

セラミック材料の 粉末回折： 基礎から応用まで

東京工業大学・大学院理工学研究科・
物質科学専攻 八島 正知

yashima@cms.titech.ac.jp

<http://www.cms.titech.ac.jp/~yashima/Yashima-Jpn.html>

SPring-8ガラス・セラミックス研究会(第2回) ガラス・セラミックス材
料の構造を分析・解析するためのX線回折法の利用(2011年8月12日
(金)、東京)

Tokyo Inst. Tech. p.1

講演のアウトライン

1. 粉末回折による構造解析の基礎
2. 放射光X線粉末回折の実際
3. 放射光X線粉末回折による構造解析の実例

第1章

粉末回折による 構造解析の基礎

1章以下略

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

 Tokyo Inst. Tech. p.3

第2章

放射光X線粉末 回折の実際

2章主要部略

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

 Tokyo Inst. Tech. p.4

はじめに： 装置の性能を決める因子

粉末回折装置の性能を決める因子

1. 角度分解能
2. d 領域(波長と2 領域で決まる)
3. ピーク/バックグラウンドの強度比
4. 強度

粉末X線解析の実際第2版 pp.142-143

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPRING-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

 Tokyo Inst. Tech. p.5

はじめに： 装置の性能を決める因子

5. 測定時間
6. 使い易さとサポート体制
7. 試料環境装置とその使い易さ
8. 試料の量と準備の容易さ

ビームラインと回折計の性能は設定と改造により変わることがあるので、実験を行う前に予めビームライン担当者あるいはよくビームラインを知っている人に確認するとよい

粉末X線解析の実際第2版 pp.142-143

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPRING-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

 Tokyo Inst. Tech. p.6

放射光の特徴と利点

- (1). **強度**が強い.
- (2). **輝度**が高い.
- (3). **平行度**が高い.
- (4). 赤外 ~ X線領域において**エネルギー (波長)**を任意に選べる.
- (5). **偏光**特性を利用できる.
- (6). **短いパルス光**の繰り返しである.

粉末X線解析の実際第2版 p.142

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPRING-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

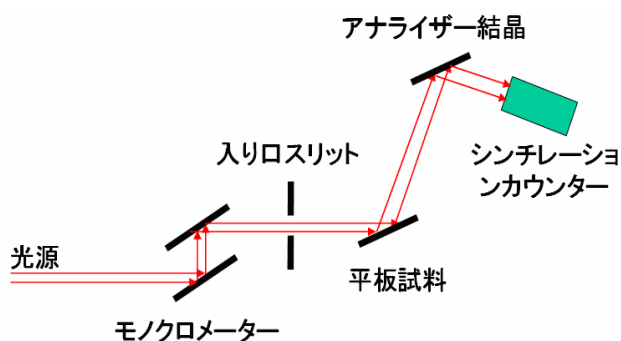
Tokyo Inst. Tech. p.7

試料の準備とチェック

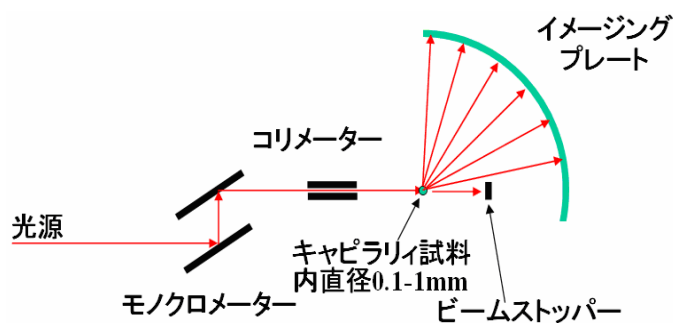
粉末X線解析の実際第2版 p.143

代表的な二つの放射光粉末回折法:

- (1) 平板試料を用いた**反射法**
- (2) キャピラリィを用いた**透過法**



粉末X線解析の実際第2版の図8.11, p.143



粉末X線解析の実際第2版の図8.12, p.143

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPRING-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

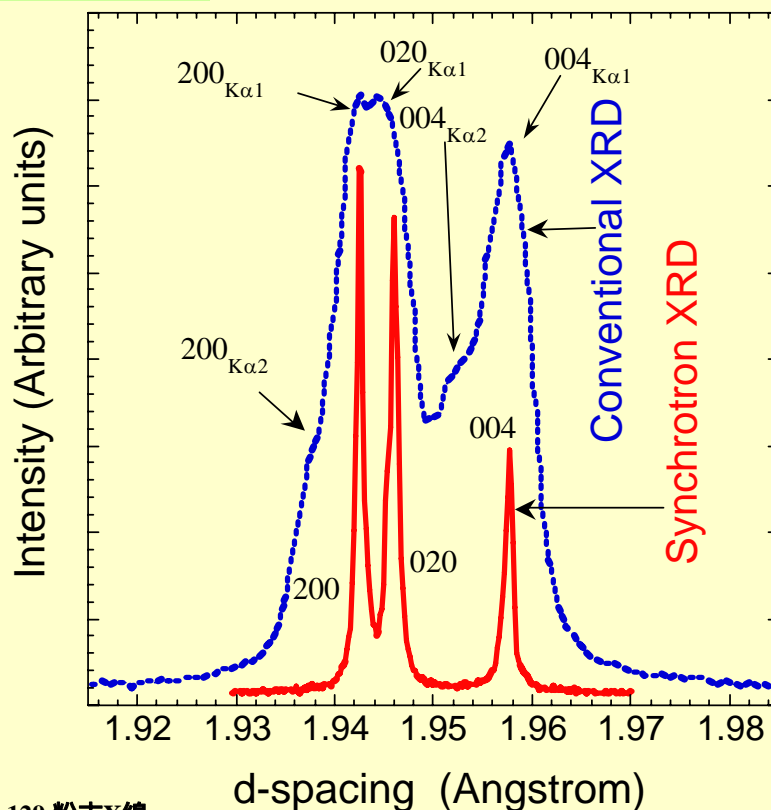
Tokyo Inst. Tech. p.8

$\Delta d/d$ 分解能の重要性

高分解粉末回折計の使用



ピークの分裂を明確に捉えることができ、格子定数、相変態温度、結晶構造パラメーターの精度が向上

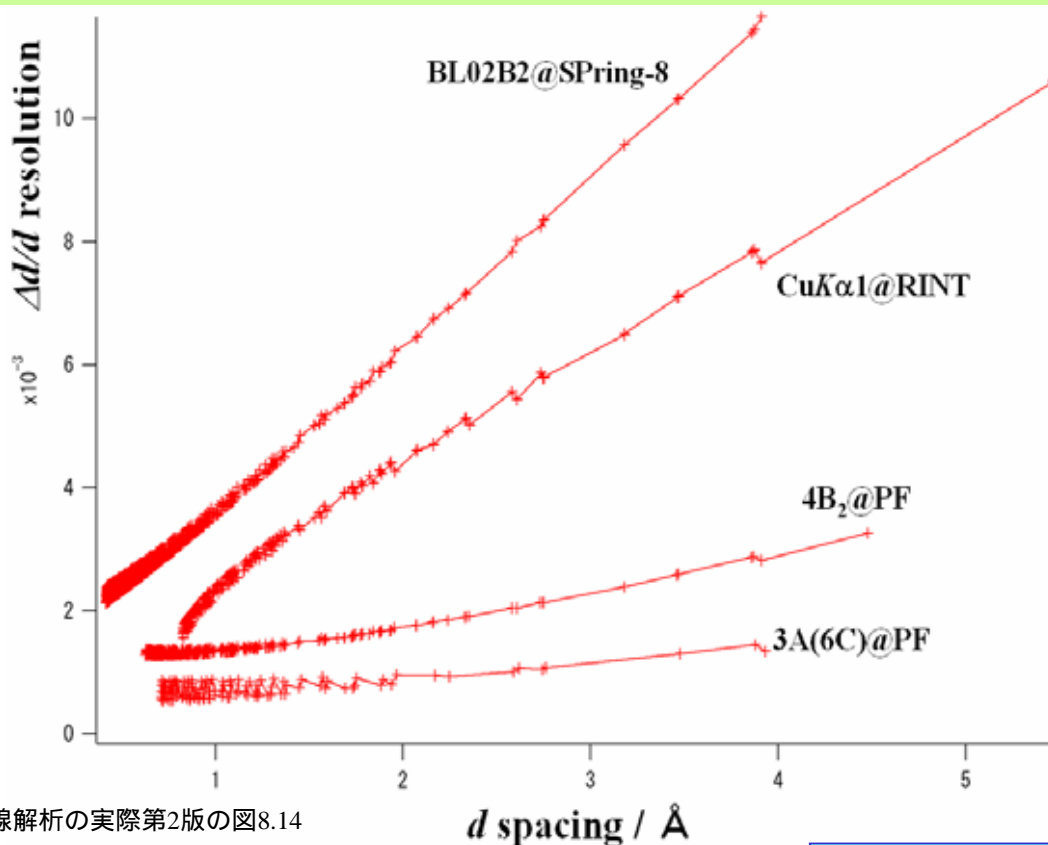


Yashima et al., Chem. Phys. Lett., 363 (2002) 129.粉末X線解析の実際第2版の図8.13

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

Tokyo Inst. Tech. p.9

$\Delta d/d$ 分解能と d の領域は装置で大きく異なる



粉末X線解析の実際第2版の図8.14

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

Tokyo Inst. Tech. p.10

第3章 放射光X線粉末回折 による構造解析の実例

用いた回折計の設置してあるビームライン

BL4B2, 旧BL-3A@PF, BL02B2, BL19B2@SPring-8

用いたソフトウェア

リートベルト解析およびMPF解析:

RIETAN-2000 (Izumi & Ikeda, 2000)

RIETAN-FP (Izumi & Momma, 2007)

MEM解析: **PRIMA** (Izumi & Dilanian, 2002)

型窒化珪素の電子密度解 析: 共有結合と電荷移動 八島正知、安東克明、田平泰規

Masatomo Yashima, Yoshiaki Ando and Yasunori Tabira, "Crystal Structure and Electron Density of α -Silicon Nitride, - Experimental and Theoretical Evidence for the Covalent Bonding and Charge Transfer -", *J. Phys. Chem. B*, **111**, [14] 3609-3613 (2007).

