

## 原著論文

### X線回折法による結晶子サイズ分布解析 —ビス(アセチルアセトナト)亜鉛を出発物質とする ZnO ナノ単結晶を例に—

小中 尚<sup>1,\*</sup>, 佐々木明登<sup>1</sup>, 稲葉克彦<sup>1</sup>, 井田 隆<sup>2</sup>, 羽賀浩一<sup>3</sup>, 穴戸統悦<sup>4</sup>

<sup>1</sup>株式会社リガク X線研究所, 196-8666 東京都昭島市松原町 3-9-12

<sup>2</sup>名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター, 154-8515 岐阜県多治見市旭が丘 10-6-29

<sup>3</sup>仙台電波工業高等専門学校電子工学科, 989-3128 宮城県仙台市青葉区愛子中央 4-16-1

<sup>4</sup>東北大学金属材料研究所, 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

### Crystallite Size Distribution Analysis Using X-ray Diffraction Method — Analysis of Zinc Oxide Nano-crystals Synthesized from Bis(acetylacetonato)zinc —

Hisashi KONAKA<sup>1,\*</sup>, Akito SASAKI<sup>1</sup>, Katsuhiko INABA<sup>1</sup>, Takashi IDA<sup>2</sup>, Koichi HAGA<sup>3</sup>, Toetsu SHISHIDO<sup>4</sup>

<sup>1</sup>X-Ray Research Laboratory, Rigaku Corporation, 3-9-12 Matsubara, Akishima, Tokyo 196-8666

<sup>2</sup>Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071

<sup>3</sup>Department of Electronic Engineering, Sendai National College of Technology, 4-16-1 Ayashi-Tyuo, Aoba, Sendai, Miyagi 989-3128

<sup>4</sup>Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba, Sendai, Miyagi 980-8577

Received April 18, 2007; E-mail: konaka@rigaku.co.jp

A new method has been developed, which is able to analyze not only a typical crystallite size but also a crystallite size distribution as lognormal distribution from an X-ray diffraction profile. The features of this analysis method are as follows: (1) A crystallite size distribution is evaluated from one diffraction peak; (2) Bragg-Brentano geometry, which is one of the general X-ray powder diffractometry, can be used; (3) A measured profile is fit with a function given as convolution of the peak profile function and the instrumental aberration functions, because the diffraction peak shape is changed by the effects of transparency and finite thickness of the sample, flat-specimen, vertical divergence and limitation of the sample width. In this paper, we introduce the principle of crystallite size distribution analysis and shows the results of the crystallite size distributions of the nanosized ZnO particles with different sizes and distributions using this method.

Key Words: *Crystallite Size Distribution, X-ray Diffraction, Zinc Oxide, Nanosized Crystals*

#### 1. はじめに

サイズがナノメートル領域にある粒子は、その物理化学的性質が、サイズによって著しく変化することが知られている[1]。そのため、より正確な粒子サイズの計測技術は、基礎物性の解明や機能性ナノ粒子の開発において非常に重要になっている。しかしながら、単一のサイズのみを有する粒子を生成させることは非常に困難であるため、代表的なサイズのみならず、サイズの分布(ばらつき)を評価する必要がある。また、磁気特性[2]や触媒能[3,4]などに見られるように、粒子サイズではなく、“結晶子サイズ”に物性が依存する場合が少なくないため、結晶子のサイズ分布を評価する技術の確立も必要である。

“結晶子”とは、単結晶とみなせる部分のことであり、一般に、一つの粒子は、一つ以上の結晶子によって構成されているため、結晶子サイズは、粒子サイズよりも小さい。結晶子サイズを評価する方法として、TEMを使用した格子観察も挙げられるが、X線回折法により得られる回折線の幅から計算するシェラー法が一般的である。

結晶子サイズ  $D$  と回折線の幅  $\beta$  は、シェラーの式で関係付けられる。

$$D = K \frac{\lambda}{\beta \cos(2\theta/2)}$$

ここで、 $\lambda$  は X 線の波長、 $2\theta$  は回折角である。また、 $K$  はシェラー定数で、結晶子の形状や、 $\beta$  の定義(半値幅か、もしくは、積分幅か)などにより異なる値となる[5]。シェラーの式を用いて結晶子サイズを求める方法は、簡便で、複雑な計算を必要としないなどの理由から、広く用いられている。しかし、結晶子サイズの分布を意識せずに適用される場合が多く、間違った解が得られる場合もある。粒子サイズと同様に、結晶子サイズにも分布があるため、結晶子サイズのみならず、結晶子サイズ分布についても考慮する必要がある。

