

# 宮島研究室 2019 年度 B4 XRD 実験

東京理科大学 理学部 応用物理学科  
宮島研究室 B4 渡辺慧

2019 年 5 月 14 日

## 目次

1	本研究の目的	1
2	原理	2
2.1	結晶面 . . . . .	2
2.2	逆格子 . . . . .	3
2.3	回折条件 . . . . .	5
2.4	X 線回折 . . . . .	6
2.5	NaCl の結晶構造 . . . . .	8
2.6	$2\theta/\theta$ 法 . . . . .	9
2.7	NaCl 粉末の回折パターン . . . . .	10
3	NaCl 粉末及び単結晶の回折パターンの観測方法	11
4	NaCl 粉末及び単結晶の回折パターンの解析	13
4.1	NaCl 粉末 . . . . .	13
4.2	NaCl 単結晶 . . . . .	15
5	結論	17

# 1 本研究の目的

なんとか

## 2 原理

### 2.1 結晶面

図 1(a) のような立方格子を考える。 $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  を各方向への単位ベクトルと考えた時、位置ベクトル  $\mathbf{r}$  は  $\mathbf{r} = h\mathbf{a}_1 + k\mathbf{a}_2 + l\mathbf{a}_3$  と表せる。 $h, k, l$  はミラー指数と呼ばれる。このとき、 $\mathbf{r}$  の方向を  $[h, k, l]$  と表記する。 $[h, k, l]$  方向のベクトルと直交する面を格子面と呼ぶ。格子面は、図 1(b) のように等間隔に無限に並び、その間隔を  $d_{hkl}$  とする。原点から  $d_{hkl}$  の距離にある面を  $(h, k, l)$  と表記する。また、 $(h, k, l)$  と平行な面すべてを内包して  $\{h, k, l\}$  と表記する。 $(h, k, l)$  は、各方向の単位長さを 1 としたとき、それぞれの軸の  $\frac{1}{h}$ 、 $\frac{1}{k}$ 、 $\frac{1}{l}$  の位置を通過する。ただし、方向成分が 0 の方向があるとき、格子面はその方向と平行になる。

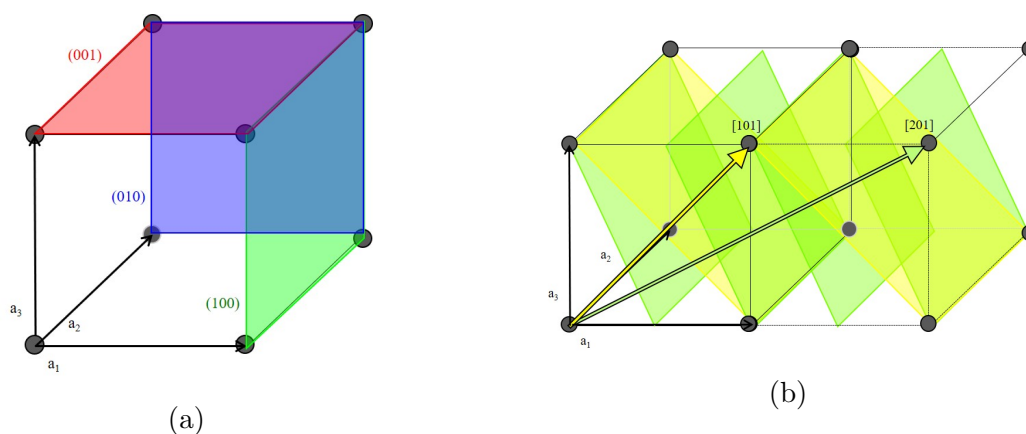


図 1 結晶面の概形.

