

X線回折を用いた結晶子サイズの評価について

1. はじめに

材料開発において、粒子径は物質の特性制御に重要となる場合があります。粒子径の評価をする場合、電子顕微鏡を用いて観察する方法が考えられますが、前処理の煩雑さに加え、局所的な観察・評価に限られてしまいます。一方で、X線回折を用いると結晶子サイズの評価をすることが可能です。結晶子とは、結晶粒の中で単結晶としてみなすことができる最小単位の部分です。試料の制約が比較的少なく、対象材料の平均的な情報を得ることができます。

2. X線回折による結晶子サイズの評価の原理について

物質にX線を照射すると、原子周りにある電子によってX線は散乱されます。散乱されたX線は互いに干渉しあい、特定の方向で強め合う回折現象を起こします。こうして得られた強め合う回折線の位置や強度を利用することで結晶構造解析を行います。結晶子サイズの評価では回折線の幅を利用します。結晶子サイズは以下の式で求めることができ、この式をシェラーの式といいます。

$$D = K \lambda / B \cos \theta \quad (\text{式})$$

ここで、 D ：結晶子サイズ(nm)、 K ：シェラー定数、 λ ：X線の波長(nm)、 B ：回折線幅の広がり(rad)、 θ ：ブラッグ角(rad)です。この手法による場合、モデルを立てる必要があります。それによってシェラー定数の値が変わります。ただし、実材料の情報をもとにモデル化するのは複雑であるため、簡易なモデルを仮定することが一般的です。また、回折線幅の広がりには、半値全幅 Full Width at Half Maximum (FWHM) と積分幅の二つの定義があります。半値全幅とは回折線強度の1/2高さにおける回折線の幅を示し、積分幅とは回折線の積分強度とピーク強度の比を示します。

3. アナターゼ型二酸化チタン粉末の測定例

光触媒材料として利用されている、アナターゼ型二酸化チタン粉末の測定例をご紹介します。二酸化チタンは、結晶子サイズが小さいほど光

触媒作用が大きくなることが知られています¹⁾。そのため、結晶子サイズの制御・評価が大変重要となります。**図1**はアナターゼ型二酸化チタン粉末のX線回折パターンのうち(101)回折線を示しています。今回は一般的によく用いられる、結晶が1辺の長さ D の立方体形状であること、回折ベクトルが面法線方向を向いていること、回折線の広がりが高スレッド関数で表されるモデルであることを仮定し、回折線幅の広がりを半値全幅(FWHM)と定義します。この仮定による場合、シェラー定数 K は0.89となります²⁾。また、測定結果より $\lambda = 0.154$ nm、 $B = 0.0026$ rad、 $2\theta = 0.4413$ rad が得られ、シェラーの式より結晶子サイズ D を約58nmと求めることができます。

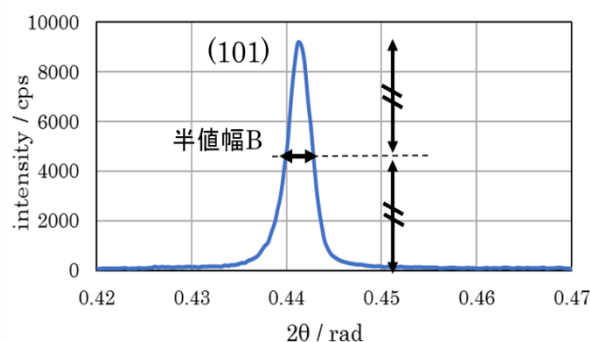


図1 アナターゼのX線回折パターンにおける(101)回折線

4. おわりに

シェラーの式を用いた結晶子サイズの計算では、仮定・定義により計算値が変わります。そのため、同じ仮定・定義に基づいて算出した数値を相対的に比較するなどして扱う必要がありますが、試料の制約が少なく手軽に測定ができるというメリットがあります。X線回折測定や結晶子サイズの評価に関してご興味のある方は、ぜひお気軽にご相談ください。

参考文献

- 1) 宮内宏哉, 北垣寛, 中村知彦, 中西貞博, 河合潤: Adv. X-Ray. Chem. Anal., Japan 41, p.75-84 (2010)
- 2) 中井泉, 泉富士夫: 粉末X線解析の実際 第2版, 朝倉書店 (2007)



共同研究支援部 計測分析室 加藤裕和 (0561-76-8315)

研究テーマ：無機材料に関する研究

担当分野：表面分析