

# 真空 X 線二結晶スペクトロメータの製作と 回折過程における励起電子の測定

Design of an X-ray Double-crystal Spectrometer Installed in Vacuum and the  
Measurement of Excited Electrons under the X-ray Diffraction Process

菊田惺志\*・高橋敏男\*・辻 泰\*・福留理一\*\*

Seishi KIKUTA, Toshio TAKAHASHI, Yutaka TUZI and Riichi FUKUDOME

## 1. はじめに

X線や粒子線の完全に近い単結晶における回折現象は動力学的回折理論によって説明されるが、それによると回折過程で結晶中に生ずる波動場は入射線の入射角に対して急激に変化し、それに応じて入射線によって励起されて結晶から放出される放射線にも同様な変化があることが知られている。

たとえば、Knowles<sup>1)</sup> は中性子線を方解石の単結晶に入射させたとき、 $(n, \gamma)$  反応により結晶から放出される  $\gamma$  線の強度が、ブラッグ角の近傍で急激に変化することを観測している。また、Batterman<sup>2,3)</sup> は  $\text{MoK}\alpha$  X線を Ge 単結晶に入射させたときに放出される  $\text{GeK}\alpha$  蛍光 X線の強度変化を調べている。

本研究では、Si 単結晶に  $\text{CuK}\alpha$  X線を入射させたときに結晶から放出される光電子とオージェ電子のスペクトル分布を求め、それらの電子の収量がブラッグ角の近傍で入射角に対してどのように変化するかを調べ、動力学的回折理論による計算と比較した。

この実験のために、真空二結晶スペクトロメータを設計、製作した。第一結晶がモノクロメータで、第二結晶が試料である。X線の回折強度曲線の幅は数秒程度であるので、試料結晶の回転軸は 0.01 秒 ( $5 \times 10^{-8}$  ラジアン) 程度の精度が必要である。高真空中においてこのような高精度の回転機構をもつスペクトロメータはほとんど例がないが、この装置では円筒のトーションを利用して極微小回転を実現させた。

## 2. 真空 X 線二結晶スペクトロメータ

### 2.1 ゴニオメータ

二結晶スペクトロメータの平面図を図 1 に示す。スペクトロメータは 450 mm $\phi$   $\times$  500 mm の大きさの円筒形の真空槽中にセットされている。スペクトロメータが設置されている定盤は、3本の脚によって真空槽の底板から浮かせてあり、真空にしたときの真空槽の歪みによる影響を避けている。装置の材質は、ばねなどの一部を除いてすべてステンレス鋼 (SUS 27) 製である。

\* 東京大学生産技術研究所 第 1 部

\*\* 日本真空技術株式会社

X線は図 1 の A より厚さ 100  $\mu\text{m}$  の Be の窓を通過して第一結晶回転台 I の回転軸上に向かう。第一結晶回転台は、入射 X 線方向のレール B に沿って平行移動できる。これを適当な位置に置くことにより、第一結晶で回折された X 線を第二結晶回転台 II の回転軸上を通過させることができる。第一結晶回転台は三つの円筒のすり合わせを利用した二重の回転機構をもっており、360°の範囲のあらゆる回転と約 10°の範囲の微小回転ができる。後者は、丸棒 C をマイクロメータヘッドで押すことにより真空槽の外から操作できる。マイクロメータの 10  $\mu\text{m}$  が約 20 分の回転角に対応している。微小回転のクランプの操作は、真空槽の外側から丸棒 D を回転させ、割りのはいった円筒をしめつけることにより行う。真空槽の外側とのカップリングの部分はすべて、各々の操作を行った後は遊ばせておくことができるようにしてあり、大気側からの影響を避けている。また、ゴニオメータヘッドには平行移動とあおりの機構があり、結晶表面を回転軸と一致させることができる。

第二結晶回転台 II の断面図を図 2 に示す。中心軸のまわりに三重の回転機構をもち、そのうちの二つは第一結晶回転台のものと同じで、それぞれ二つの円筒のすり合わせ a と b を利用している。もう一つは極微小回転をおこなわせるもので、図 3 に示すような円筒 (図 2 の M) のトーションを利用している。この円筒の上下を固定して、中央から出ているレバー E を押すことによりトーションを生じさせる。このレバーの付け根とゴニオメータヘッドは、円筒上端の固定板 F をう回してつながっている。従って、はじめ二つの回転機構 a, b, で結晶をほぼブラッグ角にあわせてクランプした後、円筒よりでてくるレバー E を押すことにより結晶を極微小回転させることができる。

