

YAG : Ce のリートベルト解析 (1) シミュレーション

Rietveld Analysis of YAG : Ce (1) Simulation

原 田 雅 章

Masaaki HARADA

理科教育講座

(平成30年10月1日受付, 平成30年12月3日受理)

抄録

自作の YAG : Ce 結晶の評価を行うために, リートベルト解析が必要となった。研究室のパソコンでリートベルト解析が行えるように, 必要なソフトウェアの入手と実行環境の構築を行った。その概要についてまとめるとともに, 今回は YAG : Ce のシミュレーション結果までを報告する。

Abstract

In order to investigate Rietveld analysis of manufactured YAG : Ce samples in the laboratory, Rietveld program RIETAN-FP was installed in the personal computer. Its installation and setting procedures were summarized, and RIETAN simulations of YAG : Ce were reported.

1. はじめに

YAG : Ce は化学組成 $Y_{3(1-x)}Al_5O_{12}:Ce_{3x}$ で表されるガーネット構造を有する化合物 (YAG = Yttrium Aluminum Garnet) であり, 疑似白色 LED の黄色蛍光体 (535 nm) として広く利用されている¹⁾。本研究室では YAG:Ce の溶液法による粉末合成²⁾, 最近ではフラックス法による単結晶合成³⁾を行っており, 生成物の評価に X 線回折法は必須の分析手法である。

粉末 X 線回折法は結晶による X 線の回折現象を利用しており, 得られる回折図は結晶構造に関する様々な情報を含んでいる⁴⁾。これらの物理量をパラメーターとして用いて計算された回折図形との最小二乗フィッティングから精密化 (結晶の格子定数等を精確化) するための代表的な手法がリートベルト法⁵⁾である。リートベルト解析ソフトは市販の X 線回折装置には標準的に装備されているが, 共同利用施設を利用して測定を行う際にはマシンタイムが限られているので研究室に戻ってからパソコンで解析したいという必要が生じる。そこでパソコン用フリーソフトとして有名な RIETAN-FP⁶⁾ (開発者は現物質・材料研究機構泉富士夫氏) をパソコンにインストールしリートベルト解析の環境構築を行った。

2. 方法

研究室にあるパソコン (中古で購入, スペックは Table 1) に泉富士夫氏のホームページから必要なファイル一式 (Windows 64bit version) を zip ファイルでダウンロードし解凍する。

Table 1 The specifications of PC used

マシン名	B1808
メーカー, 機種	NEC Mate ML-C
CPU	i3
clock	3.1GHz
HDD	1TB
Memory	2GB
光学ドライブ	DVDrom
OS	windows10pro(64)

中身は以下の通りである。

C:\Users\Yharadab\Win_exercise\
 Dynomia: 最大エントロピー法を用いて結晶構造中の電子・核密度分布を計算するプログラム
 EDMA: 得られた電子密度のピーク位置に原子を割り当てるプログラム
 Fox: 実空間法により未知構造を解析するためのプログラム
 Gnuplot: グラフを作成するためのプログラム
 Superflip: 逆空間と実空間を行き来するデュアルスペース法（チャージフリップング）により未知構造を解析するためのプログラム
 VESTA: 結晶構造, 電子・核密度等の三次元データ, 及び結晶外形の可視化プログラム
 Windows versions: RIETAN プログラム本体
 winplotr package: 粉末回折データを解析するための Windows 用グラフィックツール
 Win_exercise.pdf: RIETAN の使用マニュアル

“Windows versions” フォルダ中のインストーラ “Install RIETAN VENUS.bat” を右クリックして「管理者として実行」を選びインストールする。その他に必要なソフトは, エディタ（秀丸エディタ⁷⁾ など）と PDF 閲覧プログラム（Sumatra PDF⁸⁾ など）（いずれも 64 ビット版）である。マニュアル “Win_exercise.pdf” に従って環境設定を行う。

