

5.1 粉末 X 線回折法

物性研究の対象となる物質の多くは、微細な結晶粒子が緊密に集まった多結晶体 (polycrystalline substance) であることが多い。

粉末 X 線回折装置 (X-ray Diffractometer) はブラッグの回折条件 $2d \sin \theta = n\lambda$ と回折条件である消滅則を用いて、結晶系がある程度分かっている物質の結晶構造の解析や物質の合成の際に、合成した物質の同定を行う事に使われる。以前は未知の試料の結晶構造解析には単結晶試料を用いていたが、最近では、粉末回折データと構造モデルから結晶構造を求めるリートベルト法により空間群と原子位置を決める解析方法が進歩してきた¹。図 1 のように単色 X 線の試料面への入射角を θ となるように回転させ、同時に検出器を 2θ の位置に移動することが出来る。 $\theta - 2\theta$ スキャンと呼び、最も良く使われる測定方法である。図 3 に粉末 X 線回折データを例を示す。

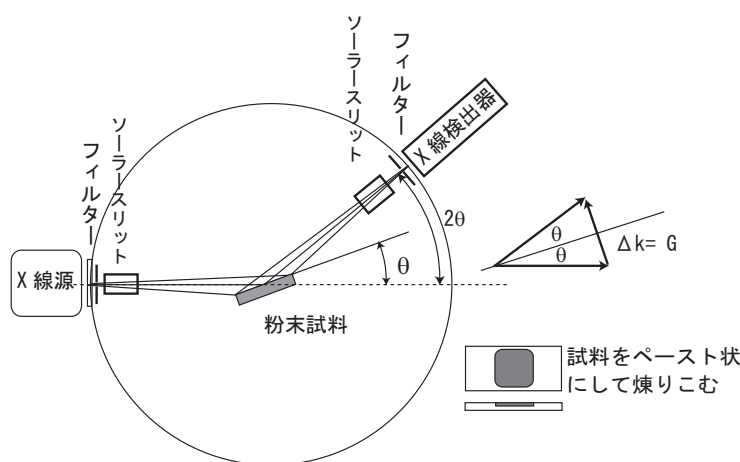


図 1: 粉末 X 線回折装置 (X-ray Diffractometer)

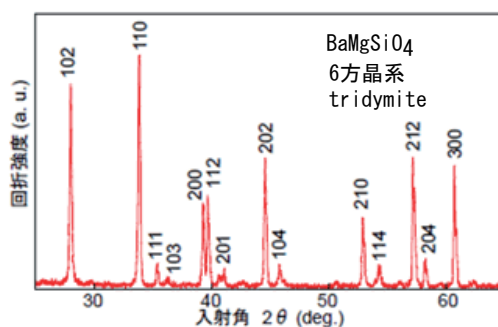


図 2: 粉末 X 線回折パターン：試料 BaMgSiO₄ [2]

試料中に結晶粒子の数が十分多くかつ、方位がランダムになっているとき、回折条件を満たすような角度を持つ格子面が必ず存在し、同じ格子面でもいろいろな方位を持つので、回折条件を満たす方向は図 3 に示すように半頂角 2θ の円錐の母線の軌跡となる。したがって、粉末による

¹オランダの結晶学者ヒューゴ・リートベルト (Hugo Rietveld) 粉末回折データを元に、カーブフィッティングによって測定試料の格子定数、原子座標位置を算出する解析手法です (1969)。他に、結晶子サイズや歪みの評価、複相の場合定量分析、また、最大エントロピー法を組み合わせれば電荷密度分布や核密度分布を導くことも出来ます。[1]H.M. Rietveld, Acta Cryst. 22 (1967) 151-152. [2]H.M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65-71.

