

博士論文

不純物添加したニオブ酸リチウムの点欠陥の存在  
形態とキュリー温度因子に関する熱力学的解析

小山 千尋

平成26年

## 目次

第1章 序論 .....	1
1.1 研究背景 – 不定比化合物と点欠陥.....	1
1.2 ニオブ酸リチウムの用途と点欠陥.....	5
1.2.1. ニオブ酸リチウムの用途 .....	5
1.2.2. ニオブ酸リチウムの光損傷と点欠陥に関する問題.....	7
1.2.3. ニオブ酸リチウムキュリー温度に関する問題 .....	9
1.3 本研究の目的.....	12
1.4 本論文の構成.....	13
1.5 第1章 参考文献.....	14
第2章 ニオブ酸リチウムの点欠陥形態に対する熱力学的解析.....	17
2.1 ニオブ酸リチウムの点欠陥形態に関する先行研究 .....	17
2.1.1 ニオブ酸リチウムの点欠陥モデル.....	17
2.1.2 不純物添加したニオブ酸リチウムの点欠陥モデル.....	23
2.2 自由度による点欠陥形態の熱力学的解析 .....	24
2.2.1 物理学, 材料科学における自由度と結晶サイトの自由度の定義.....	24
2.2.3 不純物添加したニオブ酸リチウムの点欠陥形態の熱力学的解析.....	30
2.2.4 不純物添加したニオブ酸リチウムの点欠陥濃度の計算.....	34
2.4 まとめ .....	41
2.5 第2章参考文献.....	42
第3章 不純物添加したニオブ酸リチウムの格子定数解析による点欠陥形態の決定.....	45
3.1 ニオブ酸リチウムの格子定数に関する先行研究.....	45
3.2 不純物添加したニオブ酸リチウムの格子定数測定 .....	47
3.2.1 試料作製方法.....	47
3.2.2 X線回折プロファイルの測定と解析方法.....	47
3.3 不純物添加したニオブ酸リチウムの格子定数の測定結果.....	50
3.4 不純物添加したニオブ酸リチウムの点欠陥形態の決定.....	53
3.4.1 点欠陥を含んだニオブ酸リチウムの格子定数の立式.....	53

---

3.4.2 格子定数解析に依る不純物添加したニオブ酸リチウムの点欠陥形態の決定.....	56
3.5 まとめ.....	60
3.6 第3章 参考文献.....	61
第4章 ニオブ酸リチウムのキュリー温度と点欠陥.....	63
4.1 強誘電体のキュリー温度.....	63
4.2 ニオブ酸リチウムのキュリー温度に関する先行研究.....	66
4.3 ニオブ酸リチウムのキュリー温度決定因子の解明.....	67
4.3.1 キュリー温度の測定.....	67
4.3.2 不純物添加したニオブ酸リチウム焼結体の作製.....	68
4.3.3 不純物添加したニオブ酸リチウムのキュリー温度と点欠陥の関係.....	70
4.4 まとめ.....	75
4.5 第4章 参考文献.....	76
第5章 不純添加したニオブ酸リチウムの点欠陥形態及びキュリー温度に与える還元処理 の効果.....	77
5.1 酸化物の酸素欠陥に関する先行研究.....	77
5.2 不純物添加したニオブ酸リチウムの酸素欠陥.....	80
5.2.1 還元熱処理に伴う不純物添加したニオブ酸リチウムの重量の変化.....	80
5.2.2 還元熱処理に伴う不純物添加したニオブ酸リチウムのキュリー温度の変化.....	84
5.2.3 還元熱処理に伴う Fe 添加したニオブ酸リチウムの格子定数の変化.....	88
5.3 まとめ.....	91
5.4 章 参考文献.....	92
第6章 総括.....	93
研究業績.....	96
謝辞.....	99



## 第1章 序論

### 1.1 研究背景 – 不定比化合物と点欠陥

定比化合物 (Stoichiometric compound) は、その組成を単純な整数比で表せられる点欠陥のない化合物である。一方、不定比化合物 (Non-stoichiometric compound) はその組成を単純な整数比で表すことができない点欠陥を持つ化合物である。また、不定比化合物は後述する定比例の法則 (Law of definite proportions) および倍数比例の法則 (Law of multiple proportions) に従わない化合物であり、定比化合物はそれらの法則に従う化合物である。

不定比化合物の研究は、定比化合物の研究とともに進展し、その研究は18世紀後半のフランスの化学者ベルトレ (C. L. Berthollet) とプルースト (J. L. Proust) の化合物の組成に関する論争に始まる<sup>14)</sup>。ベルトレは、「2つの物質 A, B が化合して物質 C が生成される時、C の組成は A, B の量に応じて変化する」と提唱した。例えば、スズと酸素を化合させた場合、スズと酸素の量に応じて SnO や SnO<sub>2</sub> だけでなく、それらの間に中間的な組成をもつ化合物 (SnO<sub>2-x</sub>) の生成されることを主張し、不定比化合物の存在を示唆した。一方、プルーストは定比例の法則を唱え、「2つの物質 A, B が化合して物質 C が生成される時、C に含まれる A, B の割合は変化することはなく常に一定である」と提唱した。ベルトレが主張する中間的な組成をもつ化合物は SnO と SnO<sub>2</sub> (定比化合物) の混合物に過ぎず、組成変化は連続的でなく不連続であると述べた。数年にわたる2人の論戦の果てに、当時の

多くの化学者はベルトレを支持し、不定比化合物の存在が認められようとしていた。しかし、そこにプールの主張を支持するイギリスの化学者ダルトン (J. Dalton) が現れた。

ダルトンは、著書「化学の新体系」の中で「2 種類の元素 A と B から複数の化合物が生成された時、各化合物における A 元素に対する B 元素の量は簡単な整数比で表される」と発表した。これは倍数比例の法則として知られ、定比例の法則を肯定し不定比化合物の存在を否定した。定比例の法則、倍数比例の法則が多くの化学者に認められ、それらの化学の基本法則を基に古典化学、原子説が築きあげられて行った。そのため、次第にベルトレの主張、つまり不定比化合物の存在は化学者から忘れられていった。

しかしながら、20 世紀に入りロシアの化学者クルナコフ (N. S. Kurnakov) によって不定比化合物の存在に再び注目が集められた。クルナコフは合金の組成を変えてその合金の電気伝導、密度、熱起電力、硬度などの測定を行い、組成とそれらの物性値の関係を調べた<sup>5)</sup>。通常、多くの合金は整数比組成において物性値の極大あるいは極小を示すが、Ti-Bi 合金や Al-Mg 系の合金は、非整数組成で物性値の極値を示すことを発見した。またその非整数組成の合金は、単一相であることを顕微鏡観察から確認した。この結果から、クルナコフは不定比化合物が存在することを実験的に示した。その後、シェンク (R. Schenck) とディングマン (T. Dingmann) らにより酸化物においても不定比化合物が存在することが確認された。彼らは、鉄の酸化物の研究から、定比化合物のウスタイト ( $\text{FeO}_{1.00}$ ) は存在せず、ウスタイト中の酸素に対する鉄の量が連続的に変化すること ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ) を発見した<sup>6)</sup> (ただし、現在では、高圧下では定比  $\text{FeO}_{1.00}$  が合成されている<sup>1)</sup>)。これらの研究から長らく否定されてきた不定比化合物の存在が明らかとなった。また、それと同時にクルナコフの実験が示したように、不定比性が物性特性に大きく影響を与えることが明らかになった。しかしながら、不定比組成の化合物は定比組成からずれているのにもかかわらず、単一相として存在できる (結晶構造が保てる) 原因は明らかではなかった。その原因を明らかにするために、不定比化合物の結晶構造の研究が始まった。

X 線による結晶構造解析や結晶構造の歪みの熱統計力学解析から、不定比化合物には点欠陥 (point defect) と呼ばれる原子スケールの欠陥を持つことが明らかになった。点欠陥の

研究は1920年代にドイツの物理学者ショットキー (W. Schottky), ワグナー (C. Wagner) やソビエトの物理学者フレンケル (Ya. I. Frenkel) により大きく発展した<sup>2)</sup>. ショットキーは結晶中において, 本来格子点に存在すべき原子が欠損し, 空孔が存在することを示した<sup>7)</sup>. フレンケルは, 結晶中において格子点に存在する原子が格子間に移動し, 空孔が形成されることを示した<sup>8)</sup>. これらの点欠陥以外にも, 格子間に存在する不純物 (Impurity) や アンチサイト欠陥 (Antisite defect), つまり, 化合物を構成するある原子が結晶中の本来の格子点でなく, 他の原子が入るべき格子点に入ってしまう欠陥等も点欠陥の一種として確認された. 不定比化合物ではこのような点欠陥が形成されることで結晶構造が維持され, 点欠陥が物性特性に大きく影響を与える原因であることが明らかとなった<sup>9)</sup>.

さらに点欠陥の研究が進展するにつれて, 一種類の欠陥だけでなく複数の種類の点欠陥をもつ結晶の存在が明らかとなってきた. 代表的な結晶として, 強誘電体酸化物であるニオブ酸リチウム<sup>10)</sup> や半導体化合物であるガリウムヒ素<sup>11)</sup> 等が挙げられる. これらの結晶はアンチサイト欠陥と空孔の二つの欠陥を含有している.

このような点欠陥を特定するにはX線, 中性子線や熱力学による結晶構造解析, あるいはその欠陥に影響を受ける物性を測定することで行われる<sup>12)</sup>. これらの手法によって欠陥の種類を特定することは可能であるが, 実際の結晶中には複数の種類の点欠陥が混在するため, 欠陥の位置, つまり欠陥が形成される結晶サイトを特定する事や欠陥濃度を測定することは難しく, 点欠陥形態 (Defect structure) を決めることは非常に困難である. 上述したように, 点欠陥は物性特性に大きな影響を与えるため, 物性特性を制御し, 高品質の結晶を育成するには, 点欠陥形態を明らかにする必要がある. しかしながら, 点欠陥形態を特定する最適な分析手法は現在のところ確立されていない.

最新の点欠陥に関する研究では, 点欠陥の制御は, 物性特性を制御するためだけでなく, 物性特性と成長方法を同時に制御するために行われている. 宇田は, 旧来の定比化合物の定義を一新し, 定比化合物の新たな概念を発表した<sup>13,14)</sup>. たとえ結晶サイトに点欠陥が存在したとしても, 点欠陥を含め, すべての結晶の構成要素の活量が1となりうる構造を持つ結晶は, 定比化合物であることを熱力学的解析から明らかにした. 木村と宇田は, その

理論に基づいて、点欠陥を制御 (MgO を添加) し、すべての要素の活量が 1 となりうる組成を持ち、すべてのイオン種の平衡分配係数が 1 となるニオブ酸リチウムの結晶を育成することに成功した<sup>15,16)</sup>。育成された結晶は、本質的には、定比組成であり、一致溶融組成であるため、従来の定比の定義つまり定比例の法則に従うニオブ酸リチウムと同等の光学特性を持ちながら、結晶全体の組成が均一である。不純物が Mg の場合は、定比組成で一致溶融組成であるニオブ酸リチウムの結晶を育成することが可能であるが、不純物が Zn の場合では、一致溶融組成と定比組成が一致させることができないことが報告されている<sup>13,17)</sup>。このような原因を明らかにするためにも、点欠陥形態を分析する手法を確立し、点欠陥形態を分析する必要がある。

本研究では、ニオブ酸リチウム (第 1 章 2 節) を対象として、その結晶サイトに存在する欠陥を含めた構成要素の組み合わせに対して熱力学的解析を行い (第 2 章)、これに格子定数測定を組み合わせる点欠陥形態を明らかにする手法を新たに考案した (第 3 章)。さらに、解析された不純物添加したニオブ酸リチウムの点欠陥形態を基に、ニオブ酸リチウムを誘電体素子として利用する際に重要な指標となるキュリー温度と点欠陥の関係について明らかにした (第 4 章, 第 5 章)。

本研究は、点欠陥形態の中でもこれまで分析することが容易でなかった点欠陥のサイトや濃度を特定し、点欠陥と物性特性の新たな関係性を発見することを目指す。

## 1.2 ニオブ酸リチウムの用途と点欠陥

### 1.2.1. ニオブ酸リチウムの用途

ニオブ酸リチウム (Lithium niobate; LN と表記) は Li, Nb, O で構成される化合物 ( $\text{LiNbO}_3$ ) で Zachariasen と Norske (1928)によりその存在が確かめられ<sup>18)</sup>, Maatthias と Remeika (1949) によりフラックス法で初めて単結晶育成された強誘電体結晶である<sup>19)</sup>. LN は音波また光の相互作用で特異な効果が生じ, それらの特性を利用したデバイスが開発されてきた. 代表的なものとして圧電効果 (Piezoelectric effect) を利用した表面弾性波 (Surface Acoustic wave) デバイス<sup>20)</sup>と非線形光学効果 (Nonlinear optics effect)を利用した擬似位相整合 (Quasi phase matching: QPM) 型の光の波長変換デバイス<sup>10,11)</sup>がある. 表面弾性波デバイス (図 1-1) は電気信号として入力された高周波信号を圧電体 (LN) 基板の圧電効果により表面波に変換し, その表面波を圧電体 (LN) 基板上に伝搬させる. 目的の周波数以外をフィルタリングした後, 再び電気信号として取り出すことが可能となる. このように表面弾性波デバイスは, 特定の波長帯域の電波のみを通すためのバンドパスフィルターであり, スマートフォンやタブレット等の情報通信端末に利用されている. 一方, 擬似位相整合型の波長変換デバイスは, 図 1-2 に示すような結晶の分極を周期的に反転させた周期分極反転構造を有している. この周期反転構造は, 強誘電体 (LN) に陽極, 陰極の向きを交互に反転させながら周期的に電極を取り付け, キュリー温度以上で電場印加することで分極処理 (ポーリング) し作製される. この周期反転構造をもった結晶に指向性の強い光 (レーザー) を入射させることで非線形光学効果が生じ, 入射光の波長を短波長側に変換させることができる. また QPM デバイスの大きな特徴の一つは, 分極反転周期を調整することで対応波長や発振方法 (高調波発生, 光パラメトリック発振等) を変えることができる事である.

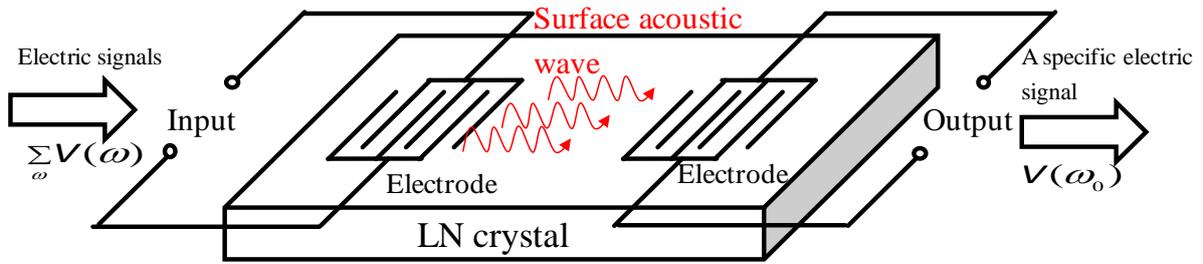


図 1-1. 表面弾性波フィルター

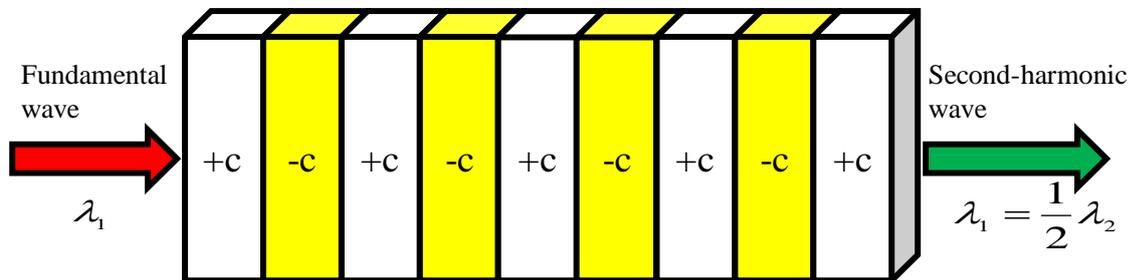


図 1-2. 擬似位相整合型波長変換デバイス

## 1.2.2. ニオブ酸リチウムの光損傷と点欠陥に関する問題

LN が表面弾性波素子や非線形光学結晶として工業的に生産されるようになったのは、LN を結晶育成するのに最適な組成が見つけれられ、融液成長法の一つであるチョクラルスキー法 (Czochralski method) で大型の LN 単結晶が育成されるようになってからである<sup>21-23</sup>。その最適な組成は一致溶融 (Congruent) 組成 (Li/Nb 比 = 48.38:51.62<sup>23</sup>) であり、その組成では固相線と液相線が一致するために、組成均一の結晶を育成することができる。一致溶融の LN (c-LN と表記) は、定比組成 (Li/Nb 比 = 1) の LN よりも過剰の Nb を含んでおり不定比化合物である。そのため、結晶構造を維持するために結晶内に点欠陥が形成される。この点欠陥を特定するために様々な点欠陥モデルが提案 (第 2 章) された結果、Li サイトに存在するニオブと空孔であることで共通理解が得られている<sup>22,24-31</sup>。この Li サイトにある Nb をアンチサイトニオブ ( $Nb_{Li}$  と表記) と呼び  $Nb_{Li}$  はフォトリフラクティブ効果 (Photorefractive effect)<sup>32</sup> を生じさせ、光学特性に大きな影響を与える。フォトリフラクティブ効果は、非線形光学現象の一つであり、結晶の屈折率を変化させる<sup>33</sup>。指向性の強い光が LN に照射され際には、 $Nb_{Li}$  はイオン化し光電子が放出される。これらのキャリアが、光未照射領域へ拡散 (ドリフト) して、電子濃度の分布を形成し結晶内部の分極場を変化させる。それによって LN の屈折率を変化させてしまう。波長変換素子として LN を利用する際に、このフォトリフラクティブ効果が生じ、デバイスとしての機能 (光強度) を大きく低下させる原因となっている<sup>33</sup>。この問題に対して、Zhong を筆頭に多くの研究者が c-LN に MgO や ZnO 等の不純物を添加することによってフォトリフラクティブ効果を抑制できることを示した<sup>34-37</sup>。これは、MgO, ZnO の添加がフォトリフラクティブ効果の原因である  $Nb_{Li}$  を減少させていることによる。これまで、不純物添加がどのように  $Nb_{Li}$  を減少させているのか明らかにするために、MgO や ZnO 添加した c-LN の点欠陥形態が調べられてきた。Volk らは、Li サイトには  $Nb_{Li}$  と空孔が存在すると仮定して、単結晶と粉末 X 線構造解析から ZnO 添加した c-LN の点欠陥形態を明らかにした<sup>37</sup>。Zn 濃度が 5% 未満であれば、Zn は Li サイトを占有し Nb サイトには点欠陥は

形成されないことが示された。ここで、化学式 (とクレージャービンク表記) を利用してその点欠陥形態を表せば、 $\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-2y}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{Zn}_{\text{Li}}]_y[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+y}\}[\text{Nb}_{\text{Nb}}]\text{O}_3$  ( $\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-2y}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{Zn}_{\text{Li}}]_y[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+y}\}[\text{Nb}_{\text{Nb}}]_1[\text{O}_{\text{O}}]_3$ ) と表せられる。Li<sub>Li</sub> は Li サイトを占有する Li, Nb<sub>Nb</sub> は Nb サイトを占有する Nb を意味し, x は Nb<sub>Li</sub> 濃度, y は Zn 濃度である。Li/Nb 比は、一定 (一致溶融組成) であるので,  $(1-5x-2y)/(1+x)$  は一定である。ここから Nb<sub>Li</sub> 濃度 x は Zn 濃度 y の関数として表すことができる。このように点欠陥形態が特定されれば、どの程度不純物を LN に添加すれば、フォトリフラクティブ効果の原因と成る Nb<sub>Li</sub> が消滅するかが明らかとなる。

