放射光蛍光X線分析を用いる 合成ダイヤモンドの不純物解析

Characterization of Impurities in Synthetic Diamonds
by Using Synchrotron Radiation X-ray Fluorescence Analysis

早川 慎二郎 賈 曉鵬* 合志 陽一 若槻 雅男*

Hayakawa, Shinjiro Jia, Xiao-Peng Gohshi, Yohichi Wakatsuki, Masao

Trace impurities in synthetic diamonds are characterized by using a scanning x-ray microprobe with synchrotron radiation. The diamond crystals analyzed were grown under high pressure and high temperature with the various metallic solvents. Utilizing synchrotron radiation (SR) x-ray fluorescence (XRF) analysis, concentrations of trace impurities down to 0.1 ppm can be evaluated. Moreover, the x-ray energy dependence of XRF yield around the absorption edge shows the near-edge x-ray absorption fine structure of the trace impurities, which provides chemical-state information on the trace impurities in the diamond crystal. The future expectation of analytical capability with the next generation synchrotron light source is also described.

[diamond, x-ray fluorescence, impurity, synchrotron radiation, x-ray absorption fine structure]

1. はじめに

大型のダイヤモンド単結晶を育成する場合、高温、高圧力下で融剤法を利用して合成が行われる。合成されたダイヤモンドの物性は分光学的手法やX線回折法など様々な方法を用いて評価されてきたが、窒素やほう素などの不純物については吸収・発光スペクトル測定を用いて評価が行われている[1]。これらの分析結果を元にAl、Ti、Cuなどの添加剤を用いて結晶の高純度化が進められてきた[2]。一方、融剤として用いられる鉄族元素などについても一部の元素がダイヤモンド結晶中に固溶する事が知られている。Niはその中では固溶しやすいことが知られており、Collinsらは光吸収スペクトルの解析から固溶したNiに起因する吸収を発見し、同時に{111}成長セクターへの選択的な固溶が起こることを報告している[3]。また、IsoyaらはEPRを

用いてダイヤモンド中のNiが置換型のサイトにNi²⁺として存在している事を報告している[4]。近年ではCoの固溶についても吸収スペクトル測定から報告が行われている[5]。吸収・発光スペクトル測定ではピークの帰属が困難であるが、EPRについては空間分解能が不足している点が問題となる。したがって複数の手法の結果を相補的に用いて研究が進められている。我々は放射光を用いる蛍光X線分析を用いてTi~Cuまでの範囲の不純物の解析に取り組んだ。放射光を用いる蛍光X線分析では10 μ m程度までの空間分解能を持ちながら極微量元素の測定が可能であるという特徴がある[6]。また、X線吸収スペクトル測定により微量元素の状態分析も可能である[7]。本稿では合成ダイヤモンド中の不純物分析についてこれまでに得られた成果を紹介することで放射光蛍光X線分析の特徴を紹介し、さらに今後の展望を考えてみたい。

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻

Department of Applied Chemistry, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo, Tokyo 113-8656

*〒305-0006 つくば市天王台1-1-1 筑波大学物質工学系

Institute of Materials Science, Univ. of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-0006, Japan

2. 放射光走査型X線顕微鏡[6]

微小なX線ビームをプローブとする走査型X線顕微鏡は放射光の利用により発展を遂げた。発光（蛍光）X線を検出する顕微鏡としては電子線励起（EPMA）、イオン励起（ μ -PIXE）によるものがすでに存在していたが、放射光走査型X線顕微鏡では微量元素まで測定することが可能である点、化学状態、局所構造などの情報も得ることができる点に大きな違いがある。

