特殊条件下の回折実験 —特に格子定数測定について—

岡 崎 篤*

Atsushi OKAZAKI : Diffraction Experiments under Abnormal Conditions—
Measurements of Lattice Constants

A review is given on structural studies under abnormal conditions such as low and high temperatures, electric and magnetic fields, high pressure and so on. The advantage of energy-dispersive diffraction technique is discussed. Use of SOR is then shown to be very effective in these studies not only from its high intensity.

The relative accuracy of lattice constants determined with the energy-dispersive method is expected to be 10^{-4} at best; this is much poorer than that obtained with the established angular-dispersive methods. Among these methods, the Bond method and the double-crystal diffraction method are examined in detail. The latter is superior to the former provided that incident X-ray intensities are much higher than those available at present. The lattice constant measurements with the combination of the double-crystal method and SOR will realize the accuracy of 10^{-7} . Such measurements are important for the study of structural phase transitions and of influence of radiation damages on lattice constants; the latter will be a common problem in using SOR. [J. Cryst. Soc. Japan, 18, 158 (1976)].

1. まえがき

低温、高温、高圧、電場、磁場などが結晶構造におよぼす影響をX線回折で調べるにあたって、SORの利用にはどのような利点や問題点があるかを考えるのが本項の目的である。ただし、ここでは完全結晶は対象とせず、単結晶試料についてはいわゆるモザイク結晶のみを対象とすることにする。このことは、従来のほとんどの実験で、例えば試料結晶を液体窒素温度に冷却する場合、非常に乱暴な温度変化を与えていることから明らかなように、特に不当な制限ではないであろう。ところで上記のような特殊条件下に試料が置かれた場合、試料周辺の環境の一様性が良いことが一般に要求されるが、X線ビームの通路を広い立体角範囲にとる程、この一様性は悪くなるのが普通である。一方、仮にビームの通路をごく狭い角度範囲に制限したとすると、特性X線を使つての回折実験では、粉末試料についての測定であっても、ごく少数の回折線しか測定できないが、白色X線を使ってエネルギー分散型の検出器を用いると、少なくとも粉末試料については十分な数の回折線の測定ができる^{1,2)}。ただ、X線管を線源とした場合、白色X線の強度が充分とはいえない。したがって、ごく大ざ

* 九州大学 理学部

っぱないい方をすれば、特殊条件下の測定には、強力な白色X線源である SOR の利用は、エネルギー分散法との組み合わせにおいて非常に有効であるということになる。そこでもう少し具体的に検討してみることにしよう。

ここで、白色X線とエネルギー分散法との組み合わせによる回折測定が特に力を発揮するのは、粉末試料の場合であることを再確認しておきたい。単結晶試料の場合には、ビーム通路を制限すると、エネルギー分散法を用いても逆格子空間のごく一部についての測定しかできず、逆格子の広い範囲にわたっての測定を行なうには、入射ビームに対する試料の方位が可変であることが必要であり、このことは特殊条件下では一般に容易ではない。

ところで試料に電場を加えることは、従来も誘電体の試料結晶に直接電極を取付けることにより、比較的容易に実行されて来た。また磁場を加える場合については、一般に中性子回折の方が遙かに適している。一方、高圧下での回折実験については本号の他の項に記されている。これらの理由で、本項では低温・高温での回折測定に話を限ることとする。