そこで、粉末 X 線回折測定より得られるデータを基に結晶子サイズ分布を簡単に解析する手法を開発し、ZnO ナノ結晶の結晶子サイズ分布を解析した。

#### 2. 解析原理

粉末 X 線回折法により得られた回折ピークから、結晶子のサイズと分布を求めるためには、回折ピークの幅だけでなく、

回折ピークの形状を詳しく解析する必要がある。本章では、結晶子サイズ分布の解析手法について簡単に述べる。

### 2.1 球状結晶子からの回折ピーク形状

粉末 X 線回折法により得られたピーク形状を解析するために、まず、結晶子サイズに分布がない場合の回折ピーク形状について検討する。

積分強度で規格化された直径  $D$  の球形結晶子からの理論回折ピーク形状関数  $f$  は次式で表される [6]。

$$f(k; D) = \frac{3D}{s^2} \left[ 1 - \frac{2 \sin s}{s} + \frac{4 \sin^2(s/2)}{s^2} \right]$$

ただし、 $s \equiv 2\pi kD$ ,  $k = \frac{2 \sin(2\theta/2)}{\lambda}$

Fig.1 に理論回折ピーク形状を示す。シェラーの式に見られるように、結晶子サイズが大きくなるにつれて、ピークの幅が狭くなることが分かる。

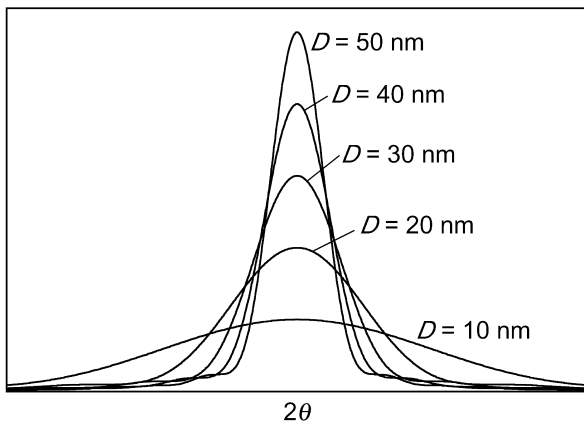


Fig.1 Simulated diffraction peak profiles from spherical crystallites with different diameters.

### 2.2 結晶子サイズ分布があるときのピーク形状

2.1 節では、分布がない場合のピーク形状について紹介したが、実際の結晶性粉末は、結晶子サイズが均一であることはなく、統計的なサイズ分布を有している。どのような統計分布に従うかは試料の製造方法によっても異なるが、TEM などによる粒子サイズ分布解析の結果は、多くの場合に対数正規分布に近い分布となることが知られている [7]。

メジアン (中央値)  $m$ 、対数標準偏差  $\omega$  で特徴付けられる対数正規分布の密度関数  $f_{LN}$  は次式で表される。

$$f_{LN}(D; m, \omega) = \frac{1}{2\pi\omega D} \exp \left[ -\frac{\{\ln(D/m)\}^2}{2\omega^2} \right]$$

$m = 20 \text{ nm}$ ,  $\omega = 0.25, 0.50, 1.00$  としたときの結晶子数分布を Fig.2 に示す。

結晶子サイズに分布があるとき、結晶子数分布のメジアン直径を  $m$ 、対数標準偏差を  $\omega$  で表すと、回折ピーク形状  $f_{SLN}$  は次式で表される。

$$f_{SLN}(k; m, \omega) = \int f(k; D) f_{LN}(D; m \exp(3\omega^2), \omega) dD$$

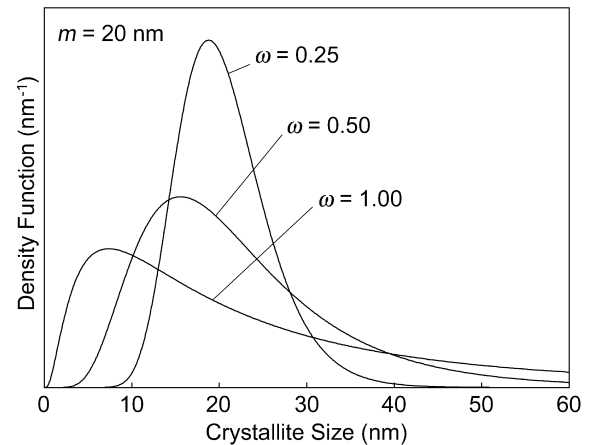


Fig.2 Example of lognormal distribution from crystallites having 20 nm of median diameter with different distributions.

