

令和 5 年 6 月 29 日現在

機関番号：82121

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05010

研究課題名(和文) シリケート化合物による機能性強誘電体材料の創製と量子ビーム解析

研究課題名(英文) Studies of functional silicate ferroelectric materials by quantum beam science

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)：シリケート化合物 $ABSi_2O_7$  ( $A=K, Rb, \text{etc.}$ ,  $B=Nb, Ta$ ) は $NbO_6$ 八面体の回転に由来する変位型強誘電体である。本研究では、量子ビームを用いた $ABSi_2O_7$ の微視的構造から強誘電性及びイオン導電性発現機構を解明し、高機能性強誘電体の創製に展開することを目的とする。具体的には $KNbSi_2O_7$ 粉末試料を合成し、X線回折を行なった。得られたデータについて精密構造解析およびFourier合成及び最大エントロピー法を用いた解析を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シリケート化合物強誘電体は、地球上の地表付近に存在する元素の割合を示すクラーク数の高い元素で構成された物質群として近年注目を集めている。非線形光学結晶として知られる $KNbSi_2O_7$ は、 $NbO_6$ 八面体に由来する変位型強誘電体である。 $KNbSi_2O_7$ の基本構造は $NbO_6$ 八面体と $SiO_4$ 四面体が頂点共有ネットワークを形成し、大きな空隙を持つことを特徴とする。これら結晶構造のもつ特徴から、 $K^+$ カチオンの移動自由度に基づく機能性材料の開発に繋がる可能性があり、量子ビームによる微視的機構の解明は研究開発に意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Silicate compound  $ABSi_2O_7$  ( $A=K, Rb, \text{etc.}$ ,  $B=Nb, Ta$ ) is a displacive ferroelectric material derived from the rotation of  $NbO_6$  octahedron. In this study, we aim to clarify the mechanism of ferroelectricity and ion conductivity from the microscopic structure of  $ABSi_2O_7$  using quantum beams. Specifically,  $KNbSi_2O_7$  powder samples were synthesized and X-ray diffraction was performed. The obtained data were analyzed using the maximum entropy method and the precise structure analysis including the anisotropic temperature factor.

研究分野：量子ビーム科学

キーワード：強誘電体 X線回折

## 1. 研究開始当初の背景

シリケート化合物  $\text{ABSi}_2\text{O}_7$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{etc.}$ ,  $\text{B}=\text{Nb}, \text{Ta}$ ) は  $\text{NbO}_6$  八面体の回転に由来する変位型強誘電体である。結晶構造の持つ特徴として  $\text{NbO}_6$  八面体と  $\text{SiO}_4$  四面体が頂点共有をしており、多面体間に大きな空隙を持つことが挙げられる。そのため、結晶構造から予想される電気物性として、この多面体の頂点共有ネットワークがワイドバンドギャップを形成する一方、多面体間の空隙に配置される一価のカチオンが高い移動自由度を持つことが期待される。実際、Bond Valence Sum (BVS) mapping 計算では  $c$  軸方向に低ポテンシャル領域を形成し、カチオンの移動可能性を示唆している(図 1)。

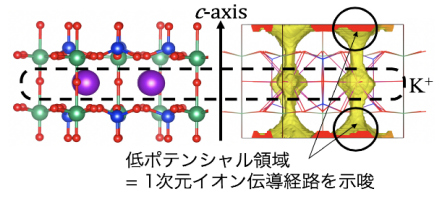


図 1. BVS mapping 法による  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  の低ポテンシャル領域

## 2. 研究の目的

本研究では、量子ビームを用いた  $\text{ABSi}_2\text{O}_7$  の微視的構造から強誘電性及びイオン導電性発現機構を解明し、高機能性強誘電体の創製に展開することを目的とする。具体的には、 $\text{A-site}$  に  $\text{K}^+$  に  $\text{Li}^+$  をドーピングした試料を作成し、幅広い温度域の X 線・中性子回折を通して  $\text{A-site}$  カチオンの熱的挙動を解明することにより、イオン導電性の起源を明らかにする。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料合成

