

粉末X線回折法 基礎講座

第6回 結晶子サイズ評価

小西 真晶*

粉末X線回折法は単一の情報だけではなく、様々な情報を引き出すことが可能である。粉末X線回折法基礎講義第5回では「定量分析」に関して述べた。第6回では、「結晶子サイズ評価」について述べる。

結晶子サイズ評価で広く使われている解析法の1つが、シェラー法である。シェラー法は、結晶子サイズ分布や格子歪がないと仮定し、1本の回折ピークの幅からシェラーの式を用いて簡易的に結晶子サイズを算出する。こちらの手法は、正確な結晶子サイズを得るにあたって幅補正を行うために幅標準物質の測定が必要になる。

一方で、FP(Fundamental Parameter)法を利用した結晶子サイズ評価は、装置由来のピーク幅の広がり进行を計算し、補正することができる。本手法は、結晶子サイズが300 nm以下の場合、光学系条件や測定装置に関わらず数nm程度の精度で解析することができる。また他の測定手法とも相関があり、正確度の高い結晶子サイズとその分布を算出することが可能である。さらに、100–300 nmの大きな結晶子サイズについて、結晶子の異方性を考慮した上で正確に評価することができる。

1. はじめに

結晶子サイズは、結晶粒の中で単結晶とみなせる部分の大きさと定義され、化学的性質や物性と相関があることが知られている。したがって、工業製品などで結晶子サイズを正確に計測することは、研究開発や品質管理において非常に重要である。

X線回折プロファイルから結晶子サイズを求める方法は、シェラー法やFP(Fundamental Parameter)法⁽¹⁾、Williamson–Hall法など幾つかの手法が存在する。シェラー法は最も簡易的な手法で、結晶子サイズ分布や格子歪がないと仮定して指数ごとに結晶子サイズを算出する。ただし、装置に由来する幅を補正するために幅標準物質を測定して幅補正を行わないと正確な結晶子サイズが得られない。特に、100 nm以上の結晶子サイズについては試料間で相対的な比較はできるものの、絶対値としての正確な算出は困難とされている。一方でFP法の場合、測定に使用した光学系の情報から理論的な回折ピークの幅を補正することができるため、正確度の高い結晶子サイズとその分布を算出することが可能である。さらに近年、方法論やソフトウェアの進歩に伴い、100–300 nmの大きな結晶子サイズについて、結晶子の異方性を考慮した上で正確に評価することが可能となった。

粉末X線回折法基礎講座第6回では、結晶子サイズ

評価の基礎と、シェラー法とFP法を用いた実際の評価例を説明する。

2. 結晶子サイズについて

結晶子は、回折に寄与する最小単位で、結晶粒の中で単結晶として見なせるドメインとして定義される。一般に、ナノ粒子は1つの結晶子から成ることが多い。一方、ドメイン構造をもつ物質は、複数の結晶子の集合ということになる。図1に複数の結晶子が1つの粒子を構成している様子を示す。本稿で記すX線回折法を用いた結晶子サイズ解析は、個々の結晶子の大きさのことを意味しており、集合体としての粒子全体の大きさ(粒子径)ではないことに注意していただきたい。また、ここでの結晶子サイズは回折に寄与する格子面法線方向のサイズを指す。

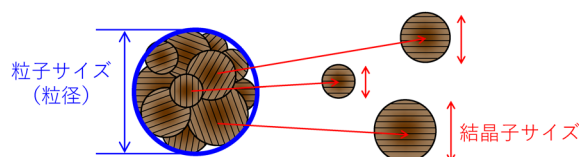


図1. 結晶子サイズと粒子径。

結晶子サイズが小さくなると、回折ピークの幅が広がる⁽²⁾。図2に結晶子サイズが異なるモリブデン粉末試料のプロファイルを示す。結晶子サイズの小さな試料の方がピーク幅は大きくなっている。

*株式会社リガク X線機器事業部 応用技術センター

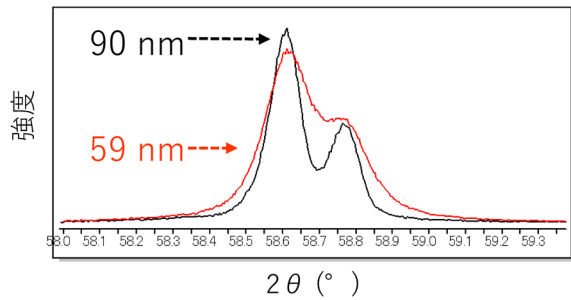


図2. モリブデン粉末試料のプロファイル.