回折 X 線は中心角が異なる多数の円錐を形成する。円錐が平板フィルムに撮影すると図 4(a) の等に入射 X 線的位置を中心とする同心円状の回折線模様が得られる。一般にデバイ・シェラー環 (Debye-Scherrer ring) と呼ばれる。図 4(b) のように円筒フィルムで撮影するとその一部を切り取った形になる。この場合、重要な情報は入射線からの散乱角 θ であるので、平面のフィルムではなく円筒フィルムの方が散乱角を測定しやすい。

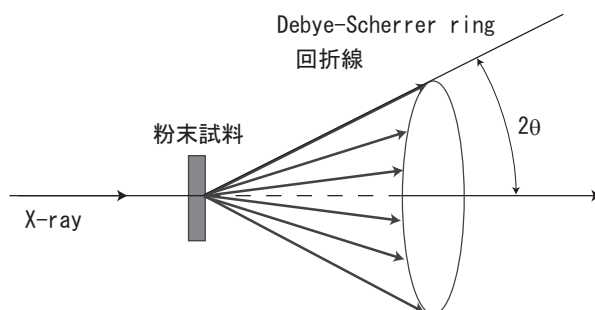


図 3: 粉末 X 線回折

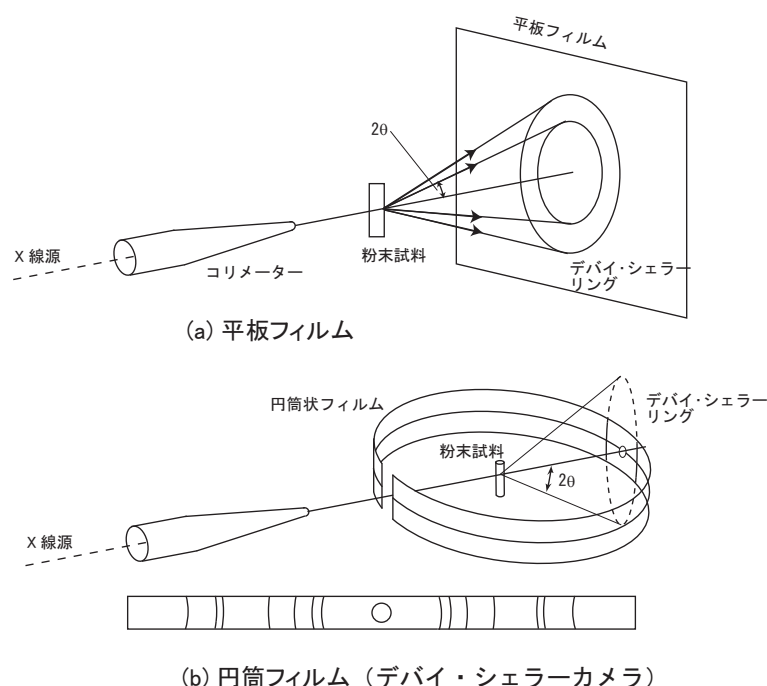


図 4: 粉末法

5.1.1 結晶構造解析：定性分析（物質の同定）

未知の物質や合成した物質の回折図形と既知の物質のデータベース化された回折図形²

ハナワルト法 (Hanawalt method): 各物質の回折線から強度の強い順に 3 本を選び出し、これらの格子面間隔と強度から牽引書 (index book) を用いて物質を検索し ICDD データと比較し物質を同定する。

²粉末回折データファイル ICDD (International Center for Diffraction Data): 回折データ (格子面間隔、回折線強度、ミラー指数など)、結晶学データ、光学的データおよび測定条件が物質ごとにデータベース化されている。以前は JCPDS カード、ASTM カードなどが使われていた

5.1.2 単結晶構造解析

4 軸型自動回折計により、結晶構造解析に必要な逆格子空間必要な象限での散乱積分強度を測定し、回折像のフーリエ合成により実空間の電子密度分布を求め、観測した積分強度と比較し、最適な構造を導き出す。空間格子と原子位置を仮定したモデル構造をもとに、最小二乗法で最適化する。

