

YAG : Ce のリートベルト解析 (2) 測定と解析

Rietveld Analysis of YAG : Ce (2) Measurement and Analysis

原 田 雅 章

Masaaki HARADA

理科教育ユニット

(令和元年9月30日受付, 令和元年12月12日受理)

抄録

自作の YAG:Ce 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。前回はその概要についてまとめるとともに, YAG:Ce のシミュレーション結果までを報告した。今回は, 解析に必要な X 線回折測定データを取得するとともに, そのデータを用いてリートベルト解析を実行するところまでの手順をまとめた。

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. In the previous report, its installation and setting procedures were summarized, and RIETAN simulations of YAG:Ce were demonstrated. This paper presented the acquisition of powder diffraction data and their Rietveld analysis.

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, パラメーターを用いて計算された図形との最小二乗フィッティングから精密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。

前報⁷⁾ では, その環境構築の概要についてまとめるとともに, 構築した環境下で YAG:Ce のシミュレーション結果までを報告した。今回は, リートベルト解析に必要な X 線回折測定データを取得するとともに, そのデータを用いてリートベルト解析を実行したので, その概要についてまとめた。

2. 方法

試料は、YAG（株式会社高純度化学研究所，>99.95%，粉末，¥27,400+税/25 g（2019.8）⁸⁾，および YAG:Ce（三菱化学株式会社（現三菱ケミカル株式会社），LED 用黄色蛍光体 BY-102K，¥600+ 税 /g（2016.12）⁹⁾）を購入して使用した。

粉末 X 線回折測定は，株式会社島津製作所製 XRD-7000L（福岡工業大学総合研究機構）を使用し，

X 線：Cu 管球 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)，管電圧 40 kV，管電流 30 mA

スリット：発散 1.00° ，散乱 1.00° ，受光 0.30 mm

走査： θ - 2θ 連続スキャン，範囲 $10^\circ \sim 100^\circ$ ，ステップ 0.02° ，速度 $2^\circ/\text{分}$ ，計測時間 0.60 秒 / 点の条件でおこなった。

リートベルト解析は前報で構築した実行環境（Table 1）でおこなった。

Table 1 The specifications of Rietveld analysis environment

Main Program	Rietan-FP v2.86 ¹⁰⁾
Editor	Hidemaru v8.8.3, 64bit, Float-Macro ¹¹⁾
3D visualization	VESTA v3.4.3, 64bit ¹⁰⁾
Graph plot	Gnuplot v5.0 ¹²⁾
PDF	Sumatra PDF v3.1.2 ¹³⁾
OS	windows10pro(64)

3. 結果と考察

3. 1 YAG, YAG:Ce の X 線回折測定

YAG, YAG:Ce の X 線回折図形を Figure 1 に示す。わずかに不純物のピーク (*) が見られるが，いずれもほぼ単相であることが確認できる。また，YAG:Ce のピーク位置がわずかに YAG より低角側にシフトしていることがわかった。X 線回折図形のピーク位置は，Bragg の式

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

により結晶面間隔 d と関係づけられている。この結晶面間隔 d は，立方晶（格子定数 a ）の結晶では，ミラー指数 (hkl) の格子面に対して

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2)$$

から求められる¹⁴⁾。 $2\theta = 33^\circ \sim 34^\circ$ にみられる最大ピーク $(hkl) = (420)$ に注目すると，

$$2\theta(\text{YAG}) = 33.48^\circ,$$

$$2\theta(\text{YAG:Ce}) = 33.38^\circ$$

なので，

(1) 式より，

$$d(\text{YAG}) = 2.673 \text{ \AA}, \quad d(\text{YAG:Ce}) = 2.681 \text{ \AA},$$

(2) 式より，

$$a(\text{YAG}) = 11.96 \text{ \AA}, \quad a(\text{YAG:Ce}) = 11.99 \text{ \AA},$$