型窒化珪素の電子密度解析: 共有結合と電荷移動

窒化珪素: Si_3N_4

優れた構造材料

高い強度 共有結合?

しかし、電子密度を実験で決めた人はいない!
少し複雑な $-\text{Si}_3\text{N}_4$ (しかも どの混合相)
の電子密度解析を行う

高い角度分解能でバックグラウンドも
低い装置を選択

粉末X線解析の実際第
2版 p.244

型窒化珪素の電子密度解析: 共有結合と電荷移動

BL-4B2@PFの多連装粉末回折計

偏向磁石からの放射光を単色化した約1.2 のX線
平板試料(反射法)

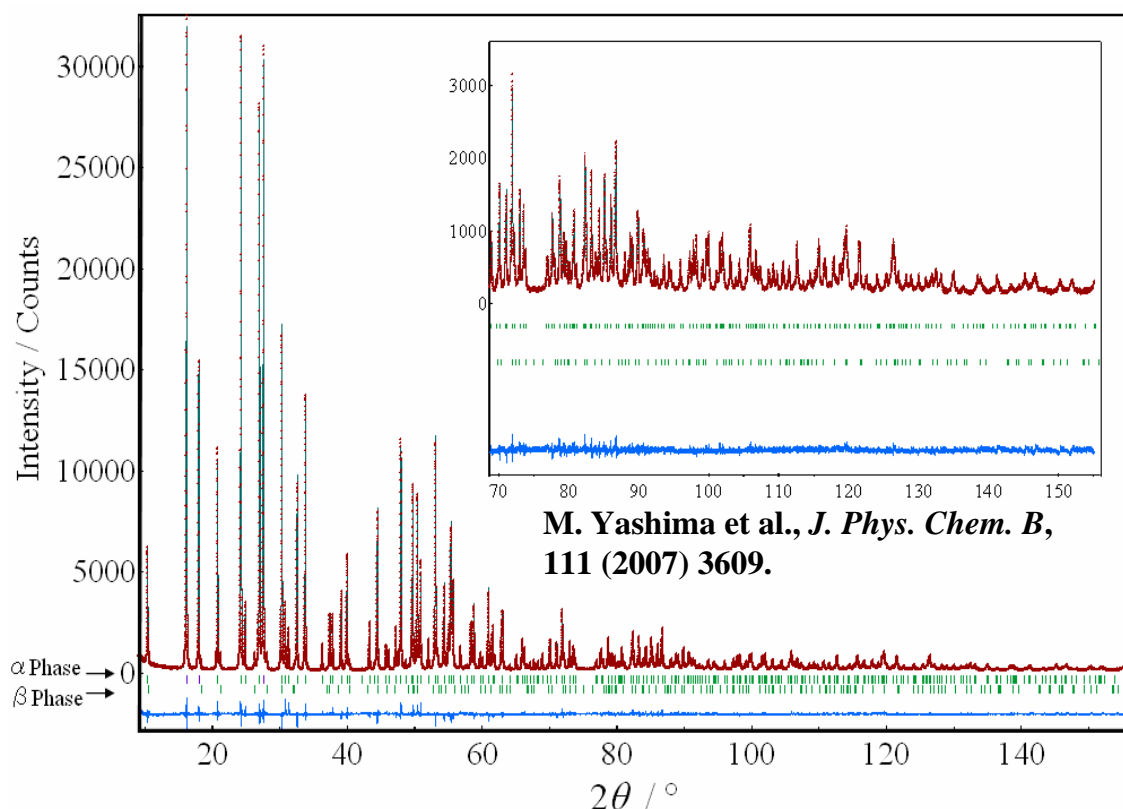
ソーラースリット + アナライザー結晶 + シンチレーション
カウンターが6セット

試料: 窒化珪素粉末

粉末回折データをリートベルト法、MEM、MPFで解析してMEM電子密度を得る。
精密化した結晶構造を密度汎関数理論を用いて計算した
価電子密度分布と比較



型窒化珪素の電子密度解析: 共有結合と電荷移動



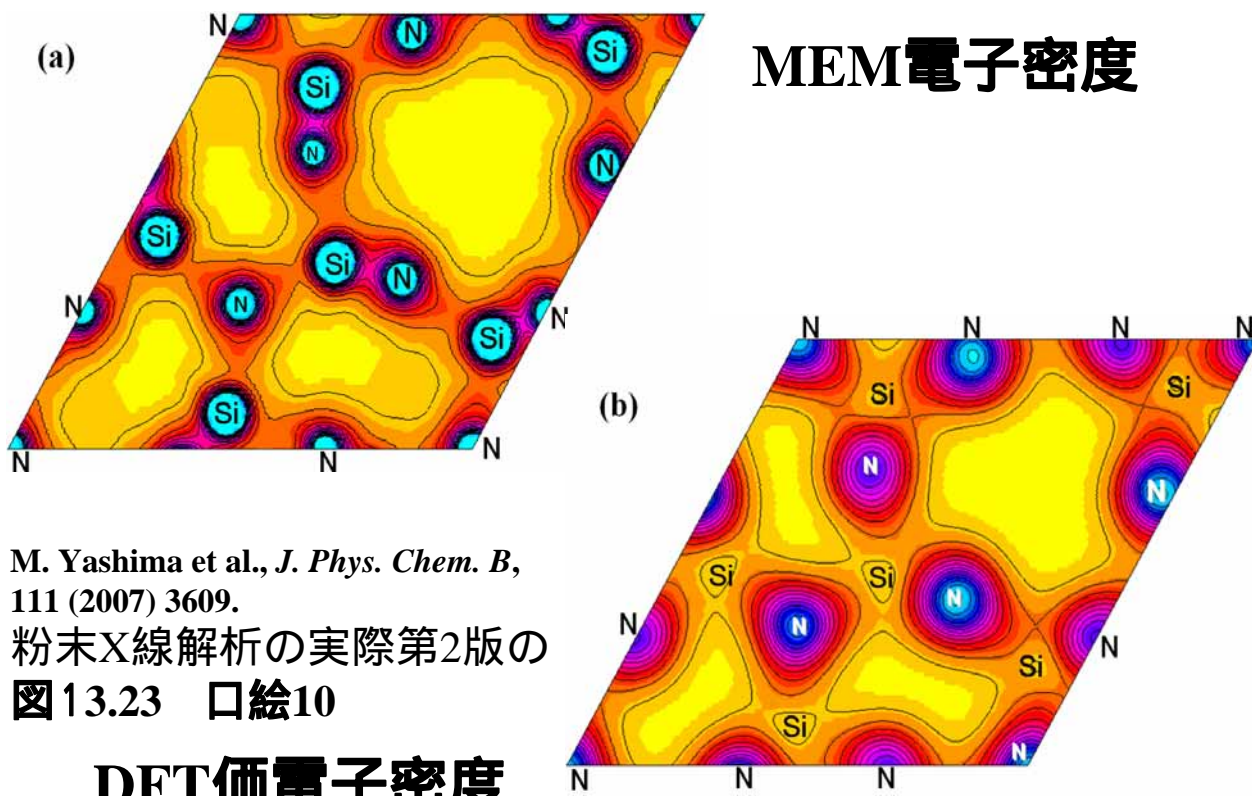
(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

型窒化珪素の電子密度解析: 共有結合と電荷移動

Table 1 Refined crystallographic parameters and reliability factors in the Rietveld, MEM and MPF analyses of the synchrotron diffraction data of Si_3N_4 powders

		Structural parameters of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ P31c			
Atom	Site	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (Å ²)
Si	Si1 6c	0.08194(4)	0.51161(4)	0.65788(6)	0.0052(5)
	Si2 6c	0.25362(4)	0.16730(4)	0.45090	0.0045(5)
N	N1 6c	0.65368(9)	0.6100(1)	0.4301(2)	0.0113(5)
	N2 6c	0.3159(1)	0.3189(1)	0.6974(2)	0.0093(5)
	N3 2b	1/3	2/3	0.5990(2)	0.0059(6)
	N4 2a	0.0	0.0	0.4502(3)	0.0096(6)
Space group, unit-cell parameter and Reliability factors in the Rietveld analysis		$R_{wp}=5.41\%$, $R_p=4.01\%$, Goodness of fit, $R_{wp}/R_e=1.34$ Space group of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$: P31c, $a=b=7.7545(1)$ Å, $c=5.62145(6)$ Å, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $R_I=1.86\%$, $R_F=1.26\%$ ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) Space group of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: $P6_3/m$, $a=b=7.6069(4)$ Å, $c=2.9073(1)$ Å, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, $R_I=2.07\%$, $R_F=1.05\%$. ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$)			
Reliability factors in the 2 nd MEM and 2 nd MPF analysis		$R_F(\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4)=0.86\%$, $wR_F(\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4)=0.73\%$. (2 nd MEM) $R_I(\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4)=1.03\%$, $R_F(\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4)=0.74\%$, $R_I=1.05\%$, $R_F=0.59\%$. (2 nd MPF)			

