

# 回折ピーク形状分析による粒度分布評価

Evaluation of Crystallite Size Distribution by Diffraction Peak Profile Analysis  
Key-words: Crystallite Size, Size Distribution, Powder Diffraction, Peak Profile Analysis

井田 隆

Takashi IDA (Nagoya Institute of Technology)

## 1. はじめに

粉末X線回折法は、セラミックス分野で主に同定および定性分析の目的で広く用いられてきた方法である。最近では相組成の定量分析や結晶構造解析、電子密度分布推定の目的で粉末回折法が用いられることも多くなってきたが、これらはいずれも、粉末回折強度データの特徴である回折ピークの強度と位置が、各結晶相の平均的な原子配列あるいは電子密度分布によって一義的に決まることを利用している。

一方で、実際に観測される回折ピークの線幅は、試料の結晶性を反映するものである。微細なセラミック原料粉末を焼結により緻密化する場合に、焼結の進行にともなって観測されるX線回折ピークが鋭くなっていく現象が一般的に観察される。これは焼結により結晶粒の成長あるいは歪みの緩和が進むことによるものとして自然に説明される。

結晶粒径あるいはその統計的な分布を評価するための最も直接的な方法は電子顕微鏡による観察であろう。しかし、電子顕微鏡は粉末X線回折装置と比較して高価であるだけでなく、視野が限定されたものになることが避けられず、バルク（塊状）試料中の微結晶に関する定量的な評価は困難である。標準的な粉末X線回折装置は広く普及しており利用が容易であるだけでなく、粉末あるいは平滑な表面を持つ多結晶体であれば特別な処理をしなくてもそのまま測定することができる利点がある。

一方で、粉末回折データからは結晶の平均粒径しか求められず、粒径の分布を評価することができないという印象を持たれる傾向があったように思われる。もちろん、古くから行われてきたように回折線幅から結晶粒径を見積もる手続きをとる場合には、

平均的なサイズしか得られない。

しかし、大きさの揃った結晶粒の集合体と、大小のばらつきのある結晶粒の集合体とでは、平均結晶粒サイズが同じだったとしても観測される回折ピーク図形の形状が異なったものになる可能性がある。もしそうなら、回折ピーク形状を詳しく調べることにより、平均粒径だけでなく粒径分布まで評価できるはずである。

実際に、最近、実測の粉末回折ピーク形状を詳細に分析することにより平均結晶粒サイズだけでなく粒径の統計的な分布も推定できることを示す例が報告されるようになってきた<sup>1-5)</sup>。

本稿では、従来の回折線幅解析による結晶粒径評価を概説し、さらに筆者が最近独自に開発した手法を交えて、粉末回折ピーク形状分析による結晶粒径分布評価という新しい形での粉末X線回折法利用の現状について紹介する。

## 2. 回折線幅解析の基礎

有限サイズの結晶粒からの回折強度図形は本質的に有限の幅を持ち、この線幅が結晶粒サイズの逆数に比例することは初等的な回折理論から導かれる。現実には観測される回折強度図形は、測定装置の影響のせいで本質的な回折ピーク形状よりも広がったものになるが、ここでは装置による線幅の広がりが無視しうる程度であるか、あるいは後述するように何らかの方法で補正することができると仮定する。

回折線幅  $B$  と結晶粒径  $D$  の間に以下の関係が成立することは1918年にシェラーにより示された<sup>6)</sup>。

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad (1)$$

ここで $\lambda$ はX線の波長であり、 $\theta$ はブラッグ角（回折角ピーク位置の半分の値）である。定数  $K$  はシェラー定数と呼ばれ、線幅や粒径の定義のしかたにより異なる値をとる。

伝統的な線幅の定義のしかたとしては、半値全幅（ピーク値の半分の高さでの幅）が用いられることが多かったが、理論的にはむしろ積分幅によって線幅を定義の方が紛らわしきは少ない。積分幅とは、ピーク形状を表す曲線が囲む面積をピーク頂点の高さで割った値として定義される線幅のことである（図1）。

