

平成21年度 結晶回折学 講義資料

担当教員 今野豊彦・高村 仁
(資料作成 進藤大輔・今野豊彦・高村 仁)

平成21年11月26日

1 結晶構造

1.1 結晶の定義

この講義では「結晶」とそれにX線や電子線を入射した際に生じる「回折現象」を取り扱います。結晶とは、図 1.1 に示すように、周期的な原子配列を有する固体を指します。図 1.1(左) には、アルミニウムや銅などの金属原子の並び方を示します。この結晶は、図 1.1(右) に示すように、ある基本構造の繰り返しによって作られていることが分かります。ここで、この基本構造を単位胞と呼び、この単位胞の大きさだけ原子を移動したときに、移動する前と区別がつかない状態が再現されます。これを並進対称性と呼びます。すなわち、結晶とは、単位胞とその並進対称性から特徴づけられる固体と言えます。

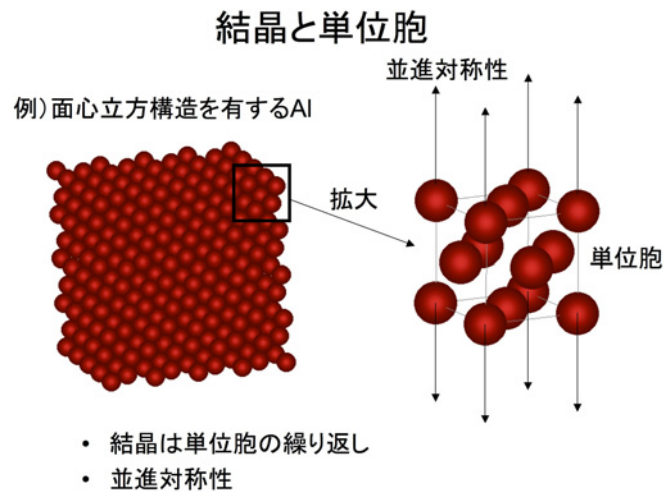


図 1.1: 結晶と単位胞

単位胞の取り方、すなわち繰り返しの基本構造の取り方には、幾つか、考え方によっては無限の可能性がありますが、次にそれを見てみましょう。

1.2 単位胞の取り方

単位胞は繰り返しの基本構造ですが、その取り方について見てみましょう。図 1.2(左) は後で詳しく述べる面心立方格子という構造です。この中には4つの原子が存在します。では、この4つの原子を区別することは出来るでしょうか？原子1は見掛け上コーナーに存在し、原子2,3,4は面の中心（面心）に位置しています。しかし、原子1を原子2の場所へ移動するベクトルを全ての原子位置に作用させれば、今度は原子1が面心位置に、原子2がコーナーに存在し、かつ、単位胞の形は全く変わらないことに気づくでしょう。

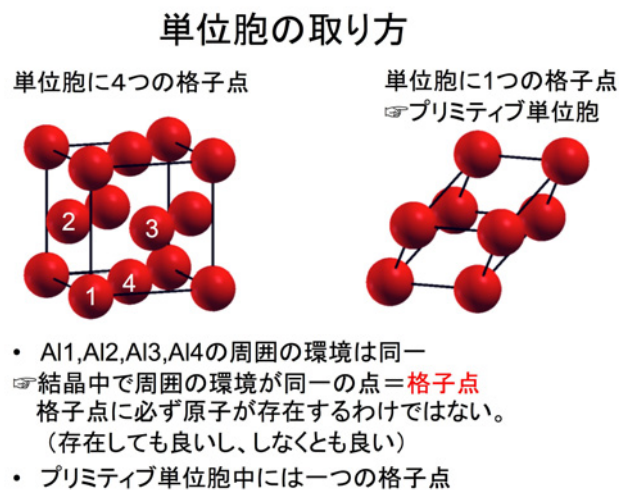


図 1.2: 単位胞の取り方

さらに、原子1,2,3,4を取り巻く環境について考えてみます。この立方体の1辺の大きさを a とすると、原子1は距離 $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ 離れた6つの原子に囲まれています。この状況、配置は他の原子2,3,4についても全く同じです。すなわち、原子1,2,3,4の周囲の環境（隣接する原子の位置や距離等）は全く同等で区別がつかないのです。このような点を格子点といいます。ここで重要な点は、格子点には原子が存在しても良いし、また、しなくとも良いということです。図 1.2(左) の面心立方格子の単位胞には、4つの格子点が含まれています。このとき、図 1.2(右) に示すように、単位胞に一つの格子点だけが含まれるように単位胞をとることが可能です。こ

の単位胞をプリミティブ単位胞と呼びます。単位胞には幾つもあり取り方がありますが、どんな構造であっても必ずこのプリミティブ単位胞が存在します（図 1.2(右) は面心立胞格子のプリミティブ単位胞）。

1.3 格子点の取り方

格子点の取り方は、「結晶中で周囲の環境が同一」という条件を満たせば任意で無数あります。図 1.3 において、大きい黒点を原子とします。このとき、左下の太い実線で示される平行四辺形は格子点の要件を満たしていません。これに対し、細い黒、青、オレンジで示された点は正しい格子点を結んだものです。青い格子（格子点を結んだ枠）とオレンジの格子では、格子点が原子と重なるように取られています。これに対して、別の正しい格子（黒）では格子点は原子の存在する場所ではありません。すなわち、格子点は、「結晶中で周囲の環境が同一」であれば、原子の位置と重なっても良いし、重ならなくても良いということです。格子点はその周囲の環境が同一ですので、区別はありません。ここで、もう一つ重要な点は、この格子は枠という概念であり、結晶の構造を全て記述する結晶構造と言うにはまだ不十分です。

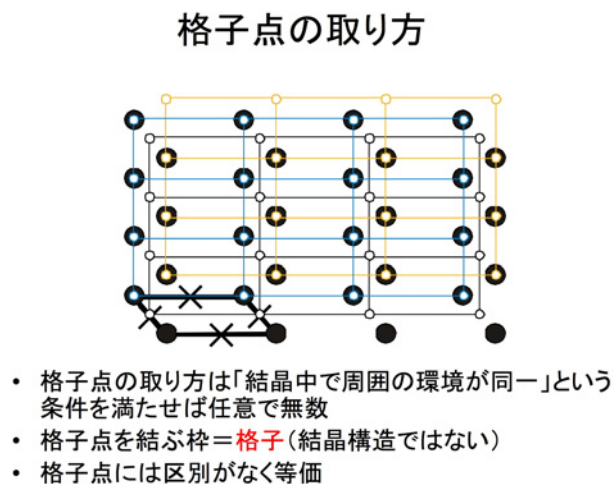


図 1.3: 格子点の取り方

1.4 結晶構造とは

では、結晶構造を必要かつ十分に記述するためにはどのような用件を満たせば良いのでしょうか？その貯めには、図 1.4 に示すように格子（枠の概念）にその中に含まれる原子の配置（基本構造）を付加することが必要です。

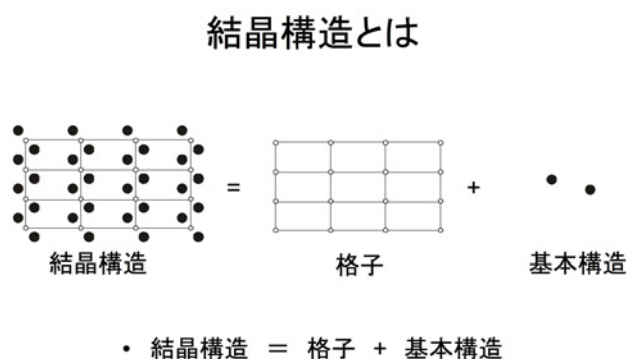


図 1.4: 結晶構造の用件

すなわち、結晶構造＝格子＋基本構造と言えます。また、格子の取り方には任意性があることを述べましたが、通常金属や合金などの格子の記述に際しては、プリミティブ単位胞よりも、その結晶の対称性が分かり易くかつ必要十分なサイズをもつ格子（面心立方格子や体心立方格子）が用いられることが多いです。

1.5 格子の分類

それでは、その取り方に任意性のある格子についてより詳しく見ていきましょう。図 1.5 には、1次元及び2次元の周期構造を模式的に示しています。1次元の例として原子が間隔 a で並んでいる場合を考えます。その間隔 a が一定なので、格子点は、 $\vec{R} = l\vec{a}$ 、ここに l は整数です。格子点

は原子の位置に限らず、その中間地点でもいいですが ($\vec{R} = l\vec{a} + \text{const.}$)、繰り返しの最小単位 (この場合 a) は格子定数と呼ばれます。

格子の分類

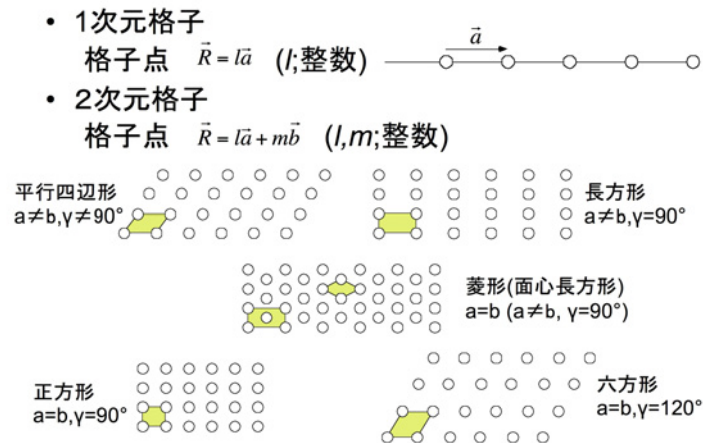


図 1.5: 格子の分類

その下には種々の2次元格子を示します。平行四辺形、長方形、長方形の面心位置に原子を配置した構造 (仮に面心長方形と呼ぶ)、正方形、六方形で色々な形、大きさの格子を取ることが可能です。平行四辺形、長方形、正方形ではそのプリミティブ単位胞を格子とするのが適当であることは容易に考えられます。それぞれの単位胞を記述するためには、 a, b などの大きさに加えてそれらの角度を規定する必要があります。さらに、面心長方形と六方形では注意が必要です。面心長方形では、2種類の格子の取り方を示しています。

この形は単に長方形の面心位置に新たな格子点が発生したと考えると長方形と同じ大きさ・形状の格子を取ることが可能です。しかしこれはプリミティブ単位胞とはなりません。この場合のプリミティブ単位胞はひし形になります。当然、異なる単位胞を記述するためには異なる格子定数の組が用いられます。この関係は、図 1.2 でみた面心立方格子とそのプリミティブセルの関係を2次元で表現したものと言えます。また、六方形のプリミティブ単位胞も菱形が基本となります。六方形では格子点を結んでできる三角形及び六角系は格子の構成要件を満たさないことを理解しましょう。

1.6 3次元格子 — 7結晶系と14ブラベー格子 —

我々が通常目にする金属・合金は3次元の形状を有しています。それでは、3次元における格子の取り方について見てみましょう。3次元空間に格子点がある規則に従って無限に発生する（原子レベルの単位胞の大きさを目に見える程度の大きさに展開することと同義）ことは、 $\vec{R} = l\vec{a} + m\vec{b} + n\vec{c}$ 、において l, m, n の整数を非常に大きな数まで展開することと言えます。従って3次元の格子は、1、2次元の場合と同様に a, b, c の長さとなす角度 α, β, γ によって分類することが可能であり、その分類は7結晶系、14ブラベー格子として知られています。その分類を格子定数の特徴と併せて図 1.6 から図 1.9 に示します。

3次元格子: 7結晶系と14ブラベー格子

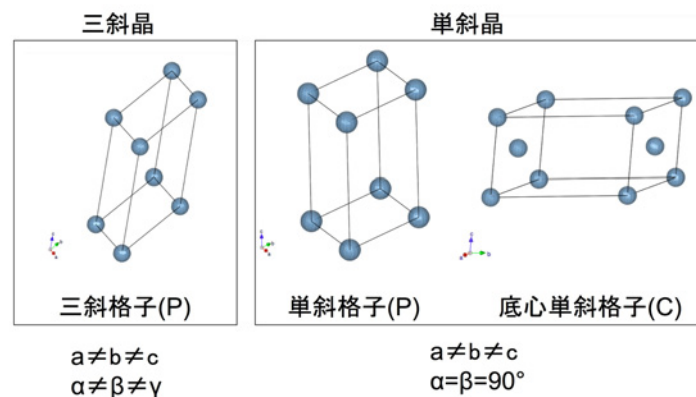


図 1.6: 7結晶系と14ブラベー格子 (1/4)