近年, Zr や Hf といった 4 価の元素もフォトリフラクティブ効果を抑えることが報告されている<sup>39,40</sup>。しかしながら, Zr, Hf を不純物添加した LN の欠陥形態は明らかになっていない。Argiolas らは、格子定数の測定から Zr は, Li サイトに入ることを示した<sup>41</sup>。Xue は第一原理計算に基づいて、Hf は Li サイトに入ることを示した<sup>42</sup>。しかし、これらの報告は不純物が占有するサイトにのみなされ、空孔が占有するサイトは明らかではない。Nb<sub>Li</sub> の挙動を明らかにするためには空孔のサイトも特定し点欠陥形態を明らかにする必要がある。

### 1.2.3. ニオブ酸リチウムキュリー温度に関する問題

キュリー温度は常誘電体から強誘電体へ転移、あるいは強誘電体から常誘電体へ転移し自発分極や残留分極を失う温度である。融点や他の相転移と並んで重要で基本的な物性値である。強誘電体は  $T_c$  以下で強誘電体としての機能を発揮するため、 $T_c$  は圧電デバイスや焦電デバイスを作製する際の重要な指標となる。また、 $T_c$  は圧電定数とトレードオフの関係にあるため、 $T_c$  を制御する事ができれば材料の機能特性やそれを発現させる温度領域を調節する事が可能になる。

LN において不純物が添加されていない場合は、キュリー温度 ( $T_c$ ) は Li/Nb 比 ( $\text{Li}_2\text{O}$  濃度) の関数として表せることが報告されている (図 1-3)<sup>43,44)</sup>。しかしながら、フトリフラクティブ損傷を抑えるために MgO や ZnO を添加した c-LN では、Li/Nb 比が一定であるにもかかわらず、不純物濃度の増加と共に  $T_c$  が上昇することが報告されている (図 1-4)<sup>45-47)</sup>。  $T_c$  は強誘電体が自発分極を失う温度でデバイスを設計する上で極めて重要な物性値であるが、不純物添加した LN における  $T_c$  変化の要因やメカニズムは明らかになっていない。そこで本論文は、 $T_c$  と点欠陥の関係に着目した。

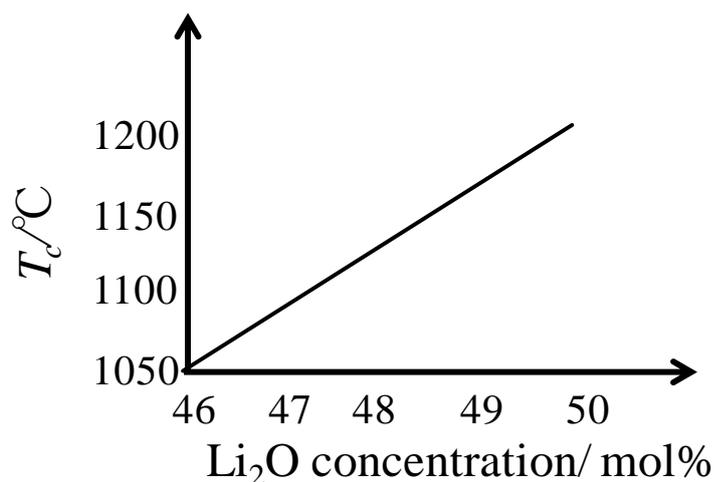


図.1-3  $\text{Li}_2\text{O}$  濃度 (Li/Nb 比) に対するニオブ酸リチウムのキュリー温度 ( $T_c$ ) の変化<sup>44)</sup>

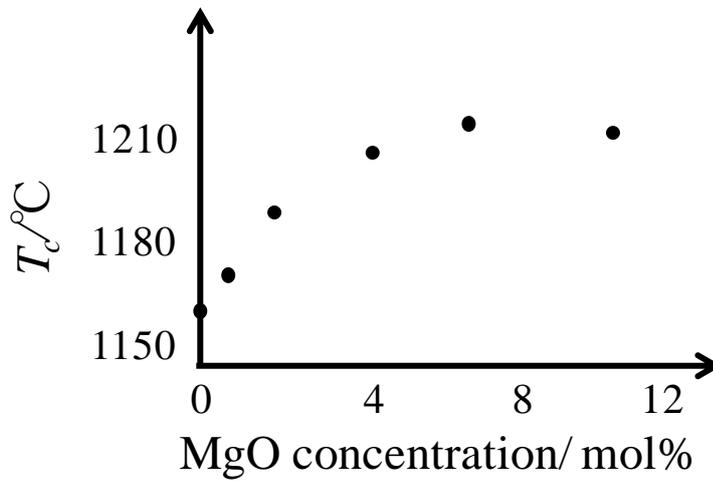


図.1-4 MgO 濃度に対するニオブ酸リチウムのキュリー温度 ( $T_c$ ) の変化<sup>45)</sup>

LN の 結晶構造は図 1-5 に示されるように  $T_c$  以下では 強誘電体であり, 空間群は  $R3c$  の三方晶系で対称中心はない. 陽イオンが 1 つの場合は  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  構造であるが, 陽イオンが一層ごとに異なる場合にはイルメナイト (Ilumenite) 構造となり, LN はこのイルメナイト構造が歪んだ擬イルメナイト (Pseudo-ilumenite) 構造である.  $T_c$  以上では Nb イオンは二つの酸素層の中心 (すなわち酸素八面体の中心) に移動し, Li イオンは酸素層の位置まで移動して中心対称となる. この Nb, Li イオンの移動は周囲のイオンとの相互作用に影響を受けるはずである. そのため, 周りに点欠陥が存在すれば, 相互作用が弱まる, あるいは強まり, キュリー温度を変化させるはずである推測した. 従って, 本論文では LN に存在する点欠陥に着目し, キュリー温度とその欠陥の関係を明らかにする.

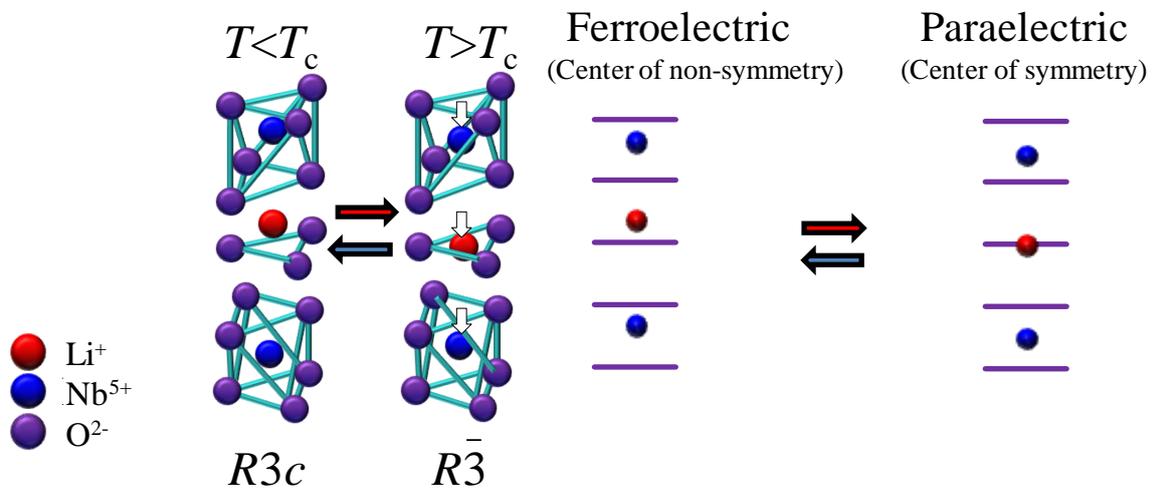


図 1-6 常誘電体時と強誘電体時の LN の結晶構造<sup>10,11)</sup>

### 1.3 本研究の目的

不純物添加した LN の点欠陥形態は, 不純物が占有するサイトや空孔が存在するサイトについて明らかにされていない点が多い. その空孔や不純物サイトを特定することは, X線などの結晶構造解析を用いた一般的な手法では容易ではない. そこで本研究では, それらの点欠陥形態を容易に分析する手法の確立を第 1 の目的とする.

さらに, 決定された不純物添加した LN の点欠陥形態を基に, これまで明らかにされて来なかった点欠陥と物性値 ( $T_c$ ) の関係を明らかにすることを第 2 の目的とする.

## 1.4 本論文の構成

本論文の構成を以下に記す。

第1章では、本研究の動機となるニオブ酸リチウムの点欠陥形態と材料特性関係およびその問題点について述べる。また本論文の目的、構成について述べる。

第2章では、これまで提唱されてきたニオブ酸リチウムの点欠陥形態のモデルについて紹介する。結晶サイトの自由度を定義し、これまで提案されてきたニオブ酸リチウムの欠陥モデルを結晶サイトの自由度から解析し、熱力学的に存在しうるか考察する。また、サイトの自由度を利用して、不純物添加したニオブ酸リチウムの、熱力学的に存在しうる点欠陥モデルを明らかにする。

第3章では、第2章でサイトの自由度の解析から得られた不純物添加した点欠陥モデルの格子定数を利用した解析について述べる。格子定数解析より得られた各不純物 (Mg, Zn, Co, Fe, Zr, Ti, W, Ce) を添加したニオブ酸リチウムの欠陥形態を明らかにし、各点欠陥形態を考察する。

第4章では、第3章で得られた不純物添加したニオブ酸リチウムの点欠陥形態を基にキュリー温度を決定する因子を明らかにする。

第5章では、還元雰囲気下で熱処理したニオブ酸リチウムの点欠陥形態と酸素欠陥を利用したキュリー温度の制御方法について述べる。

第6章では、本研究全体の総括と今後の展望を述べる。

## 1.5 第1章 参考文献

- 1) 小菅皓二 著 「不定比化合物の化学」 第1章, 培風館 (1985).
- 2) D.J.M. Bevan and P. Hagenmuller, *Non-stoichiometric compounds: Tungsten Bronzes, Vanadium Bronzes and Related compounds* chap. 1, Pergamon press, Oxford (1973).
- 3) N.N. グリーンウッド 著 「イオン結晶: 格子欠陥と不定比性」 第1章, 培風館 (1974).
- 4) 舘野淳 著 「異端の化合物: 不定比性とはなにか」 第1章, 大月書店 (1993).
- 5) N. S. Kumakov, *Z anorg. Allgem. Chem.* **88**, 109 (1914)
- 6) R. Schenck and T. Dingmann, *Z. anorg. Allgem. Chem.* **166**, 133 (1927).
- 7) W. Schottky and C. Wagner, *Z. Physik. Chem.* **B11**, 163 (1930).
- 8) Ya. I. Frenkel, *Z. Physik.* **35**, 652 (1926).
- 9) O. Toft Sørensen, *Nonstoichiometric oxides*, academic press, New York (1981).
- 10) T. Volk and M. Wöhlecke, *Lithium Niobate Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching* Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2008).
- 11) 宮澤信太郎 著 「アドバンストエレクトロニクスシリーズ I-14 光学結晶」 培風館 (1995).
- 12) 鈴木秀次 著 「実験物理学講座 11 格子欠陥」 共立出版株式会社 (1978).
- 13) S. Uda, *J. Cryst. Growth*, **310**, 3864 (2008).
- 14) S. Uda, "Stoichiometry of oxide crystals," in *Handbook of Crystal Growth: Fundamentals*, 2nd ed., edited by T. Nishinaga (Elsevier, 2014), Vol. IA, Chap. 4
- 15) H. Kimura, S. Uda, *J. Cryst. Growth*, **311**, 4094 (2009).
- 16) H. Kimura, T. Taniuchi, S. Iida, S. Uda, *J. Cryst. Growth*, **312**, 3425 (2010).
- 17) 飯田慎太郎, 東北大学理学部修士論文 「電場存在下でのニオブ酸リチウム結晶成長におけるイオン種の固液間分配挙動」 (2010).
- 18) W.H. Zachariasen and *Skr. Norske Vid. -Ada, Mat. Naturv.*, No. 4 (1928).

- 19) B. Y. Maatthias and J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, **76**, 1886 (1949).
- 20) 鯉沼秀臣 著「アドバンストエレクトロニクスシリーズ I-22 酸化物エレクトロニクス」, P130, 培風館 (1995).
- 21) A.A Ballman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 112 (1965).
- 22) P. Lerner, C. Legras, and J. P. Dumas, *J. Cryst. Growth* **3**, 231 (1968).
- 23) P. F. Bourdi, R. G. Norwood, C. D. Bird, and G. D. Calvert, *J. Cryst. Growth* **113**, 61 (1991).
- 24) S.C. Abrahams and P. Marsh, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **42**, 61 (1986).
- 25) N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, and S. Kimura, *J. Solid State Chem.* **101**, 340 (1992).
- 26) H. Xu, D. Lee, J. He, S.B. Sinnott, V. Gopalan, V. Dierolf, and S. R. Phillpot, *Phys. Rev. B* **78**, 174103 (2008).
- 27) G. E. Peterson and A. Carnevale, *J. Chem. Phys.* **56**, 4848 (1972).
- 28) H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, and O. F. Schirmer, *Phys. Rev. B* **40**, 11909 (1989).
- 29) A. Prokhorov and I. Kuzminov, *Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate* chap. 1, Hilger, Bristol, New York (1990).
- 30) S. Bredikhin, S. Scharner, M. Klingler, V. Kveder, B. Red'kin, and W. Weppner, *J. Appl. Phys.* **88**, 5687 (2000).
- 31) Y. Li, W. G. Schmidt, and S. Sanna, *Phys. Rev. B* **89**, 094111 (2014).
- 32) A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein, and K. Nassau, *Appl. Phys. Lett.* **9**, 72 (1966).
- 33) Y. Xu, *Ferroelectric Materials and their applications* (Elsevier, Amsterdam, 1991) p.236-241.
- 34) G. G. Zhong, J. Jin, Z.K. Wu, *J. Opt. Soc. Am. P.* 631 (1980).
- 35) D. A. Bryan, R. Gerson, and H. E. Tomaschk, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 847 (1984).
- 36) S. Enomoto and S. Ashihara, *J. Appl. Phys.* **110**, 063111 (2011).
- 37) T. Volk, N. Rubinina, and M. Wöhlecke, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 1681 (1994).

- 
- 38) T. Volk, B. Maximov, T. Chernaya, N. Rubinina, M. Wöhlecke, and V. Simonov, *Appl. Phys. B* **72**, 647 (2001).
- 39) E. P. Kokanyan, L. Razzari, I. Cristiani, V. Degiorgio, and J. B. Gruber, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1880 (2004).
- 40) Y. Kong, S. Liu, Y. Zhao, H. Liu, S. Chen, and J. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 081908 (2007).
- 41) N. Argiolas, M. Bazzan, M. V. Ciampolillo, P. Pozzobon, C. Sada, L. Saoner, A. M. Zaltron, L. Bacci, P. Minzioni, G. Nava, J. Parravicini, W. Yan, I. Cristiani, and V. Degiorgio, *J. Appl. Phys.* **108**, 093508 (2010).
- 42) D. Xue and X. He, *Phys. Rev. B* **73**, 064113 (2006).
- 43) J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso, P. M. Bridenbaugh, *J. Appl. Phys.* **42**, 1846 (1971).
- 44) H. M. O'Bryan, P.K. Gallagher, C.D. Brandle, *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 493 (1985).
- 45) B. C. Grabmaier, F. Otto, *J. Cryst. Growth* **79**, 682 (1986).
- 46) B. C. Grabmaier, W. Wersing and W. Koestler, *J. Cryst. Growth* **110**, 339 (1991).
- 47) Ki Hyun Kim, Kwang Bo Shim, Keun Ho Auh, *Materials Letters* **55**, 116 (2001).

## 第 2 章 ニオブ酸リチウムの点欠陥形態に対する 熱力学的解析

ニオブ酸リチウムの点欠陥形態に対し、結晶構造解析、光学測定等の様々な解析の結果から複数の欠陥モデルが提示されてきた。あらゆる角度から矛盾なく説明できる欠陥モデルは、Li サイト空孔モデルである。一方、不純物添加した場合はニオブ酸リチウムの構成元素が増えるため、より多くの点欠陥の形態を考えることが可能となり、従来の方法で点欠陥形態を解析することは困難である。また不純物ごとに実験による検証を行う必要があり効率が悪い。そこで、本章では熱力学の根本原理である自由度をニオブ酸リチウムの各サイトに適応し、自由度から存在しえる点欠陥形態、つまり熱力学的に存在しうる形態を明らかにする。

### 2.1 ニオブ酸リチウムの点欠陥形態に関する先行研究

#### 2.1.1 ニオブ酸リチウムの点欠陥モデル

$\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  平衡状態図に示されるように、LN の固溶領域 (Solid solution range) は、Li:Nb = 50:50 である化学量論組成から Li:Nb = 47:53 まで Nb 過剰側に広がっている<sup>1)</sup>。一致溶解組成は Li:Nb = 48.38:51.62<sup>2)</sup> であり、不定比組成であるため c-LN は点欠陥を有する。この欠陥は、熱励起により生じる点欠陥 (Thermal-activated defect) とは異なり、組成の関

数として必然的に生じる欠陥である。通常、熱励起により生じる点欠陥の結晶中に存在する量は ppm のオーダー以下であるのに対して、c-LN に含まれる点欠陥の量は 1 mol% のオーダーである。LN の単結晶育成に工業的に使われている cz 法では、結晶の固化が進むにつれ融液組成が変化しないようにこの一致溶融組成を選んで育成が行なわれている。そのため、デバイスの基板として利用されている一般的な LN 単結晶には不定比性による点欠陥が相当量含まれる。点欠陥は、物質の電氣的、磁氣的、熱的、そして機械的な諸性質に大きな影響を及ぼす。したがって、光学特性上やデバイス作製上の様々な問題を解決するためにも、LN の不定比性に由来する欠陥形態の解明が必要とされる。

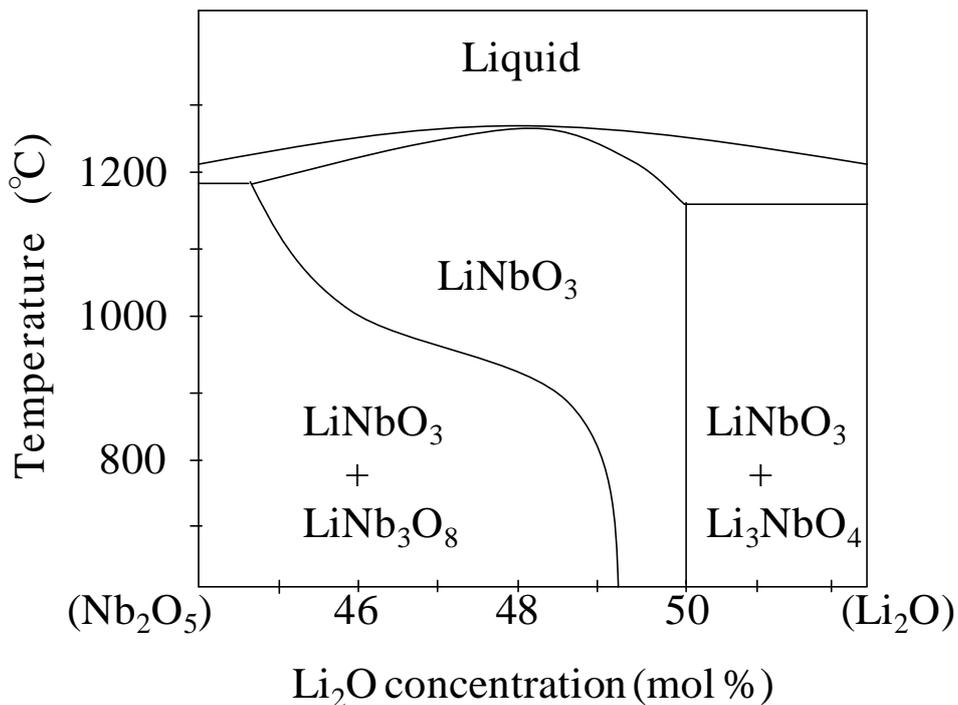
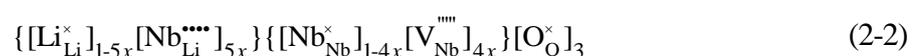


図 2-1  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  平衡状態図<sup>1)</sup> (一致溶融組成; Li:Nb = 48.38: 51.62, 定比組成; Li:Nb = 50: 50)

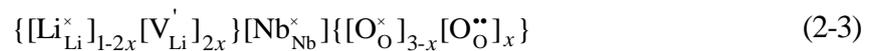
c-LN の点欠陥形態を特定するために、これまでに図 2-2, 2-3, 2-4 に示す Li サイト空孔モデル (Li site vacancy model)<sup>3-5)</sup>, Nb サイト空孔モデル (Nb site vacancy model)<sup>6-8)</sup>, O サイト空孔モデル (O site vacancy model)<sup>9-11)</sup> の 3 つの欠陥モデルが提唱されてきた. Li サイト空孔モデル (図 2-2) は, Li サイトにのみ点欠陥が存在する欠陥モデルである. Li サイトには, 2 種類の点欠陥が存在し, その点欠陥の 1 つは,  $Nb_{Li}$  であり, もう一方は  $Nb_{Li}$  を電荷補償するための空孔である. 化学式とクレーガービーク表記 (Kröger-Vink notation)<sup>12)</sup> を利用して Li サイト空孔モデルは, (2-1) 式のように表せられる.