5.1.3 デバイ・シェラー環 (Debye Scherrer ring) の観察

(1) デバイ・シェラー環から分ること

・ハロー (アモルファス) 結晶子が $0.1\mu\text{m}$ 以下で非常に細かい

- ・結晶子が細かい
- ・結晶子が粗い
- ・結晶子に配向がある。

(2) デバイ・シェラー環の広がり

デバイ・シェラー環の広がりには大きく 2 つの要因がある。

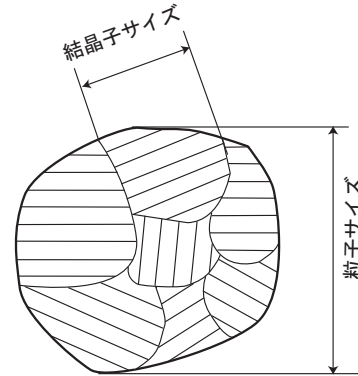


図 5: 粒子サイズと結晶子 (結晶粒) サイズ

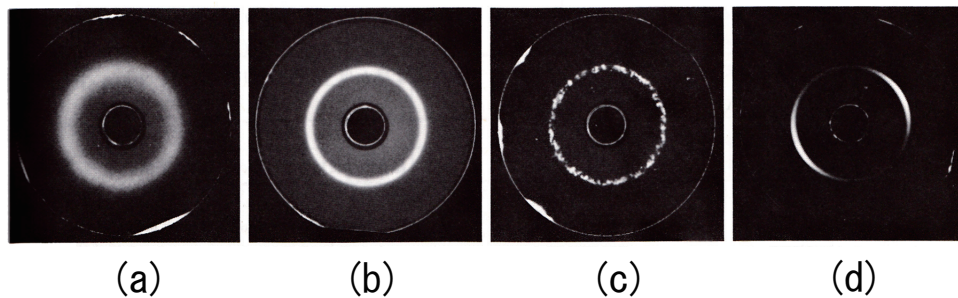


図 6: 多結晶におけるデバイ・シェラー環の例 (a) ハロー: 結晶子が非常に細かい ($0.1\mu\text{m}$ 以下) アモルファスなどに見られる。(b) 典型的な均一な強度のリング: 結晶子が小さい。(c) 不均一な強度: 結晶子が粗く大きい ($50\mu\text{m}$)。 (d) 配向 (preferred orientation) [3]

[A] 結晶子の微細化

[B] 不均一歪 (ランダム歪) (ununiform distribution, random strain)

A. 結晶子 (結晶粒) サイズ

結晶による散乱強度は

$$I(hkl) = |S(hkl)|^2 \cdot \frac{\sin^2 \pi N_1 h}{\sin^2 \pi h} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_2 k}{\sin^2 \pi k} \cdot \frac{\sin^2 \pi N_3 l}{\sin^2 \pi l} \quad (1)$$

であった。

図 7 の Laue 関数の横軸は逆格子空間である。図中の回折線 (Bragg ピーク) の幅は $La(h)$ 関数の $h = 0, 1, 2$ ピークのすぐ側の強度が 0 となる $\pm \frac{1}{N_1}$ に比例する。これまで、Bragg の回折条件を $\Delta k = G$ と記述していたが、面指数 (hkl); ミラー指数) と混乱しないように $q = G$ とする。また、Laue 関数 (1) 式の形から結晶の 1 方向だけを考えればよいので、 $r = a_1 \cdot N_1$ と置くと、

$$\vec{q} \cdot \vec{r} = (q_1 \cdot a_1 N_1)$$

(100) 面の面間隔を d_{100} とすると、 $|a_1| = d_{100}$ であり、 $hb_1 \cdot a_1 = q_1 \cdot a_1 = q_{a_1} \cdot d_{100}$ の関係がある。また、 a_1 方向の結晶の長さは、 $N_1 \cdot d_{100}$ と表される。従って、 $\sin^2 \pi q_a d_{100} N_1 = \sin^2 \pi q_a L$ は $q_a = 1/L$ のときに 0 となる。

