〔総合報告〕

SSD の X 線結晶学への応用

埼玉工大 深 町 共 栄

Tomoe FUKAMACHI : Applications of SSD to X-ray Crystallography

The energy resolution of an SSD (solid state detector) is better than that of scintillation and proportional counters by about one order of magnitude. By the use of this merit, the SSD has been used for X-ray energy-dispersive diffractometry. In this review, a standard system of the SSD diffractometer and its characteristics including the energy resolution are described. Some applications are shown: measurements of anomalous scattering, anomalous scattering factors and a thermal vibration effect near the absorption edge. An MCSSD (multi-channel solid state detector) with a data collection system is described. [J. Cryst. Soc. Japan 23, 249 (1981)].

1. はじめに

P-I-N 型構造の半導体検出器である SSD (Solid State Detector) は, シンチレーションカウンター (SC と略す) や比例計数管 (PC と略す) より約10倍ほどエネルギー分解能が優れていることからエネルギー分散型回折線の測定を可能にした. ここでは, 筆者が過去10年間にわたり SSD を用いて研究してきた事柄を簡単に紹介すると共に, 吸収端近傍の異常散乱

(1)AD 型回折計の開発 — 高压下の結晶および非晶体の回折線測定^{1~3)}

(S/N 比の改善)

第1図 SSDのX線結晶学への応用

効果の測定に関連したことを述べる。

筆者が研究してきた事柄の関連をわかりやすくまとめて第 1 図に示す。まず SSD を用いた角度分散 (AD) 型粉末回折計を開発した¹⁻³⁾。この回折計は、通常のものに比較し、著しく SN 比の改善を図ると共に、エネルギー分散型の特長を生かし、管球から得られる数本の特性線による回折線や試料からの蛍光 X 線などの 2 次 X 線の角度依存性を 1 回の走査で測定できる。このためにこの回折計は測定目的によりかなり高能率の回折線測定に役立つ。この外、著しい SN 比の改善により、ダイヤモンドアンビル中のように微少粉末試料や非晶質からの回折線が測定できる。

一方、エネルギー分散 (ED) 型粉末回折計の開発においては、主に格子定数の測定精度の向上に関する研究を行った。その結果 ED 型でもスリット系の工夫により $\Delta a/a$ が $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 程度の精度で得られることが判明した^{4,5)}。この回折計は、回折角を固定したままで利用できることから、AD 型では制限が多く測定が困難な実験系、例えば超高圧や、極低温などの極端条件下での回折線の測定に便利である。この ED 型粉末回折計を用いて、低温になるにつれて格子振動の振幅が減少し、同位体 ^{100}Mo 、 ^{92}Mo との間に格子定数の差が出る効果を検出した^{6,7)} (^{100}Mo が ^{92}Mo より質量が大きいので低温になるにつれて、格子振動の振幅が小さくなり、 ^{92}Mo より格子定数が小さくなる)。

次に、ED 型 2 軸回折計を開発し、吸収端近傍における異常散乱効果の検出を行い、いくつかの研究を行った。中でも、ED 型単結晶回折計においては、異常散乱効果による回折強度の定量的な変化に興味をもった関係上、まず、吸収を考慮した動力学理論を用いて、ED 型積分反射強度について理論的考察を行った⁸⁻¹¹⁾。その結果、吸収端前後の積分反射強度変化にいくつかの動力学効果が認められた。また、この考察にもとづき、対称反射条件下においてフリーデル対反射の強度比 r_h がブラッグケースまたはラウエケース共に、

$$r_h = \left(\frac{|F_h|^2}{|F_h|^2} \right)_{\text{モザイク結晶}} = \left(\frac{|F_h|^2}{|F_h|^2} \right)_{\text{完全結晶}} \quad (1)$$

であることを調べた。この関係式は、後述するように異常散乱因子の測定や位相決定などに色々と役立つ。またこの関係は結晶の極性決定にも当然役立つ。吸収端近傍における異常散乱の顕著な変化を利用し、GaP の極性決定を行った¹²⁾。吸収端近傍の異常散乱を用いることによって従来の特性 X 線の方法と比較し、 r_h をきわめて大きくすることができた。このために極性決定の精度が著しく向上した。SSD 回折計で吸収端近傍における異常散乱効果の測定が容易になると長い間ベールにつつまれていた従来の異常散乱因子を求める理論式が吸収端でも役立つのかを検討する必要が生じた。そこで、新しく異常散乱因子 (実数部 f' , 虚数部 f'') の測定法 (強度比法) を後述するように確立して、測定した^{13,14)}。この結果、吸収端においては物質の結合状態によって f' , f'' が異なることを見出した (微細構造の検出)。

この微細構造は、構造未知の物質に対して純粋に理論で求めることは不可能である。そこで構造未知の物質の線吸収係数 μ を測定し、その値を利用し前方散乱近似の関係式で f'' を求め、分散関係式を用いて f' を求める方法について研究した。そして分散関係法と強度比法の測定結果とを比較検討し、分散関係法が構造未知の物質の f' , f'' を求めるのに有力な方法であることが判明した^{15,16)}。