Li サイト空孔モデルは, 格子定数と密度の測定から 1968年に Lerner らによって初めて提唱された.  $Li_2O$ 濃度の減少, つまり Li 原子が不足した分だけ Li サイトに空孔が形成されるとすると, 格子定数が減少しない限り密度は減少するはずである. しかし実際には, 格子定数は減少せずに密度は増加する. この矛盾を解決するために Lerner ら<sup>3)</sup>は, Li 原子より重い Nb 原子の一部が Li サイトを占有すると予測した. また, Nb が Li を占有することで結晶全体のチャージバランスが崩れるため, それを補償するための空孔が Li サイトに形成されると推測した. 1980 年代に入り, X 線や中性子を利用した単結晶構造解析や NMR を利用した LN の欠陥形態の研究が盛んになった. 構造解析から  $Nb_{Li}$  の存在が確認されたが<sup>6,7)</sup>, 空孔に関しては Li サイトではなく, Nb サイトに存在すること ( $V_{Nb}$ ) が Peterson ら<sup>6)</sup>によって NMR 測定から推測された. 加えて,  $V_{Nb}$  の存在が Abrahams ら<sup>7)</sup>の X 線構造解によって支持された. この欠陥モデル (図 2-3) は, Nb 空孔モデルとよばれ化学式とクレーガービーク表記から (2-2) 式のように表せられる.



また、吸収端の測定<sup>10)</sup>や電気伝導度測定<sup>9,11)</sup>から酸素空孔の存在が示唆され、O サイト空孔モデル(図 2-4) が提案された。このモデルでは $\text{Nb}_{\text{Li}}$  が存在せず、点欠陥はLi サイトと O サイトの空孔のみである。点欠陥形態は、化学式とクレージャービンク表記から (2-3) 式のように表せられる。



これらの3つのモデルは Iyi ら<sup>4)</sup> や Xu<sup>5)</sup> らによって比較検討され、Li サイト空孔モデルが支持されるに至った。Iyi らは、Lernerらと同様に密度測定 (図 2-5) を行った。その結果、不定比性 (Nb濃度) が増加するとともに密度は増加することを示した。これは O サイト空孔モデル (図2-3 赤線) では説明できず、陽イオン (Li あるいは Nb) サイト空孔モデル (図 2-3 黒線) の場合は上手く説明できる。また LN の Li 濃度 単結晶構造解析と粉末中性子線回折のリートベルト解析<sup>13)</sup>から空孔は Li サイトに存在することを示し、Liサイト空孔モデルの正しさが証明された。一方、Xuも第一原理計算からc-LNにおいて、最安定に存在できる点欠陥は、 $\text{Nb}_{\text{Li}}$  と  $\text{V}_{\text{Li}}$ の組み合わせであることを明らかにした。これらの結果から、c-LNの点欠陥形態は Li サイト空孔モデルが現在広く受け入れられている。

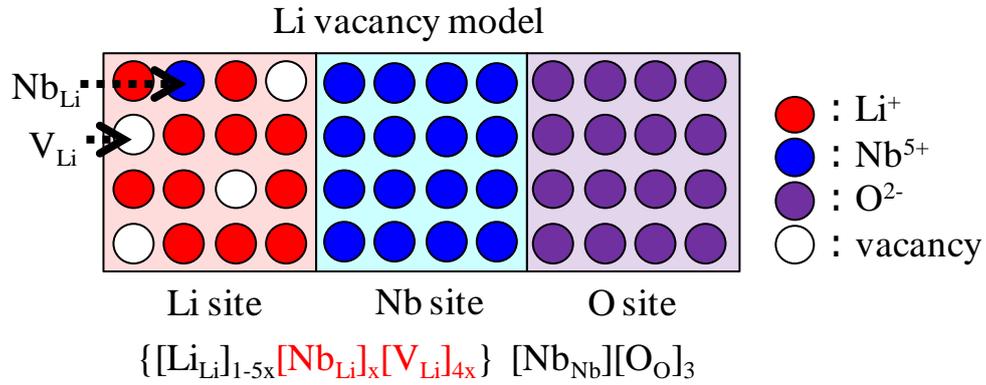


図 2-2 ニオブ酸リチウムの点欠陥形態: Li 空孔モデル

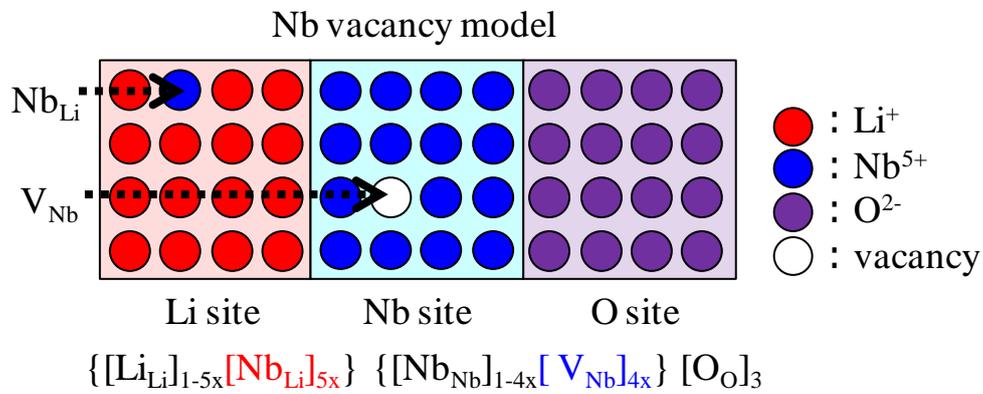


図 2-3 ニオブ酸リチウムの点欠陥形態: Nb 空孔モデル

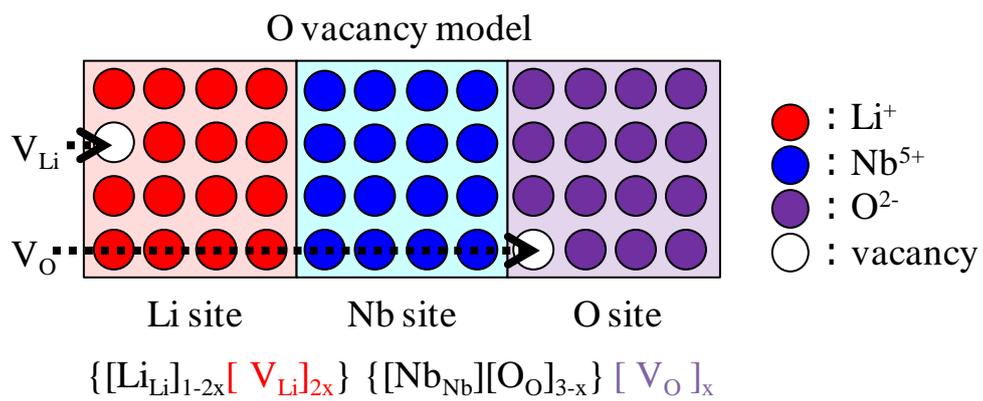


図 2-4 ニオブ酸リチウムの点欠陥形態: O 空孔モデル

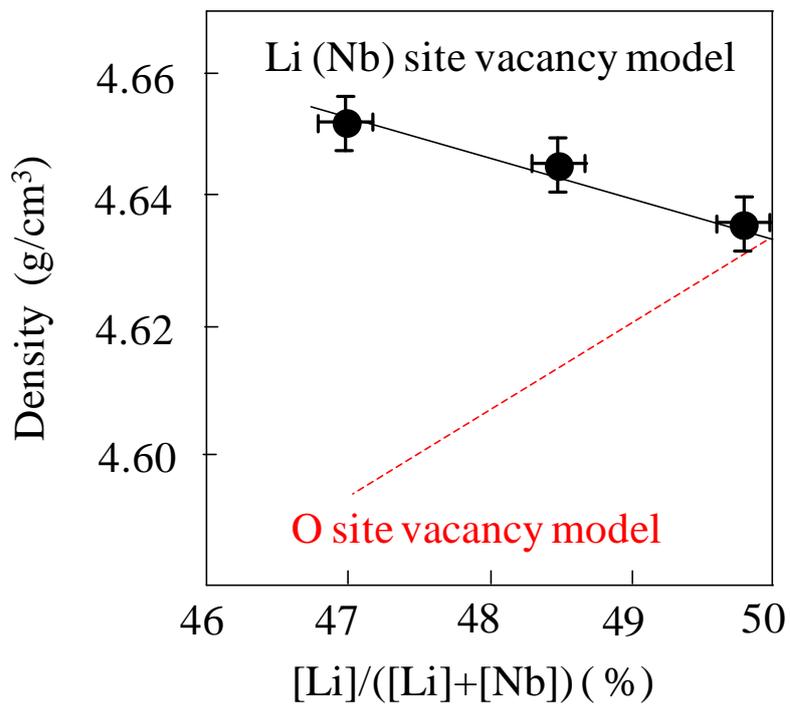
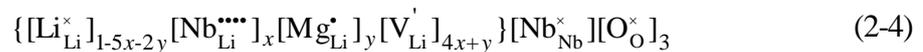


図 2-5 ニオブ酸リチウムの組成と密度の関係

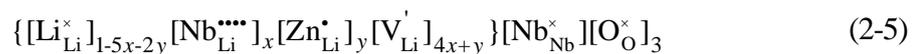
## 2.1.2 不純物添加したニオブ酸リチウムの点欠陥モデル

c-LN に不純物を添加した場合の LN の点欠陥形態はより複雑となる。これまでに、フォトリフラクティブ抑制する不純物である Mg, Zn を添加した LN においてのみ、その点欠陥形態が、X 線や中性子による結晶構造解析から明らかとなっている。Mg 添加した LN の点欠陥形態は Iyi<sup>14)</sup>らによって明らかにされており、(2-4) 式のように表せられる。



(2-4) 式が示すように Mg の添加による LN の点欠陥は、 $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ,  $\text{Mg}_{\text{Li}}$ ,  $\text{V}_{\text{Li}}$  であり Li サイトにのみ存在する。

Zn 添加した LN の点欠陥形態は Volk<sup>15)</sup>らによって明らかにされており、その点欠陥形態は、(2-5) 式のように表せられる。



Zn 添加した LN の点欠陥形態は、Mg 添加した LN と同様の欠陥形態を取ることが明らかとなっている。

Fe, Zr, Ti, W を添加した LN<sup>16-21)</sup>においても点欠陥形態は調べられているが、それらの不純物においては占有するサイトのみが調べられている。例えば、Zr を添加した LN においては、格子定数の測定から不純物である Zr が占有するサイトは Li サイトである事が報告されている<sup>16)</sup>。Fe や Ti 添加した LN においては、Fe, Ti が占有するサイトは Li サイト<sup>17,18)</sup>であるとする報告と、Nb サイト<sup>19,20)</sup>であるとする報告があり、不純物が占有するサイトさえもよくわかっていない。

## 2.2 自由度による点欠陥形態の熱力学的解析

### 2.2.1 物理学, 材料科学における自由度と結晶サイトの自由度の定義

自由度は物理学における最も基礎的な考えの1つであり, 熱力学を始めとする様々な分野で応用されている. 本研究では, 点欠陥形態を決定するために, 新たに点欠陥を含む構成元素が占有する結晶サイトの自由度 (Degree of freedom in crystal site) を定義する. ここで, その新しい自由度の定義を述べる前に, 一般的な自由度とその定義, 熱力学で活用されてきた自由度について述べる.

物理学における自由度 (Degrees of freedom:  $f$ ) は, ある一つの系を考えた時に, 独立変化させることのできる変数の数を指す. その数は, 全変数の数からそれら相互間に成り立つ関係式 (束縛条件) の数を引いた数に等しい.

熱力学における自由度は, 上記の定義に準ずるが, より具体的にギブスの相律 (Gibbs phase rule) によって定義される<sup>22)</sup>. ギブスの相律では, 全変数は温度, 圧力等の状態変数に加え, 構成成分の割合 (濃度) 等の熱力学的な状態を決定する変数の数の和であり, 束縛条件の数は共存する相の数である. よって自由度を  $f_{\text{system}}$ , その物質を構成する成分 (component) の数を  $c$ , その物質の相の数を  $p$ , 温度, 圧力を自由に変化させることができるとすれば,  $f_{\text{system}}$  は以下の (2-6) 式のように表せられる.

$$f_{\text{system}} = c + 2 - p \quad (2-6)$$

$f_{\text{system}}$  の大きさに従ってその系における束縛の度合いは変化し, 対象となる物質のとりうる状態の数は変化する.  $f_{\text{system}}$  が大きいほどその系は弱い束縛条件下にあり, より多くの状態を取りうる. 逆に  $f_{\text{system}}$  が小さくなるに従って, その物質のとりうる状態は制限されていく. 最終的に自由度が 0 となった時点で, とりうる状態は 1 つとなる.

自由度がマイナスとなれば、当然のことながらとりうる状態はなく、自由度がマイナスとなる状態は熱力学的に存在し得ない。例として水を用いると、水は 1 成分 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) で 1 相 (液相) であるので、 $f_{\text{system}} = 1 + 2 - 1 = 2$  となり、圧力と温度を自由に独立して状態図中で変化させることができる。水と氷が共存するような束縛が強い状態になると、 $f_{\text{system}} = 1 + 2 - 2 = 1$  となり、圧力と温度は独立して変化させることはできず、線上にしか変化させる事ができない。水、氷、水蒸気の 3 つの状態が共存する場合は、 $f_{\text{system}} = 0$  となり、とりうる状態は 1 点 ( $P = 6.1166 \text{ hPa}$ ,  $T = 273.16 \text{ K}$ ) のみとなる。このように、自由度が 2, 1, 0 と下がるに従って (束縛条件の数が大きくなると) その物質がとりうる状態が、面 (2 変数), 線 (1 変数), 点 (0) と制限されていき、自由度がマイナスとなるとその物質のとりうる状態は、なくなってしまう。

次に、本論文では結晶サイトごとに自由度を定義するが、その考え方<sup>23)</sup>について述べる。相律と同様にあるサイトにおける  $f_{\text{site}}$  が 0 以上であれば、そのサイトではとりうる状態が存在し得る。そうでなければ、現実には存在し得ない結晶サイトとなる。自由度が 0 未満となる結晶サイトを探すことで、存在し得ない点欠陥形態を見つけ出し、考えうる点欠陥形態を大幅に減らすことが出来る。ここでその結晶サイトの自由度  $f_{\text{site}}$  を定義する。 $f_{\text{site}}$  は、一般的な自由度の定義に準じており、全変数の数から、それら相互間に成り立つ関係式 (束縛条件) の数を引いた数に等しい。温度、圧力などの実験変数を固定した場合は、全変数  $c$  は、元素と欠陥の種類の数となる。欠陥は、アンチサイト欠陥や空孔などの点欠陥を指す。束縛条件の数  $t$  は、各結晶サイトを束縛する熱力学的束縛条件を指す。したがって、 $f_{\text{site}}$  は (2-7) 式のように表せられる。

$$f_{\text{site}} = c - t \quad (2-7)$$

ここで熱力学束縛条件として代表的なものとして、以下の 3 つの挙げられる。

## 1. 物質保存則 (Mass conservation)

$$X_{\text{site}}^i + X_{\text{site}}^{ii} + \cdots + X_{\text{site}}^{ii \cdots i} = 1 \quad (2-8)$$

各サイトにおいて、構成成分のモル分率の和は、構成成分の数に依らず、常に 1 となる。ここで、 $X_{\text{site}}^i$  は、i サイトを占有する成分 i (マトリックス成分) のモル分率、 $X_{\text{site}}^{ii \cdots i}$  は、i サイトを占有する成分 ii...i (点欠陥) のモル分率とする。

## 2. 交換平衡 (Exchange equilibrium)

$$\mu_{\text{site}}^i = \mu_{\text{site}}^{ii} = \cdots = \mu_{\text{site}}^{ii \cdots i} \quad (2-9)$$

異なるサイトに存在する同種の元素(欠陥)の化学ポテンシャルは等しい。ここで、 $\mu_{\text{site}}^i$  は、i サイトを占有する成分 i (マトリックス成分) の化学ポテンシャル、 $\mu_{\text{site}}^{ii \cdots i}$  は、ii...i サイトを占有する成分 i (点欠陥) の化学ポテンシャルとする。

## 3. 電荷補償 (Charge compensation)

$$(q_{ii} - q_i)X_{\text{site}}^{ii} + \cdots + (0 - q_i)X_{\text{site}}^v = 0 \quad (2-10)$$

電荷バランスを崩す点欠陥が形成された時には、空孔によって電荷中性が取られる。ここで、 $q_i$  は成分 i の価数、 $q_{ii}$  は成分 ii の価数、i サイトを占有する空孔のモル分率を  $X_{\text{site}}^v$  とする。

結晶の各サイトでの  $f_{\text{site}}$  を解析することで、熱力学的に存在しうる点欠陥形態が明らかとなる。

## 2.2.2 ニオブ酸リチウムの点欠陥形態の熱力学的解析

ここでは、2-1 で述べた 3 つの c-LN の欠陥モデルを例にとって、各モデルが熱力学的に存在しうるか、結晶サイトの自由度を利用して検証する。表 3-1 に、c-LN の欠陥モデルである Li サイト空孔モデル、Nb サイト空孔モデル、および O サイト空孔モデルの、各結晶サイトの全変数  $c$ 、熱力学的束縛条件  $t$  および、自由度  $f_{\text{site}}$  を示す。

Li サイト空孔モデルは、Li サイトにホストとなる Li に加え、2 つの欠陥、 $\text{Nb}_{\text{Li}}$  と  $\text{V}_{\text{Li}}$  が存在し、Nb サイト、O サイトには欠陥が存在しない欠陥モデルである。そのため、全変数  $c$  は、Li サイトでは 3、Nb サイトと O サイトでは 1 となる。次に熱力学束縛条件  $t$  について考える。Li サイトには、物質保存則  $X_{\text{Li site}}^{\text{Li}} + X_{\text{Li site}}^{\text{Nb}} + X_{\text{Li site}}^{\text{V}} = 1$ 、交換平衡  $\mu_{\text{Nb site}}^{\text{Li}} = \mu_{\text{Nb site}}^{\text{Nb}}$ 、電荷補償  $4 \cdot X_{\text{Li site}}^{\text{Nb}} - 1 \cdot X_{\text{Li site}}^{\text{V}} = 0$  が成り立つため、 $t$  は 3 となる。また Nb サイトでは、 $\mu_{\text{Nb site}}^{\text{Li}} = \mu_{\text{Nb site}}^{\text{Nb}}$  のみが成り立つため、 $t$  は 1 であり、O サイトでは、束縛条件はないので、 $t$  は 0 となる。以上より、Li サイトの  $f_{\text{site}} = 3 - 3 = 0$  であり、同様に、Nb サイトでは、 $f_{\text{site}} = 1 - 1 = 0$  であり、O サイトでは、 $f_{\text{site}} = 1 - 0 = 1$  となり、すべてのサイトにおいて、自由度  $f_{\text{site}}$  は 0 以上となる。したがって、Li サイト空孔モデルは、熱力学的に存在しうる。

次に Nb サイト空孔モデルにおいて、同様にして各サイトの自由度  $f_{\text{site}}$  を計算すると、Li サイト、O サイトの自由度  $f_{\text{site}}$  は 0 以上となるが、Nb サイトの自由度  $f_{\text{site}} = 2 - 3 = -1$  となる。そのため、Nb サイト空孔モデルは、熱力学的に存在することはできない。自由度の解析から、Nb サイト空孔モデルは、実際には、存在しない得ない。

O サイト空孔モデルにおいて、各サイトの自由度  $f_{\text{site}}$  を計算すると、Nb サイトの自由度  $f_{\text{site}}$  は 0 となるが、Li サイト、O サイトの  $f_{\text{site}}$  は共に -1 となる。そのため、O サイト空孔モデルは、Nb サイト空孔モデルと同様に、熱力学的に存在し得ない欠陥モデルである。

以上の結果から、c-LN の点欠陥が、Li サイト空孔モデルであることが、結晶構造解析や第一原理計算の結果をまたぎして、サイトの自由度を利用した熱力学解析から明らかに

なった. このように, サイトの自由度から点欠陥の形態を解析することで, 実験や数値計算を行わずに熱力学的に矛盾するモデルを同定し, 消去することが可能となる. サイトの自由度の解析は, 点欠陥形態を解析する上での強力な手法となる.

