

# Lotgering 因子

井田 隆

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター  
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

## Lotgering factor

Takashi Ida

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology,  
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

Lotgering factor, calculated from X-ray diffraction intensity data and sometimes used for characterization of texture of polycrystalline material, is critically analyzed. It is shown that the Lotgering factor is not straightly related to the preferred orientation of crystallites by simulation of X-ray diffraction intensities of corundum  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Wulzite-type ZnO.

**Keywords:** Lotgering factor, preferred orientation, powder diffraction

### 1. はじめに

日本のセラミックス分野では、多結晶体試料中の結晶粒の配向性を表すための尺度として、X線回折強度データから算出される Lotgering 因子と呼ばれる値の用いられる場合が少なくない (e.g. Furushima et al., 2010)。

一方で、粉末 X 線回折の分野では古くから粉末あるいは多結晶体中の結晶粒の配向性により観測される回折強度比が変化することが知られ、この効果は選択配向効果と呼ばれている (e.g. Rietveld, 1969)。選択配向効果の数学的なモデルとしては March-Dollase モデル (Dollase, 1986) の用いられる例が多い。

本稿では Lotgering 因子の意味づけについて批判的に検討し、この値は必ずしも結晶学的な意味で多結晶体の配向性を特徴づける値ではないことを明確にすることを試みる。

### 2. Lotgering 因子

六方設定の三方晶、正方晶、六方晶のように一軸対称性を持つ結晶構造の場合に、結晶面方位 (001)-方向について Lotgering 因子  $f_{\text{Lotgering}}^{(001)}$  は以下のように算出される (Lotgering, 1959)。

$$f_{\text{Lotgering}}^{(001)} = (\rho^{(001)} - \rho_0) / (1 - \rho_0) \quad (1)$$

$$\rho_0 = \sum_l I_{00l} / \sum_{hkl} I_{hkl} \quad (2)$$

$$\rho^{(001)} = \sum_l I_{00l}^{(001)} / \sum_{hkl} I_{hkl}^{(001)} \quad (3)$$

ただしランダム配向 (無配向) 試料の粉末回折強度が  $I_{hkl}$  と表され、(001)-配向試料の粉末回折強度が  $I_{hkl}^{(001)}$  と表されるとする。

この定義から、00 $l$  反射の強度の相対的に高い物質の場合には (001)-配向を前提とする Lotgering 因子は大きい値を示すことになることがわかる。つまり、Lotgering 因子は結晶粒の配向性のみで決まるものでなく、結晶構造にも依存する。また、Lotgering 因子を利用しうるのは特定の結晶構造と特定の選択配向性に限られる。結晶粒の配向性は 00 $l$  反射のみでなく、すべての  $hkl$  反射の強度比にも影響を及ぼすものであるのに、Lotgering 因子の算出のためには、そのうちの 00 $l$  反射に現れる影響のみしか情報として利用しない。Lotgering 因子には汎用性・統一性・論理的な整合性・情報利用効率の低さなど多くの難点が含まれることは、Lotgering 因子の定義のみからわかる。

その一方で、結晶学・回折理論・幾何学的な対称性・確率論的な解釈などに関する理解・洞察を持たずとも Lotgering 因子は容易に数値化できる安易さが、セラミックス分野の粉末 X 線回折ユーザーにとって魅力となりうることも想像される。

半導体デバイス用の支持基板やパッケージング材料、強誘電体、圧電体、強磁性体、太陽電池、二次電池材料、超伝導体、発光デバイスなど、多結晶体中の結晶粒の配向性が電氣的・磁氣的・力学的・光学的・熱的な物性に強い影響を及ぼし、配向性を制御・評価しうることが多結晶材料の商品価値を高める面は確かに存在する。現実に日本国内のセラミックス分野からの特許出願で「ロットゲーリング因子」の高いことを根拠とする場合も少なくないことは皮肉なことである (e.g. 谷・竹内, 1998)。

### 3. 結晶学・幾何学・確率論的な選択配向の考え方

結晶粒がランダム配向（無配向）の状態になっているとみなせる場合に指数  $hkl$  の粉末 X 線回折強度  $I_{hkl}$  は、結晶構造因子  $F_{hkl}$  の複素絶対値自乗  $|F_{hkl}|^2$  と、反射多重度  $m_{hkl}$ 、回折角  $2\theta_{hkl}$  に対する幾何学的な補正因子  $C(2\theta_{hkl})$  に比例し、