次に、吸収端近傍において X 線のエネルギーを変化させた積分反射強度変化は、Cole と Stemple とが指摘したように、極性や、結晶の不完全性に依存する^{8,7)}。それ以外に、温度因子の変化にも依存することが筆者の研究グループで明らかにされた¹⁷⁻¹⁹⁾。これを簡単に温度

効果と呼ぶ。この効果には、完全結晶とモザイク結晶との間に異なった性質がある。

次に異常散乱を用いた結晶構造解析を意図して、SSD付4軸回折計を製作した²⁰⁾。この回折計は、通常の封入管からの白色X線を用いたが、特性X線を用いたAD型より多少測定時間が長くなる程度でED型の積分反射強度が測定できる。この回折計を用いて、異極鉱の構造をZnのK吸収端近傍の異常散乱を利用して求めたところ、従来の構造と同じものが求められた^{21, 22)}。この結果、SSD付4軸回折計は異常散乱を用いた位相決定に有力であることが判明した。

ED型回折計において、回折角は固定し、結晶を回転させる。これと同期して、CRT(陰極線管)の放射方向にエネルギー軸をとり、ED型回折線強度に応じた輝度変調をかけてCRTに表示する。このようにすることによって電子線回折で知られているNパターンが得られる。このNパターン観測系を、グラフィックディスプレイ付マイコンを用いて開発した²³⁾。この系で得られたNパターンの一例を第2図に示す。この系は、ラウエ写真と同様、結晶方位の決定に役立つ外、相転移等の観測にも便利である。

第2図 NaClのNパターン, $2\theta = 27^\circ$

この系は、ラウエ写真と同様、結晶方位の決定に役立つ外、相転移等の観測にも便利である。

この外、SSDを用いたコンプトン・プロファイルの測定系を開発し、コンプトン・プロファイルおよび散乱に関するいくつかの研究を行ったが、ここでは頁数の関係上、研究内容の紹介は省略する。興味のある方は文献を参照願いたい²⁴⁻²⁶⁾。

SSDそのものについての研究にエスケープ現象²⁵⁾がある外、現在、短冊型の電極をもつ多チャンネルSSD(MC SSDと略す)の開発に着手しており、最近の成果²⁶⁾は、ここで後述する。

2. 汎用SSD付2軸回折計

第3図に筆者が使用している汎用実験用SSD付2軸回折計およびそのシステムを示す。X線源には通常の封入管を使用した。また保守の容易さから大型のデュアー(30L)と一体になっているピュアGe型SSDを採用したために、SSDより重量の軽い、X線管球を回転する回折計を製作した。ピュアGe型SSDは、次第に熱サイクルに対して安定してきたため、最近では液体窒素(LN₂)を使用時のみ供給するだけでよい。従ってデュアーは小型にしても良く、近頃はハンディタイプの超小型のものも市販されている。このように小型のものは、通常回折計のカウンターアームに取付けて使用できる。第3図のような管球回転方式は、回折計自体をエネルギー可変のモノクロメーターとして使用する場合などは、回折X線の方向が一定にできて非常に便利である。回折計の第1スリットは焦点サイズを規定し、第2スリットは試料外にX線があたらないようにビームサイズを規定し、第3スリットは、目的に叶う角度分解能またはエネルギー分解能が得られるように発散角を定めるのに用いる。

角度の発散角 $\Delta\theta$ とエネルギー分解能 $\Delta\omega$ との関係は

$$\Delta\omega = |\omega_n \cot\theta \Delta\theta| \quad (2)$$

である。 ω_n は n 次反射のブラッグ条件を満足しているX線のエネルギーで、 2θ をブラッグ角とするならば、

第3図 汎用実験向SSD付2軸回折計

$$\omega_n = n\omega_{hkl} \quad (3)$$

である。 ω_{hkl} は最低次の反射で、格子間隔を d_{hkl} (Å) とおくと、

$$\omega_{hkl} = 12.398 / (2d_{hkl} \sin \theta) \text{ (keV)} \quad (4)$$

であたえられる。 $\omega_n = 10$ (keV) とおき、 $\Delta\theta$ を一定にして、 2θ と $\Delta\omega$ (eV) の関係を第4図に示す。 $\Delta\theta$ を 0.1 mrad とすると、中角度において $\Delta\omega$ を数 eV にすることができる。この効果を利用して、SSD を用いて吸収端近傍における異常散乱を数 eV のエネルギー分解能で測定することができる。

SSD の前にあるソーラー・スリットは蛍光 X 線や非弾性散乱などの発散した 2 次 X 線を除去し、SN 比の良い回折線スペクトルを測定する場合に用いる。

次に検出器および検出系について説明を 第4図 発散角を固定した場合の $\Delta\omega$ の角度依存性加える。現在のところ、代表的な X 線検出用 SSD としては、P 型 Si に Li を拡散して真性半導体領域を作成した P-I-N 接合の Si (Li) 型と、高純度 Ge 真性半導体を P および N 型の電極でサンドイッチしたピュア Ge 型のものがある。前者は、Li の再拡散を防止するために常時 LN_2 温度にしておかねばならない。しかし、後者は前述したように、使用時のみ LN_2 温度にすれば良い。