表 2-1 Li サイト空孔モデル, Nb サイト空孔モデルおよび O サイト空孔モデルの  
各結晶サイトの自由度  $f_{\text{site}} (= c - t)$

Model	Site	$c$ (Component)	$t$ (Thermodynamic constraint)	$f_{\text{site}}$
Li site vacancy	Li	3 (Li, Nb, V)	3 (Mass*, $\mu^{\text{Nb}}$ **, Charge***)	0
	Nb	1 (Nb)	1 ( $\mu^{\text{Nb}}$ )	0
	O	1 (O)	None	1
Nb site vacancy	Li	2 (Li, Nb)	2 (Mass, $\mu^{\text{Nb}}$ )	0
	Nb	2 (Nb, V)	3 (Mass, $\mu^{\text{Nb}}$ , Charge)	-1
	O	1 (O)	None	1
O site vacancy	Li	2 (Li, V)	3 (Mass, Charge, $\mu^{\text{V}}$ )	-1
	Nb	1 (Nb)	None	0
	O	2 (O, V)	3 (Mass, Charge, $\mu^{\text{V}}$ )	-1

\*Mass: 物質保存則  $X_{\text{site}}^{\text{i}} + X_{\text{site}}^{\text{ii}} + \dots + X_{\text{site}}^{\text{ii}\dots\text{i}} = 1$

\*\*  $\mu^{\text{i}}$ : 交換平衡  $\mu_{\text{site}}^{\text{i}} = \mu_{\text{ii site}}^{\text{i}} = \dots = \mu_{\text{ii}\dots\text{i site}}^{\text{i}}$

\*\*\*Charge: 電荷補償  $(q_{\text{ii}} - q_{\text{i}})X_{\text{site}}^{\text{ii}} + \dots + (0 - q_{\text{i}})X_{\text{site}}^{\text{V}} = 0$

### 2.2.3 不純物添加したニオブ酸リチウムの点欠陥形態の熱力学的解析

c-LN の点欠陥モデルは、Li サイト空孔モデルであることが、過去の実験結果から示されており、自由度の解析からも同じ結論が得られた。ここでは、c-LN が、Li サイト空孔モデルであることに基づいて、不純物添加した c-LN の点欠陥モデルを考える。c-LN は、Li サイトに  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  が存在し、 $\text{V}_{\text{Li}}$  によって結晶全体の電荷中性が保たれる。よって不純物添加した c-LN にもそれらの点欠陥が存在し、酸素欠陥は、存在しないと仮定する。不純物添加した c-LN の点欠陥形態は、不純物、空孔のサイトの組み合わせから、表 2-2 に示す 6 つの点欠陥モデルが考えられる。またこれらの点欠陥形態をより詳細に理解できるように、表 2-3 に構造 A, B を例としてクレージャービンク表記を利用して 2, 3, 4 価の不純物添加した c-LN の点欠陥形態を示す。構造 A における点欠陥は、Li サイトを占有する不純物  $\text{M}_{\text{Li}}$ ,  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ,  $\text{V}_{\text{Li}}$  である。構造 B における点欠陥は、Li サイトを占有する不純物  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ,  $\text{V}_{\text{Li}}$ ,  $\text{M}_{\text{Nb}}$  である。構造 C における点欠陥は、 $\text{M}_{\text{Li}}$ ,  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ,  $\text{V}_{\text{Li}}$ ,  $\text{M}_{\text{Nb}}$  である。構造 D, E, F は、それぞれに構造 A, B, C に Nb サイトの空孔  $\text{V}_{\text{Li}}$  が加えられたものに等しい。

各構造における各結晶サイトの自由度をまとめたものが表 2-4 となる。6 つの点欠陥モデルのうち、構造 A と構造 B のみがすべて結晶サイトにおいて自由度が 0 以上と成るために、熱力学的存在しうる。それ以外の構造 C, D, E, F はいずれかのサイトにおいて、束縛条件の数が独立変数の数を上回って自由度が 0 未満となり熱力学的に存在し得えない。

表 2-2 不純物添加した一致溶融組成のニオブ酸リチウムの欠陥モデル<sup>24)</sup>

Name	Defect structure of impurity-doped c-LN	Defects in the Li site	Defects in the Nb site
c-LN	$\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x}\}[\text{Nb}_{\text{Nb}}]\text{O}_3$	Nb, V	None
A	$\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-jy}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{M}_{\text{Li}}]_y[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-1)y}\}[\text{Nb}_{\text{Nb}}]\text{O}_3$	Nb, V, M	None
B	$\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-(j-5)y}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-5)y}\}\{[\text{Nb}_{\text{Nb}}]_{1-y}[\text{M}_{\text{Nb}}]_y\}\text{O}_3$	Nb, V	M
C	$\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-(j-5)y'}-jy'[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{M}_{\text{Li}}]_y[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-5)y'+(j-1)y'}\}$ $\{[\text{Nb}_{\text{Nb}}]_{1-y'}[\text{M}_{\text{Nb}}]_{y'}\}\text{O}_3$	Nb, V, M	M
D	$\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-jy+5z}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{M}_{\text{Li}}]_y[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-1)y-5z}\}$ $\{[\text{Nb}_{\text{Nb}}]_{1-z}[\text{V}_{\text{Nb}}]_z\}\text{O}_3$	Nb, V, M	V
E	$\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-(j-5)y+5z}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-5)y-5z}\}$ $\{[\text{Nb}_{\text{Nb}}]_{1-y-z}[\text{M}_{\text{Nb}}]_y[\text{V}_{\text{Nb}}]_z\}\text{O}_3$	Nb, V	V, M
F	$\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-(j-5)y'-jy'+5z}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{M}_{\text{Li}}]_y[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-5)y'+(j-1)y'-5z}\}$ $\{[\text{Nb}_{\text{Nb}}]_{1-y'-z}[\text{M}_{\text{Nb}}]_{y'}[\text{V}_{\text{Nb}}]_z\}\text{O}_3$	Nb, V, M	V, M

\*V: 空孔, M: 不純物,  $j$ : 不純物の価数,  $x$ :  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度,  $y$ : Li サイトを占有する不純物の濃度,  $y'$ : Nb サイトを占有する不純物の濃度,  $z$ : 空孔濃度

表 2-3 クレーガービンク表記による 2, 3, 4 価の不純物を添加した一致溶融組成のニオブ酸リチウムの構造 A, B<sup>24)</sup>

Name	Valence	Defect structure of impurity-doped c-LN
A	Divalent	$\{[\text{Li}_x^{\bullet}]_{1-5x-2y}[\text{Nb}_x^{\bullet\bullet\bullet}]_x[\text{M}_y^{\bullet}]_y[\text{V}'_{4x+y}]_{4x+y}\}[\text{Nb}_{\text{Nb}}^{\bullet}][\text{O}_3^{\bullet}]_3$
A	Trivalent	$\{[\text{Li}_x^{\bullet}]_{1-5x-3y}[\text{Nb}_x^{\bullet\bullet\bullet}]_x[\text{M}_y^{\bullet\bullet}]_y[\text{V}'_{4x+2y}]_{4x+2y}\}[\text{Nb}_{\text{Nb}}^{\bullet}][\text{O}_3^{\bullet}]_3$
A	Tetravalent	$\{[\text{Li}_x^{\bullet}]_{1-5x-4y}[\text{Nb}_x^{\bullet\bullet\bullet}]_x[\text{M}_y^{\bullet\bullet\bullet}]_y[\text{V}'_{4x+3y}]_{4x+3y}\}[\text{Nb}_{\text{Nb}}^{\bullet}][\text{O}_3^{\bullet}]_3$
B	Divalent	$\{[\text{Li}_x^{\bullet}]_{1-5x-3y}[\text{Nb}_x^{\bullet\bullet\bullet}]_x[\text{V}'_{4x-3y}]_{4x-3y}\}\{[\text{Nb}_{1-y}^{\bullet}]_{1-y}[\text{M}_{\text{Nb}}^{\bullet\bullet}]_y\}[\text{O}_3^{\bullet}]_3$
B	Trivalent	$\{[\text{Li}_x^{\bullet}]_{1-5x-2y}[\text{Nb}_x^{\bullet\bullet\bullet}]_x[\text{V}'_{4x-2y}]_{4x-2y}\}\{[\text{Nb}_{1-y}^{\bullet}]_{1-y}[\text{M}_{\text{Nb}}^{\bullet\bullet}]_y\}[\text{O}_3^{\bullet}]_3$
B	Tetravalent	$\{[\text{Li}_x^{\bullet}]_{1-5x-y}[\text{Nb}_x^{\bullet\bullet\bullet}]_x[\text{V}'_{4x-y}]_{4x-y}\}\{[\text{Nb}_{1-y}^{\bullet}]_{1-y}[\text{M}_{\text{Nb}}^{\bullet}]_y\}[\text{O}_3^{\bullet}]_3$

表 2-4 不純物添加した一致溶融組成のニオブ酸リチウムの欠陥モデルにおける  
各結晶サイトの自由度 $f^{24)}$

Model	Site	Component, $c$	Thermodynamic constraint, $T$	Degree of freedom at site, $f_{\text{site}}$
A	Li	4 (Li, Nb, V, M)	3 (*Mass, ** $\mu^{\text{Nb}}$ , ***Charge)	1
	Nb	1 (Nb)	1 ( $\mu^{\text{Nb}}$ )	0
B	Li	3 (Li, Nb, V)	3 (Mass, $\mu^{\text{Nb}}$ , Charge)	0
	Nb	2 (Nb, M)	2 (Mass, $\mu^{\text{Nb}}$ )	0
C	Li	4 (Li, Nb, V, M)	4 (Mass, $\mu^{\text{Nb}}$ , $\mu^{\text{M}}$ , Charge)	0
	Nb	2 (Nb, M)	3 (Mass, $\mu^{\text{Nb}}$ , $\mu^{\text{M}}$ )	-1
D	Li	4 (Li, Nb, V, M)	4 (Mass, $\mu^{\text{Nb}}$ , $\mu^{\text{V}}$ , Charge)	0
	Nb	2 (Nb, V)	3 (Mass, $\mu^{\text{Nb}}$ , $\mu^{\text{V}}$ )	-1
E	Li	3 (Li, Nb, V)	4 (Mass, $\mu^{\text{Nb}}$ , $\mu^{\text{V}}$ , Charge)	-1
	Nb	3 (Nb, V, M)	3 (Mass, $\mu^{\text{Nb}}$ , $\mu^{\text{V}}$ )	0
F	Li	4 (Li, Nb, V, M)	5 (Mass, $\mu^{\text{Nb}}$ , $\mu^{\text{V}}$ , $\mu^{\text{M}}$ , Charge)	-1
	Nb	3 (Nb, V, M)	4 (Mass, $\mu^{\text{Nb}}$ , $\mu^{\text{V}}$ , $\mu^{\text{M}}$ )	-1

\*Mass: 物質保存則  $X_{\text{site}}^{\text{i}} + X_{\text{site}}^{\text{ii}} + \dots + X_{\text{site}}^{\text{ii}\dots\text{i}} = 1$

\*\*  $\mu^{\text{i}}$ : 交換平衡  $\mu_{\text{site}}^{\text{i}} = \mu_{\text{ii site}}^{\text{i}} = \dots = \mu_{\text{ii}\dots\text{i site}}^{\text{i}}$

\*\*\*Charge: 電荷補償  $(q_{\text{ii}} - q_{\text{i}})X_{\text{site}}^{\text{ii}} + \dots + (0 - q_{\text{i}})X_{\text{site}}^{\text{V}} = 0$

### 2.2.4 不純物添加したニオブ酸リチウムの点欠陥濃度の計算

サイト自由度の解析から、不純物添加した c-LN の点欠陥モデルは構造 A と構造 B のみが熱力学的に存在しうることを示した。次に、これらの構造をもった LN について、フォトリラクティブ損傷の原因となる  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度と電荷補償のために形成される  $\text{V}_{\text{Li}}$  濃度が不純物添加に対してどのように変化するか調べる。

不純物が Li サイトを占有する構造 A は、化学式を利用して、(2-11) 式と表すことができ、 $x$  は  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度、 $y$  は不純物濃度、 $j$  は不純物の価数を表す。



c-LN に不純物添加した場合を考えるので、Li/Nb 比 は一定 (= 48.38/51.62) となり、 $x$ 、 $y$  との関係は、(2-12) 式で表せられる。

$$\frac{1-5x-jy}{1+x} = \frac{48.38}{51.62} \quad (2-12)$$

ここで、式の簡略化のため、 $48.38/51.62 = R$  とおき、 $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度 ( $x$ ) を  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$ 、 $\text{V}_{\text{Li}}$  濃度を  $C_{\text{Li site}}^{\text{V}}$ 、不純物濃度 ( $y$ ) を  $C_{\text{Li site}}^{\text{M}}$  とおく。(2-12) 式を変形し、 $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$  を不純物濃度の関数 (2-13) として表す。

$$C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}} = x = \frac{-j}{R+5} C_{\text{Li site}}^{\text{M}} + \frac{1-R}{R+5} \quad (2-13)$$

また、 $C_{\text{Li site}}^{\text{V}}$  に関しても (2-11) 式と(2-13) 式から、不純物濃度の関数 (2-14) として表す。

$$C_{\text{Li site}}^{\text{V}} = 4x + (j-1)y = \frac{R(j-1) + (j-5)}{R+5} C_{\text{Li site}}^{\text{M}} + \frac{4(1-R)}{R+5} \quad (2-14)$$

(2-13) 式からそれぞれの価数 (2, 3, 4 価) における  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$  の  $C_{\text{Li site}}^{\text{M}}$  依存性が図 2-4 に示され、

(2-14) 式からは、 $C_{\text{Li site}}^{\text{V}}$  の  $C_{\text{Li site}}^{\text{M}}$  依存性が図 2-5 に示される。

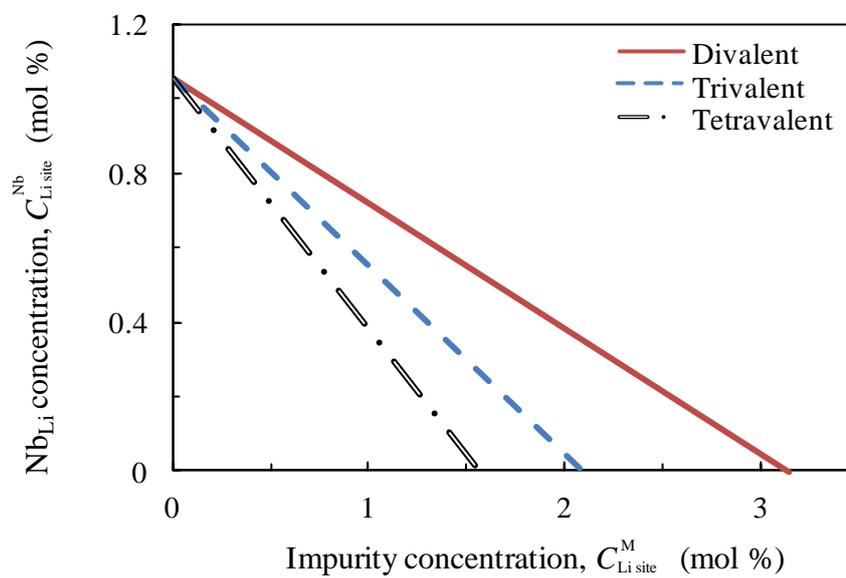


図 2-4 構造 A における  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度 ( $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$ ) の不純物濃度 ( $C_{\text{Li site}}^{\text{M}}$ ) 依存性<sup>24)</sup>

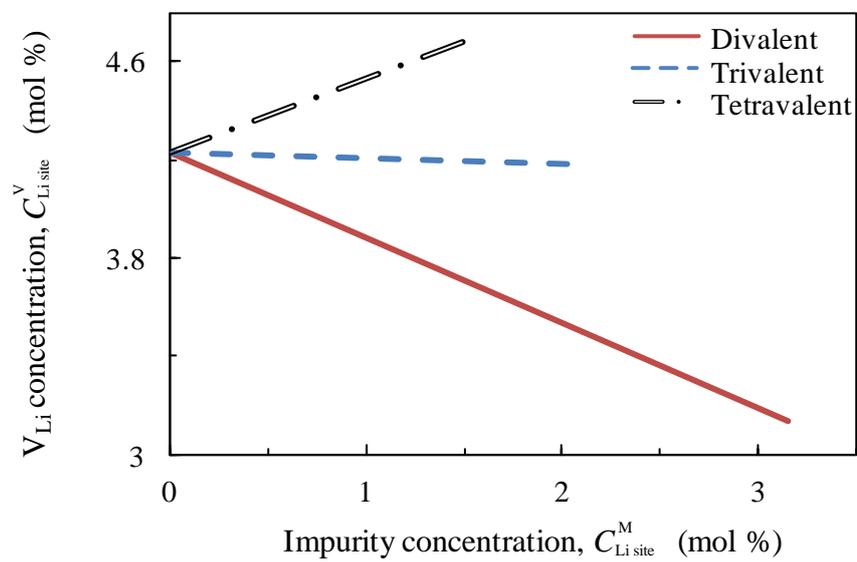


図 2-5 構造 A における  $V_{Li}$  濃度 ( $C_{Li\ site}^V$ ) の不純物濃度 ( $C_{Li\ site}^M$ ) 依存性<sup>24)</sup>