ここで、斜方晶では底心や面心をもつ格子を独立したブラベー格子として考えるのに、正方晶では単純に加えて体心のみしかブラベー格子にとらないことを疑問に思うのは自然かつ重要なポイントです。その理由について演習問題を解いてみましょう。

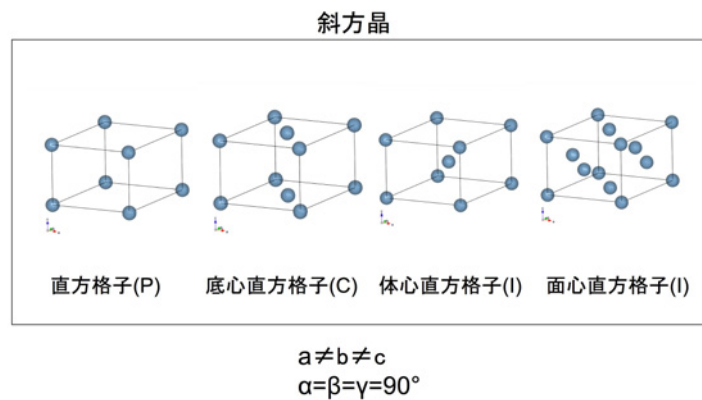


図 1.7: 7 結晶系と 14 ブラベー格子 (2/4)

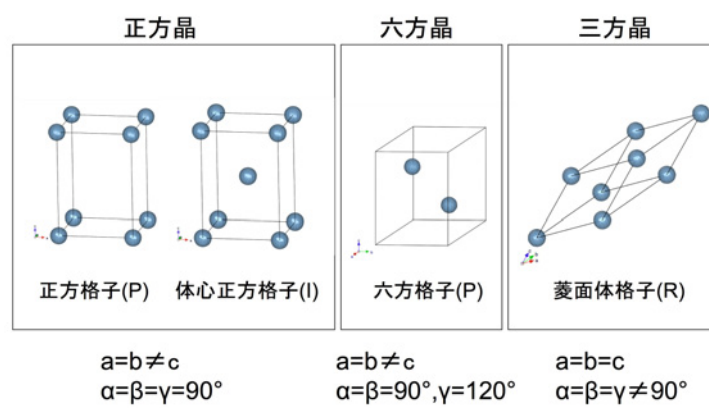


図 1.8: 7 結晶系と 14 ブラベー格子 (3/4)

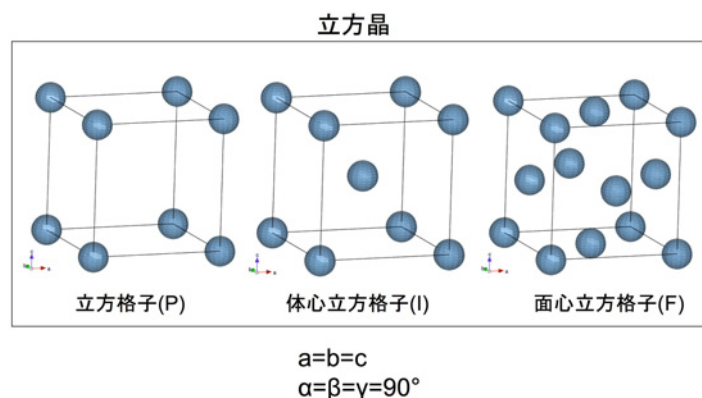


図 1.9: 7 結晶系と 14 ブラベー格子 (4/4)

2 結晶の対称性と記述方法

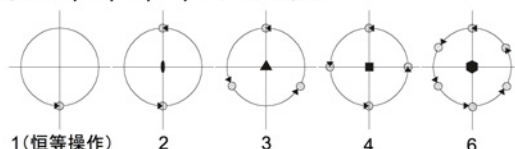
2.1 点対称操作

3次元の格子は7結晶系、14 ブラベー格子に分類されることを見てきました。それらは、 a, b, c の長さとなす角度 α, β, γ からなる格子定数により特徴づけられますが、ここで結晶の「対称性」について考えてみます。例えば、図 1.2 真中の体心立方格子に着目します。この格子に a 軸方向から体心位置の原子を突き通す串を刺します。そして、その軸を回転軸として、360度の回転を行います。この操作の前後で格子に変化は生じるでしょうか？仮に、その操作の瞬間に目をつぶっていたとしたら、その操作が行われたことを認識できないはずです。この軸に関しては回転操作が90度、180度の場合でも同じことが言えます。この場合、この格子は対称要素として、 n 回回転軸($n = 1, 2, 4$)を有すると言います。また、この回転の操作は「点対称操作」の一つに分類されます。これまでは、格子を基本ベクトル分移動しても格子に変化が生じない「並進対称性」をみてきましたが、この節では格子がもつ対称性を点対称操作の観点から考えます。格子がもちうる対称要素を図 2.1 に示します。また、3次元格子がもちうるこの点対称操作の組み合わせは32種類に分類され

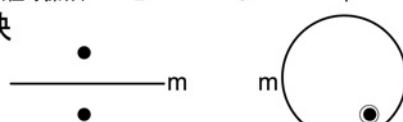
る（これは点群と呼ばれる）ことが知られています。

結晶の対称性: 点対称操作

- 回転(1, 2, 3, 4, 6回回転)



- 鏡映



- 反転 $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$

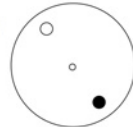


図 2.1: 点対称操作

ここで、回転操作として、5回回転が対称要素として存在しないのは何故でしょうか？また、上の体心立方格子に3回回転軸があることに気がつきましたか？当然 a 軸ではありません。各結晶系、ブラベー格子が有する点対称操作をよく考えてみることは、結晶の対称性、回折を理解する上で非常に重要です。

2.2 空間群

さて、結晶構造は格子とその中に存在する原子の基本構造の組み合わせで定義されることは1.4節で述べました。また、格子は7結晶系、14ブラベー格子で表され、32の点群に分類されることも述べました。原子の基本構造も加味する場合、らせん軸や映進面と呼ばれる並進を伴う点対称操作がさらに加わる結果、14ブラベー格子との組み合わせにより、結晶構造は230のグループ（空間群と呼ばれる）に分類されます。この230の空間群が結晶構造を分類する上で必要かつ十分な枠組みであり、それは、International Tables for Crystallography vol. A に全て収録されています。

空間群

- 7結晶系+点対称操作(32種類の組合わせ)+ $\alpha=230$ 種類
 α :らせん軸と映進面
- International Tables for Crystallography vol. Aに収録

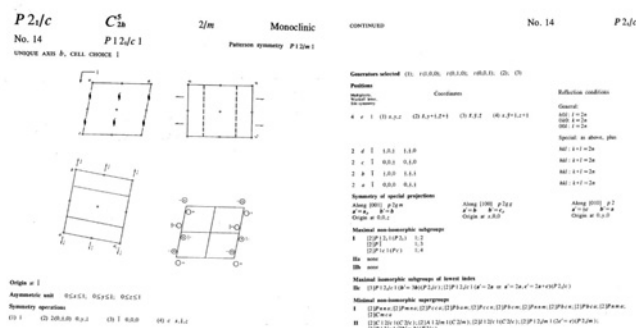


図 2.2: 空間群

図 2.2 には、単斜晶系に属する一つの空間群 $P2_1/c$ の情報を示します。この図には、その結晶が有する対称操作が記号などで示され、その格子中で原子が存在できる位置や回折の起こる条件などが詳しく記載されています。

2.3 結晶の面と方向の記述方法

これまで、結晶構造の定義や対称性について述べてきました。この節では、結晶の方向や面の記述方法について学びます。図 2.3 に示すように結晶の方向を表現する場合は、その結晶を特徴づける基本ベクトル $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ に対して目的方向の座標 $[u, v, w]$ を用いて、そのベクトルが $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ と表されるとき、その方向を $[uvw]$ と書かれます。従って、 $[111]$ や $[222]$ 、 $[\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}]$ は全て同じ方向を指し示すが、その場合それ以上約分できない最小の整数の組み合わせ（この場合 $[111]$ ）で表す決まりとなっています。なお、立方晶においては a, b, c 軸が等価なので、 $[111]$ や $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ の方向も等価です。これらをまとめて表す場合は $\langle 111 \rangle$ という表記を用います。

結晶の面については、ミラー指数が用いられます。これは格子定数 a, b, c に対して各軸と $\frac{a}{h}, \frac{b}{k}, \frac{c}{l}$ の位置で交わる点を結んでできる面を (hkl) と表します。六方晶の場合は方向、面ともに、指数 i を導入したミラー・ブラ

結晶の面と方向

- 方向 $\vec{R} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$
[u v w] 例; [001], [110], [112]
- 面(ミラー指数)

$$\frac{a}{h} \frac{b}{k} \frac{c}{l}$$

h,k,l: 単位胞の各軸との交点
(010), (111), (222)の例

$$\frac{1}{\infty} \frac{1}{1} \frac{1}{\infty} = 010$$

$$\frac{1}{1} \frac{1}{1} \frac{1}{1} = 111$$

$$\frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)} \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)} \frac{1}{\left(\frac{1}{2}\right)} = 222$$

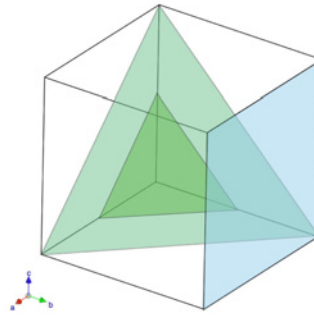


図 2.3: 結晶の面と方向

ベール指数により表されます (図 2.4)。

2.4 最密充填構造 — 面心立方格子と六方最密充填構造の違い —

結晶の面と方向を理解したところで、結晶における最密充填方法について考えてみます。図 2.5 には、面心立方格子 (左) と六方最密充填構造 (右) における原子の配列を示しています。面心立方格子では ABCABC、六方最密充填構造では ABAB という順序で最密充填されていきますが、このとき、面心立方格子では 111 方向、六方最密充填構造では 001 方向に積層されている点に注意しましょう。

2.5 晶帯と晶帯軸

結晶中の平行でない 2 つの面、例えば (hkl) と $(h'k'l')$ は必ず交わります。その面と面の交線が $[uvw]$ 方向を向いているとき、その交線を晶帯軸 $[uvw]$ と呼びます (図 2.6)。このとき、これらの面は晶帯 $[uvw]$ に属すると言われます。晶帯軸は必ずその晶帯に属する面の法線と直交するので、

六方晶の場合

- ミラー-ブラペー指数 ($h\ k\ i\ l$)
 $i = -(h + k)$
- 方向についても同様

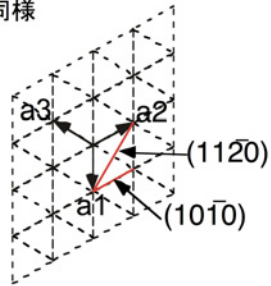


図 2.4: 結晶の面と方向（六方晶）

最密充填構造; 面心立方格子と六方最密充填構造

- 面心立方格子: $\langle 111 \rangle$ 方向に ABCABC....
- 六方最密充填構造: $\langle 001 \rangle$ 方向に ABABAB

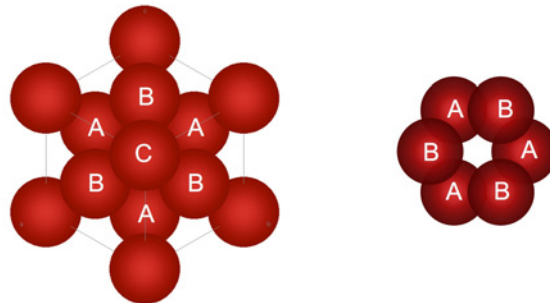
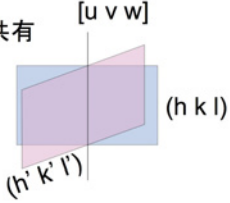


図 2.5: 最密充填構造

面指数 (hkl) と晶帯軸 $[uvw]$ には $hu + kv + lw = 0$ の関係が成立します。これはワイスの晶帯則と呼ばれます。

晶帯と晶帯軸

- 互いに平行でない2つの面は直線を共有

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} kl' - lk' \\ lh' - hl' \\ hk' - kh' \end{pmatrix}$$

- 晶帯軸 $[uvw]$; これら面は晶帯 $[uvw]$ に属するという。
- ワイスの晶帯則

$$hu + kv + lw = 0$$

図 2.6: 晶帯と晶帯軸

2.6 ステレオ投影とウルフネット

結晶における方向や面は3次元空間で定義されるものですが、その分布を世界地図と同じように2次元で表現する方法が種々提案されています。その一つにステレオ投影と呼ばれる方法があります。その方法を図2.7を用いて説明します。

