

超微粒状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ におけるX線回折線の半値巾増大に関する解析*

中島 健介**, 荒井 清和***, 岡本 祥一**

Analysis of X-ray line broadening observed on fine grained $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Kensuke NAKAJIMA, Kiyokazu ARAI, Shoichi OKAMOTO

X-ray line broadening observed on the diffraction pattern of fine grained $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is analyzed. The integrated intensities and pure half width of the lines are determined by computer fitting by the least square approximations on line profiles to Lorentzian form. It is found that for very fine grained $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, the half width of the diffraction lines are dependent on the structure factors: the reflexions from the net planes consisting of O^{2-} , Fe^{3+} on A-site and/or Fe^{3+} on B-site are relatively sharp, but those from the net planes consisting of only Fe^{3+} on A-site or Fe^{3+} on A-site and B-site are considerably broad. The origin of the X-ray line broadening is discussed.

1. ま え が き

一般に超微粒状粉末について得られるX線回折図形は散漫であり、各回折線が重疊して正確な回折強度、あるいは半値巾の決定が著しく困難となる。そこで正確な解析を行うために最小二乗法を用いたプログラムを作成した。このプログラムを用いて、2種類の微粒状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ について得られるX線粉末図形に対して解析を行なった。 $\gamma\text{-FeOOH}$ の加熱脱水により得られる超微粒状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ についてはX線半値巾の変動が特に大きく、以前からその説明が待たれていた。本研究は超微粒状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のX線図形に見られる散漫散乱の原因の解明を目的としている。

2. 方 法

2.1 回折図形の近似

図1に示すような回折図形を、一定のバックグラウンドと入射X線の裾野及び回折線の数のローレンツィアン¹⁾の重なりで近似する。図1における各パラメータを次に示す。

x_i : 任意の回折角 2θ

y_i : x_i における回折強度

b_0 : 一定のバックグラウンド

a_0 : 入射X線の強度に関係した量

A_j : 低角側から数えて j 番目の回折線の最大回折強度

B_j : j 番目の回折線の半値巾

m_j : j 番目の回折線の最大回折強度を得る回折角

x_{\min}, x_{\max} : 回折角の最小値, 最大値

回折線の形をローレンツィアンで近似する場合の関数型を次に示す。

$$y = \frac{a_i}{(x - m_i)^2 + S_i^2} \quad (1)$$

ここに m_i は最大回折強度を与える回折角, a_i は最大回折強度に関係した量, S_i は回折線のひろがりに関係した量である。図2に式1を図示した。これから回折図形の近似式は次のようになる。

$$\bar{y}_i = b_0 + \frac{a_0}{x_i^2} + \sum_{j=1}^n \frac{a_j}{(x - m_j)^2 + S_j^2} \quad (2)$$

ここに \bar{y}_i は x_i における y_i の推定値, n は回折線の数, a_j, S_j は j 番目の回折線における a_i, S_i である。なお m_j は ASTM カードなどから決定するので未知なパラメータは b_0, a_0, a_j, S_j の4つである。