なので，

$$\Delta a = a(\text{YAG:Ce}) - a(\text{YAG}) = +0.03 \text{ \AA}$$

となり，YAG:Ce の格子定数が若干増大していることがわかる。

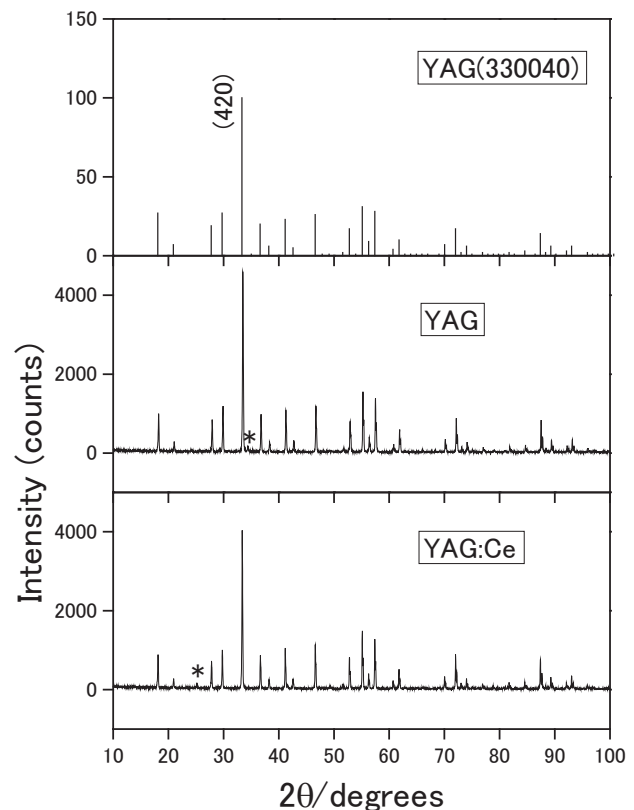


Figure 1 The XRD patterns of YAG and YAG:Ce

3. 2 hoge.ins ファイルの準備

サンプルとして配布ファイルに含まれている Fapatite.ins ファイルをひな形として、以下のとおり修正を加えて YAG.ins とした (Table 2 には主な変更点のみ記載した)。YAG の結晶相に関する必要なデータ (格子定数, 構造パラメーターなど) は, 物質・材料研究機構の無機材料データベース (AtomWork)¹⁵⁾ から得た。

Table 2 The main parts of YAG.ins revised from Fapatite.ins

40	! Titles	
41		
42	YAG, Y3Al5O12	
50	! Analytical method	
51		
52	NMODE = 0: Rietveld analysis of powder diffraction data.	
53	NMODE = 1! Calculation of powder diffraction intensities (plus simulation).	
147	case 1, 2	
148	# Real chemical species plus '/'.	
149	# Refer to the data base file asfdc for chemical species to be input here.	
150	'Y3+' 'Al3+' 'O2-' 'Ce3+' /	
187	PHNAME1 = 'YAG': Phase name (CHARACTER*68).	
188		
189	VNS1 = 'A-230-1': (Vol.No. of Int.Tables: A or I)-(Space group No)-(Setting No).	
190		16)
191	# A Hermann-Mauguin symbol included in Spgr.daf under folder RIETAN_VENUS.	
192	HKLMI = 'I a -3 d': hkl and multiplicities are generated from the Hermann-Mauguin symbol.#1	
193	HKLMI = 'I a -3 d*': Crystal-structure data based on the Hermann-Mauguin symbol are standardized.#2	
433	! Lattice parameters & Q	
434		
435	# Lattice parameters, a, b, c, alpha, beta, & gamma.	17)
436	# Overall isotropic atomic displacement parameter, Q.	
437	CELLQ 12.002 12.002 12.002 90.0 90.0 90.0 0.0 1110000	
450	O1/O2- 1.0 0.1002 0.1989 0.2818 0.744733 01111	
451	#O2/O- 1.0 0.591772 0.469808 0.25 0.743478 01101	
452	#O3/O- 1.0 0.339147 0.257266 6.98124E-2 0.835736 01111	
453	Y1/Y3+ 1.0 0.125 0 0.25 0.552323 00001	17)
454	Al1/Al3+ 1.0 0.375 0 0.25 0.648404 00001	
455	Al2/Al3+ 1.0 0 0 0 0.531459 00001	
456	#F/F- 1.0 0.0 0.0 0.25 1.42612 00001	
457	} End of lines for label/species, A(I), and ID(I)	
503	# Unless MEP analysis, Fourier synthesis, or MEM analysis is carried out,	
504	# set NVOXA, NVOXB, and NVOXC at 0; then, these three are regarded as dummy data.	
505	NVOXA = 0: Number of voxels along the a axis.	7)
506	NVOXB = 0: Number of voxels along the b axis.	
507	NVOXC = 0: Number of voxels along the c axis.	
824	NUPDT = 0! Variable parameters (ID = 1, 2) in the input file remain unchanged.	
825	NUPDT = 1: Variable parameters (ID = 1, 2) are updated in the packing mode.	