## 2.2 逆格子

結晶の構造においては、単位格子が空間的に繰り返す周期性がある。ここで、並進操作  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{R}$  に対し不変となるベクトル

$$\mathbf{R} = n_a \mathbf{a}_1 + n_b \mathbf{a}_2 + n_c \mathbf{a}_3$$

が存在する。 $\mathbf{R}$  を実格子ベクトルと呼ぶ。ここで、結晶と同様の周期性を持つ関数  $\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  を波数ベクトル  $\mathbf{G}$  でフーリエ展開すると、

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (1)$$

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R})} \quad (2)$$

となる。ここで、式 (1) と式 (2) は等しいため、 $\mathbf{R}$  と  $\mathbf{G}$  は

$$e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}} = 1 \leftrightarrow \mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2n\pi \quad (3)$$

を満たさなければならない。このような  $\mathbf{G}$  を

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$$

と定義する。 $hkl$  は回折指数である。 $\mathbf{G}$  を逆格子ベクトルと呼び、(長さ) $^{-1}$  の次元を持つ。この時、 $\mathbf{a}_j$  と  $\mathbf{b}_k$  の間には、

$$\mathbf{a}_j \cdot \mathbf{b}_k = \delta_{jk} \quad (4)$$

$$\begin{cases} \delta_{jk} = 0 (j \neq k) \\ \delta_{jk} = 2\pi (j = k) \end{cases} \quad (5)$$

の関係がある。ここで、 $|a_1| = |a_2| = |a_3|$  かつ  $|b_1| = |b_2| = |b_3|$  のとき、 $|b_j| = \frac{1}{|a_j|}$  である。 $l = 0$  のときの、実格子空間と逆格子空間の簡単な対応を図 2 に示す。

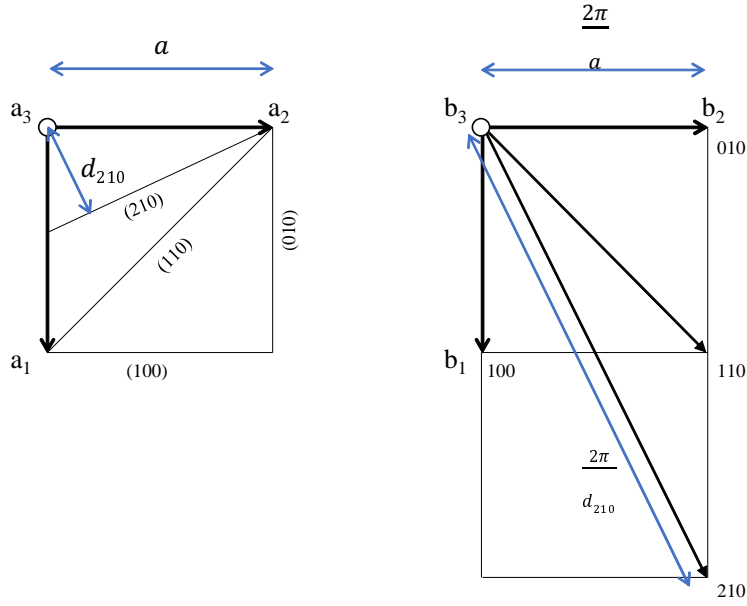


図2 実格子と逆格子の関係.

左が実格子空間、右が逆格子空間である。 $hkl = 210$  を見てみると、逆格子ベクトル  $[210]$  は、実格子における  $(210)$  と垂直である。また、 $\mathbf{G}_{hkl}$  方向の結晶面の間隔  $d_{hkl}$  は

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|} \times \gcd(h, k, l) \quad (6)$$

と表せる。 $\gcd(h, k, l)$  は  $(h, k, l)$  の最大公約数である。最大公約数が1であるとき、つまり  $(h, k, l)$  の組が互いに素であるとき、回折指数  $hkl$  とミラー指数  $(h, k, l)$  は一致する。

## 2.3 回折条件

実格子空間での X 線の回折の条件を考える。X 線がある結晶面によって散乱を起こすときの光路を図 3 に示す。入射光と結晶面の角度を  $\theta$ 、結晶面の間隔を  $d$  としたとき、この時、2 つの光の光路差は  $2d \sin \theta$  である。散乱前後で光の波長が変化しないとき、この光路差が X 線の波長の整数倍であれば、散乱光は強め合う。よって、実格子空間における X 線の回折の条件は