この積分で表される関数は、解析的に解くことができない。しかし、このフーリエ変換は解くことができるので、メジアン直径  $m$  と分布の広さを示すパラメータを計算することができ、さらに、対数標準偏差  $\omega$  を導くことができる [8,9]。

Fig.3 に、メジアン直径  $m = 20 \text{ nm}$  を有する試料の、分布が狭い場合と広い場合の、積分強度で規格化したシミュレーションプロファイルを示す。

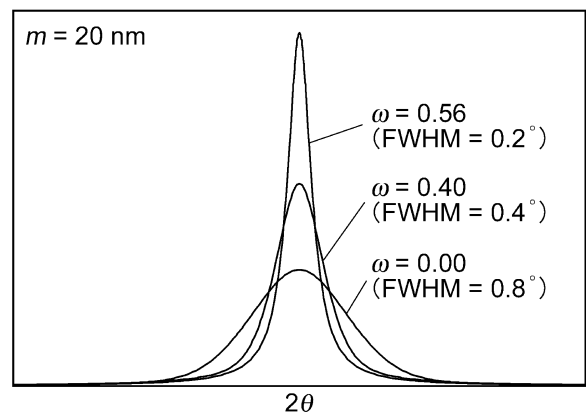


Fig.3 Simulated diffraction peak profiles from spherical crystallites with different distributions.

この図から分かるとおり、結晶子サイズに分布のある試料からの回折ピーク形状は、分布のないもの ( $\omega = 0.00$ ) と比べて、同じメジアン直径であるにも関わらず、半値幅が狭くなる。また、分布のない場合のピーク形状は、ピーク先端が丸まったガウス関数に近い形状であるのに対し、分布のある場合には、先端が鋭く尖ったローレンツ関数に近い形状に変化する。このことから、結晶子サイズの分布が広い場合に、半値幅からは代表的な結晶子サイズが求まらないことが分かる。

### 2.3 装置および試料によるピーク形状変化の補正

回折プロファイルの形状から結晶子サイズ分布を求めることができるが、実測の回折プロファイルは、結晶子サイズ分布によりプロファイル形状が変化する他に、スリット幅などの測定条件や、X 線の試料内部からの回折などにより、プロファイル形状が複雑に変化する。

本解析手法では、ブラッグ-ブレンターノ集中法光学系[10]で測定する際のスリット幅や、試料の線吸収係数などを入力することで、試料内部からの回折[11]、試料面と焦点円の不一致[12]、垂直発散[13]、および、照射領域の変化[12]によるピーク形状変化と、結晶子サイズ分布によるピーク形状をコンボリューションさせることにより、シミュレーションプロファイルを得る。そのため、測定条件などによるピーク形状の変化を除いた、結晶子サイズ分布によるピーク形状を正確に見積もることができる。また、標準試料の測定を必要としない。

### 3. 解析例

#### 3.1 ZnO ナノロッドの特徴

近年、光触媒を用いた空気の浄化や水の分解に関する研究が盛んに行われている。特に、酸化物半導体は、空気中における過酷な使用条件下でも性質が変化しにくい材料、光触媒の素材として有望である。ZnO は、バンドギャップが 3.37 eV (367 nm の紫外光に相当)と広いが、光触媒活性を有する環境調和型材料として注目を集める材料の一つである。

羽賀らは、ビスアセチルアセトナト亜鉛一水和物を前駆体として作成した ZnO を、酸素中、800°C で 1 時間加熱することで、清浄面を有し、結晶性に優れた、直径数十 nm のナノ単結晶粒子で覆われた ZnO ナノファイバーを作成した[14,15]。この ZnO ナノファイバーが有する興味深い特長は、可視光に反応して、光触媒活性を示し、光化学スモッグや酸性雨などを引き起こす大気汚染原因物質である窒素酸化物、シックハウス症候群の原因となる芳香族化合物類や、アルデヒド類などを分解することである。