図 3 に示すように、円筒に軸方向のスリットを 2 本対称な位置にいれて、円筒の上下を固定し、その中央をねじったとき、円筒の中央における回転角は、

$$\phi = \frac{24}{(D+d)(D-d)^3} \cdot \frac{LT}{\pi G}$$

で与えられる。ここで、 $L$  は円筒の長さ、 $D$  と  $d$  は円筒の外径と内径、 $T$  はトルク、 $G$  は材質の剛性率である。

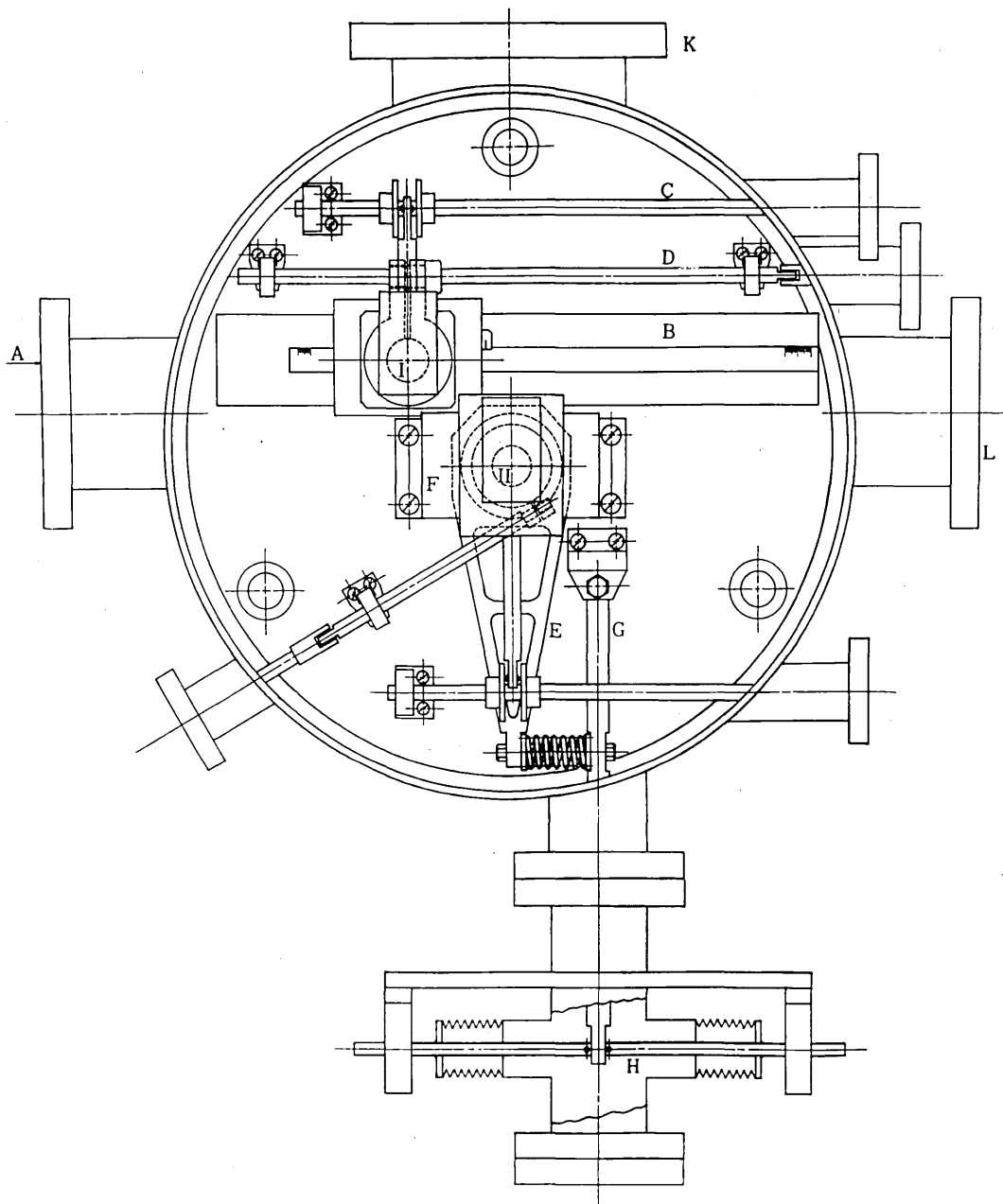


図 1 二結晶スペクトロメータの平面図

試作した円筒はステンレス鋼製で、 $L=100$  mm、 $D=25$  mm、 $d=21$  mm、 $G=7.5 \times 10^3$  kg/mm<sup>2</sup> である。レバーの円筒から 200 mm のところを 0.5 kg の力で押すと  $T=100$  kg/mm で、 $\phi=11.4$  分となる。スリットのいれ方は、円筒の上半分と下半分で 90° 回転した位置にある。なお、スリットのない円筒の場合には、回転角は

$$\phi' = \frac{8}{D^4 - d^4} \cdot \frac{LT}{\pi G}$$

与えられるが、上と同じ条件のとき、 $\phi'=3.4$  秒となりスリットをいれた場合の約 1/200 になる。この実験では数分の回転角を必要とするので、この値は小さすぎる。