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 m_{hkl} C(2\theta_{hkl}) \quad (4)$$

と表される。一般的に利用しうる粉末 X 線回折測定システムは、幾何学的な補正因子  $C(2\theta_{hkl})$  が

$$C(2\theta) = (1 + \cos^2 2\theta) \csc 2\theta \csc \theta \quad (5)$$

となるように設計されている場合が多い。この因子  $C(2\theta)$  がローレンツ・偏光因子と呼ばれる場合もある。

一般的な粉末 X 線回折測定システムでは、平板状の試料ホルダに粉末試料を充填して測定が行われる場合が多いが、焼結体など板状に成形された多結晶試料の測定をすることも可能である。

平板形状の試料を測定に用いる場合に、面内方向から面直方向へかけての配向の異方性を無視できない場合は少なくないが、面内での結晶粒の配向の異方性は多くの場合に無視しうる。現実的には多くの場合に一軸性の配向を仮定することができる。

March-Dollase の選択配向モデル (Dollase, 1986) では、(HKL) 結晶面の成長した結晶形態をとりがちな結晶粒による粉末試料が一軸性の選択配向を持つ場合、観測される回折強度は式 (4) の代わりに

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2 m_{hkl}^{(HKL)} C(2\theta_{hkl}) \quad (6)$$

$$m_{hkl}^{(HKL)} = \sum_{i=1}^{m_{hkl}} P(\alpha_{h_k i l_i}^{(HKL)}, r) \quad (7)$$

と表されるとする。式 (7) の和は、等価反射  $\{h_i k_i l_i\}$  についての和をとることを意味し、 $m_{hkl}^{(HKL)}$  は有効反射多重度とみなせる値である。選択配向が存在するとき、結晶学的には幾何学的に等価とみなされる反射が、現実に観測されるデータでは等価とみなせなくなることを前提とする。 $\alpha_{hkl}^{(HKL)}$  は (HKL) 結晶面に対する  $hkl$  回折面の傾きの角度を表す。逆格子ベクトルを  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  としたときに傾き角  $\alpha_{hkl}^{(HKL)}$  は

$$\alpha_{hkl}^{(HKL)} = \arccos \frac{\mathbf{d}_{hkl}^* \cdot \mathbf{p}_{HKL}^*}{|\mathbf{d}_{hkl}^*| |\mathbf{p}_{HKL}^*|} \quad (8)$$

$$\mathbf{d}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (9)$$

$$\mathbf{p}_{HKL}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^* \quad (10)$$

として計算される。ベクトル  $\mathbf{p}_{HKL}^*$  は選択配向方向を表すベクトルである。式 (7) 中の関数  $P(\alpha, r)$  は選択配向の確率密度を表す関数であり、Dollase (1986) は、この確率密度関数として March 関数 (March, 1932)

$$P(\alpha, r) = (r^2 \cos^2 \alpha + r^{-1} \sin^2 \alpha)^{-3/2} \quad (11)$$

を用いることを提案した。変数  $r$  は March 係数と呼ばれ、選択配向の強さに直接関係づけられる値である。ランダム配向の場合には  $r = 1$ 、 $P(\alpha, 1) = 1$  となる。板状形態を持つ結晶粒の粉末を平板状に充填したときには

$0 < r < 1$  となり、このとき角度  $\alpha$  の小さい場合には  $P(\alpha, r) > 1$ 、角度  $\alpha$  の大きい場合には  $0 < P(\alpha, r) < 1$  となる。