さて、Bragg 条件は $q = 2k \sin \theta$ であり、回折線の幅 Δq を回折角の変化に対応付けると $\Delta q = 2k \cos \theta \cdot d\theta = 2\pi \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta$

$$2d\theta = \frac{\lambda}{L \cos \theta}$$

実際の幅は比例定数 K を用いて、

$$2\Delta\theta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad \text{Scherrer's formula (3)}$$

ここで、 K は解析の条件で決まる定数である。これより回折線の幅は結晶粒径（サイズ）に反比例する。回折線をガウス関数で解析するとき、

$$2\Delta\theta = \frac{0.94\lambda}{L \cos \theta} \quad (2)$$

となる。

B. 歪

歪の程度が結晶粒ごとに面間隔 d が広くなったり、狭くなったりと異なるとき回折線の位置 (2θ) がずれる。粒毎の面間隔のバラつきが分布していると考えるならば、 $\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$ から $\cos \theta \Delta\theta = -\frac{\lambda}{2d^2} \Delta d$ となり、回折線の幅 $2\Delta\theta$ は

$$2\Delta\theta = -2 \frac{\sin \theta \Delta d / d}{\cos \theta} = -2 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta \quad (3)$$

C. Hall の方法

実際の回折線の幅の測定から 2 つの要因を分離する方法
A と B の和は

$$2\Delta\theta = \frac{K\lambda}{L \cos \theta} + 2 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta \quad (4)$$

$$\frac{2\Delta\theta \cos \theta}{\lambda} = \frac{K}{L} + \frac{2\Delta d \sin \theta}{d\lambda} \quad (5)$$

式を $\sin \theta$ に対してプロットすると、切片から結晶子のサイズが、傾きから歪の大きさが求まる。

5.2 単結晶 X 線回折法

単結晶による回折法で最も一般的で単純なものにラウエカメラを用いる Laue 法がある。ラウエカメラは結晶材料の外形に対する結晶学的方位を求める際に使われる。カメラの構造は、ゴニオメーターと呼ばれる結晶の方位を自在に変えられる台の上に乘せた単結晶にコリメーターにより細く ($\phi = 0.5\text{mm}$) 絞られた平行な X 線を入射し、後に置かれた X 線フィルムで回折像を記録するものである。他には、単結晶試料の逆格子をフィルム上に撮影することで、試料結晶の単位格子や対称性を決定するワイセンベルグカメラ (Weissenberg Camera) や、ワイセンベルグカメラでは平面のフィルム上で撮影することにより生ずる回折像の歪を避ける工夫がされているプリセクションカメラがある。この 2 つのカメラは結晶の軸立てに利用されている。

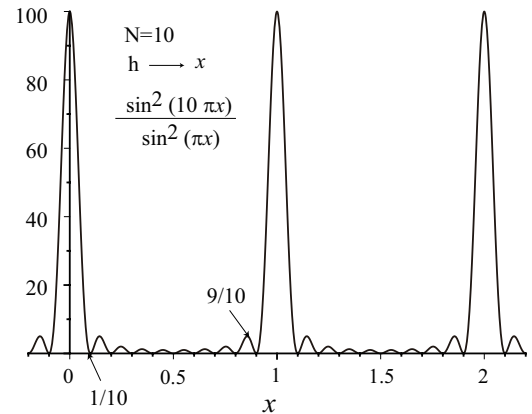


図 7: Laue 関数

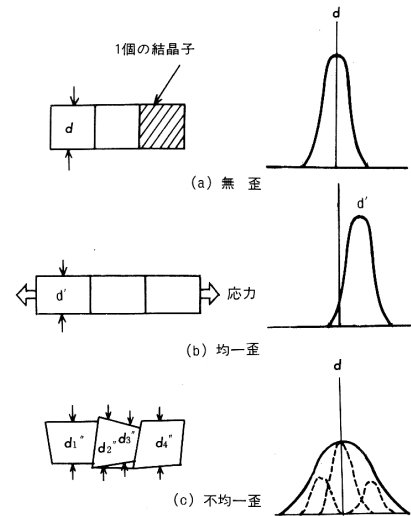


図 8: 均一歪と不均一歪 [3]