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011



M. Yashima et al., *J. Phys. Chem. B*,
111 (2007) 3609.
粉末X線解析の実際第2版の
図13.23 口絵10

DFT価電子密度

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

Tokyo Inst. Tech. p.17

正方および単斜酸化ジルコニウムの結晶構造と酸素欠損

八島正知、恒川信

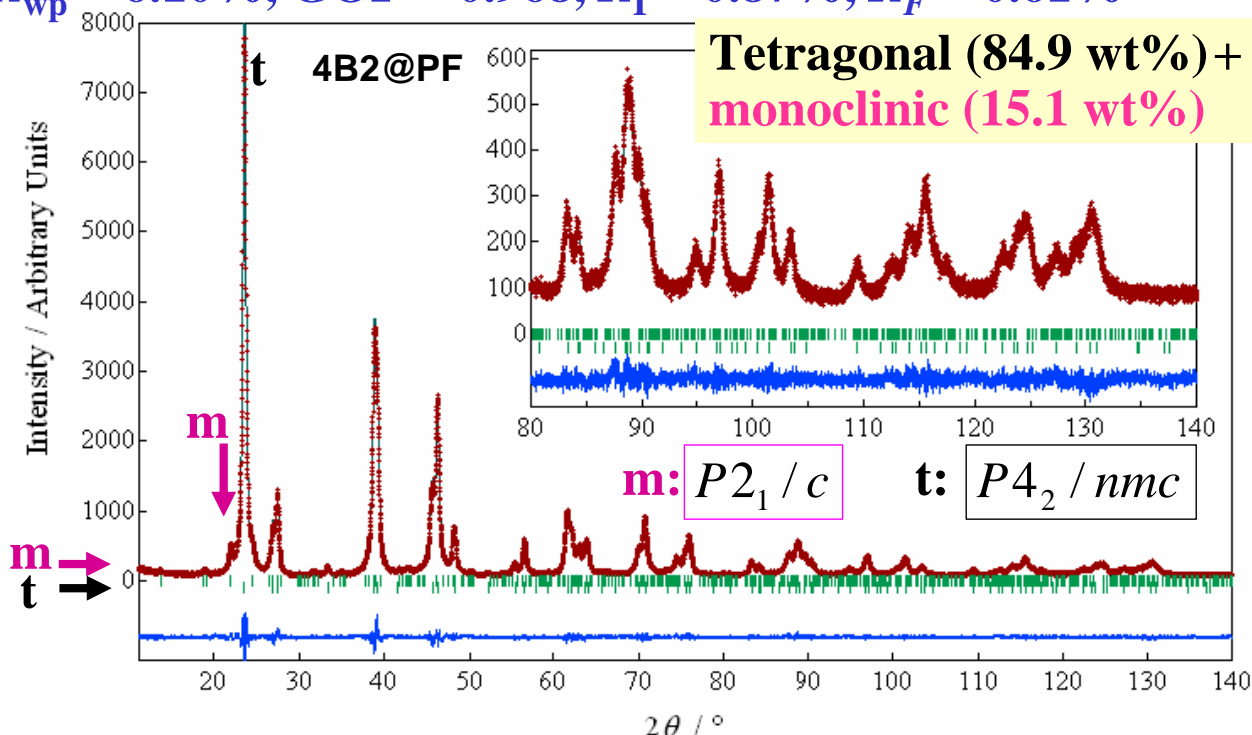
M. Yashima and S. Tsunekawa, "Crystal structures and the oxygen deficiency of tetragonal and monoclinic zirconium oxide nanoparticles", *Acta Crystallographica*, B61 [1] 161-164 (2006).

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

Tokyo Inst. Tech. p.18

Rietveld pattern of synchrotron data of zirconium oxide nanoparticles (299 K)

$R_{wp} = 6.10\%$, $GOF = 0.968$, $R_I = 0.87\%$, $R_F = 0.61\%$

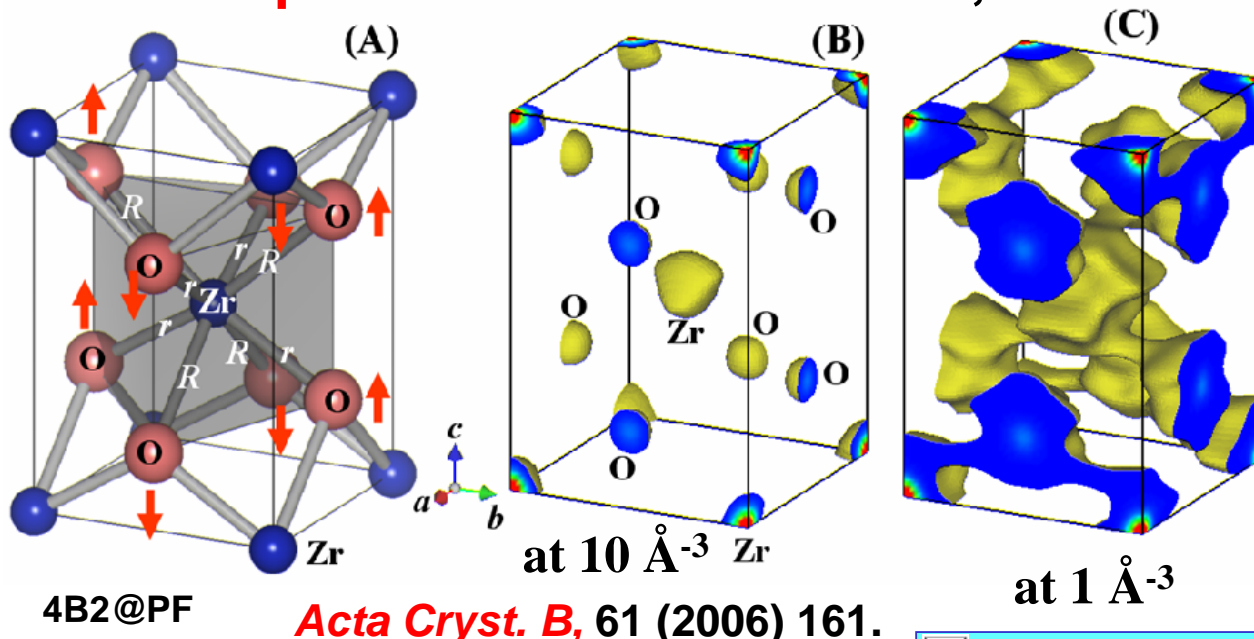


(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

Tokyo Inst. Tech. p.19

Isosurface of the electron density in nano-sized (11 nm) tetragonal $P4_2 / nmc$ ($Zr_{0.994}Hf_{0.006}O_{1.69(7)}$)

Covalent bonding for the shorter Zr-O bond
Anisotropic thermal motion for Zr,Hf cation



(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

Tokyo Inst. Tech. p.20

可視光応答型光触媒タ ンタル酸窒化物TaON の結晶構造と電子密度

八島正知、リーユンギ、堂免一成

Masatomo Yashima, Yungi Lee and Kazunari Domen,
“Crystal Structure and Electron Density of Tantalum
Oxynitride TaON, a Visible Light Responsive
Photocatalyst”, *Chem. Mater.*, **19**, [4] 588-593 (2007).

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

 Tokyo Inst. Tech. p.21

可視光応答型光触媒TaONの電子密度解析

Occupational ordering
along [100] direction

OTa₃ layer →

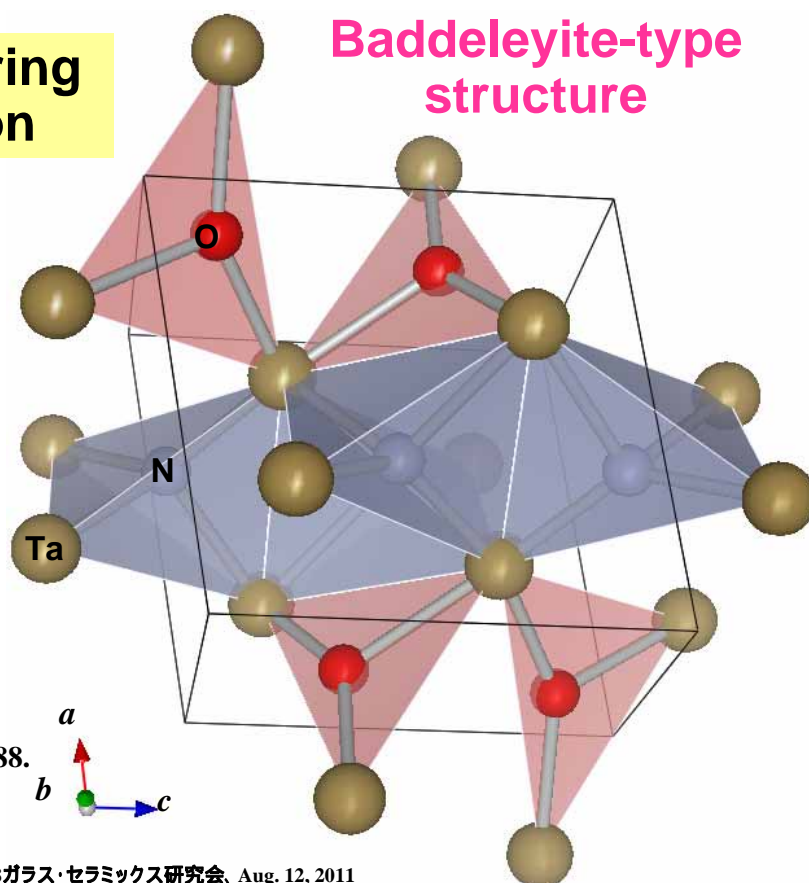
CN(N)=3
CN(O)=4

NTa₄ layer →

BVS(N)=3.2
BVS(O)=2.1

OTa₃ layer →

Baddleyite-type
structure



Yashima et al., *Chem. Mat.*, 19 (2007) 588.