構造 A においては、不純物は Li サイトに組み込まれて、図 2-4 に示すように価数によらず  $C_{\text{Li site}}^{\text{M}}$  の増加と共に  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$  は単調に減少する。不純物の価数が大きい程  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$  の減少率は大きくなる。2 価の不純物を添加した場合 3.14 mol% で  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}} = 0$  となり、3 価では 2.10 mol%，4 価では 1.57 mol% で  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}} = 0$  となる。

$C_{\text{Li site}}^{\text{V}}$  は価数に応じて  $C_{\text{Li site}}^{\text{M}}$  に対する変化が大きく異なる (図 2-5)。2 価, 3 価の不純物を添加した場合,  $C_{\text{Li site}}^{\text{M}}$  に対して  $C_{\text{Li site}}^{\text{V}}$  は減少する, 4 価の不純物を添加した場合は  $C_{\text{Li site}}^{\text{V}}$  は増加する。従って, 2, 3 価の不純物を添加した場合は  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ,  $\text{V}_{\text{Li}}$  は共に減少する。一方, 4 価の不純物を添加した場合,  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  は減少するが,  $\text{V}_{\text{Li}}$  は増加する。

次に不純物添加した LN が構造 B を持つ場合の, 不純物濃度に対する  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度と  $\text{V}_{\text{Li}}$  濃度の変化について述べる。構造 B は不純物が Nb サイトを占有し, 空孔は Li サイトに形成される構造である。化学式を利用すると (2-15) 式のように表せられる。



構造 A の解析と同様に, Li/Nb 比は一定 (= R) となるため,  $x$ ,  $y$  との関係は, (2-16) 式で表せられる。

$$\frac{1-5x-(j-5)y}{1+x-y} = R \quad (2-16)$$

$\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度を  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$ ,  $\text{V}_{\text{Li}}$  濃度を  $C_{\text{Li site}}^{\text{V}}$ , 不純物濃度を  $C_{\text{Nb site}}^{\text{M}}$  とおく。(2-16) 式を変形し,  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$  を不純物濃度の関数 (2.17) として表す。

$$C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}} = x = \frac{R-(j-5)}{R+5} C_{\text{Nb site}}^{\text{M}} + \frac{1-R}{R+5} \quad (2-17)$$

また,  $C_{\text{Li site}}^{\text{v}}$  は, (2-15)式と(2-16)式から, 不純物濃度の関数 (2.18) として表す.

$$C_{\text{Li site}}^{\text{v}} = 4x + (j-5)y = \frac{R(j-1) - (5-j)}{R+5} C_{\text{Nb site}}^{\text{M}} + \frac{4(1-R)}{R+5} \quad (2-18)$$

(2-14) 式からそれぞれの価数 (2, 3, 4 価) における  $C_{\text{Nb site}}^{\text{M}}$  に対する  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$  が図 2-6 に,

(2-18) 式からは,  $C_{\text{Nb site}}^{\text{M}}$  に対する  $C_{\text{Li site}}^{\text{v}}$  が図 2-7 に示す.

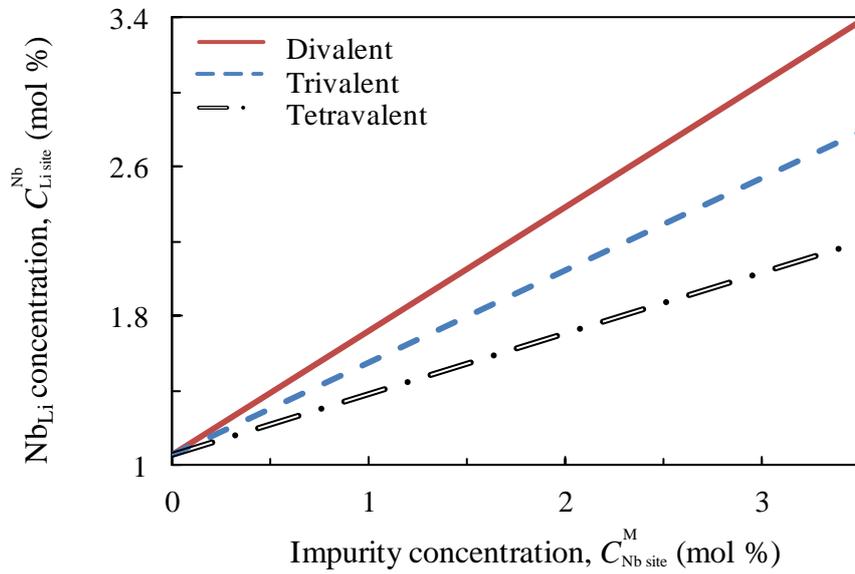


図 2-6 構造 B における  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度 ( $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$ ) の不純物濃度 ( $C_{\text{Nb site}}^{\text{M}}$ ) 依存性<sup>24)</sup>

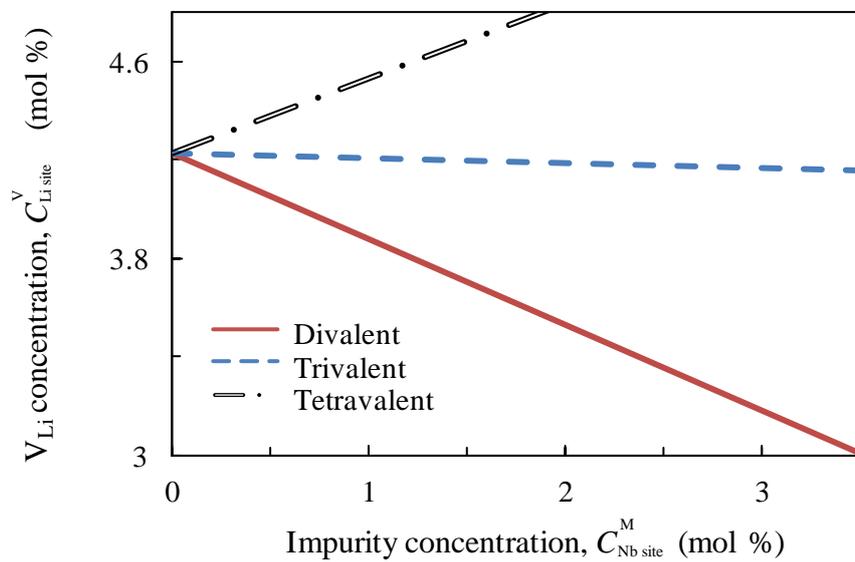


図 2-7 構造 A における  $\text{V}_{\text{Li}}$  濃度 ( $C_{\text{Li site}}^{\text{V}}$ ) の不純物濃度 ( $C_{\text{Nb site}}^{\text{M}}$ ) 依存性<sup>24)</sup>

構造 B においては構造 A とは反対に,  $C_{\text{Nb site}}^{\text{M}}$  の増加と共に  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$  は増加する (図2-6). すべての価数で  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$  は増加し, 価数が小さい程その増加率は大きくなる.  $C_{\text{Li site}}^{\text{V}}$  に関しては, 構造 A と同様に 2, 3 価の不純物では  $C_{\text{Nb site}}^{\text{M}}$  の増加に伴い  $C_{\text{Li site}}^{\text{V}}$  は減少するが, 4 価の不純物においては,  $C_{\text{Nb site}}^{\text{M}}$  の増加に伴い  $C_{\text{Li site}}^{\text{V}}$  は増加する.

このように構造 A, 構造 B における点欠陥形態を解析することで, 不純物添加に対する  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  と  $\text{V}_{\text{Li}}$  濃度の変化が明らかとなった. これによって構造 A においては, フォトリフレクティブ効果の原因と成る  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  の形成が抑制され, 反対に構造 B においては,  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  を増加させることが示唆された.

## 2.4 まとめ

結晶サイトの自由度を解析することで、従来考えられてきた3つのLNの点欠陥モデル(Liサイト空孔モデル, Nbサイト空孔モデル, Oサイト空孔モデル)が熱力学的に存在しうるかどうか検証した。その結果, Liサイト空孔モデルのみが熱力学的に存在しうることを明らかにした。

結晶サイトの自由度を, 考えうるすべての不純物添加したLNの点欠陥形態に適応することで, 構造 A:  $\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-jy}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{M}_{\text{Li}}]_y[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-1)y}\}[\text{Nb}_{\text{Nb}}]\text{O}_3$  と 構造 B :  $\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-(j-5)y}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-5)y}\}[\text{Nb}_{\text{Nb}}]_{1-y}[\text{M}_{\text{Nb}}]_y\}\text{O}_3$  のみが熱力学的に存在しうることを明らかにした。

構造 A, 構造 B に含まれる  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  と  $\text{V}_{\text{Li}}$  濃度の不純物濃度依存性をおける点欠陥形態を解析した。これによって構造 A においては, フォトリフレクティブ効果の原因と成る  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  の形成が抑制され, 反対に構造 B においては,  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  を増加させることが示された。

## 2.5 第2章参考文献

- 1) H. Hatano, Y. Liu, K. Kitamura, in *Photorefractive Materials and Their Applications 2*, Materials, ed. by P. Günter, J.P. Huignard, no. 114 in Springer Series in Optical Sciences (Springer, 2007), pp. 127–164.
- 2) P. F. Bourdi, R. G. Norwood, C. D. Bird, and G. D. Calvert, *J. Cryst. Growth* **113**, 61 (1991).
- 3) P. Lerner, C. Legras, and J. P. Dumas, *J. Cryst. Growth* **3**, 231 (1968).  
unter, J.P. Huignard, no. 114 in Springer Series in Optical Sciences (Springer, 2007), pp. 127–164
- 4) N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, and S. Kimura, *J. Solid State Chem.* **101**, 340 (1992).
- 5) H. Xu, D. Lee, J. He, S.B. Sinnott, V. Gopalan, V. Dierolf, and S. R. Phillpot, *Phys. Rev. B* **78**, 174103 (2008).
- 6) G. E. Peterson and A. Carnevale, *J. Chem. Phys.* **56**, 4848 (1972).
- 7) S.C. Abrahams and P. Marsh, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **42**, 61 (1986).
- 8) H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, and O. F. Schirmer, *Phys. Rev. B* **40**, 11909 (1989).
- 9) A. Prokhorov and I. Kuzminov, *Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate* chap. 1, Hilger, Bristol, New York (1990).
- 10) S. Bredikhin, S. Scharner, M. Klingler, V. Kveder, B. Red'kin, and W. Weppner, *J. Appl. Phys.* **88**, 5687 (2000).
- 11) S. Bredikhin, S. Scharner, M. Klinger, V. Kveder, B. Red'kin, and W. Weppner, *Solid State Ionics* **135** 737 (2000).
- 12) 齊藤安俊, 齊藤一弥生 著「金属酸化物ノンストイキオメトリーと電気伝導」第2章, 内田老鶴圃 (1987).
- 13) 中井泉, 泉富士夫 著「粉末 X 線解析の実際—リートベルト法入門」朝倉書店 (1996).
- 14) N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima, S. Kimura, Y. Furukawa, and M. Sato, *J. Solid State Chem.* **118**,

- 148 (1995).
- 15) T. Volk, B. Maximov, T. Chernaya, N. Rubinina, M. Wöhlecke, and V. Simonov, *Appl. Phys. B* **72**, 647 (2001).
- 16) N. Argiolas, M. Bazzan, M. V. Ciampolillo, P. Pozzobon, C. Sada, L. Saoner, A. M. Zaltron, L. Bacci, P. Minzioni, G. Nava, J. Parravicini, W. Yan, I. Cristiani, and V. Degiorgio, *J. Appl. Phys.* **108**, 093508 (2010).
- 17) T. Gog, P. Schotters, J. Falta, G. Materlik, and M. Grodzicki, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 6971 (1995).
- 18) B Hauer, R Vianden, M F da Silva, L Rebouta, J C Soares, E Dieguez and F Agullo-Lopez, *J. Phys. : Condens. Matter* **6**, 267 (1994).
- 19) M. G. Zhao and M. Chiu, *Phys. Rev. B* **49**, 12556 (1994).
- 20) D. Xue and X. He, *Phys. Rev. B* **73**, 064113 (2006).
- 21) A. Kling, C. Valdrez, J.G. Marques, M.F. da Silva, and J.C. Soares, *Nucl. Instr. Meth. Phys. B*, **190**, 524 (2002).
- 22) 横山享 著「図解 合金状態図読本」第1章, オーム社 (1974).
- 23) S. Uda, “Stoichiometry of oxide crystals,” in *Handbook of Crystal Growth: Fundamentals*, 2nd ed., edited by T. Nishinaga (Elsevier, 2014), Vol. IA, Chap. 4
- 24) C. Koyama, J. Nozawa, K. Maeda, K. Fujiwara, and S. Uda, [J. Appl. Phys.](https://doi.org/10.1063/1.4905286) **117**, 014102 (2015).  
DOI: [10.1063/1.4905286](https://doi.org/10.1063/1.4905286)



## 第3章 不純物添加したニオブ酸リチウムの格子定数解析による点欠陥形態の決定

第2章で展開した熱力学的解析により、熱力学的存在しうる不純物添加したLNの点欠陥形態は、 $\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-jy}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{M}_{\text{Li}}]_y[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-1)y}\}[\text{Nb}_{\text{Nb}}]\text{O}_3$  と  $\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-(j-5)y}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-5)y}\}\{[\text{Nb}_{\text{Nb}}]_{1-y}[\text{M}_{\text{Nb}}]_y\}\text{O}_3$  であることを明らかにした。この2つの欠陥モデルとヴェガード則を基にしてそれぞれの格子定数を現わす式を立式した。この式を基に、X線回折により測定された不純物 (MgO, ZnO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O, WO<sub>3</sub>) 添加したLNの格子定数を解析することで、これらの不純物が位置するLNのサイトを明らかにする。この結果から不純物の電気陰性度、イオン半径、価数の中で、LNの点欠陥形態を決める主要な因子がどれであるか明らかにする。

### 3.1 ニオブ酸リチウムの格子定数に関する先行研究

LNの格子定数は、Lernerら<sup>1)</sup>によって測定され、図3-1に示すように、格子定数は、固溶領域においてLi<sub>2</sub>O濃度の減少と共に線形的に増加することを示した。この結果は、点欠陥のNb<sub>Li</sub>とV<sub>Li</sub>濃度が増加したことによって格子定数が増加したと考えられる。第2章で示したように、構造Aと構造Bでは、不純物濃度に対するこれらの点欠陥の変化の仕方は異なる。加えて、LiサイトとNbサイトでは、サイトの大きさが異なるので、不純

物が Li サイトを占有する場合と Nb サイトを占有した場合とでは、格子 (定数) に与える影響は異なる。従って、不純物濃度に対する LN の格子定数の変化から不純物添加した LN の点欠陥形態を決定できると考えられる。

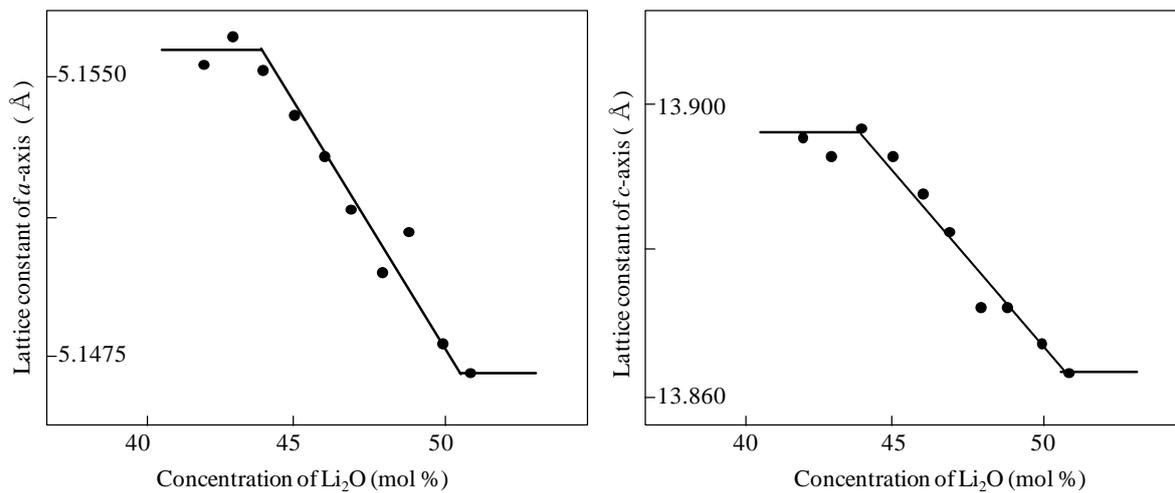


図 3-1 Li<sub>2</sub>O に対するニオブ酸リチウムの格子定数の変化 (左図: a 軸, 右図: c 軸)<sup>1)</sup>

## 3.2 不純物添加したニオブ酸リチウムの格子定数測定

### 3.2.1 試料作製方法

c-LN 原料として、純度 99.99% の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の粉末、不純物原料として、純度 99.99% の  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$  粉末を使用した。  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  粉末に関しては、 $1000^\circ\text{C}$  で 10 時間保持し乾燥させた。ここでコバルトは、 $\text{Co}_2\text{O}_3$  で調製するが、 $1100^\circ\text{C}$  で焼結した時には、 $\text{CoO}$  になることがわかっている<sup>2)</sup>。  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  粉末は、 $400^\circ\text{C}$  で 10 時間保持し乾燥させた。  $\text{Li:Nb} = 48.38:51.62$ , すなわち  $\text{Li/Nb}$  比が一致熔融組成になるように  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 不純物を様々な割合で混ぜ、混合物を  $1100^\circ\text{C}$ , 4 時間保持し、焼結した。X 線回折で LN の単相が形成されているどうかを確認し、二次相が存在した場合は、焼結体を粉砕、混合し、同様の条件で焼結をした。この過程を二次相がなくなるまで繰り返した。

### 3.2.2 X 線回折プロファイルの測定と解析方法

作製した試料の粉末回折プロファイルを、X 線回折装置 (Ultima IV, Rigaku) の  $2\theta - \theta$  測定より取得した。ゼロ点誤差などの装置誤差や試料誤差により生じる回折角度を補正<sup>3)</sup>するために、作製した試料に  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末を 4:1 の割合で混合し、試料ホルダーに平滑になるよう充填した。線源は銅管球 ( $\text{K}\alpha_{12}$  線) を利用して、管電流は 40 mA, 管電圧は 40 kV, 高速一次元検出器 (D/teX Ultra2) で測定した。高速一次元検出器は、半導体検出器であり、同じ分解能を有する測定条件下で比較した場合、シンチレーション検出器に比べて約 100 倍の強度が得られる。従って、短時間で回折パターンを測定可能でありかつ、微小な不純物ピークも検出できる。ゴニオメーターのスキャン速度は、 $1^\circ/\text{min}$  として  $0.0002^\circ$  間隔で回折プロファイルを取得した。

回折角  $\theta_{hkl}$  は、実験から得られた回折プロファイル  $I(\theta)$  をガウス関数 (3-1) により最適化処理を施すことで求めた。

$$f(\theta) = A \cdot \exp\left(-\frac{(\theta - \theta_{hkl})^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3-1)$$