LN_2 温度にて SSD を使用する理由は、SSD およびプリアンプ内の FET の熱雑音をおさえて高エネルギー分解能のスペクトルを得るためである。SSD の検出効率、エネルギー分解能、エスケープ現象等についての詳しい説明は、文献3を参照されたい。ただし、SSD が ED 型回折線を測定するのに有利である理由は、勿論エネルギー分解能が良いことである

が、これと共に検出効率が広いエネルギー領域において高いためであることを付け加えておく。

次に、SSD からの信号系の回路について第3図を参照して説明する。SSD と プリアンプは一体になっており、プリアンプからの出力は直線性および利得の安定した比例増幅器で増幅される。比例増幅器からの出力パルスは、MCA (多重波高分析器) で分析され、その値はメモリー上に記憶される。SSD により測定の手順を早くするためには、得られた情報の転送、処理、解析を早く行う必要がある外、特に数秒間の間に得られた MCA 中のスペクトルの情報を扱う都合上、角度分散型の回折計よりはデーター量がかなり増大する。これらの事柄を考慮すると、ミニコンやマイコンを用いたオンライン処理によるシステムが経済的である。第3図において点線で示されている部分は、1 チップ CPU を基本としたコンピューターであり、通称スタンドアロン型とか、パソコンとか呼ばれているものである。このコンピューターは、RAM (Random Access Memory) が 64kB (byte, 1B=8ビット) ほどあり、そして、キーボード、ドットグラフィックディスプレイ、フロッピーディスク等が一体になっている。さらに各種入出力装置接続用標準インターフェイス、例えば RS232C や GP-IB (General Purpose Interface Bus) が準備されている。RS232C は、プリンター等入出力装置の接続に使用され、GP-IB は MCA などの計測器の接続に使用される。

第1表

ゴニオメーター 制御用 サブルーチン	
GONIO (M, MS, A)	ゴニオメーターを回転させる
MCA 制御用 サブルーチン	
MCAIT (IDATA)	MCA の初期条件設定
CTOM (NB, N1, N2)	マイコンから MCA ヘデーターを転送する
MTOC (NB, N1, N2)	MCA からマイコンヘデーターを転送する
MCA (N)	MCA を制御するサブルーチン
MCLEAR (NB, NC)	MCA のメモリーを消去する
BCLEAR (N)	マイコンのデーター領域を消去する
スケラー 制御用 サブルーチン	
DCCON (N)	スケラー (デュアルカウンタ/タイマ) を制御する
RCNT (A, B)	デュアルカウンタ A, B の内容をマイコンへ転送する
グラフィック・ディスプレイ 制御用 サブルーチン	
GRDISP (IX, IY, M)	ドット・グラフィック表示をする
CHARAC (IX, IY, N, IC)	グラフィック・ディスプレイに文字を表示する
NUMCRT (IX, IY, NUM, IFP)	グラフィック・ディスプレイに数字を表示する
X-Y プロッター 制御用 サブルーチン	
PLOT (X, Y, IPEN)	プロッターに直線を描く
CHAPLT (X, Y, IP, N, M, MANG)	プロッターに文字を書く
NUMPLT (X, Y, NUM, IFT, M, MANG)	プロッターに数字を書く

このようなシステムを用いて各種測定を行うには、プログラミングの作業を簡単にしなくてはならない。そこで第1表に示すような、ゴニオメーター、X-Y プロッター、ドットグラフィックディスプレイ等のサブルーチンを開発し、FORTRAN で書いたオブジェクトプログラムと簡単にリンクして使用できるようにした。よって、当システムはユーザが研究目的別に計測手続を自由に変更でき、かつデーター解析も行える。

3. 単結晶を用いたエネルギー分散型回折線スペクトルの測定

ここでは単結晶のエネルギー分散型積分反射強度を測定するための SSD のエネルギー分解能と、SSD を用いることによって図られる SN 比の改善について考察する。

3.1 SSD の分解能とエネルギー分散型積分反射強度測定

白色 X 線を用い、回折角を固定して単結晶からの回折線スペクトルを測定した一例を第 5 図の曲線 A に示す。このようなスペクトルの測定時間は、スリット系の角度分解能の選択にもよるが、通常数秒から数百秒である。一般に、特性 X 線に比較して 10^{-2} 程度に弱い白色 X 線でもこのように測定時間が短縮できるのは、曲線 A が、エネルギー分散型の積分反射強度になっているからである。エネルギー分散型積分反射強度の考察については文献⁸⁻¹⁰⁾を参照願いたい。

