

令和 6 年 5 月 10 日現在

機関番号：83906

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04648

研究課題名（和文）蛍石型酸化物における低温構造の探索

研究課題名（英文）Exploring low-temperature structures in fluorite-structured oxides

研究代表者

小川 貴史（Ogawa, Takafumi）

一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・上級研究員

研究者番号：90515561

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：蛍石型派生構造において観察される冷却速度に依存した局所的な秩序化現象及び関連する物性を調べるための理論解析手法の開発と適用研究を行った。複合酸化物結晶における配置探索手法として、第一原理計算とニューラルネットワークポテンシャル、モンテカルロ法による有限温度サンプリングを組合せた手法を適用し、温度に依存した局所構造変化の存在を明らかにした。また、蛍石型構造における酸素イオン拡散性や点欠陥挙動などの物性評価のための基礎的手法を提案し、パイロクロア構造や蛍石型構造を有する系へ適用した。以上のように、明確な長距離秩序を持たない低温構造を調べる手法の基盤構築を進めることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発された手法を用いることで、中性子全散乱測定に基づくPDF解析や冷却速度の低下により複合酸化物結晶中に存在が示唆される局所秩序状態と、その材料特性を理論的に調べることができる。イオン伝導性や電子・光物性等の材料特性は局所構造の変化に影響を受けるため、上記の理論解析より、機能性材料の探索や制御をする上で必要となる基礎的な情報を得ることができる。よって、様々なエネルギー材料の開発に役立てられるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, theoretical analysis methods are developed for investigating the cooling-rate-dependent local ordering phenomena and related physical properties observed in fluorite-type derived structures. We applied the configuration search method which combines first-principles calculations, neural network potentials, and Monte Carlo thermodynamic sampling, to clarify the existence of temperature-dependent local structural changes in complex oxide crystals. We also proposed methods to analyze physical properties such as oxygen ion diffusivity and point defect behavior, and applied it to systems with pyrochlore and fluorite-type structures. As described above, we have established the basis of methods to investigate low-temperature structures that do not have a clear long-range order.

研究分野：材料計算

キーワード：第一原理計算 結晶構造探索 機械学習ポテンシャル モンテカルロ法 蛍石構造

1. 研究開始当初の背景

金属や酸化物の結晶において、複数の元素が特定の格子サイトを共有することで固溶体を形成し、組成や固溶状態に依存して材料物性が大きく変化する。骨格構造の中で特定の原子配列を取り秩序化(化合物形成)することも多く、秩序構造の詳細や秩序-無秩序転移点を明らかにすることは、材料の機能性の創生・設計の基礎となる。近年、中性子全散乱測定に基づく PDF 解析により、複合酸化物における局所秩序構造の特定が進んでいる。一方、蛍石型構造を有する酸化物において、新たな秩序構造が低温構造として現れる可能性が、限定的な構造探索計算により見出された。これらは、冷却速度の低下により、局所的な秩序状態が変化することを示唆している。しかし、酸素空孔も含む複合酸化物結晶において配置探索を比較的大きなセルで実施することは容易ではなく、局所的な秩序状態を効果的に調べる理論手法の開発が必要とされる。

2. 研究の目的

本研究では、幅広い組成を有する蛍石型構造における局所構造の存在とその特徴を明らかにすることを目的とし、複合酸化物における構造探索を実施する新たな計算スキームを構築するとともに、開発した手法を蛍石型酸化物 Yb_2TiO_5 (図1) に対して適用した。また、蛍石型派生構造が有する機能性についても検討するため、酸化物イオン伝導性などの材料物性の理論評価手法についても検討した。

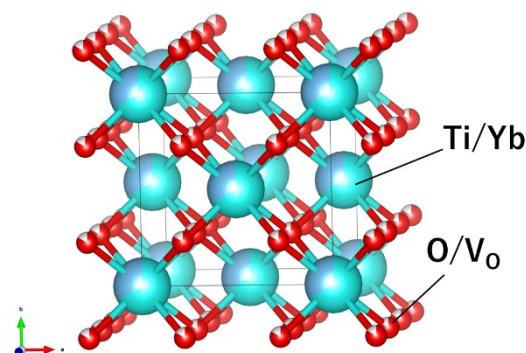


図1 Yb_2TiO_5 結晶構造

3. 研究の方法

複合酸化物結晶における結晶格子上のカチオン・アニオンの配置探索手法として、第一原理計算(DFT計算)とニューラルネットワークポテンシャル(NNP)、モンテカルロ法による有限温度サンプリングを組合せた手法を検討した。DFT計算により、事前に準備された原子配置を初期構造として構造緩和を行い、学習データとなるエネルギーを取得する。NNPには並進・回転対称性を保つフィンガープリント関数を用いた人工ニューラルネットワークを実装している aenet コードを用い、有限温度サンプリングにはレプリカ交換モンテカルロ法(RXMC)を実装している abics コードを用いた。手順は下記のとおりである。(1) 一群のランダムな初期配置に対してDFT計算により学習データを生成し、NNPの構築、幅広い温度域に渡るRXMCを実施する。(2) RXMCより各温度からサンプルを抽出した配置に対してDFT計算を実施し、得られたデータを学習データへ追加し、NNP構築、RXMC計算を繰り返す。以上の配置探索手法を、冷却速度を遅くした場合に秩序構造が出現することが実験的に確認されている Yb_2TiO_5 へ適用し、エネルギーや各原子サイト周囲の配位環境の温度依存性を解析した。