 Tokyo Inst. Tech. p.22

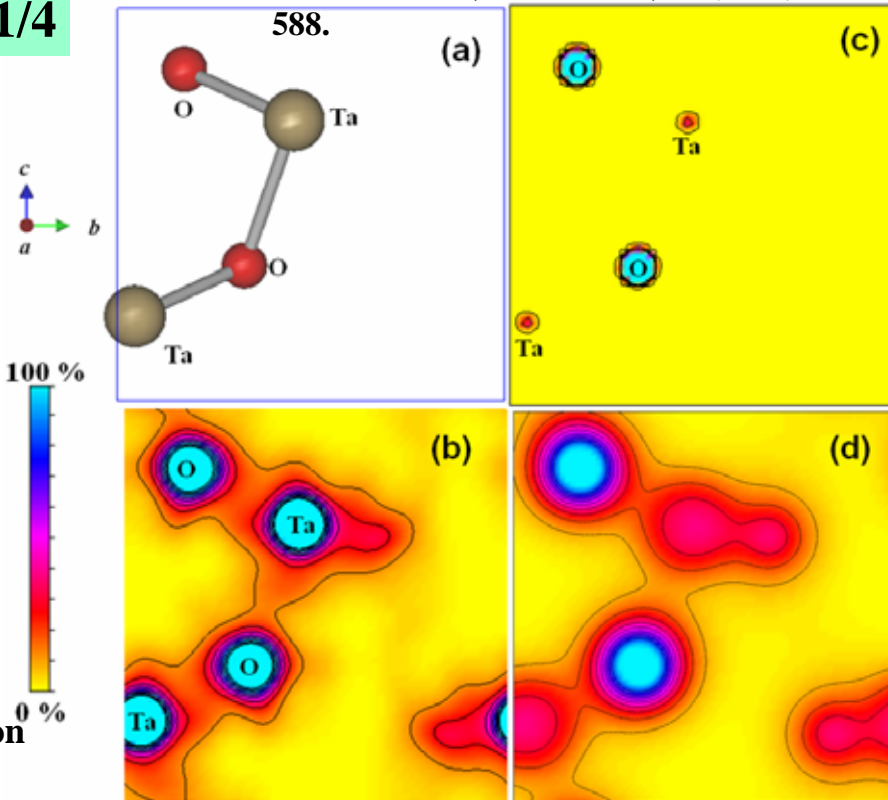
(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

光触媒TaONの結晶構造、電子・核密度分布

$0 < x < 1/4$

Yashima et al., *Chem. Mat.*, 19 (2007)

Refined Structure (4B2)



Nuclear Density (HERMES)

DFT valence electron density

Full scale
 71 \AA^{-3}
 28 fm\AA^{-3}

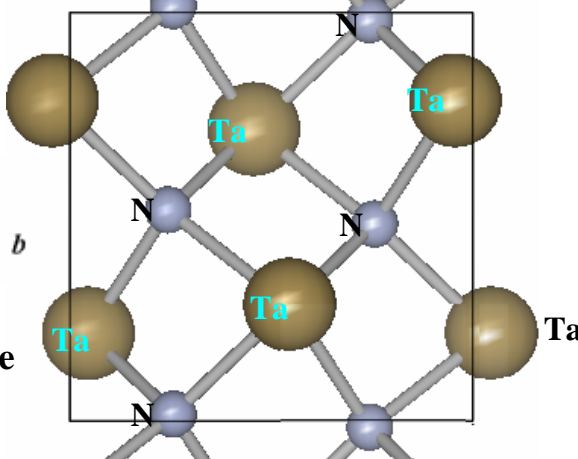
MEM Electron Density (4B2)

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

光触媒TaONの結晶構造、電子・核密度分布 (粉末X線解析の実際第2版の図10.13 p.180)

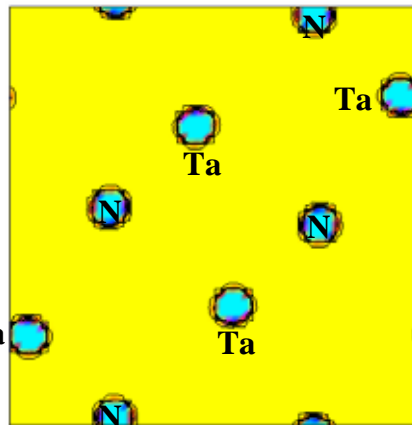
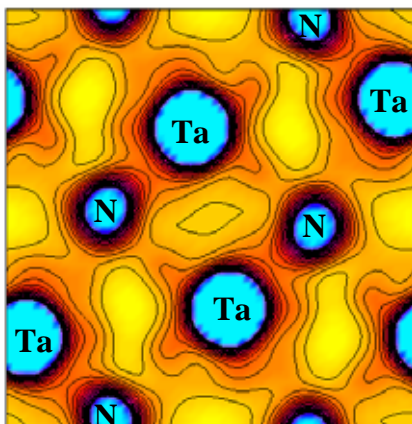
Chem. Mat., 19 (2007) 588.

Refined Structure (4B2)

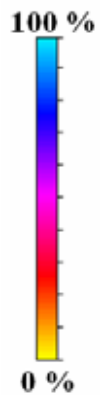


Full scale
 67.1 \AA^{-3}
 45.1 fm\AA^{-3}

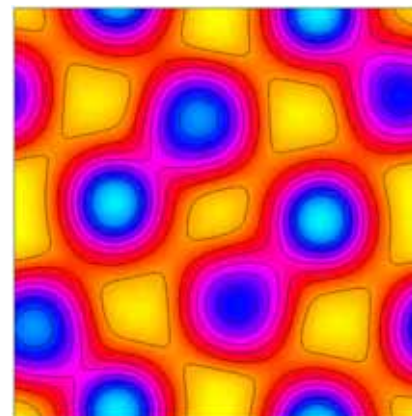
Electron Density (4B2)



Nuclear Density (HERMES)

