

令和元年6月21日現在

機関番号：82121

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14135

研究課題名(和文)量子ビームを用いた酸化物超イオン伝導体に潜む強誘電性の微視的発現機構の解明

研究課題名(英文) Investigation of microscopic mechanism of ferroelectricity in oxide superionic conductor by quantum beam

研究代表者

石川 喜久 (Ishikawa, Yoshihisa)

一般財団法人総合科学研究機構(総合科学研究センター(総合科学研究室)及び中性子科学センター(研究開発・中性子科学センター・研究員)

研究者番号：30772579

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文): KTiOP₄に代表されるAMOX₄(A: Alkali metal, M = Ti, Zn, X = P, As)は超イオン伝導性と強誘電性をあわせもつ物質である。そのため、既存の結晶構造解析手法では、イオン拡散経路中にある自発分極の秩序化過程を決定する上で未だ不明な点が多い。

本研究では、最大エントロピー法にMott-Bethe法を適応した"X-N"静電ポテンシャルMEM法を新たに開発した。これら手法をもとにJ-PARC MLF SPICAで低温下中性子粉末回折を実施した。結果、200KからK⁺ cationの原子変位パラメータの顕著な変化を捉えることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した"X-N"静電ポテンシャルMEM法は、中性子回折に基づく実験結果を導入することにより、点電荷の仮定を配した解析が可能となる。このような計算手法は過去に報告例がなく、本研究成果は量子ビーム科学及び回折結晶学の大きな貢献につながることが期待される。これら手法を踏まえた最大エントロピー法アルゴリズムについて、Rietveld解析ソフトウェアZ-Codeに組み込まれており、ソフトウェアの公開を通して科学技術分野に広く貢献すると考えられる。

研究成果の概要(英文): AMOX₄ (A: Alkali metal, M = Ti, Zn, X = P, As), which represented substance of KTiOP₄, is a substance having both characteristics between super ion conductivity and ferroelectricity. In the case of both existence of electric characteristics, the conventional crystal structure analysis methods have remained the problem determining the ordering process of spontaneous polarization in the ion diffusion path.

In this study, we newly developed the "X-N" electrostatic potential MEM that applied the Mott-Bethe method to the maximum entropy method. Based on these methods, neutron powder diffraction at low temperature was performed with J-PARC MLF SPICA. As a result, we could catch remarkable change of atomic displacement parameters from 200 K to K⁺ cation.

研究分野：量子ビーム科学

キーワード：結晶構造解析

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 非線形光学結晶として知られる KTiPO_4 (KTP) に代表される AMOXO_4 (A^+ : アルカリ金属 K^+ , Rb^+ , M^+ ; 遷移金属 Ti^{4+} , Ge^{4+} , X^{5+} : P^{5+} , As^{5+}) は超イオン伝導性と強誘電性をあわせもつ物質群である。これまで AMOXO_4 は変位型強誘電体とされてきたが、近年、秩序-無秩序型との共存が示唆されている。しかしながら、既存の結晶構造解析手法では、イオン拡散経路中にある自発分極の秩序化過程を決定する上で未だ不明な点も多い。

(2) AMOXO_4 の特徴として、高イオン伝導性のため、誘電測定が困難なことが挙げられる。具体的には、 KTiPO_4 は 200 K から誘電損失が増大し、絶縁破壊が生じることが知られている。そのため、 AMOXO_4 の分極特性を解明するためには X 線及び中性子回折による精密結晶構造解析が不可欠である。

(3) 構造物性の観点から AMOXO_4 をみたとき、構成元素は全て一般位置にあることから変位型強誘電体の起源となる Phonon mode の自由度が多いことから、本研究対象である AMOXO_4 に対しては回折結晶学に基づく原子変位の詳細を解明することが重要である。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、量子ビームを用いた AMOXO_4 の強誘電性の起源解明に向けて、結晶構造解析手法を新規に開発し、KTP の中性子粉末回折に適用することで AMOXO_4 微視的メカニズムの解明を目的とする。

(2) 本研究における新規解析手法として、X 線回折および中性子回折を相補的に利用した“X-N”静電ポテンシャル法を開発する。

(3) 本研究では、 AMOXO_4 物質群のなかで KTiPO_4 (KTP) に着目し、低温からイオン導電性が発現する 200 K までの中性子粉末回折を実施し、精密結晶構造解析からイオン導電性および共有電性に寄与する K^+ イオンおよび Ti^{4+} イオンの微視的挙動について明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 本研究で用いる試料について固相反応法で作成を行った。具体的には K_2CO_3 , TiO_2 , および $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ をモル比に従って 1000°C にて 3 時間焼成を行った。このとき、 K_2CO_3 が熱分解をすることにより K^+ rich の液相となり、全体が均一に反応をする。得られた粉末試料については、X 線粉末回折より不純物がないことを確認した。

