

粉末X線回折法 基礎講座

第7回 格子定数

長尾 圭悟*

粉末基礎講座第7回では「格子定数」について述べる。格子定数はX線回折法における種々の解析で用いられる基本パラメータである。格子定数の算出法としては、1. 観測された回折ピーク1本のミラー指数とBraggの式を用いてピーク位置から換算した d 値を用いて求める簡易的な方法、2. 複数の回折ピークを取得して個々の回折ピークの位置とミラー指数から最小二乗法で求める方法、3. 広範囲の回折パターンを取得してWPPF法(Whole Powder Pattern Fitting)で求める方法の3つがある。解析法2.3.では角度標準物質を用いた角度補正が可能で、外部標準法と内部標準法があり、それぞれで長所・短所がある。WPPF法では角度標準物質を用いないピークシフトモデル関数による角度補正も可能である。温調アタッチメントを用いれば、試料の温度を変化させ、その場で回折パターンを取得する*in-situ*測定も可能である。固体酸化物型燃料電池であるLSMO(Lanthanum Strontium Manganese oxide)の高温測定では、格子定数の膨張の挙動が a 軸と c 軸で異なっていることが明らかになった。

1. はじめに

格子定数は、結晶構造の基本パラメータであり、物性変化の原因を知るためなどに測定される。温度や圧力など周囲の環境が変わった時に格子定数は敏感に変化するため、よく評価されるパラメータである。リチウムイオン電池の繰り返し使用時の劣化の原因として、正極材であるLMO(LiMn_2O_4)やNMC(LiNiCoMnO_2)の格子定数変化と電池容量には関連があることが知られている⁽¹⁾。

格子定数算出のための回折パターン測定は、1次元測定⁽²⁾が主流になった現在ではWPPF(Whole Powder Pattern Fitting)法で行われることが多く、シンチレーションカウンタによる0次元測定⁽²⁾の時と比較すると、測定条件や解析条件で考慮するパラメータも変わってきている。

本稿では、以前から行われてきている格子定数の算出方法から現在、主流の解析法であるWPPF法について、概要や長所・短所、使用するプロファイル関数、パラメータについて、また、注意する点を解説し、最後に格子定数の解析例を紹介する。

2. 格子定数について

格子定数とは、図1に示すように、結晶の繰り返しの最小単位である単位格子の各軸の長さ a, b, c と、軸間の角度 α, β, γ の6つのパラメータを指す。ここで、 α

は b 軸と c 軸のなす角度、 β は a 軸と c 軸のなす角度、 γ は a 軸と b 軸のなす角度であることに注意されたい。図2に示すように、各軸の長さや角度の規則性によって、それぞれの結晶系に帰属される。対称性が最も高い立方晶の変数は1つである。三斜晶は対称性が最も低く、長さや角度が全て異なるため変数は6つになる。金属の単元素物質は立方晶もしくは六方晶であることが多く、有機物は単斜晶もしくは三斜晶であることが多い。

Braggの式 $\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ を θ で微分、整理すると

$$\Delta d / \Delta \theta = -d \cdot \cot \theta \quad (1)$$

となる。この(1)式から、僅かな θ の変化で d 値(格子定数)の変化 Δd を大きくするには θ を 90° に近付ければよいことが分かる。従って、 d 値を高精度に求めるためには高角度の回折ピーク(2θ)を解析したほうがよい。