現実の結晶粒集合体では粒径が統計的な分布を持つが、線幅として積分幅を用いれば、見積もられる

## 回折強度図形

## フーリエ変換

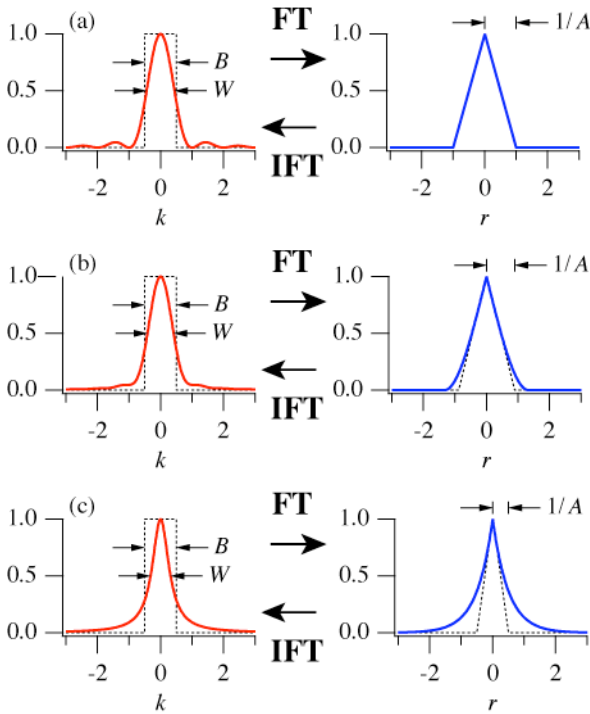


図1 (a)平板状結晶粒からの理論回折ピーク形状  $f_{\text{Laue}}(k)$  (ラウエ関数) とそのフーリエ変換  $F_{\text{Laue}}(r)$ , (b) 球形結晶粒からの理論回折ピーク形状  $f_{\text{sphere}}(k)$  とそのフーリエ変換  $F_{\text{sphere}}(r)$ , (c) ローレンツ型 (コーシー分布) 関数  $f_{\text{Lorentz}}(k)$  とそのフーリエ変換  $F_{\text{Lorentz}}(r)$ .  $W$  は半値全幅,  $B$  は積分幅,  $A$  はフーリエ変換の原点での傾きを表す. いずれの関数も面積とピーク値が1であるとする.

結晶粒径は統計分布によらず体積加重平均粒径

$$\langle D \rangle_V = \frac{\langle D^4 \rangle}{\langle D^3 \rangle} \quad (2)$$

に比例する. ここで,  $\langle x \rangle$  は  $x$  の平均を表す. 回折ピークの積分幅から体積加重平均粒径が導かれるという関係は, 個々の結晶粒に由来する回折ピークの積分強度が結晶粒の体積に比例する一方で, 線幅が結晶粒の厚さに反比例することから直接導かれる. 半値全幅にはこのように単純な関係が成立しないので, 半値全幅から見積もられた結晶粒径の解釈は本質的に困難であることを注意しておきたい.

回折線幅として,  $2\theta$  角での積分幅をラジアン単位で表した値を用いて, さらにシェラー定数として  $K=1$  を用いれば, シェラー式により見積もられる結晶粒径は, 「体積で重みを付けて平均をとった結晶粒の厚さ」と解釈できる値になる.

しかし, 結晶粒径評価の現実的な応用を考慮すれば, 平均的な結晶粒径としては, 体積加重平均粒径

よりむしろ以下の式で定義される面積加重平均粒径の方が有用である場合が多いだろう.

$$\langle D \rangle_A = \frac{\langle D^3 \rangle}{\langle D^2 \rangle} \quad (3)$$

この値は粉末試料の場合には比表面積, 多結晶試料の場合には結晶粒界密度と直接比較しうる量になる. 面積加重平均粒径を粉末回折強度図形から求める伝統的な方法として, ウォーレン-アバーバハの方法が知られている<sup>7)</sup>. この方法を適用する手続きはかなり複雑なので詳細な説明は省略するが, この方法では回折ピーク形状関数のフーリエ変換の原点での傾き (フーリエ勾配) が面積加重平均粒径に反比例することが利用される.