ここで x_i における推定訪差として f_i を次式で定義する。

$$f_i(b_0, a_0, a_j, S_j) = y_i - \bar{y}_i(b_0, a_0, a_j, S_j) \quad (3)$$

この f_i から二乗誤差が最低となる b_0, a_0, a_j, S_j を算定する。

f_i を近似解 $\eta(b_{00}, a_{00}, a_{j0}, S_{j0})$ のまわりでテイラー展

* 原稿受付 昭和67年4月15日

** 長岡技術科学大学(長岡市上富岡町字長峰1803-1)

*** 現在、オリンパス光学工業(株)勤務(東京都新宿区西新宿1-22-2)

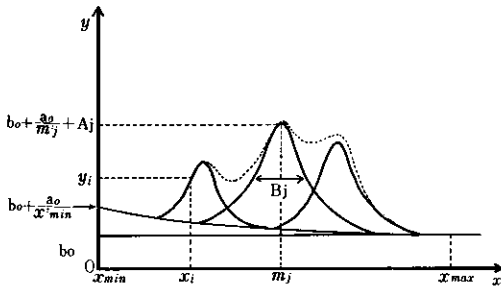


図1 回折図形の近似

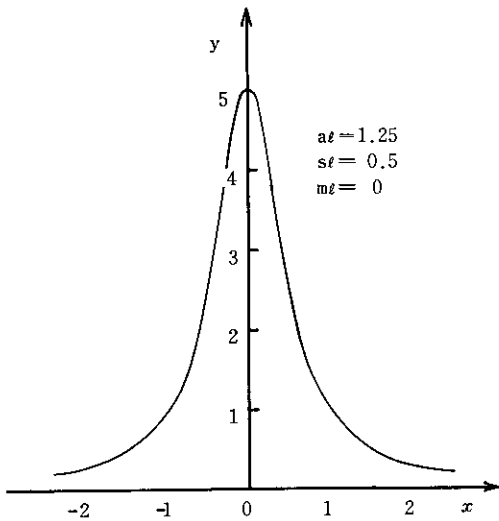


図2 ローレンツィアン

開して次式を得る.

$$\begin{aligned}
 f_i(b_0, a_0, a_j, S_j) \approx & \left\{ f_i \left| \frac{\partial f_i}{\partial b_0} \right| (b_0 - b_{00}) \right. \\
 & + \frac{\partial f_i}{\partial a_0} (a_0 - a_{00}) + \frac{\partial f_i}{\partial a_j} (a_j - a_{j0}) + \frac{\partial f_i}{\partial S_j} (S_j - S_{j0}) \\
 & + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial^2 f_i}{\partial b_0^2} (b_0 - b_{00})^2 + \frac{\partial^2 f_i}{\partial a_0^2} (a_0 - a_{00})^2 \right. \\
 & + \frac{\partial^2 f_i}{\partial a_j^2} (a_j - a_{j0})^2 + \frac{\partial^2 f_i}{\partial S_j^2} (S_j - S_{j0})^2 \\
 & + \frac{\partial^2 f_i}{\partial b_0 \partial a_0} (b_0 - b_{00}) (a_0 - a_{00}) \dots \dots \left. \right\} \\
 & + \left. \frac{1}{6} \left\{ \frac{\partial^3 f_i}{\partial b_0^3} (b_0 - b_{00})^3 \dots \dots \right\} + \dots \right\} \quad (4)
 \end{aligned}$$

η が適当に選ばれるなら, 式(4)の二乗以上の項は無視し得るから, 任意の (x_i, y_i) の組に対して次の方程式を得る.

$$-\frac{\partial f_i}{\partial b_0} \left| \frac{\partial f_i}{\partial b_0} \right| (b_0 - b_{00}) - \frac{\partial f_i}{\partial a_0} (a_0 - a_{00}) - \frac{\partial f_i}{\partial a_j} (a_j - a_{j0})$$

$$-\frac{\partial f_i}{\partial S_j} (S_j - S_{j0}) = f_i \eta \quad (5)$$

式(5)をマトリックスで表わせば次のようになる.

$$\begin{pmatrix} -\frac{\partial f_1}{\partial b_0}, -\frac{\partial f_1}{\partial a_0}, -\frac{\partial f_1}{\partial a_1}, \dots, -\frac{\partial f_1}{\partial a_n}, -\frac{\partial f_1}{\partial S_1}, \\ -\frac{\partial f_2}{\partial b_0}, -\frac{\partial f_2}{\partial a_0}, \dots, \\ \vdots \\ -\frac{\partial f_N}{\partial b_0}, \dots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_0 - b_{00} \\ a_0 - a_{00} \\ \vdots \\ S_n - S_{n0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1 \\ f_2 \\ \vdots \\ f_N \end{pmatrix} \quad (6)$$

ここに N は (x_i, y_i) の組の数である.

