



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	構造因子の新しい精密測定法：白色X線ペンデルビート法
Author(s)	高間，俊彦；小林，一介；佐藤，進一
Citation	北海道大學工學部研究報告，125，181-189
Issue Date	1985-03-29
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41904
Type	departmental bulletin paper
File Information	125_181-190.pdf



構造因子の新しい精密測定法 —白色X線ペンデルビート法—

高 間 俊 彦 小 林 一 介 佐 藤 進 一

(昭和59年11月30日受理)

New Experimental Techniques for Accurate Determination of the Structure Factors —Measurements of Pendellösung Beats Using White Radiations—

Toshihiko TAKAMA, Kazuyoshi KOBAYASHI and Shin'ichi SATO

(Received November 30, 1984)

Abstract

Two experimental techniques for measuring the X-ray Pendellösung intensity beats of white radiation were developed in the authors' laboratory. The intensity variations are directly measured with respect to the wavelength by using a solid-state detector and the energy-dispersive diffraction method. The accurate values of the structure factors can be determined with their wavelength dependence from the extremum positions of the measured beats.

In the first method, the integrated intensity diffracted from the whole exit surface is successively measured with changing the Bragg angle. Accurate values of the atomic scattering factors have so far been determined for several pure elements by this method. In this note the result on Al is described as an example.

The intensity diffracted only from the central part of the Borrmann fan at the exit surface is measured in the second method. Since the measured beats consist not only of a large amplitude but also of a high frequency in the second method, the error in atomic scattering factors of Si, f_{220} and f_{111} , is found to be reduced to about one tenth of that in the first method.

1. は じ め に

X線回折法による結晶構造解析の精密化には大きく分けて2つの流れがある。1つは、できるだけ多数の反射面について積分強度を測定して構造因子を求め、それらをフーリエ合成して結晶中の電子分布を詳細に決めようとする立場であり、他の1つは、少数の反射面について構造因子を可能な限り精密に測定し、自由原子（球対称電子分布）について計算された原子散乱因子による構造因子と比べて、その差をフーリエ変換することにより結晶内での電子分布の特異性に関する情報を引き出そうとする立場である。もちろん、両者が互いに補完し合いながら構造解析の精密化が進むものと考えられる。

X線回折の理論的な立場から見ると前者は主に運動学理論に基づいているが、後者はそれに加えて動力学理論に基づく方法もとられている。動力学理論に基づく実験法は完全結晶を必要とする難点はあるが、測定精度に優れていることから既に異った原理に立脚したいくつかの測定法が提案されている^{1~3)}。動力学回折効果の1つであるペンデル縞を特性X線と楔型結晶を用いて、試料の厚さの変化に伴う強度変化としてトポグラフ上に観測し、現れる縞の間隔から構造因子を絶対決定するのもその一例である。しかしこの方法は大きな楔型の完全結晶を試料としなければならないためSi等の限られた材料についてしか測定ができず、別の新しい測定法の開発が望まれていた。

本研究法は、このような状況下にあって著者等が新しく開発し、仮に『白色X線ペンデルビート法』と名付けた構造因子の絶対測定法である。この方法は、白色X線と平行板結晶を用いてX線の波長変化に伴うペンデルビートをエネルギー分散型X線回折システムを用いて測定するもので、以下に示すように多くの特徴を有する。ここでは測定の原理とそれに基づいた2種類の実験法を説明し、得られた幾つかの結果について述べる。

2. 測定の原理

完全結晶にX線が入射してブラッグ反射がおきると、結晶中には回折波(H波)と透過波(O波)が励起されるが、それぞれは僅かに波数の異なる2つの波からなり、それらは波の進行に伴って互いに干渉しあい結晶内の波動の強度場は正弦的に振動する。この振動をPendellösungビートと呼んでいる。

いま、球面波のX線が結晶に入射したとき、図1(a)に示したようなボルマンファンと呼ばれる三角形ABCの中に筈状の強度場が形成される^{4,5)}。この強度場はO波とH波の両方に現れるが、境界条件によって出射面で進行方向が分離される。結晶の出射面BCには、平行板結晶の場合は図1(b)のような平行なペンデル干渉縞が現われ、楔型の結晶では図1(c)のような筈模様の縞が観測される。格子面ATに沿う強度場の振動の周期 t_g は消衰距離と呼ばれ、対称ラウエの場合は次式で与えられる⁶⁾。

$$t_g = (mc^2/e^2)(\cos \theta/\lambda)(v/C_{n,p})/(F_H \cdot F_H)^{1/2} \quad (1)$$