回折ピーク形状を表す関数  $f(k)$  に対して, そのフーリエ変換  $F(r)$  は以下の式で定義される.

$$F(r) = \int_{-\infty}^{\infty} f(k) \exp(2\pi ikr) dk \quad (4)$$

また, このとき以下の関係が自動的に成立する.

$$f(k) = \int_{-\infty}^{\infty} F(r) \exp(-2\pi ikr) dr \quad (5)$$

式(5)で表される変換を逆フーリエ変換と呼ぶ. 図1に単純な回折ピーク形状関数  $f(k)$  とその半値全幅  $W$ , 積分幅  $B$ , フーリエ変換の形状  $F(r)$  とフーリエ勾配  $A$  を例示する. ここで, 厚さ  $D$  の平板状結晶からの理論回折ピーク形状 (ラウエ関数) は

$$f_{\text{Laue}}(k) = \frac{\sin^2(\pi kD)}{\pi^2 k^2 D} \quad (6)$$

直径  $D$  の球形結晶粒からの理論回折ピーク形状<sup>8)</sup>は

$$f_{\text{sphere}}(k) = \frac{3}{4\pi^2 k^2 D} \left[ 1 - \frac{\sin(2\pi kD)}{4\pi kD} + \frac{\sin^2(2\pi kD)}{16\pi^2 k^2 D^2} \right] \quad (7)$$

と表される. これら2つの関数の積分幅と結晶粒サイズとの間には, それぞれ  $B = 1/D$ ,  $B = 4/(3D)$  という関係がある.

積分幅  $B$  のローレンツ型 (コーシー分布) 関数は

$$f_{\text{Lorentz}}(k) = \frac{1}{B} \left( 1 + \frac{\pi^2 k^2}{B^2} \right)^{-1} \quad (8)$$

と表される. 結晶粒サイズの影響によって広がった回折ピークの形状として, 実際にはローレンツ型関数に近い形状が観察される場合が多いが, これは結晶粒径の統計的な分布に由来すると考えられる.

### 3. 結晶粒径分布の影響

結晶粒の形状が一定とみなせる場合に, 結晶粒サイズ  $D$  の統計的な分布が2つのパラメータで指定

される統計モデルで記述できれば、体積加重平均粒径と面積加重平均粒径の両方の値を用いることにより、原理的には統計分布を一意に確定できる。2つのパラメータで指定され  $D > 0$  の範囲で定義される統計モデルとして、例えばガンマ分布：

$$f_{\Gamma}(D; D_0, \alpha) = \frac{D^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha) D_0^{\alpha}} \exp\left(-\frac{D}{D_0}\right)$$

あるいはワイブル分布：

$$f_{\text{Weibull}}(D; D_0, m) = \frac{m D^{m-1}}{D_0^m} \exp\left(-\frac{D^m}{D_0^m}\right)$$

対数正規分布：

$$f_{\text{Lognormal}}(D; D_0, \omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} D_0 \omega} \exp\left[-\frac{(\ln D - \ln D_0)^2}{2\omega^2}\right]$$

などがあげられる。

しかし、粒径分布を正しく取り入れた理論回折ピーク形状を正確に計算するためには、特別な工夫が必要であり<sup>3,9)</sup>、正確な理論回折ピーク形状が計算できるようになったのは、ごく最近のことである。図2に球形結晶粒集合体のサイズ分布が対数正規分布に従う場合に、粒径分布の広がりに応じてどのよ

うに回折ピーク形状が変化するかを示した。粒径の分布幅が広いほど回折ピーク頂上付近が尖った形になる関係が認められる。逆に、本質的な回折ピーク形状の尖り具合を評価できれば、粒径分布を推定できることが予想される。

次節で述べるように、実測の回折ピーク形状は装置の影響を受けて変形したものになるので、この影響を考慮する必要がある。装置の影響を組みこんだピーク形状モデルを用いてあてはめ解析をする場合には、理論回折ピーク形状関数の代わりに、形状可変のピーク形状モデル関数を用いるのが便利である。最近筆者はピーク形状可変のモデル関数の「尖り具合」に関して系統的に調査し、経験的なピーク形状モデル関数が含む形状パラメータから粒径分布を導く実用的な方法について報告した<sup>10,11)</sup>。しかし、経験的なピーク形状モデル関数を用いて、どれだけ正しく現実の結晶粒径分布を評価できるかについてはまだ明確にされていない面もあり、この点ではさらに研究が進展することが期待される。