式(6)から, 次のように正規方程式が得られる. ただし

$$\Sigma_i = \sum_{i=1}^N \text{である.}$$

$$\begin{pmatrix} \Sigma_i \left(\frac{\partial f_i}{\partial b_0} \right)^2, \Sigma_i \frac{\partial f_i}{\partial b_0} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial a_0}, \dots, \\ \Sigma_i \frac{\partial f_i}{\partial a_0} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial b_0}, \Sigma_i \left(\frac{\partial f_i}{\partial a_0} \right)^2, \dots, \\ \vdots \\ \Sigma_i \frac{\partial f_i}{\partial S_n} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial b_0}, \dots, \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_0 - b_{00} \\ a_0 - a_{00} \\ \vdots \\ S_n - S_{n0} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Sigma_i \frac{\partial f_i}{\partial b_0} f_i \\ -\Sigma_i \frac{\partial f_i}{\partial a_0} f_i \\ \vdots \\ -\Sigma_i \frac{\partial f_i}{\partial S_n} f_i \end{pmatrix} \quad (7)$$

式(7)から b_0, a_0, a_j, S_j が求められ, この値を新しい η として同様に計算を繰り返せば, 二乗誤差最小の b_0, a_0, a_j, S_j が得られる. 式(7)の各要素は次式から算定する.

$$f_i = y_i - b_0 - \frac{a_0}{x_i^2} - \sum_{j=1}^n \frac{a_j}{(x_i - m_j)^2 + S_j} \quad (8)$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial b_0} = -1 \quad (9)$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial a_0} = -\frac{1}{x_i} \quad (10)$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial a_j} = -\frac{1}{(x_i - m_j)^2 + S_j^2} \quad (11)$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial S_j} = \frac{2a_j \cdot S_j}{\{(x_i - m_j)^2 + S_j^2\}^2} \quad (12)$$

以上の計算によって決定された a_j , S_j から各回折線の半値巾 B , 積分回折強度 I を次式から計算する。

$$B = 2|S_j| \quad (13)$$

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{a_j}{(x - m_j)^2 + S_j^2} dx = \pi a_j / |S_j| \quad (14)$$

2.2 回折図形解析プログラムの構成

前節の計算を本学 HITAC M-150 (日立) で行なわせるプログラムを作成した。このプログラムは入力部、正規マトリックス作成部、マトリックス計算部、出力部で構成される。各部の機能を次に示す。

入力部：測定データ、測定条件、算定に必要なパラメータ、初期解の入力とデータ整理を行う。

正規マトリックス作成部：式(8)~(12)を計算してマトリックスを作成すると共に誤差の平均、標準偏差を計算する。

マトリックス計算部：正規マトリックスからガウスの消去法で新しい近似解を計算する。

出力部：誤差の標準偏差が2回連続して許容値内に入ったとき算定終了とし、結果を出力する。

全体のフローチャートを図3に示す。

2.3 X線回折

X線回折は本学分析計測センターに設置されている理学電機製“RAD-III A”を用いて行なった。X線は単結晶モノクロメーターにより単色化した $\text{CuK}\alpha$ 線とした。測定はステップカウント法で行ない、フルスケールは1万カウントに選んだ。積分回折強度は各回折線の面積を