図 1 に示すレバー E を押すには、このレバーとばねを介して接触しているレバー G を真空槽の外側からマイクロメータヘッドで丸棒 H を押すことにより行う。また、マイクロメータヘッドは、200 パルスで 1 回転するパルスモータの回転をギヤ比 1/50 のウォームギヤで減速し

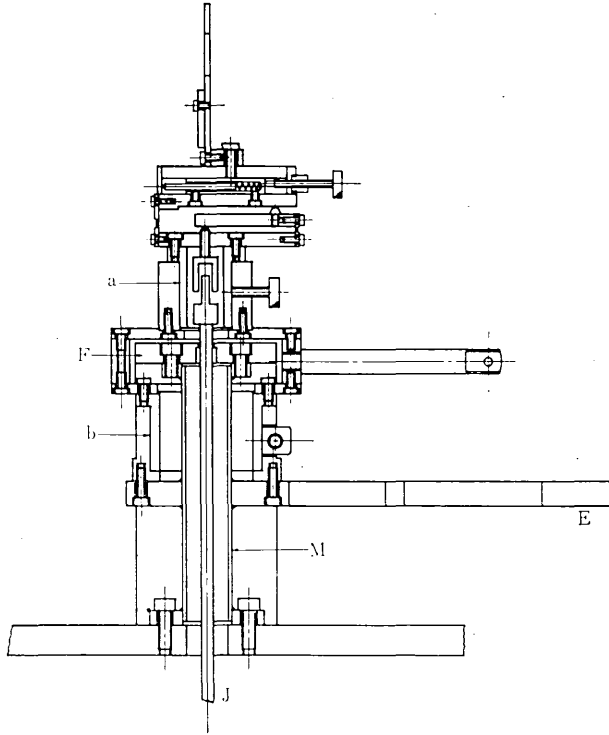


図 2 第二結晶回転台の断面図 (符号は図 1 と共通)

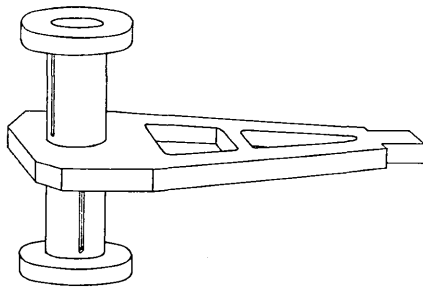


図 3 第二結晶の極微小回転機構

て回転させる。このときのマイクロメータの読みと、第二結晶の回転角との関係を図 4 に示す。縦軸は、0.2 秒目盛のオートコリメータで 7 回測定して最大値と最小値の二つを除いた 5 回の測定値を平均したものである。非常に直線性のよい結果が得られた。このばねとギヤの組合せでは、パルスモータに 4,500 パルス送るとマイクロメータヘッドが 225  $\mu\text{m}$  進み、結晶が 1 秒回転する。また、第一結晶回転台と同じく、平行移動とあおりの機構をもっている。あおりは図 2 の丸棒 J を真空槽の外側から回転させることにより行う。これを 1 回転させたときのおりは約 1 分に相当する。