3. 格子歪について

格子歪は、図3のように、試料内の結晶格子の格子面間隔が不均一に変化した状態を意味する。

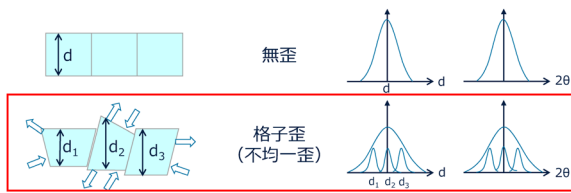


図3. 格子歪によるピークの広がり.

格子歪がある場合、格子が不均一に歪み、格子面間隔が一樣でなくなるため、回折角度の異なるピークが重なり、ピーク幅が大きくなる。図4に、酸化セリウム粉末試料で格子歪がある場合とない場合のシミュレーションプロファイルを示す。格子歪は無歪状態の格子面間隔 d_0 に対する d 値の広がりと考えることができ、分布の程度を%で表す。この値が大きいほど歪が大きいことを示す。0.5%の格子歪を持つ試料では、高角のピークほど大きく広がっていることが確認できる。

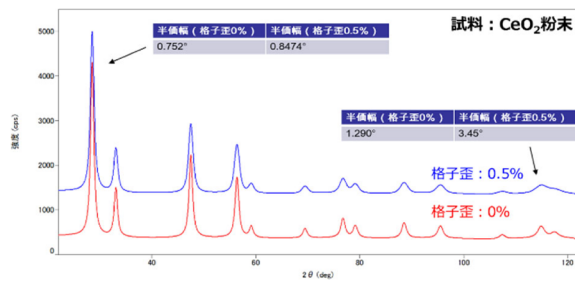


図4. 無歪と不均一歪試料におけるシミュレーションプロファイル.

格子歪を無視する結晶子サイズの算出手法は、格子歪によるピーク幅の広がりが結晶子サイズの解析結果に影響を与える。そのため、格子歪によるピークの広がりが少ない、なるべく低角側のピークを用いて解析した方が正確な値が得られる。格子歪を正確に評価したい場合は、 $2\theta: 120\text{--}140^\circ$ 程度の高角まで測定した方がよい。

4. 結晶子サイズと装置による回折線の広がり

前章で述べたように、回折ピークの幅は結晶子サイ

ズだけでなく、格子歪によっても広がる。結晶子サイズが小さいほど、そして格子歪が大きいほど幅は大きくなる。また、観測されたプロファイルの回折線の幅を解析しても、それは試料に起因した回折線の広がりそのものではない。装置に起因した広がりの方が必ず含まれていることに気をつけなければならない。したがって、結晶子サイズを正確に算出したい場合は、試料の格子歪を併せて考慮し、標準物質を測定するなどして装置由来の幅の広がりを見積もって補正する必要がある。幅標準物質として最適なものは、結晶子サイズや格子歪に起因するピークの広がりを持たない試料である。例えば、NIST標準 LaB_6 (Standard Reference Material 660c)を用いて補正することが多い。被検試料と幅標準物質は同じスリット条件で測定を行うが、ステップ幅やスキンスピードは両者で異なってもよい。

5. シェラー法を用いた結晶子サイズ評価

シェラー法は、シェラーの式を用いて、半値幅あるいは積分幅から簡易的に結晶子サイズを求める手法である。シェラーの式は次式で表される。

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

ここで D_{hkl} は結晶子サイズ、 K はシェラー定数、 λ は入射X線の波長、 β は半値幅あるいは積分幅、 θ はブラッグ角である。なお、式(1)で β は単位がradianであることに注意する必要がある。シェラー定数は、結晶子サイズや回折線の広がりをどのように定義するかによって異なる⁽³⁾。結晶子の外形が立方体で大きさの分布を持たないとき、 β に半値幅を用いれば、 K 値は0.94がよく使われる。この手法は、格子歪がないと仮定して計算するため、格子歪が存在する試料の場合、結晶子サイズ由来の半値幅が大きく見積もられ、実際の結晶子サイズより小さい値が算出されることに注意してほしい。前節で述べたように、格子歪があると、ピークの幅は高角側ほど広がる。よって、シェラー法を使用する際は、格子歪の影響を極力避けるため、低角の回折ピークを用いて解析することを推奨する。装置由来の半値幅の広がり、幅標準物質を測定し、次式で差し引く。