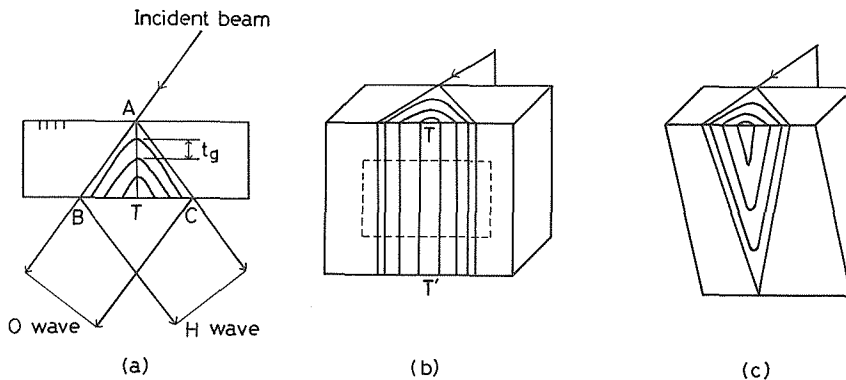


図1 (a) ボルマンファン ABC 内の強度場
(b) 平行板結晶で観測される強度場
第一の方法: [] の積分強度, 第二の方法: TT' 位置の強度
(c) 楔型結晶で観測される強度場

ここで $C_{n,p}$ は偏光因子で偏光の直角成分 (σ 成分) に対して $C_n = 1$ 、平行成分 (π 成分) では $C_p = |\cos 2\theta|$ 、 λ は波長、 F_H は H 反射の構造因子、 θ はブラッグ角、 v は単位胞の体積を意味する。

特性 X 線と楔型試料を用いて、厚さ t を一定の割合で変化させた場合は、図 1 (c) に対応する強度をトポグラフ (セクショントポグラフ) に記録してその縞の間隔から t_g を求め、(1) 式によって構造因子が決められる。また、試料と乾板を同期させて平行移動させたときに観測される強度 (トラヴァーストポグラフ) も同様に振動的に変化し、この測定からも構造因子が求められる。

一方、(1) 式から判るように t_g は λ に逆比例するので、試料の厚さが一定であっても λ を変化させることによって強度場が振動する。このビートの位置の測定から構造因子を求めるのが『白色 X 線ペンデルビート法』の原理である。著者等はトポグラフの 2 つの方法に対応した 2 種類の測定法を開発した。1 つはトラヴァース法に対応するもので、図 1 (b) の $\square$ 内に含まれる回折線の全積分強度 (1 つのラウエ斑点の積分強度に対応する。) を測定する方法で、他の 1 つはボルマンファンの中心 TT' の位置だけの強度を波長変化に対して測定する。以下では、前者を第一の方法、後者を第二の方法と呼ぶ。

3. 第一の方法

3. 1 積分強度式

動力学回折理論^{5,7)}によれば、透過ラウエ斑点の積分強度 J_{hkl} は、次の式で与えられる。

$$J_{hkl} = K \cdot I_0(E) |F'_{hkl}| (R_{hkl,n} + |\cos 2\theta| R_{hkl,p}) / (\sqrt{b} \sin \theta) \quad (2)$$

$$R_{hkl,n,p} = (\pi/2) \exp[-\mu(E)t(1/\gamma_0 + 1/\gamma_H)/2] \cdot \left[\int_0^{2A_{n,p}} J_0(x) dx + J_0(2iA_{n,p}\sqrt{|g_{n,p}|^2 + |k|^2}) - 1 \right] \quad (3)$$

$$A_{n,p} = (e^2/mc^2) \lambda t C_{n,p} |F'_{hkl}| e^{-M} / (v\sqrt{\gamma_0\gamma_H}) \quad (4)$$

$$g_{n,p} = -\{(1-b)mc^2\mu(E)v\sqrt{1+k^2}\} / \{4\sqrt{b}\lambda|F'_{hkl}|e^{-M}C_{n,p}\} \quad (5)$$