5.2.1 Laue 法 (Laue method)

ラウエ法では、粉末 X 線回折で単色 X 線を用いたのとは異なり、連続 X 線を使用する。広い波長範囲の X 線が入射されるので、試料の角度を気にすることなくブラッグ条件 $2d \sin \theta = \lambda$ が満たされることになる。

フィルム上に現れる回折斑点の位置は、結晶内の格子面 hkl (回折面) の向きを反映している。連続 X 線を用いることで沢山の回折斑点を含む、結晶の持つ対称性を反映した回折像である Laue パターンが観測でき、これから入射 X 線方向と結晶試料方位との関係が見出される。図 9

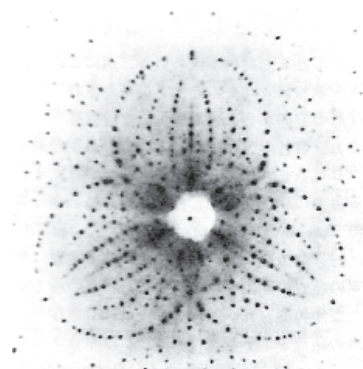


図 9: ラウエ写真 3 回対称 [3]

Laue パターンの対称性と結晶学的対称性との対応関係を紹介する。例えば、立方晶は $[100]$ は 4 回の回転対称軸であるので、 $[100]$ に平行に X 線を入射すると、4 回対称のパターンが観測され、3 回回転軸である $[111]$ 方向から入射すると、3 回対称、 $[101]$ から入射すると 2 回対称のパターンが観察される。

実際には、ゴニオメーターを使って結晶の方位を変え、対称性を持つ Laue パターンを得ることで結晶の方位を決定する。図 10

最初に結晶方位が不明な試料に X 線を入射する場合には、結晶外形や結晶成長時に成長しやすい軸方向や成長面などの情報から大体の結晶軸方位にあたりをつけることも可能であるが、一般には非対称のラウエパターンが観測される。この非対称のラウエパターンから方位を解析する方法をごく簡単に紹介し、詳しくは触れない参考書を紹介することにする (参考書)³。 (hkl) 格子面の垂線を結晶を中心としたステレオ投影球にプロットし、この点を赤道面状に投影するステレオ投影を行い、対称な方向を求める。

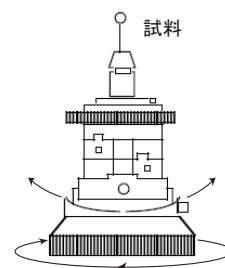


図 10: ゴニオメーターヘッド

5.3 X 線発生と検出器

5.3.1 X 線発生装置

図 11 に示すフィラメントから出た熱電子が加速されて、金属のターゲットに衝突するときに、電子は減速 (制動) されると制動輻射により 0.5A ~ 3A 程度の連続 X 線が発生する。

金属ターゲットには Cu, Mo, Fe, Ag などが使われる。電子の衝突により、金属は加熱されるので、ターゲットが溶融するのを防止するために冷却水で冷却する必要がある。

電子の衝突により、金属内の電子は高いエネルギー E_H の軌道に励起され、すぐに低いエネルギー E_L 軌道に遷移する。この時に出

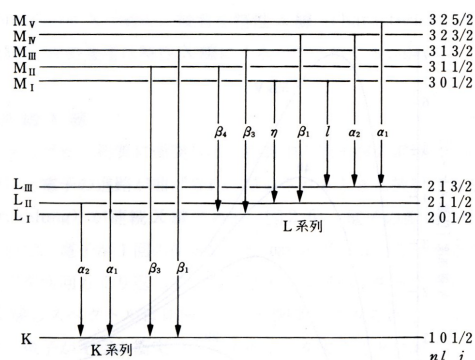


図 12: X 線スペクトル、[1]