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (2)$$

ここで β は結晶子サイズによる半値幅の広がり、 B は実測された回折線の半値幅、 b は装置に起因した半値幅である。

図5(a)に銀試料のプロファイルフィッティング結果、(b)にNIST標準 LaB_6 (SRM 660c)のプロファイルフィッティング結果を示す。一般にプロファイル関数として擬Voigt関数を使うことが多い。X線分析統合

ソフトウェア SmartLab Studio II のピークリストに表示されている半値幅は計算プロファイルの幅である。したがって、実測と計算のフィッティングが合っていないと得られた結晶子サイズの値には誤差が生じる。実測と計算のフィッティングが一致しているか注意深く確認していただきたい。

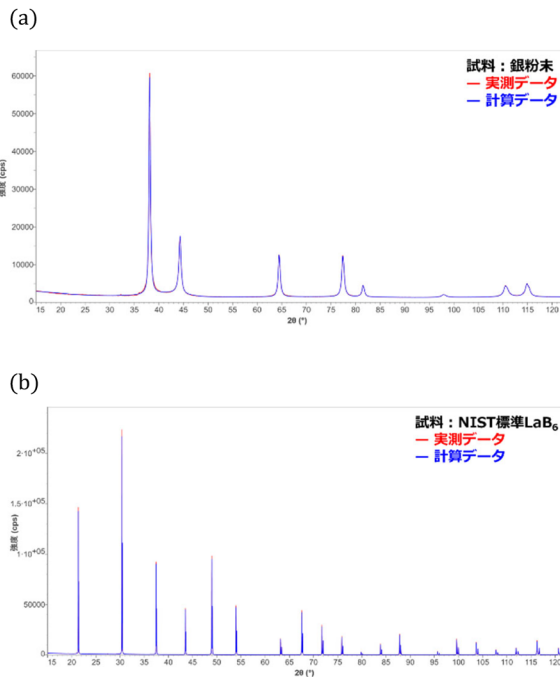


図 5. (a) 銀粉末のプロファイルフィッティング, (b) NIST 標準 LaB₆ のプロファイルフィッティング.

いくつかの粉末試料を、1次元検出器を用いた集中法光学系にて測定し、シェラー法で算出した結晶子サイズの結果について述べる。装置はデスクトップ X 線回折装置 MiniFlex と全自動多目的 X 線回折装置 SmartLab を使用した。まず、SmartLab を用いて測定した際の結晶子サイズを表 1 に示す。このとき、ソーラースリットを変えた効果を併せて、1.0° と 2.5° で検証している。

表 1. SmartLab を用いたソーラースリット 1.0° と 2.5° における各粉末試料の結晶子サイズ.

試料	hkl	結晶子サイズ D (nm)		D の差 (nm)
		ソーラー スリット 1.0°	ソーラー スリット 2.5°	
アナターゼ	101	172 ± 3	168 ± 3	4
ルチル	110	256 ± 5	255 ± 5	1
酸化亜鉛	101	283 ± 6	274 ± 6	9
銀	111	36.2 ± 0.4	36.6 ± 0.4	0.4

次に、MiniFlex を用いて測定した際の結晶子サイズを表 2 に示す。このとき、ソーラースリット 2.5° を使用しており、SmartLab を用いて算出した結晶子サイズの結果と比較している。

表 2. SmartLab と MiniFlex の装置間の結晶子サイズの差.