Fig. 1 に物質構造科学研究所放射光研究施設での実験配置を示す。電子（陽電子）蓄積リングからの放射光をビームラインのSi(111) 2 結晶モノクロメーターで単色化し、非球面の全反射ミラーによって試料上で100-200 μ m径程度のビームサイズを実現する。より小さなビームが要求される場合は、試料直前のピンホールにより10 μ m径程度まで制限することができる。集光による強度ゲインによりピンホールを単独で用いる場合と比べて100倍以上の光子数が得られている。全反射ミラーを用いた利点は集光点の位置がX線のエネルギーに依存しないことにある。これにより、局所でのX線吸収端微細構造（x-ray absorption fine structure, XAFS）測定が初めて可能となった[4]。エネルギー可変な範囲の上限はミラーでの反射率により決まるが、Ptをミラー表面にコートし、4 mradという水平すれすれの角度でX線を入射させることで高い反射率を実現した。15 keV X線に対して50%以上の反射率を実現し、約20 keVまでの領域でエネルギーを選択できる[8]。

Fig. 1. A schematic experimental layout for the x-ray fluorescence analysis using synchrotron radiation x-ray microprobe.[6]

入射X線、透過X線強度の測定にはイオンチェンバーを使用し、蛍光X線の測定にはSi(Li)半導体検出器を用いた。試料はバルスモーターによりx yに走査することが可能であり、試料を走査しながら各点での蛍光X線を測定することで蛍光X線イメージングが可能である。測定は基本的には大気中で行うが、試料は排気可能なチャンバー内に設置されており、減圧下での測定も可能である。

3. 合成ダイヤモンド中の不純物分析

3.1 ダイヤモンド単結晶の合成[9]

本稿で紹介するほとんどのダイヤモンドの合成では超高压装置としてスライド式立方体アンビル装置を利用した。圧力媒体としては600℃で1時間焼成したパイロフィライト($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を用い、黒鉛ヒーターで加熱を行う。また、反応容器としては石英ガラス管を用い、金属融剤が溶ける前に除加熱の操作を行い、コーサイトへの相転移を行う。この事によりコーサイトがダイヤモンドの合成領域で安定は容器材料として利用することができる[9]。

3.2 蛍光X線法による微量元素の定性分析

Fig. 2 にはNiFe合金を触媒として合成されたダイヤモンド単結晶についてX線顕微鏡による測定を行った結果を示す[10]。Niを高感度で測定するためにはNi K吸収端に近いエネルギーのX線を励起に用いるのが有効であるが、散乱X線がNi蛍光X線信号に対するバックグラウンドとなる影響を除くために吸収端よりも600 eV程度エネルギーの高い9 keVの単色X線を励起に用いた。試料は{110}面に平行に277 μ m厚に切断、研磨されており、粘着テープ上に固定した状態で測定を行った。X線に対してほぼ透明な基板（テープ）で非弾性散乱されバックグラウンドとなる影響を少なくすることができる。透過X線像から試料の外形を見ることができる。Niの蛍光X線像は結晶内でNi濃度が大きく異なることを示しているが、Niの強い領域は{111}成長セクターに対応している。一方Feについては種子結晶に近い、比較的成長の初期に局所的

に信号が強い点が現れている。これらの点ではNiの信号強度も非常に大きい、これらの箇所は合金のまま結晶に取り込まれた包有物であると考えられる。

Fig. 2. X-ray images of a synthetic diamond; Ni (upper left), Fe (upper right) and transmission x-ray (lower left). Lower illustration shows growth sector of the sample [10].

Fig. 3はFig. 2に蛍光X線像を示したダイヤモンド中の2点で測定した蛍光X線スペクトルである。{111}成長セクターではNiの明瞭なピークが観察されているが{100}成長セクターではNiは検出されていない。この測定におけるNiの検出下限は0.3 ppmである。また、Feはどちらの成長セクターについても検出することができなかった。後述する定量分析法を用いて{111}成長セクターのNi濃度を決定したところこの試料については30 ppm固溶していることが明らかになった。Niだけが選択的に固

溶する理由、また成長セクターによって固溶量が大きく異なる理由は明らかではないが、この結果は{100}成長セクターが支配的となる条件で合成を行うことで不純物の少ない単結晶を育成できることを意味している。

Fig. 3. SRXRF spectra obtained at {111} and {100} growth sector of the diamond crystal. Excitation beam energy was 9 keV.