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (7)$$

となる。この条件を Bragg 条件と呼ぶ。

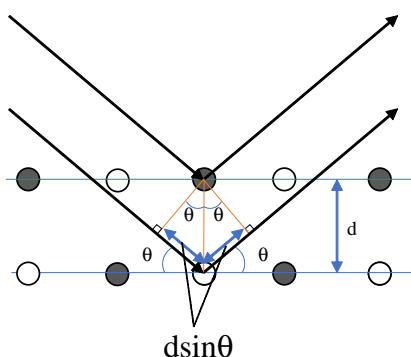


図 3 実格子空間における X 線の散乱.

また、逆格子空間での X 線の回折の条件を考える。入射 X 線の波数ベクトルを  $\mathbf{k}_0$ 、散乱 X 線の波数ベクトルを  $\mathbf{k}$  とする。逆格子空間における X 線の散乱を図 4 に示す。 $\mathbf{k}_0$  が逆格子空間の原点を向くベクトルだと考えると、 $\mathbf{k}$  の終着点は  $\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}$  で表せる (これを散乱ベクトルと呼ぶ)。ここで、散乱ベクトルが逆格子ベクトル  $\mathbf{G}_{hkl}$  と等しいとき、つまり、散乱 X 線の波数ベクトルの終点が逆格子空間の格子点に等しいとき、回折が起きる。したがって、逆格子空間における X 線の回折の条件は、

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{G}_{hkl} \quad (8)$$

となる。この条件を Laue 条件と呼ぶ。

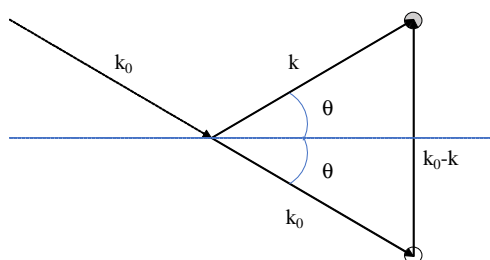


図 4 逆格子空間における X 線の散乱.

## 2.4 X線回折

X線は電磁波であり、結晶にX線を入射したとき、X線は構成原子の原子核と電子によって散乱される。荷電粒子による電磁波の散乱には、散乱波の波長が元の波長から変化しない Thomson 散乱と、散乱波の波長が元の波長よりも長くなる Compton 散乱の2種類がある。Thomson 散乱は干渉性散乱、Compton 散乱は非干渉性散乱である。結晶による回折においては、干渉性散乱のみを考えればよいので、Thomson 散乱のみを考える。Thomson 散乱において、散乱断面積は散乱体の質量の自乗に反比例するため、X線は電子により散乱される。密度  $\rho(\mathbf{r})$  で空間分布した電子雲によってX線が散乱される場合を、図5を用いて考える。

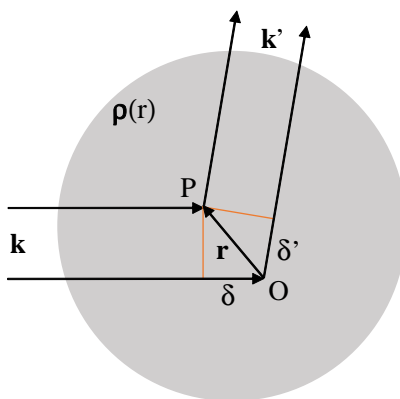


図5 電子雲によるX線の散乱.