試料	hkl	結晶子サイズ D (nm)		D の差 (nm)
		SmartLab	MiniFlex	
アナターゼ	101	168 ± 3	214 ± 4	46
ルチル	110	255 ± 5	278 ± 7	23
酸化亜鉛	101	274 ± 6	278 ± 7	4
銀	111	36.6 ± 0.4	37.6 ± 0.5	1

以上の解析結果から、ソーラースリット間の結晶子サイズの差は小さく、装置間の差は大きくなっている。

シェラー法を用いた結晶子サイズ評価の適用範囲は、結晶子サイズが 100 nm 以下の場合である。結晶子サイズが 100 nm 以下であれば正確に評価可能であるが、100 nm を超えると装置間で数十 nm の差異が生じており、正確度が低くなる。

6. FP法を用いた結晶子サイズ評価

6.1. シェラー法との評価比較

装置にはさまざまな光学要素が組み込まれており、観測される回折線プロファイルはこれらの要素がすべて畳み込まれた結果である。ここで、装置由来のプロファイル $g(2\theta)$ とし、求める結晶子サイズや格子歪由来の広がりをもつプロファイル $f(2\theta)$ とする。これらの関数が畳み込まれた観測プロファイル $h(2\theta)$ とすると、3つのプロファイル関数の関係は次式で表される。畳み込みに関する詳細は文献(2)を参照されたい。

$$h(2\theta) = \int f(2\theta - 2\theta_g) g(2\theta_g) d(2\theta_g) \quad (3)$$

FP法は、式(3)に基づき、各種装置由来のプロファイル(入射 X 線の波長分布、焦点サイズ、スリット幅など)を畳み込んで h を求め、それを観測プロファイルに対してフィッティングをすることで、結晶子サイズや格子歪のパラメーターを精密化する方法である。FP法は2つの方法で実行することができる。1つは、ピークごとに独立してプロファイルフィッティングを行い、指数ごとに解析結果を得る方法である。もう1つは、WPPF (Whole Powder Pattern Fitting) 法^{(4),(5)}で、用いるプロファイル関数としてFP法を適用する方法である。この方法は、パターン全体を用いてパラメーターを精密化し、結晶相ごとに解析結果を得ることができる。従来、FP法での結晶子サイズ算出は、NIST 標準 LaB₆ (SRM 660c) などの幅標準物質の測定が不要であることが特長であった。しかし、結晶子サイズが 100 nm を超える場合は、幅標準物質を測定し、“FPプロファイル標準”として装置関数を精密化すること

で、より正確な結晶子サイズを求めることができる。

FP法で使用する装置関数パラメーターはSmartLab Studio IIの場合、図6のように表示される。幅標準物質の測定を行わない場合、装置関数は測定時の装置構成のまま精密化されない。一方、幅標準物質の測定を行うと、ソーラースリットの開口角などが精密化される。

項目 (単位)	値	値
ゴニオメーター半径 (mm)	300.0	300.0
焦点幅 (mm)	0.04	0.04
焦点長さ (mm)	8	8
DS,SS (°)	1/3	1/3
RS (mm)	0.075	0.075
RS長さ (mm)	(a) 20	(b) 20
入射ソーラースリット (°)	2.50	2.581(5)
受光ソーラースリット (°)	2.50	2.581(5)
試料幅(W) (mm)	20	20
試料厚(H) (mm)	0.5	0.5
試料長さ(D) (mm)	20	20
線吸収係数 (1/cm)	384.430	384.430
焦点外放射サイズ (mm)	3.000	5.00(5)
焦点外放射割合	0.0400	0.0113(3)

図6. SmartLab Studio IIに表示されるFP法のパラメーター群。
(a) 幅標準物質の測定なし、(b) 幅標準物質の測定あり。

シェラー法を用いて結晶子サイズを評価したときと同一の粉末試料を、ここではFP法を用いて評価した結果について述べる。実際の解析は、FP法を利用したWPPFを採用し、FP法で使用する装置関数を精密化して求めている。表3に、SmartLabを用いたソーラースリット1.0°と2.5°における各粉末試料の結晶子サイズを示す。また、表4にSmartLabとMiniFlexで測定した場合のそれぞれの結晶子サイズの算出結果を示している。

表3. SmartLabを用いたソーラースリット1.0°と2.5°における各粉末試料の結晶子サイズ。

試料	結晶子サイズD (nm)		Dの差 (nm)
	ソーラー スリット1.0°	ソーラー スリット2.5°	
アナターゼ	159.0±0.6	161.5±0.8	2.5
ルチル	205.9±0.8	207.7±0.7	1.6
酸化亜鉛	224.8±0.7	226.8±0.5	2.0
銀	23.9±0.2	23.6±0.1	0.3