4. 研究成果

(1) 配置探索

本研究で提案した配置探索手法の妥当性は、複合酸化物であるが酸化物欠損を有しないスピネル系への適用により確かめられた。ここで、NNPの学習とRXMC計算、第一原理計算構造緩和によるエネルギーデータ追加を繰り返す能動学習により、効率的に配置探索の精度を向上が可能であることが示された。計算条件やセルサイズに関する検討を進めた上で、 Yb_2TiO_5 での配置探索を実施した。本系においては、明確な長周期秩序構造は見られなかったが、酸素空孔がYb周囲に比べ、Ti周囲に増加して存在する傾向、及び、各カチオンがランダム分布に比べてクラスタリングする傾向が存在することが明らかになった(図2)。これは、酸素空孔周囲にTiが比較的多く存在し、酸素の周囲にはYbが多く存在する(図3右)。一方、隣接する酸素空孔は、ランダムな分布に比べて著しく少なく、反発的であることが分かる(図3左)。このような局所的に秩序化する傾向は温度が低いほど強くなる。一方、温度の上昇により、カチオンの相関はランダムに近づくが(図2右)、そのような温度域においても酸素空孔分布の秩序化傾向は依然として残ることが示された(図3左)。また、酸素と酸素空孔の間の2体相関には段階的な変化が見られ、多段的な局所構造変化の存在が示唆された(図3左)。エネルギーの揺らぎから計算される比熱にはピークが観測され、酸素(酸素空孔)分布の秩序状態変化に対応するものと考えられる。以上のように、第一原理計算とNNPを用いたRXMC配置探索により、複合酸化物における冷却速度に依存した局所秩序状態の存在を理論的に調べることが示された。