³カリティ著 X 線回折要論 (村松源太郎訳) アグネ社、回折斑点の (hkl) 面指数を決める指数付の方法には (1) グノモン投影法 (2) ステレオ投影法が知られている。

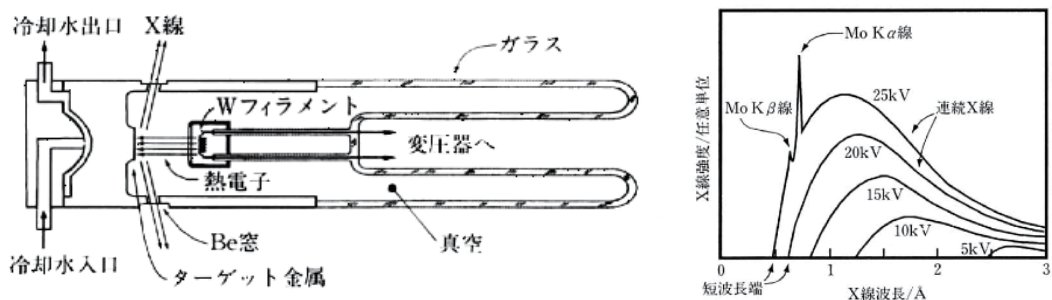


図 11: X 線発生封入管と Mo ターゲットの X 線のスペクトル, 引用 <http://ceram.material.tohoku.ac.jp/takamura/class/crystal/node27.html>

表 1: X 線フィルターの特性

ターゲット 金 属	K α 線 (平均)	フィルター 金 属	吸収端 (nm)	厚さ (mm)	K α 透過率
Fe	0.19374	Mn	0.1895	0.016	0.46
Cu	0.15418	Ni	0.1487	0.021	0.4
Mo	0.07107	Zr	0.0688	0.108	0.31
Ag	0.04971	Rh	0.0534	0.079	0.29

る X 線を特性 X 線と呼ぶ (図 11)。特性 X 線の波長はターゲットとして使用する金属により異なる。図 12 のように、K 殻に落ちてきて X 線を放出する場合を K 系列と呼ぶ。L 殻から K 殻に落ち来る場合 $K_{\alpha_1}, K_{\alpha_2}$ と呼ぶ。特性 X 線の振動数 ν は、放射に関わる準位間のエネルギー差 $\Delta E = h\nu$ 例えば、 K_{α} 線の波長は K、L 殻の電子の結合エネルギー (binding energy) を E_K, E_L とすると、 $\frac{hc}{\lambda_{K_{\alpha}}} = E_K - E_L$ の関係にある。K 系列のスペクトルが放出されるためには、K 殻の電子をたたき出す必要がある。このエネルギーに相当する最低の加速電圧を励起電圧 $eV_K = E_K$ と呼ぶ。⁴

Pt 原子の光電効果が寄与する吸収係数の X 線波長の依存性を図 13 に示す X 線吸収スペクトルである。K 殻、L 殻の電子を叩き出す事が出来るエネルギー (電子の結合エネルギー) であり、K、L 吸収端 (absorption edge) と呼ばれる。吸収端で吸収が急激に大きくなり、声年るぎ一側に裾を引く。吸収端の波長 λ_{abs} は結合エネルギー $E_B = \frac{hc}{\lambda_{abs}}$ の関係にある。K 吸収端は 1 つであるが、L 吸収端 には 3 つの山があり、このような構造は微細構造と呼ばれる。吸収端の裾の部分である曲線は近似的に $\frac{\mu}{\rho} \propto Z^4 \lambda^3$ に従う。

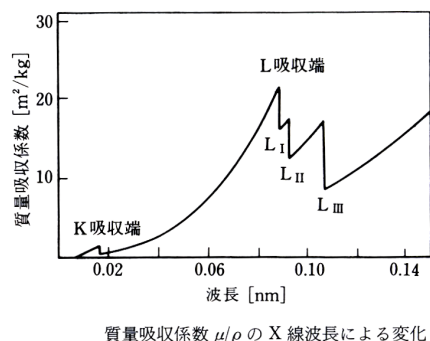


図 13: Pt 原子の X 線吸収スペクトル: ρ は密度 [1]