表4. SmartLabとMiniFlexの装置間の結晶子サイズの差。

試料	結晶子サイズD (nm)		Dの差 (nm)
	SmartLab	MiniFlex	
アナターゼ	161.5±0.8	164.8±0.6	3.3
ルチル	207.7±0.7	205.9±0.8	1.8
酸化亜鉛	226.8±0.5	228.9±1.1	2.1
銀	23.6±0.1	23.4±0.1	0.2

以上の解析結果を踏まえた上で、先ほどのシェラー法を用いた結晶子サイズ評価と比較して考えたい。FP法は、ソーラースリットの条件や測定装置によら

ず、結晶子サイズが200 nm程度の試料に対して数nmの精度で解析が可能である。また、ソーラースリットの幅を広げた高強度モードの測定であっても正確度の高い評価ができる。

シェラー法は結晶子サイズが100 nm以下であれば簡易的に正確度の高い評価ができる。一方で、100~300 nmの結晶子サイズの場合、FP法で用いられるパラメーターを幅標準物質の実測プロファイルを基に精密化する評価方法を用いれば、正確な算出結果を求めることができる。

6.2. FP法から求まる結晶子サイズの妥当性

結晶子サイズの評価手法は、粉末X線回折法以外にもいくつか存在する。ここではFP法で算出した結晶子サイズの値の妥当性を検証するにあたり、他手法との比較について述べる⁽⁶⁾。

実際の測定は、ルチル型のTiO₂粉末試料について1次元検出器を用いた集中法光学系にて行った。また他手法との比較のためSEM(走査電子顕微鏡)、LD(レーザー回折法)、USAXS(超小角X線散乱法)でも測定を行った。SEMはJEOL製JSM-64060LV、LDはBECKMAN COULTER製LS 13 320、USAXSはRigaku製NANOPIX miniを使用した。SEMで得られた写真を図7に示す。

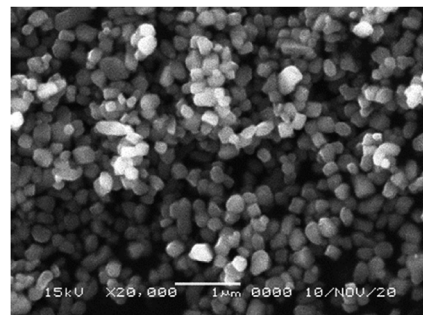


図7. TiO₂粒子のSEM画像。

FP法でピークの形状を解析すると、結晶子サイズの分布も求めることができる。各手法から算出されたTiO₂粉末試料の平均粒子サイズとメジアン粒子サイズを表5に示す。併せて、各手法から得られた累積度数分布を図8に示す。

表5. 各手法から求めたTiO₂粒子の平均・結晶子サイズ。

手法	平均サイズ D (nm)	メジアンサイズ D ₅₀ (nm)
LD	189	164
USAXS	190	160
XRD (FP法)	186	168

他手法から求められたTiO₂粒子の平均粒子サイズ、メジアン粒子サイズと比較して、粉末X線回折法(FP

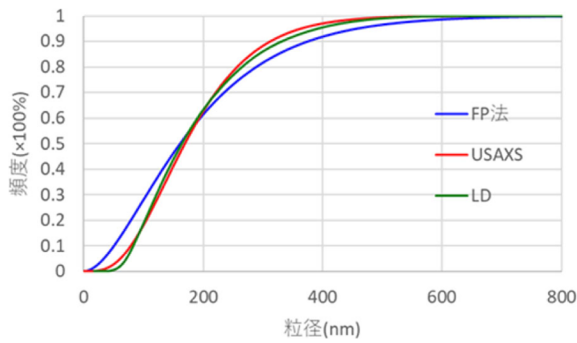


図8. 各手法から求めたTiO₂粒子の累積度数分布.

法)から算出された平均結晶子サイズ、メジアン結晶子サイズは近い値であった. このことから, 1つの粒子が1つの結晶子であることがわかる. さらに, 図7で示したSEM像の1次粒子が約200 nmと算出されたため, これは単結晶に近いと推察できる.