電子雲に平面波のX線が入射して、原点Oと点Pで波数  $\mathbf{k}$  から  $\mathbf{k}'$  に散乱された時、位相差は

$$\delta_1 + \delta_2 = (-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + (\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}) = \mathbf{K} \cdot \mathbf{r} \quad (9)$$

と表せる (散乱ベクトル  $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$  を定義した)。この時、ある散乱先  $\mathbf{r}'$  における散乱X線の重ね合わせは

$$A\rho(\mathbf{0})e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}')} + A\rho(\mathbf{r})e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}' + \delta_1 + \delta_2)} = A[\rho(\mathbf{0})e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{0})} + \rho(\mathbf{r})e^{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r})}]e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}')} \quad (10)$$

となる (A:定数)。ここで、右辺の [] 内の項は、点O、Pで散乱されたX線の振幅に等しい。よって、電子雲全体での散乱振幅は、

$$f = \int \rho(\mathbf{r})e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad (11)$$

に比例することがわかる。



ところで、 $\rho(\mathbf{r})$  は、結晶の構成原子それぞれの電子密度の和

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_j \rho_j(\mathbf{r} - [\mathbf{R} + \mathbf{r}_j]) \quad (12)$$

で表せる ( $\mathbf{r}_j$ :結晶中の  $j$  番目の原子の位置ベクトル)。これを用いて式 (11) を変形すると、

$$\begin{aligned} f &= \int \rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_j \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \sum_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} \int \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_j)} d(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \sum_j f_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} \end{aligned} \quad (13)$$

となる。式 (11) より、 $\int \rho_j(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{r}_j)} = f_j$  とした。結晶全体の散乱の和を  $\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}} \equiv G(\mathbf{K})$ 、単位格子中の散乱の和を  $\sum_j f_j e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} \equiv F(\mathbf{K})$  と定義する。 $G(\mathbf{K})$  は Laue 関数と呼ばれ、Laue の回折条件を満たすとき有限の値をとり、それ以外の場合はほぼ 0 である。一例として、ああああああ (教科書写す)  $G(\mathbf{K})$  が Laue 関数であることから、 $F(\mathbf{K})$  について、 $\mathbf{K} = \mathbf{G}_{hkl}$  として計算できる。よって、

$$\begin{aligned} F_{hkl} &= \sum_j f_j e^{i\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_j} \\ &= \sum_j f_j e^{2\pi i(h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3) \cdot \mathbf{r}_j} \end{aligned} \quad (14)$$

となる。 $F_{hkl}$  を結晶構造因子と呼ぶ。結晶構造因子は Laue 関数と同様、特定の条件を満たすとき有限の値をとり、それ以外の場合は 0 である。したがって、Laue 条件を満たしていても、 $F_{hkl} = 0$  のとき回折は観測されない。これを消滅則と呼ぶ。格子の形状によって、有限の値をとる条件が異なるため、結晶構造の解析の際に有用である。

## 2.5 NaCl の結晶構造

NaCl 結晶は、NaCl 型構造をとる。NaCl の構造の概形を図 6 に示す。

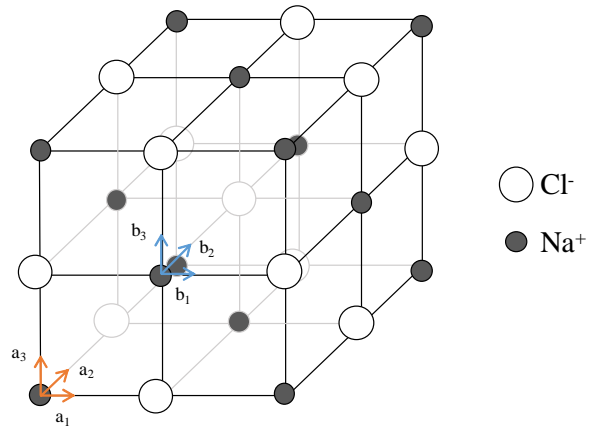


図 6 NaCl の結晶構造.

すこし消滅則の話

## 2.6 $2\theta/\theta$ 法

単結晶の時は (002)、粉末の場合はいろんな面がーってのを書く。

## 2.7 NaCl 粉末の回折パターン

$2\theta$  の値が  $90^\circ$  よりも小さいときの、NaCl 粉末の回折パターンを表 1 に示す。実験データの解析においては、この表のデータを参照する。

表 1 NaCl 粉末の回折パターン [1].