また、YAG.ins の中で最適化されるパラメーター (ID(I)=1) は、Table 3 のとおりである。

Table 3 The list of the parameters optimized in YAG.ins

315	SHIFTN 7.11466E-2 2.42176E-2 3.77026E-3 0.0 1000 *SHIFTN 7.11466E-2 2.42176E-2 3.77026E-3 0.0 1000 ** SHIFTN 7.11466E-2 2.42176E-2 3.77026E-3 0.0 1000	# Peak-shift parameters.
327 328	BKGD 114.731 -1.26701E2 139.203 -1.01934E2 68.1125 -3.94252E1 23.2694 -7.40064 -2.04399 3.59303 0.0 0.0 11111111100 *BKGD 37.7558 -1.57456E1 5.59208 -3.87352 2.23597 -4.56253 -2.18559E-1 -4.22123 1.96811 4.49604 0.0 0.0 11111111100 ** BKGD 32.4459 -1.45173E1 8.45521 -7.01271 4.24352 -4.6293 0.433792 -3.60975 3.01585 2.14443 0.0 0.0 11111111100	
343 344 345	! Scale factor SCALE 3.55651E-5 1 *SCALE 2.907E-8 1 ** SCALE 2.22821E-7 1	尺度因子
381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392	else if NPRFN = 1 or NPRFN = 2 then # Non-relaxed reflections: split pseudo-Voigt function # Relaxed reflections: Modified split pseudo-Voigt function. # FWHM parameters, U, V, and W, plus a dummy. FWHM12 5.77812E-3 -1.63943E-3 5.65595E-3 0.0 1110 *FWHM12 6.85604E-3 -8.616E-4 6.00559E-3 0.0 1110 **FWHM12 2.93818E-3 -8.53362E-3 6.51975E-3 0.0 1110 # Asymmetry parameters, a0, a1, and a2 plus a dummy. ASYM12 1.04564 0.14424 -4.14686E-2 0.0 1110 *ASYM12 0.93988 0.192765 -3.39277E-2 0.0 1110 **ASYM12 0.38527 -6.59917E-2 7.37562E-3 0.0 1110 # Decay parameters, eta_L0, eta_L1, eta_H0, and eta_H1. ETA12 0.6106 0.13955 0.502513 0.177147 1111 *ETA12 0.386169 -3.83843E-2 1.9129 0.237197 1111 **ETA12 1.29404 0.548202 2.90735 -2.44874E-1 1111	! Profile parameters
431	PREF 1.0 0.998462 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 010000 *PREF 1.0 0.998462 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 010000 **PREF 1.0 0.998462 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 010000	! Preferred orientation
437	CELLQ 12.002 12.002 12.002 90.0 90.0 90.0 0.0 1110000 *CELLQ 11.9929 11.9929 11.9929 90.0 90.0 90.0 0.0 1110000 **CELLQ 11.9897 11.9897 11.9897 90.0 90.0 90.0 0.0 1110000	! Lattice parameters & Q
450 451 452	01/02- 1.0 0.1002 0.1989 0.2818 0.744733 01111 *01/02- 1.0 0.1002 0.1989 0.2818 0.744733 01111 **01/02- 1.0 0.1002 0.1989 0.2818 0.744733 01111 #02/0- 1.0 0.591772 0.469808 0.25 0.743478 01101 #03/0- 1.0 0.339147 0.257266 6.98124E-2 0.835736 01111	! Structure parameters

453	Y1/Y3+ 1.0 0.125 0 0.25 0.552323 00001 *Y1/Y3+ 1.0 0.125 0.0 0.25 0.552323 00001 **Y1/Y3+ 1.0 0.125 0.0 0.25 0.552323 00001	
454	A11/A13+ 1.0 0.375 0 0.25 0.648404 00001 *A11/A13+ 1.0 0.375 0.0 0.25 0.648404 00001 **A11/A13+ 1.0 0.375 0.0 0.25 0.648404 00001	
455	A12/A13+ 1.0 0 0 0 0.531459 00001 *A12/A13+ 1.0 0.0 0.0 0.0 0.531459 00001 **A12/A13+ 1.0 0.0 0.0 0.0 0.531459 00001	
456	#F/F- 1.0 0.0 0.0 0.25 1.42612 00001	
457	} End of lines for label/species, A(I), and ID(I)	
822	! Update of hoge.ins	
823		
824	NUPDT = 0! Variable parameters (ID = 1, 2) in the input file remain unchanged.	
825	NUPDT = 1: Variable parameters (ID = 1, 2) are updated in the packing mode.	

3. 3 リートベルト解析の実行

測定データ YAG.int を使用し、YAG.ins を入力ファイルとしてリートベルト解析を実行すると、

“The coefficient matrix is not positive definite.”