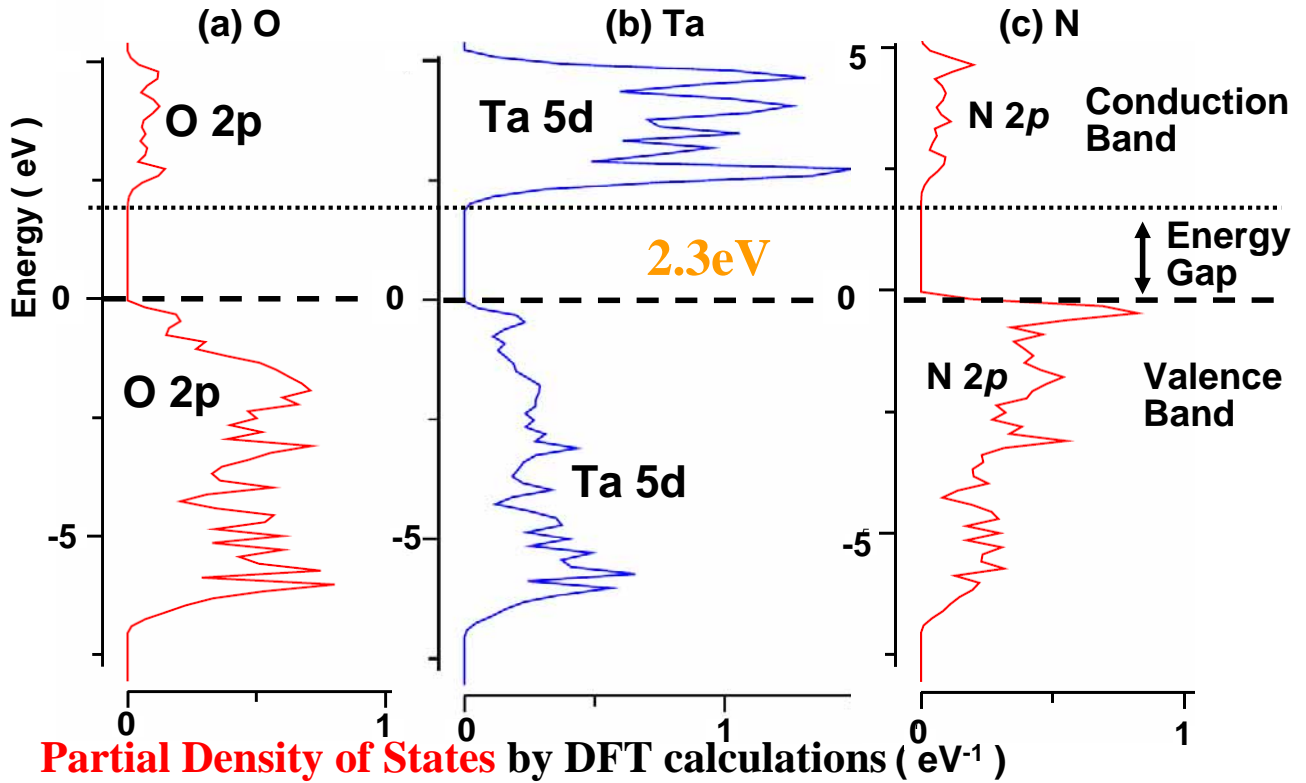


DFT



(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

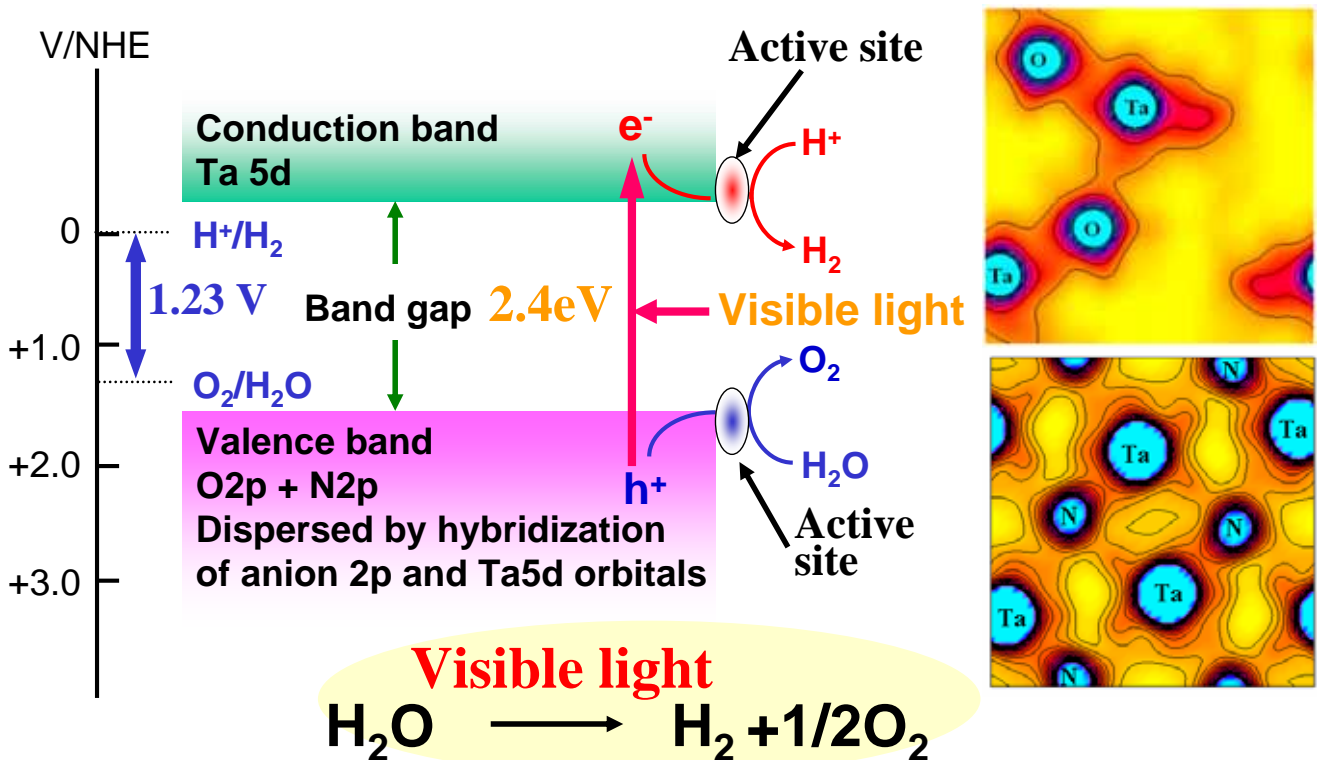
TaON 光触媒における共有結合はTa 5dとO2p, N2pの重なりが原因



(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

Tokyo Inst. Tech. p.25

TaON 光触媒における共有結合と水の分解



(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

Tokyo Inst. Tech. p.26

可視光応答型光触媒酸硫酸物 $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_{4.9}$ の結晶構造と電子密度

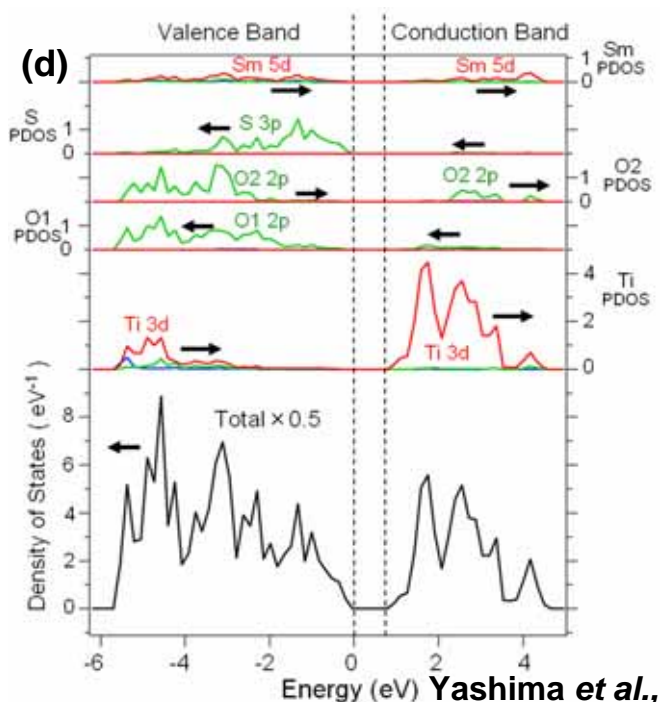
八島正知、荻巢清徳、堂免一成

M. Yashima, K. Ogisu and K. Domen, "Structure and electron density of oxysulfide $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_{4.9}$ as a visible light responsive photocatalyst", *Acta Crystallogr. B*, **64**, [3] 291-298 (2008).

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

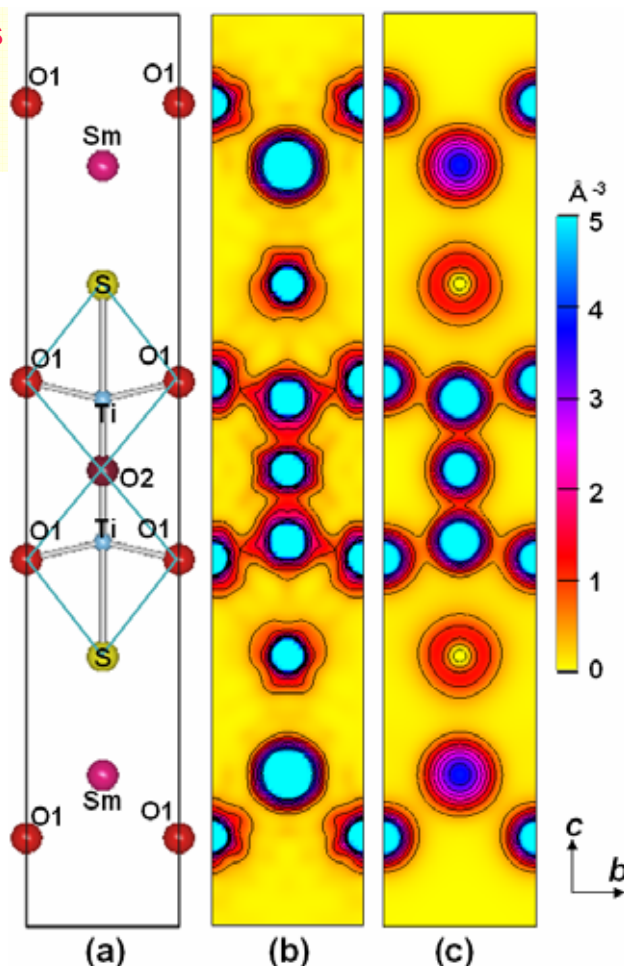
 Tokyo Inst. Tech. p.27

(a) Refined crystal structure, isosurfaces of (b) MEM electron and (c) DFT valence electron density, and (d) DOS and partial DOS of $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (tetragonal $I4/mmm$)



Yashima et al., *Acta Cryst B*, (2008)

 Tokyo Inst. Tech. p.28



(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

ガリウム亜鉛酸窒化物光触媒 (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)の共有結合と構造不規則性の実験による可視化、 可視光吸収の原因

八島正知、山田裕樹、前田和彦、堂免一成

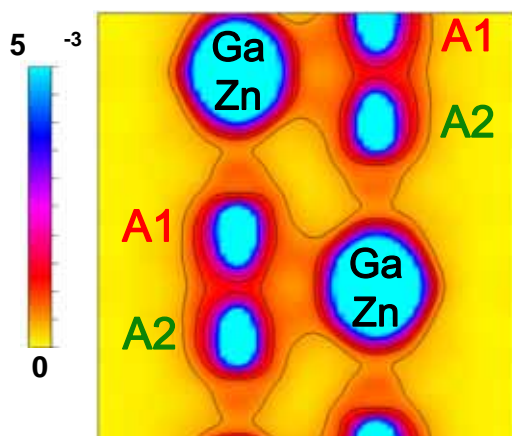
M. Yashima, H. Yamada, K. Maeda and K. Domen,
“Experimental Visualization of Covalent Bonds and
Structural Disorder in a Gallium Zinc Oxynitride
Photocatalyst (Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x), Origin of Visible Light
Absorption”, *Chem. Comm.*, **46**, 2379-2381 (2010).