3.3 蛍光X線法による定量分析

蛍光X線法を用いて定量分析を行う場合、信号強度が試料厚さに依存しない無限厚の試料を用いることが多い。これは通常の蛍光X線分析では面内にも深さ方向にも空間分解能が要求されることが少ないためである。一方、走査型X線顕微鏡を用いた蛍光X線測定において試料表面でのビームサイズに近い空間分解能を維持するためにはビームサイズと同程度またはそれ以下まで試料を薄片化することが望ましい。ダイヤモンド単結晶は薄片化が困難であり100 - 200 μ m程度が薄片化の限界である。これらの試料は無限厚の試料ではないが、蛍光X線強度が試料厚さに対しても比例関係にあるわけではない。このような試料は中間厚試料と呼ばれ定量分析が困難な試料として知られているが、放射光のエネルギー可変性を利用することで定量分析法を新規に考案した[11,12]。

単色化したX線による励起であれば蛍光X線信号強度は以下の簡単な式で表すことができる。Fig. 4には測定配置を示す。ここで E_i , E_f はそれぞれ励起X線、蛍光X線のエネルギー、 t は試料厚さを表す。

$$I_f = I_0 W_i \rho t \times F \quad (1)$$

$$F = (1 - \exp(-\mu t)) / \mu t \quad (2)$$

$$\mu \approx \sqrt{2\{\mu(E) + \mu(E_f)\}} \quad (3)$$

Fig. 4. A schematic illustration of excitation of x-ray fluorescence.

ここでFは試料マトリックスでの吸収効果を表しX線の入射角 ϕ 、取り出し角 ψ がそれぞれ45度の場合を用いた。入射X線、蛍光X線に対する吸収係数 $\mu(E)t$ 、 $\mu(E_f)t$ はエネルギー可変性を利用すれば透過率測定から容易に実測可能である。実験的に求めたFにより補正を行った蛍光X線強度 I_f/F は対象元素の面密度($W_i \rho t$)に比例することが考案した定量分析法の原理である。実際には面密度既知の金属薄膜から得られる蛍光X線強度と試料からの蛍光X線強度を補正した結果を比較することで対象元素の面密度を決定する。さらに、透過率または実測して得られた試料厚さから計算されたダイヤモンドの面密度を用いて目的元素の濃度を決定する。

3.4 XAFS測定を用いる不純物の状態分析

X線吸収スペクトルに現れる微細構造はXAFS (x-ray absorption near edge structure) と呼ばれX線を吸収する原子の電子状態や局所構造を反映している事が知られている。特に吸収端近傍の微細構造はNEXAFS (near edge x-ray absorption fine structure) またはXANES (x-ray absorption near edge structure) と呼ばれる[12]。XAFS測定を行うにはX線のエネ

ルギーを変化させながら各点で透過X線強度または蛍光X線収量を測定する。

Fig. 5には{111}成長セクターと包有物について測定されたNi K吸収端でのNEXAFSを示す[13]。

Fig. 5. Ni K near edge x-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra measured at {111} growth sector (up) and at inclusion in the synthetic diamond (middle). X-ray fluorescence yield method was employed for measurements. A spectrum in the bottom shows reference spectrum measured from metallic foil of Ni 8 μm in thickness using the transmission method.

{111}成長セクターと包有物と思われる部分ではNEXAFSスペクトルは大きく異なっている。また包有物の位置では金属Niに類似したNEXAFSが得られており、{111}成長セクターのNiが微小な包有物である可能性が否定された。包有物のスペクトルは透過法を用いて金属Niから得られたスペクトルと完全には一致していない。これは蛍光法を用いて濃度が高い試料を測定する場合に問題となる自己吸収効果によるものである。Fig. 6にはFe薄

膜と無限厚の鉄について蛍光法で測定を行った NEXAFS スペクトルを示す[7]。Fig. 5 に示した包有物のスペクトルと同様に厚い試料についてはスペクトルの構造が失われている。この現象は厚い試料では吸収係数の違いにより X 線の進入深さが大きく異なる事に起因している。

Fig. 6. Fe K NEXAFS spectra measured from a Fe 400 nm evaporated thin film on Mylar (solid line) and from a thick iron section (dotted line) by using XRF yield method[7].