ここで、 K ：反射面に依存する定数、 $I_0(E)$ ：無偏光を仮定した入射 X 線の強度分布、 $F_{hkl} = F'_{hkl} + iF''_{hkl} = \sum_j (f^0 + f' + f'')_j \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j)$ ：構造因子、 f^0 は正常原子散乱因子、 f' および f'' は原子散乱因子の異常分散補正項の実数部および虚数部、 e^{-M} ：温度因子、 $\mu(E)$ ：吸収因子、 t ：試料の厚さ、 γ_0 、 γ_H ：結晶の下向き法線に対する O 波および H 波の方向余弦、 E ：X 線のエネルギー、 $b = \gamma_0/\gamma_H$ 、 $k = F''_H/F'_H$ である。

式(3)の積分反射能 $R_{hkl,n,p}$ に含まれる Waller 積分 $\int_0^{2A_{n,p}} J_0(x) dx$ は $A_{n,p}$ の変化で振動的に変わり、その振動がペンデルビートとして観測される。特性 X 線を用いる場合 (λ ：一定) は、楔型結晶を用いて $A_{n,p}$ 中の厚さ t を変化させ、白色 X 線ペンデルビート法では平行板結晶を用いて t を一定にし、波長 λ を変数にしてビートを観測する。何れの方法でも、ビートの位置が判れば $A_{n,p}$ の値が決まり、構造因子の値が求められる。

3. 2 測定と解析

著者らはこの方法で、既にいくつかの物質についてその構造因子の測定を行ったが⁸⁻¹²⁾、ここでは歪焼鈍法で作成した Al の平行板結晶の測定¹¹⁾を例にとりペンデルビートの測定法を説明する。測定システムは、図 2 に示したようなエネルギー分散型 X 線回折システムを使用する。まずラング法であらかじめ調べた試料の無転位の場所を、フルサークル単結晶試料台の中心にセットし、直径約 0.5mm の円筒スリットで制限した白色 X 線を入射させる。このときブラッグの条件を

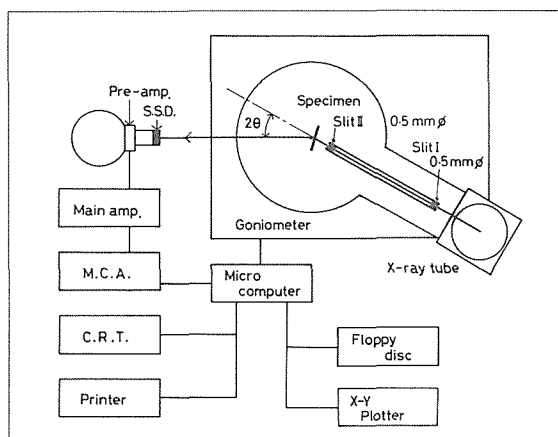


図2 白色X線ペンデルビートの測定系

満たす波長のX線だけが選択的に反射しラウエ斑点を形成する。これが 2θ 位置に置かれた固体半導体検出器(SSD)で受光され、1つのラウエ斑点に含まれる次数の異なる反射が多重波高分析器(MCA)でエネルギー分光される。MCAで計測されたデータはオンラインでマイクロコンピュータに取り込まれ、ピークのバックグラウンドの除去などの処理を施した後でラウエ斑点の積分強度 J_{hkl} と波長 λ を求め、フロッピーシートに記録される。マイクロコンピュータの制御でゴニオメーターの θ - 2θ の関係を自動的に変えて次々と測定を繰り返すと、図3に示したようなペンデルビートが求まる。他の反射面については試料を面内で回転し、同一の場所について同様に測定することができる。

得られた強度分布は(2)式に対応するもので、入射X線の強度分布、吸収、角度の補正を施すと、振動項のWaller積分そのものを示すペンデルビートが図4のように得られる。これらの補正では $I_0(E)$ はSiの厚い完全結晶からの反射強度を測定して求め⁸⁾、吸収の補正にはVictoreenの式¹³⁾、 f'' にはCromerの計算式¹⁴⁾、温度因子には既知の値^{15,16)}を使用した。Alの場合は必要がないが重元素を含む物質では $J_0(2iA_{n,p}\sqrt{|g_{n,p}|^2 + |k|^2}) - 1$ の値が、X線の波長が試料に含まれる元素の吸収端に近づくにつれて急激に大きくなるので補正の必要がある^{9,10,12)}。