これは、まず着目する結晶を中心に配置し、それを取り囲む球（参照球）を考えます。中心に置かれた結晶の面の法線は必ずこの参照球上のどこかと交わります。この点を極と呼びます。一つの面に対して、必ず一つの極が定義できますが、まだこの状態では結晶の面の位置・方位関係を3次元（地球儀のようなもの）で表しただけです。ここで、参照球のある極に平面を考えます。参照球上にちりばめられた点（極）をこの平面に投影したいのですが、ステレオ投影では、平面を置いた極の反対側の極からの投影を行います。このステレオ投影により、参照球上の平面を置いた側にある半球上の極は投影面にほぼ等倍で投影されます。

ステレオ投影

- 参照球(結晶面をその法線によって球上に投影)
- ステレオ投影(3次元→2次元に投影)

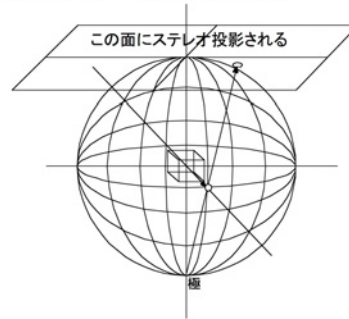


図 2.7: ステレオ投影法の模式図

図 2.8 には、参照球上の緯線と経線を投影した図を示します。これはウルフネットと呼ばれ、ステレオ投影図の解析（任意の面と面がなす角度を求める）に必須です。

2.7 結晶のステレオ投影

図 2.9 には立方晶のステレオ投影図の一例を示す。参照球の中心に結晶を置く場合、その向きは任意ですが、一般には (001) などの面の法線が投影面に向くような標準的な配置がとられます。図 2.9 は立方晶の 001 標準ステレオ投影と呼ばれます。ここで、ステレオ投影図では大円（図 2.9 において実線で表されている）は晶帯軸を表していることに気づくでしょう。例えば、南極に位置する 100 から出発して、111、011、 $\bar{1}11$ 、を経て $\bar{1}00$ に到達する大円は晶帯軸 $[0\bar{1}1]$ です。実際に、これら面の指数と晶帯軸の指数はワイスの晶帯則 (2.5 節参照) を満たしています。また、同じ晶帯に属する面の指数 (hkl) と $(h'k'l')$ から計算される $(phqh'pkqk'plql')$ 、ここに p, q は任意の整数、という面は必ず同じ晶帯に属する性質も確認できます。

ウルフネットとその使い方

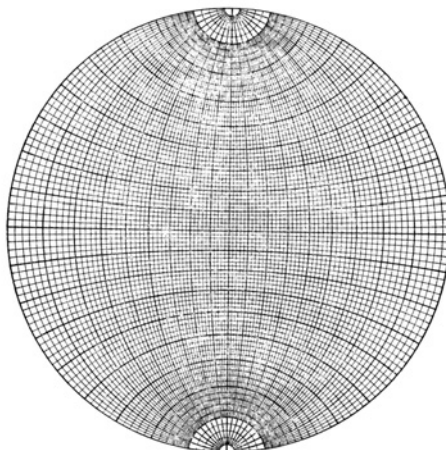


図 2.8: ウルフネット

立方晶の001標準投影

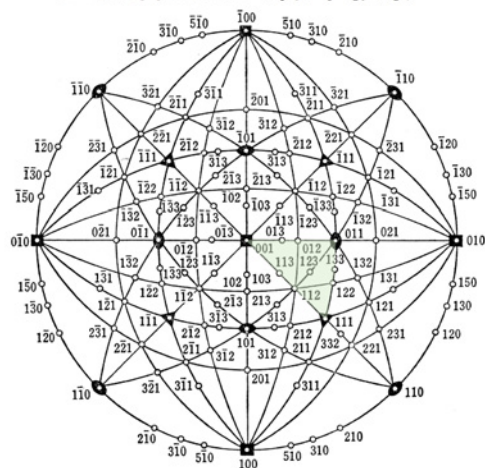


図 2.9: 立方晶の 001 標準ステレオ投影

3 逆格子と Ewald 球

3.1 逆格子

前章までで結晶の対称性とその記述方法についてまとめました。それでは、その結晶に X 線や電子線を入射した際に生じる回折を考えましょう。その第一の準備として、逆格子を導入します。逆格子は、実在の結晶において定義される面を逆空間における格子点として扱う概念です。この変換は、実在の結晶において定義される面の法線方向のベクトルを考え、その長さを面間隔の逆数とすることにより実行されます。図 3.1 に実空間の格子と逆格子を示します。逆格子における 1 つ 1 つの点は実格子の面に対応し、実空間においてその面を特徴づける情報（面間隔や方位）をきちんと保持しています。なお、逆格子の指数自体は面ではない（逆格子点）なので (010) ではなく、 010 のように括弧なしで表記します。逆格子においても実空間の格子と同じように、基本ベクトルが定義でき、それは逆格子基本ベクトルと呼ばれます。また、 (hkl) 面に対応する逆格子ベクトルは $\vec{g}_{hkl}$ と表記されます。

逆格子

• 結晶中の面と逆格子

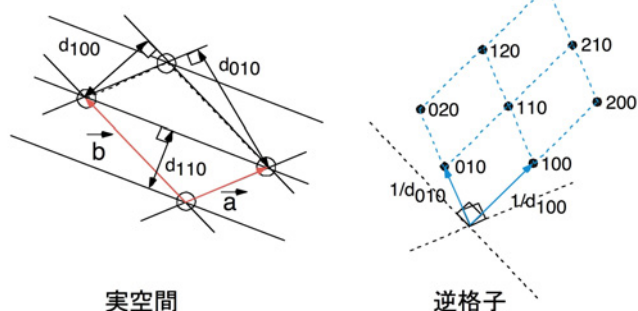


図 3.1: 逆格子

3.2 逆格子の構築と性質

実格子の基本ベクトルと逆格子の基本ベクトルには図 3.2 の関係があります。このとき、実格子の基本ベクトルはプリミティブ単位胞のものを uses (例えば面心ではなく菱形)。

• 逆格子空間の構築

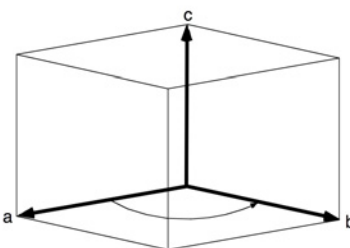
$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} & V &= \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) \\ \vec{b}^* &= \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \\ \vec{c}^* &= \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}\end{aligned}$$


図 3.2: 逆格子の構築

図 3.3 には、この操作によって得られる逆格子がもつ性質をまとめます。

逆格子への変換に用いる逆格子のベクトルはプリミティブ単位胞の組を用いると述べましたが、それは何故でしょう？図 3.4 には仮想的に 2 次元の面心格子とみなせる単位胞（単位胞中に 2 個の原子）とプリミティブ単位胞（菱形；単位胞中には一つの原子）の取り方を示しています。各々の基本ベクトルを用いて図 3.2 の関係で計算した逆格子ベクトルを図 3.5 に示します。面心格子の基本ベクトルから計算された逆格子では逆格子基本ベクトルの指し示す場所に格子が存在しません。1.2 節などで述べたように格子の取り方は任意ですが、この場合はあきらかに誤りです。その理由を考えてみましょう。

さて、変換された逆格子ともとの実格子にはどのような関係があるのでしょうか？重要な帰結として、図 3.6 に示される関係があります。この関係は次節の回折のところで利用します。

逆格子の性質

1. $\vec{a}^*$ は $\vec{b}$ と $\vec{c}$ で張られる面に対して垂直
2. 逆格子基本ベクトルと実空間における基本ベクトルの関係
 - $\vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1$
 - $\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0$
3. (hkl) 面と逆格子ベクトル g_{hkl} は垂直
4. $\vec{a}^*$ の大きさは (100) 面の面間隔の逆数 $\frac{1}{d_{100}}$ に等しい
5. g_{hkl} の大きさは (hkl) 面の面間隔の逆数 $\frac{1}{d_{hkl}}$ に等しい

図 3.3: 逆格子の性質

単位胞の取り方と逆格子

- 単位胞の取り方は一つではない
cf. プリミティブ単位胞、bcc、fcc

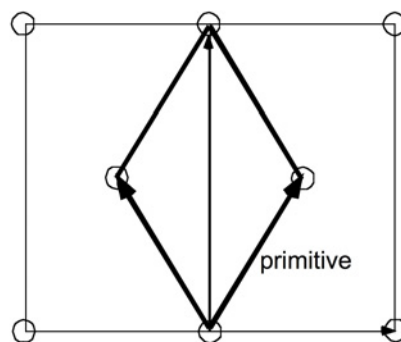


図 3.4: 格子の取り方の違いによる逆格子の違い (1/2)

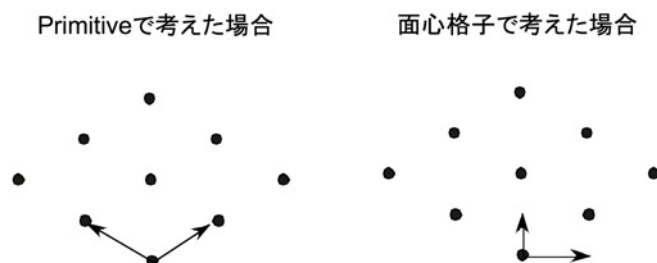


図 3.5: 格子の取り方の違いによる逆格子の違い (2/2)

実格子ベクトルと逆格子ベクトルとの積

$$\vec{R}_{pqr} = p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c} \quad \text{実格子点へのベクトル}$$

$$\vec{g}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad \text{逆格子点へのベクトル}$$

$$\begin{aligned} \vec{R}_{pqr} \cdot \vec{g}_{hkl} &= (p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c}) \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \\ &= \underline{ph + qk + rl} \quad (\text{整数}) \end{aligned}$$

図 3.6: 逆格子と実格子の関係

3.3 二原子からの散乱

本節からは回折を取り扱います。結晶からの回折に先立ち、まずは2つの原子（電子でも良い）からの散乱を考えましょう。図 3.7 では散乱体 A, B に波数ベクトル k_0 の波が入射、散乱体により散乱され波数ベクトル k となる場合を考えます。なお、散乱は弾性散乱とします。よって、波数 k_0 、 k 、波の波長 λ には、 $|k_0| = |k| = \frac{1}{\lambda}$ が成り立ちます。観測点までの距離 R は十分に長く、それに比べて散乱波 Ψ_A と Ψ_B が到着する地点は区別できない程近いと仮定します。散乱体を原子や電子とする場合にこの仮定は十分正しいです。

二原子からの散乱

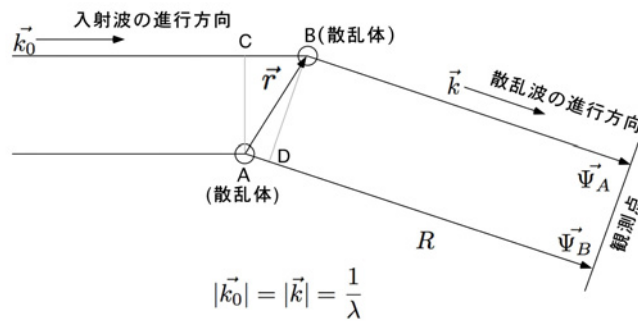


図 3.7: 2つの散乱体による散乱

さて散乱波 Ψ_A と Ψ_B が干渉し、強度が強くなる条件を考えます。図 3.8 に示すように、光路差 Δl が波長 λ の整数倍であれば位相が揃い、散乱波は強まります。 $\frac{\Delta l}{\lambda}$ は図に示すように、散乱体 A から B に向かうベクトル $\vec{r}$ と波数ベクトル $\vec{r}$ の差 $k - k_0$ の内積となります。この $k - k_0$ は k_0 を k とするためのベクトルであり「散乱ベクトル」と呼ばれます。結果として $\vec{r} \cdot \vec{q} = \text{整数}$ の場合に散乱波の強め合いが起こると言えます。

図 3.9 では、散乱波の強度がどのように表されるかを示します。オイラーの公式 $e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$ を用いて指数形式で表すと計算が便利になります。n 個の散乱体が存在し、それぞれの散乱体が入射波に対して散乱