$\theta_{hkl}$ ,  $A$ ,  $\sigma$  は、フィッティングパラメーターであり、それぞれ、ピーク位置での回折角、振幅、関数の広がり ( $\sqrt{2\ln 2} \cdot \sigma =$  半値幅) を表す。一例として、図 3.2 に、LN の 012 面から反射された回折ピークをフィッティングした結果を示す。青線は、実験より得られた回折プロファイルであり、赤線は、(3-1) 式であり、 $\theta_{hkl}$ ,  $A$ ,  $\sigma$  は、 $S = \sum_{\theta} |I(\theta) - f(\theta)|^2$  が最小になった時の値である。このように回折プロファイルを(3.1) 式でフィッティングすることで、 $\theta_{hkl}$  は決定される。また装置誤差、試料誤差により生じる回折角のずれは、試料に均等にまぜた  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の反射のピークでの回折角の測定値と文献値<sup>4)</sup>との誤差を平均化することで補正を行った。

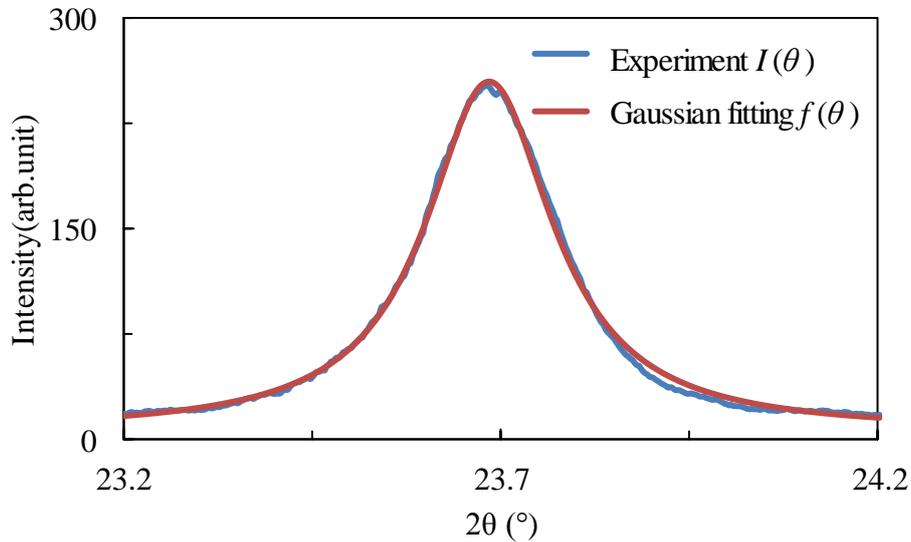


図 3.2 LN の 012 面の回折ピークのガウス関数によるフィッティング

次に得られた回折角  $\theta_{hkl}$  から格子定数を算出する方法について述べる. 各結晶面から反射して得られた回折角  $\theta_{hkl}$  は, ブラッグの条件式, X 線の波長  $\lambda (=0.15418 \text{ nm})$  を利用して格子面間隔  $d_\theta$ (3-2) 式に変換した.

$$d_\theta = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (3-2)$$

また LN の格子面間隔は, LN の結晶系が三方晶系であるので, 面指数  $(hkl)$  と  $a$  軸と  $c$  軸格子定数  $a, c$  を利用して  $d_{hkl}$  (3-3) と表すことも出来る. また, (006), (202), (024), (116), (122), (300) の面指数を利用した.

$$d_{hkl} = \left( \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3-3)$$

$d_{\theta}$  (3-2)と  $d_{hkl}$  (3-3) は等価であるので、その残差 (3-4) の二乗和が最小になるように、最小二乗法を利用して  $a, c$  を決定した。

$$S = \sum |d_{\theta} - d_{hkl}|^2 \quad (3-4)$$

### 3.3 不純物添加したニオブ酸リチウムの格子定数の測定結果

図 3-3 に不純物濃度に対する不純物添加した LN の  $a$  軸の格子定数を示す。また図 3-4 に  $c$  軸の格子定数を示す。 $a$  軸の格子定数と  $c$  軸の格子定数を比較すると  $a$  軸の方がより不純物種による違いが見られる。ここでは、 $a$  軸の格子定数に着目する。Mg, Zn, Co 添加した LN において、格子定数の不純物濃度に対する変化はほぼ同じである。一方 Zr や Ce 添加した LN の格子定数は、大きく変化した。これらの同じ挙動を示す不純物同士に共通することは、価数が同じであるということである。Mg, Zn, Co イオンの価数は、2 価であり、Zr や Ce イオンの価数は 4 価である。2 章で示したように価数によって  $V_{Li}$  と  $Nb_{Li}$  濃度が決まるため、これらの点欠陥が格子定数に影響を与えていると考えられる。

次にイオン半径 (表 4-1) の観点から格子定数の変化を考える。Ce 添加した LN の格子定数は、他の不純物に比べて、Ce 濃度増加と共に大きく上昇した。4 価の Ce イオン半径は、87 pm であり他の不純物のイオン半径に比べて大きく、その効果が顕著に現れたと考えられる。これは、イオン半径も格子定数に影響を与えることを示唆している。これらの点欠陥濃度とイオン半径を考慮して不純物添加した LN の格子定数を表すことができる関数を次節で展開する。

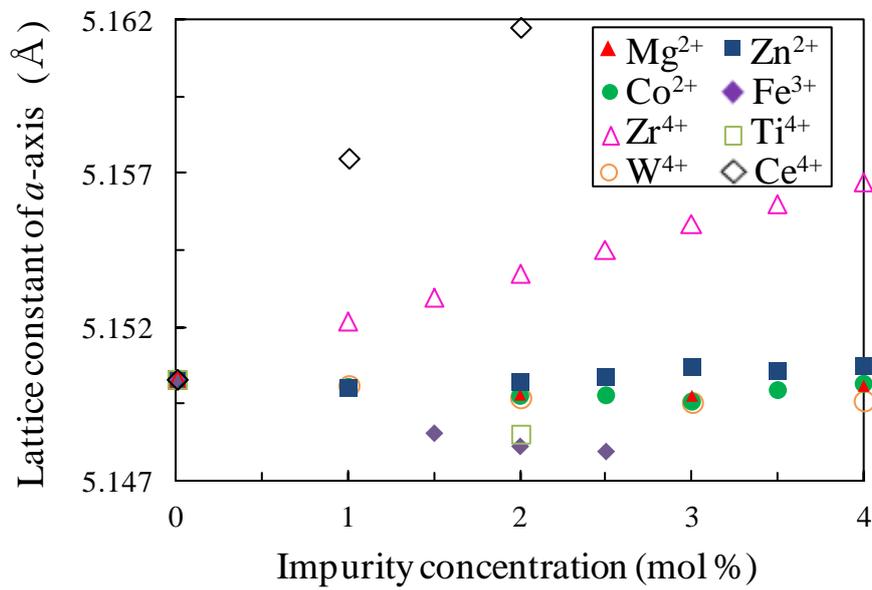


図 3-3 不純物濃度に対する不純物添加した LN の  $a$  軸の格子定数変化

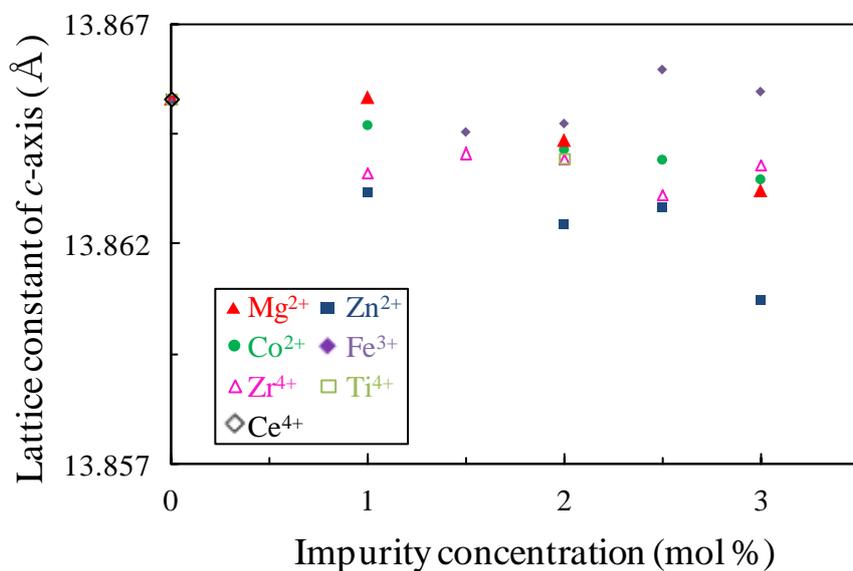


図 3-4 不純物濃度に対する不純物添加した LN の  $c$  軸の格子定数変化

表 4-16 配位における不純物と Li, Nb イオンの半径

Ion	radius / pm
Mg <sup>2+</sup>	72
Zn <sup>2+</sup>	74
Co <sup>2+</sup>	74.5
Fe <sup>3+</sup>	64.5
Ti <sup>4+</sup>	60.5
Zr <sup>4+</sup>	72
Ce <sup>4+</sup>	87
Li <sup>+</sup>	76
Nb <sup>5+</sup>	64

## 3.4 不純物添加したニオブ酸リチウムの点欠陥形態の決定

### 3.4.1 点欠陥を含んだニオブ酸リチウムの格子定数の立式

固溶体を形成する合金や化合物半導体において、その格子定数と構成元素の濃度との間には線形関係が成り立つ。この関係をヴェガード則 (Vegard's law) と呼び、L. vegard (1921) によって、完全固溶系のイオン結晶の構成元素の濃度に対する格子定数の変化を調べた際に発見された<sup>5,6)</sup>。現在では、イオン結晶のみならず、固溶体を形成する多くの合金や化合物半導体においても、格子定数と構成元素の濃度に比例関係があることが明らかになっている。例えば半導体  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$  を考えると、濃度  $x$  と格子定数  $a$  には次のような関係が存在する<sup>7)</sup>。

$$a_{\text{GaAsP}} = (1-x) a_{\text{GaAs}} + x a_{\text{GaP}} \quad (3-5)$$

このように  $\text{InP}_x\text{As}_{1-x}$  の格子定数は、 $\text{InP}$  と  $\text{InAs}$ 、それぞれの格子定数とそれらのモル分率から表せられ、濃度に対して線形的に変化する。本論文は、このヴェガード則を LN の格子定数に応用することを考える。ただし、ヴェガード則で扱う構成元素は、同じ価数を持つが、ここでは、異なる価数の構成元素とその結果生じる空孔の半径を考慮する。さらに応用する上で、点欠陥濃度と結晶サイトの概念を適応する。

まず、点欠陥のない LN、つまり定比組成の LN の格子定数を  $a_0$  とする (図 3-5)。定比組成 LN の点欠陥が形成された時に、点欠陥のイオン半径 (空孔の場合は半径) と点欠陥が占有するサイトに元々存在するイオン ( $\text{Li}^+$  あるいは、 $\text{Nb}^{5+}$ ) の半径の差とその点欠陥濃度を掛けあわせたものを  $a_0$  に加える事で、点欠陥を持った LN の格子定数を表す。

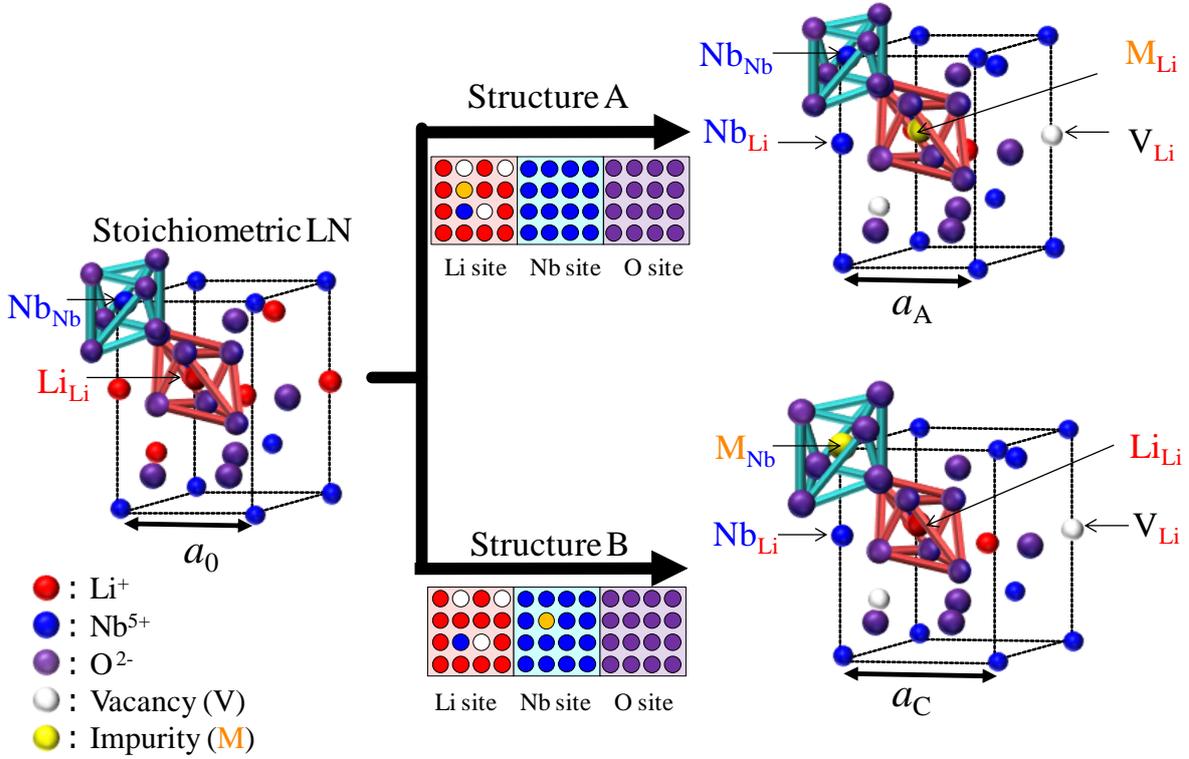


図 3.5 定比組成のニオブ酸リチウムと点欠陥を持った LN (構造 A と構造 B) の結晶構造

構造 A において、点欠陥は、Li サイトを占有する不純物、 $\text{Nb}_{\text{Li}}$ 、 $\text{V}_{\text{Li}}$  であるので、構造 A を持つ LN の格子定数は、(3-6) 式のように表せられる。

$$a_A = a_0 + \alpha_{\text{Li site}} \left\{ (r_M - r_{\text{Li}}) C_{\text{Li site}}^{\text{M}} + (r_{\text{Nb}} - r_{\text{Li}}) C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}} + (r_{\text{V}} - r_{\text{Li}}) C_{\text{Li site}}^{\text{V}} \right\} \quad (3-6)$$

ここで、 $a_0$  は 定比組成の LN の  $a$  軸における格子定数であり、 $r_M$ 、 $r_{\text{Li}}$  と  $r_{\text{Nb}}$  は、それぞれ、不純物、Li と Nb のイオン半径を表す。 $\alpha_{\text{Li site}}$ 、 $\alpha_{\text{Nb site}}$  と  $r_{\text{V}}$  は、フィッティングパラメーターであり、 $\alpha_{\text{Li site}}$  と  $\alpha_{\text{Nb site}}$  はそれぞれ、Li サイト、Nb サイトに寄与する係数であり、 $r_{\text{V}}$  は空孔のイオン半径を表す。

構造 B において、点欠陥は、 $\text{Nb}_{\text{Li}}$ 、 $\text{V}_{\text{Li}}$  と Nb サイトを占有する不純物であるので、構造 B を持つ LN の格子定数は、(3-7) 式のように表せられる。

$$a_B = a_0 + \alpha_{\text{Li site}} \left\{ (r_{\text{Nb}} - r_{\text{Li}}) C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}} + (r_{\text{V}} - r_{\text{Li}}) C_{\text{Li site}}^{\text{V}} \right\} + \alpha_{\text{Nb site}} (r_{\text{M}} - r_{\text{Nb}}) C_{\text{Nb site}}^{\text{M}} \quad (3-7)$$

(3-6) 式に, (2-10) 式, (2-11) 式を代入することで構造 A の格子定数は,  $C_{\text{Li site}}^{\text{M}}$  のみの関数 (3-8) として表せられる. また, (3-7) 式に (2-14) 式, (2-15) 式を代入することで構造 B の格子定数は,  $C_{\text{Nb site}}^{\text{M}}$  のみの関数 (3-9) として表せられる.

$$a_A = \frac{\alpha_{\text{Li site}} \{ (R+5)(r_{\text{M}} - r_{\text{V}}) + Rj(r_{\text{V}} - r_{\text{Li}}) + j(r_{\text{V}} - r_{\text{Nb}}) \}}{R+5} C_{\text{Li site}}^{\text{M}} + \frac{\alpha_{\text{Li site}} (1-R)(4r_{\text{V}} + r_{\text{Nb}} - 5r_{\text{Li}})}{R+5} + a_0 \quad (3-8)$$

$$a_B = \left[ \frac{\alpha_{\text{Li site}} (R+5-j)(r_{\text{Nb}} - r_{\text{Li}}) + \alpha_{\text{Li site}} (Rj - R + j - 5)(r_{\text{V}} - r_{\text{Li}})}{R+5} + \alpha_{\text{Nb site}} (r_{\text{M}} - r_{\text{Nb}}) \right] C_{\text{Nb site}}^{\text{M}} + \alpha_{\text{Li site}} (r_{\text{Nb}} + 4r_{\text{V}} - 5r_{\text{Li}}) \frac{(1-R)}{R+5} + a_0 \quad (3-9)$$

### 3.4.2 格子定数解析に依る不純物添加したニオブ酸リチウムの点欠陥形態の決定

図 3-6 に構造 A (3-8) あるいは構造 B (3-9) の格子定数で、不純物添加した LN の  $a$  軸の格子定数を最適化した結果を示す. XRD 測定より得られた 8 つ不純物をそれぞれ添加した LN の格子定数を最小二乗法により  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}} > 0$  の範囲で最適化処理を施した. 8 つの不純物は MgO, ZnO, CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and CeO<sub>2</sub> であり, それぞれの不純物を添加した LN が取りうる点欠陥形態として, 構造 A あるいは構造 B が考えられる. 従って, 8 つの不純物添加した LN の取りうる構造の組み合わせは, 2<sup>8</sup> 通りとなる. Mg, Zn, Co, Fe 添加した c-LN の点欠陥形態が構造 A (図 3-6 破線) であり, それ以外の Ti, Zr, Ce, W, 添加した c-LN の構造が B (図 3-6 実線) となるような組み合わせの時, 最適化できた. この時, フィッティングパラメーター  $\alpha_{\text{Li site}} = 0.013$ ,  $\alpha_{\text{Nb site}} = 0.022$ , 空孔の半径である  $r_v = 80$  pm と与えられた.  $\alpha_{\text{Nb site}}$  は  $\alpha_{\text{Li site}}$  の 2 倍程度であり, Nb サイトに点欠陥は, Li サイトの点欠陥よりも格子定数を大きく変化させることを意味している. また Li イオンが 76 pm であることから,  $r_v = 80$  pm は, 妥当な値といえる.

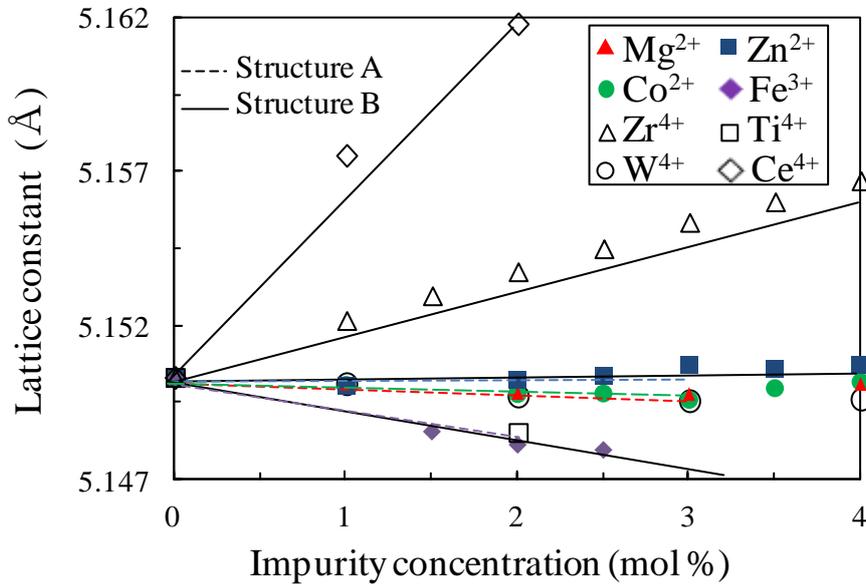


図3-6 不純物添加した c-LN の a 軸の格子定数の最小二乗法による最適化

: 破線は構造 A から計算された格子定数, 実線は構造 B から計算された格子定数を表す.