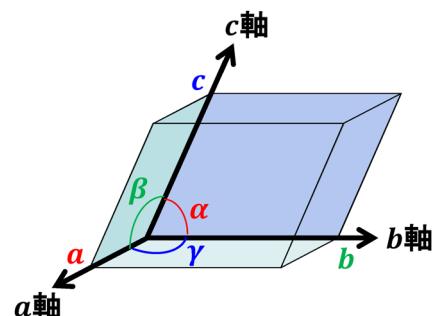


図1. 格子定数のパラメータ。

*株式会社リガク プロダクト本部 アプリケーションラボ

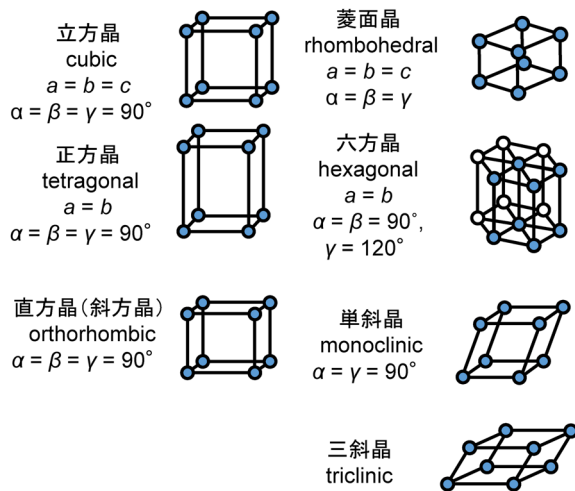


図2. 結晶系による格子定数パラメータの規則性.

3. 格子定数の簡易的な算出法

得られた回折パターンに対し定性分析を行い、各回折ピークの面指数(hkl)を帰属できれば、求めた d 値から簡易的に格子定数を算出できる。図3にLiNiO₂粉末(豊島製作所製)の(003)面と(110)面の回折ピークを示す。LiNiO₂の結晶系は六方晶であり、単位格子の a 軸と b 軸が同じ長さであり、 c 軸は a 軸と長さが異なる。(003)面は c 軸にのみ関係した格子面であり、得られた d_{003} 値を3倍すれば(001)面の d_{001} 値を求めることができる。したがって、手計算にはなるが格子定数 c が簡単な計算で求まる。(110)面の d_{110} 値は図4中の d_{110} の長さになり、値を2倍すれば格子定数 a を求めることができる。ただ、(110)面のピークは(018)面のピークとかなり近接しており、このようなプロファイルでピーク位置を正確に算出する手法としてプロファイルフィッティングが有効である。

プロファイルフィッティングとは、図3のように計算プロファイルを実測プロファイルに対し、計算プロファイルと実測プロファイルの差分残差が少なくなるように最小二乗法でフィッティングし、ピーク位置や強度を求める方法である。併せて、ピークの半値幅や積分強度(ピーク面積に相当する)なども算出される。計算プロファイルはバックグラウンドの補正線上に作成されるため、バックグラウンド除去を行う必要は無く、計算プロファイルはどのピークでも $K\alpha_1$ 線と $K\alpha_2$ 線の強度比が必ず2:1の比率で作成されるため、 $K\alpha_2$ 除去を行う必要もない。

図3下部の残差は、各 2θ における実測強度から計算強度を差し引いた強度である。残差は十分に小さく、フィッティングが良好であることを示している。しかし、この方法で算出された格子定数は、後述するWPPF法で求められた格子定数と比較すると小数点以下2桁目までは同じであるものの、大きく算出される。これは集中法光学系の場合、アンブレラ効果や試料が

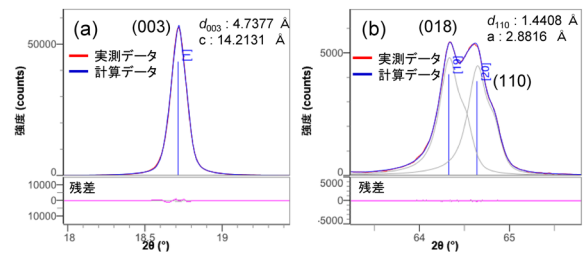


図3. LiNiO₂粉末の回折ピークとプロファイルフィッティングによる格子定数の簡易的算出。
(a): (003) 面 (b): (110) 面

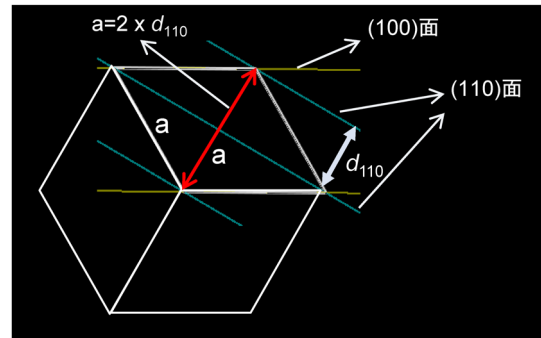


図4. 六方柱を上方から見た場合の模式図.