散乱波の干渉

- 光路差 Δl と波長 λ の関係で決定

$$\frac{\Delta l}{\lambda} = n \quad nが整数の場合に強い散乱$$

- 散乱ベクトル $\vec{q}$ の導入

$$\frac{\Delta l}{\lambda} = \vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \vec{k} \cdot \vec{r} = -\vec{r}(\vec{k} - \vec{k}_0) = -\vec{r} \cdot \vec{q}$$

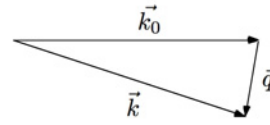


図 3.8: 散乱波の干渉条件

する能力（散乱能）が異なる場合も同様に計算が可能です。

3.4 結晶からの回折

前節では、散乱体の配置に特に制限や規則はなく、 $\vec{r}_n$ と $\vec{q}$ の内積が重要な因子でした。それでは、波が周期的な構造をもつ結晶に入射した場合はどうなるか考えてみましょう（図 3.10）。結晶では、散乱体の座標が $R_{pqr} = p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c}$ であるため、 $\vec{r}_n = R_{pqr}$ と表せます。ここで、さらに逆格子と実格子の関係、すなわち $\vec{g}_{hkl} \cdot R_{pqr} = \text{整数}$ という関係を用いると、 $\vec{q} = \vec{g}_{hkl}$ となります。この式が意味するところは散乱ベクトルが逆格子ベクトルと一致するときに強い回折が起こるということです。

この関係式の両辺の絶対値をとると $|\vec{q}| = |\vec{g}_{hkl}| \rightarrow \frac{2\sin\theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}} \rightarrow \lambda = 2d\sin\theta$ となりブラッグの法則が得られます。

3.5 回折条件の図示 — Ewald 球 —

前節において、散乱ベクトルが逆格子ベクトルと一致するときに強い回折が起こることが導かれましたが、この条件を分かりやすく図示する方法が Ewald 球です。図 3.11 を用いて説明します。まず、実験に供する

散乱波の強度

$$\begin{aligned}
 \Psi_A + \Psi_B &= \cos 2\pi(kR - \nu t) + \cos 2\pi(kR - \vec{r} \cdot \vec{q} - \nu t) \\
 &= e^{2\pi i(kR - \nu t)} + e^{2\pi i(kR - \vec{r} \cdot \vec{q} - \nu t)} \\
 &= e^{2\pi i(kR - \nu t)} (1 + e^{-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{q}}) \\
 &= e^{2\pi i(kR - \nu t)} \cdot G(\vec{q})
 \end{aligned}$$

$$G(\vec{q}) = [1 + e^{-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{q}}] \quad \text{2個の散乱体}$$

$$G(\vec{q}) = \sum_n f_n e^{-2\pi i \vec{r}_n \cdot \vec{q}} \quad \text{n個の散乱体}$$

図 3.9: 散乱波の強度

結晶からの回折

$$\vec{q} \cdot \vec{r}_n = \text{整数} \quad \Leftrightarrow \text{散乱強度大}$$

$$\text{結晶では} \quad \vec{r}_n = R_{pqr}$$

逆格子と実格子の関係

$$g_{hkl} \cdot R_{pqr} = \text{整数が成り立つ}$$

結晶での回折条件

$$\vec{q} = g_{hkl}$$

散乱ベクトル＝逆格子ベクトル

図 3.10: 結晶からの回折

結晶を回折装置にセットしたと仮定します。そこに、波長 λ の波（X線でも電子線でも良い）が入射されました。このとき、その結晶を中心として半径 $\frac{1}{\lambda}$ の仮想的な球が生成し、入射波の波数ベクトル k_0 がその球と交わる点を原点0として解析対象の結晶の逆格子が生成すると考えてみましょう。この球をEwald球と呼びます。このとき、実在の結晶と生成した逆格子は1対1の対応をしており、実在の結晶が球の中心で回転すれば同じ角度だけ逆格子も原点0を中心に回転します。こうすると回折条件が見事に図示されるのです。具体的に言うと、回折が起こる条件（散乱ベクトルが逆格子ベクトルと一致する）というのは逆格子点がこの球面上にのる場合に対応します。なぜならば、 $|k_0| = |k| = \frac{1}{\lambda}$ なので、 k_0 と k は球面上に存在します。散乱ベクトル $\vec{q}$ は $k - k_0$ ですから k_0 から k に向かうベクトルとなります。従って逆格子点がこの球にのるということは、まさに逆格子ベクトル g_{hkl} と散乱ベクトル q が一致することに他ならないのです。

回折条件の図示:Ewald球

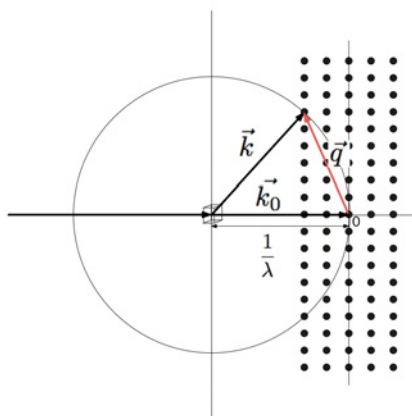


図 3.11: Ewald 球

この概念は非常に重要で、X線回折や透過電子顕微鏡で回折図形を観察する際に、このEwald球と逆格子の関係を自在にイメージできるようになることが材料技術者としては必須です。

4 回折現象の数学

4.1 フーリエ級数展開

時間 t に対して、周期 T_0 を有する関数 $x(t)$ は、次のフーリエ級数展開により三角関数の線形結合として表現できる。

$$x(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \{a_n \cos(n\omega_0 t) + b_n \sin(n\omega_0 t)\} \quad (4.1)$$

ここで、 ω_0 は周期 T_0 より求まる基本角周波数 f_0 と次の関係をもつ基本角周波数である。

$$\omega_0 = 2\pi f_0 = \frac{2\pi}{T_0} \quad (4.2)$$

式 (4.1) より明らかなように、フーリエ級数展開では基本角周波数 ω_0 の整数倍の角周波数 $n\omega_0$ を有する三角関数を適切な係数 a_n 、 b_n を用いて重ね合わせるにより対象の周期関数を表現できる。ここに、係数 a_n 、 b_n は

$$a_n = \frac{2}{T_0} \int_{-\frac{T_0}{2}}^{\frac{T_0}{2}} x(t) \cos(n\omega_0 t) dt \quad (4.3)$$

$$b_n = \frac{2}{T_0} \int_{-\frac{T_0}{2}}^{\frac{T_0}{2}} x(t) \sin(n\omega_0 t) dt \quad (4.4)$$

により求められる。

4.2 複素フーリエ級数展開とフーリエ変換

前節のフーリエ級数展開は、オイラーの公式 ($e^{i\theta} = \cos\theta + j\sin\theta$) から複素フーリエ級数展開として表現することができる。

$$x(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{jn\omega_0 t} \text{ where, } c_n = \frac{1}{T_0} \int_{-\frac{T_0}{2}}^{\frac{T_0}{2}} x(t) e^{-jn\omega_0 t} dt \quad (4.5)$$

ここで $n\omega_0$ は離散的 ($\omega_0, 2\omega_0, 3\omega_0 \dots$) であるが、基本角周波数 $\omega_0 \rightarrow 0$ の極限で連続的な角周波数 ω と考えることができ、 $X(\omega) = c_n T_0$ と置くと、

$$X(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-j\omega t} dt \quad (4.6)$$

を得る。この式 (4.6) の操作を $x(t)$ のフーリエ変換と呼ぶ。ここで、 t は s 、 ω はその逆数の s^{-1} の次元であることに注意。

ここで、フーリエ変換の例を図 4.1 及び図 4.2 を用いて説明する。図 4.1 には周期関数 $f(t)=\sin(t)$ (赤線)、 $g(t)=\sin(2t)+\frac{1}{2}\sin(\frac{t}{2})$ (青線) を示す。 $f(t)$ は時間 $t(s)$ の単純な $\sin$ 関数であり、 $g(t)$ はその $\sin(t)$ の 2 倍の周期と半分の周期 (振幅も半分) の重ね合わせである。図 4.2 に両者のフーリエ変換結果を示す。横軸は時間の逆数である周波数 f で示されている。 $\sin(t)$ の周期は $2,000(s)$ (0.5 mHz) であるが、フーリエ変換の結果、 $\sin(t)$ (赤線) では 0.5 mHz に、周期 $2t$ と $\frac{t}{2}$ の重ね合わせでは 0.25 mHz と 1.0 mHz に急峻なスペクトルが得られている。このとき、縦軸にはもとの関数の振幅の情報も含まれていることに注意する。

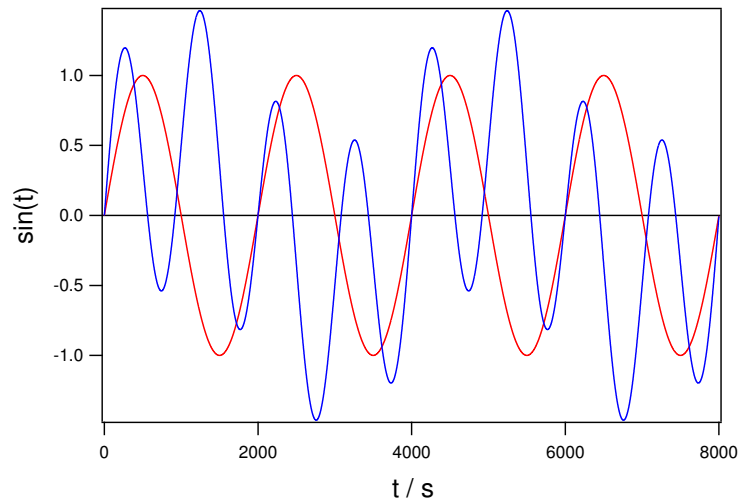


図 4.1: 周期関数 $f(t)$ と $g(t)$

4.3 回折とフーリエ変換

前節では、時間の関数 $x(t)$ に対するフーリエ変換を議論したが、周期関数が位置 x (長さの次元) の関数についても当然そのまま適用できる。ここで、結晶の定義をもう一度考えてみよう。結晶はある繰り返しの単位 (格子、結晶構造の概念) をもっている。では、結晶にフーリエ変換を適用した場合、得られる結果は何を意味するのであろう。

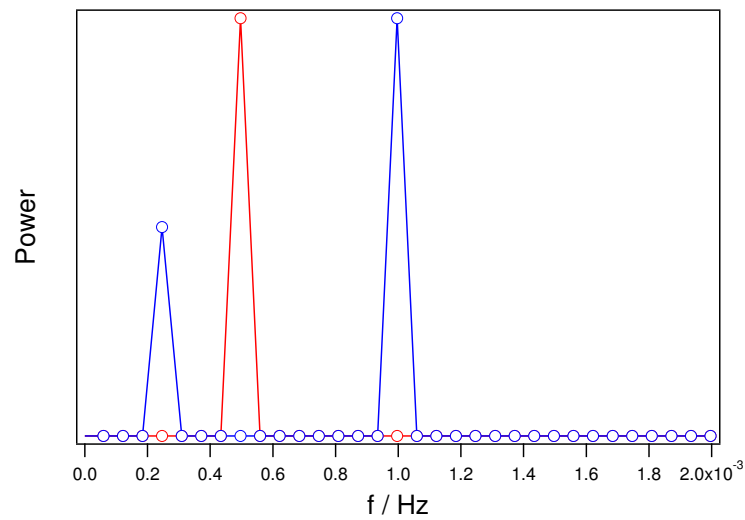


図 4.2: $f(t)$ と $g(t)$ のフーリエ変換

図 4.3 及び図 4.4 は同一サイズの 2 次元格子であるが、一方は一層おきに規則的に色の薄い原子がおかれている。図 4.5 及び図 4.6 はその画像にフーリエ変換を適用した結果である。フーリエ変換は時間軸に対しては時間の逆数である周波数スペクトルを、長さの次元を有する格子に対しては、逆空間のスペクトル (逆格子)、すなわち回折像を与えるのである。図 4.3 及び図 4.4 の配列の違いがフーリエ変換像において、どのように反映されているであろうか？

