろん施設者側から見るとダイヤモンドの価格、取り扱いやすさ、寿命の長さといった利点が非常に魅力のあるものであることは言うまでもない。

謝辞

本研究をまとめるにあたって有益な指摘を頂いた高輝度光科学研究センターの後藤俊治博士および日本原子力開発機構の高橋正光博士に感謝します。また住友電気工業株式会社の角谷均博士にはダイヤモンド結晶の準備でお世話になり、またデータの解釈で有意義な議論をして頂いたことを感謝します。

参考文献

- 1) 山岡人志：放射光 **9**, 131 (1996).
- 2) H. Yamazaki, H. Kimura, I. Kagaya, C. Yamashita and T. Ishikawa: Proc. SPIE **3773**, 21 (1999).
- 3) K. Tamasaku, M. Yabashi, D. Miwa, T. Mochizuki and T. Ishikawa: Proc. SPIE **4782**, 132 (2003).
- 4) T. Mochizuki, Y. Kohmura, A. Awaji, Y. Suzuki, A. Baron, K. Tamasaku, M. Yabashi, H. Yamazaki and T. Ishikawa: Nucl. Instr. and Meth. A **467-468**, 647 (2001).
- 5) L. Zhang, A. K. Freund, T. Tschentscher and H. Schulte-Schrepping: AIP Conf. Proc. **705**, 639 (2004).
- 6) A. Freund: Opt. Eng. **34**, 432 (1995).
- 7) 北村英男, 新竹 積, 石川哲也：放射光 **16**, 65 (2003).

- 8) "Linac Coherent Light Source (LCLS) Conceptual Design Report", SLAC-R-593, SLAC, Stanford (2002).
- 9) H. Sumiya, N. Toda, Y. Nishibayashi and S. Satoh: J. Cryst. Growth **178**, 485 (1997).
- 10) 角谷 均, 戸田直大, 佐藤周一: SEI テクニカルレビュー **166**, 7 (2005).
- 11) K. Tamasaku, T. Ueda, D. Miwa and T. Ishikawa: J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, A61 (2005).
- 12) D. Bowen and B. Tanner: "High-Resolution X-ray Diffractometry and Topography" (Taylor and Francis, 1998).
- 13) K. Tamasaku, Y. Tanaka, M. Yabashi, H. Yamazaki, N. Kawamura, M. Suzuki and T. Ishikawa: Nucl. Instr. and Meth. A **467-468**, 686 (2001).
- 14) T. Ishikawa: J. Cryst. Growth **103**, 131 (1990).
- 15) G. Kowalski, M. Moore, G. Gledhill and Z. Maricic: J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, 793 (1996).
- 16) J. Hozowska, A. Freund, E. Boller, J. Sellschop, G. Level, J. Hartwig, R. Burns, M. Rebak and J. Baruchel: J. Phys. D: Appl. Phys. **34**, A47 (2001).
- 17) D. Lubbert, T. Baumbach, J. Hartwig, E. Boller and E. Perrot: Nucl. Instrum. Methods B **160**, 521 (2000).
- 18) A. Iida and K. Kohra: Phys. Status Solidi a **51**, 533 (1979).
- 19) S. Andrews and R. Cowley: J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 6427 (1985).
- 20) Y. Yarnitsky, J. Sellschop, M. Rebak and S. Bartolucci Luyckx: Mater. Sci. Eng. **A105/106**, 565 (1988).
- 21) J. Field ed.: "The Properties of Diamond" (Academic Press, 1979), 252.
- 22) A. Macrander: Private communications.

● 著者紹介 ●



玉作賢治

理化学研究所播磨研究所放射光科学総合
研究センター 前任研究員

E-mail: tamasaku@spring8.or.jp

専門: X線光学

【略歴】

1996年東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻博士課程修了。博士(工学)。
1996年4月より現職。



石川哲也

理化学研究所播磨研究所放射光科学総合
研究センター 副センター長

E-mail: ishikawa@spring8.or.jp

専門: X線光学

【略歴】

1982年東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻博士課程修了。工学博士。高エネルギー物理学研究所放射光実験施設助手, 東京大学工学部助教授, 理化学研究所マイクロ波物理研究室主任研究員を経て, X線干渉光学研究室主任研究員。加速器工学, X線光学等の研究に従事。2005年10月より現職。

Present status of synthetic 111 diamonds as next generation high-heat-load monochromator crystals

Kenji TAMASAKU

RIKEN Harima Institute/SPring-8,
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

Tetsuya ISHIKAWA

RIKEN Harima Institute/SPring-8,
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

Abstract Synthetic 111 diamonds were characterized using rocking curve measurements, x-ray topography, reciprocal space mapping, surface profile measurements, and x-ray fluorescence analysis. The diamonds had higher crystalline quality than previous reports, and sufficient perfection for monochromators. Sample dependence of quality was observed for (111) crystals, which was attributed to the density of stacking faults. It was found that surface polish of the (111) crystals was necessary for uniform beam, and induced strain. (100) crystals had higher crystalline quality and better surfaces.