平面であることによる水平発散効果、吸収効果による系統誤差⁽³⁾により、ピークプロファイルが非対称になり、サーチされる 2θ 位置が低角度側にシフトすることが原因である。Braggの条件から、 2θ 位置が低角にシフトすると算出される d 値は大きくなるからである。

4. 個々の回折ピークの位置を用いる方法

この手法は、まず回折プロファイル中の各ピークの位置(2θ)をピークサーチによって求める。解析には各ピークの指数が必要で、通常は定性分析で帰属されたカードに記載されている指数(hkl)を用いる。ピークサーチの手法としては前項と同様にプロファイルフィッティングがよく用いられる。 2θ 値から計算された d 値と指数から最小二乗法を用いて格子定数が精密化される。解析に使用するピークの数を決めるべき格子定数のパラメータ数の数倍あることが望ましい。

この個々の回折ピークの位置を用いる方法は、シンチレーションカウンタなど0次元測定しかなかった時代によく用いられていた。0次元測定では高分解能で且つ最強線が10000カウントに達する広範囲の回折プロファイルを取得するには、たとえば10時間以上等、かなりの時間が掛かるため、バックグラウンド部をなるべく測定せずにピークが観測される 2θ 範囲のみを取得することで測定時間を短縮していた。

この手法では前項の簡易的な算出法ではなかった角度標準物質による角度補正が可能である。前項で述べた系統誤差による低角度側へのピークのシフトを、格

子定数が保証された角度標準物質を被検試料と同じスリット条件で実測することにより、角度補正を行う。角度標準物質の格子定数の保証値を真値として、回折角 2θ を計算したときの値を $2\theta_{hkl}^{calc}$ とする。一方、プロファイルフィッティングで得られた実測の回折線位置を $2\theta_{hkl}^{obs}$ とする。測定に含まれる系統誤差を $\Delta 2\theta_{hkl}$ とすれば、 $\Delta 2\theta_{hkl}$ は次式で定義される。

$$\Delta 2\theta_{hkl} = 2\theta_{hkl}^{obs} - 2\theta_{hkl}^{calc}$$

角度標準物質の測定 2θ 範囲は、被検試料の測定範囲と同じか広めに設定する。角度標準物質を被検試料とは別の試料板に充填し、測定・解析する方法を外部標準法と呼び、角度標準物質を被検試料に混合し、測定・解析する手法を内部標準法と呼ぶ。図 5 に、NIST 674a CeO_2 の角度補正曲線を示す。SmartLabStudio II では定性分析で CeO_2 として帰属された全てのピークがグラフのプロットに使用される。回折線の相対強度が低い、もしくは内標準法の場合は被検試料のピークと被って回帰曲線から外れているプロットがある場合は計算に使用せず、除外しておく。作成された回帰曲線から各 2θ 位置における $\Delta 2\theta$ が計算され、そのずれが被検試料のプロファイルに適用される。

外部標準法と内部標準法の長所・短所を表 1 にまとめた。外部標準法は、例えば角度標準物質を NIST Si640# とし、被検試料が Fe や Co、重元素を高濃度に関与し、X 線の吸収が大きい試料の場合、試料表面から