$2\theta(\text{deg})$	h	k	l	Intensity	d-spacing [nm]
26.886	1	1	1	10	0.3312
31.145	2	0	0	99	0.2869
44.629	2	2	0	61	0.2028
52.878	3	1	1	3	0.173
55.426	2	2	2	19	0.1656
64.959	4	0	0	8	0.1434
71.633	3	3	1	2	0.1316
73.797	4	2	0	19	0.1283
82.251	4	2	2	13	0.1171
88.472	5	1	1	2	0.1104

### 3 NaCl 粉末及び単結晶の回折パターンの観測方法

NaCl 粉末及び単結晶の回折パターンを、X 線回折装置”SmartLab”を用いて観測した。SmartLab の構造を図 7 に示す。

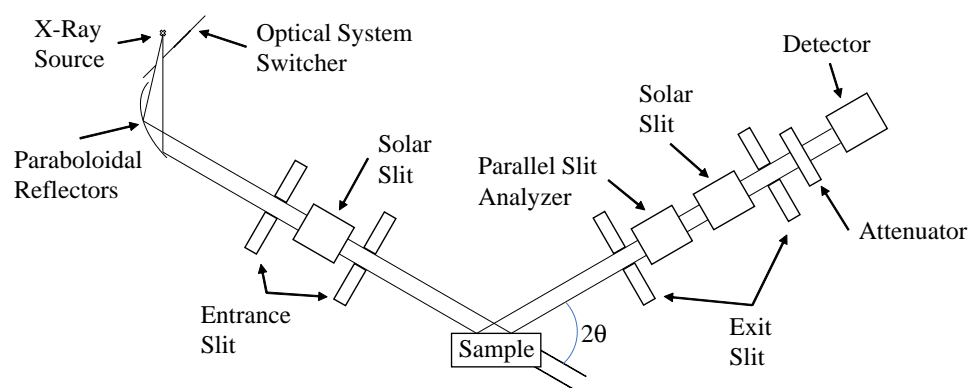


図 7 SmartLab の内部構造.

X 線源から放射された光を NaCl 粉末及び単結晶に照射し、光検出器で回折光を観測した。X 線源から等方的に放射された光を、放物面人工多層膜ミラーを用いて単色化・平行化し、2枚の入射スリットとソーラーズリットを用いて発散を制限した。2枚の出射スリットとソーラーズリットを用いて、試料からの回折光の発散を制限した。アッテネーターを用いて、光検出器に入射する光を減衰させた。PSA(平行スリットアナライザー)を用いて分解能を決定した。 $2\theta$  は入射光と出射光のなす角である。表 2 の実験条件の下、試料ごとに  $2\theta$  を変えてゆき、回折パターンを測定した。試料は NaCl 粉末と NaCl 単結晶の 2 種類である。単結晶試料の寸法を図 8 に示す。

表 2 実験条件.

実験条件	
入射スリット	1 mm
出射スリット	1 mm
ソーラーズリット	0.5 deg
X 線波長	1.543Å、1.392Å

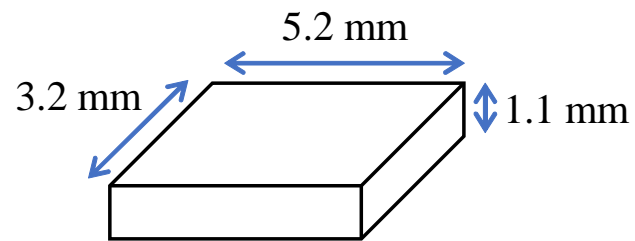


図 8 NaCl 単結晶の寸法.