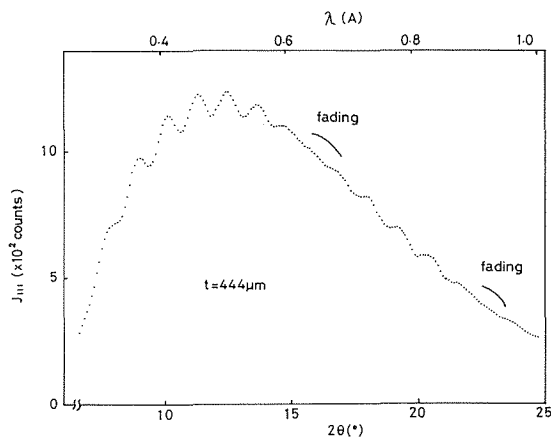


図3 第一の方法によるペンデルビートの測定例、アルミニウム(111)反射

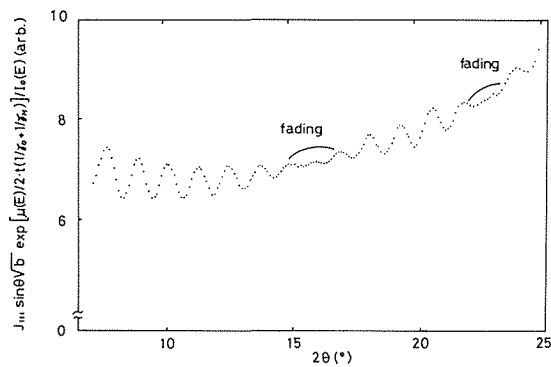
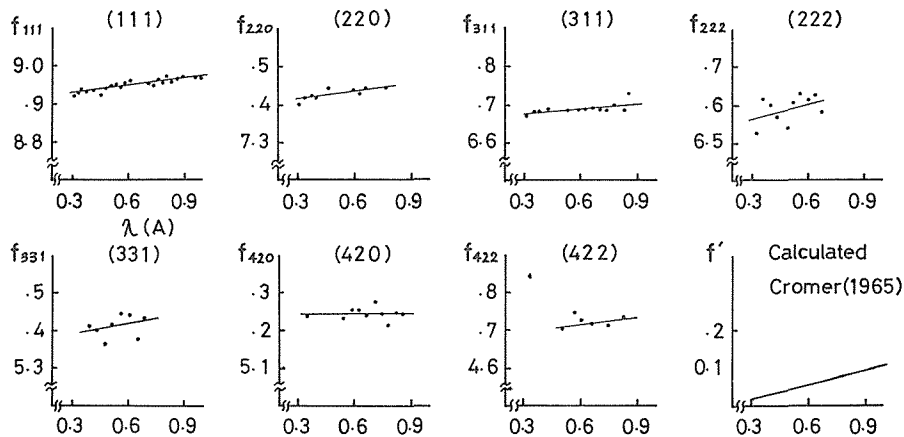


図4 補正後のペンデルビート

4. 結果と議論

図4からペンデルビートの極大、極小の位置が求められるが、これと Waller 積分を実行して得られるビートの位置を比較すると、波長依存を含めて構造因子の値が求められる。図5は、厚さ $t=444\mu\text{m}$ の試料から得られた7つの反射面についての構造因子の値を原子散乱因子 $f_{hkl} = f_{hkl}^0 + f'$ に直したものである。その際、温度因子 e^{-M} , $M = B \cdot (\sin^2 \theta / \lambda^2)$ には DeMarco¹⁵⁾ と Butt¹⁶⁾ が実験的に求めた値 $B=0.8822\text{\AA}^2$ を使った。図から明らかなように構造因子が λ につれて増大しているが、これは原子散乱因子に含まれる f' の波長依存性による結果で、その勾配は Cromer の理論計算の結果に近いことが判る。この傾向は現在迄測定した全ての純物質 (Si, Ge, Al, Cu, Zn) で認められた^{8~12)}。

図5 アルミニウムの原子散乱因子 $f_{hkl} = f_{hkl}^0 + f'$ の測定結果. Cromer の理論曲線も同時に示した

正常原子散乱因子 f_{hkl}^0 は、上で得られた原子散乱因子から、 $f'(\lambda)$ に Cromer の理論計算値を用いて次の式により求めた。

$$f_{hkl}^0 = (1/N) \sum_{m=1}^N \{ f_{hkl}(\lambda_m) - f'(\lambda_m) \} \quad (6)$$