なるエラーメッセージを表示して実行は失敗した。これは「int ファイルの上部に GENERAL, ステップ数が入力されていない」ことが原因である¹⁸⁾ ことが分かったので、YAG.int ファイルの先頭部分を

GENERAL	
4501	
10.0000	84
10.0200	74
}	}

に修正し、再び実行した。今回は実行が完了し、YAG.ins の他に 6 個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。

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

得られた YAG.gpd をグラフにしたのが Figure 2(A) であり、一致度を表す指標である S 値¹⁹⁾ は、

Rwp = 65.203 Rp = 55.627 RR = 90.496 Re = 11.086 S = 5.8816

である。更新後のパラメーター値は Table 3 中に*で示してある。

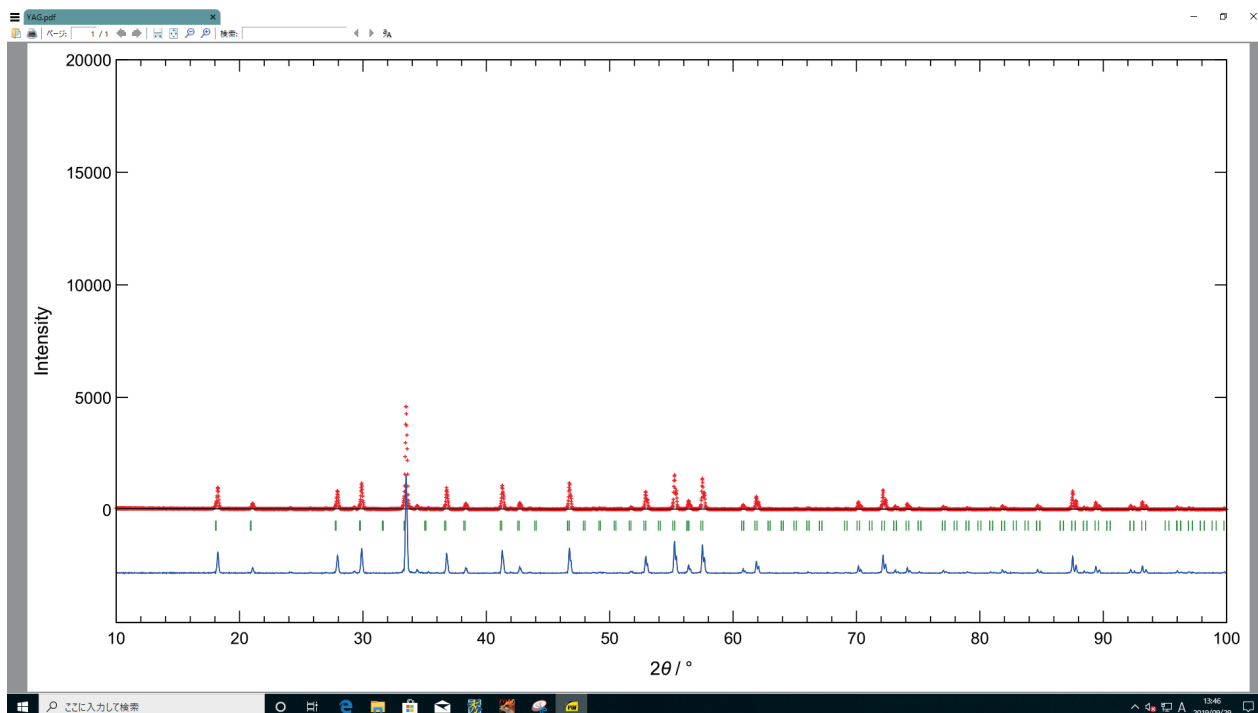


Figure 2(A) Rietveld analysis results of YAG after 1 cycle

精密化の条件はそのまま精密化を繰り返すと、S値は、

① 5.8816 → ② 4.5074 → ③ 3.6172 → ④ 3.3919 → ⑤ 3.3578

と徐々に改善された。精密化5回後の結果を図示したのが Figure 2(B) である。この時点でのパラメーター値は Table 3 中に ** で示した値である。