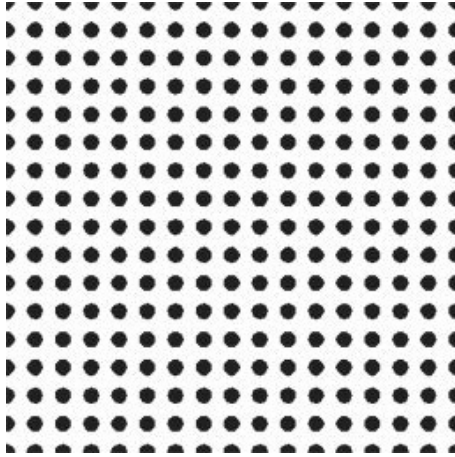


図 4.3: 2 次元格子

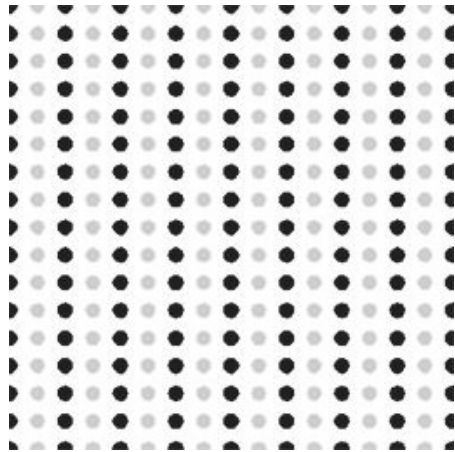


図 4.4: 2 次元格子 (規則配列)

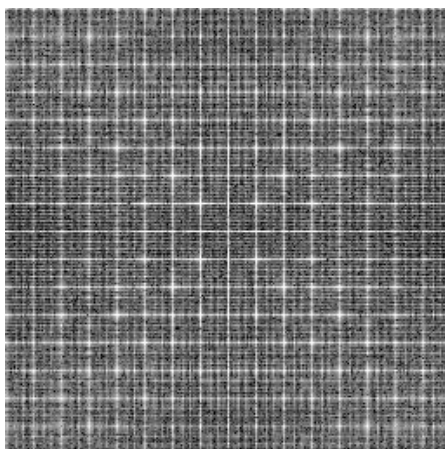


図 4.5: 2次元格子のフーリエ変換像

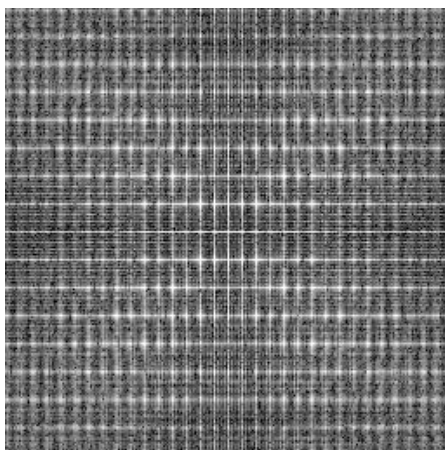


図 4.6: 2次元格子（規則配列）のフーリエ変換像

5 X線回折法の結晶構造解析への応用

5.1 X線の発生

電子が高速で金属ターゲットに衝突するとX線が発生する（図 5.1）。近年広く利用されているX線が発生するためのX線管球は、真空中に封入された熱電子を発生するためのフィラメントと金属ターゲットからなり、この両者の間に数10 kVの高電圧をかけてフィラメントから発生する電子を加速し、ターゲットに衝突させて発生させるX線を、吸収の小さいベリリウムでできた窓を通して取り出すように設計されている。図 5.2 には、Mo 金属陽極（ターゲット）陰極から引きだされた電子が高速で衝突した際に発生するX線スペクトルの例が示されている。大きな運動エネルギーをもった電子がターゲットで急速に減速される際に放出されるのが、連続X線である。これに対して、図に示されているように、X線管球に加える電圧がある値を越えると、連続X線スペクトルに、ターゲットに用いた金属固有の波長をもつ非常に鋭いピークが現れる。これらの鋭いピークは、各金属固有の波長を示すことから特性X線と呼ばれる（表 5.1）。

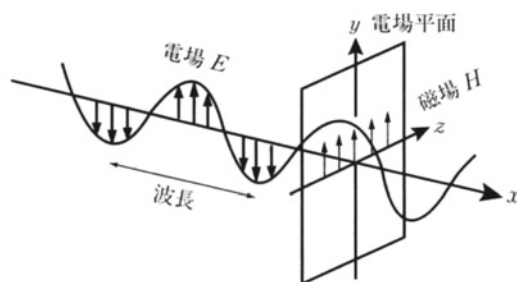


図 5.1 x 方向に進む xy 面内で偏光した X 線（模式図）。

図 5.1:

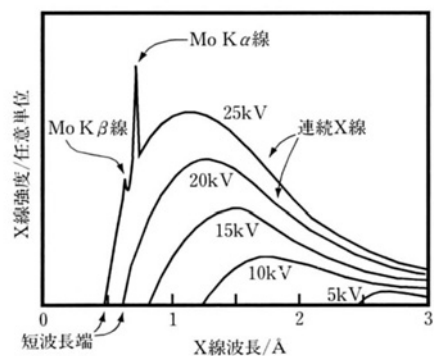


図 5.2 モリブデン X 線管球から発生する X 線スペクトル。

図 5.2:

表 5.1 構造研究に利用される代表的な特性 X 線の波長。

元素	K α (加重平均)*	K α_2 強い	K α_1 非常に強い	K β_1 弱い
Cr	2.29100	2.293606	2.28970	2.08487
Fe	1.937355	1.939980	1.936042	1.75661
Co	1.790260	1.792850	1.788965	1.62079
Cu	1.541838	1.544390	1.540562	1.392218
Mo	0.710730	0.713590	0.709300	0.632288

* K α_1 は K α_2 の 2 倍の重みをつけ、K α_2 と平均した。

特性 X 線の発生は、入射電子による内殻電子励起によって生じる現象である。つまり、内殻の電子がフェルミエネルギーより高い準位にたたきあげられ、電子軌道内にできた空孔（ホール）が外側の軌道の電子によって埋められる際に、余分なエネルギーとして放出されるのが特性 X 線である。高エネルギー準位にある電子が、空孔に落ち込む際には選択則と呼ばれる規則があり、軌道量子数 l の変化が $\Delta l = \pm 1$ を満足する特定の

遷移のみが許されている。図 5.3 は、各種特性 X 線とエネルギー準位との関係を示す。図 5.3 に従い、特性 X 線の種類は、 $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ などの記号で表される。 $\alpha 1, \alpha 2$ のギリシャ文字と数字は、各殻間での遷移の種類、つまり特性 X 線の種類を示している。 $K_{\alpha 1}$ 線と $K_{\alpha 2}$ 線のエネルギーは近接しているため、それぞれ独立に取り出して利用することは不可能である。 $K_{\alpha 1}$ 線と $K_{\alpha 2}$ 線の強度比が準位間の遷移確率に比例して $K_{\alpha 1} : K_{\alpha 2} \sim 2 : 1$ であることから、 $K_{\alpha 1}$ 線の波長の 2 倍 $K_{\alpha 2}$ 線の波長を足して 3 で割った重み平均を K_{α} 線として利用している。

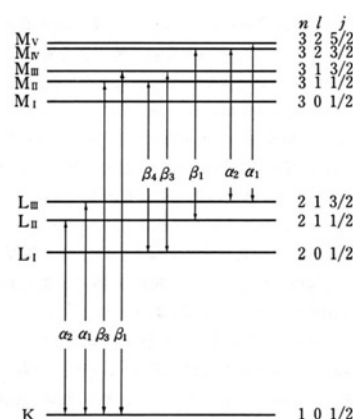


図 5.3 各種特性 X 線とエネルギー準位との関係(模式図)。

図 5.3:

強度が強くエネルギー分布の幅の狭い K_{α} 特性 X 線を発生させるのに十分な電圧をかけると、 K_{β} 線および連続 X 線も同時に発生する。単色または単色に近い X 線を必要とする回折実験では、 K_{α} 線の強度をあまり弱めることなく、 K_{α} 線以外の X 線強度を弱めることが必要である。この目的には、X 線の吸収端がターゲット物質の K_{α} 線と K_{β} 線との中間にあるような物質の薄い箔を通せばよい。そのような関係を満足する物質は、大抵ターゲット金属より一つだけ原子番号の小さい元素である (図 5.4 参照)。

図 5.5 に封入型 X 線管球と呼ばれる典型的な X 線管球の断面の概略図を示す。なお、ターゲットに衝突した電子の運動エネルギーの大部分は熱エネルギーとして失われるため、ターゲットが加熱し溶けたり、変形するのを防ぐため、ターゲットは冷却水で強制冷却される構造となって

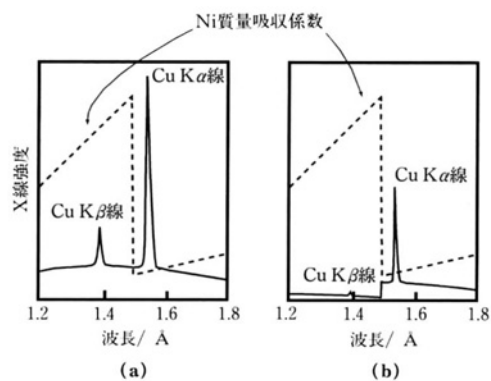


図 5.4 Ni フィルターを通す前、後での銅 X 線管球からの強度分布。
(a) Ni フィルターなし、(b) Ni フィルターあり。

図 5.4:

いる。この他、真空排気装置で高真空に排気しながら、強制的に水で冷却したターゲットを高速で回すことにより、さらに大きな熱負荷をターゲットにかけられるように工夫した回転対陰極 X 線装置も開発されている。最近では、高いエネルギーに加速された電子が磁場などで曲げられた際に発生する放射光を積極的に利用する「シンクロトロン放射光」が新しい X 線源として利用されている。

5.2 X 線回折法の応用

X 線回折法の実際の応用例として粉末試料のディフラクトメータによる測定について述べる。ディフラクトメータは、図 5.6 に示すように、独立に回転する回転軸を有する精密測定機の一つである。これらの回転軸を慣習としてそれぞれ ω 軸および 2θ 軸と呼ぶ。通常には ω 軸には粉末試料がセットされた平板状の試料ホルダーが取り付けられ、 2θ 軸には散乱 X 線強度測定用のカウンターが取り付けられている。これらの軸は、入射 X 線の透過の方向を 0° として、それぞれ ω 軸が θ 回転すると、 2θ 軸は 2θ 回転するように設計されている。

粉末結晶試料における回折強度の一般式は、

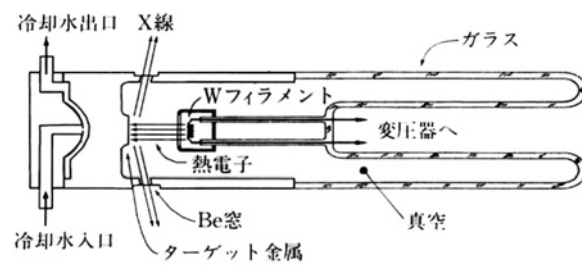


図 5.5 封入型 X 線管球の断面図。

図 5.5:

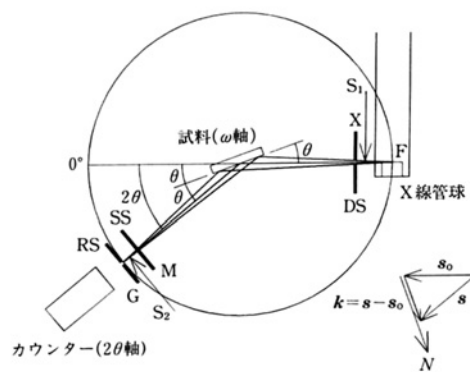


図 5.6 ディフラクトメータの概念図。

図 5.6:

$$I = |F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \right) \frac{1}{2\mu} (1 - e^{-\frac{2\mu t}{\sin \theta}}) e^{-2M} \quad (5.1)$$

で与えられる。ここで、 $|F|^2$ は構造因子、 p は多重度因子、次の括弧内の因子はローレンツ偏光因子である。 $\frac{1}{2\mu}(1 - e^{-\frac{2\mu t}{\sin \theta}})$ は吸収因子であるが、試料が十分厚いときには散乱角に依存せず一定値となる。またデバイ-ワラー因子 e^{-2M} は、X線の原子散乱因子に影響するが、通常の相対強度の算出では省略することが多い。したがって、式(5.1)に基づいて、対象となる粉末X線結晶試料の回折ピークの相対強度を定量的に見積ることができる。各項についてのより詳しい説明を以下に記す。

1. 構造因子

構造解析を行う際に、測定データと計算値を比較する上で最も基本となる因子であり、 hkl 反射に対して、

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{-2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)}$$

で与えられる。ここで、 f_j は単位胞内の j 番目の原子の原子散乱因子、 u_j, v_j, w_j は j 番目の原子位置を格子定数を単位として表した座標、 N は単位胞内の原子の数である。

2. 偏光因子

試料によって回折されたX線の強度は、観測する方向に垂直な面への入射X線の振幅の投影を考え、その2乗で表すことができる。偏光因子は、この投影成分と強度の関係から求めることができる。