NEXAFS スペクトルを詳細に解析することでダイヤモンド中の Ni についてその電子状態を明らかにできるが、経験則からもある程度の推定が可能である。Fig. 5 中で矢印で示した位置は吸収端のエネルギーよりも低く、このようなピークはプレエッジのピークと呼ばれる。遷移金属の K 吸収端においてこのピークは 1s 軌道から 3d 軌道への禁制遷移に帰属されるが、遷移先の空軌道が p 性によりその強度が大きく異なることが知られている[14]。特に X 線を吸収した元素が正四面体 4 配位をとる場合に強く、ダイヤモンド中の Ni が置換型または進入型の 4 配位のサイトに存在していることを示している。この結果は、Isoya らの報告[4]とも一致している。

4. 様々な合成条件での不純物の挙動

これまで紹介してきた放射光を用いる蛍光 X 線分析により Ti から Cu 程度の元素範囲で 0.1 ppm 程度までの微量元素の測定が実現した。様々な触媒を用いて合成したダイヤモンド単結晶について合金の組成と不純物の関係について検討を行った結

果の一部を Table 1 に示す。

これまでの結果からは Ni がもっとも固溶しやすく、{111} 成長セクターに選択的に固溶する事が明らかになった。Co も {111} 成長セクターに固溶するが、Ni との共存下ではその固溶濃度は大きく低下する事[15]。Fe については確かに検出されているが、その濃度は低く、成長セクター依存性も認められない。環境からの不純物も多く、今後さらに検討が必要である。Mn は結晶中に確かに取り込まれているが、成長セクター依存性がないこと、成長セクターでの濃度が種子結晶に近い領域で高い[16]など、微小な包有物として存在している可能性も高い。

Table 1. Concentrations of various trace impurities in synthetic diamonds grown with various solvents.

Element	Solvent in weight fraction	{111}	{100}
Ni	Ni	~100	<1
	Fe ₅₅ Ni ₂₉ Co ₁₆	~30	~1
	Fe ₅₅ Ni ₂₉ Co ₁₆ +B	~10	~1
	Ni ₇₀ Mn ₂₅ Co ₅	~30	~3
	Ni ₅₇ Fe ₃₄ Cr ₉	~10	—
	Ni ₅₇ Fe ₃₄ Cr ₉ +Ti	~5	—
Co	Co	~20	~1.0
	Fe ₅₅ Ni ₂₉ Co ₁₆	~5	~1.0
	Fe ₅₅ Ni ₂₉ Co ₁₆ +B	~1.0	~1.0
	Ni ₇₀ Mn ₂₅ Co ₅	~0.6	~0.2
Fe	Fe ₅₅ Ni ₂₉ Co ₁₆	~2.0	~1
	Fe ₅₅ Ni ₂₉ Co ₁₆ +B	~1	~2
	Ni ₅₇ Fe ₃₄ Cr ₉	~0.5	—
	Ni ₅₇ Fe ₃₄ Cr ₉ +Ti	~1	—
Mn	Ni ₇₀ Mn ₂₅ Co ₅	0~3.0	0~90
Cr	Ni ₅₇ Fe ₃₄ Cr ₉	~1	—
	Ni ₅₇ Fe ₃₄ Cr ₉ +Ti	~5	—
Ti	Ni ₅₇ Fe ₃₄ Cr ₉ +Ti	~3	—

Co, Mn の存在状態については NEXAFS 測定も行った。Co は固溶した Ni と同様なプロファイルを与

え、成長セクター依存性も示す事からNiと同様に4配位のサイトに固溶していると考えられる。一方MnはNi, Coと異なるNEXAFSプロファイルを与える[15]。

また、溶媒元素相互の関係として、Cr, Ti, Coの存在はNiの固溶を抑制する働きがあると考えられる。

Fig. 7. Mn K near edge x-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra measured at {111} growth sector (up) and at inclusion in the synthetic diamond (middle). X-ray fluorescence yield method was employed for measurements. A spectrum in the bottom shows reference spectrum measured from KMnO_4 which shows strong pre-edge peak. X-ray fluorescence yield method was employed for the measurement.