ZnO のバルク結晶が、3.37 eV のバンドギャップを有しているにもかかわらず、可視光に反応し、光触媒作用を呈した理由には、ナノ単結晶で覆われた ZnO ナノファイバーの特徴的な表面組織や、結晶子サイズに深く関わっていると考えられる。

そこで、加熱処理によって、ZnO ナノ単結晶のサイズおよびサイズ分布が、どのように変化するかを調べる目的で、400 °C から 800 °C の各加熱処理温度で生成した ZnO の結晶子サイズ分布を解析した。

#### 3.2 ZnO ナノ結晶の結晶子サイズ分布解析

400 °C、500 °C、600 °C、700 °C、および、800 °C で 1 時間、酸素中で加熱処理した ZnO 結晶を、Cu K $\alpha$  線を用いて、集中法光学系で、回折プロファイル測定した。全ての処理温度の試料において、その回折プロファイルは、六方晶(空間群  $P6_3mc$ )でウルツ鉱構造を有する ZnO のパターンと一致した。また、X 線回折プロファイルから、不純物およびアモルファス相の存在は認められなかった。

回折ピークの形状を解析し、結晶子サイズ分布を求めるため、他の回折線との重なりがなく、回折強度の大きな 110 回折線を用いて解析を行った。

測定した回折プロファイル、および、シミュレーションプロファイルを Fig.4 に示す。処理温度を高くすることにより、回折線幅が狭くなっていることから、定性的には、結晶子サイズが大きくなっていることが分かる。また、シミュレーションプロファイルが、測定プロファイルと良好一致を示していることから、解析のモデルが適切であったと考えられる。

結晶子サイズ分布の解析結果を Fig.5 に示す。Fig.5 の上図、下図は、それぞれ、結晶子数分布、および、結晶子体積分布で、結晶子の直径に対する、結晶子の数、および、結晶子の体積の比率を表したものである。結晶子数分布、および、結

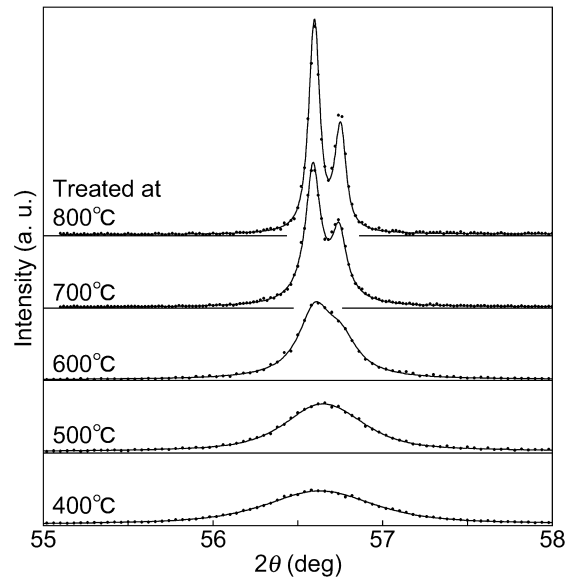


Fig.4 Measured (+) and simulated (-) profiles for the Cu K $\alpha$  110 peaks of ZnO nanosized crystals after treatment at different temperatures.

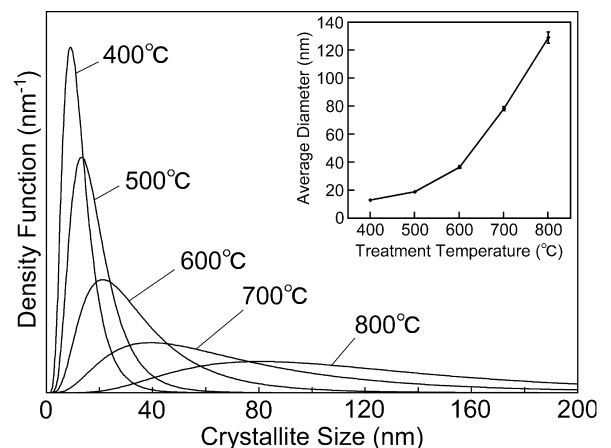
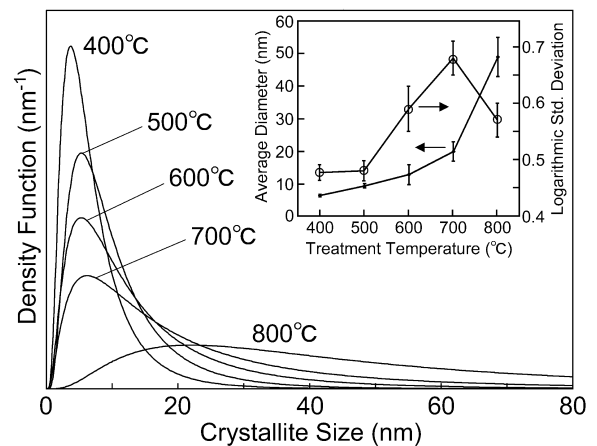