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

 Tokyo Inst. Tech. p.29

光触媒(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)の電子密度分布

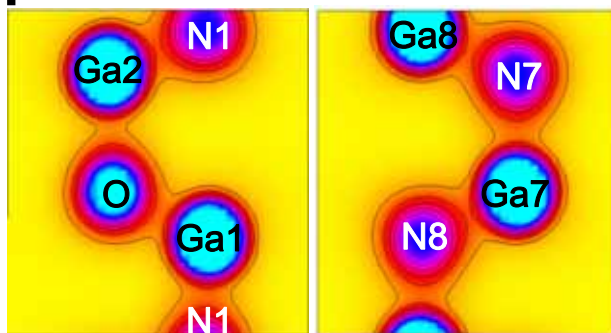
(110)面上のMEM電子密度分布
(Ga_{0.885}Zn_{0.115})(N_{0.885}O_{0.115})



MEM最小電子密度 0.7 Å⁻³

DFT最小電子密度 0.8 Å⁻³

(110)面上のDFT価電子密度分布
(Ga_{0.875}Zn_{0.125})(N_{0.875}O_{0.125})



日経産業新
聞 2010年4
月9日 11面
先端技術欄

Yashima et al., *Chem. Comm.* (2010), *CPL* (2005)など.

東大 堂免Grとの共同研究 可視光による世界初の水完全分解光触媒
世界に先駆けて構造解析、不規則構造、電子密度を解明

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

 Tokyo Inst. Tech. p.30

*Imma*ペロブスカイト型酸窒化物 LaTiO_2N の結晶構造と電子密度

八島正知、齊藤未央、中野裕美、高田剛、荻巣清徳、堂免一成

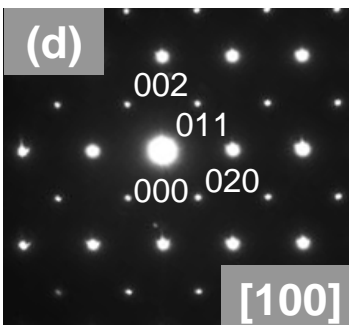
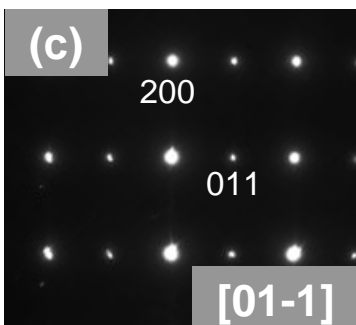
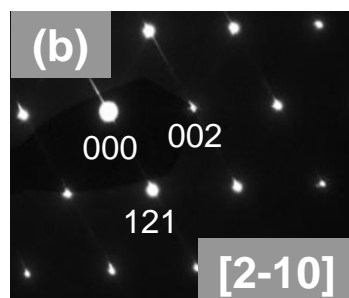
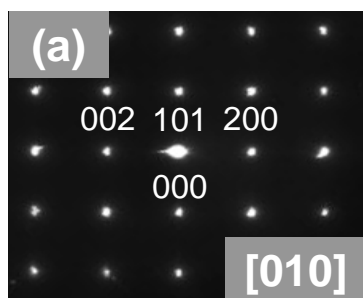
M. Yashima, M. Saito, H. Nakano, T. Takata, K. Ogisu, K. Domen, “*Imma* Perovskite-Type Oxynitride LaTiO_2N , Structure and Electron Density”, *Chem. Comm.*, **46**, [26] 4704-4706 (2010).

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

 Tokyo Inst. Tech. p.31

電子回折による LaTiO_2N の空間群の決定

10個の結晶子について同じ電子回折パターンが観察された



反射条件

$$(a) \begin{aligned} h0l &: h+l=2n \\ 00l &: l=2n \end{aligned}$$

$$(b) \begin{aligned} hk0 &: h, k=2n \\ hkl &: h+k+l=2n \end{aligned}$$

$$(c) h00 : h=2n$$


$$(d) \begin{aligned} 0kl &: k+l=2n \\ 0k0 &: k=2n \end{aligned}$$

斜方晶系 *Imma*

ペロブスカイト酸窒化物では初めての例

Yashima et al., *Chem. Comm.* (2010)

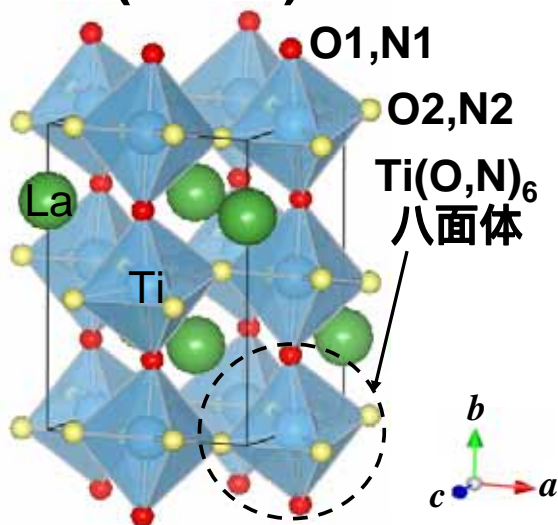
(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

 Tokyo Inst. Tech. p.32

LaTiO₂Nの精密化した構造

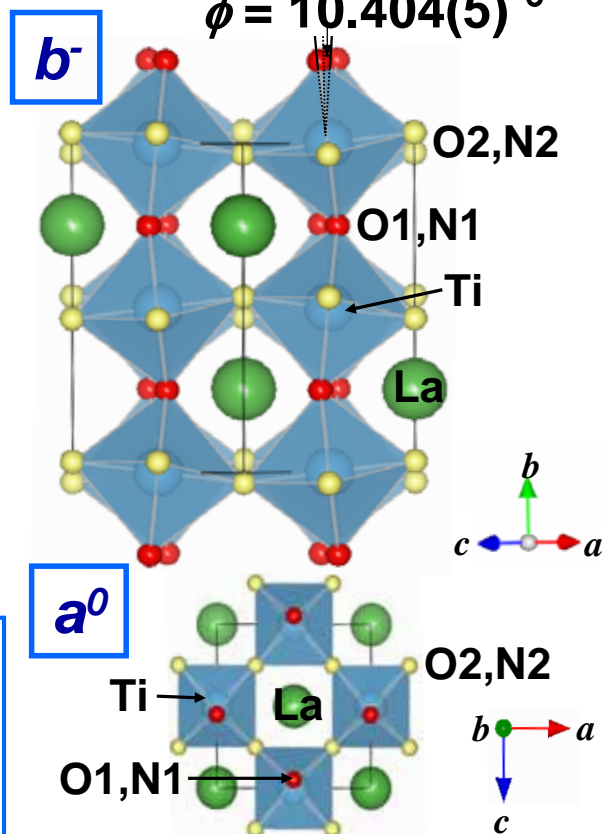
Yashima *et al.*, *Chem. Comm.* (2010)

Imma (*a*⁰*b*⁻*b*⁻)



Ti(O,N)₆八面体の反位相回転角:

$$\phi = 10.404(5)^\circ$$



Bond Valence Sum (酸化数)

La ··· 3.0 (La³⁺)

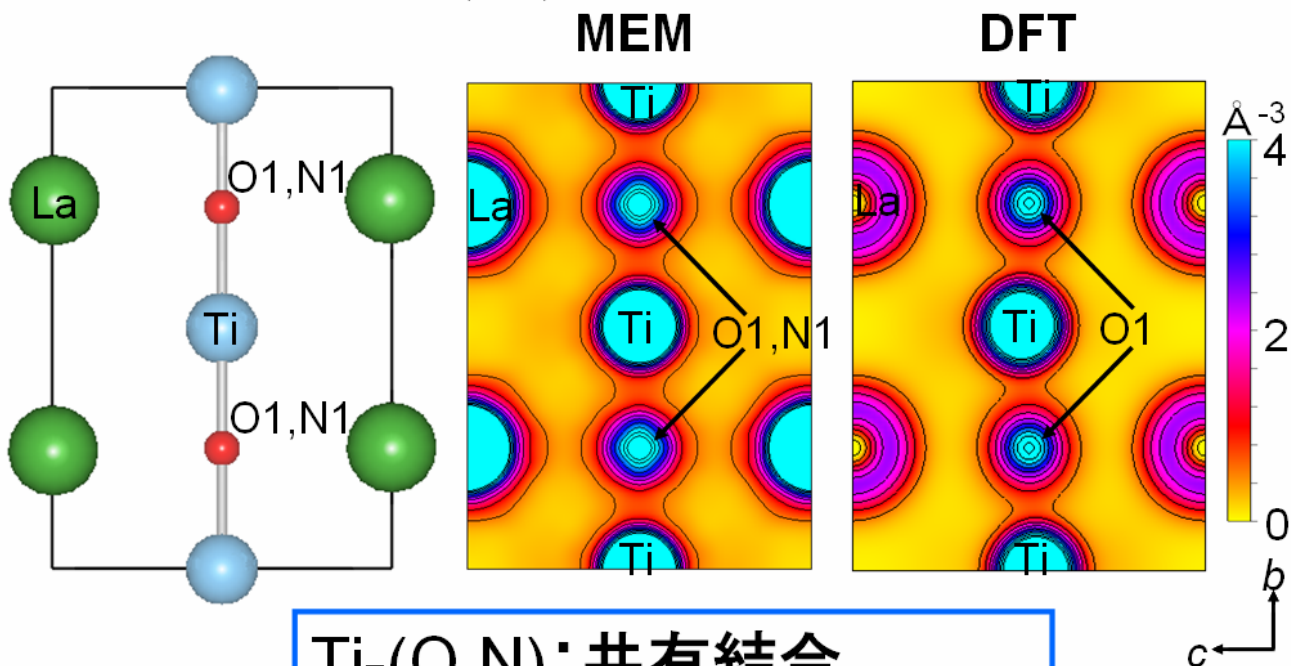
Ti ··· 4.1 (Ti⁴⁺)