3. 結果と考察

3. 1 YAG のシミュレーション

サンプルとして配布ファイルに含まれている FapatiteJ.ins ファイルをひな形として以下の 441 行目までを書き換えて YAG.ins とした。結晶相に関する必要なデータ（格子定数, 構造パラメータなど）は, 物質・材料研究機構の無機材料データベース（AtomWork）⁹⁾ から得た。YAG.ins を入力ファイルとして RIETAN シミュレーションを実行したところ, YAG.ins.BAK と YAG.lst の二つのファイルが生成された。

41	! タイトル	
42		
43	YAG, Y3A15O12:Ce	
44		
45	! ビームの種類 (NBEAM)	
46		
47	NBEAM = 0! 中性子回折.	
48	NBEAM = 1: 特性 X 線を用いる実験室 X 線回折.	
49	NBEAM = 2! 放射光 X 線回折.	
50		
51	! 解析法	
52		
53	NMODE = 0! リートベルト解析.	
54	NMODE = 1: シミュレーション.	
55	NMODE = 2! 構造因子を Fc (MEM) に完全に固定したパターン・フィッティング.	
56	NMODE = 3! NMODE = 2 と同じだが, 緩和反射に限り Fc を精密化.	

57	NMODE = 4! 通常の Le Bail 解析.	
58	NMODE = 5! 部分構造を用いる Le Bail 解析.	
59	NMODE = 6! 局所的プロファイル・フィッティング.	
143	case 1, 2	77 case 1
144	# 試料に含まれる化学種. どんな化学種が入力できるかは, データベース・ファイル asfdc	78 ! =1: 粉末X線回折
145	# を参照のこと, 行の最後に '/' を置く.	
146	'O2-' 'Y3+' 'Al3+' 'Ce3+' /	
164	# 仮想的化学種を以下に入力 {	
165	'M1' 'Y3+' 0.0 'Ce3+' 1.0 /	
166	# 'M2' 'Nd' 0.675 'Ce' 0.325 /	
167	} 仮想的化学種はこれでおしまい	Y _{3(1-x)} Al ₅ O ₁₂ :Ce _{3x} (x=1.0) の場合
180	! 結晶相に関するデータ	
181	! 相 #1	
182		
183	PHNAME1 = 'garnet': 相の名前 (英数字で 68 文字以内).	
184		
185	VNS1 = 'A-230': (Vol.No. of Int.Tables: A or I)-(Space group No)-(Setting No).	
186		
187	# RIETAN_VENUS フォルダ中の Spgr.daf に含まれる Hermann-Mauguin の記号.	
188	HKLM1 = 'I a -3 d': 回折指数 hkl と多重度 m を Hermann-Mauguin の記号から発生する.#1	
189	HKLM1 = 'P 63/m*': Hermann-Mauguin の記号に基づく結晶構造データを標準化する.#2	
420	! 格子定数と Q	
421		
422	# 格子定数 a, b, c, α , β , γ , 共通の等方性原子変位パラメーター Q.	
423	CELLQ 12.3723 12.3723 12.3723 90.0 90.0 90.0 0.0 1010000	格子定数 (a, b, c/Å) は 9) より
424		
425	! 構造パラメーター	
426		
427	# ラベル/化学種名, 占有率, 分率座標, 等方性原子変位パラメーター, ID: g, x, y, z, B.	
428	# 各サイトに一つのラベルを与える. 化学種は仮想的なものも含む ('' はつけない).	
429	# 異方性温度因子を計算する場合, B の代わりに β_{11} , β_{22} , β_{33} , β_{12} , β_{13} , β_{23} を入力	
430	# する. B の値の前にダミーの '+' をつけると, B に相当する β_{ij} の値を RIETAN が求めてく	
431	# れる. もちろん, この場合 6 個分の ID を入力する必要がある.	
432		
433	O/O2- 1.0 0.1002 0.1989 0.2818 0.744733 01101	
434	#O2/O- 1.0 0.591772 0.469808 0.25 0.743478 01101	
435	#O3/O- 1.0 0.339147 0.257266 6.98124E-2 0.835736 01111	
436	#Y/Y3+ 1.0 0.125 0 0.25 0.552323 01101	
437	Al1/Al3+ 1.0 0.375 0 0.25 0.648404 00011	
438	Al2/Al3+ 1.0 0 0 0 0.531459 01101	
439	M/M1 1.0 0.125 0 0.25 0.552323 01101	仮想化学種 M1 使用時
440		
441	} ラベル, 回折強度を計算するためのパラメーター, ID の入力はこれでおしまい.	
481	! ボクセル数	
482		
483	If NMODE <> 6 then	
484	# MEP 解析, フーリエ合成, MEM 解析を実行しない時は, NVOXA = NVOXB = NVOXC = 0	
485	# というダミーデータを入力するとよい.	
486	NVOXA = 132: a 軸に沿った分割数.	
487	NVOXB = 132: b 軸に沿った分割数.	
488	NVOXC = 100: c 軸に沿った分割数.	
489	end if	