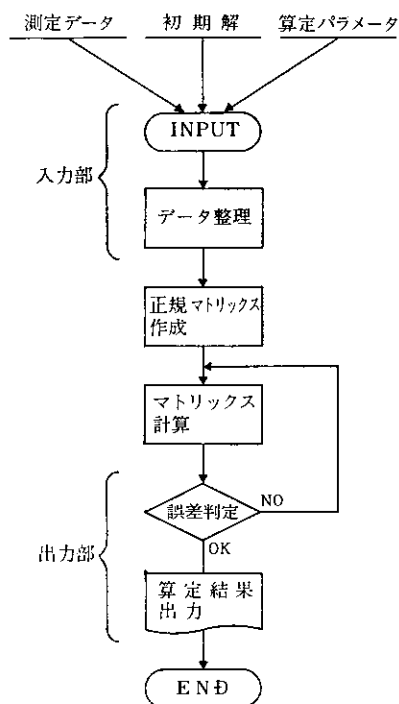


図3 回折図形解析プログラムのフローチャート

計算し、最強線 (311) を100として比較して示した。

2.4 試料

測定試料は超微粒状 γ - Fe_2O_3 と磁気テープ用針状 γ - Fe_2O_3 とした。これら2種の電顕写真を図4(a), (b)に示す。超微粒状 γ - Fe_2O_3 は、針状の γ - FeOOH を 280°C , 13時間空気中で加熱脱水して得られたもので、出発母体である針状 γ - FeOOH の形状を残した形骸粒子になっており、その形骸粒子はより小さな超微細な粒子から成っている。この超微細粒子を一次粒子と呼び、その大きさは図4(a)から一見30~50Åのように観測された。この種

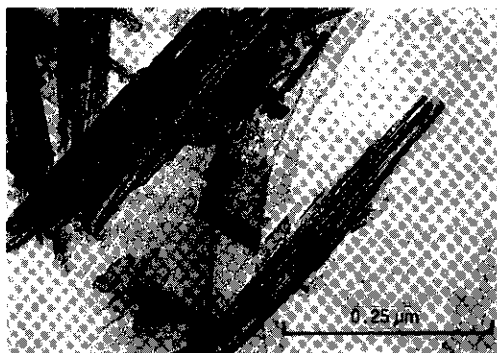


図4(a) Fine γ - Fe_2O_3

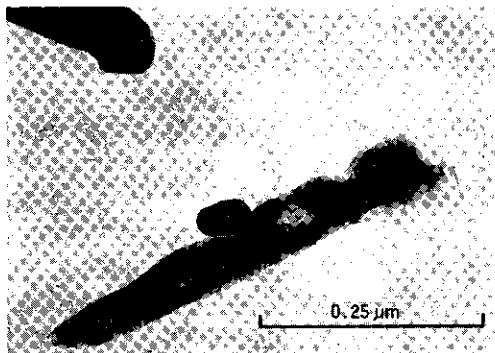


図4(b) Standard γ - Fe_2O_3

図4 試料の電子顕微鏡写真

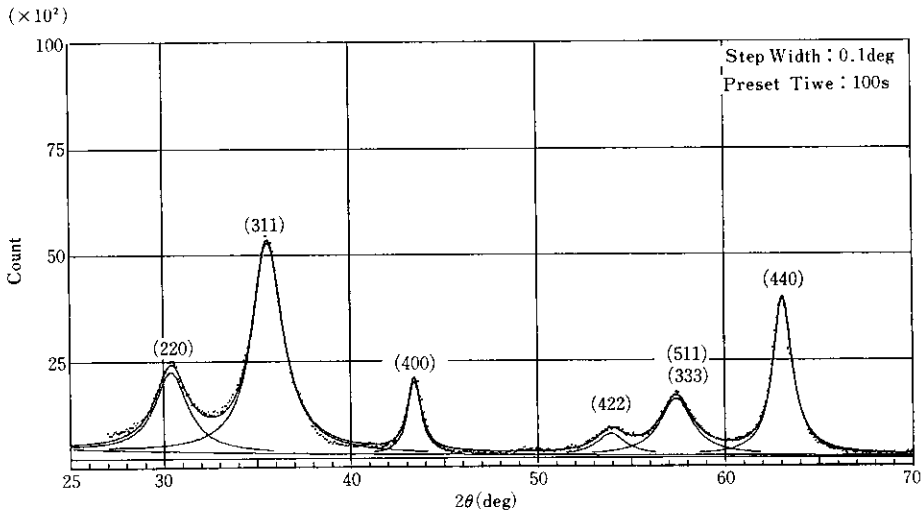


図5 回折図形の算定結果(1)