温度とともに変化する結晶構造をX線回折で調べる場合、どういう種類の情報が必要であるかによって事情がかなり異なる。例えば結晶構造転移の有無のみが知りたい場合とか、格子の型の変化（面心立方⇄体心立方など）さえ判れば充分である場合には、粉末試料からでも十分な情報が得られるので、白色X線による回折測定が適しており、特殊条件下での測定も比較的容易である。ところが、もう少し詳しい情報、例えば構造転移に伴う空間群の変化とか原子座標値の変化とかを知りたい場合には、単結晶試料を用いて、逆格子空間の広範囲にわたって回折強度の測定をすることが一般に必要となる。この目的のためには、試料の環境の一様性のある程度犠牲にせざるを得ない。ビーム通路に対する制限を外す方が得であろう。仮にその制限を外して、広い立体角での回折が測定できたとして、白色X線をそのまま試料に入射させる場合は、2次元的に位置検出が可能で、かつエネルギー分析ができる検出器が必要で、これが開発されれば、試料は固定のまま、かなりの逆格子空間を同時に調べることができる。一方、白色X線から狭い波長範囲の成分を抽出し、単色X線として試料に入射させる場合は、検出系でのエネルギー分析は一応必要ない。しかし結晶モノクロメーターで単色化する場合には、波長が整数比の成分を除去するか、そうでなければ検出系でエネルギー分析をするかしなければならない。構造転移を研究対象とする場合は、強度の弱い超格子点についての測定が必要になることが多いので、ビームの単色性または検出器でのエネルギー分析の問題は重要である。

いずれにせよ、単結晶試料を用いて逆格子空間の広範囲にわたっての測定を白色X線で行なうには、新しい測定技術の開発が必要であるが、これは特殊条件下での測定に限らず、SOR の利用にあたっての共通の問題である。なお上の議論で、ビームの通路に対する制限を外したが、試料の温度を変えての測定、特に低温での測定については、試料容器、クライオスタットの構造を改良することにより、温度の一様性をそれ程犠牲にせず、広い立体角での回折測定ができるはずである。

つぎに結晶構造に関する最も基本的なパラメーターである格子定数について、さらに詳しくみてみよう。格子定数とは単位格子の形と大きさを与えるものであるから、温度の関数としての格子定数の測定から、構造転移に伴う格子の対称性の変化の有無はもちろん、転移温度付近での温度依存性からその転移の次数を知ることができるし、さらに格子定数が秩序変数とみなせる場合には、その臨界指数を求めることもできる。転移の次数や臨界指数は、回折強度の温度依存性からも求められるが、格子定数から決める方が遙かに高精度である

(強度の相対精度は、SOR をもってしても 10^{-4} は得難いであろうが、格子定数のそれは 10^{-6} に達している)。しかも格子定数測定については、現在の測定法をほとんどそのまま SOR に適用できる。このような事情から、以下では格子定数の温度依存性に話を限って具体的に記すことにする。

2. 従来の X 線源を用いての格子定数測定

i) Bond 法

話の順序として、現在すでに確立されている測定法の問題点を記す。この方法³⁾は、スリット系を通った特性 X 線を単結晶試料に入射させ、高角度でのブラッグ反射を、入射ビームの両側で観測し、両反射間の結晶の回転角を測定するもので、得られる格子定数の精度は、粉末法で得られる精度を上回る。Baker ら⁴⁾はこの方法を Si に適用し、 $\frac{1^\circ}{4}$ 近い半値幅のピーク ($\theta \approx 75^\circ$) の中心部を、約 $6''$ 刻みでステップ走査し、各点で約 10^7 カウントを測定して滑らかなピーク・プロファイルを求めた。ピークの中心位置の精度は約 $\frac{1''}{4}$ で、得られる格子定数の精度は 10^{-7} に達するとしている。しかし Bond³⁾ が指摘したように、観測されるピークは LP 因子の影響で高角度側にずれているのでその補正が必要である。その補正は $\theta = 90^\circ$ で発散するが、 $\theta = 85^\circ$ で半値幅が 1° の場合には、半値幅の約 $1/50$ に達する*。さらに完全結晶とモザイク結晶とでの LP 因子の相違による補正量の違いは $\theta = 85^\circ$ で約 4.5% に達するが、どの補正値を選ぶべきかは一般に明確ではない。したがって格子定数の精度として、 10^{-7} は過大評価といえる。もっとも格子定数の絶対値を論ずるのであれば、特性 X 線の波長の精度 (約 10^{-6}) でおさえられる。また格子定数の温度依存性など相対値を論ずるのであれば、上の LP 因子の補正の相違の問題は重大ではなく、 10^{-7} も過大評価ではないかもしれない。なおこの程度の精度を問題にする際には、試料温度が少なくとも 10^{-2} K 程度に制御されていることが必要である。