表1 アルミニウムの原子散乱因子 f_{hkl}^0 の測定結果の比較

著者	本研究	Batterman ¹⁷⁾	DeMarco ¹⁵⁾	Järvinen ¹⁸⁾	Racah ¹⁹⁾	Rantavuori ²⁰⁾	Inkinen ²¹⁾	Watanabe ²²⁾	Lally ²³⁾	Arii ²⁴⁾
		Chipman		Merisalo	Henrich	Tanninen	Pesonen	Uyeda	Humphreys	Uyeda
		DeMarco		Inkinen			Paakkari	Fukuhara	Metherell Fisher	Terasaki Watanabe
試料	完全結晶	粉末結晶	粉末結晶	ほぼ完全	粉末結晶	粉末結晶	粉末結晶	完全結晶	完全結晶	完全結晶
方法	X線	X線	X線	X線	X線	X線	X線	電子線	電子線	電子線
hkl										
111	8.90±0.03	8.63±0.14	8.69±0.043	8.74±0.06	8.80±0.06	8.80±0.04	8.75±0.07	8.87±0.08	8.66	
200	8.52±0.05	8.25±0.14	8.21±0.066	8.24±0.10	8.38±0.06	8.27±0.04	8.33±0.08			8.36±0.05
220	7.36±0.03	7.09±0.13	7.25±0.058	7.17±0.09	7.27±0.06	7.24±0.04	7.24±0.08			
311	6.67±0.02	6.42±0.12			6.66±0.06	6.64±0.03	6.60±0.08			
222	6.50±0.03	6.19±0.13			6.48±0.06	6.49±0.05	6.37±0.09			
400		5.48±0.15			5.78±0.06	5.70±0.06	5.67±0.09			
331	5.33±0.02	4.96±0.14			5.33±0.06	5.30±0.05	5.24±0.07			
420	5.14±0.03	4.67±0.13			5.20±0.05	5.20±0.05	5.12±0.07			
422	4.72±0.04	4.38±0.15			4.66±0.05	4.69±0.05	4.65±0.06			

ここでNは、一つのペンデルビートの測定から得られた極大極小位置の総数を意味する。表1はその結果で、比較のために他の研究者の結果も示した。

本研究の結果と他の研究者のそれを比較すると、(311)以上の高次数の反射の値についてはBattermanら¹⁷⁾の値を除いて良く一致している。また(111)反射については、臨界電圧法と呼ばれる電子回折を用いた方法によるWatanabeら²²⁾の測定結果と非常に近い値が得られた。結晶中ではその電子分布が自由原子のそれと一般に異なることが予想され、これを固体効果と呼んでいるが、その影響は特に低指数の反射の場合に顕著であり、本研究においてそれらの原子散乱因子が他の測定値と異って得られたのは興味ある結果と言える。

5. 第二の方法

白色X線ペンデルビート法による構造因子の精度は、試料の厚さ t とビート位置の決定精度に大きく左右される。高精度の値を求めるには、厚い試料を使用して t の測定精度をあげ、しかも振幅が大きく多数のビートが得られる測定法が望ましい。1. で述べたように、第一の測定法はトラヴァース法に対応するが、セクショントポグラフ上に観測されるビートの振幅はトラヴァース法に比べて格段に大きいので、これに相当するビートが白色X線ペンデルビート法で測定できれば、より正確な構造因子が求まることが予測される。これらのことを考えて更に高精度の測定を行うため考案されたのが第二の方法である²⁵⁾。

動力学回折の球面波理論によると^{4,5)}、対称ラウエケースのボルマンファンの中心部の強度 I_H は、

$$\begin{aligned}
 I_H = & A|\beta|/(\pi\zeta) \exp(-\mu(E)t/\cos\theta) [\{\cos(2\beta^r\zeta - \pi/2) + \cosh(2\beta^i\zeta)\} \\
 & + |\cos 2\theta| \{\cos(2\beta^r\zeta |\cos 2\theta| - \pi/2) + \cosh(2\beta^i\zeta |\cos 2\theta|)\}] \quad (7) \\
 \zeta = & t \cdot \sin\theta, \quad \beta = (e^2/mc^2) \cdot 2\lambda(F_H \cdot F_H)^{1/2} / (v \sin 2\theta)
 \end{aligned}$$