⁴K, L, M 殻は主量子数 $n = 1, 2, 3, \dots$ に対応する。エネルギー準位は方位量子数 ℓ 、全角運動量量子数 j の違いにより、微細構造を持つ。これらの n, ℓ, j に関する遷移の選択則は異なる n 間で、 ℓ の差 $\Delta \ell = \pm 1$ かつ $\Delta j = \pm 1$ または 0 を満たすとき遷移が許容となる。

5.3.2 X線の単色化

粉末 X 線回折では、Bragg の条件 $2d\sin\theta = n\lambda$ を利用して、面間隔 d を求める。 λ が決まっていれば、散乱角 θ の測定から、面間隔 d を求めることができる。X 線チューブを用いて、発生した X 線は、図 14 のように、制動輻射による幅広いピークと細く鋭い特性 X 線が含まれているので、単一の X 線を取り出すには制動輻射の部分を削り、特性 X 線の部分だけを利用すれば良い。そのためには、X 線の吸収端を利用する。特に図 14 のように吸収端が $K\alpha$ と $K\beta$ の間にあると、 $K\alpha$ だけを取り出すことができる。

ターゲットの金属の元素番号が 1,2 程度小さい金属は、吸収端がターゲット金属の $K\alpha$ と $K\beta$ の波長の間にあるので、 $K\beta$ が吸収され、 $K\alpha$ だけを取り出すことができる。一方、Laue 写真のように、資料を固定して回折図形を得るには、 d を満たす λ と散乱角 θ の組で Bragg 回折が生ずる。この場合には、波長が広く分布している制動輻射の部分を利用するので、フィルターによる吸収は使わない。

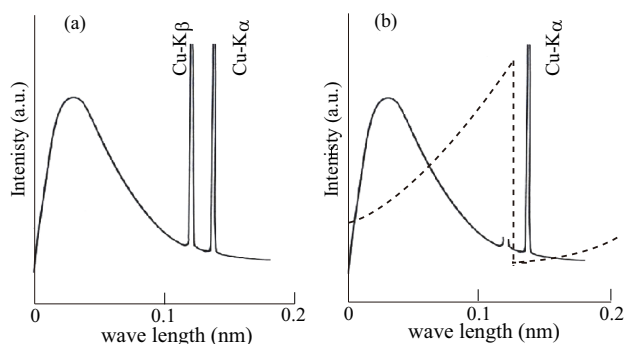


図 14: 吸収端をフィルターとした X 線の単色化 : (a) フィルターなし、(b) フィルターあり破線は吸収曲線を表す。[1]

5.3.3 X線検出器

X 線の検出には X 線と物質との相互作用を利用する。

1. 化学反応
2. イオン化作用
3. 蛍光作用

【A】比例計数管 (proportional counter : PC)

図 15 のように Ar が封入された容器に、容器の外側をアースに繋ぎ、陽極であるタングステン細線 ($50\mu\phi$) に高電圧をかけておくと、X 線が入射すると Ar 原子が Ar^+ イオンに電離すると、電場が掛かっているので、イオンは陰極側 (容器の内側) に引き寄せられて回路に電流が流れる。入射 X 線のエネルギーに比例した数のイオン対が生成され、パルス状の電流が流れるので、この電流を測定すると X 線の強度を測定することができる。

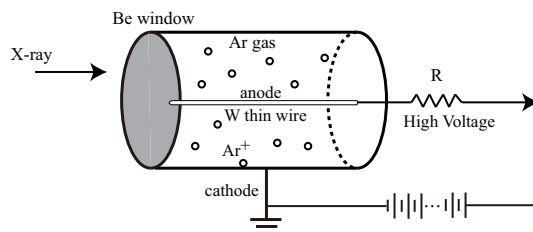


図 15: X 線検出器 : 比例計数管

【B】シンチレーション計数管 (SC)