第 5 図 SSD で得られた単結晶からの回折線スペクトル

第 5 図の様な回折線スペクトルにおいて、隣り合った次数の反射を区別し、観測目的の n 次反射の積分強度測定を行うためには、SSD のエネルギー分解能 ΔE_{FWHM}^n と ω_n との間に

$$\Delta E_{\text{FWHM}}^n \leq \omega_n / (2.55 \cdot n) \quad (5)$$

が成立する。この場合、 n 次反射に対して、99.7%以上の積分反射強度が得られる。第 5 図の例は、(5)式を完全に満足している。

3.2 SN 比の改善について

SSD が K 吸収端近傍において異常散乱効果の検出を容易にしたもう一つの要因は、SN 比の改善にある。PC や SC はたとえ (5) 式の条件を満足したとしても、Z が 20 から 30 程度の原子から放射される蛍光 X 線の $K\alpha$ と $K\beta$ とは分離できない。一方 SSD の場合、第 5 図 B 曲線が示しているように $K\alpha$ と $K\beta$ の分離が容易にできる。このために SSD は、以下に述べる原理から、SN 比を改善でき、吸収端近傍における異常散乱の検出が SC や PC より容易になる。

まず N_s は雑音を含まない回折線の光子数とする． N_s の統計的変動による偏差 S_0 (%) は、 $S_0=100/\sqrt{N_s}$ である．これに信号ではない蛍光 X 線が重なったとしよう．蛍光 X 線の光子数を N_n とする．この場合の偏差 S_1 は当然 S_0 より大きくなり、

$$S_1=S_0\sqrt{1+G} \quad (6)$$

となる．ここで $G=N_n/N_s$ である．第 5 図の例では、Ga の $K\beta$ 線と、次数 5 の回折線が重なっている．この図の例では、 N_s と N_n とはほぼ同程度であるから $G=1$ とおく．従って、 $S_1^{SSD}/S_0=\sqrt{2}$ となる．もし、SSD の代りに SC や PC を採用して同様な測定を行ったとしよう．すると、 $K\alpha$ 、 $K\beta$ 線の区別が出来ないため、5 次の反射と、 $K\alpha$ 、 $K\beta$ の蛍光 X 線と一緒になる． $K\alpha$ と $K\beta$ の強度比が約 10 : 1 であるので、 $S_1^{SC}/S_0=\sqrt{12}$ となる．従って、SSD の結果が SC のものより $\sqrt{6}$ 倍信頼性が高いことになる．もし、SC が SSD と同様な精度でデータを得ようとするならば、線源の強度を 6 倍にするか、あるいは測定時間を 6 倍に長くしなくてはならない．以上の考察は隣り合った次数の反射を含まないと仮定した場合で、SC や PC はこの条件を満足させることも困難なのである．

第 5 図は、回折線に含まれる蛍光 X 線を除去する方法を示している．スペクトル A は、生のデータで、これから θ 軸のまわりに僅かに結晶を回転してブラッグ条件をはずし、蛍光 X 線のスペクトルを測定して B を得る．そして、A から B を差し引いて C のスペクトル、すなわち回折線スペクトルのみの情報を得る．

4. 吸収端近傍における異常散乱効果の検出

SSD が出現する以前、吸収端を交差して異常散乱を顕著にうけた回折線の測定は Cole と Stemple によって行われていた．この方法は、白色 X 線を用い、結晶とカウンタを $\theta-2\theta$ 走査する簡単な方式であった．しかし、その強度測定の精度とエネルギー分解能とが不十分で、理論値と実験値とを定量的に比較または検討することが困難であった．一般に異常散乱は、吸収端の約 $\pm 20\text{eV}$ 範囲で大きな変化を生じる．従って、エネルギー分解能を約 1eV 程度にしないと興味深い現象の検出はできない．残念にも SSD に、このような高エネルギー分解能を期待することは原理的にできない．しかし、第 3 章でふれたように、発散角をおさえることによって、ブラッグ条件を満足する X 線のエネルギー幅を 1eV 程度におさえられる．よって、隣り合った次数を分離し、蛍光 X 線成分をかなり除去して下地を下げ、目的とする次数の ED 型積分反射強度を測定するために SSD を利用する．

第 6 図(a), (b)には、SSD 法で GaAs の As の K 吸収端近傍で、555, 555 が異常散乱をうけているものを検出した例である．555 は、吸収端より低エネルギー側の強度が高エネルギー側よりも弱い．しかし、555 はその逆である．一方、第 7 図には、GaAs の 666 反射を As の K 吸収端近傍で観測した例である．この反射は、第 6 図に示されているように、異常散乱が強く生じないと非常に弱い反射であるが吸収端においては、他の反射と大差なく観測できる．

5. 強度比法による異常散乱因子の測定

SSD により、吸収端近傍において任意の次数の反射の ED 型積分反射強度が測定できるようになったが、これらの積分反射強度を用いた新しい異常散乱因子測定法を開発した¹³⁾．前述のように、これは、フリーデル対反射強度比を利用する強度比法によるもので、適用するためには、次の条件が満足されていなければならない．

(a)

(b)

第 6 図 GaAs の回折線スペクトル。横軸は X 線のエネルギー，5 次の反射が As の K 吸収端近傍の異常散乱がうけられるようにブラッグ角を選んである。(a) hhh 回折線スペクトル，(b) hhh 回折線スペクトル

第 7 図 GaAs の回折線スペクトル。横軸は X 線のエネルギー，6 次の反射が As の K 吸収端近傍の異常散乱がうけられるようにブラッグ角を選んである

- (1) 対称中心のない結晶で構造が既知であること
- (2) 単位胞中の正常原子散乱因子 f^0 および温度因子 B が既知であること
- (3) 求めようとする原子以外の異常散乱因子は無視できるか、または補正できること