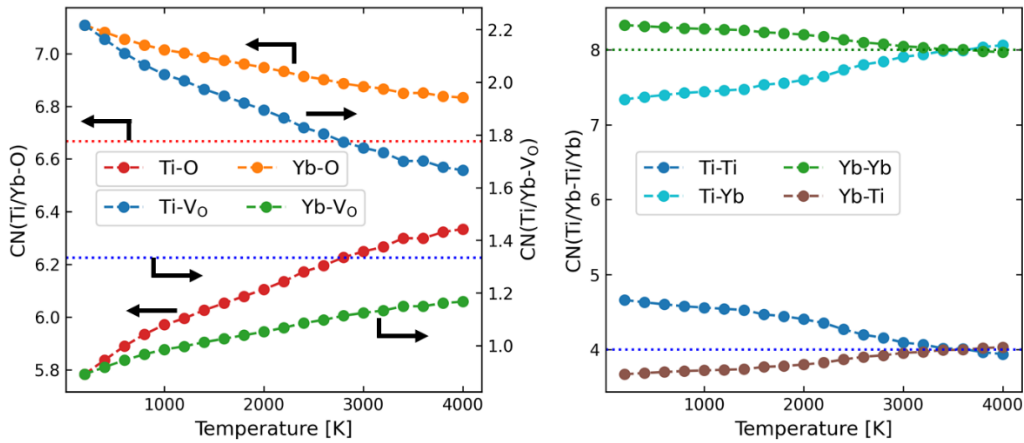


図2 カチオン周囲の酸素/酸素空孔（左図）及びカチオン（右図）の配位数の温度変化（水平な点線はランダムな場合の値を示す）

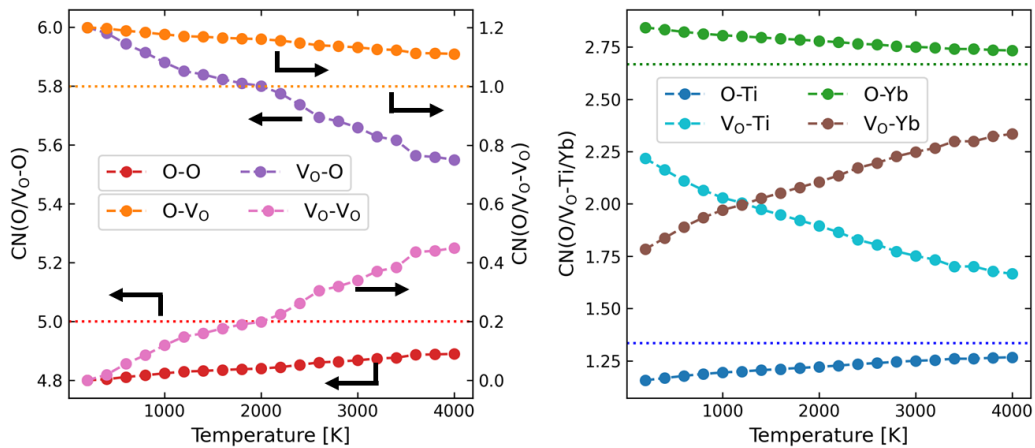


図3 酸素サイト周囲の酸素/酸素空孔（左図）及びカチオン（右図）の配位数の温度変化（水平な点線はランダムな場合の値を示す）

(2) 物性評価手法の開発

DFT 計算に基づいてイオン拡散性や点欠陥挙動を解析する手法を開発し、蛍石型構造へ適用した。第一原理分子動力学シミュレーションにより、2種類のカチオンが固溶した蛍石型構造において、ポロノイマッピングに基づく酸素移動過程の解析を行い、酸化物イオン拡散機構の理解に役立てた。また、同系における点欠陥形成エネルギーの計算と熱平衡点欠陥濃度解析を行った結果、カチオン固溶により点欠陥濃度が増加する実験的な傾向を再現することが示された。一方、点欠陥濃度解析の手法を構築し、蛍石型構造の化合物への適用検討を行い、その解析の有効性を検証した。これにより、点欠陥濃度評価が、半導体的挙動の議論だけでなく、イオン伝導機構（拡散する欠陥種の濃度）の解明にも役立てられることが分かった。また、複数の蛍石型派生構造の間の安定性変化の計算可能性を調べるため、 $\text{Dy}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ において高圧下で現れる構造の熱力学的安定性（構造相転移）の計算を実施した。具体的にはパイロクロア構造、cotunnite 構造、ランダムなカチオン配置を有する欠陥蛍石型構造等の候補構造のエネルギーの圧力依存性から、これらの派生構造の間の熱力学的安定性の関係を明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takafumi Ogawa, Ayako Taguchi, Akihide Kuwabara	4. 巻 8
2. 論文標題 An extended computational approach for point-defect equilibria in semiconductor materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 npj Computational Materials	6. 最初と最後の頁 79
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41524-022-00756-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Shusuke Kasamatsu, Yuichi Motoyama, Kazuyoshi Yoshimi, Ushio Matsumo, Akihide Kuwabara, Takafumi Ogawa	4. 巻 157
2. 論文標題 Facilitating ab initio configurational sampling of multicomponent solids using an on-lattice neural network model and active learning	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 104114
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0096645	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 -
1. 著者名 松本潮、小川貴史、クレイグ・A・J・フィッシャー	4. 巻 21
2. 論文標題 パイロクロア酸化物内の酸化物イオン拡散機構	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 燃料電池	6. 最初と最後の頁 20
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 -
1. 著者名 Ushio Matsumoto, Takafumi Ogawa, Craig. A. J. Fisher, Satoshi Kitaoka, Isao Tanaka	4. 巻 125
2. 論文標題 Cooperative Oxide-Ion Transport in Pyrochlore Y2Ti2O7: A First-Principles Molecular Dynamics Study	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 20460-20467
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.1c03610	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 -

1. 著者名 松本潮、小川貴史	4. 巻 56
2. 論文標題 欠陥蛍石型酸化物におけるハイスループット第一原理計算	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 678-681
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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5件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 小川貴史、桑原彰秀、北岡諭
2. 発表標題 点欠陥化学に基づく材料設計に向けた理論解析ツールの開発
3. 学会等名 第17回物性科学領域横断研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小川貴史
2. 発表標題 ナノ構造解析と連携した遮熱コーティング材料の設計指針の検討
3. 学会等名 耐熱複合材料・コーティングの高度化に関する研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 小川 貴史、田口 綾子、桑原 彰秀
2. 発表標題 第一原理計算を用いた p 型 Mg ₂ Si 結晶中の熱平衡点欠陥濃度の解析
3. 学会等名 セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本 潮、小川 貴史、フィッシャー クレイグ、北岡 諭、田中 功
2. 発表標題 第一原理分子動力学計算の結果から酸化物イオン拡散機構を抽出する方法
3. 学会等名 セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本 潮、小川 貴史、クレイグ フィッシャー、北岡 諭、田中 功
2. 発表標題 ポロノイ - ディリクレ分割法を応用した酸化物イオン拡散機構の解析
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期講演 (第169回)
4. 発表年 2021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