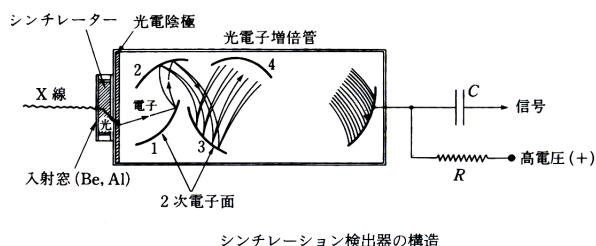


図 16: X 線検出器 : シンチレーション計数管 (SC)

[1]

もっとも良く用いられている検出器である。図 16 のように蛍光物質 (シンチレーター) に放射線が照射されたときに出る蛍光を測定することで散乱された X 線に強度を測る。その際出る蛍光の光子数は X 線光子のエネルギーに比例している。2 次電子面で電子数が増殖されてパルス状の出力が得られる。シンチレーターには、NaI、アントラセンなどの

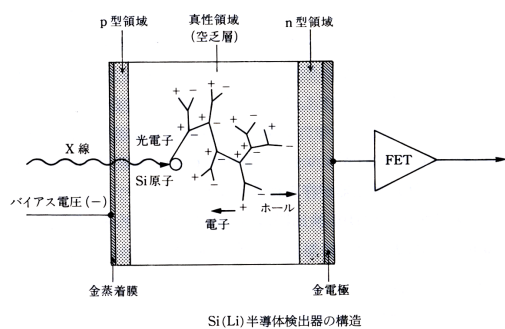


図 17: X 線検出器：半導体検出器 [1]

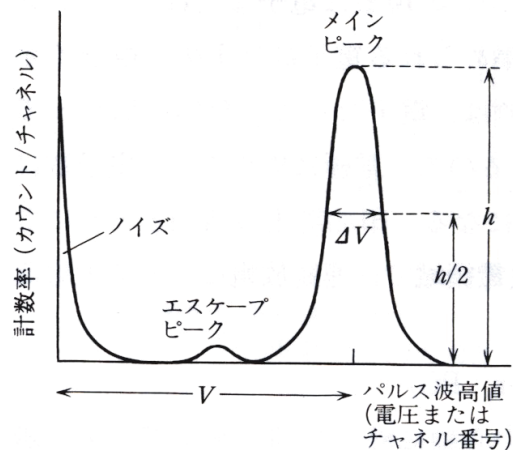


図 18: 波高分析器 [1]

単結晶が使われる。蛍光は光電子増倍管 PM (光電効果を利用した方法) で測定する。

【C】半導体検出器 (Solid State detector:SSD)

図 17 のように、放射線が照射されるとシリコンやゲルマニウム半導体内にイオン対が生ずることを利用して X 線の強度を測る。半導体中の空乏層 (電荷キャリアの存在しない部分) に電場をかけておくと、空乏層に入射した X 線により生じた電子と正孔が印可電圧により、それぞれ陽極、陰極に移動し、出力パルスができる。

【D】波高分析機器 (pulse height analyzer)

比例計数管、シンチレーション検出器、半導体検出器は入射 X 線のエネルギーに比例した電圧のパルスを出力する。パルスの電圧毎の頻度を表したものが波高分布曲線である。(図 18) 大きなピークの電圧 V は入射 X 線のエネルギー E に比例している。ピークの半値幅 ΔV は測定の分解能に比例している。

参考文献

- [1] 理工学実験シリーズ 15 菊田惺志著 X 線回折・散乱技術 東京大学出版会
- [2] M.Akiyama, H Yamada, K Sakai:Journal of the Ceramic Society of Japan 119(2011),338-341
- [3] X 線回折の手引 理学電機株式会社分析センター編 理学電機, 1981.6