2.2 真空系と X 線源

真空槽はステンレス鋼 (SUS 27) 製であり、ビードブラスティングによる表面処理を施してある。450 mm $\phi$  の

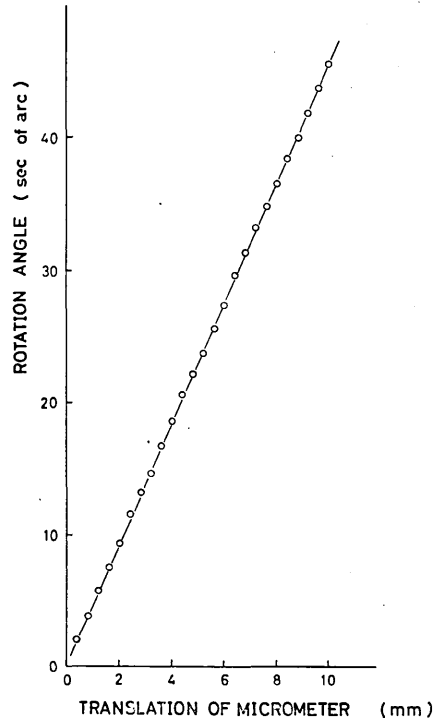


図 4 第二結晶の回転角の較正曲線

メインフランジは、ひんぱんに開閉するためバイトンガasketを使用している。その他はすべてメタルガasketフランジで、電流導入用のフランジにはアルミニウム foil (アルフォイルフランジ)、機械的操作導入用のフランジには軸合わせの比較的容易な銅ガasket (コンフラットフランジ) を使用している。排気は真空槽の側面 (図 1 の K) より 150 mm $\phi$  の配管を通じて行なっている。まず、ロータリポンプとソープションポンプであらびきし、次に公称排気速度 160 l/s のスパッタイオンポンプで排気すると、ベークンなしで  $2 \times 10^{-7}$  Torr の真空度で平衡状態になる。この状態でチタンゲッターポンプを液体窒素温度で働かせると  $2 \times 10^{-8}$  Torr で平衡になる。チタンゲッターポンプの有効表面積は約 1,400  $\text{cm}^2$  であり、液体窒素温度の Ti 膜への窒素の付着確率を 0.2<sup>4)</sup> とすると、窒素に対する理想排気速度は 7,500 l/sec となる。チタンゲッターポンプと真空槽間の配管 (150 mm $\phi$   $\times$  450 mm) のコンダクタンスを考慮すると、有効排気速度は 810 l/sec である。

また、X線源には回転ターゲット式の高出力 X線発生装置 (管電圧 60 kV, 管電流 200 mA, 安定度  $\pm 0.1\%$ ) を使用し、CuK $\alpha$  線を用いた。

2.3 測定器

第二結晶で回折された X線は、二結晶法の (+, -) 平行配置の場合、図 1 の L にある Be の窓を通して大気

中に出る。それを NaI シンチレーションカウンタで測定する。

一方、第二結晶より放出される電子をエネルギー分析して測定するために、同軸同筒 127° 静電偏向型のエネルギー分析器<sup>5)</sup>を試作した。この型のエネルギー分析器は、開き角 127°17' の二つの円筒と、入口及び出口のスリットから構成される。内側の円筒の外径を  $2a$ 、外側の円筒の内径を  $2b$ 、入口と出口のスリット幅をそれぞれ  $W_1, W_2$  とし、中心半径  $(a+b)/2$  を  $R_0$  とおくと、底辺分解能は

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{W_1 + W_2}{R_0} + \frac{4}{3}\alpha^2 + \beta^2$$

で与えられる<sup>6)</sup>。ここで、 $\alpha$  と  $\beta$  は入射電子がスリットに垂直に入射しないときのずれの角度で、それぞれ、円筒の中心軸に垂直な平面内でのずれ、その面に垂直な平面内でのずれを表わす。 $\alpha$  と  $\beta$  が無視できるときの半値幅分解能は

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{2} \cdot \frac{W_1 + W_2}{R_0}$$