試料の合成について、 $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  を化学式に基づく秤量した混合物より、固相反応法による作成を行なった。実際には母物質である  $\text{KNbO}_3$  が比較的低温で熔融することから、 $\text{K}^+$  の欠損が生じやすいため昇温・降温速度を制御して作製を進めた。

### (2) X 線回折

得られた試料について瑪瑙乳鉢にて粉碎し、X 線粉末回折 (RIGAKU SmartLab, Cu-target) を実施した。

### (3) 結晶構造解析

測定したデータについて、Jana2006 を用いてリートベルト解析を行なった。また、解析結果として得られた結晶構造因子よりフーリエ合成を行い、電子密度分布の検討を行なった。

### (4) 解析手法の開発

本研究では MEM によって得られた核散乱長密度分布及び電子密度分布の定量評価のため、密度分布内の原子周辺の特長箇所を切り出し、ピクセル総和を計算することによりイオンの価数を評価するプログラムを開発した。

## 4. 研究成果

### (1) 試料合成

原料の混合物を均一に混ぜ合わせるため、ボールミル法により 24 時間攪拌した。得られた粉体についてアルミナるつぼ (SSA-S) に入れて、マッフル炉 (HPM-1N) を用いて図 2 のダイアグラムで加熱作製を行なった。最初に  $620^\circ\text{C}$  まで温度を上げる。この時、 $\text{KNbO}_3$  (融点  $340^\circ\text{C}$ ) を分解・熔融することによって、るつぼ内の混合物全体に  $\text{K}^+$  溶融体が行き渡ることによって均一な反応が得られる。その後、 $1150^\circ\text{C}$  で 24 時間保持することにより、粉体全体が反応して  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  が合成することができた。

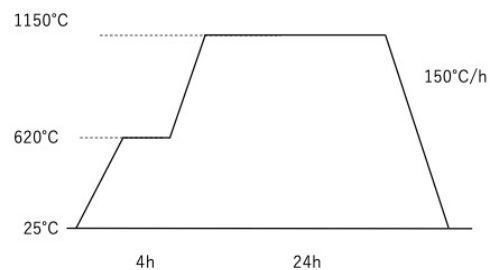


図 2.  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  合成の焼成ダイアグラム

### (2) X線回折及びリートベルト解析

得られた試料について、瑪瑙乳鉢にて粉碎し、X線粉末回折(線源 Cu 管球:40kV, 30mA)で測定を行なった。図3にX線回折及びリートベルト解析の結果を示す。

本研究の対象である K<sup>+</sup>イオンについては温度因子が  $B \approx 1.2$  程度となり、標準的な無機物の熱振動範囲に収まっている。非等方温度因子について、 $B_{11}=B_{22}$  方向に広がりを持ち、図1に見られるような K<sup>+</sup>イオン導電方向として期待される B33 方向は5%ほど小さい値となった。また、多面体フレームワークに着目した際、頂点共有をなす酸素原子の温度因子について  $B \approx 0.6$  程度であった。

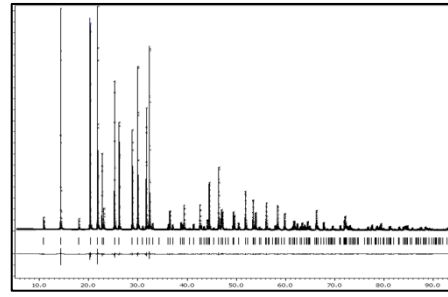


図3. X線回折による KNbSi2O7 の結果

### (3) フーリエ合成による実空間解析

図4に KNbSi2O7 の Fourier synthesis の結果を示す。フーリエ合成の結果は概ね Rietveld 解析の結果を反映しており、K<sup>+</sup>イオンの電子密度が ab 面に僅かに扁平する結果を示している。フレームワークについて着目した際、NbO6 の Nb イオンの温度因子が大きいことがわかった。席位置の対称性より、2a site は c 軸方向に自由度があり、変位型強誘電のメカニズムを反映していると考えられる。一方で、頂点共有をしている酸素イオンの電子密度が小さいことから、多面体フレーム自体は堅牢性があり、多面体間の空隙のサイズが大きく変わらないことを示唆している。結果、K<sup>+</sup>イオンの移動自由度に制約があり、イオン導電体としての寄与が小さいと解釈される。

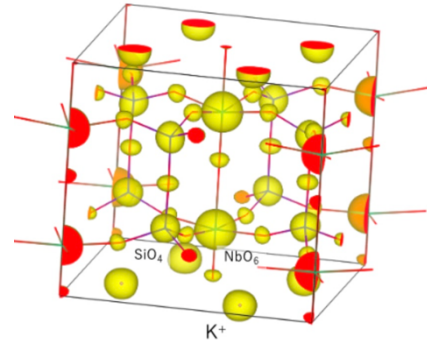


図4. Fourier 合成による KNbSi2O7 の電子密度分布

### (4) 解析手法の開発

本研究では MEM により得られた密度分布ファイルより密度分布内の原子周辺の特定箇所を切り出し、ピクセル総和を計算することによりイオンの価数を評価するプログラムを開発した。具体的には、密度分布内の原子位置を入力値とし、オブジェクトと切り出し範囲を定義することによって、指定範囲内のピクセル総和を計算する。得られた積分値を Å 当量に変換する (Å/pixel) ことによって、原子周辺の密度量を定量的に切り出すことが可能となる。このとき、X線回折による電子密度では原子の電子数が対応し、中性子回折は散乱長密度が対応する。本プログラムは GUI 化しており、簡易な入力方法によって計算を実行することが可能である。

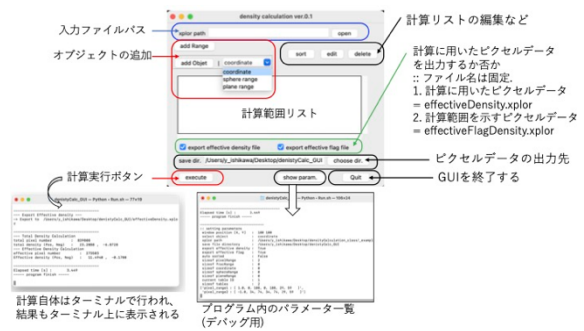


図5. 核散乱長及び電子密度分布から部分密度計算を行うプログラム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ishikawa Yoshihisa, Kiyanagi Ryoji, Noda Yukio	4. 巻 33
2. 論文標題 Electrostatic Potential Mapping by Maximum Entropy Method Based on Mott-Bethe Relations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 JPS Conf. Proc.	6. 最初と最後の頁 11055
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7566/jpscp.33.011055	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Y. Ishikawa, R. Kiyanagi, T. Ohhara, A. Nakao, K. Munakata, K. Moriyama, Y. Noda
2. 発表標題 Development of reciprocal space mapping software for single crystal diffraction
3. 学会等名 XXV IUCr Congress（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石川 喜久, 鬼柳 亮嗣, 大原 高志, 中尾 朗子, 宗像 孝司, 森山 健太郎, 野田 幸男
2. 発表標題 中性子単結晶構造解析装置SENJUによる変調構造解析のための経路長計算プログラムの開発
3. 学会等名 日本中性子科学会 第21回年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石川 喜久, 鬼柳 亮嗣, 大原 高志, 中尾 朗子, 宗像 孝司, 森山 健太郎
2. 発表標題 中性子単結晶構造解析装置SENJU による逆空間データのParaviewへの対応
3. 学会等名 2021年度 量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石川 喜久, 鬼柳 亮嗣, 大原 高志, 中尾 朗子, 宗像 孝司, 森山 健太郎, 野田 幸男
2. 発表標題 中性子単結晶構造解析装置SENJUによるRb <sub>2</sub> ZnCl <sub>4</sub> の変調構造解析
3. 学会等名 日本中性子科学会第20回年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石川 喜久, 鬼柳 亮嗣, 大原 高志, 中尾 朗子, 宗像 孝司, 森山 健太郎, 野田 幸男
2. 発表標題 乱択アルゴリズムによる 結晶方位推定プログラムの開発と課題
3. 学会等名 2020年度 量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshihisa Ishikawa , Ryoji Kiyanagi , Yukio Noda
2. 発表標題 Electrostatic Potential Mapping by Maximum Entropy Method based on Mott-Bethe relations
3. 学会等名 the 3rd J-PARC symposium (J-PARC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------