March 関数  $P(\alpha, r)$  は、傾き角  $\alpha$  に関する球面あるいは半球面にわたる積分について規格化されており、

$$\int_0^{\pi/2} P(\alpha, r) \sin \alpha \, d\alpha = 1 \quad (12)$$

の関係は March 係数  $r$  の値によらず成立する。

六方設定の三方晶・正方晶・六方晶で (001) 方向が選択配向方向となる場合には March-Dollase 選択配向モデルは単純化され、式 (7) の代わりに

$$m_{hkl}^{(001)} = m_{hkl} P(\alpha_{hkl}^{(001)}, r) \quad (13)$$

の関係を用いることができる。

### 4. Lotgering 因子のシミュレーション

#### 4-1. コランダム $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の Lotgering 因子

コランダム ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) は三方晶  $R\bar{3}c$  (空間群番号 167) の対称性を持ち、PDF 00-046-1212 によれば六方設定での格子定数は  $a = 4.759 \text{ \AA}$ 、 $c = 12.993 \text{ \AA}$  である。六方設定での単位胞には 12 個の Al 原子と 18 個の O 原子が含まれるが、いずれの原子位置も結晶学的な特殊位置であり、Al 原子が (0, 0, 0.352) 位置にあり、O 原子が (0.306, 0, 1/4) 位置にあるとすれば、空間群の対称性からすべての原子位置が確定される。原子変位については Al と O とに共通の等方性原子変位パラメータ  $B_{\text{iso}} = 0.22 \text{ \AA}^2 \Leftrightarrow U_{\text{iso}} = 0.0028 \text{ \AA}^2$  を仮定しうる (Maslen et al., 1993)。

米国標準技術研究所 (National Institute of Standards and Technology; NIST) から頒布された  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準粉末 SRM676a の保証書に記載される粉末回折強度は、完全イオン化モデル Al<sub>2</sub><sup>3+</sup>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>、ランダム配向を仮定して計算される強度と良い一致を示す。一方で NIST から頒布される  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準焼結体 SRM1976c の保証書に記載される回折強度は、(001)-配向を示唆する強度パターンを示す。

Table 1 にコランダム  $hkl$  回折面の (001) 結晶面からの傾き角  $\alpha_{hkl}^{(001)}$  と NIST SRM676a と SRM1976c の保証書に記載される強度値  $I_{hkl}^{(676a)}$  と  $I_{hkl}^{(1976c)}$ 、SRM1976c の強度に (001)-配向 March-Dollase モデルを適用し

$$I_{hkl}^{(1976c)} \approx f I_{hkl}^{(676a)} P(\alpha_{hkl}^{(001)}, r) \quad (14)$$

として最適化された強度値  $I_{hkl}^{(\text{opt})}$ 、当てはめ残差  $\Delta I_{hkl}$  とを示す。この当てはめ計算では  $f = 4.00$ 、 $r = 0.167$  として NIST SRM1976c 保証書記載強度値が最適化された。

NIST SRM676a についても SRM1976c についても保証書に 001 反射の強度が記載されず、保証書に記載された強度値からは Lotgering 因子を計算することは不可能だが、(001)-選択配向を仮定した March-Dollase モデルを用いれば SRM1976c 保証書記載強度は概ね再現される。

**Table 1** NIST 保証書に記載される反射指数  $hkl$  と反射多重度  $m_{hkl}$ 、(001) 結晶面からの傾き角  $\alpha_{hkl}^{(001)}$ 、保証書記載強度  $I_{hkl}^{(676a)}$  と  $I_{hkl}^{(1976c)}$ 、(001)-選択配向 March-Dollase モデルにより最適化された SRM1976c 強度  $I_{hkl}^{(opt)}$ 、当てはめ残差  $\Delta I_{hkl}$

$hkl$	$m_{hkl}$	$\alpha_{hkl}^{(001)}$	$I_{hkl}^{(676a)}$	$I_{hkl}^{(1976c)}$	$I_{hkl}^{(opt)}$	$\Delta I_{hkl}$
012	6	57.6°	57.1	23.6	25.7	-2.1
104	6	38.2°	88.4	100	100.2	-0.2
110	6	90°	37.8		10.3	
113	12	61.2°	100	37.2	40.3	-3.1
024	6	57.6°	47.3	20.7	21.3	-0.6
116	12	42.3°	95.8	87.8	84.7	+3.1
214	12	64.4°	37.7		14.0	
300	6	90°	57.5	12.4	15.6	-3.2

完全イオン化モデル  $Al_2^{3+}O_3^{2-}$  についてランダム配向の回折強度  $I_{hkl}^{(r=1)}$  と March 係数  $r = 0.167$  の (001)-選択配向モデルにより予想される回折強度  $I_{hkl}^{(r=0.167)}$  の一部を Table 2 に示す。