実験に用いた単結晶は、縦 3.2 mm、横 5.2 mm、高さ 1.1 mm の直方体のものである。この結晶を、最も面積の広い面を下にして試料台に設置した。

## 4 NaCl 粉末及び単結晶の回折パターンの解析

### 4.1 NaCl 粉末

NaCl 粉末における回折パターンを図 9 に示す。

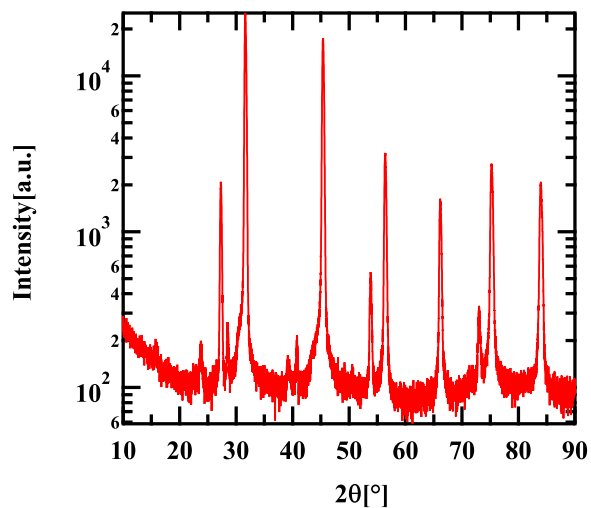


図 9 NaCl 粉末の回折パターン.

横軸は入射光と回折光のなす角、縦軸は回折強度である。グラフから、鋭いピークが複数見られる。これらのピークのうち、頂点における  $2\theta$  が、表 1 の値と近いものだけを抜き出したものを表 3 に示す。

表 3 NaCl 粉末の格子定数.

$2\theta[\text{deg}]$	$2\theta[\text{rad}]$	$G_m$	h	k	l	a
27.306	0.468753	1.891361571	1	1	1	5.751031023
31.646	0.543256333	2.185068392	2	0	0	5.748103832
45.397	0.779315167	3.093719005	2	2	0	5.741478885
53.828	0.924047333	3.63032518	3	1	1	5.737338297
56.419	0.968526167	3.791544409	2	2	2	5.737650888
66.178	1.136055667	4.381295096	4	0	0	5.733464524
73.041	1.2538705	4.777872498	3	3	1	5.729304283
75.259	1.291946167	4.902560146	4	2	0	5.728642375
83.979	1.4416395	5.375122452	4	2	2	5.723700519

逆格子ベクトルの大きさ  $G_m$  は

$$G_m = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (15)$$

で計算した。 $\lambda$  は、今回は  $K_\alpha$  線の波長である 1.543 nm を用いた。格子定数  $a$  は、 $G_m$  から

$$a = \frac{2\pi}{G_m} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (16)$$