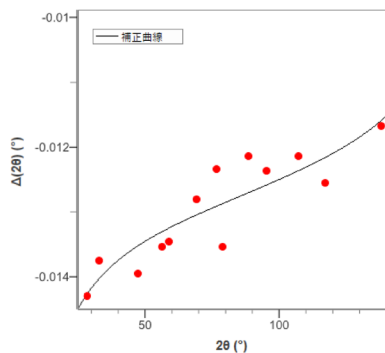


図 5. CeO_2 NIST 674a の角度補正曲線。

表 1. 外部標準法と内部標準法の長所・短所。

	外部標準法	内部標準法
長所	・充填した標準試料を次回以降の測定でも使い続けられる ・被検試料との混合が必要なく回折ピークの干渉が無い	・角度標準物質が被検試料に混合されるため、両者での吸収係数の差がキャンセルされ、試料高さに偏心があっても補正できる
短所	・標準試料と被検試料間で試料高さや吸収係数に差があると角度補正に誤差が生じる	・混合操作が必要になる ・高価な角度標準物質が消費されるため、コストが掛かる

の侵入深さが両者で大きく異なる。このような場合、吸収誤差の違いにより角度補正に誤差が生じる可能性がある。外部標準法で行う必要がある場合には、角度標準物質と被検試料で吸収係数が近くなるような角度標準物質を選定する。また、外部標準法の場合は、角度補正物質の試料板と被検試料の試料板について各々で試料位置調整(半割調整)を行うと、より正確なピーク位置を取得できる。

5. WPPF 法による格子定数算出

WPPF は Whole Powder Pattern Fitting の略である。比較的広範囲な回折パターンを取得し、結晶構造情報もしくはカードの d -I パターンを基にして計算プロファイルを作成する。プロファイル関数としては疑 Voigt 関数や FP (Fundamental Parameter) 法が用いられる。実測プロファイルに対し、計算プロファイルが一致するように最小二乗法を用いてパラメータを精密化する。

半導体素子の 1 次元検出器が登場し、高強度・高分解能の高品質なデータを 0 次元検出器の場合と比較して 1/10 程度の時間で測定できるようになった。これにより、ピークが観測された箇所のみを測定するのではなく、低角から高角までを連続して測定しても短時間でデータ取得可能である。現在の X 線回折装置では 1 次元スキャンが標準になっているため、格子定数の算出については、現在、WPPF 法が最もよく使われている。

図 6 にチタン酸バリウム粉末 (ChemPur 製) の回折プロファイルと定性結果を示す。チタン酸バリウムは室温では c 軸が a 軸よりも僅かに長い正方晶が主相である。111 反射以外は 2 本もしくは 3 本の回折線がかなり近接している。プロファイルフィッティングのピーク形状に関するパラメータとしては、疑 Voigt 関数の場合、半値幅のほか非対称因子 a_0, a_1 、ピークの裾の形状に関する η_L, η_H (L はピークの低角度側、 H はピークの高角度側を意味する) がある⁽³⁾。図 6 のよう

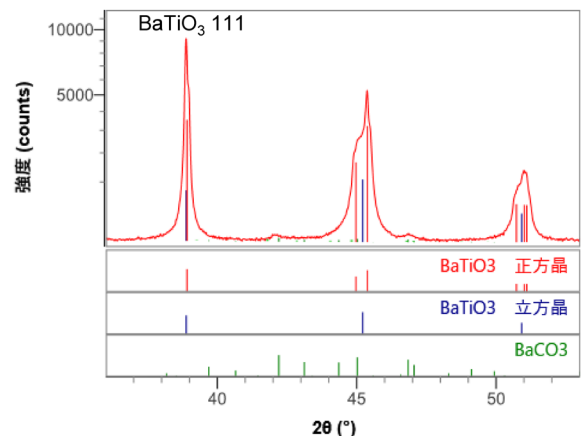


図 6. チタン酸バリウムの回折プロファイルと定性分析結果。

な回折ピークが近接したプロファイルに対して4章のプロファイルフィッティングが行われると、個々のピークで非対称因子や η の因子が独立して精密化されるため、計算プロファイルの形状は各指数で大きく異なる可能性がある。従って、算出されたピーク位置(2θ)も誤差を含んだ値となる。一方、WPPF法でのプロファイル形状に関係するパラメータは結晶相毎で決められているため、同じ結晶相での各指数のピークは同じ形状となる。したがってWPPF法のほうがチタン酸バリウムのようなピーク同士がかなり近接した回折パターンでの格子定数算出には適していると言える。