March 係数  $r = 0.167$  の選択配向性は、00 $l$  反射の強度がランダム配向の場合の  $0.167^{-3} \approx 215$  倍になり、 $hk0$  反射の強度が  $0.167^{3/2} \approx 0.068$  倍になることに相当し、強い配向性を意味する。SRM1976c 標準焼結体の製造工程で意図的に配向性が導入されたとは考えづらく、原料粉末の一軸加圧成形後に焼結処理を施しただけのもので想像されるが、焼結の段階でオストワルド熟成

**Table 2** コランダム完全イオン化モデル  $Al_2^{3+}O_3^{2-}$  によるランダム配向計算強度  $I_{hkl}^{(r=1)}$  と March 係数  $r = 0.167$  の (001)-選択配向モデルによる計算強度  $I_{hkl}^{(r=0.167)}$

$hkl$	$m_{hkl}$	$\alpha_{hkl}^{(001)}$	$2\theta$	$I_{hkl}^{(r=1)}$	$I_{hkl}^{(r=0.167)}$
012	6	57.6°	25.57°	61.0	6.9
104	6	38.2°	35.15°	97.5	27.7
110	6	90°	37.77°	45.6	3.1
006	2	0°	41.68°	0.4	96.5
113	12	61.2°	43.35°	98.0	9.9
202	6	72.4°	46.17°	1.5	0.1
024	6	57.6°	52.55°	50.5	5.7
110	12	42.3°	57.50°	100	22.2
211	12	83.2°	59.74°	2.6	0.2
122	12	76.5°	61.13°	3.3	0.2
018	6	21.5°	61.30°	7.8	10.4
214	12	64.4°	66.51°	40.5	3.8
300	6	90°	68.20°	61.9	4.2
125	12	59.1°	70.41°	1.3	0.1
208	6	38.2°	74.30°	1.6	0.5
1.0.10	6	17.5°	76.87°	18.1	42.4
119	12	31.2°	77.23°	9.6	4.6

が進行し、強い配向性を持つ焼結体になったと解釈しうる。

コランダムの完全イオン化モデル  $Al_2^{3+}O_3^{2-}$  について、回折角  $2\theta < 141^\circ$  以下のすべての  $I_{hkl}^{(r=0.167)}$  計算強度から Lotgering 因子を計算すると、 $f_{Lotgering}^{(001)} = 0.724$  という数値が得られた。また、中性原子モデル  $Al_2O_3^0$  について同様の計算を行うと、 $f_{Lotgering}^{(001)} = 0.714$  となった。

#### 4-2. ウルツ鉱型 ZnO の Lotgering 因子

酸化亜鉛 ZnO はウルツ鉱型構造をとり、六方晶  $P6_3mc$  (空間群番号 186) の対称性を持つ。格子定数は  $a = 3.250 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.207 \text{ \AA}$  である。単位胞には 2 個の Zn 原子と 2 個の O 原子とが含まれるが、いずれも結晶学的な特殊位置に存在し、Zn 原子が  $(1/3, 2/3, 0)$  の位置にあり、O 原子が  $(1/3, 2/3, u)$  の位置にあるとすれば、対称性からすべての原子位置が確定される。O 原子位置  $z$  座標の値  $u$  は正四面体 4 配位を仮定すれば  $u = 3/8 = 0.375$  となるはずだが、中性子回折実験の結果から推定された値は  $u = 0.3817$  である。原子変位については Zn と O とに共通の等方性原子変位パラメータ  $B_{iso} = 0.55 \text{ \AA}^2$  を仮定しうるとされる (Kisi & Elcombe, 1989)。

酸化亜鉛 ZnO については中性原子モデル  $Zn^0O^0$  について粉末回折強度の計算を行った。この計算には Momma & Izumi (2011) による VESTA3 を利用した。また March 係数  $r = 0.167$  として (001)-選択配向モデルによる計算強度  $I_{hkl}^{(r=0.167)}$  を求めた。計算結果の一部を Table 3 に示す。

**Table 3** 酸化亜鉛中性原子モデル  $Zn^0O^0$  によるランダム配向計算強度  $I_{hkl}^{(r=1)}$  と March 係数  $r = 0.167$  の (001)-選択配向モデルによる計算強度  $I_{hkl}^{(r=0.167)}$