YAG.lst の中身を見ると,

"NVOXA = 132 NVOXB = 132 NVOXC = 100

Check the above values of NVOXA, NVOXB, and NVOXC. If necessary, set them at zero temporarily." なるエラーメッセージが見つかったので, その指示に従い 486-488 行の修正を追加し, 再度 RIETAN シミュレーションを実行した. その結果, 新たに YAG.gpd, YAG.plt, および YAG.xyz の 3 つのファイルが生成された. 各ファイルの内容は以下の通りである.

YAG.ins: 結晶構造パラメーターなどの初期値入力ファイル
YAG.ins.BAK: YAG.ins ファイルのバックアップ
YAG.lst: 解析結果の出力ファイル
YAG.gpd: 2-theta and calculated intensity
YAG.plt: gnuplot での出力形式を指定する
YAG.xyz: 原子間距離・結合角の計算用出力など

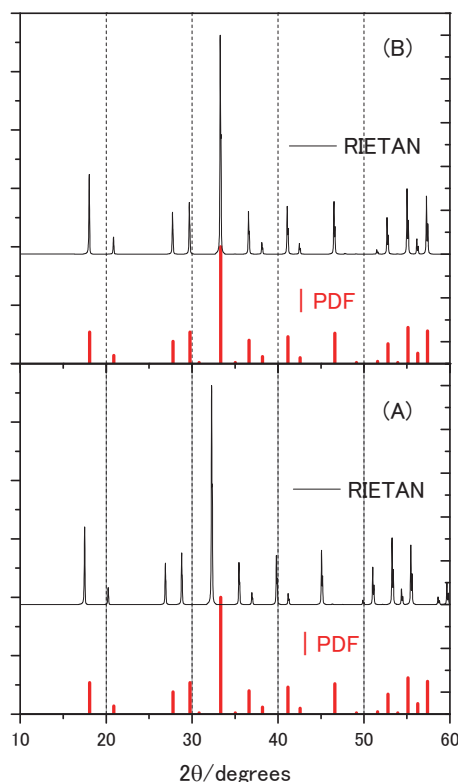
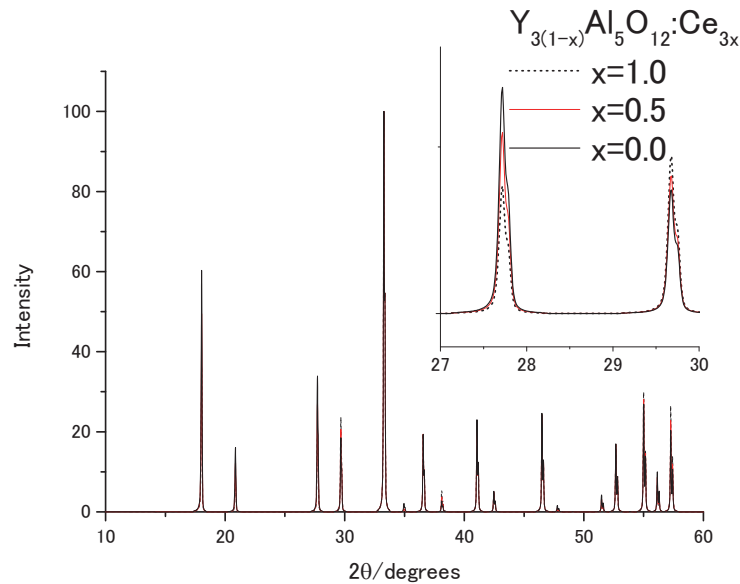