(2) 得られた高純度結晶について、中性子粉末回折を実施した。J-PARC MLF BL09 に敷設している特殊環境中性子回折計 SPICA に、Hotstage 型冷凍機を設置し 12.5 K, 100 K, 150 K, 200 K 及び 250 K の温度点で測定を行った。

(3) 中性子回折のデータ解析について、Z-Code 及び Jana2006 を用いた Rietveld 解析を行った。また、 K^+ イオン伝導性の検討には最大エントロピー法 (MEM) を用いた解析を行った。

4. 研究成果

(1) 本研究では最大エントロピー法 (MEM) の新たな手法として、“X-N”静電ポテンシャル MEM 法を開発した。主なアルゴリズムを図 1 に示す。具体的には、X 線回折は電子との相互作用にあり、中心の原子核を正の点電荷と仮定して Poisson 方程式を作用させることにより、静電ポテンシャルとの相互作用に変換が可能となる。具体的な結晶構造解析への適用として、X 線の原子散乱因子に Poisson 方程式を適用した Mott-Bethe 法により、結晶構造因子は静電ポテンシャル分布とフーリエ関係となる。一方で、中性子回折は原子核との相互作用をもつことから、物質系のなかの原子核密度分布を評価することができる。このとき、実験値である原子核の動的作用である原子変位パラメータを点電荷に作用させることにより、実験に即した正の電荷を導入することができる。こうして得られた結晶構造因子に対して最大エントロピー法を適用することにより、詳細な電子分布を検討することが可能となる。

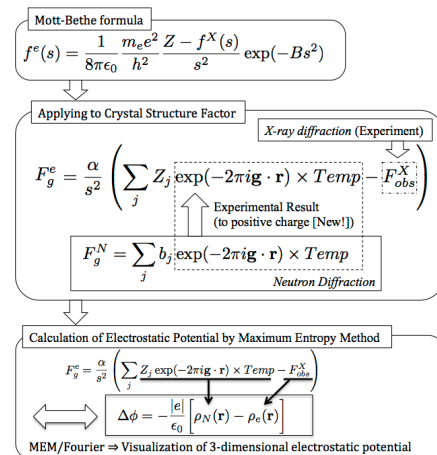


図 1. “X-N”静電ポテンシャル MEM 法のアルゴリズム

(2) 本研究では、上記のアルゴリズムの実装にあたり、最大エントロピーソフトウェア Z-MEM を開発した[1]. ここでは、通常の MEM でボトルネックとなる密度分布及び結晶構造因子とのあいだの計算に並列スレッド計算機能である OpenMP を導入することにより、計算時間の大幅な短縮を実現することができた. 開発したコードは、Z-Rietveld に導入され、GUI によるユーザビリティの向上及び Rietveld 解析とシームレスな連携が可能となった[2, 3].

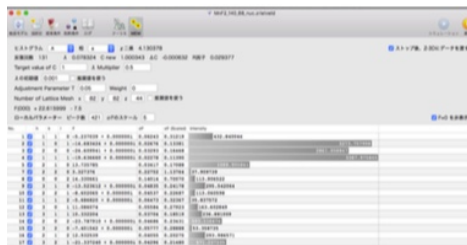


図 2. Z-Code に導入された Z-MEM

(3) 図 3 に J-PARC MLF SPICA で測定した KTiOPO_4 の Rietveld 解析結果を示す. 本研究で合成した試料の結晶性は高く不純物などはみられず、また原子サイト占有率から欠損がないことが確認された. 結晶構造解析結果における信頼度因子 (Rwp) については、本研究で測定したすべての温度域で 1.3% ほどとなり、結晶構造モデルに対して高い精度で解析をすることができた.

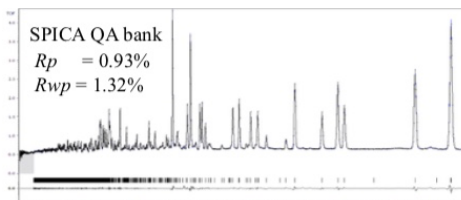


図 3. J-PARC MLF BL09 SPICA による KTiOPO_4 の Rietveld 解析の結果

(4) Rietveld 解析から得られた KTiOPO_4 の原子変位パラメータ (Atomic displacement parameters, ADPs) の温度変化を図 4 に示す. ここでイオン導電性を担う K+カチオンについて、200 K - 250 K で K1 が顕著に変化している. この結果は誘電率測定における誘電損失の増大と一致しており、イオン導電性の発現において K1 サイトの挙動が重要な役割を果たしていることを示唆している. また、強誘電性を担う Ti^{4+} に着目したとき、 Ti^{4+} は 150 K - 200 K のあいだで Ti1 サイトに対して Ti2 サイトが大きく変化していることがみて取れる. K+カチオンと比して、Ti サイトの変化がより低温で生じていることからイオン導電性発現の前駆現象として、Ti サイトの動的挙動が生ずることが考えられる.