3. 多重度因子

面間隔が同じでかつ同じ構造因子を示すが、方位の異なる結晶面の数を表す。たとえば、立方晶の $\{100\}$ の多重度因子は、 (100) , (010) , (001) , $(\bar{1}00)$, $(0\bar{1}0)$, $(00\bar{1})$ となり6である。

4. ローレンツ因子

ブラッグの条件を満足する散乱強度は、一般に図5.7のように拡がりを持ち、この曲線の下の部分の面積によって与えられる強度を積分強度と呼ぶ。これは、入射X線や回折X線及び角度分散によって規定される、有限な大きさをもった体積からの積分値を測定していることに対応する。この体積は、散乱角 2θ の三

角関数を含む式で表されるので、散乱角に依存する。すなわち、積分強度に帰着される体積は測定する結晶面によって異なった散乱角 2θ となるため、異なる結晶面からの散乱強度を比較する場合には、この点を考慮する必要がある、この影響をまとめたものをローレンツ因子をいう。

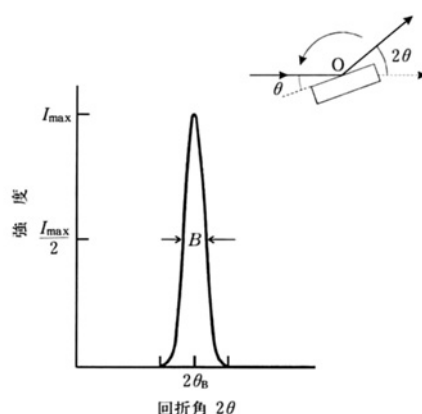


図 5.7 ブラッグの条件を満足する角度近傍で回転する試料からの散乱強度と散乱角との関係。

図 5.7:

5. 吸収因子

これは、透過光に対する吸収補正を示す因子である。図 5.8 に示す微小体積からの散乱を考える。ここで、ディフракトメータでは、 $\gamma = \beta = \theta$ であるから、 $\frac{1}{2\mu}(1 - e^{-\frac{2\mu t}{\sin\theta}})$ が導かれる。試料厚さが十分な場合には、 $t \rightarrow \infty$ とみなせるから、 $\frac{1}{2\mu}$ となる。

6. デバイ-ワーラー因子

原子の熱振動により、X線の散乱振幅が散乱角とともに減衰する効果を示す。 u^2 を原子面の反射面に垂直な方向への変位の 2 乗の平均とすると、

$$M = 8\pi^2 u^2 \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2 = B \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2 \quad (5.2)$$

と書け、B は温度因子と呼ばれる。

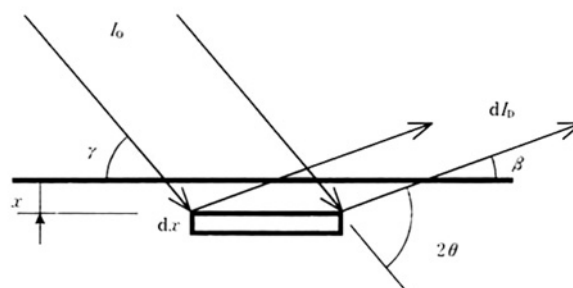


図 5.8 平板試料による回折での吸収因子の導出。

図 5.8:

5.3 粉末X線回折による解析例

図 5.9 は、得られた粉末X線回折パターンの例である。このパターンに現れるピークの強度分布が、構造モデルに対して式 (5.1) を用いて計算し、それらが一致すれば、構造モデルは妥当なものとなる。構造モデルの可能性が幾つか考えられる場合には、ブラッグの式を変形し、

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} = \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (5.3)$$

を考える。散乱角 2θ の測定値と使用した入射X線の波長から、左辺が求められる (表 5.2)。この値が面指数の 2 乗の和 $h^2 + k^2 + l^2$ と格子定数 a の 2 乗の比に一致する。式 (5.3) の左辺、つまり表 5.2 の第 2 欄を一定値で割って、一連の小さい整数値を与える数値を見つけ出すことを考える。たとえば、第 1 行目の 0.1828 を候補と考え割ってみる。整数値が得られない場合には、さらに 0.1828 の $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ のなどの数値を使い同様の作業を行う。表では、0.1828 の $\frac{1}{3}$ で第 3 欄の整数値が得られている。この整数値を使って各ピークの面指数を決定することができる。

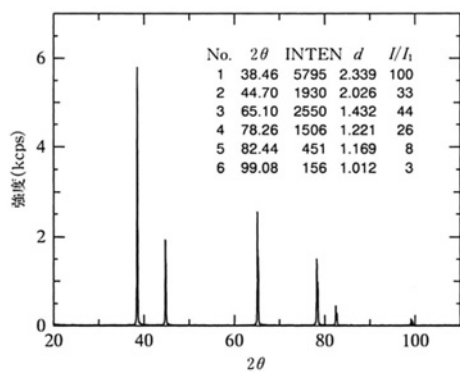


図 5.9 立方晶をもつ金属試料の X 線回折パターン例 (CuKα線使用)。

図 5.9:

表 5.2 図5.9 の実験データの解析例。

	2θ	$4\sin^2 \theta/\lambda^2$	$h^2+k^2+l^2$	hkl	$a(\text{\AA})$
1	38.46	0.1828	3.00=3	111	4.051
2	44.70	0.2437	4.00=4	200	4.051
3	65.10	0.4879	8.01=8	220	4.049
4	78.26	0.6712	11.01=11	311	4.048
5	82.44	0.7318	12.01=12	222	4.049
6	99.08	0.9756	16.01=16	400	4.050

なお、試料に含まれる元素の種類や組成比がわかる場合には、標準物質の回折データと比較して、物質の同定を行うことも可能である。具体的に JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) カードなどでは、各種物質の X 線回折データが豊富に蓄積されており、それらのデータと測定データの比較を通して、物質の同定が容易に行える。

6 電子回折法

6.1 X線回折との比較

図 6.1 には、電子回折と X 線回折の光線図を比較して示してある。電子回折では、電磁石からなる電子レンズを利用し、散乱波（回折波）が後焦平面で焦点を結んでいるのに対し、X 線回折では、散乱した X 線を十分遠方で観察することになる。図 6.2 には、電子回折と X 線回折におけるラウエ球と逆格子の幾何学的関係を示してある。通常、X 線回折で利用する波長が約 0.1 nm 程度であるのに対し、電子の波長は著しく短い。このため、回折条件を決定するラウエ球が非常に大きなものとなり、図 6.2 では平面として近似できることがわかる。このため、電子回折では、逆格子断面を直接観察できることになる。

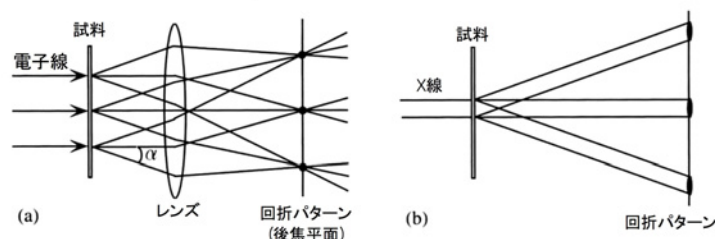


図 6.1 回折パターンの光線図: (a) 電子回折、(b) X 線回折。

図 6.1:

6.2 電子回折法による構造解析

電子回折法は、材料の微小領域の個々の単結晶からの回折パターンが得られるという特徴を有する。電子回折パターンの解析する上で必要な関係式や基礎的な留意事項について以下に記す。

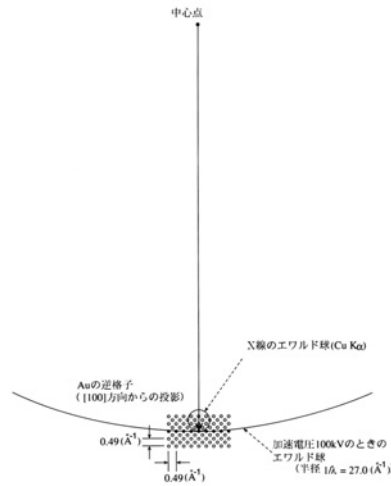


図 6.2 金の逆格子と加速電圧 100kV のときのエワルド球。

図 6.2:

6.2.1 電子回折パターンの解析手順

1. 逆格子の作成

逆格子の基本ベクトルは、実空間での単位胞を示す基本並進ベクトル a, b, c より、次式によって得られる。

$$a^* = \frac{b \times c}{a \cdot (b \times c)}, b^* = \frac{c \times a}{b \cdot (c \times a)}, c^* = \frac{a \times b}{c \cdot (a \times b)} \quad (6.1)$$

ここで、 a^*, b^*, c^* は、それぞれ、bc 面に垂直、ca 面に垂直、ab 面に垂直である。また、 $\times$ はベクトルの外積の演算を示し、各項の分母は単位胞の体積に等しい。

特に、立方晶、正方晶また斜方晶では、実格子の基本並進ベクトル a, b, c はお互いに垂直であり、 a^*, b^*, c^* は a, b, c にそれぞれ平行で、その長さは、

$$a^* = \frac{1}{a}, b^* = \frac{1}{b}, c^* = \frac{1}{c} \quad (6.2)$$

となる。

2. 回折パターンの強度分布の評価

1. で作られた逆格子の格子点 (hkl) でどのような回折強度をとるかは、単位胞内の原子配列で決定される。その散乱振幅 $F(hkl)$ (実際観察される強度は $F(hkl)^2$ である) は、単位胞内の原子の種類とその座標から、構造因子を計算することにより求められる。つまり、

$$F(hkl) = \sum_n f_n e^{-2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} \quad (6.3)$$

となる。ここで、 f_n は n 原子の原子散乱因子で、 (x_n, y_n, z_n) は n 原子の単位胞内での座標である。構造因子は、単位胞内の総ての原子について式 (6.3) の和 ($\sum_n$) を求めることによって表される。ここで得られるものは、運動学的近似での散乱振幅であり、実際の電子回折パターンの強度を解析するには、動力的回折効果を考慮しなければならない。なお、回折法により構造解析を実施する場合、X線や中性子を用いた場合にも同様の構造因子を求める必要があるが、図 6.3 のように、原子散乱因子の散乱角依存性が大きく違ってくことに留意したい。

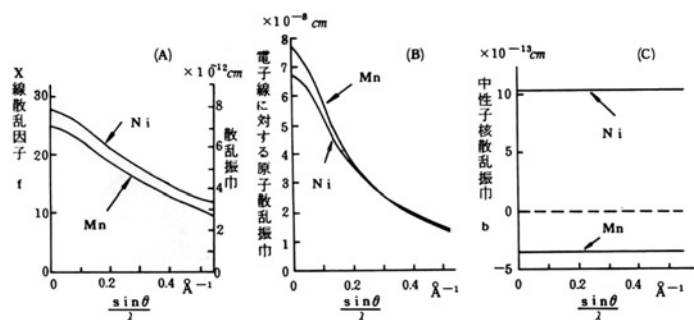


図 6.3 X線、電子線、中性子線の散乱振幅。

図 6.3:

6.3 電子回折法の実際

1. カメラ長の測定

電子回折パターン上で、逆格子原点から回折点までの距離 (R) とその格子面間隔 (d) との間には、近似的に

$$Rd = L\lambda \quad (6.4)$$

の関係がある (図 6.4)。ここで L はカメラ長と呼ばれる。したがって、回折点から格子面間隔を定量的に見積もる時には、比例係数であるカメラ長を求める必要がある。その値は電子顕微鏡によって与えられているが、できれば面間隔がわかっている、たとえば金の蒸着膜 (多結晶) などを用いてリング状の電子回折パターンを観察し、フィルム上の距離と面間隔の関係を示す較正グラフを作製しておくといよい。また、リング状の電子回折パターンをとっておくと、カメラ長の歪み (方向によってカメラ長が違ってくる効果) も定量的に見積もることができる。

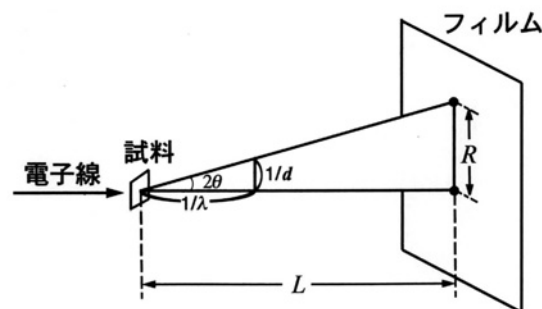


図 6.4 電子回折パターンにおけるカメラ長 (L)。

図 6.4:

2. 回折パターンの解析における留意点

電子顕微鏡の加速電圧が100kV以上場合には、電子の波長が非常に短く（X線の約 $\frac{1}{100}$ ）、この波長の逆数で与えられるエwald球の半径は非常に長い。したがって、電子回折パターンは、逆格子原点を通る逆格子の断面を映しだしていると考えてよい。このため、結晶構造から逆格子の強度分布が計算できれば、種々の逆格子断面を考えることによって、観察される電子回折パターンと容易に比較することが可能となる。図 6.5 には、単結晶、多結晶、そして非晶質からの電子回折図形を模式的に示している。

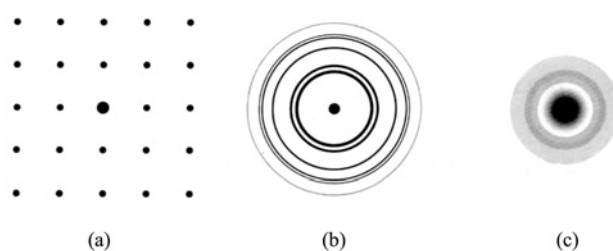


図 6.5 (a) 単結晶、(b) 多結晶、(c) 非晶質からの回折パターン。

図 6.5:

一方、電子が物質内で多重散乱を起こすことによって、1回散乱（運動学的近似）では現れない所に反射が現れる場合がある。この反射を二重回折 [double reflection] と呼び、結晶の対称性によって消える反射の指数の規則性（消滅則）を決める時に、注意が必要となる。二重回折点は、一度回折を起こした回折波がまた回折を起こした結果生じるものであり、運動学的近似で出現する回折点のベクトル和の和で示される位置に二重回折点が現れる可能性がある。特に、原点を通る軸上には二重回折点が現れる可能性が高く、また、その強度も強くなっていることに十分気をつけなければならない。

図 6.6 は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の3種類の軸に平行に入射して撮られた電子回折パターンである。図 6.6(b) のパターンには $h + l =$

$2n + 1$ (n は整数) の反射が現われていない。すなわち、この構造は $h + l = 2n + 1$ の消滅則をもっている。しかし、図 6.6(a),(c) では $h + l = 2n + 1$ の反射 (例えば 300, 003 など) が現われている。これらはすべて二重回折点である。したがって、特定の回折パターンから消滅則を導く場合には、消えている反射は信じてよいが、現われている反射については二重回折によるものではないか疑ってみる必要がある。図 6.6(b) で消えて (a),(c) で現われているのは、(b) では回折点のベクトル和で $h + l = 2n + 1$ の反射を作れないが、(a),(c) のそれらの反射はベクトル和で作れることによる。

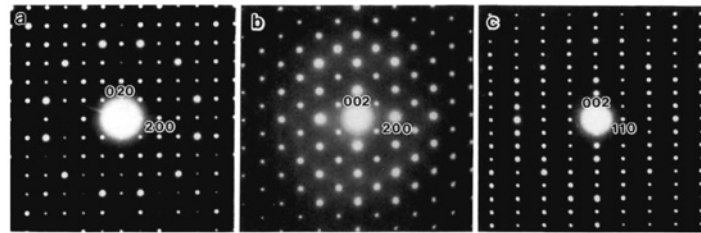


図 6.6 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の 3 種類の軸に平行に入射して撮られた電子回折パターン。(b)のパターンに見えない $h + l = 2n + 1$ の反射が、(a), (c)では現れている。これらはすべて二重回折で生じたものである。

図 6.6:

なお、注目している反射が二重回折で生じているかを判定するには、例えば、系統的な反射 [systematic reflections] のみを励起し (たとえば、 $h00$ 反射、 $h = 0, +1, +2, \dots$)、二重回折の原因となる反射を回折パターンから除外し、注目する反射の強度の有無を見ればよい。

6.4 種々の構造と電子回折パターン

1. 単純な構造の電子回折パターン

面心立方構造は指数が総て奇数か偶数である反射のみが現われている。また、体心立方構造では、指数 h, k, l の和 ($h + k + l$) が偶数

のみが現われている。ダイヤモンド構造は、面心立方格子とそれを $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ずらした格子の二つの副格子でできており、その結果として、面心立方構造の電子回折パターンの反射の幾つかが消えている。最密六方晶構造の [110] 入射およびダイヤモンド構造の [110] 入射の電子回折パターンには二重回折反射が現われる。

2. 規則構造の電子回折パターン

合金の中には、単純な基本構造を基に原子が規則的に配列し、規則構造をとるものがある。その場合、基本構造の反射（基本格子反射）に加えて、それらに比較して強度の弱い反射（規則格子反射）が現れてくる（図 6.7）。種々の規則構造の回折パターンの特徴を頭の中に入れておけば、電子回折パターンから容易に規則構造が推測される。面心立方構造の規則構造である Cu_3Au 型構造、および体心立方構造の規則構造である CsCl 型構造の電子回折パターンには、面心立方および体心立方構造で消えていた反射が規則格子反射として現われる。また、ダイヤモンド構造を基本とした規則構造、 ZnS 型構造にも、ダイヤモンド構造で消えていた反射が、規則格子反射として現われていることに注意したい。

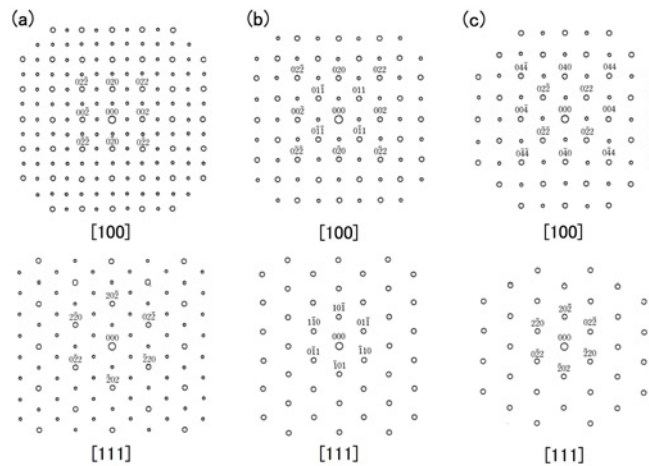


図 6.7 種々の規則構造の電子回折パターン。大きな白丸は基本格子反射、小さな白丸は規則格子反射を示す。(a) Cu_3Au 型構造、(b) CsCl 型構造、(c) ZnS 型構造。

図 6.7:

3. 非整合構造 (Incommensurate Structure) の電子回折パターン

通常、規則格子反射は、基本格子反射間を整数で分割した位置に現われる。すなわち、実空間では、規則構造の単位胞が基本格子の単位胞の整数倍の大きさをもっている。しかし、一部の規則構造では、基本格子反射の間を整数分割した位置ではなく、非整数で指数づけされる位置に規則格子反射を生じるものがある。その時、実空間では、規則格子の周期が基本格子の周期の整数倍では表わすことができず、非整数倍の周期をとる。このような構造を、基本格子の周期のときと変調構造の周期が整合しないことから、非整合構造 [Incommensurate Structure] と呼んでいる。図 6.8(a) は、 Cu_3Pd 合金の 1 次元の非整合構造の電子回折パターンであり、この場合、規則格子反射の間隔と基本格子反射の間隔を比較することにより規則構造の周期 M が求まり、この場合にはその周期 M は 6.8 になっている。また、図 6.8(b) は、 Tl -系超伝導酸化物の変調構造によって生じた規則格子反射の例である。この電子回折パターンから、規則格子の周期は c 軸方向は 2 倍となっているが a 軸方向では基本格子の 5.9 倍となっている。(a) の非整合構造は、原子の規則配列によって生じたものであるが、(b) の構造は、主に格子の変調によって生じたものである。

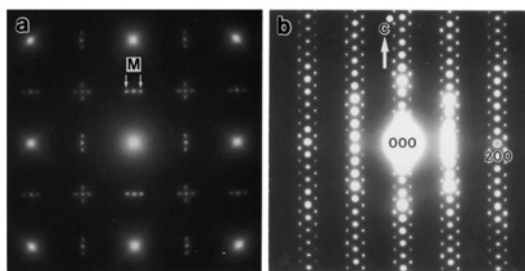


図 6.8 非整合構造の電子回折パターン。(a) Cu_3Pd 1次元長周期規則合金の電子回折パターン。3方向のドメインからのパターンの重ね合わせとなっている。(b) $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 超伝導酸化物の変調構造の電子回折パターン。

図 6.8:

4. 散漫散乱

SiC 結晶などでしばしば観察される積層欠陥（面の積み重なるの間違い）あるいは微小双晶が多数現れた時に、面欠陥に垂直な方向に伸びた散漫散乱が現れる（図 6.9(a)）。この場合、回折点から伸びた一様な散漫散乱であるが、積層欠陥の出現にある種の相関があると、相関に対応したある種の強度分布をもって現れてくる。試料を傾斜することによって散漫散乱が 1 次元的に伸びていることが確認できれば、まずは面状の欠陥（板状の試料形状も含む）と考えるべきであろう。

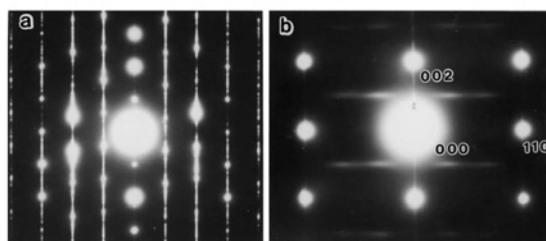


図 6.9 積層欠陥によって生じた線状の散漫散乱、(b) 原子カラム間の相関の不規則化によって生じた 2次元平面（水平方向）上に分布した散漫散乱。

図 6.9:

1 枚の回折パターンでは線状に観察される散漫散乱も、実際には面状に広がった散漫散乱の断面を見ている場合があり、こうした散漫散乱の強度分布を確認するには、結晶を傾けながらその電子回折パターンを観察する必要がある。図 6.9(b) は、 c^* 軸に垂直面内に広がった散漫散乱の断面として線状に観察されている例である。この散漫散乱は、1 次元的な原子の並び（原子カラム）は決められているが、原子カラム間の配列が不規則化したために生じたものである。完全に無秩序化すれば一様な線状に延びた散漫になるが、カラム間にある相関があるために、強度分布が現われている。

7 透過電子顕微鏡法の原理と応用

7.1 透過電子顕微鏡の必要性

物を拡大して見ようとする場合、光学顕微鏡（図 7.1）が最も身近な機器として利用される。光学顕微鏡で見分けることのできる限界距離（分解能） d は光の波長 λ とレンズの屈折率 n を用いて

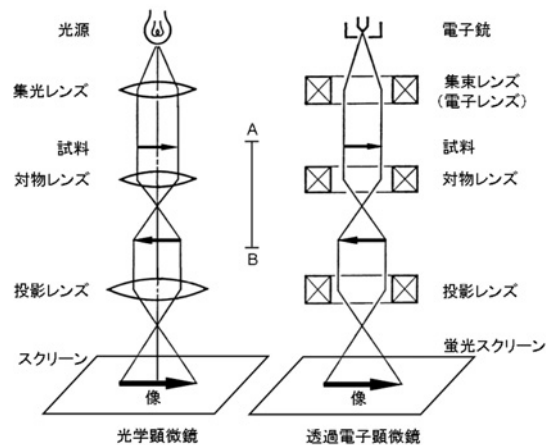


図 7.1 光学顕微鏡 (a) と透過電子顕微鏡 (b) の光線図。

図 7.1:

$$d = \frac{0.61\lambda}{n \cdot \sin\alpha} \quad (7.1)$$

と記述できる。ここで、 α はレンズの開き角であり、 $n \cdot \sin\alpha$ として 1.5 を、 λ に $0.5 \mu\text{m}$ の可視光の波長を代入してみると、光学顕微鏡の分解能は $0.2 \mu\text{m}$ 程度であることがわかる。したがって、ナノマテリアルの微細組織さらには原子配列を観察するためには、より高い分解能が必要であり、式 (7.1) より、可視光よりも短い波長の光（電磁波）、つまり X 線やガンマ線を使用する必要があることがわかる。しかし、この場合、可視光にはガラスのレンズが適応できたが、短い波長の電磁波に対してはレンズ機能をもたせる適当な物質が見当たらない。そこで登場するのが、電子線である。電子はド・ブローイ波としての波の性質を示し、加速電圧を上げることで十分短い波長の電子波が得られる。また、電磁石を用いて