(2)の条件は、将来、測定精度を向上させるのに問題となるが、異常散乱因子の測定値に数%程度の誤差を許すならば、現在の自由原子モデルの f^0 を利用して解析できる。(3)は、求める原子以外の異常散乱が無視できるほど小さい場合は良いが、そうでない場合は、まだ不確定な要素が多く、理論式で求めた異常散乱因子を用いて補正しなくてはならない。将来、異常散乱の研究が進展するのに従ってこの補正精度も向上するであろう。

さて、異常散乱因子を求めようとする原子を単位胞中の原点にとり、その原子の正常散乱因子を f^0 とおく。そして求めようとする異常散乱因子、 f' , f'' を f'_x , f''_x とおく。その他の原子の散乱因子の実数部を $f_n^r = f_n^0 + f_n'$, 虚数部を f_n'' とおく。このようにするとフリーデル対反射の強度比は、 B を無視すると、

$$r_h = \frac{|F_h|^2}{|F_{\bar{h}}|^2} = \frac{(f'_x - A_h)^2 + (f''_x - B_h)^2}{(f'_x - A_{\bar{h}})^2 + (f''_x - B_{\bar{h}})^2} \quad (7)$$

である。ここで、

$$A_h = -[f^0 + \sum_n f_n^r \cos 2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_n) - \sum_n f_n' \sin 2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_n)] \quad (8)$$

$$B_h = -[\sum_n f_n^r \sin 2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_n) + \sum_n f_n'' \cos 2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_n)] \quad (9)$$

$$A_{\bar{h}} = -[f^0 + \sum_n f_n^r \cos 2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_n) + \sum_n f_n'' \sin 2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_n)] \quad (10)$$

$$B_{\bar{h}} = -[\sum_n f_n'' \cos 2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) - \sum_n f_n^r \sin 2\pi(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_n)] \quad (11)$$

である。 r_h は測定で求め、 f'_x , f''_x が未知数であるので(7)式を整理して

$$(f'_x)^2 + (f''_x)^2 + 2a_h f'_x + 2b_h f''_x + c_h = 0 \quad (12)$$

を得る。ここで、

$$a_h = (A_{\bar{h}} r_h - A_h) / (1 - r_h) \quad (13)$$

$$b_h = (B_{\bar{h}} r_h - B_h) / (1 - r_h) \quad (14)$$

$$c_h = (A_h^2 - r_h A_{\bar{h}}^2 + B_h^2 - r_h B_{\bar{h}}^2) / (1 - r_h) \quad (15)$$

である。(12)式は、半径を $(a_h^2 + b_h^2 - c_h)^{1/2}$ とし、 $-a_h$, $-b_h$ を中心とする円の方方程式である。

5.1 1つの r_h と μ の測定から f'_x を求める方法

線吸収係数 μ が測定できれば、前方散乱近似を用いて f''_x を求める次式が得られる。

$$f''_x = \frac{cV\omega}{4\pi} \mu - \sum_n f_n'' \quad (16)$$

この式の単位は原子単位であり、 c は光速、 V は単位胞の体積、 ω はX線のエネルギーである。(12)式から、 r_h と f''_x が求まれば、 f'_x は

$$f'_x = (1/2)(-B_1 \pm \sqrt{B_1^2 - 4C_1}) \quad (17)$$

で求められる。ここで $B_1 = a_h$ $C_1 = (f''_x)^2 + 2b_h f''_x + c_h$ である。(17)式の解は二つあるが、物理的に意味ある方の値を取る。

5.2 二つの r_h を用いる方法

同じエネルギーに対し、次数が異なる r_{h1} , r_{h2} の測定ができると、(12) 式に関して二つの方程式が得られる。 f'_x , f''_x に関して角度依存性を無視するならば、連立 2 次方程式を解くことによって未知数 f'_x , f''_x を求めることができる。この場合、 f'_x , f''_x についてはそれぞれ二つの根が存在する。しかし、 f''_x は常に正であるから、物理的に意味のある解を得るのは簡単である。さらに多くの r_h を用いれば、 f'_x , f''_x が一義的に決定できる。

この強度比法は、次に述べるような特長がある。

(1) モザイク結晶でも完全結晶でも (1) 式が成立するため、適用範囲が広い。また対称反射条件を満足していれば、偏光因子、吸収係数等の補正がいらない。

(2) 絶対強度測定が不要で、 f'_x , f''_x の値が求まる。

以上の特長のため、強度比法は比較的精度良く f'_x , f''_x を求められる。しかし、 r_h が 1 に近くなるに従って、 r_h の測定誤差が、異常散乱因子の測定誤差に大きく反映する。従って吸収端より低エネルギー側は f''_x が著しく小さいので強度比が 1 に近づき、この方法では、一般に正確な異常散乱因子が求められない。