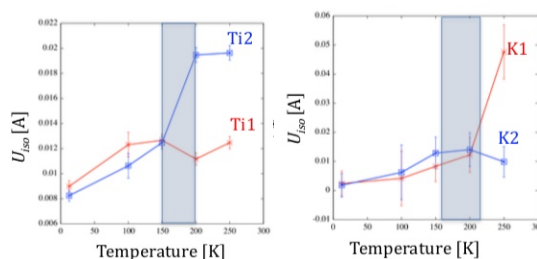


図 4. KTiOPO_4 における Atomic displacement parameters (ADPs) の温度変化

(5) 前述の原子変位パラメータの顕著な変化について、イオン間のネットワークをみたとき図 5(上図)の関係となる. ここで、個々のネットワークについて $\text{TiO}_6 - \text{PO}_4$ の一次元鎖をもつネットワーク (K1-Ti2) と一次元鎖ネットワーク間に配置される K2-Ti1 ネットワークに大別することができる. ここで図 4 の結果を照らし合わせたとき、150 K から 250 K のあいだで $\text{TiO}_6 - \text{PO}_4$ 一次元鎖に挟まれた K2-Ti1 ネットワークの熱的寄与が大きくなることから、K2 カチオンのシフトが TiO_6 八面体に影響を与えることが示唆される.

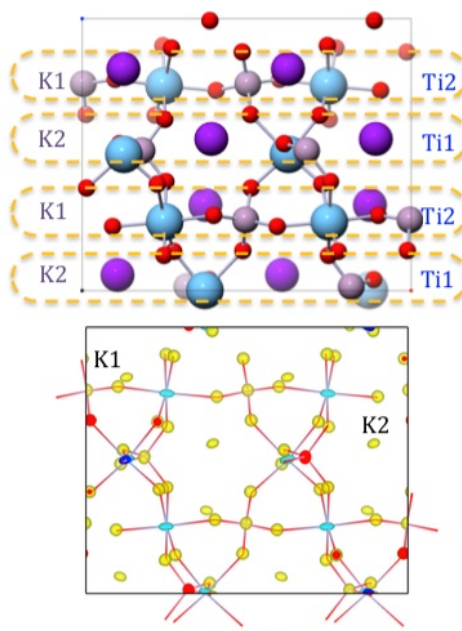


図 5. (上図) KTiOPO_4 の結晶構造. (下図) 最大エントロピー法による 12.5 K 下の KTiOPO_4 の核散乱長密度分布

(6) 図 5(下図)に最大エントロピー法による KTiOPO_4 の核散乱密度分布を示す. 先行研究による放射光 X 線単結晶回折による Fourier 合成では、K1+イオンの splitting が報告されていたが、本研究では K 原子の明確な密度分布の分離は検出されなかった. 要因として、粉末回折 MEM におけるモデルバイアスが強く生じた可能性が考えられる[4]. 今後の展開として、中性子単結晶回折を実施し、3 次元空間分布における情報確度の高いデータから詳細な検討を進める予定である.

(参考文献)

- [1] Y. Ishikawa, et.al, Physica B, 551, 2018, 472-475.
- [2] R. Oishi, et.al, Nuclear Instruments and Methods A600, 2009, 94-96.
- [3] R. Oishi-Tomiyasu, et.al, J. Appl. Cryst. 45, 2012, 299-308.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Yoshihisa Ishikawa, Junrong Zhang, Ryoji Kiyonagi, Masao Yonemura, Takeshi Matsukawa, Akinori Hoshikawa, Toru Ishigaki, Shuki Torii, Ryoko Oishi-Tomiyasu, Takashi Kamiyama, "Z-MEM, Maximum Entropy Method software for electron/nuclear density distribution in Z-Code", Physica B, 査読有, 551, 2018, 472-475.

DOI : 10.1016/j.physb.2018.03.034

〔学会発表〕(計 2 件)

- ① 石川 喜久, 「逆空間マッピングで見るパルス源と定常中性子源の相補性」, 東北大学金属材料研究所ワークショップ - 中性子科学研究における J-PARC と JRR-3 の相補利用 - 2017年11月21日
- ② 米村雅雄, 石川 喜久, 「機能性材料開発における構造解析と MEM, その先には?」, 第二回大型実験施設とスーパーコンピュータとの連携利用勉強会 2018年1月10日

〔図書〕(計 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

○取得状況 (計 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号 (8桁)：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。