格子定数の最適化結果から,  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}} > 0$  の範囲において Mg, Zn, Co, F 添加した c-LN の点欠陥形態は, 構造 A, つまり  $\{[\text{Li}]_{1-5x-7y}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{M}_{\text{Li}}]_y[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-1)y}\}[\text{Nb}_{\text{Nb}}]\text{O}_3$  であることが示された. 一方, Zr, Ti, Ce, W 添加 LN の点欠陥形態は構造 B, つまり  $\{[\text{Li}]_{1-5x-(j-5)y}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-5)y}\}\{[\text{Nb}_{\text{Nb}}]_{1-y}[\text{M}_{\text{Nb}}]_y\}\text{O}_3$  であることが示された.

Mg, Zn, Co, Fe 添加した LN の点欠陥形態について先行研究と比較, 考察する. 本研究で決定された Mg あるいは Zn を添加した LN の点欠陥形態は, 先行研究の結果と一致した<sup>8,9)</sup>. Co 添加した LN の点欠陥形態は, 構造 A であることが新たに明らかとなり, Co を添加することで  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$  は減少し, フォトリフレクティブ効果を抑制することが期待される.

Fe 添加した LN の点欠陥形態もまた構造 A であると決定され, Fe イオンが Li サイトを占有するという結果と一致した<sup>10)</sup>. しかしながら, Fe はフォトリフレクティブ効果を高めることが知られており,<sup>11,12)</sup> Fe が Li サイトを占有しフォトリフレクティブ効果の原因とな

る  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$  を減少させるという本研究の結果に一致しない。これは、Fe が  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$  を減少させるだけでなく、Fe 自身がフォトリラクティブ効果を引き起こす要因となるためであると考えられる。<sup>11,12)</sup>

次に Ti, W, Ce, Zr 添加した LN について先行研究と比較し議論する。Ti あるいは W を添加した LN の点欠陥形態は、構造 B であることが新たに明らかとなった。これは Ti (W) が Nb サイトを占有するという先行研究と一致した<sup>13)</sup>。構造 B において不純物の添加に伴い  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}}$  は増加するが、Zr がフォトリラクティブ効果を抑制するという結果に一致しない。<sup>14)</sup> 現在この矛盾を説明することはできず、この矛盾を解決するにはさら構造データ、構造解析が必要である。

不純物添加した c-LN の点欠陥形態を決定する因子を  $C_{\text{Li site}}^{\text{Nb}} > 0$  の範囲で考える。Ce 添加した LN に関して、その Ce イオン半径は、87 pm であり、Li イオン、Nb イオンの半径は、それぞれ 76 pm と 64 pm である。イオン半径の違いからみれば、Ce イオンは、半径が近い Li のサイトを占有すると考えられる。しかしながら、Ce 添加した LN の点欠陥形態は、構造 B であるから、Ce は Nb サイトを占有する。また Zr と Mg のイオン半径は、同じであるが、Zr 添加した LN と Mg 添加した LN の構造は異なる。これらの結果は、イオン半径は、点欠陥形態を決定する主要な因子ではないことを示している。次に不純物の電気陰性度 (Electronegativity) に関して着目する(表 4-2)。Zr と Mg のイオンの電気陰性度は、ほぼ同じであるが、Zr 添加した LN と Mg 添加した LN の構造は異なる。また、W と Ce の電気陰性度は、大きく異なるが、W 添加した LN と Ce 添加した LN の構造は同じである。これらの結果から、不純物の電気陰性度は、イオン半径と同様に点欠陥形態を決定する主要な要因としては考えられない。

表 4-2 不純物と Li, Nb, O の電気陰性度

Ion	Electronegativity
Mg	1.31
Zn	1.65
Co	1.88
Fe	1.83
Ti	1.54
Zr	1.33
W	2.36
Ce	1.12
Li	0.98
Nb	1.6
O	3.44

次に不純物の価数に着目すると、2, 3 価の不純物を添加した LN の点欠陥形態は、構造 A であり、4 価の不純物を添加した LN の点欠陥形態は、構造 B である、このように不純物の価数に応じて不純物添加した LN の構造が分類できることがわかる。また Li イオンの価数は、1 価であり、Nb イオンの価数は 5 価であり、構造 A 中の不純物は Li サイトを占有し、構造 B 中の不純物は、Nb サイトを占有する。したがって、不純物は、より不純物の価数の近い元素が存在するサイトを占有すると考えられる。

上記の結果から LN の点欠陥形態を決定する主要な因子は、不純物の価数であることが示された。

### 3.5 まとめ

2, 3, 4価の不純物を添加した c-LN の点欠陥形態を 2 章で明らかにした熱力学的に存在しうる点欠陥形態を基にして、格子定数の測定および解析から決定した。

2 価の不純物 ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) を添加した LN と 3 価の不純物 ( $Fe^{3+}$ ) を添加した LN の点欠陥形態は、Li サイトに不純物が位置する構造 A :  $\{[Li_{Li}]_{1-5x-2y}[Nb_{Li}]_x[M_{Li}]_y[V_{Li}]_{4x+(j-1)y}\}[Nb_{Nb}]O_3$  ( $\{[Li_{Li}^{\times}]_{1-5x-2y}[Nb_{Li}^{\times}]_x[M_{Li}^{\times}]_y[V_{Li}^{\times}]_{4x+y}\}[Nb_{Nb}^{\times}][O_O^{\times}]_3, \{[Li_{Li}^{\times}]_{1-5x-3y}[Nb_{Li}^{\times}]_x[M_{Li}^{\times}]_y[V_{Li}^{\times}]_{4x+2y}\}[Nb_{Nb}^{\times}][O_O^{\times}]_3$ ) であることを明らかにした。また欠陥濃度の計算から、これらの 2, 3 価の不純物濃度が増加することで、フォトリフレクティブ効果の原因と成る  $Nb_{Li}$  濃度は減少することを示した。

一方で、4 価の不純物 ( $Zr^{4+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ) を添加した LN の点欠陥形態は、Nb サイトに不純物が位置する構造 B :  $\{[Li_{Li}]_{1-5x-(j-5)y}[Nb_{Li}]_x[V_{Li}]_{4x+(j-5)y}\}\{[Nb_{Nb}]_{1-y}[M_{Nb}]_y\}O_3$  ( $\{[Li_{Li}^{\times}]_{1-5x-y}[Nb_{Li}^{\times}]_x[V_{Li}^{\times}]_{4x-y}\}\{[Nb_{Nb}^{\times}]_{1-y}[M_{Nb}^{\times}]_y\}[O_O^{\times}]_3$ ) であり、4 価の不純濃度の増加に伴い、 $Nb_{Li}$  濃度は上昇することが明らかにした。

さらにこれらの不純物の電気陰性度、イオン半径、価数を調べることで、不純物添加した LN の点欠陥形態を決める主要な因子は、不純物の価数であることが明らかにした。

### 3.6 第3章 参考文献

- 1) P. Lerner, C. Legras, and J. P. Dumas, *J. Cryst. Growth* **3**, 231 (1968).
- 2) N. Greenwood, and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., (Butterworth-Heinemann, Oxford, 1997) p. 1118
- 3) 中井泉, 泉富士夫 著「粉末 X 線解析の実際—リートベルト法入門」 朝倉書店 (1996).
- 4) Winchell, A., Winchell, H., *Microscopic Character of Artificial Inorg. Solid Sub.* **60** (1964).
- 5) L. Vegard, *Z. Physik* **5**, 17 (1921).
- 6) A. R. Denton and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. A*, **43** 3161 (1991).
- 7) James J. Tietjen and James A. Amick, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 724 (1966).
- 8) N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima, S. Kimura, Y. Furukawa, and M. Sato, *J. Solid State Chem.* **118**, 148 (1995).
- 9) T. Volk, B. Maximov, T. Chernaya, N. Rubinina, M. Wöhlecke, and V. Simonov, *Appl. Phys. B* **72**, 647 (2001).
- 10) T. Gog, P. Schotters, J. Falta, G. Materlik, and M. Grodzicki, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 6971 (1995).
- 11) T. Volk and M. Wöhlecke, *Lithium Niobate Defects, Photorefractive and Ferroelectric Switching* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008).
- 12) Y. Xu, *Ferroelectric Materials and their applications* (Elsevier, Amsterdam, 1991) p.236-241.
- 13) D. Xue and X. He, *Phys. Rev. B* **73**, 064113 (2006).
- 14) Y. Kong, S. Liu, Y. Zhao, H. Liu, S. Chen, and J. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 081908 (2007).



## 第4章 ニオブ酸リチウムのキュリー温度と点欠陥

強誘電体におけるキュリー温度 ( $T_c$ ) は、強誘電体が常誘電体へ転移し、自発分極や残留分極を失う温度である。また  $T_c$  は圧電定数とトレードオフの関係にある。そのため、 $T_c$  は圧電デバイスや焦電デバイスを作製する際の重要な物性パラメーターである。

圧電体デバイスとして利用されている LN では、組成 (Li/Nb 比や不純物濃度) 変化によって  $T_c$  が変化することが報告されている。本章では、LN の組成変化に伴う  $T_c$  変化に影響を与える因子の特定を点欠陥に着目して行った。その結果、LN の主要な点欠陥の一つである  $Nb_{Li}$  が  $T_c$  の変化に大きな影響を及ぼしていることを明らかにした。

### 4.1 強誘電体のキュリー温度

強誘電体 (Ferroelectrics) は、外部電場がなくても電気分極 (Electric polarization) が存在し ( $P \neq 0$ )、かつ分極方向が電場によって変化させる事ができる物質である。強誘電体は温度 (圧力) が上昇すると相転移が起こり、自発分極  $P_s$  が消滅して常誘電体 (Paraelectrics) となる。この相転移点における温度をキュリー温度 (Curie temperature:  $T_c$ ) 呼び、これは自由エネルギー (図 4-1, (4.1) 式) から以下のように説明される<sup>1)</sup>。

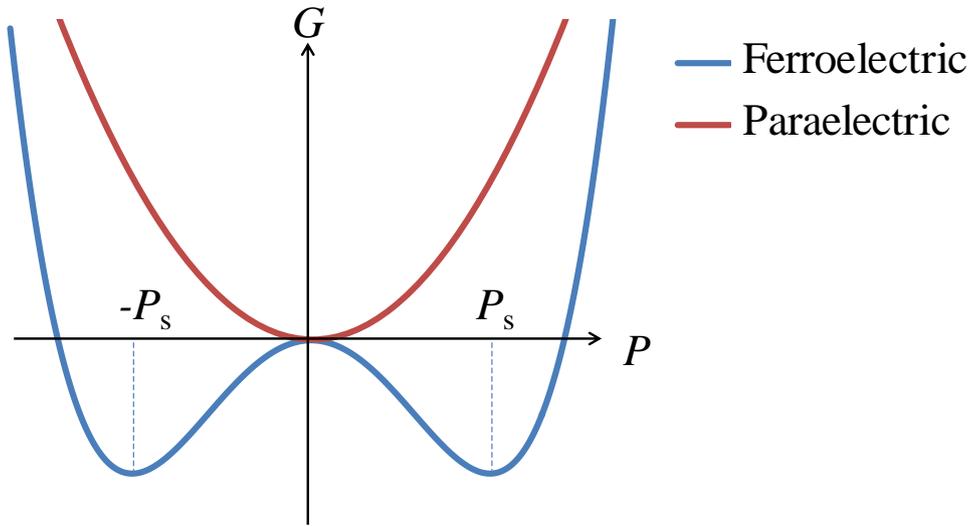


図 4-1 強誘電体と常誘電体の自由エネルギー ( $G$ ) の分極 ( $P$ ) 依存性

自由エネルギー  $G$  を  $T$  と  $P$  の関数とする. 常誘電体では  $P=0$  で  $G$  は最小であるので,  $G$  の  $P=0$  での 2 次微分係数  $A_2 = \left. \partial^2 G / \partial P^2 \right|_{P=0}$  は 0 である. 一方, 強誘電体では  $G$  は  $P=0$  で最小値はとらない. つまり温度低下に伴い  $P=0$  は熱力学的安定状態ではなくなる. これは,  $T=T_c$  で  $A_2=0$  とすることで表せられる. 強誘電体では  $A_2 < 0$  となり,  $P=P_s (\neq 0)$  が平衡値になる.  $T=T_c$  付近では  $P$  は小さいので,  $G$  を  $P$  でテイラー展開できるとすると,

$$G = G_0 + \frac{1}{2} A_2 P^2 + \frac{1}{4} A_4 P^4 + \frac{1}{6} A_6 P^6 \quad (4-1)$$

$$A_2 = \frac{(T - T_c)}{C} \quad (4-2)$$

と表される. ここで  $A$  と  $C$  は係数である. また,  $P$  が偶数次の項のみであるのは  $P$  と  $-P$  の自由エネルギーが等しい, すなわちエネルギー量は分極の向きによらない事を意味している.

上式からわかるように自由エネルギーが温度に依存する事が強誘電体の特徴であり、温度変化による相転移の原因にもなっている。  $T_c$  以下の強誘電相では  $\partial G/\partial P=0$  となる点、すなわち

$$P_s = \pm \left( \frac{A_2}{A_4} \right)^{1/2} \quad (4-3)$$

でエネルギーが極小となる。なお、 $P$  が十分に小さいため6次の項は無視している。このように分極が存在した方がエネルギー的に安定なため、 $P_s$ が生じて強誘電体となる。従って、 $T_c$ を境に誘電体は  $P_s$ が生成消滅するため、圧電素子や焦電素子を作製するには、 $T_c$ の値を明らかにし、制御することは非常に重要となる。

## 4.2 ニオブ酸リチウムのキュリー温度に関する先行研究

圧電素子として利用されているLNの $T_c$ 測定は, Carruthersら<sup>2)</sup>によって初めて行われた. 不純物が添加されていない場合には,  $T_c$ は $\text{Li}_2\text{O}$ 濃度の増加と共に固溶体領域で線形的に増加することを示した. Carruthersらは, この関係を利用して焼結体と育成した結晶の $T_c$ の組成を測定し, それらが一致する組成, つまり一致熔融組成を, 見出した. また, O'Bryanら<sup>3)</sup>は(4.4)式に示されるように $T_c$ を $\text{Li}_2\text{O}$ 濃度( $C_{\text{Li}}$ )の関係として定式化した.

$$T_c = -637.3 + 36.7 C_{\text{Li}} \quad (4-4)$$

一方, フォトリフラクティブ損傷を抑えるために $\text{MgO}^{45)}$ や $\text{ZnO}^{6)}$ を添加したc-LNでは,  $\text{Li/Nb}$ 比が一定であるにもかかわらず, 不純物濃度の増加と共にある一定濃度まで $T_c$ が上昇することが報告されている<sup>46)</sup>. このように, 不純物添加したLNにおける $T_c$ 変化の要因やメカニズムは未だ明らかになっていない. 本論文では次に述べるような理由から, 点欠陥に着目し $T_c$ 変化の要因を明らかにする.

LNは $T_c$ 以下では強誘電体であり, 空間群は $R3c$ の三方晶系で対称中心はない.  $T_c$ 以上ではNbイオンは二つの酸素層の中心(すなわち酸素八面体の中心)に移動し, Liイオンは酸素層の位置まで移動してLNは対称中心を持つ. このNb, Liイオンの移動は周囲のイオンとの相互作用に影響を受けるはずである. そのため, 周りに点欠陥が存在すれば相互作用が弱まったり, 強まったりし, キュリー温度を変化させるはずであると推測した.

## 4.3 ニオブ酸リチウムのキュリー温度決定因子の解明

### 4.3.1 キュリー温度の測定

強誘電体から常誘電体、あるいは常誘電体から強誘電体への相転移は、2次相転移である。これは、自由エネルギーを2階微分した量が不連続性を示す相転移であり、体積を一定に保ちながら結晶構造が変化した際や、分子の向きが変化した際に生じる。 $T_c$ における相転移も2次相転移であり、比熱の不連続性が生じる。本研究では、示差走査熱測定 (Differential scanning calorimetry: DSC) により  $T_c$  の測定を行った。

DSC は、物質の温度を連続的に変えていった際に生ずる物理化学変化に伴う熱の出入り (吸発熱) を定量的に測定する手法である。DSC を利用することで、 $T_c$  付近での熱量の変化を観測することが可能であり、図 4-6 に示すように DSC 曲線の傾きが変化する点を  $T_c$  とした。また常誘電体-強誘電体相転移は2次相転移であるので、加熱過程、冷却過程共に、 $T_c$  のずれは生じない。

それに対して、融解凝固等の1次相転移や、不純物の混入等による汚染などで生じる熱量の変化は、加熱過程と冷却過程では温度が異なるため、 $T_c$  での相転移と区別することができる。

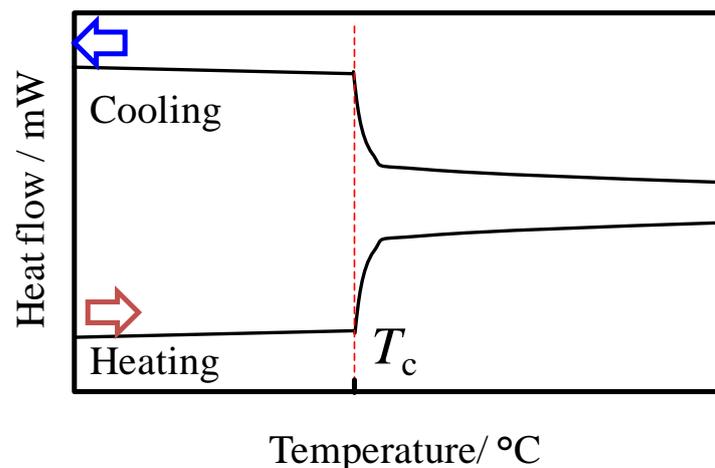


図 4-6 加熱過程と冷却過程でのキュリー温度付近での DSC 曲線

## 4.3.2 不純物添加したニオブ酸リチウム焼結体の作製

不純添加した LN の  $T_c$  と点欠陥の関係を明らかにするために、様々な組成を持つ MgO した LN の焼結体を作製した (図 4-7). 焼結温度は 1100 °C で焼結保持時間は 4 時間で行った.