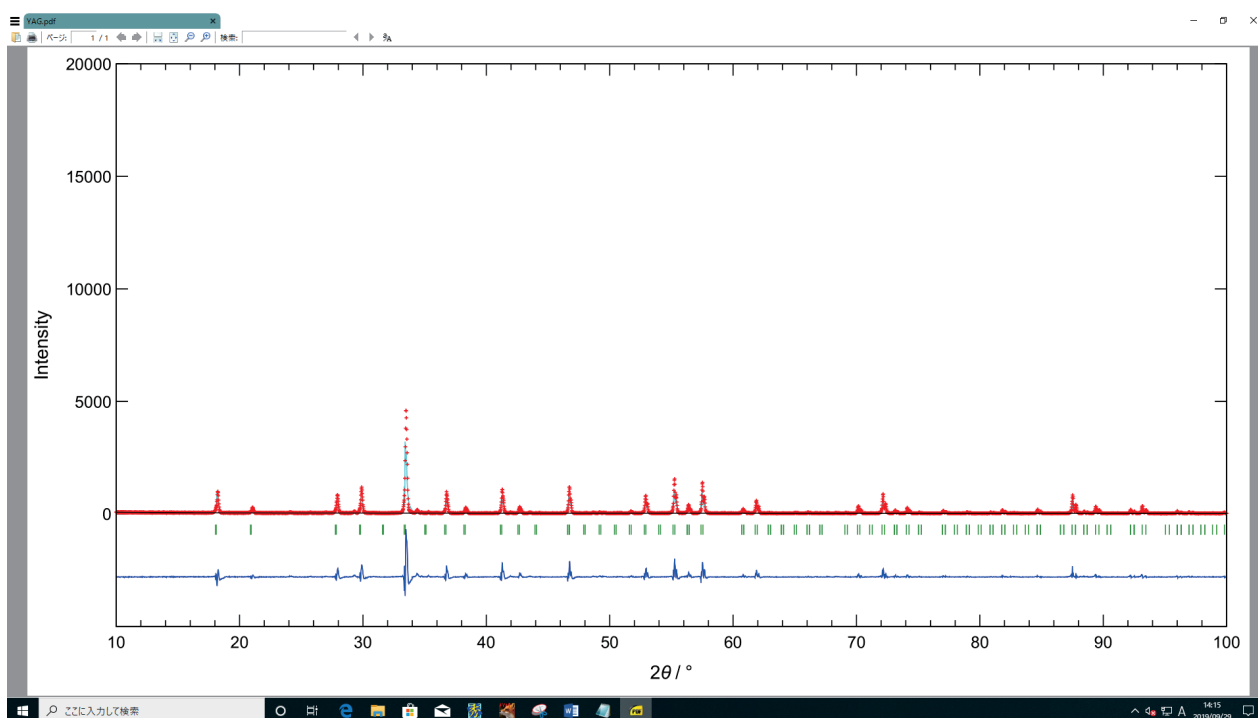


Figure 2(B) Rietveld analysis results of YAG after 5 cycles

4. まとめ

以上より、構築した環境下で、実際に測定したデータを用いてリートベルト解析を実行できるところまで確認することができた。一般にS値は1.3が一つの目安となっているので¹⁹⁾、さらにS値を下げるために精密化の手順を工夫するとともに、解析に使用する測定データも要求される仕様²⁰⁾を満たすよう必要なら再測定するなどの検討を行う予定である。

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) 中井泉，泉富士夫：“粉末X線解析の実際－リートベルト法入門”，日本分析化学会X線分析研究懇談会編，初版第6刷，(2005)，(朝倉書店)。
- 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) 原田雅章：“YAG:Ceのリートベルト解析(1) シミュレーション”，福岡教育大学紀要第68号(第3分冊), 27-31, (2019)。
- 8) KOJUNDO オンラインストア：<https://www.kojundo.net/>
- 9) 三菱ケミカル株式会社：<https://www.m-chemical.co.jp/index.html>
- 10) 泉富士夫の粉末回折情報館：<http://fujioizumi.verse.jp/>
- 11) 秀まるおのホームページ：<https://hide.maruo.co.jp/index.html>
- 12) gnuplot homepage：<http://www.gnuplot.info/>
- 13) Sumatra PDF：<https://www.sumatrapdfreader.org/free-pdf-reader.html>
- 14) 菊田惺志：“X線回折・散乱技術 上”，初版，(1992)，(東京大学出版会)。
- 15) 無機材料データベース (AtomWork)：<http://crystdb.nims.go.jp/>
- 16) “International Tables for Crystallography”，Vol. A, ed. by T.Hahn, D.Reidel Publishing Co., Dordrecht (1983), Kluwer, Dordrecht, (1992)。
- 17) M.Marezio, J.P.Remeika, P.D.Dernier：*Acta Crystallogr.*, B24, 1670-1674, (1968)。
- 18) 覚書 ～役立つことからただのメモまで～：
<https://blog.goo.ne.jp/jonajonanep/e/fa4f4488992ccacffa914f6e64e2e6ef>
- 19) R.J.Hill：“The Rietveld Analysis”，ed. by R.A.Young, Oxford Univ. Press, Oxford, (1993), Chap.5.
- 20) R.A.Young：“The Rietveld Analysis”，ed. by R.A.Young, Oxford Univ. Press, Oxford, (1993), Chap.1.