Fig.5 Analyzed crystallite size distributions of ZnO nanosized crystals after treatment at different temperatures. The upper and lower graphs indicate number weighted and volume weighted distributions, respectively. The insertions of each graphs indicate average diameters, logarithmic standard deviations (for number weighted distributions only) and their standard deviations.

晶子体積分布のいずれも、処理温度の高い試料ほど、結晶子サイズが大きくなり、さらに、分布が広がる傾向が明らかとなった。一般に、体積加重平均直径が 100 nm を超える結晶子からの回折線は、装置による回折線幅の広がりに対して、結晶子サイズによる回折線幅の広がりが小さくなるため、正しく評価できない場合が多い。そのため、800 °C で処理した ZnO ナノ結晶に関しては、正確な解析できなかつたと考えられるが、100 nm より大きな体積加重平均直径を有していることが分かった。

各処理温度における ZnO ナノ結晶と光触媒作用の関係について明らかにすることは、非常に興味をもたれる点であり、今後の課題である。

#### 4. まとめ

粉末 X 線回折測定より得られるデータを基に結晶子サイズ分布を簡単に解析する手法を開発した。この手法の特長は、(1) 一本の回折線の形状から結晶子サイズ分布を解析できる、(2) 特別な回折装置を必要とせず、一般的なブラッグ-ブレンターノ集中法光学系で測定したデータを解析できる、(3) 集中法光学系で予想されるピーク形状の変化を考慮して解析できるため、標準試料の測定を必要としないことである。

この解析手法を用いて、処理温度の異なる ZnO ナノ結晶のサイズ分布解析の結果、結晶子数分布、および、結晶子体積分布のいずれも、処理温度の高い試料ほど、結晶子サイズが大きくなり、さらに、サイズ分布が広がることが明らかとなった。

この手法を用いた結晶子サイズ分布解析は、簡便であるこ

とに加えて、混合物(例えば、ルチル型 TiO<sub>2</sub> と、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub>)を別々に解析できるなどの特長も有する。このような特長を有していることから、X 線回折による結晶子サイズ分布解析が今後、特に物性が結晶子サイズに依存するナノ粒子開発を中心に、一般的な解析手法として用いられるようになることが期待される。

#### References

- 1) A. P. Alivasatos, *Science*, **1966**, 271, 933.
- 2) F. E. Luborsky, *J. Appl. Phys.*, **1961**, 32, 171.
- 3) M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science*, **1998**, 281, 1647.
- 4) T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.*, **1998**, 178, 566.
- 5) H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1954**.
- 6) J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.*, **1978**, 11, 102.
- 7) For example: J. I. Langford, D. Louër, P. Scardi, *J. Appl. Cryst.*, **2000**, 33, 964.
- 8) T. Ida, S. Shimazaki, H. Hibino, H. Toraya, *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 36, 1107.
- 9) T. Ida, *Annual Report of the Ceramics Research Laboratory*, **2006**, 6, 1 [in Japanese].
- 10) J. C. M. Brentano, *J. Appl. Phys.*, **1946**, 17, 420.
- 11) T. Ida, K. Kimura, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 982.
- 12) T. Ida, K. Kimura, *J. Appl. Cryst.*, **1999**, 32, 634.
- 13) T. Ida, *Rev. Sci. Instrum.*, **1998**, 69, 2268.
- 14) J. Kubota, K. Haga, Y. Kashiwaba, H. Watanabe, B. P. Zhang, Y. Segawa, *Appl. Surf. Sci.*, **2003**, 216, 431.
- 15) T. Shishido, K. Yubuta, T. Sato, A. Nomura, J. Ye, K. Haga, *J. Alloys Compds.*, **2007**, 439, 227.