## 粒径分布

## 回折強度図形

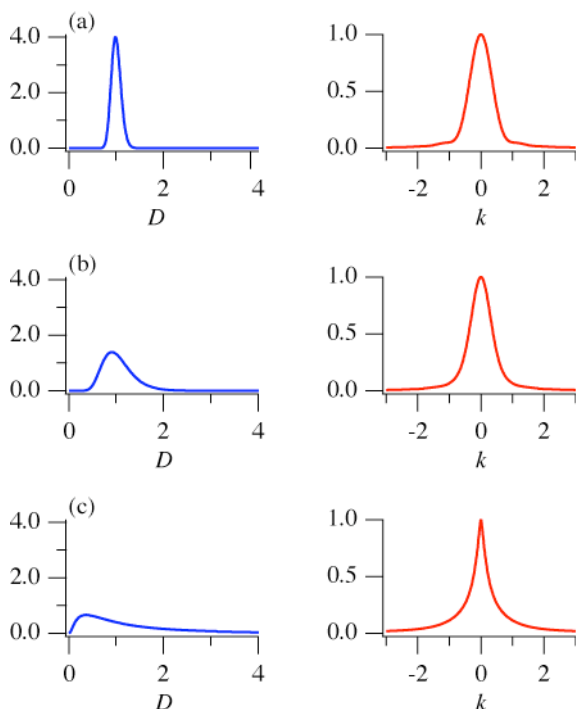


図2 粒径分布と回折ピーク形状の関係。左側に対数正規分布の確率密度関数：(a)  $\omega = 0.1$ , (b)  $\omega = 0.3$ , (c)  $\omega = 1$  の形状を示す。右側は各粒径分布について、球形結晶粒を仮定して計算された理論回折ピーク形状を示す。

## 4. 装置によるピーク形状の変形

現実に観測される回折ピーク形状は、装置の影響により、必ずぼやけたものになる。装置によるぼやけ方が近似的にガウス型関数

$$f_{\text{Gauss}}(k) = \frac{1}{B} \exp\left(-\frac{\pi k^2}{B^2}\right)$$

で表されるとする考え方もあるが、現実の粉末回折計に関しては、よほどでたらめな調整をされていない限り、装置関数の形状がガウス型関数とはまったく異なったものになる。

通常の測定条件では、装置による回折ピーク形状の変形の効果として最も顕著なのは、利用できるX線が単色ではなく、副ピークを含んでいることや、有限の分光幅を持つことの影響である。また、X線源の幾何学的な寸法や、ビームの発散を制限するスリットの幅、試料のX線に対する透過性などが有限の値を持つことも、観測される強度図形を変形させる原因になる。これらの影響をどのように補正するかが、粉末回折法による正確な結晶粒径評価、さらに粒径分布の評価を実現するための鍵となる。

試料固有の本質的な回折ピーク形状を表す関数を  $f_0(k)$ 、装置によるぼやけを表す関数（装置関数）を  $w(k)$  とすれば、観測される回折ピーク形状  $f(k)$  は近似的に

