

はじめにお読みください

この文章は、研究室に所属する学生が研究活動の一環として作成してくれたものです。研究室セミナーの時間に輪番で発表してもらい、研究に関連した事項の基礎知識の向上をはかりました。内容・文章ともに未だ不完全なものもありますが、2018 年度に調査してくれたものを公開いたします。

※学生の作成してくれたファイルをそのまま公開しております。ところどころ誤った記述もあるため、内容については保証いたしかねます。ご注意ください。
(2019 年度以降、少しずつ改訂していく予定です。)

2018 年 3 月 名古屋工業大学 川崎・石井研究室
<http://kawasaki.web.nitech.ac.jp/jp/tips/index.shtml>

【執筆者一覧】

・ 卒研究生

伊達 怜実、堀之内 理紗、山田 えみり、吉谷 駿、渡邊 裕介

・ M1

浅井 七海、亀岡 真祐子、近藤 航平、長谷川 毅、横井 和真、高橋 実夏子

・ M2

石亀 弘基、久野 潤也、中村 元海、林 遼治、松下 一樹、眞鍋 駿

・ D3

李 蒼昊

1C. X線回折 (XRD)

18 XRD パターンから結晶子サイズを見積もる方法について教えてください。

結晶子サイズは粒径とどう違う？

作成日： 2018 年 11 月 20 日

担当者： 久野 潤也

まず、結晶子サイズと粒径の違いは何かを説明する。結晶子と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みなせる部分のことである。そのため、結晶粒の中には 1 つ以上の結晶子から構成されている (Fig.1 参照)。よって、結晶子サイズは粒径よりも小さいか、もしくは等しくなる。

次に、結晶子サイズを見積もる方法について説明する。方法としては、X 線回折データの解析法がある。結晶子サイズの X 線回折データへの影響というものは回折線の広がりに影響を与える。この回折線の広がりから結晶子サイズを求める方法をシェラー法という。Scherrer は結晶に不完全性がなく、回折線の広がりには結晶子サイズのみ依存し、結晶子の大きさが均一であると仮定した場合、式 (1) で求められるとしている。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{式 (1)}$$

ここで、 D は結晶子サイズ、 β は結晶子サイズの効果による回折線の広がり (ラジアン単位)、 K はシェラー定数である。シェラー定数は結晶子の形や回折線の広がりをどう定義するかによって異なる。結晶子の外形が単位格子の軸に沿った 1 辺の長さ D の立方体で、大きさが均一かつ反射指数を $\{h00\}$ とした時に、 β の値を半値幅 $\beta_{1/2}$ とすると $K=0.94$ となり、 β の値を積分幅 β_i とすると $K=1.05$ となる。半値幅、積分幅の求め方を Fig.2 に示す。

シェラー法では、回折線の広がりが結晶子サイズのみ起因するものと仮定している。しかし、実際には格子のひずみの影響も含まれている場合がある。この両者の影響を分ける手段として Williamson-Hall 法がある。計算法を説明していくと、積分幅 β は結晶子サイズの効果による広がり成分 β_i と格子のひずみの効果によるもの β'_i の和に等しいとする (式 (2))。

$$\beta = \beta_i + \beta'_i \quad \text{式 (2)}$$

Williamson-Hall 法では結晶子サイズの効果による広がりを $1/\cos \theta$ に比例し、ひずみの効果による広がりが $\tan \theta$ に比例すると仮定する。これらを踏まえローレンツ関数で近似をすると式 (3) のように表わされる。

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 2\varepsilon \tan \theta \quad \text{式 (3)}$$

ε は格子ひずみである。式 (3) を変形すると式 (4) のようになる。

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{2\varepsilon \sin \theta}{\lambda} + \frac{K}{D} \quad \text{式 (4)}$$

式 (4) は一般に Hall の式として知られている。式 (4) から、 y 軸を $\beta \cos \theta / \lambda$ 、 x 軸を $2 \sin \theta / \lambda$ としてプロットすれば切片から D が、傾きから格子ひずみが求まる。

回折線の広がりには結晶子サイズや格子ひずみのような試料由来だけでなく、装置由来のものも含まれている。そのため、これらの方法で結晶子サイズを見積もるのであれば、事前に結晶性の高い標準試料の粉末回折データを測定し、装置由来の回折線幅を求めておくが良い。

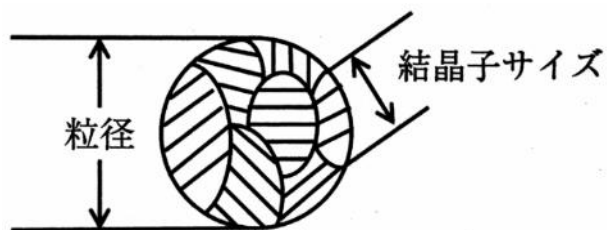


Fig.1 粒径と結晶子サイズの模式図

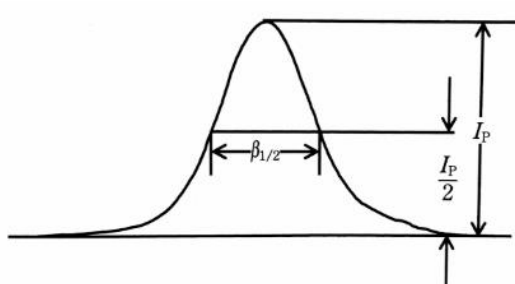


Fig.2 半値幅 $\beta_{1/2}$ の算出方法

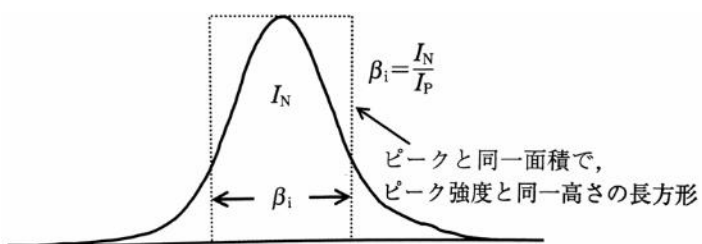


Fig.3 積分幅 β_i の算出方法

【参考】

- ・粉末 X 線解析の実際 第 2 版 編集 中井泉、泉富士夫