となる。

試作したエネルギー分析器は、 $a=30$  mm、 $b=38$  mm であり、円筒の軸方向の長さは 30 mm にしたので、上式による理論的な半値幅分解能は 1.47% である。測定値は、1.5~1.8% であった。入射電子のエネルギーが大きいほど理論値とよく一致する傾向がみられた。材質は、二つの円筒がアルミニウムで、その他はステンレス鋼 (SUS 27) である。

この実験では、スリットを接地し、二つの円筒には符号が反対で絶対値の等しい電圧を加えた。この場合、円筒に加える電圧と、そのとき通過できる電子の運動エネルギー (eV 単位) との比は一定で、 $\ln(b/a)$  で与えられる。従って、円筒に加える電圧を走査することによりエネルギースペクトルをとることができる。この実験で測定される電子電流は  $10^{-19}$  A 程度なので、出口のスリットの直後に連続型二次電子増倍管(チャンネルトロン)を置き、スリットを通過してくる電子を増倍してパルス計測した。

### 3. 実験結果と考察

用いた結晶は、第一、第二結晶とも無転位、高純度の Si 単結晶で、表面が (110) 面に平行な平板状をなしている。各々の結晶は、1,000 メッシュのカーボラダムで研磨した後、硝酸 10、弗化水素酸 1 の割合の混合溶液で 30 分間エッチングして表面の歪み層をとり除いた。第一結晶と第二結晶は、両方とも (220) の対称反射を用い、非分散型の (+, -) 平行配置にした。

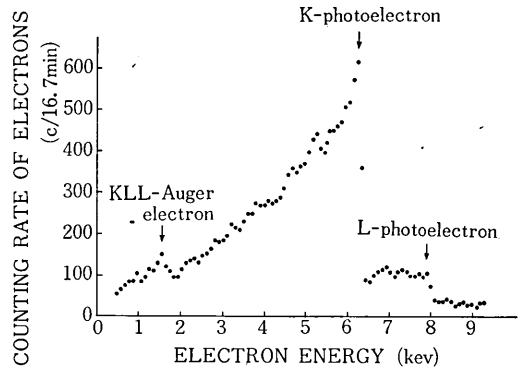


図 5 CuK $\alpha$  X線励起により Si 単結晶から放出される電子のエネルギースペクトル

#### a) 放出電子のエネルギースペクトル

第二結晶をブラッグ角からはずれたところに固定して、そこから放出される電子のエネルギースペクトルをとると図 5 のような結果を得た。測定は二つの円筒に加える電圧を 20 V きざみで変えておこなった。横軸は入射電子の運動エネルギー値に換算してある。エネルギー分析器は、第二結晶表面に垂直な方向に入口のスリットがくるようにし、60 mm はなれたところに置いた。

X線の吸収のほとんどは光電効果によるものである。結晶外に放出される光電子の運動エネルギーは、入射 X線のエネルギーを  $h\nu$ 、試料の内殻電子の結合エネルギーを  $E_s$ 、仕事関数を  $\phi_s$  とすると、

$$E = h\nu - E_s - \phi_s$$

で与えられる。すなわち、入射 X線とその物質で決定される一定のエネルギー値をもって放出される。この実験では、入射 X線が CuK $\alpha$  であるから  $h\nu=8.05$  keV であり、Si の K殻電子の結合エネルギーは 1.84 keV である。これらの差に比べて  $\phi_s$  は小さいのでいまの場合無視できる。従って、K殻から励起されて放出される電子 (K-光電子) の運動エネルギーは 6.21 keV であって、図 5 に示した中央の矢印は、K-光電子に対応している。同様に、右側の矢印は L-光電子、左側の矢印は KLL-オージェ電子に対応している。これらの電子は結晶表面に達するまでに非弾性散乱をうけるので、図 5 に見られるように各ピークの低エネルギー側がなだらかな尾をひいている。

#### b) 光電子と回折 X線の強度変化

a) と同じ配置で、第二結晶をブラッグ角の近傍で回転させ、K-光電子の収量と第二結晶からの回折 X線の強度を同時に測定した。その結果を図 6 に示す。図に見られるように、回折 X線の強度曲線のプロファイルは、ブラッグ角を中心に左右対称な形をしている。(+, -) の平行配置で対称反射を用いているので、イントリンシッ