以上の結果から, FP法から求められる結晶子サイズは他の測定手法と相関があり, 正確度が高いと言える.

6.3. 異方性を考慮した結晶子サイズ評価

結晶子に異方性がある場合の解析について考える. 多くの場合, 最初の解析では結晶子形状を球形と仮定して結晶子サイズを計算する. しかし, 例えば, 六方晶ウルツ鉱構造を有する酸化亜鉛はc軸に優先成長方位をもち, 結晶成長に形状異方性があり, 六角柱状に成長する. SmartLab Studio IIでは結晶子形状を球形から楕円体に変更して解析することができ, 酸化亜鉛の場合は楕円体の方が精密にフィッティングできる⁽⁷⁾. FP法を利用したWPPFによる酸化亜鉛の結晶子サイズの算出結果を表6に示す. また, 図9は結晶子体積分布で, 結晶子の直径に対する, 結晶子の体積の比率を表したものである.

表6. 異方性を考慮した酸化亜鉛の結晶子サイズ.

	結晶子サイズ D (nm)
a軸	217.9±1.1
c軸	235.8±1.5

結晶子に異方性がある場合, ピークの幅に指数依存性が生じるが, FP法は異方性を考慮した結晶子サイズ評価を実施し, 方位ごとの結晶子サイズを確認することができる. また, a軸とc軸, それぞれの結晶子サイズ分布が得られ, a軸よりもc軸の結晶子サイズ

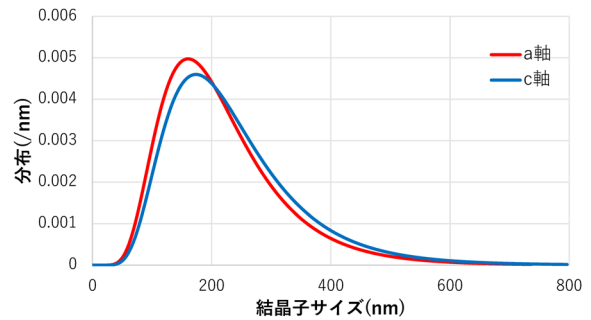


図9. 酸化亜鉛の結晶子サイズ分布.

が大きいことがわかる.

7. おわりに

以上, 粉末X線回折法第6回基礎講座は, 「結晶子サイズ評価」に関する基礎について, 実際の評価例を交えて解説した. 近年は解析ソフトウェアの性能向上に伴い, 広い2θ範囲のプロファイル全体を用いてWPPFにてパラメーターを精密化する方法でも, 比較的短時間で簡便に実行することができるようになっていく. そのため, 今後, 工業製品の研究開発や品質管理を行う上で正確な結晶子サイズ評価が必要になる場合は, FP法の採用をご一考いただきたい.

正しい結晶子サイズ評価を行うためには, 質の高いデータの取得, および正しい定性分析を行う必要がある. 本稿とともに第2回「装置構成の選択」⁽⁸⁾, 第3回「試料調製およびスキャン条件」⁽⁹⁾, 第4回「定性分析」⁽¹⁰⁾の内容も合わせて確認されたい.

参考文献

- (1) R. W. Cheary and A. Coelho: *J. Appl. Cryst.*, **25** (1992), 109–121.
- (2) 虎谷秀穂: リガクジャーナル, **39** (2008), No. 2, 1–9.
- (3) H. P. Klug and L. E. Alexander: *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* (2nd Edition), New York, John Wiley & Sons, Inc. (1974).
- (4) Pawley, G. S.: *J. Appl. Cryst.*, **14**, 357 (1981).
- (5) Toraya, H.: *J. Appl. Cryst.*, **19**, 440 (1986).
- (6) 株式会社リガク: Application Note, B-XRD 1143 「FP法で求めた結晶子サイズの妥当性の評価」
- (7) 姫田章宏: リガクジャーナル, **42** (2011), No. 2, 13–17.
- (8) 大森雅志: リガクジャーナル, **51** (2020), No. 2, 18–25.
- (9) 大森雅志: リガクジャーナル, **52** (2021), No. 1, 12–16.
- (10) 笠利実希: リガクジャーナル, **52** (2021), No. 2, 20–25.