WPPF法の場合も角度補正は可能で、ピークシフトモデル関数を用いた角度補正と、角度標準物質を用いた補正の2種類がある。

5.1 ピークシフトモデル関数を用いた角度補正

ピークシフトモデル関数 $T(2\theta_i)$ は下記の式で表せられる。

$$T(2\theta_i) = P_0 + P_1/\tan 2\theta_i + P_2 \cos \theta_i$$

P_0, P_1, P_2 はそれぞれゼロ点誤差、軸発散、偏心の効果を補正するためのパラメータである。角度標準物質を使用しないため、標準物質の混合や別途の測定が必要なく、簡便に行うことができる。

チタン酸バリウムの格子定数評価はa軸とc軸の絶対値よりもc/aの比が誘電特性に深く関係する。従って、格子定数の比を評価するのであれば、角度補正は簡便に行えるピークシフトモデル関数で行うことが多い。チタン酸バリウム粉末(和光純薬製)を5回繰り返し測定し、ピークシフトモデル関数で算出した格子定数とc/aの比を表2に示す。c/a比の標準偏差(1σ)は0.00001であり、値を高精度に決定することが可能である。

表2. チタン酸バリウム粉末の格子定数値とc/aの標準偏差。

測定回数	a (Å)	c (Å)	c/a
n1	3.99526	4.03506	1.00996
n2	3.99532	4.03500	1.00993
n3	3.99531	4.03503	1.00994
n4	3.99527	4.03496	1.00993
n5	3.99528	4.03505	1.00995
c/aの標準偏差(1σ)			0.00001

5.2 角度標準物質を用いたWPPF法

4章で述べたように、NIST Si640#やNIST CeO₂ 674#のような格子定数が保証された角度標準物質を被検試料と同じ角度範囲かより広い範囲を測定する。この時、系統誤差を補正する観点から被検試料と同じスリット条件で測定する。サンプリング間隔や走査速度は、角度標準物質と被検試料で異なっても問題な

い。4章と異なり、WPPF法の場合は角度標準物質の格子定数を真値として格子定数は保証値の値に固定して計算プロファイルを作成する。この時、5.1節で述べた p_0, p_1, p_2 の3つのパラメータを精密化して、実測プロファイルに一致させる。そして、被検試料のXRDプロファイルをWPPFでフィッティングする際は、決定された p_0, p_1, p_2 の値を固定して適用し、被検試料の格子定数を精密化する。図7に5.1節と本項で説明したピークシフトモデル関数の固定と精密化について示す。

(a)		(b)	
パラメーター名	値	パラメーター名	値
パラメーター0	-0.01555(18)	パラメーター0	-0.0192(10)
パラメーター1	0.000000 [固定]	パラメーター1	-0.00268(11)
パラメーター2	0.000000 [固定]	パラメーター2	0.0093(12)