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPRING-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

Tokyo Inst. Tech. p.33

LaTiO₂NのMEM電子密度分布とDFT価電子密度分布

Yashima *et al.*, *Chem. Comm.* (2010)



Ti-(O,N): 共有結合

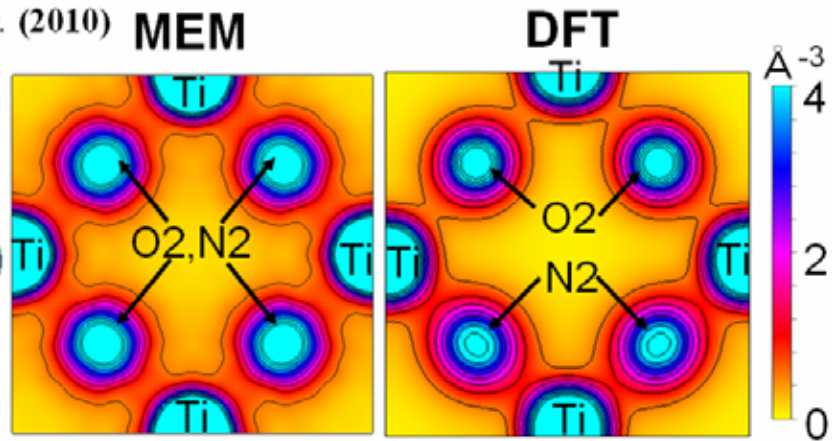
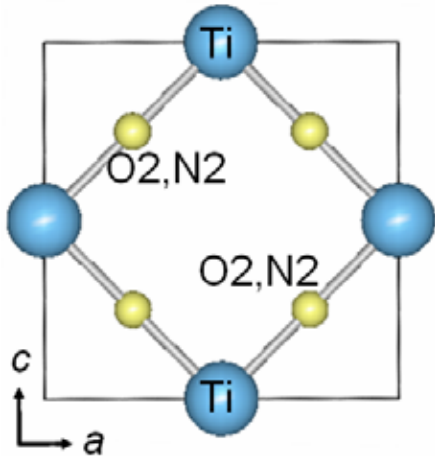
La-O: よりイオンの結合

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPRING-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

Tokyo Inst. Tech. p.34

LaTiO₂NのMEM電子密度分布とDFT価電子密度分布

Yashima et al., Chem. Comm. (2010) MEM



最小電子密度 MEM: Ti-(O,N) 0.56 Å⁻³

DFT: Ti-(O,N) 0.62 Å⁻³ (Ti-OとTi-Nの平均値)

DFTから得られた結合距離と各結合の最小電子密度

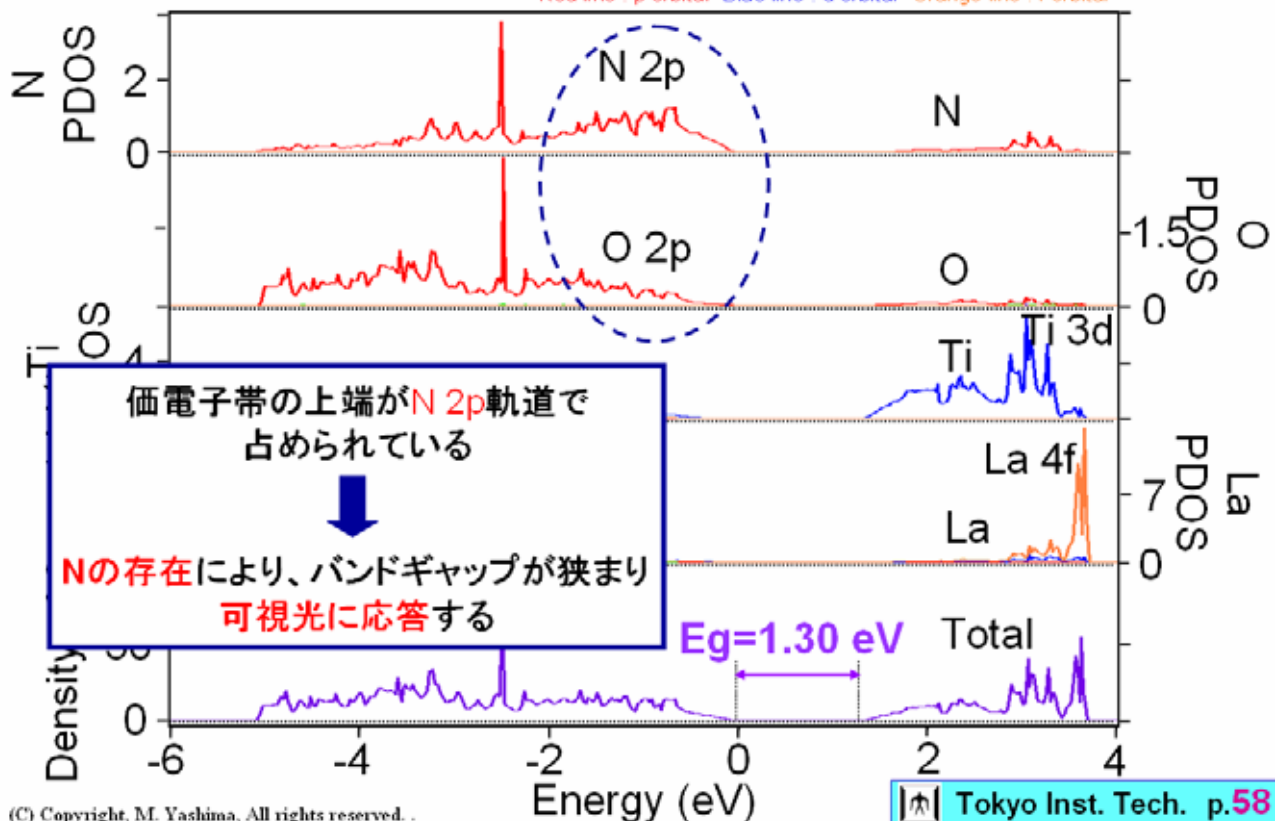
Ti-N: 短い結合距離 1.94(5) Å, 高い最小電子密度 0.78 Å⁻³

Ti-O: 長い結合距離 2.07(9) Å, 低い最小電子密度 0.52 Å⁻³

LaTiO₂NのDOS (状態密度)

Yashima et al., Chem. Comm. (2010)

Red line : p orbital Blue line : d orbital Orange line : f orbital



大きな正方晶性を持つ高 T_C 強誘電 PbTiO_3 - BiFeO_3 における (Bi,Fe)-O 共有結合の証拠

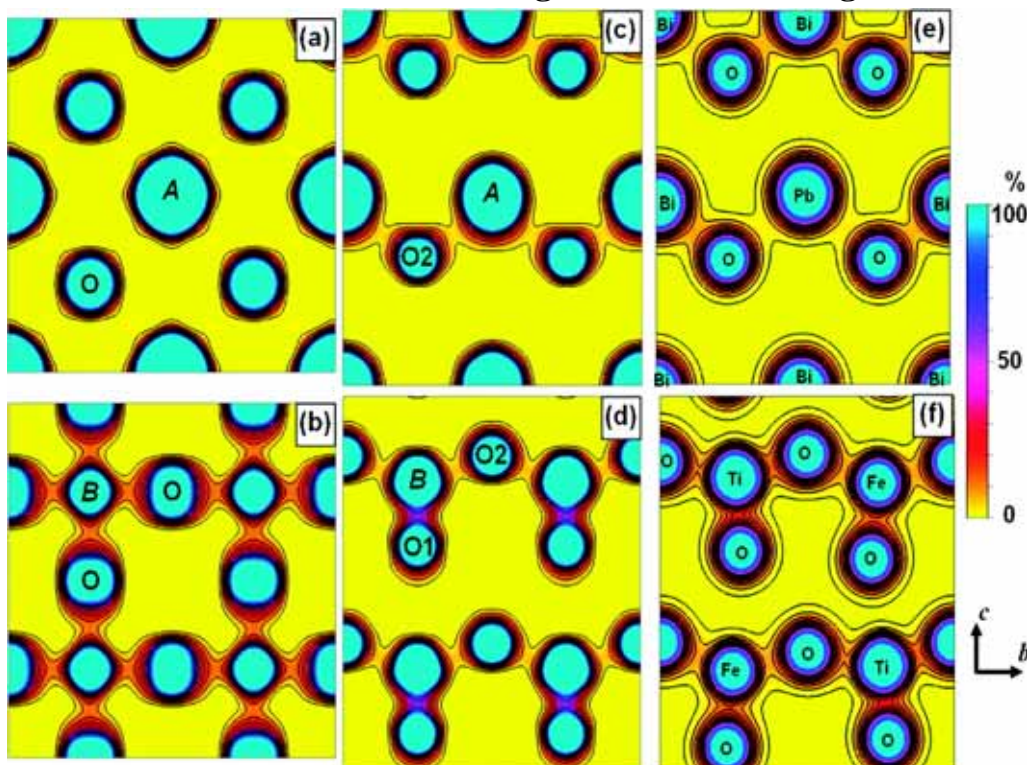
八島正知、尾本和樹、J. Chen、加藤浩輝、X. Xing
 M. Yashima, K. Omoto, J. Chen, H. Kato and X. Xing,
 “Evidence for (Bi,Pb)-O Covalency in the High T_C Ferroelectric PbTiO_3 - BiFeO_3 with Large Tetragonality”,
Chem. Mater., **23**, [13] 3135-3137 (2011).