ii) 2 結晶回折法

ここでいう 2 結晶回折法とは、近似的に平行配置の 2 個の単結晶で、高角度でのブラッグ反射を続けて行なうものである。格子定数の温度依存性を測定した例⁵⁾について記すと、任意の高角度でのブラッグ反射の観測を可能にするため、白色 X 線ビームを使用。第 1 結晶は固定し、第 2 結晶は普通の回折計用ゴニオメータに取付けた。両結晶での反射において面間隔に大きな差が無いことが必要だが、普通のモザイク結晶について、 $\theta \approx 88^\circ$ でピークの半値幅は $0.1 \sim 0.03^\circ$ (θ) であった。LP 因子の影響は幅の 2 乗に比例するから、この場合は Bond 法の場合に比べ $10^{-2} \sim 10^{-3}$ であり、さらにこの場合は格子定数の相対値を対象としているので、LP 因子は事実上問題にならない。このような高角度での測定では、ビーム通路としてクライオスタットなどにあける窓は、ビームの大きさ程度のもの 1 個でよいので、試料周辺の温度の均一性は充分良くできる。この場合、試料および標準結晶がそれぞれ第 1、第 2 結晶であっても、またそれぞれ第 2、第 1 結晶であってもよい。

この方法で観測されるピークの幅は、Bond 法の場合より 1 桁以上小さいので、同様のデータ処理ができれば格子定数の精度もそれだけ良いはずである。しかし現存の X 線源を用い

* Bond³⁾ が与えた補正式は誤っていて、彼の記号で、正しくは、 $x = \left(\frac{w}{2}\right)^2 \left[\cot 2\theta + \frac{\sin 4\theta}{1 + \cos^2 2\theta} \right]$ である。Bond の式を用いたことによる誤差は、上式で求めた値に対する百分比で $\theta = 88, 85, 75^\circ$ に対してそれぞれ、0.5, 3, 22% である。

たのでは、常識的な測定時間内に、例えば Cauchy 曲線への fitting に十分なカウント数を与えることは期待しがたく、そのため格子定数の精度は 10^{-6} 止りとなっている。この強度の問題に関連して、特性X線を用いる次のような測定法が試みられている⁶⁾。一般には特性X線では高角度に反射がえられないので、適当なモノクロメーター結晶で高角度の反射ビームを取出し^{*}、試料についてはブラッグ角 $75\sim 85^\circ$ の反射を利用する。ピーク幅は前記の場合より大きくなるが、カウント数の統計変動が小さくなるためプロファイルがよくなるので、最終的な精度はこの方がよい場合もあるであろう。特性X線を使うのであるから、いわゆる(＋,－)と(＋,＋)の両位置での測定をすれば、格子定数の絶対値も求まる。これは、モノクロメーターで単色化したビームを使って Bond 法の測定をすることに等しい。(＋,＋)位置ではピーク幅が若干大きくはなるが、その増加の程度は完全結晶の場合に較べれば問題にならない。この両位置での測定は、白色X線の場合にも、振動などに起因する測定系の僅かな狂いの影響を除くのに有効である。

3. SOR を用いての格子定数測定

エネルギー分散型の回折計で格子定数を測定する場合、その精度は検出器のエネルギー分解能で決り、半導体検出器を用いる場合 10^{-4} が限度である²⁾。したがって SOR を用いての精密測定は、2結晶回折法から出発することになるであろう。その場合、X線照射に伴う格子定数の経時変化が問題となるであろうから、第1結晶をモノクロメーターとし、照射に強く入手が容易で使い捨てのできる結晶をそれにあてるなど、技術的な問題をまず解決する必要がある。照射損傷の問題は、SOR の利用に当って共通の問題となるであろうが、回折強度の測定の場合よりも影響は多分直接的であり重大であろう。それ以外の技術的な問題、例えば測定自動化、データ処理などは現存の技術で解決できよう。