図7. ピークシフトモデル関数。

(a) p_0 のみを精密化。(b) 角度標準物質のプロファイルに対し p_0, p_1, p_2 を精密化

5.3 疑Voigt関数とFP(Fundamental Parameter)法の使い分け

WPPF法で評価する場合、使用するプロファイル関数は疑Voigt関数もしくはFP法を使用することが多い。品質管理では、評価する項目が格子定数だけではなく、結晶子サイズや各結晶相の定量値も併せて評価する場合も多い。FP法では系統誤差の要因そのものが計算プロファイルに畳み込まれているため、精密化される回折線位置は真の回折角に近いものになる。疑Voigt関数で結晶子サイズと格子歪を算出することも可能であるが、幅標準物質の測定が必要になる。疑Voigt関数で解析できる最大の結晶子サイズは100 nmまでになる。FP法では300 nmまでの結晶子サイズを解析できるFPプロファイル標準も可能である⁽⁴⁾。また、定量分析を行う場合、疑Voigt関数で特に微小ピークのフィッティングを行う場合は、その微量結晶相で1つの指数のみが観測されることもあり、精密化されるパラメータの範囲制限を適用しないと非現実的な計算プロファイル形状になる場合がある。以上から、結晶子サイズや定量分析も併せて評価を行う場合は、FP法が適していると言える。

6. 格子定数の解析例

6.1 高温測定による各温度での格子定数解析

多くの物質は、高温になるほど膨張して格子定数が増大する。試料を目的の温度に保持した状態でXRDプロファイルを取得すれば、その温度での格子定数を算出でき、段階的に温度を変化させれば格子定数がどのように変化するかを評価できる。このような測定は、“その場測定、in-situ測定”と呼ばれ、試料の環

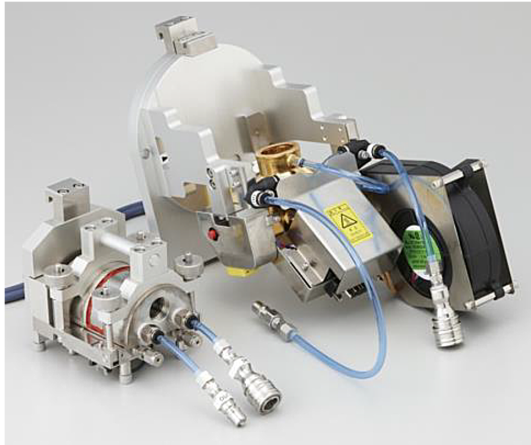


図 8. 耐腐食型赤外線加熱試料高温装置.
Reactor-X

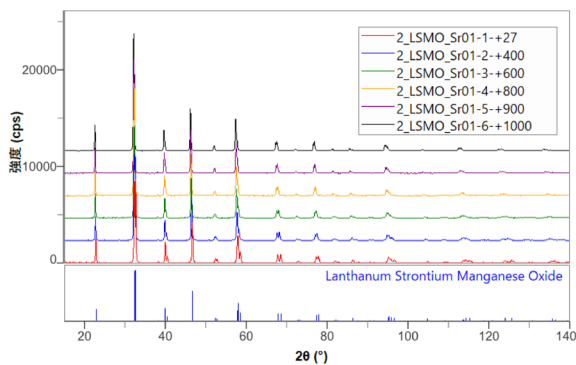


図 9. LSMO の各温度での回折プロファイル.

境を変えたときに起こる結晶状態の変化を観測するための有効な手法である。図 8 に耐腐食型赤外線加熱試料高温装置 Reactor-X を示す。この高温アタッチメントの熱源は赤外線であり、制御できる温度範囲は室温～1000℃、加熱部と試料部が石英ガラスで仕切られているため、水素や酸素などの従来の高温アタッチメントでは使用できないガスも導入できる点が特長である。試料板は黒色の石英ガラス製である。図 9 に固体酸化物型燃料電池の空気極材として用いられる LSMO (Lanthanum Strontium Manganese oxide) の Reactor-X を用いた 600～1000℃での回折パターンを示す。固体酸化物型燃料電池の動作温度は 600～1000℃であり、高温時の動作を評価する上で格子定数の値は重要である。

高温測定時に留意する点として、昇温すると試料板も膨張するため、温度が高くなるほど試料表面は上方にシフトすることが挙げられる。試料面の上下方向の軸 (Z 軸) の位置が高温時も室温の位置のままだと、集中法の場合は試料面が上方に偏心していることになり、正しいピーク位置よりも高角にシフトする。そのため、集中法にて高温時の格子定数評価を行う場合は、各設定温度で試料の高さ (Z 軸) を調整する必要がある。今回は、多層膜ミラーを使用した平行ビーム光