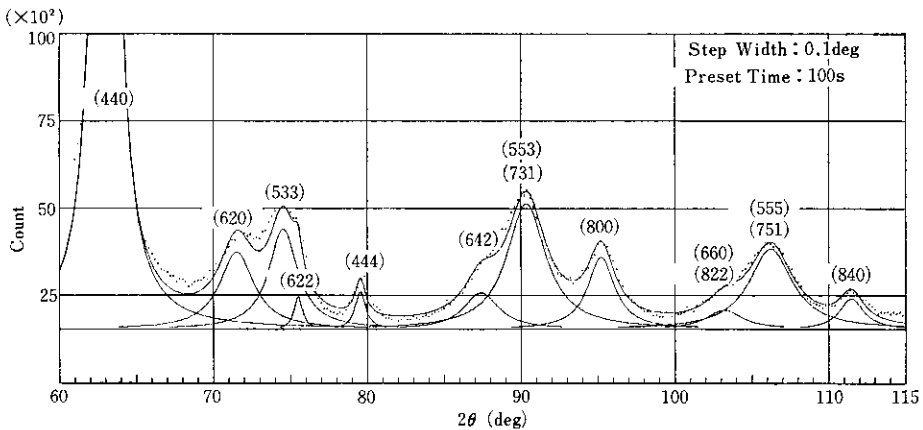


図6 回折図形の算定結果(2)

の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を Fine $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と記す。磁気テープ用針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は長軸約 $0.5\ \mu\text{m}$ 、短軸約 $0.04\ \mu\text{m}$ 程度の大きさで、粒子内部にかなりポアを含んでいることがわかる。この種の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を Standard $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と記す。

3. X線粉末図形の解析結果

図5, 6はそれぞれ $2\theta=25^\circ\sim70^\circ$ と $2\theta=60^\circ\sim115^\circ$ における Fine $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の算定結果である。点線は実測値、実線は算定値を示している。実測値と算定値との平均誤差は図5で2.8%, 図6で1.2%と良好な値を示しており、かなり散漫な回折図形からも十分な精度で各回折線を分離し得ることが分る。表1にこのようにして得られ

た、各回折線の積分回折強度と半値巾を Fine $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Standard $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ について比較して示した。なおこの表には $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を立方晶スピネル型とし、かつ酸素パラメータ $u=3/8^*$ と仮定した場合の結晶構造因子も併せて記入した。

表1から各回折線の積分回折強度については、Fine $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Standard $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とで大きな差の無いことがわかる。

* 粗大粒子状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ について求められた値は $u=0.380$ である。

表1 各回折線の積分回折強度, 半値巾

(hkl)	Structure Factor	Intensity (I/I_1)		Half Width (deg)	
		Standard γ - Fe_2O_3	Fine γ - Fe_2O_3	Standard γ - Fe_2O_3	Fine γ - Fe_2O_3
220	-FA	35	40	0.12	1.97
311	$-1/\sqrt{2}$ FA -5/6FB	100	100	0.10	1.83
400	-FA +5/3FB +4FO	17	18	0.13	0.70
422	FA	11	10	0.12	1.65
511, 333	$1/\sqrt{2}$ FA +5/6FB	30	28	0.11	1.85
440	FA +5/3FB +4FO	42	46	0.12	1.11
620	FA	5	5	0.16	2.44
533	$-1/\sqrt{2}$ FA -5/6FB	9	6	0.13	2.00
622	5/3FB -FO	2	1	0.12	0.39
444	-FA +5/3FB +4FO	2	1	0.10	0.54
642	FA	5	3	0.14	2.40
553, 731	$-1/\sqrt{2}$ FA -5/6FB	14	10	0.13	2.70
800	FA +5/3FB +4FO	6	4	0.22	1.75
660, 822	-FA	3	2	0.17	2.47
555, 751	$-1/\sqrt{2}$ FA -5/6FB	9	8	0.15	2.97
840	-FA +5/3FB +4FO	3	2	0.21	1.41