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

Tokyo Inst. Tech. p.37

強誘電体 0.4PbTiO_3 - 0.6BiFeO_3 (PTBF) の電子密度分布

1000 K Cubic MEM 304 K Tetragonal MEM Tetragonal DFT



PTBFでの
 (Bi,Pb)(6s,6p)
 - O2p混成の
 証拠

Bi-Oの強い
 結合が優れた
 強誘電性の
 原因

Yashima *et al.*,
Chem. Mater. (2011)

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

Tokyo Inst. Tech. p.38

高速イオン伝導体ヨウ化銅CuIの結晶構造、電子密度、および拡散経路

八島正知、徐琦、吉朝朗、和田 智志

M. Yashima, Q. Xu, A. Yoshiasa and S. Wada, "Crystal structure, electron density and diffusion path of the fast-ion conductor copper iodide CuI", *J. Mater. Chem.*, **16**, 4393-4396 (2006).

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

 Tokyo Inst. Tech. p.39

イオン伝導体CuIの電子密度解析 粉末X線解析の実際第2版の図10.5 p.176

-CuI(750K)の結晶構造モデル(a-c)と等電子密度面(d)

理想的な
蛍石型構造

8c site

$R_{wp} = 2.89\%$

Yashima *et al.*, *J. Mater. Chem.* (2006)

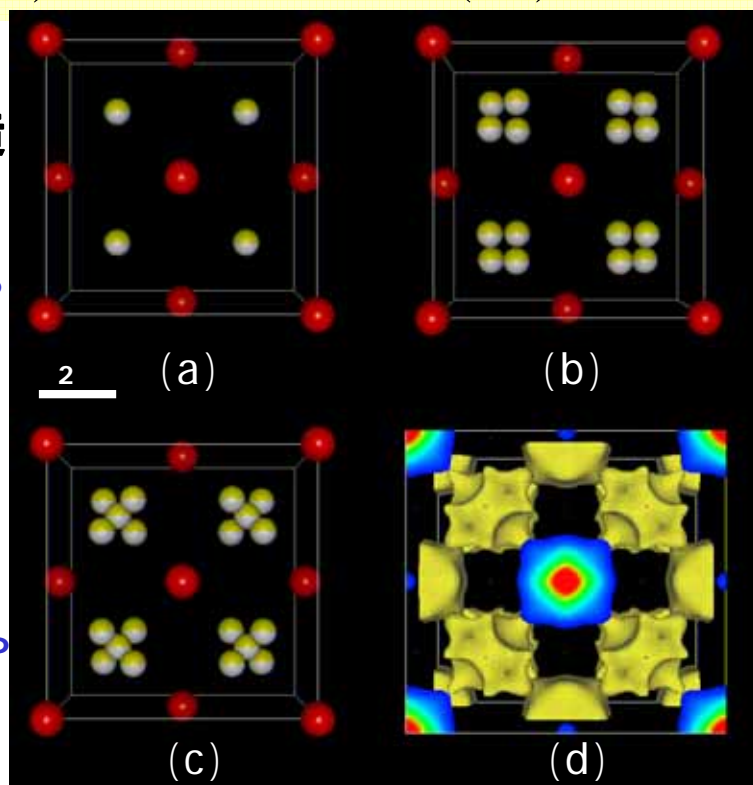
分割原子モ
デル(2)

8c+32f sites

$R_{wp} = 1.56\%$

$R_I = 1.95\%$

$R_F = 7.35\%$



分割原子
モデル

(1) 32f site

$R_{wp} = 2.43\%$

等電子密
度面

$R_{wp} = 1.47\%$

$R_I = 0.54\%$

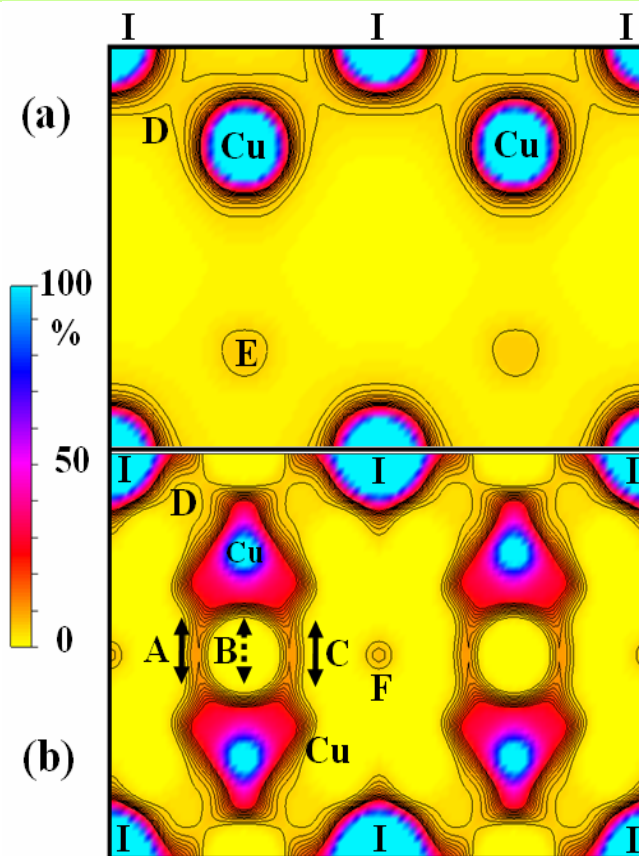
$R_F = 1.36\%$

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPring-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

 Tokyo Inst. Tech. p.40

イオン伝導体CuIの電子密度解析

Yashima *et al.*, *J. Mater. Chem.* (2006)



閃亜鉛鉱型構造
Cuイオン局在
占有の秩序化
位置の秩序化
Cu-I間の共有結合

螢石型構造
Cuイオン非局在
占有の無秩序化
位置の無秩序化
Cu-I間の共有結合

(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPRING-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

Tokyo Inst. Tech. p.41

まとめ

1. 粉末回折による構造解析
2. 放射光X線粉末回折の実際
3. 実例: α - Si_3N_4 構造材料; ZrO_{2-x} ナノ結晶; 光触媒: TaON, $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$, GaN-ZnO, LaTiO_2N ; PbTiO_3 - BiFeO_3 強誘電-常誘電相転移, CuIイオン伝導体と相転移

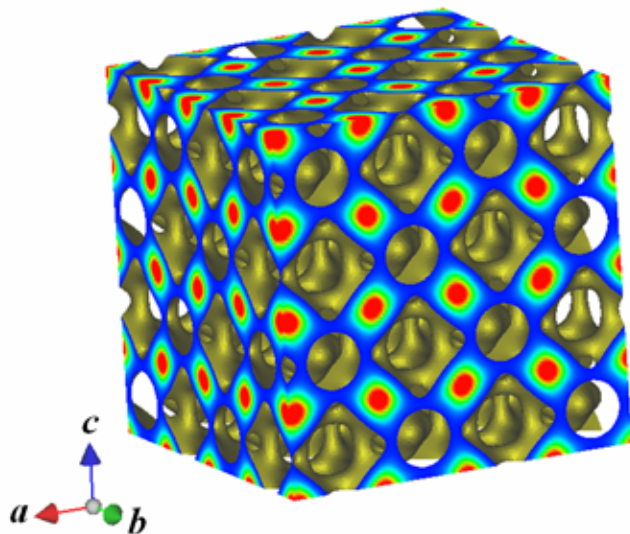
(C) Copyright, M. Yashima, All rights reserved. .SPRING-8ガラス・セラミックス研究会, Aug. 12, 2011

Tokyo Inst. Tech. p.42

Thank you!

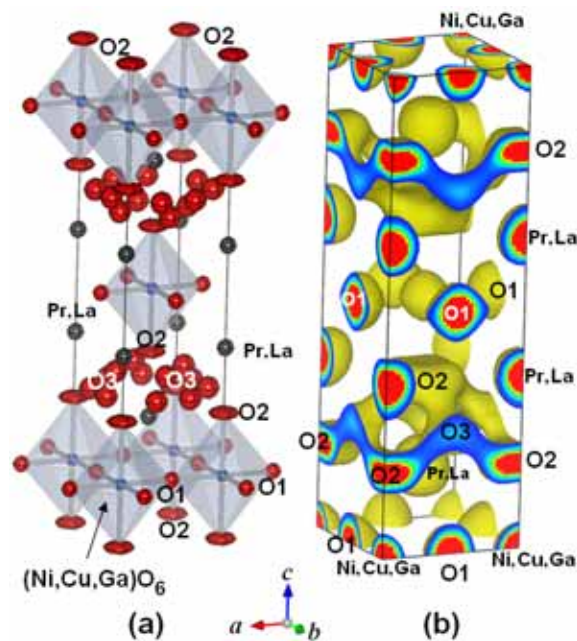
δ -Bi_{1.4}Yb_{0.6}O₃

(Pr_{0.9}La_{0.1})₂(Ni_{0.74}Cu_{0.21}Ga_{0.05})O_{4+ δ}



Yashima *et al.*, *APL* (2005)

 Tokyo Inst. Tech. p.43



Yashima *et al.*, *JACS* (2008, 2010)