5.3 異常散乱因子の測定結果

第 8 図に GaAs の Ga の K 吸収端近傍での r_{555} の測定結果を示す。吸収端より僅か高エネルギー側において r_{555} が約 17 程度と大きな値を示す。一方、吸収端より低エネルギー側ではほぼ 1 程度である。 r_{555} の曲線において高エネルギー側になめらかな肩構造があるが、これは f' , f'' の分散曲線における微細構造を反映したものである。

第 9 図に異常散乱因子の測定結果を示す。 f'' の実線は μ の測定から求めたもので、点線は Hönle の理論による計算値である。 f' の白丸は、4.1 項の方法で、 μ から求めた f'' と、第 8 図の強度比のデータから求めた結果である。 α , β にはっきりした肩構造が見られる。 f' の点線は Hönle の理論によるものであり、実線は f'' の実線の値を分散関係¹⁵⁾で求めた

もので、白丸の実測値の肩構造と比較的良好一致している。Hönle の理論は、孤立原子モデルによるもので、吸収端近傍の微細構造は説明できないが、分散関係による方法ではできる。また第 9 図における強度比法の実測値の誤差は、前述のように吸収端より低エネルギー側が大きい。

第 10 図は、GaAs の As の K 吸収端の例を示す。この図の実線、点線および白丸は、第 9 図と同じ意味をもつ。吸収端において表裏の強度が反転する場合には $r_h=1$ でも f' は求められる。この場合の解析法は文献 14 を参照願いたい。黒丸は $r_h=1$ の場合の測定値である。第 10 図のデータの意味するところは、第 9 図と同様である。しかし、As の K 吸収端近傍では、Ga の f'' の値がまだかなり大きな値をもっているために、As の K 吸収端より低エネルギー側でも表と裏の強度比が大きい。このため、吸収端前後において、ほぼ等しい測定誤

第 8 図 Ga の K 吸収端近傍における GaAs の 555 フリーデル対反射強度比. R_h は積分反射能

第9図 GaAsのGa K吸収端近傍における f' , f''

第10図 GaAsのAs K吸収端近傍における f' , f''

第11図 共通の温度因子をもつGaAsのGa K吸収端近傍における積分反射能

第12図 InSbのIn K吸収端近傍における積分反射強度の温度依存性

差で f' の値が求められる。微細構造についてバンド理論による研究は文献38を参照願いたい。

6. 温度効果

第4章の考察によって、吸収端近傍において異常散乱因子が大きく変化する様子がかなりはっきりととらえられた。この異常散乱を伴う回折強度に現われた基本的な現象の一つである温度効果をここで紹介する。

6.1 単原子完全結晶とモザイク結晶

単原子で構成されるモザイク結晶のブラッグケースの積分反射強度 $J(\omega)$ ($=I_0 R(\omega) S$, I_0 は入射 X 線の強度, $R(\omega)$ は積分反射能, S は面積)

$$J(\omega) = K |F_h(\omega)|^2 \cdot \exp(-2Bs^2) / \mu(\omega) \quad (18)$$

で示される。ここで、 $s = \sin \theta / \lambda$ であり、 K は比例定数である。このような表現は、多原子結晶においてすべての原子の温度因子がほぼ等しい場合にゆるされる。(18)式から簡単に理解されるように、 $\exp(-2Bs^2)$ は B 値が変化し、 $J(\omega)$ のスケールを変えても吸収端前後における強度の相対的な変化には依存しない。計算して示すまでもないが、GaAs について Ga と As の B が等しいとして積分反射能 $R(\omega)$ を計算した結果を第11図に点線で示す。 B を 0.0 から $4.0(\text{\AA}^2)$ と変化しても、 $R(\omega)$ はスケールを除いては形を変えない。一方、吸収を入れた動力学理論による $R(\omega)$ の計算は、同図に実線で示すが、 B の変化に応じて吸収端前後の立ち上りの形に変化が出ている。これは、動力学効果の現象である。InSb の完全またはモザイク結晶で、常温と LN_2 温度において MCSSD を用いて $R(\omega)$ を測定し、それらを吸収端より 70eV 高い所のデータでスケールしたものを第12図に示す³⁹⁾。モザイク結晶ではほとんど形を変えないが、完全結晶では予想通りの変化が見られている。これと同様な効果は、偏光因子の扱いにも生じる⁴⁰⁾。

6.2 多原子結晶

多原子結晶においては、各原子の温度因子が異なる場合、(18)式のように、結晶構造因子とスケール因子となる温度因子の項とを独立にわけることができない。この場合、温度因子の変化に応じて完全結晶やモザイク結晶において吸収端前後における強度の立ち上り方に差がでてくる。CuI 結晶を例にとり、 $B_I = 2.0(\text{\AA}^2)$ とおいて、 B_{Cu} を $0.0 \sim 5.0(\text{\AA}^2)$ に変化させ、555 と 555 の積分反射能を計算し、吸収端より低エネルギーで規格化したものを第13図に示す。 R_{555} では吸収端前後における強度の立ち上り方は、温度因子が大きくなるに従って完全に逆転する。この効果を用いて温度因子を決定することができる。常温で CuI の Cu の K 吸収端近傍における積分反射強度測定を行って、理論計算値と比較し、 B_{Cu} と B_I を求めた結果、 $B_{\text{Cu}} = 3.3 \pm 0.1(\text{\AA}^2)$ $B_I = 2.0 \pm 0.1(\text{\AA}^2)$ の値を得た¹⁹⁾。