で与えられる。(7)式の余弦関数は、 β^* に含まれる t あるいは λ の変化で振動し、これがペンデルビートに対応するのは第一の方法と同じである。

測定系は前とほぼ同じものを使用した。図 1 (b) のボルマンファンの一部 TT' の強度を選択して測定するために、図 6 のようにスリット系を変えた。また強力な白色 X 線を得るために、北大に新設された出力 120kV-170mA の高エネルギー X 線発生装置を用いた。図 7 は、受光スリットを図 6 のように移動して、ボルマンファンの出射面の強度分布を測定したもので、(i) は $\lambda = 0.3751\text{\AA}$ 、(ii) は $\lambda = 0.3791\text{\AA}$ の場合の分布である。僅か $\lambda = 0.004\text{\AA}$ の変化によって中心部の強度が大きく変化しているが、 λ を変えてこの部分だけの強度を次々と測定すると、セクショントポグラフ法に相当するペンデルビートが得られる。図 8 は $t = 3.478\text{ mm}$ の Si の (111) 反射について測定された一例で、第一の方法の結果と比較するとビートの数も多く振幅も非常に大きいこと

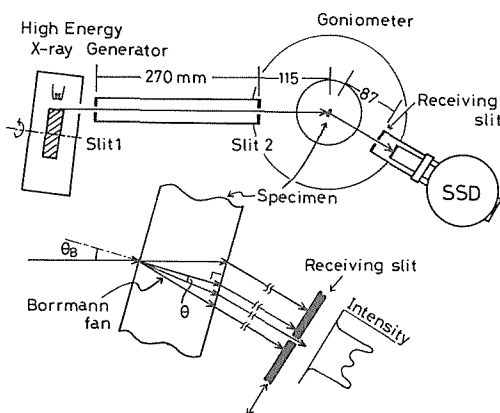


図 6 第二の方法のペンデルビートの測定系

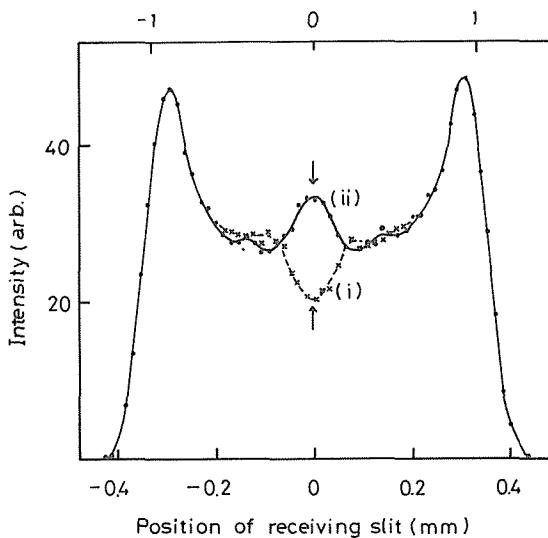


図 7 ボルマンファンの出射面の強度分布の測定例、シリコン (220) 反射
(i) $\lambda = 0.3751\text{\AA}$ ($\theta = 5.60^\circ$)
(ii) $\lambda = 0.3791\text{\AA}$ ($\theta = 5.66^\circ$)

が判る。これらのビートの位置から求めた($f_{111}^0 + f'$)の波長依存性を図9に示したが、測定点のばらつきも小さく、測定精度が著しく改善されているのが判る。この方法は、大きな完全結晶を用いなければならないという欠点があり、現在はまだ極く少数の物質についてしか測定できないが、結晶成長技術の進歩に伴って近い将来より多くの結晶にこの方法が適用されることが期待される。