学系で PSA (Parallel Slit Analyzer) を受光側に取り付けた 0 次元測定で行った。0 次元測定は集中法での 1 次元測定よりも測定時間は掛かるが、PSA を使用すると試料面の高さが変化してもピーク位置は変化しないため、各温度での Z 軸の調整も不要であることから、高温下での精密な格子定数算出に適していると言える⁽⁵⁾。

平行ビーム光学系もしくは、各温度で試料の高さを調整した集中法でのプロファイルに対して WPPF を行う場合、室温での LSMO のプロファイルでピークシフトモデル関数を精密化し (格子定数も精密化する)、高温でのプロファイルの解析ではその決定したピークシフトパラメータの値を固定して格子定数を精密化するとよい。

図 10 に LSMO の格子定数の変化を示す。a 軸、c 軸ともに昇温により格子が膨張していることが分かる。LSMO は三方晶であり、a 軸と b 軸が同じで、c 軸の値は異なる。a 軸と c 軸では変化の挙動が異なっており、膨張には結晶軸方向に異方性があることがわかる。

図 10 は SmartLab StudioII で WPPF 解析のテンプレート機能を使って複数プロファイルをまとめて解析し、精密化された格子定数を解析ソフトウェア上で出力した結果である。横軸を試料名から測定温度にも変更できる。テンプレート機能を使用すれば各試料でモデルとなるカードを毎回選択する必要なく、迅速に解析が可能である。

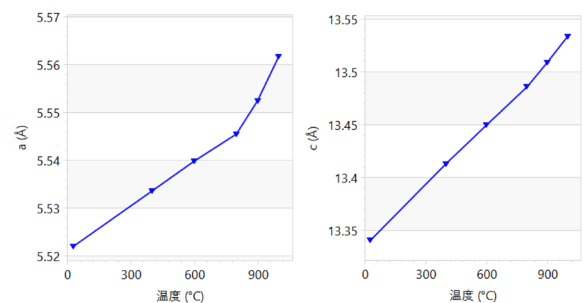


図 10. LSMO の格子定数の温度依存性.

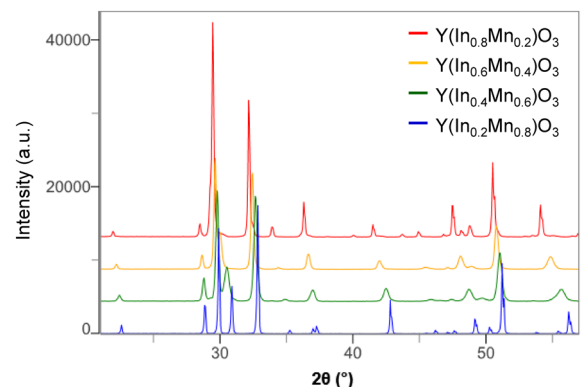


図 11. $Y(\text{In}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}_3$ の回折プロファイル.

6.2 ペロブスカイト構造の誘電体材料 $Y(In_xMn_{1-x})O_3$ の格子定数評価

ペロブスカイト型酸化物強誘電体は ABO_3 の化学式で表され、AサイトとBサイトの陽イオンの種類や同じサイトに2つの元素が固溶する割合によって相転移温度や電気伝導性などの性質が変化する。図11に $Y(In_xMn_{1-x})O_3$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$)の回折プロファイルを示す。InとMnではInのほうが原子半径が大きいのでInの割合が多いほどピーク位置が低角度側にシフトしており、格子定数が大きくなっていることが分かる。