第13図 CuI の Cu K 吸収端近傍における積分反射強度。 $B_I = 2.0(\text{\AA}^2)$ とおき、 B_{Cu} を、 $0.0(\text{\AA}^2)$ から $0.5(\text{\AA}^2)$ ステップで $5.0(\text{\AA}^2)$ まで変化させた

7. MCSSD の開発

最近, MWPC をはじめ, 1 次元および 2 次元 X 線検出器の開発が活発化し, 迅速な回折線の計測に努力が払われている. SSD も当然ながら, 短冊型電極の一次元構造のものやチェッカーボード型電極の二次元構造の位置敏感型検出器が γ 線領域で開発中である. しかし, 低エネルギーでかつ, エネルギー分解能の高い X 線用 1 次元また 2 次元構造の SSD は, LN_2 温度で使用する必要から, γ 線のものより技術的に問題が多く, 開発が困難である. 筆者が開発に着手した MCSSD は材質が $\text{Si}(\text{Li})$ で短冊型の 5 電極をもつものである. この電極は, 一枚の $\text{Si}(\text{Li})$ の平行平板上に長さ 5mm, 幅 0.4mm の電極を, 0.8mm おきに 5 個蒸着して作成した. 従って, 構造上の位置分解は, 0.8mm となる. この MCSSD の個々の電極に FET を使用し, 抵抗フィードバックのプリアンプを付けた. 第14図に MCSSD を用いたデータ集録系を示す. 各プリアンプの出力には独立にリニアアンプを接続し, それに ADC (Analog Digital Converter) を接続した. 各 ADC の出力は, インターラプト (変換終了信号) とデータバスライン (変換値) に分け, ミニコンのインターフェイスに接続した. よって CPU (Central Processing Unit) は, インターラプトラインで位置情報がとれ, データバスラインでエネルギー情報がとれる. この系で得られた MCSSD の位置分解能は 0.8mm, エネルギー分解能は, 通常の X 線に対して 600eV であった. 位置分解能も, エネルギー分解能も更に改良できる可能性は十分にある. またチャンネル数を 100 ほどに増加することも可能であるが, ここで示した様な 5 チャンネル程度のものでも, 吸収端近傍の異常散乱を用いた構造因子の迅速な位相決定に役立つ²¹⁾. この外, 第 6 章でふれた InSb の温度効果の検出のように, 吸収端近傍の異常散乱効果の研究に役立つ.

第14図 MCSSD を用いたデータ収録システム

8. 結 び

はじめに述べた様に, ここでは, 筆者の仕事を中心に解説したもので, SSD のエネルギー分散型回折計への応用分野における一部分にすぎない. またさらに, すでに当学会誌の解説

に述べたものが多く、それとの重複をさけた都合上、内容の統一性を図ることが困難であった。このために SSD の X 線結晶学への応用こぼれ話が多くなったことをおゆるし願いたい。しかし、ここで、SSD 付汎用実験向回折計における積分反射強度の測定意義と、SSD が SN 比の改善に果たす役割について幾分くわしく紹介できる機会が得られた。この部分は、SSD の X 線結晶学への応用において一番重要な部分であると日頃から筆者が痛感していることである。吸収端近傍の異常散乱をとらえる機会が SSD によって得られたが、現在まだ主に回折現象の基礎的問題を研究している段階である。これからは、強力な白色 X 線源であるシンクロトロン放射光の利用により、これらの研究は急速に進展するものと思われる。従って、これからは SSD 付 4 軸回折計（現在のものは、低角度側の反射においてエネルギー分解能が著しく悪くなるため、まだ十分に吸収端近傍の大きな異常散乱を活用できない）の試みのように、異常散乱を直接位相決定などに活用することをもっと考えるべきと思われる。スタンフォード大学の SLAC では、希土類原子の L 吸収端において f' が 20 程度大きく変化することを観測しているが、この様な大きな変化は、位相決定に十分役立つであろう⁴¹⁾。

当研究成果を得るにあたり、細谷教授には多方面の援助をいただき、三宅教授には、動力学理論における助言をいただいた。また、床次教授、和光教授、川村講師、奥貴氏、下村博士、寺崎助手、中島助手、坂牧助手、中野助手、高氏には、理論計算や実験にわたり大変お世話になった。さらに、高須、早川両博士には、実験用試料の提供をいただいた。これらの皆様と、日頃研究に御協力いただいた皆様に対し、ここに謝意を表す。また当研究に対して仁科記念奨励金（昭和51年度）と科学研究、一般研究 B（346030, 53~54年度）の研究補助金をうけた。一応の研究成果が得られたこの機会に、これら両機関に対し、謝意を表わす。