Figure 1 Rietveld simulations and PDF database of YAG

得られた YAG.gpd をグラフにしたのが Figure1(A) であり、X線回折図が計算されていることは確認できた。これを装置付属の PDF (Powder Diffraction File) データベース (YAG, 33-0040) と比較すると、パターンはよく似ているものの回折角 2θ が系統的にずれていることがわかる。これは用いた格子定数の値 ($a, b, c=12.3723\text{Å}$) がデータベースの値 ($a, b, c=12.0089\text{Å}$)¹⁰⁾ と異なることが原因と考えられたので、格子定数の値を後者に変更してシミュレーションを再実行した結果が Figure1(B) である。予想通りデータベースと一致するシミュレーション結果が得られた。

3. 2 YAG:Ce のシミュレーション

続いて YAG:Ce についてもシミュレーションを行った。取りあえず Y の一部が Ce と置換するのみで、結晶構造は一切変化しないという仮定の下で、 $\text{Y}_{3(1-x)}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{3x}$ ($x=0, 0.5, 1.0$) の 3 種類について計算し、結果を比較した。併せて仮想化学種 $\text{M1}=\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x$ (Y の一部 (100 x %) を Ce に置換した仮想化学種) を用いる方法についてもシミュレーションを行った。 $\text{Y}_{3(1-x)}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{3x}$ ($x=0, 0.5, 1.0$) の計算結果を Figure2 に示す。回折パターンは同じだが、Ce 置換に伴ってピーク強度に変化が見られた。この変化が具体的に Y と Ce のどの物性による違いなのかという物理的説明は必要だが、 x の値の変化に伴って計算結果が変化していることから、プログラム自体は正常に動作していることが分かった。仮想化学種 $\text{M1}=\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x$ を使った計算結果は、Figure2 の結果とほぼ一致したことから、仮想化学種を利用して同様のシミュレーションができることが確認できた。

Figure 2 Rietveld simulations of $Y_{3(1-x)}Al_5O_{12}:Ce_{3x}$ ($x=0, 0.5, 1.0$)

4. まとめ

リートベルト解析ソフト (RIETAN-FP) をパソコンにインストールし, YAG:Ce のシミュレーションができるところまで計算環境の構築ができた。今後は他の付属ソフトの試用と, YAG:Ce の X 線回折データのリートベルト解析を実施したい。

5. 文献

- 1) 田口常正: “白色 LED 照明技術のすべて”, 初版第 2 刷, (2010), (工業調査会).
一ノ瀬昇, 中西洋一郎: “次世代照明のための白色 LED 材料”, 初版, (2010), (日刊工業新聞社).
- 2) M. Harada and M. Goto, “Synthesis of Y-Al-O compounds by a polymer complex method”, *Journal of alloys and compounds*, **408-412**, 1193-1195 (2006).
- 3) 原田雅章, 上野禎一, “フラックス法による YAG:Ce の合成”, *X 線分析の進歩* 第 49 集, 157-161 (2018).
- 4) 原田仁平: “材料分析における粉末 X 線回折法”, (2015), (丸善プラネット).
- 5) H.M.Rietveld, “A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures”, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65 (1969).
- 6) F. Izumi and K. Momma, “Three-dimensional visualization in powder diffraction”, *Solid State Phenom.*, **130**, 15-20 (2007).
- 7) <https://hide.maruo.co.jp/index.html>
- 8) <https://www.sumatrapdfreader.org/free-pdf-reader.html>
- 9) <http://crystdb.nims.go.jp/>
- 10) Lee S.H., Chae K.P., Hong S.W., Lee Y.B., *Solid State Commun.*, **83**, 97-100 (1992).