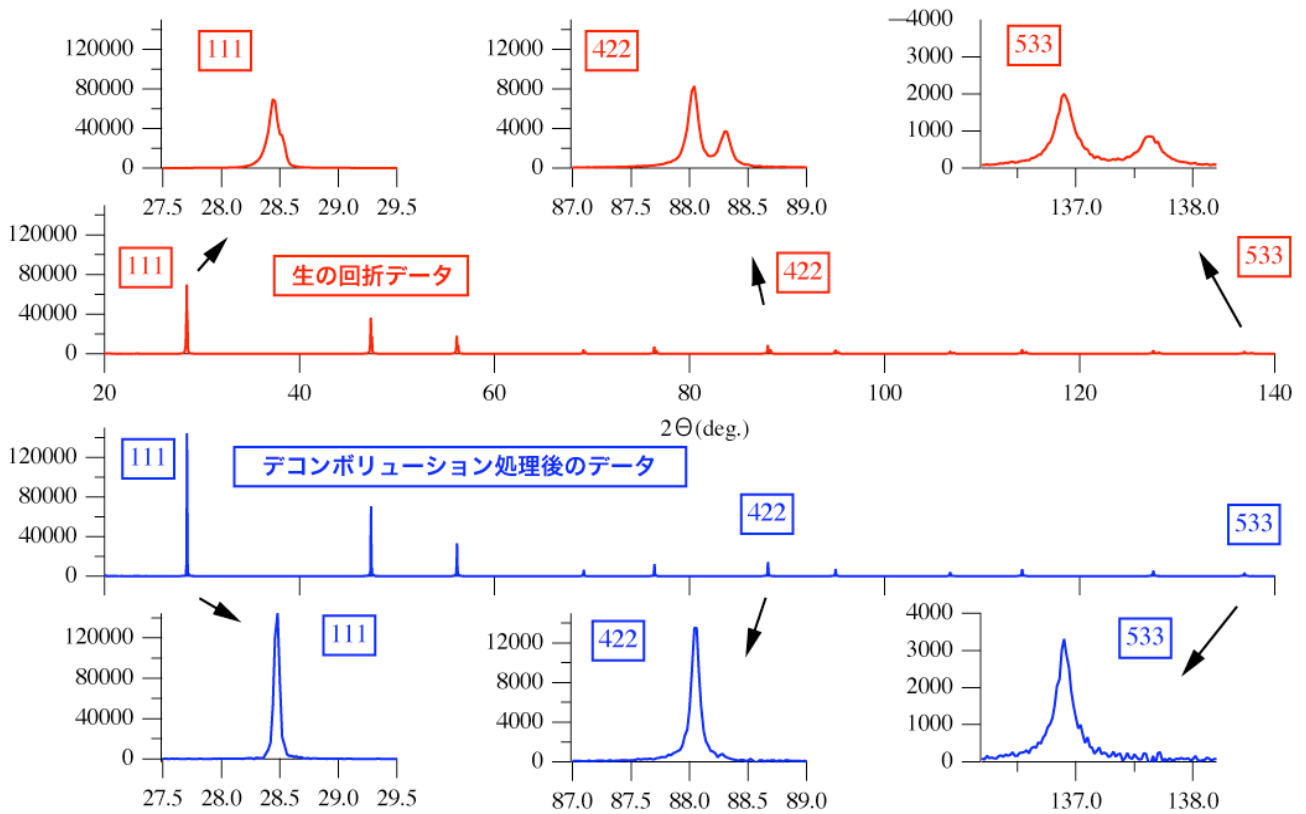


図3 実験室の粉末回折計（CuK $\alpha$ 線源，ブラッグ・ブレンターノ型）により測定されたシリコン粉末の回折データに全パターン同時デコンボリューション法を適用した例。

$$f(k) = \int_{-\infty}^{\infty} f_0(k-t)w(t)dt$$

という式で表される。この関係を「 $f(k)$ は $f_0(k)$ と $w(k)$ の畳み込みである」と表現する。

また $f_0(k)$ 、 $w(k)$ 、 $f(k)$ のフーリエ変換をそれぞれ $F_0(r)$ 、 $W(r)$ 、 $F(r)$ とすると、 $F(r)=F_0(r)W(r)$ の関係がある。この関係は「畳み込み定理」として知られており、式(10)では積分で表される畳み込みの関係が、フーリエ変換を介せば単純に算術的な積であらわされることを意味している。この関係を利用すれば、 $F(r)/W(r)$ の逆フーリエ変換から $f_0(k)$ が求まる。この計算をデコンボリューション（逆畳み込み）と呼ぶ。高速フーリエ変換アルゴリズムを利用すれば、大量のデータを短時間で処理することができる。

観測された回折ピーク形状から装置の影響を完全に除去して試料固有の本質的な回折ピーク形状を正確に抽出することは容易ではないが、十分な高温処理で結晶粒を成長させた試料の実測回折ピーク形状を装置関数 $w(k)$ と同一視し、フーリエ変換を用いたデコンボリューション法を適用して観測ピーク形状 $f(k)$ から試料固有のピーク形状 $f_0(k)$ を抽出し

た例が1948年にストークス<sup>(11)</sup>により報告されている<sup>12)</sup>。この方法はストークス法あるいはストークス補正と呼ばれている。しかし、ストークスの方法を適用するためには、観測される回折ピークが他の回折ピークから十分に離れている必要があるので、実際の適用範囲はかなり制限されたものになるという問題点がある。