5. 今後の展望

本稿で紹介した測定では蛍光X線の検出にはSi(Li)半導体検出器を用いた。微量不純物の分析を

行う際には多元素同時分析も可能であり、理想的な検出器である。しかしながら、エネルギー分解能が150 eV～200 eV程度であるために蛍光法によるXAFS測定では励起X線の非弾性散乱の一部が信号と重なってしまう。このため、蛍光X線測定での検出限界とXAFS測定の検出限界は大きく異なっているのが現状である。

筆者らの一部は第3世代の放射光施設であるSPRING-8 (super photon ring 8 GeV) においてビームライン建設に参加する機会に恵まれ、アンジュレータービームラインであるBL39XUに走査型X線顕微鏡を常設することができた[17,18]。装置の概要をFig. 8に示す。

Fig. 8. A schematic illustration of a scanning x-ray microprobe dedicated at Spring-8 on BL39XU.

SPRING-8を用いる場合、光源から50 m離れた位置でのビームサイズはわずかに1 mm径程度であり、ピンホールを用いてビームを制限するだけでも強力な微小X線ビームを実現することができる。また、蛍光X線の検出系も従来と同じSi(Li)を用いる場合と結晶で蛍光X線のエネルギーを分光する波

長分散型の分光系を選択できるようになっている。分光系の原理は試料上の微小な領域からの蛍光X線を1枚の平板分光結晶で分散させ、分散させたスペクトルを位置敏感比例計数管 (position sensitive proportional counter, PSPC) を用いて検出するものであり20 eV程度の分解能を実現することができる。これはSi(Li)を用いる場合には分離することのできなかったCo K β 線とNi K α 線などを分離できる事を意味する。分光結晶はリボルバー型の結晶ホルダーに保持されており、外部から適切な分光結晶を選択することができる。

波長分散型の分光系は立体角の点でSi(Li)に大きく劣るが試料位置でのビーム強度が大きく向上することを考えれば実際の計数率での測定が可能である。したがって、Si(Li)を用いての微量分析に関して従来よりも飛躍的な測定時間の改善が期待できる。さらに波長分散型分光系を用いることでXAFS測定における検出限界も大きく改善すると期待される。

6. おわりに

本研究では合成ダイヤモンド中の微量不純物を走査型X線顕微鏡を用いて解析を行った結果の一部を紹介した。これらの微量不純物がダイヤモンドの熱伝導率や硬度などに影響を与えるかどうかは疑問であるが、ダイヤモンドはX線域での光学素子としても注目を集めている。SPRING-8からの強力な放射光を分光する際には分光結晶への熱的な負荷が問題となっており、ダイヤモンド結晶を用いるモノクロメーターはその一つの解決法となっている。また、回折条件近傍でダイヤモンドの単結晶が複屈折を生じる事を利用してX線域での位相差板としての利用も進められている[19,20]。光学素子としての利用を進める上では従来よりも一層厳しい不純物の低減が必要となる可能性もあり、今後の研究課題の一つと考えられる。

謝辞

本研究は物質構造科学研究所放射光研究施設との共同研究であり課題番号(90-202, 92-247, 94-307, 96-234)について行われたものである。研究を進め

るにあたり、物構研、飯田厚夫博士には実験上の様々なご指導をいただいた。筆者の一人(早川)はコニカ画像科学振興財団から援助をいただいております。画像データ表示ソフトの改良等に利用させていただいた。また、実験に際しては筑波大・鍵裕之博士や合志研、若槻研の快活な院生たちの応援をいただき、楽しい雰囲気の中で徹夜の実験を進めることができた。個々の名前を出すスペースがないがこの場を借りてお礼を申し上げたい。