文 献

- 1) T. Fukamachi, Y. Nakano, S. Hosoya and O. Shimomura : J. Appl. Cryst. **11**, 688 (1978).
- 2) 深町共栄, 中野裕司 : 日本結晶学会誌 **21**, 74 (1979).
- 3) 深町共栄, 中野裕司, 高文朋 : X 線分析の進歩 **7**, 21 (1981).
- 4) T. Fukamachi, S. Hosoya and O. Terasaki : J. Appl. Cryst. **6**, 117 (1973).
- 5) 深町共栄, 細谷資明 : 日本物理学会誌 **28**, 389 (1973).
- 6) T. Nakajima, T. Fukamachi, O. Terasaki and S. Hosoya : J. Appl. Cryst. **9**, 286 (1976).
- 7) T. Nakajima, T. Fukamachi, O. Terasaki and S. Hosoya : J. Low Temp. Phys. **27**, 245 (1977).
- 8) T. Fukamachi, S. Hosoya and M. Okunuki : Acta Cryst. **A32**, 104 (1976).
- 9) T. Fukamachi, S. Hosoya and M. Okunuki : Acta Cryst. **A32**, 245 (1976).
- 10) T. Fukamachi, S. Hosoya, T. Kawamura and M. Okunuki : Acta Cryst. **A33**, 54 (1977).
- 11) 川村隆明, 深町共栄 : 日本結晶学会誌 **19**, 82 (1977).
- 12) S. Hosoya and T. Fukamachi : J. Appl. Cryst. **6**, 396 (1973).
- 13) T. Fukamachi and S. Hosoya : Acta Cryst. **A31**, 215 (1975).
- 14) T. Fukamachi, S. Hosoya, T. Kawamura and M. Okunuki : Acta Cryst. **A35**, 828 (1979).
- 15) T. Kawamura and T. Fukamachi : Japan. J. Appl. Phys. **17**, 224 (1978).
- 16) 深町共栄 : 日本結晶学会誌 **19**, 51 (1977).
- 17) T. Kawamura and T. Fukamachi : Acta Cryst. **A35**, 831 (1979).
- 18) B. Morlon, T. Fukamachi and S. Hosoya : Acta Cryst. **A35**, 714 (1979).
- 19) B. Morlon, T. Fukamachi and S. Hosoya : Acta Cryst. **A37**, 92 (1981).

- 20) T. Sakamaki, S. Hosoya and T. Fukamachi : J. Appl Cryst. **13**, 433 (1980).
- 21) T. Sakamaki, S. Hosoya and T. Fukamachi : Acta Cryst. **A36**, 183 (1980).
- 22) 坂牧俊夫, 組谷資明, 深町共栄 : 固体物理 **14**, 221 (1979).
- 23) S. Hosoya, T. Sakamaki, Y. Nakano and T. Fukamachi : J. Appl. Cryst. 投稿中.
- 24) T. Fukamachi, S. Hosoya, Y. Hosokawa and H. Hirata : Phys. stat. sol. (a)**10**, 437 (1972).
- 25) T. Fukamachi and S. Hosoya : Phys. stat. sol. (a)**15**, 629 (1973).
- 26) 細谷資明, 深町共栄 : 物性 **6**, 317 (1972).
- 27) O. Terasaki, D. Watanabe, T. Fukamachi, S. Hosoya and M. Shimazu : Phys. Lett. **40A**, 357 (1972).
- 28) Y. Tsuchiya, S. Noguchi, T. Fukamachi and S. Hosoya : J. Phys. Soc. Japan **39**, 1586 (1975).
- 29) T. Fukamachi, S. Hosoya, K. Iwai and K. Hayakawa : Phys. Lett **42A**, 477 (1973).
- 30) O. Terasaki, T. Fukamachi, S. Hosoya and D. Watanabe : Phys. Lett. **43A**, 123 (1973).
- 31) S. Ohara, T. Fukamachi, S. Hosoya and T. Takeda : Phys. Lett. **49A**, 337 (1974).
- 32) S. Wakoh, T. Fukamachi, S. Hosoya and J. Yamashita : J. Phys. Soc. Japan **38**, 1601 (1975).
- 33) T. Fukamachi and S. Hosoya : Phys. Lett. **38A**, 341 (1972).
- 34) T. Fukamachi and S. Hosoya : Acta Cryst. **31S3**, S229 (1975).
- 35) T. Fukamachi, S. Togawa and S. Hosoya : J. Appl. Cryst. **6**, 297 (1973).
- 36) Y. Nakano, T. Fukamachi, H. Kotani, H. Hirata, S. Hosoya and Y. Iitaka : Tech. Rep. ISSP **A** 1131 (1981).
- 37) H. Cole and N. R. Stemple : J. Appl. Phys. **33**, 2227 (1962).
- 38) T. Fukamachi, N. Shimamoto, Y. H. Ohtsuki and S. Hosoya : Acta Cryst. **A31**, S 231 (1975).
- 39) T. Fukamachi, T. Kawamura, K. Hayakawa, Y. Nakano and F. Koh : 論文準備中.
- 40) T. Fukamachi, S. Hosoya and T. Kawamura : J. Appl. Cryst. **10**, 321 (1977).
- 41) D. H. Templeton, L. K. Templeton, R. P. Phizackerley and K. O. Hodgson : SSRL Rep. 80/01, VII-71 (1980).