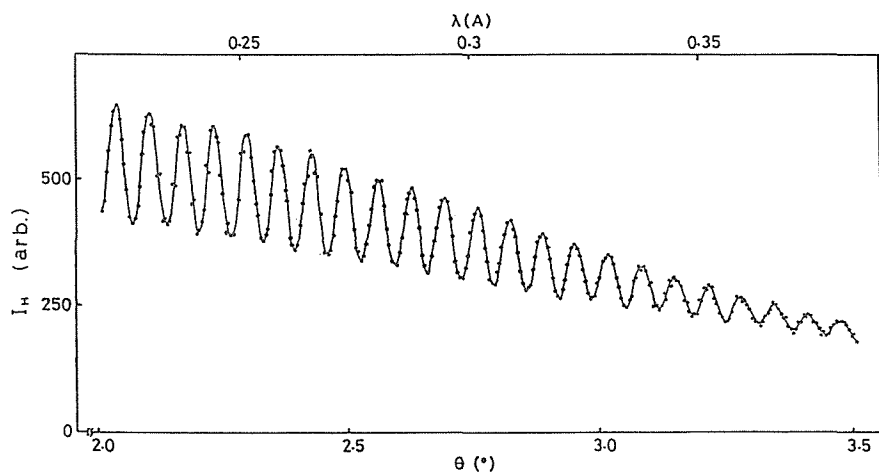


図8 第二の方法によるペンデルビートの測定例、シリコン(111)反射、 $t=3.478\text{mm}$

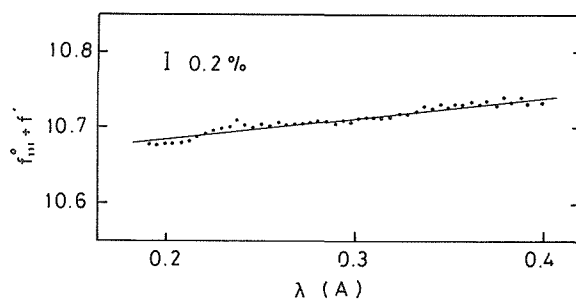


図9 図8から得られたシリコンの(111)反射の原子散乱因子 $f_{111}^0 + f'$ の波長依存

参考文献

- 1) N. Kato and A. R. Lang: Acta Crystallogr., **12** (1959), p.787.
- 2) J. F. C. Baker, M. Hart and J. Helliard: Z. Naturforsch., **28a** (1973), p.553.
- 3) T. Matsushita and K. Kohra: Phys. Lett., **A33** (1970), p.151.
- 4) N. Kato: Acta Crystallogr., **14** (1961), p.627.
- 5) N. Kato: J. Appl. Phys., **39** (1968), p.2231.
- 6) 高良和武, 菊田惺志: X線回折技術(昭54), p.132, 東京大学出版会.
- 7) N. Kato: J. Phys. Soc. Jpn., **10** (1955), p.46.
- 8) T. Takama, M. Iwasaki and S. Sato: Acta Crystallogr., **A36** (1980), p.1025.
- 9) T. Takama and S. Sato: Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981), p.1183.
- 10) T. Takama and S. Sato: Philos. Mag., **B45** (1982) 615.
- 11) T. Takama, K. Kobayashi and S. Sato: Trans. JIM., **23** (1982), p.153.
- 12) T. Takama, K. Kobayashi, M. Hyugaji, O. Nittono and S. Sato: Jpn. J. Appl. Phys., **23** (1984), p.11.
- 13) International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III., (1962), p.157, Kynoch Press.

- 14) D. T. Cromer : Acta Crystallogr., **18** (1965), p.17.
- 15) J. J. DeMarco : Philos. Mag., **15** (1967), p.483.
- 16) N. M. Butt and D. A. O' Connor : Proc. Phys. Soc. London, **90** (1967), p.247.
- 17) B. W. Batterman, D. R. Chipman and J. J. DeMarco : Phys. Rev., **122** (1961), p.68.
- 18) M. Järvinen, M. Merisalo and O. Inkinen : Phys. Rev., **178** (1969), p. 1108.
- 19) P. M. Raccach and V. E. Henrich : Phys. Rev., **184** (1969), p.607.
- 20) E. Rantavuori and V. P. Tanninen : Physica Scripta, **15** (1977), p.273.
- 21) O. Inkinen, A. Pesonen and T. Paakkari : Ann. Acad. Sci. Fenn., **A6** (1970), p.343.
- 22) D. Watanabe, R. Uyeda and A. Fukuhara : Acta Crystallogr., **A25** (1969), p.138.
- 23) J. S. Lally, C. J. Humphreys, A. J. F. Metherell and R. M. Fisher : Philos. Mag., **25** (1972), p.321.
- 24) T. Aarii, R. Uyeda, O. Terasaki and D. Watanabe : Acta Crystallogr., **A29** (1973), p.295.
- 25) T. Takama, N. Noto, K. Kobayashi and S. Sato : Jpn. J. Appl. Phys., **22** (1983)p.L304.