で計算した。各  $\theta$  における  $a$  の平均をとって、格子定数は

$$a = 5.736746$$

と求まった。



## 4.2 NaCl 単結晶

図 10 に示す。

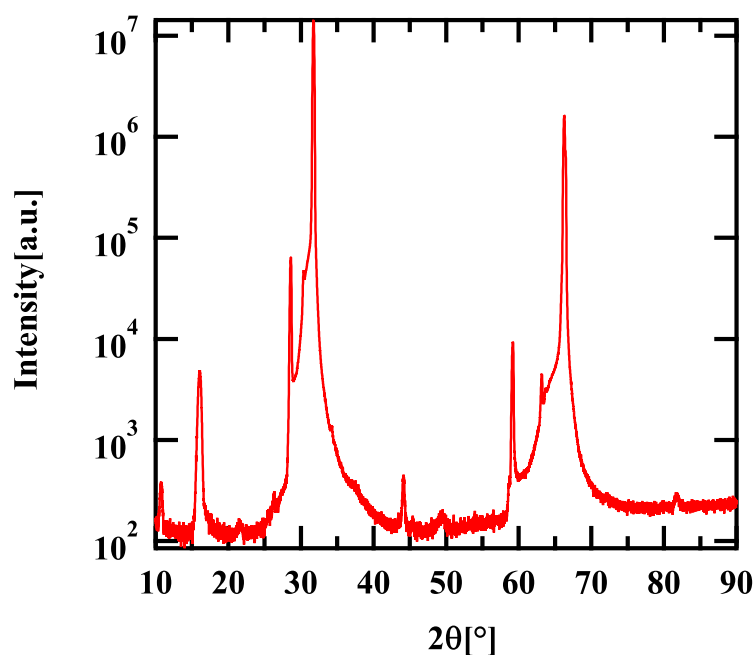


図 10 NaCl 単結晶の回折パターン。

横軸は  $\theta$  の回転角、縦軸は回折強度である。グラフから、鋭いピークが複数見られる。 $2\theta/\theta$  法を用いた単結晶の X 線回折測定では、(001) 面に平行な面での回折しか観測できないため、 $K_\alpha$  線及び  $K_\beta$  線の二つの X 線による回折が観測できる。したがって、どのピークが、どの X 線による回折を示しているのか判断ができない。 $2\theta/\theta$  法を用いた単結晶の X 線回折測定では、(001) 面に平行な面での回折しか観測できないことを利用し、 $(h,k,l)=(0,0,2n)$  となるように回折指数をとり、粉末試料で得た格子定数に近い計算結果が得られるよう、 $2\theta$  を逆算した。その結果を表 4 に示す。

表 4  $2\theta$  の見積もり。

$a$	$\lambda$	$l$	$\theta[\text{rad}]$	$2\theta[\text{deg}]$
5.73674607	1.39	2	0.244733355	28.04437672
5.73674607	1.54	2	0.271778272	31.14349589
5.73674607	1.39	4	0.505900419	57.97191777
5.73674607	1.54	4	0.566746084	64.94431732

表 4 から、 $K_\alpha$  線及び  $K_\beta$  線由来の、(0,0,2n) 面による回折角が見積もれた。図 10 のピークのうち、頂点における  $2\theta$  が、表 4 に近いものだけを抜き出したものを表 5 に示す。

表 5 NaCl 単結晶の格子定数.

$2\theta[\text{deg}]$	$2\theta[\text{rad}]$	$G_{m\beta}$	$G_{m\alpha}$	h	k	l	$a_\beta$	$a_\alpha$
28.598	0.490932333	2.195818211	<del>1.982945083</del>	0	0	2	5.71996349	<del>6.334013034</del>
31.739	0.544852833	<del>2.431301177</del>	2.195599203	0	0	2	<del>5.165958095</del>	5.72053405
59.173	1.015803167	4.394597543	<del>3.968564221</del>	0	0	4	5.716109326	<del>6.329745117</del>
66.28	1.137806667	<del>4.867753959</del>	4.395850588	0	0	4	<del>5.160490899</del>	5.714479939

逆格子ベクトルの大きさ  $G_m$  および格子定数  $a$  は、NaCl 粉末と同様の方法で計算した。 $\lambda$  は表 4 のように、 $K_\alpha$  線による回折は 1.543 nm、 $K_\beta$  線による回折は 1.392 nm をもちいた。各  $\theta$  における  $a$  の平均をとって、格子定数は

$$a = 5.717771701$$

と求まった。

## 5 結論

かんとか

## 参考文献

- [1] 株式会社島津 <https://www.shimadzu.co.jp/products/opt/guide/07.html> 2019/4/12
- [2] キヤノンサイエンスラボ [https://global.canon/ja/technology/s\\_labo/light/003/04.html](https://global.canon/ja/technology/s_labo/light/003/04.html)  
2019/04/12
- [3] 分光計器株式会社 <http://www.bunkoukeiki.co.jp/technology.fiber.html> 2019/04/12
- [4] Y.P.Varshni TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE ENERGY GAP IN SEMICONDUCTORS
- [5] キッテル固体物理学入門上第 8 版 p.119