WPPFを行う際、原子位置や占有率の結晶構造情報から決定される回折ピーク間の強度比に束縛を掛けたままパラメータを精密化する方法(リートベルト解析)⁽⁶⁾と、回折ピーク間の強度比を無視して、各ピークの実測強度に計算プロファイルを一致させる強度分解⁽⁷⁾の2種類がある。各組成の試料で格子定数だけを算出するのであれば、強度分解によるフィッティングで求めることができる。この場合、原子位置や占有率などの結晶構造情報は必ずしも必要なく、ICDD PDF-2のような結晶構造情報が記載されていないデータベースでも格子定数の精密化が可能である。

ICDD PDF-4+やPDF-5+ (2024年度版からPDF-4+とPDF-4/Organicsが統合)、CODなど結晶構造情報が記載されているデータベースを用いると、同じサイトにあるInとMnの占有率を求めることができる。占有率とは、その原子位置に各元素が存在する確率を表すもので、0から1までの値をとる。通常は、2つの元素の占有率を合計すると1.0になるような束縛を適用する。占有率のパラメータが変化した場合に特に低角度側の強度比が変化する。占有率の値を変化させて計算プロ

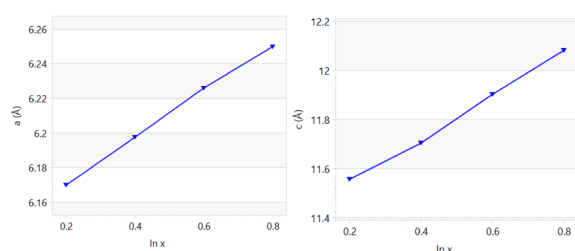


図12. $Y(In_xMn_{1-x})O_3$ の固溶率が変わった場合の格子定数変化。

ファイルをシミュレーションしても格子定数の値が同じであればピーク位置は変わらないことに注意された。

図12にリートベルト解析により算出した $Y(In_xMn_{1-x})O_3$ の格子定数の変化を示す。a軸、c軸共にプロットは直線で近似することができ固溶率と格子定数は比例関係にあることが分かる。これをVegard則と呼んでいる。このグラフを元にして、固溶率が未知の試料があったとしても格子定数を求めることにより、回帰直線からInとMnの固溶率を決定することができる。

7. まとめ

格子定数の算出法、それぞれの長所・短所、角度補正の原理、解析する上での注意点、最後に測定例を解説した。解析操作に関しては、SmartLab Studio IIのテンプレート機能による一括解析や複数試料の格子定数変化をソフトウェア上で簡便に表示できるなど、使い勝手が向上しているので、是非とも利用していただきたい。得られた格子定数の正確さ・精度は、偏心誤差の有無や回折プロファイルの強度・分解能が重要になる。質の高いデータを取得するための測定条件の設定方法は、この粉末基礎講座の第2回⁽⁸⁾および第3回⁽⁹⁾を参照いただきたい。

参考文献

- (1) 藤本貴洋, 北田耕嗣, 永田香織, 福田勝利, 谷田 肇, 尾原幸治, 村山美乃, 荒井 創, 内本喜晴, 小久見善八:自動車技術会論文集, **45** (2014), 297-302
- (2) 生天目由紀子, 葛巻貴大, 白又勇士, 長尾圭悟:リガクジャーナル, **48** (2017), No. 2, 19-23.
- (3) 中井 泉, 泉 富士夫:粉末X線解析の実際, 第3版, 朝倉書店
- (4) 小西真晶:リガクジャーナル, **54** (2023), No. 1, 12-16.
- (5) T. Mitsunaga, M. Saigo and G. Fujinawa: *Powder Diffraction*, **17** (2002), 173-177.
- (6) H. M. Rietveld: *J. Appl. Cryst.*, **2** (1969), 65-71
- (7) G. S. Pawley: *J. Appl. Cryst.*, **14** (1981), 357-361
- (8) 大森雅志:リガクジャーナル, **51** (2020), No. 2, 18-25.
- (9) 大森雅志:リガクジャーナル, **52** (2021), No. 1, 12-16.