$hkl$	$m_{hkl}$	$\alpha_{hkl}^{(001)}$	$2\theta$	$I_{hkl}^{(r=1)}$	$I_{hkl}^{(r=0.167)}$
100	6	90°	31.77°	100	6.8
00 $\bar{2}$	1	0°	34.42°	37.7	8090
002	1	0°	34.42°	36.9	7920
101	6	61.6°	36.25°	91.9	9.2
10 $\bar{1}$	6	61.6°	36.25°	89.8	9.0
102	6	42.8°	47.54°	20.4	4.4
10 $\bar{2}$	6	42.8°	47.54°	20.8	4.5
110	6	90°	56.59°	61.8	4.2
10 $\bar{3}$	6	31.7°	62.85°	27.9	12.9
103	6	31.7°	62.85°	28.3	13.1
200	6	90°	66.37°	8.6	0.6
112	6	58.0°	67.94°	23.3	2.6
11 $\bar{2}$	6	58.0°	67.94°	23.8	2.7
201	6	74.9°	69.08°	11.7	0.9
20 $\bar{1}$	6	74.9°	69.08°	11.5	0.9
00 $\bar{4}$	1	0°	72.56°	1.9	408
004	1	0°	72.56°	1.9	405

コランダムと同様に酸化亜鉛中性原子モデル  $Zn^{0}O^0$  の計算回折強度から Lotgering 因子を計算すると  $f_{\text{Lotgering}}^{(001)} = 0.994$  となり、定義の上では上限となる 1 に近い値になる。Table 3 に示した数値から、このことは ZnO の 002/00 $\bar{2}$  反射がランダム配向の場合でもある程度の強度を示すことに由来することは明白である。

4-1 節に示したコランダムの場合には、同じ配向性を仮定して Lotgering 因子が  $f_{\text{Lotgering}}^{(001)} = 0.714-0.724$  と算出された。これはコランダムの 001 反射が弱い反射であることに由来する。

## 5. おわりに

Lotgering 因子は多結晶体中の結晶粒の配向性によって変化する値であるが、配向性の強さを表す数値ではない。このことをコランダム  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  と酸化亜鉛 ZnO の計算回折強度から算出される Lotgering 因子のシミュレーションにより示した。

Lotgering 因子は、同一の物質系で異なる強さの配向性を持つ試料群について、配向性の強弱を比較し、順位づけをするためには利用することができるが、数値そのものに明確な意味づけをすることは困難であり、結晶粒の配向性によって変化する多結晶体の物性と直接的に関係づけられる性格のものではない。Lotgering 因子は、事実上日本のセラミックス分野でしか用いられないようにみえるが、このような背景があることは認識されるべきと思われる。

## 参考文献

- Dollase, W. A. (1986). "Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model," *J. Appl. Crystallogr.* **19**, 267–272. DOI: 10.1107/S0021889886089458
- Furushima, R., Tanaka, S., Kato, Z. and Uematsu, K. (2010). "Orientation distribution–Lotgering factor relationship in a polycrystalline material—as an example of bismuth titanate prepared by a magnetic field," *J. Ceram. Soc. JAPAN* **118**, 921–926. DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.921>
- Kisi, E. H. & Elcombe, M. M. (1989) "u Parameters for the Wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction," *Acta Crystallogr. C* **45**, 1867–1870. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108270189004269>
- Lotgering, F. K. (1959). "Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures," *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 113–121. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(59\)80070-1](https://doi.org/10.1016/0022-1902(59)80070-1)
- March, A. (1932) "Mathematische Theorie der Regelung nach der Korngestalt bei affiner Deformation," *Z. Kristallogr.* **81**, 285–297. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1932.81.1.285>
- Maslen, E. N., Streltsov, V. A., Streltsova, N. R., Ishizawa, N. and Satow, Y. (1993). "Synchrotron X-ray study of the electron density in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ," *Acta Crystallogr. B* **49**, 973–980. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108768193006901>
- Momma, K. and Izumi, F. (2011). "Vesta 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Rietveld, H. M. (1969). "Profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65–71. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- 谷 俊彦・竹内 嗣人, 株式会社豊田中央研究所, 結晶配向セラミックス基盤及びデバイス, 出願番号: 特開平 9-062132, 公開番号: 特開平 10-245298, 公開日 1998 年 9 月 14 日.