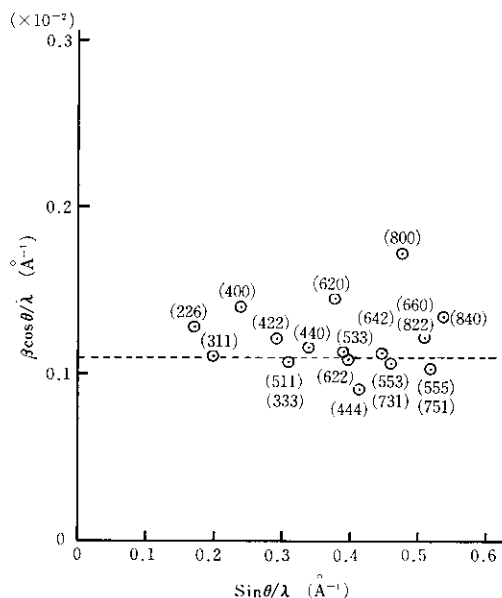
4. 回折線の半値巾増大に関する考察

一般にX線回折線の半値巾 β は次式により示される。

$$\beta = \frac{0.9\lambda}{D \cos \theta} + k_1 \lambda \tan \theta \quad (19)$$

ここに θ は Bragg 角, λ は X 線波長, D は結晶子の直径, k_1 は定数である。

第1項は回折に与かる結晶子の微細化に伴うラウエ条件の緩和に起因する項であり, 第2項は面間隔 d の変動に起因する項である。それ故 $\beta \cos \theta / \lambda$ を $\sin \theta / \lambda$ に対して図示するとこれら二つの項を分離することができる¹⁾。図7は Standard γ - Fe_2O_3 に対して求められた半値巾の解析結果を示してある。Standard γ - Fe_2O_3 は電顕写真から明らかに針状であり, その形状異方性を反映して, 測定値は各回折線に対してかなり変動している。しかし横軸に対する傾斜は見られず, 例えば歪みなどによる面間隔 d の変動はないものと判断される。つまり式(19)において右辺第1項のみが半値巾の拡がりの原因と考えられる。平均測定値は点線で示した値, $\beta \cos \theta / \lambda = 0.11 \times 10^{-2}$ と求められる。そこで式(19)から直ちに平均直径 820 \AA と求められる。一方この試料の BET 法による表面積は $15 \text{ m}^2/\text{g}$ と測定されており, この値を基に, $d = 4.86 \text{ g}/\text{cm}^3$ として計算される平均直径はやはり 820

図7 Standard γ - Fe_2O_3 における半値巾 β の解析

\AA と求められる, 両者大変良い一致を示す。なお針状粒子の大きさ ($0.5 \mu\text{m} \times 0.04 \mu\text{m}$) を球状に換算した場合の平均直径は 1060 \AA と求められる, 半値巾および表面積からの推定値 820 \AA との一致も良好である。

欠陥構造の少ない, 平滑な表面構造を有する微粒子については, 上記例に見られるように半値巾, BET 法表面積, 電子顕微鏡による粒径観察から求められる 3 種の平均粒径の間で良い一致を見ることが一般に知られている。

図 8 は Fine γ - Fe_2O_3 についての解析結果を示したものである。一見非常に大きな変動があるが, よく見ると大まかに $\beta \cos \theta / \lambda = 1.5 \times 10^{-2}$ を境にしてこれより大きな値の群と小さな値の群とに 2 大別することが可能である。さらにこれら 2 つの群の特徴として, 値の小さな群に属する反射はその構造因子 (構造振巾) が全て 0^{2-} の寄与 $4F_0$ を含むこと, そして値の大きな群に属する反射は, その構造因子がスピネル構造の A 位置のみ, または A 位置と B 位置にある Fe^{3+} からの寄与つまり F_A , または $(\pm 1/\sqrt{2} F_A \pm 5/6 F_B)$ の形になっていることを指摘することができる。

0^{2-} の寄与を含む群の平均の半値巾 $\beta \cos \theta / \lambda \approx 0.7 \times 10^{-2}$ としてこれから推定される粒子径は 130 \AA と求められる。また F_A のみからの反射群についての平均の半値巾を $\beta \cos \theta / \lambda \approx 2.0 \times 10^{-2}$ として, これから推定される粒子径は 45 \AA と求められる。

図 9 はこのような Fine γ - Fe_2O_3 について求められた格子像の例である。格子像の連続している範囲はほぼ 50 \AA であり, X 線的に Fe^{3+} の反射の半値巾から求められる値 45 \AA と良い一致を示す。一方, 表面積は $85 \text{ m}^2/\text{g}$ と求められており, この値から推定される平均粒径は 145 \AA と求められ, 0^{2-} の反射を含む回折線の半値巾から推定される値 130 \AA と大変良い一致を示す。このような相異の原因について目下, 検討中である。

5. 結 論

1. X 線回折図形に見られる回折線の半値巾の拡がり精度良く求めるための解析用プログラムを作成した。
2. 超微粒状 γ - Fe_2O_3 および磁気テープ用針状 γ - Fe_2O_3 について得られた X 線粉末図形について解析を行ない, 精度の良い測定値を得た。
3. 磁気テープ用針状 γ - Fe_2O_3 について見られる, 回折線の半値巾の増大から平均粒径 820 \AA と推定され, この値は BET 法による表面積から推定された値, 820 \AA および電子顕微鏡観察から推定される値, $1,060 \text{ \AA}$ と良い一致を示した。
4. γ - FeOOH の加熱脱水により得られる超微粒状 γ - Fe_2O_3 については, 回折線の半値巾の拡がりはかなり顕著であった。そしてその拡がりには結晶構造因子により 2 つの群に大別され, 0^{2-} からの反射を含む回折線の拡

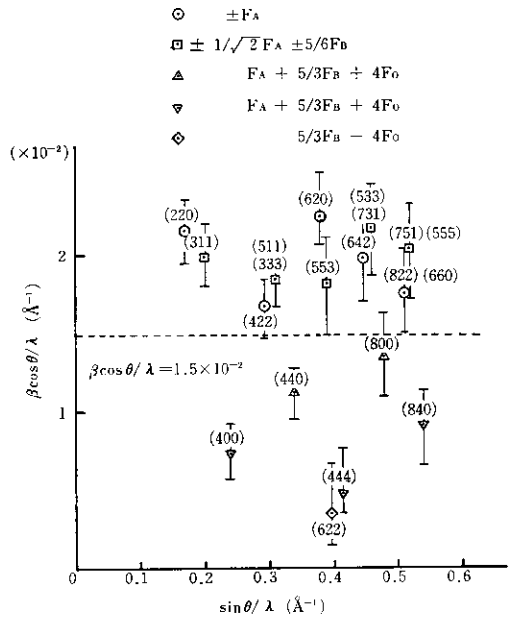


図 8 Fine γ - Fe_2O_3 における半値巾 β の解析



図 9

がりは比較的小さく、鉄イオンのみからの回折線の拡がりは著しく大きいことがわかった。

5. 超微粒状 γ - Fe_2O_3 の積分回折強度について、通常の γ - Fe_2O_3 のそれと大きな差は見られなかった。

で御助力いただいた本学機械系弘津禎彦助教授、化学系小松高行助手に感謝いたします。本研究は赤井奨学金の援助によって行なわれました。ここに感謝の意を表します。

謝 辞

本研究遂行に当り電子顕微鏡写真、格子像の撮影の上

参 考 文 献

- 1) 仁田勇監修, “X線結晶学 下”, p. 618, 丸善