SOR の利用により、2結晶回折法で観測されるピーク・プロファイルの Cauchy 曲線などへの fitting が可能になることは、その予想される強度から明らかであり、ピークの中心位置の精度は一桁以上良くなる。また、不完全に分離したピーク**からの格子定数決定も同程度の精度で行なえるであろうが、これにより構造転移の(真の)臨界領域での格子定数測定が可能となり、ESR、ラマン分光、中性子非弾性散乱などの測定法によるよりも高精度で転移の臨界指数が決定できると期待される。格子定数の相対精度としては 10^{-7} が充分期待できるが、温度の測定および制御の精度がそれに見合っていることが必要で、 $10^{-2}\sim 10^{-3}$ K が要求されよう。この精度は、Be または Al 箔の窓をつけた金属容器に試料を He ガスと共に封入することで、試料周辺の温度の均一性を良くすればえられるであろう。ビームの強度が強いから試料は小さくできるが、試料ホルダーの熱容量はそれ程小さくできないので、上記の精度での温度依存性の測定に要する時間は、全体としては現在と大差ないものと予想され、マシンタイムの点で、フォトン・ファクトリーのお荷物的テーマとなるかもしれない。

一方、この測定法における格子定数の測定精度と温度制御の精度、それに加えて強い入射ビーム強度という条件が揃えば、格子定数におよぼすX線照射の効果について、材料工学的にも有用な情報がえられるであろう。むしろこの種のデータをまず揃えることが、SOR を

* 例えば GGG ($\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$) 結晶では、 $\theta \simeq 85^\circ$ の反射が、 $\text{MoK}\alpha$, $\text{CuK}\alpha$ についてそれぞれ(20, 20), (16, 0, 0) 面でえられる。

** 構造転移で格子の対称性が低くなると、一般に多重ドメイン構造となり、それまで1本のピークだったものが一般に複数のピークに分れるが、転移温度の直下ではその分離が不完全なことが多い。したがって個々のピーク幅が小さいことが重要である。

用いる回折実験に必要というべきかもしれない。

以上をまとめると、SORを利用することによって強いビームが使えるようになるということだけで、現在すでに確立された測定法による格子定数の温度依存性の測定精度が、1桁以上良くなるといえる。そのこと自体、構造転移についてのより詳しい情報を期待できることからもちろん有意義である。一方、単色線を抽出する場合の波長の精密決定法であるとか、X線照射の効果の問題が新たに解決すべき問題として登場する。さらには強いビームが使えるという条件のもとで、新しい測定法の開発が格子定数測定のみならず他の回折測定についても当然行なわれるであろう。これらの個々の技術的問題は結晶学的に興味あるのはもちろんであるが、SORの有効な利用という点からも重要である。

文 献

- 1) 岡崎篤：日本結晶学会誌 **14**, 140 (1972)
- 2) 深町共栄，細谷資明：日本物理学会誌 **28**, 389 (1973)
- 3) W. L. Bond : Acta Cryst. **13**, 814 (1960)
- 4) T. W. Baker, J. D. George, B. A. Bellamy & R. Causer : Adv. in X-ray Analysis **11**, 359 (1968)
- 5) A. Okazaki & M. Kawaminami : Jap. J. appl. Phys. **12**, 783 (1973)
- 6) 岡崎篤，河南勝，大浜順彦，金田昭久：日本物理学会 1975 年秋の分科会予稿集 2, p. 64

追 記

§ 2. i) の LP 補正について，最近 Bond 自身により訂正がなされた (Acta Cryst. A **31**, 698 (1975))