回折装置の装置関数は、原理的にはX線源と試料、スリットの形状や配置から先験的に予測することができるはずである。筆者は実験室で最も広く用いられるブラッグ・ブレンターノ型の回折計と、高角度分解能型軌道放射光粉末回折計の装置関数について、実際に観測されるピーク形状の変形を実験誤差の範囲内で忠実に再現できる高精度な近似形式を解析幾何学的方法で導き、系統的な実験によりその妥当性を証明した<sup>13-15)</sup>。

筆者はさらに粉末回折計の全体の装置関数を、単純な関数の多重の畳み込みとして表現し、多段階のデコンボリューション処理を施すことにより、装置収差による非対称なピーク形状の変形を自動的に補正できることを見いだした<sup>16)</sup>。図3に実験室の標

準的な粉末回折計で測定されたシリコンの回折データにこの方法を適用した例を示す。この計算処理はクロック周波数 500MHz の古いパーソナルコンピュータを使っても数秒以内に完了したが、装置のせいであらゆる実測のピーク形状から、本来の回折ピーク形状をかなり良く復元できているらしいことがわかる。ストークスの方法と異なり、この方法では標準試料の測定が不要であり、原理的にはどのように複雑な回折パターンにも適用できる。この方法を全パターン同時デコンボリューション法と呼ぶことにする。

筆者自身は、この方法は回折ピーク形状分析を楽にするための便宜的なものに過ぎないかもしれないと当初は思っていたが、従来の方法と比較して、むしろ論理的な一貫性が高く紛らわしさが少ない点で好ましく感じるようになってきた。この方法の妥当性や適用可能な範囲がさらに多くの実験データに基づいて詳しく検討されることが望まれる。

## 5. おわりに

セラミックスの原料および製品に関する品質管理、製造プロセスの合理化のために、結晶粒径評価は本質的に重要だと考えられる。一方で従来の技術では正しく結晶粒径を評価することが実際には困難であったことも事実である。

しかし、本稿で示したように、粉末X線回折データから結晶粒径評価を実現する技術には最近著しい進歩があり、粒径分布の評価に関しても、既にかなり実用性の高いレベルにまで到達している。

これらの技術を利用することにより、結晶粒サイズ評価に基づいた材料および製造プロセスの設計、さらに結晶粒径を積極的に制御する材料開発のアプローチが、セラミックス分野において重要性を増すことになることが予想される。

## 文献

- 1) J. I. Langford, D. Louër and P. Scardi, *J. Appl. Crystallogr.*, **33**, 964-974 (2000).
- 2) N. C. Popa and D. Balzar, *J. Appl. Crystallogr.*, **35**, 338-346 (2002).
- 3) T. Ida, S. Shimazaki, H. Hibino and H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 1107-1115

(2003).

- 4) F. Sánchez-Bajo, A. L. Ortiz and F. L. Cumbreira, *Acta Materialia*, **54**, 1-10 (2006).
- 5) 小中尚、佐々木明登、稲葉克彦、井田 隆、羽賀浩一、宍戸統悦, *J. Flux Growth*, **2**, 41-44 (2007).
- 6) P. Scherrer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 26 September, p. 98-100 (1918).
- 7) B. E. Warren and B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.*, **21**, 595-599 (1950).
- 8) J.I. Langford and A. J. C. Wilson, *J. Appl. Crystallogr.*, **11**, 102-113 (1978).
- 9) 井田隆, 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター年報, **3**, 23-35 (2004).
- 10) 井田隆, 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター年報, **6**, 1-11 (2007).
- 11) T. Ida, *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 393-401 (2008).
- 12) A. R. Stokes, *Proc. Phys. Soc.*, **61**, 382-391 (1948).
- 13) T. Ida, *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 2268-2272 (1998).
- 14) T. Ida and K. Kimura, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 634-640 (1999).
- 15) T. Ida and K. Kimura, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 982-991 (1999).
- 16) T. Ida and H. Toraya, *J. Appl. Crystallogr.*, **35**, 58-68 (2002).

## 著者紹介

井田 隆 (いだ たかし)

1985 年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了, 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター准教授. 専門分野: 物理化学. 主な研究テーマ: 粉末回折法の方法論

E-mail: [ida.takashi@nitech.ac.jp](mailto:ida.takashi@nitech.ac.jp)