## 研究速報

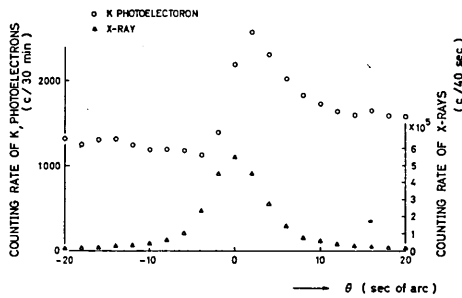


図 6 Si K-光電子の収量と回折 X 線の強度の角度変化  
 回折強度曲線のプロファイルは非対称な形をしているにもかかわらず、測定する曲線は第一結晶と第二結晶の回折強度曲線のコンボリューションのために対称になる<sup>7)</sup>。このプロファイルは動力学的回折理論による計算とよく一致している。一方、K-光電子の収量の曲線はブラッグ角の近傍で急激な変化を示している。すなわち、視射角がブラッグ角よりも低角度側で浅い谷になり、高角度側でピークになる。ブラッグ角から十分に離れた低角度と高角度側では、光電子の収量は同じ値に漸近的に近づく。

光電子の収量が異常に変化する現象は、動力学的回折理論<sup>7-9)</sup>による波動場の考察から定性的に理解できる。それによると、ブラッグ角の近傍では結晶中で入射波と回折波が干渉して格子面間隔と同じ周期をもつ定在波ができる。ブラッグ角よりも低角度側（分散面の  $\alpha$  ブランチに対応）では、定在波の節が格子面と一致し、高角度側（ $\beta$  ブランチ）では、定在波の腹が格子面と一致する。ところで、X線の吸収は原子の位置での波動場の強さに比例すると考えられるから、X線は低角度側では吸収を受けにくく結晶の奥深くまではいることができるが、高角度側では吸収を受けやすく結晶の浅いところまでしかはいることができない。つまり、光電子の発生源の分布が低角度側と高角度側で大きく変化する。従って、光電子が結晶表面に達するまでの吸収を考慮すると、光電子の発生源が浅いところまでしか分布していない方が、結晶表面に達するまでに吸収を受けにくく光電子の収量は大きくなる。結局、結晶表面より放出される光電

子の収量は、低角度側で谷をもち高角度側でピークをもった図 6 のような形になる。上述の内容を定量的に扱い<sup>2)</sup>、実験条件を加えて数値計算した結果は、実験とかなりよく一致している。

## 4. むすび

この実験では、高真空中で高精度の微小回転 ( $\pm 0.01$  秒) の可能な X 線二結晶スペクトロメータを製作し、Si の K-光電子の収量が回折過程で異常に変化することを見出した。L-光電子、KLL-オーグ電子についても似たような傾向の異常を観測した。これらのデータから回折現象に関するより詳細な知見が得られる。また、不純物原子が含まれている結晶などに応用すると興味ある結果が期待される。

おわりに、本研究に深い御理解を示していただいた一色貞文教授、本間楨一助教授に感謝致します。また、トーションを利用した微小回転の方法について討論していただいた計量研究所の森村正直氏、中山貴氏及び特殊な X 線発生装置の製作に御尽力下さった理学電機の水沼守氏に謝意を表します。実験の遂行に協力いただいた辻研究室の諸氏にもお礼申し上げます。なお、真空槽は本所、昭和 47 年度選定研究費によって整備されたものである。

(1974 年 7 月 29 日受理)

## 参考文献

- 1) J. W. Knowles: Acta., Cryst. 9 (1956) 61.
- 2) B. W. Batterman: Appl. Phys. Letters 1 (1962) 68.
- 3) B. W. Batterman: Phys. Rev. A 133 (1964) 759.
- 4) P. A. Redhead, J. P. Hobson and E. V. Kornelsen: The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum (Chapman & Hall, London, 1968).
- 5) A. L. Hughes and V. Rojansky: Phys. Rev. 34 (1929) 284.
- 6) K. D. Sevier: Low Energy Electron Spectroscopy (Wiley, New York, 1972).
- 7) 高良和武: 「X 線結晶学(下)」仁田 勇編、丸善、1961.
- 8) B. W. Batterman and H. Cole: Rev. Mod. Phys. 36 (1964) 681.
- 9) W. H. Zachariasen: The Theory of X-ray diffraction in Crystals (Wiley, New York, 1945).