磁場を印加することによりローレンツ力を利用して、容易に拡大像を得るためのレンズ機能（電子レンズ）をもたせることもできる。電子顕微鏡の分解能 d_e は、電子の波長と対物レンズの球面収差係数 CS と電子の波長 λ_e を用いて、

$$d_e = 0.65 C_s^{\frac{1}{4}} \lambda_e^{\frac{3}{4}} \quad (7.2)$$

と記述できる。汎用の 300kV 電子顕微鏡での電子の波長 (0.00197 nm) と球面収差係数 (0.60 mm) を式 (7.2) に代入すると、0.17 nm が得られ、材料の微細構造が十分観察できることがわかる。

7.2 透過電子顕微鏡の構成と結像原理

透過電子顕微鏡の概観を模式的に図 7.2 に示したが、一見して光学顕微鏡より複雑な構成となっている。電子顕微鏡の上部のフィラメントより発生した電子は、加速管、集束レンズを通して試料ホルダ先端の薄膜試料に入射する。数百 keV の高エネルギーの電子線（光速の 0.8 倍程度の速度をもつ）が空気などのガスにより散乱されないように、顕微鏡内は真空に保たれている。試料で散乱された電子は対物レンズと投影レンズなどの結像系レンズを通してカメラ室に到達する。通常、観測窓を通して、蛍光スクリーンに映しだされる顕微鏡像や回折パターンを観察し、最終的にはフィルムや CCD カメラで撮影することになる。

一見複雑に見える透過電子顕微鏡について、その最も基本的な構成を、光学顕微鏡と比較して示したのが図 7.1 の光線図である。透過電子顕微鏡におけるレンズコイル (図) で示される電子レンズを光学レンズで置き換えれば、2つの結像過程は同一であることがわかる。A-B の実線部を横にして拡大した図 7.3 の光線図を用いて、透過電子顕微鏡の結像原理が理解できる。試料に入射した電子線は、回折角 2θ で散乱され対物レンズの後焦平面上で一点に集束し回折点を形成する。電子顕微鏡では、この後焦平面上に形成される規則的なパターンを投影レンズを用いて蛍光スクリーン上に映し出すことにより、いわゆる電子回折パターンが得られることになる。ここで、電子レンズの焦点距離を変え、後焦平面の散乱波をそのまま通過させれば、蛍光スクリーン上に拡大像（電子顕微鏡像）を映し出すこともできる。このように透過電子顕微鏡では、電子レンズの焦点距離を変えることにより、回折パターン（逆空間の情報）と電子顕微鏡像（実空間の情報）の両方を観察でき、両者の情報をうまく

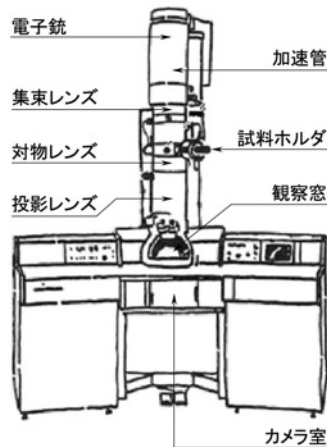


図 7.2 透過電子顕微鏡の概観。

図 7.2:

取り入れた観察様式が利用されている。例えば、回折パターンの観察では、あらかじめ電子顕微鏡像（拡大像）を観察し、絞り（制限視野絞り）を挿入することにより注目する領域を選択し、電子レンズの焦点距離を変えて、その領域のみからの回折パターンを観察できる（制限視野電子回折法）。こうして、複雑な微細組織の個々の領域の結晶構造やそれらの結晶方位関係を知ることができる。絞りを挿入して制限できる視野範囲は、通常 $0.1\mu\text{m}\phi$ （径）程度であるが、最近の電子顕微鏡では、試料上に入射電子線を小さく収束させて電子回折パターンを観察する、いわゆるマイクロディフラクション法が開発されており、この場合には数 $\text{nm}\phi$ 以下の微小領域からの回折パターンを観察することが可能である。

7.3 顕微鏡像の種々の観察様式

電子顕微鏡像を観察する際には、あらかじめ回折パターンを観察し、対物レンズの後焦平面上に絞り（対物絞り）を入れて、電子回折パターンの中の注目する回折波を選択し、電子レンズの焦点距離を変えて電子顕微鏡像をつくることになる。これにより、高い像コントラストで不純物の識別や格子欠陥の観察が有効に行われる。図 7.4(a) に示すように、透過波を対物絞りで選択して観察する様式を明視野法と呼び、図 7.4(b) に

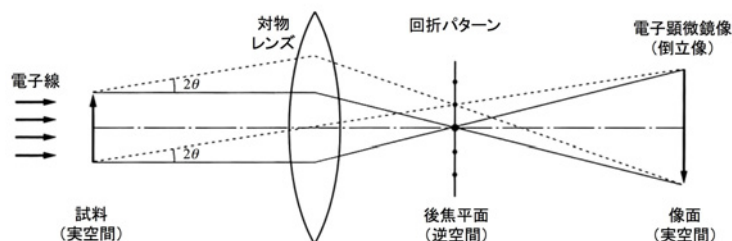


図 7.3 光学レンズに基づく透過電子顕微鏡像の結像過程を示す光線図。

図 7.3:

示すように一つの回折波を対物絞りで選択して観察する場合を暗視野法と呼んでいる。図 7.5(a) と (b) には、それぞれ明視野法と暗視野法で観察された酸化鉄粒子の像が示されている。明視野法で観察された顕微鏡像（明視野像）では、透過波を結像に用いているため、試料全体また試料外の真空領域が明るく映しだされている。これに対して、図 7.5(b) の特定の回折波を選択して得られる像（暗視野像）では、試料外の真空領域が暗くなる一方で、試料内の回折条件を満足した領域のみが、明るく映しだされていることがわかる。暗視野法では、通常対物絞りで選択する回折波（g 反射）は、図 7.6(a) に示すように回折条件を満足し、強く励起させた状態で観察する。この状態では、回折パターン上には透過波と励起した g 反射のみが認められるため、2 ビーム条件と呼ばれる。

この暗視野法を、回折条件を上手に制御しながら利用すると、転位などの格子欠陥の観察を有効に行うことができる。転位の結像に用いられるウィークビーム法と呼ばれる結像法の原理を図 7.6(b) と (c) に示す。図 7.6(b) の回折条件に示すように、ウィークビーム法では、対物絞りで選択し結像に用いる g 反射は励起せず、高次の反射例えば 3g 反射を励起する。励起されない強度の弱い反射、つまり“ウィークビーム”を結像に用いるために、このように呼ばれている。こうした条件下では、完全結晶の格子面に対応する g 反射が励起されないため、試料は全体として暗くなる。

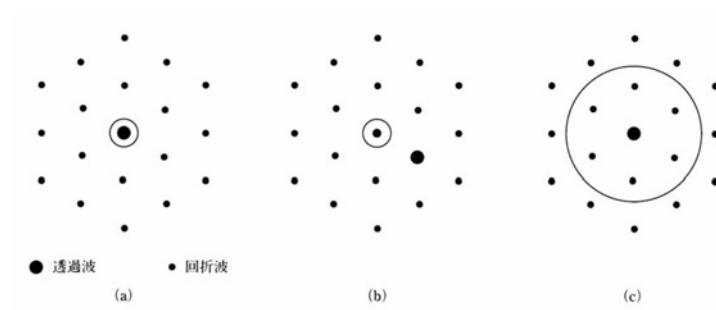


図 7.4 回折パターンの模式図と各種電子顕微鏡観察法における対物絞りの挿入様式 (円形の対物絞りの中心は、レンズの光軸に一致させている)。(a)明視野法、(b)暗視野法、(c)高分解能電子顕微鏡法。

図 7.4:

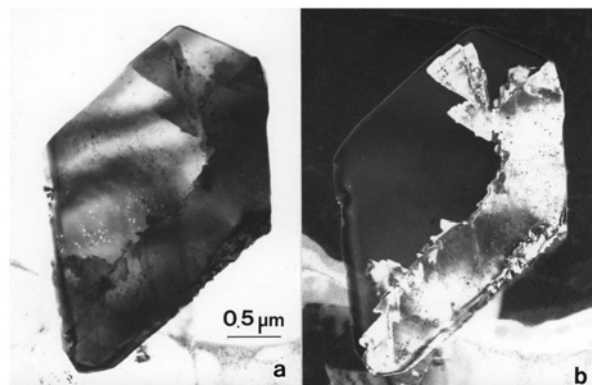


図 7.5 酸化鉄粒子の明視野像(a)と暗視野像(b)。

図 7.5:

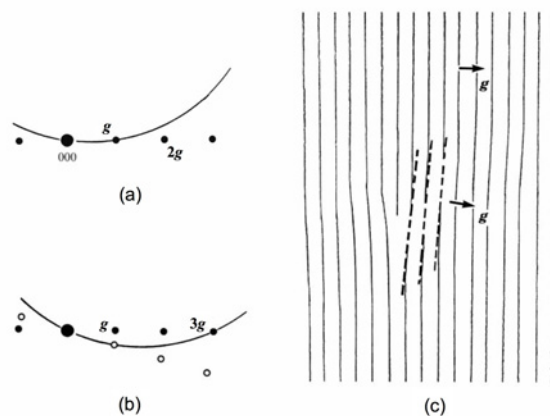


図 7.6 (a) 暗視野法に用いられる回折条件。円弧はエwald球を示す。
(b) ウィークビーム法に用いられる回折条件の例。(c) 転位芯の模式図。

図 7.6:

これに対し、図 7.6(c) に示すように転位芯近傍の格子面の一部（点線で示した格子面）に対応する逆格子 g は、完全結晶の逆格子からずれ、その位置は図 7.6(b) の白丸のように描け、回折条件を満足していることがわかる。したがって、励起した白丸の g 反射に対応する転位芯近傍の格子面領域のみが明るくなり、このような条件で撮影された像（ウィークビーム像）には転位線が細い白線として観察されることになる。ウィークビーム像の観察に用いられる上述した回折条件は“ $\frac{g}{3g}$ ”あるいは“ $g-3g$ ”などと記述される。図 7.7 には、 g ($= 220$) 反射について $\frac{g}{3g}$ 条件で撮影した、シリコン中の転位のウィークビーム像を示す。写真の左上から右下、また右上より左下に見られる 2 本の転位が、それぞれ 2 本の部分転位に分解している様子が捉えられている。ウィークビーム法の分解能は、約 2 nm である。

上述した明視野法、暗視野法またウィークビーム法と異なり、図 7.4(c) に示すように後焦平面に大きな絞りを入れて 2 つ以上の回折波を合成（干渉）することにより像を形成することもできる。これが高分解能電子顕微鏡法であり、観察される像は高分解能電子顕微鏡像と呼ばれている。この場合には、対物レンズの収差が散乱波の位相を乱さない範囲内の、広い周波数領域の散乱波が結像に利用されることになり、その分解能は式 (7.2) で与えられる。図 7.8 には、サファイア基板上に成長させた酸化亜



図 7.7 シリコン中の転位のウィークビーム像。

図 7.7:

鉛の高分解能電子顕微鏡像とその回折パターンを示す。回折パターンには、サファイア（s）と酸化亜鉛（z）の指数を区別して示してあるが、界面方向また界面と垂直方向での、格子面間隔の違いが容易に見て取れる。高分解能電子顕微鏡像では、硬いサファイアには格子欠陥が認められないのに対し、酸化亜鉛の側には、矢印で示すように、転位の存在に伴う格子歪が結晶格子の縞の乱れとして直接観察されている。このように、高分解能電子顕微鏡法は先端材料の微細組織、特に界面構造の原子レベルの解析に有用であることがわかる。

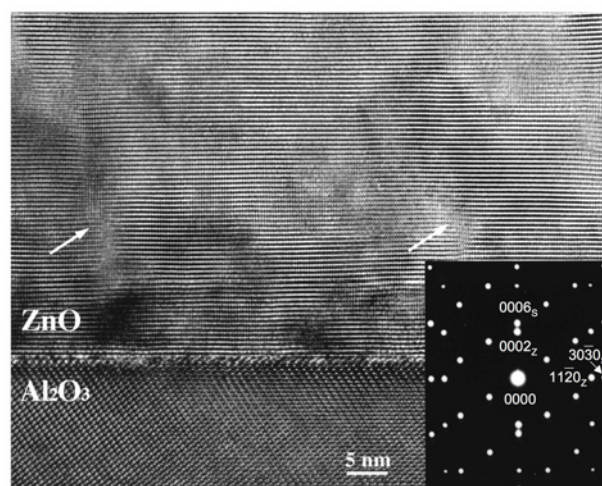


図 7.8 サファイア基板に成長させた酸化亜鉛の高分解能電子顕微鏡像と回折パターン。

図 7.8: