実習 X線の異常分散

日本原子力研究所 放射光科学研究センター 西畑 保雄

1. はじめに

X線異常分散とは原子散乱因子がX線のエネルギーに依存する現象であり、多波長異常分散法 (MAD)[1]や左右対掌の絶対構造決定[2]、材料中の元素のサイトの決定[3]などに応用される。通常、 原子散乱因子は実数として扱われており、X線のエネルギーを変えても構造因子は変わらない。しか しX線の異常分散は内殻電子の励起に関わっており、X線吸収端エネルギーの近傍では原子散乱因子 は著しく変化し、複素数として扱われる。この実習では、例として化合物半導体(インジウムヒ素) のブラッグ反射を測定する。必要なエネルギーを自由に選ぶことができるという放射光の特性を活か し、ブラッグ反射の特徴あるエネルギー依存性を観察する。

2. 原子散乱因子とX線の回折強度

物質にX線が入射すると、X線はその物質内の電子により散乱される。原子番号Zの原子はその原 子核の周りにZ個の電子を有しているが、電子はX線の波長入程度の距離で分布しているために、各々 の電子による散乱波は相互に干渉することにな

る。その結果、散乱波の強度は散乱角20の増大 とともに減少する。すなわち散乱波の強度*I*は次 のように表される。



 $I = f^2 I_e \tag{1}$

図1 ヒ素の原子散乱因子(異常散乱を含まず)

ここで、fが原子散乱因子であり、 I_e は1個の電子によるThomson散乱を意味している。図1はヒ素 の原子散乱因子 f_{As} を散乱ベクトル $Q(=4\pi sin\theta/\lambda)$ の関数として示している。実はここまではX線の エネルギーが原子のX線吸収端エネルギーより随分大きいことが仮定されている。ところが吸収端エ ネルギーでは、K殻やL殻の電子が励起されるためにエネルギーが消耗され、Thomson散乱で仮定さ れていた"自由な電子"ではなくなってしまう。吸収端エネルギー近傍では、原子散乱因子はもはや 実数ではなく複素数として扱わなければならない[4]。

$$f(Q,E) = f_0(Q) + \Delta f'(E) + i\Delta f''(E)$$
⁽²⁾

ここで、 $\Delta f' \ge \Delta f''$ はそれぞれ異常分散項の実 部と虚部であり、エネルギーEに依存する。ま た f_0 は散乱角には依存するが、エネルギーには 依存しない項である。図2にはヒ素のK吸収端 近傍の異常分散項のエネルギー依存性(理論値) を示している。このような"異常な"原子散乱 因子の振る舞いは、構造情報を取り出すための 様々な手法に応用される[1-3]。

周期構造を有する固体からの散乱振幅はユニ ットセルに含まれている全ての原子の寄与(原 子散乱因子)を足し合わせれば良い。それは構 造因子 F と呼ばれ、ミラー指数(hkl)で指定さ れる。



図 2 As-K 吸収端での異常散乱項のエネルギ ー依存性 (a)実部 Δf'(b) 虚部 Δf"

$$F(hkl) = \sum_{j} f_{j} \exp[2\pi i(hx_{j} + ky_{j} + lz_{j})]$$
(3)

本実習の試料であるインジウムヒ素 (InAs) はZinc Blende構造であるのでInとAsの原子座標 (*xyz*) は次のようになる。 *In*: (000)($\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ 0)($\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$)(0 $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$), *As*: ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$)($\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$)($\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$)。従って構造因子は次のように計算される。

$$F(hkl) = [1 + \exp{\pi i(h+k)} + \exp{\pi i(h+l)} + \exp{\pi i(k+l)}]$$
$$\times [f_{In} + f_{As} \exp{\{\frac{\pi}{2}i(h+k+l)\}}]$$
(4)

この様にミラー指数が異なれば、反射強度に寄与する原子の散乱振幅の位相が異なることが分かる。 例えば(200)と(400)のBragg反射ではInとAsの原子散乱因子の差と和の関係になっている。

$$F(200) = 4(f_{In} - f_{As}) \tag{5}$$

$$= 4\{(f_{In}^{0} - f_{As}^{0} - \Delta f_{As}') - i\Delta f_{As}''\}$$
(6)

$$F(400) = 4(f_{In} + f_{As}) \tag{7}$$

$$= 4\{(f_{In}^{0} + f_{As}^{0} + \Delta f_{As}') + i\Delta f_{As}''\}$$
(8)

これらの反射について、予想される強度 FF*のエネルギー依存性を図3に示す。構造因子の違いを 反映して全く異なった振る舞いを示していることが分かる。



図 3 予想される Bragg 反射強度の As-K 吸収端近傍のエネルギー依存性 (a) (200) 反射 (b) (400) 反射

3. ビームラインBL14B1と回折計

原研ビームラインBL14B1は偏向電磁石を光源とし、X線回折実験およびX線吸収実験により、高 温高圧下における物質の構造、表面界面の結晶構造、ランダム系物質の構造などの研究を行なうこと を目的にして建設された。本ビームラインは光学ハッチ、白色実験ハッチ、及び単色実験ハッチで構 成されている(図4を参照)。

光学ハッチ内には、SPring-8標準仕様である可変傾斜型二結晶分光器を有し、5-110keVの広範囲の 単色光を利用することができる。分光器の前後には1mのミラーを配しており、高調波除去と垂直方向 の集光を行っている。このビームラインは白色と単色のモードを切り替えられることが大きな特徴で ある。白色実験ハッチ内では高圧プレスを用いた高温高圧の極限環境下での実験が行われ、単色実験 ハッチ内では多軸回折計を用いた構造物性研究が精力的に展開されている。

【注意】<u>当然のことであるが、実験中は実験ハッチは閉じられ、中に人は残ることはできない。実験</u> 装置は全て、外部からコンピューターで制御される。ハッチ内の様子はTVカメラで見る。



Monochromatic X-ray experiment in the monochromatic X-ray hutch

図4 原研ビームライン BL14B1 の単色モードのレイアウト。二結晶分光器の平行度は ピエゾ素子によって微調する。

図5は単色実験ハッチ内に設置された κ (カッパ)型多軸回折計の写真である。これは単結晶や表 面X線回折法にも対応できるものである。上流より来たX線は四象限スリットで成形され、イオンチ ェンバー(i0用)により強度をモニターされる。試料は回折計の回転中心に置かれる。試料からの回 折線は2つの四象限スリットを経てから、NaIシンチレーションカウンターで測定される。また必要 に応じてX線の試料自身による吸収を補正するために、ダイレクトビームをイオンチェンバー(i用) でモニターし、吸収係数を評価している。空気によるX線の吸収による強度減少や、散乱によるバッ クグランドの増加などを防ぐために、途中には真空(又はヘリウム)パスが置かれることが多い。

4. 実験手順

本実習ではInAs(格子定数a=6.0584Å)の粉末試料を用いる。これは試料自体の吸収の影響を少な くするために、ホウ素の非晶質粉末と混合することにより適当に希釈されたペレットである。As-K吸 収端(E₀=11.867keV)の近傍で、(200)および(400)反射の回折プロファイルを測定する。その際、試料 ペッレットは透過モードになるように置かれ、透過光の強度も同時に測定する。試料自体の吸収係数 を評価することにより、必要に応じて後で回折強度を補正するためである。



- ① まず、システム全体の状況を確認する。TCS1it1(光学ハッチ内の最初のスリット)のサイズ、 分光結晶がSi(111)になっていること、ミラーの傾き角が4mradになっていることなど。次に、回 折計が目的とするデータが得られる条件になっているかどうかを確認する。動かす軸(2θ, κ
 φ)について障害物などがないかどうか確認する。3台の検出器について配線や電力の供給は適 切かを確認する。またイオンチェンバーの検出ガスを確認する(i0(長さ17cm):Ar(15%)+N₂(85%),
 i(長さ31cm):Ar(100%))。スリットや真空パスなどが適切に設置されていることを確認する。
- ② E=E₀-150eVのSi(111)反射のBragg角を計算し、分光器の角度を合わせる(エンコーダーの読み を参照する)。二結晶分光器の平行度を調節するためにピエゾスキャンを行い、強度最大値に固 定する。広い範囲で2θ-κφスキャン(通常の2θ-θスキャンに相当)を行い、(200)および(400) 反射を確認する。

③ (200) 反射について: 測定エネルギーに対応する角度(あらかじめ計算しておくこと) に分光

器を設定する。ピエゾスキャンにより二結晶分光器を平行にする。ピーク近傍を2 θ - $\kappa \phi$ スキャンする。これにより、該当するエネルギーにおいて「2 θ (角度), $\kappa \phi$ (角度), i0(入射光の強度), i (透過光の強度), NaI (散乱光の強度)」の一連のデータを得る。

④ (400) 反射についても同様に行う。

5. 解析

- ① NaIの散乱強度をi0で割算することにより、入射光強度の変動の影響を補正する。
- ②反射の積分強度を求める。
- ③ 試料による吸収は、その吸収係数を求めることにより評価される。

 $\mu d = \ln(i0/i)$

(9)

- ここで、µはX線吸収係数でdは実質的な試料の厚みである。これを利用してBragg反射の強度を 補正してみる。
- ④ 実験結果を異常分散項を考慮した予想と比較する。

6. 検討事項

- ①異常分散はなぜ起るのか。
- ② 異常分散効果を考慮すると、(*hkl*)反射の強度と(*hkl*)反射の強度は等しいというFriedel則が成立 しなくなる。本実習の場合、粉末法として(200)反射と(200)反射は適正に評価されているだろう か。(111)反射などについてはどうか。
- ③ 積分強度を求めるのはなぜか。また、粉末法の反射強度と構造因子の関係を導け。
- ④ 回折プロファイルにおけるバックグランドのエネルギー依存性も特徴的で、その強度は吸収端の 前後で大きく違っている。これは何を意味しているのだろうか。

参考文献

- [1] 日本結晶学会編「結晶解析ハンドブック」pp. 570.
- [2] 仁田勇「X線結晶学(下)」pp. 787.
- [3] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, *Nature* 418, 164-167 (2002).
- [4] 仁田勇「X線結晶学(上)」pp.28.