参考文献

- [1] C. D. Clark, A. T. Collins and G. S. Woods : in *The properties of natural and synthetic diamond*, ed. J. E. Field, Academic press, 1992, "Absorption and luminescence spectroscopy"
- [2] 佐藤周一、角谷均：高圧力の科学と技術、4、308-314 (1995)., "高純度ダイヤモンド単結晶の合成"
- [3] A. T. Collins, H. Kanda and R. C. Burns : *Phil. Mag.*, 61, 797-810 (1990)., "The segregation of nickel-related optical centers in the octahedral growth sectors of synthetic diamond"
- [4] J. Isoya, H. Kanda, J. R. Norris, J. Tang and M. K. Bowman : *Phys. Rev. B* 41, 3905-3913 (1990)., "Fourier-transform and continuous-wave EPR studies of nickel in synthetic diamonds: Site and spin multiplicity"
- [5] S. Lawson, H. Kanda, K. Watanabe, I. Kiflawi and Y. Sato : *J. Appl. Phys.* 79, 4348-4357 (1996)., "Spectroscopic study of cobalt-related optical centers in synthetic diamond"
- [6] S. Hayakawa, Y. Gohshi, A. Iida, S. Aoki and M. Ishikawa : *Nucl. Instrum. and Meth. B* 49, 555-560 (1990)., "X-ray microanalysis with energy tunable synchrotron x-rays"
- [7] S. Hayakawa, Y. Gohshi, A. Iida, S. Aoki and K. Sato : *Rev. of Sci. Instrum.* 62, 2545-2549(1991)., "Fluorescence x-ray absorption fine structure measurements using a synchrotron radiation x-ray microprobe"
- [8] Shinjiro Hayakawa and Yohichi Gohshi : in *Proc. of XRM'93*, ed. V. V. Aristov and A. I. Erko, IMT Chernogolovka, Russia, 1994, pp142-145, "A 20 keV x-ray fluorescence microprobe"
- [9] 賈 曉鵬：学位論文 筑波大学 1996, "高温高圧下融剤法によるダイヤモンド単結晶の育成

と不純物の評価”

- [10] M. Wakatsuki, S. Hayakawa, S. Aoki, Y. Gohshi and A. Iida : Proc. of 2nd ICNDST, 143-148 (1991)., "Detection of impurities in diamond grown in the metallic solvent by x-ray fluorescence using synchrotron radiation"
- [11] S. Hayakawa, A. Iida and Y. Gohshi., Anal. Sci., 7 Suppl., 509-512 (1991)., "Trace element quantification using synchrotron radiation x-ray fluorescence analysis"
- [12] J. Stohr : *NEXAFS spectroscopy*, Springer, 1992.
- [13] S. Hayakawa, F. Nakamura, Y. Gohshi, M. Wakatsuki and H. Kai., Trans. MRS of Japan, 14B, 1559-1562(1994). "Characterization of trace Ni in a synthetic diamond by synchrotron radiation x-ray fluorescence analysis"
- [14] A. Bianconi : X-ray absorption, ed. D. C. Koningsberger and R. Prins, John Wiley & Sons, 1989, pp605-607, "XANES of condensed systems".
- [15] X. Jia, H. Kagi, S. Hayakawa, M. Wakatsuki and Y. Gohshi, Proc. of 4th ICNDST, 525-528 (1994)., "Impurities of cobalt and manganese in artificial diamond"
- [16] X. Jia, H. Kagi, W. Li, M. Wakatsuki, S. Hayakawa and Y. Gohshi, Proc. of 15th Int. Conf. on High Pressure Science and Technology, 565-567(1996)., "Cobalt and manganese as impurities in synthetic diamonds"
- [17] 早川慎二郎、合志陽一: X線分析の進歩 27,21-30(1996), "Spring-8による蛍光X線分析の新展開"
- [18] S. Hayakawa, S. Goto, T. Shoji, E. Yamada and Y. Gohshi : J. Synchrotron Radiation in press. "X-ray microprobe system for x-ray fluorescence (XRF) analysis and spectroscopy at SPring-8 BL39XU"
- [19] K. Hirano, T. Ishikawa and S. Kikuta : Nucl. Instrum and Meth. A336, 343-353 (1993). "Perfect crystal x-ray phase retarders".
- [20] 早川慎二郎、宇賀神邦裕、佐々木功、宮村一夫、合志陽一: X線分析の進歩 29, 233-243 (1998)., "X線域での $\lambda/2$ 板と偏光XAFS測定への応用"

[1998年4月13日受理]