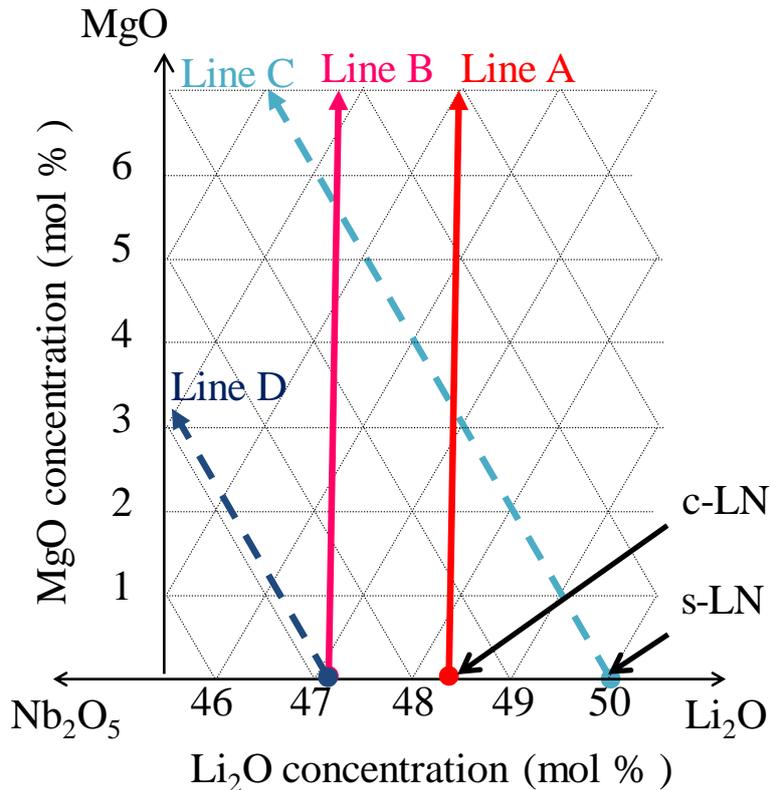
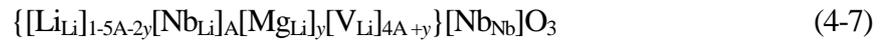
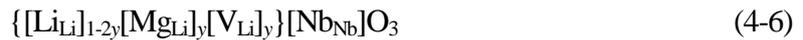


図 4-7 各 Line による MgO 添加したニオブ酸リチウムの組成

図 4-7 は  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$  を端成分とする LN の組成を示すグラフである. Line A 上の組成を持つ LN は, c-LN を起点に一致溶融組成の比 ( $[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.9372$ ) を保ちながら  $\text{MgO}$  を添加していった試料に対応する. Line B は,  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.9000$  (c-LN より Nb 過剰) の LN を起点に  $[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.9000$  を保ちながら  $\text{MgO}$  を添加していった試料に対応する. Line A, Line B 上の試料の組成を持つ LN は, 2 章で述べた構造 A を持つ LN であり, 化学式は (4-5) 式のように表せられる.



ここで,  $y$  は Mg 濃度,  $x$  は  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度を表す. Line A, B の LN は, Li/Nb 比,  $(1-5x-2y)/(1+x)$ , が一定であるので, (4.5) 式からわかるように MgO を添加することで,  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度,  $\text{V}_{\text{Li}}$  濃度, 共に変化する. Line C は, s-LN を起点に  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の濃度を 50 mol% に保ちながら MgO を添加していった試料に対応する. Line D は c-LN を起点に  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の濃度を 51.62 mol% に保ち MgO を添加していった試料に対応する. Line C, D の化学式は, それぞれ (4-6), (4-7) 式のように表せられる.



ここで,  $A$  は c-LN に含まれる  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度を表す. Line C, D 共に不純物を添加することで,  $\text{V}_{\text{Li}}$  濃度のみが変化する. これらの試料の  $T_c$  を DSC により決定し,  $T_c$  と点欠陥の関係を解析した.

## 4.3.3 不純物添加したニオブ酸リチウムのキュリー温度と点欠陥の関係

各組成 Line における不純物濃度に対するキュリー温度変化を図 4-8 に示す. Line A と Line B の  $T_c$  に着目すると, Line A においては 3 mol% 付近まで, Line B においては 4-5 mol% 付近まで MgO 濃度の増加に従い  $T_c$  は増加する. ここで, (4-5) 式を利用して Line A, Line B において  $Nb_{Li}$  濃度が 0 になる MgO 濃度を計算すると, それぞれ 3.14 mol%, 4.98 mol% となり実験結果と良い一致を示す. 一方で, Line C と Line D においては  $T_c$  の変化はほぼなく, また(4-6) 式, (4-7) 式から示されるように  $Nb_{Li}$  濃度の変化はない. 以上より,  $T_c$  は不純物濃度や Li/Nb 比の変化に対しては変化を示さないのに対して,  $Nb_{Li}$  濃度に対しては変化を示す結果が得られた. 従って, LN において主要な点欠陥である  $Nb_{Li}$  濃度が  $T_c$  に影響を与えることが示唆される. 次に LN において主要なもう一つの欠陥である  $V_{Li}$  について着目する. Line C, Line D の LN は, 不純物濃度の増加と共に  $V_{Li}$  濃度は大きく変化するが  $T_c$  は変化しない. この結果から  $T_c$  の  $V_{Li}$  濃度依存性はないことが示唆される.

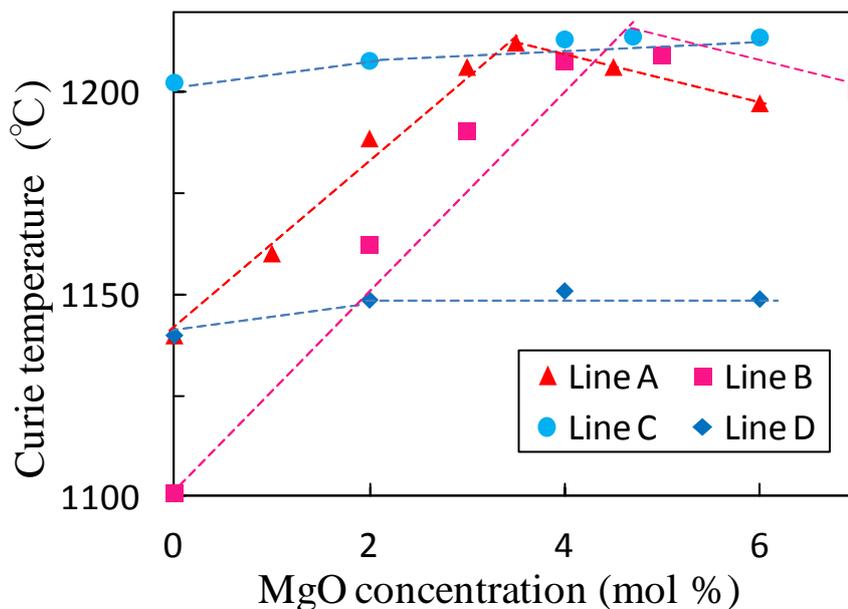


図 4-8 各 Line における不純物添加したニオブ酸リチウムのキュリー温度の MgO 濃度依存性

これらの点欠陥濃度依存性を定量的に評価するために、図4-8のグラフの横軸を $V_{Li}$ 濃度(図4-9)と $Nb_{Li}$ 濃度(図4-10)に変換した図をそれぞれ示す。図4-9のLine A, Line Bに着目すると一見 $T_c$ は $V_{Li}$ 濃度に対して変化しているように見える。しかし、これは(4-5)式から示されるように $V_{Li}$ 濃度( $4x+y$ )と $Nb_{Li}$ 濃度( $x$ )は線形関係にあるために、 $T_c$ は $V_{Li}$ 濃度に対し変化しているように見えるが、実質的には $Nb_{Li}$ の変化に対応している。Line C, Line Dにおいては、 $V_{Li}$ 濃度は $Nb_{Li}$ 濃度に依存しないので、 $T_c$ の $V_{Li}$ 濃度依存性は認められない。

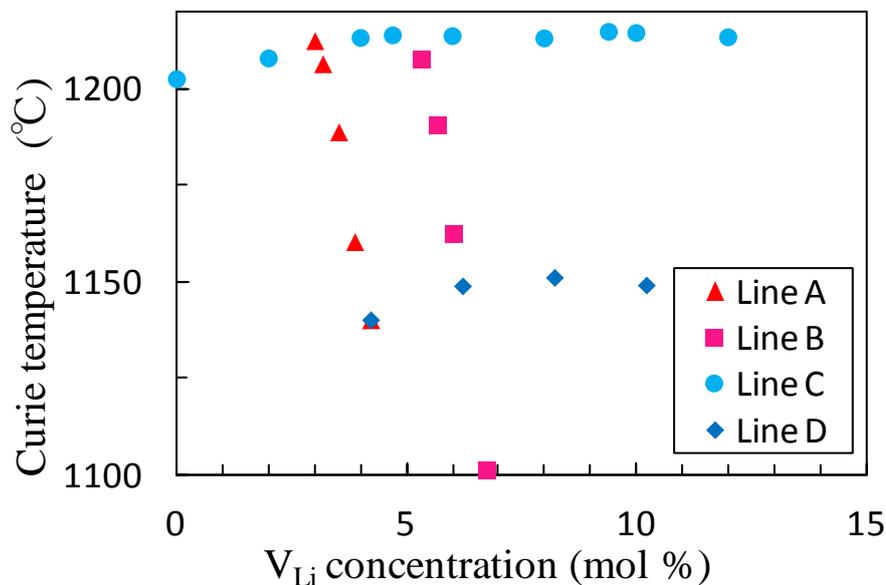


図4-9 各 Line における不純物添加したニオブ酸リチウムのキュリー温度の $V_{Li}$ 濃度依存性

次に図4-10の $T_c$ と $Nb_{Li}$ 濃度の関係に着目すると、 $T_c$ は $Nb_{Li}$ 濃度の増加と共に線形的に増加することが確認された。Line C やLine D において $Nb_{Li}$ 濃度は変化しないために $T_c$ は増加せず、Line A, Line B においては、 $Nb_{Li}$ 濃度は変化するので $T_c$ は増加したと考えられる。

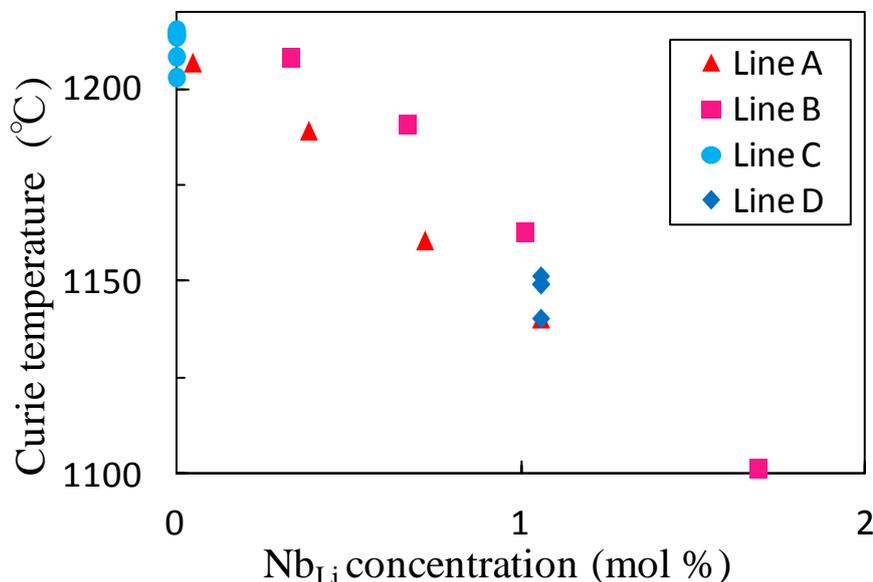


図 4-10 各 Line における不純物添加したニオブ酸リチウムのキュリー温度の Nb<sub>Li</sub> 濃度依存性

$T_c$  と Nb<sub>Li</sub> 濃度の関係が MgO を添加した LN だけでなく、他の不純物においても成り立つか確認するために ZnO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> を Line A 上に沿って添加した LN の焼結体を作製し、DSC により  $T_c$  を測定した。

図 4-11 に不純物濃度変化に対する  $T_c$  の変化を示す。2 価あるいは 3 価の不純物を添加した場合は不純物濃度の増加と共にキュリー温度は上昇するが、逆に 4 価の不純物では  $T_c$  は減少する。これは Li の価数に近い不純物を添加すれば  $T_c$  が増加し、Nb の価数に近い不純物を添加すれば  $T_c$  が減少することを示している。ここで、2 または 3 価の不純物を添加した LN の点欠陥形態は、構造 A であり、4 価の不純物においては構造 B であることが明らかとなっている (第 3 章)。この結果に基づいて MgO 添加した LN の点欠陥解析と同様に、 $T_c$  と点欠陥の関係を解析すると、 $T_c$  は Nb<sub>Li</sub> に依存していることがわかる (図 4-12)。さらに、c-LN を起点に Li あるいは Nb 添加した LN、つまり不純物添加していない LN、

の  $T_c$  を図 4-13 にプロットした (図中  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ). すると, 不純物が無添加の LN においても  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度に対して  $T_c$  が変化している事が明らかとなった. これらの結果から不純物添加または無添加の LN とともに  $T_c$  を変化させる主要な因子は  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度であることが示された.

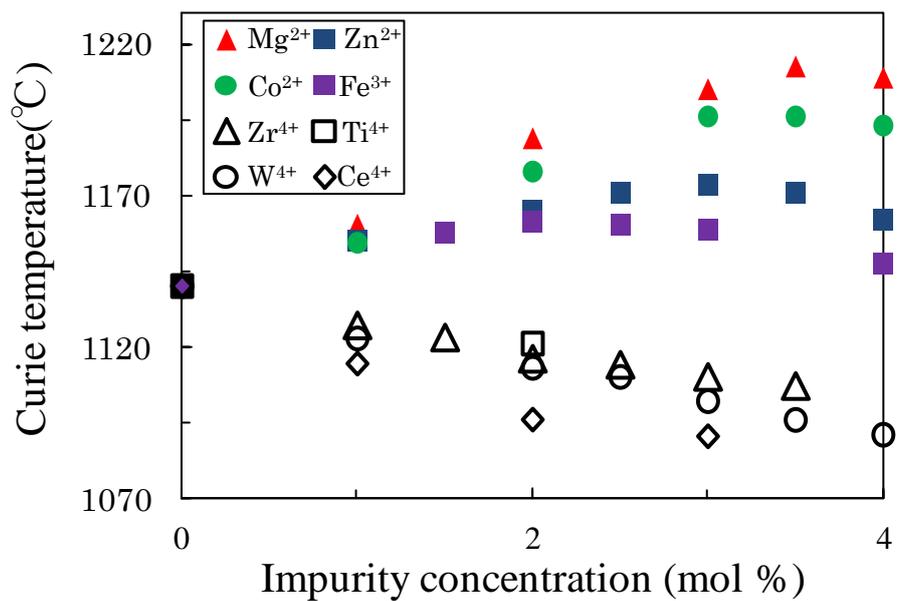


図 4-11 不純物濃度変化に対するニオブ酸リチウムのキュリー温度の変化

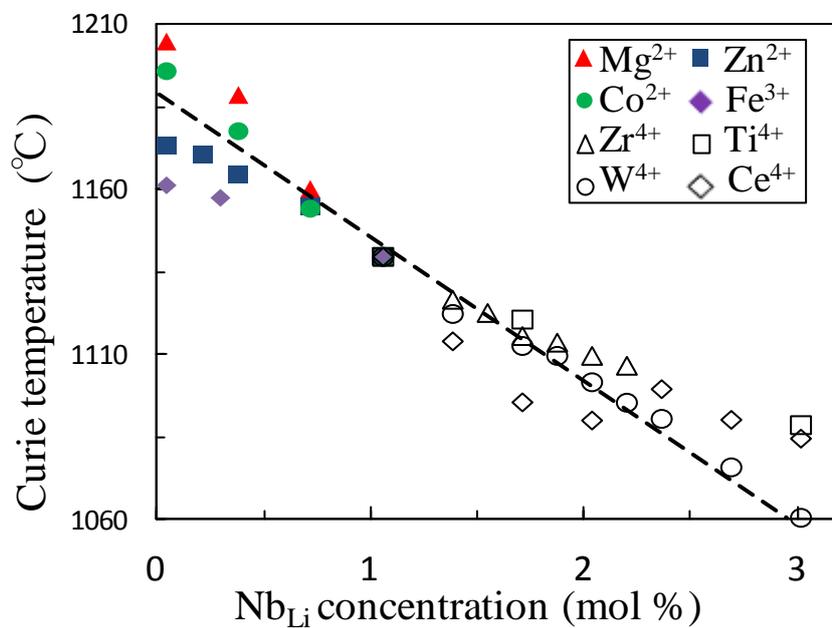


図 4-12 不純物添加したニオブ酸リチウムのキュリー温度の  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度依存性

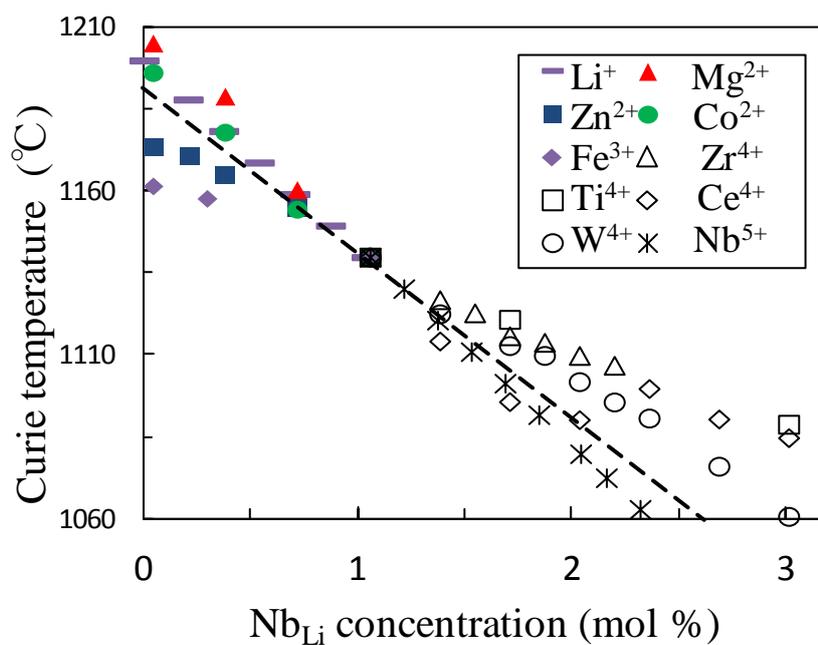


図 4-13 ニオブ酸リチウムのキュリー温度の  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度依存性

#### 4.4 まとめ

LN の組成 ( $\text{Li}_2\text{O}$  濃度, 不純物濃度) が変化した場合に  $T_c$  が変化する原因を明らかにするために, LN の点欠陥に着目し  $T_c$  を調べた. その結果, LN の主要な点欠陥の一つである  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  が  $T_c$  の変化に大きな影響を及ぼしていることが明らかになった. また,  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度は 2, 3 価の不純物を添加することで減少し, その結果  $T_c$  が増加することを明らかにした. 一方, 4 価の不純物を添加すると  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度は増加し, その結果  $T_c$  が減少することを明らかにした.

表 4-4  $T_c$  測定と解析のまとめ

不純物	$\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	$\text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{W}^{4+}, \text{Ce}^{4+}$
不純物サイト	Li	Nb
$\text{Nb}_{\text{Li}}$	減少	上昇
$T_c$	上昇	減少

## 4.5 第4章 参考文献

- 1) 徳永正春 著 「新物理学シリーズ 25 誘電体」 培風館 (1991).
- 2) J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso, P. M. Bridenbaugh, *J. Appl. Phys.* **42**, 1846 (1971).
- 3) H. M. O'Bryan, P.K. Gallagher, C.D. Brandle, *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 493 (1985).
- 4) B. C. Grabmaier, F. Otto, *J. Cryst. Growth* **79**, 682 (1986).
- 5) L.J. Hu, Y.H. Chang, I.N. Lin and S.J. Yang, *J. Cryst. Growth* **114**, 191 (1991).
- 6) Ki Hyun Kim, Kwang Bo Shim, Keun Ho Auh, *Materials Letters* **55**, 116 (2001).

## 第 5 章 不純添加したニオブ酸リチウムの点欠陥形態及び キュリー温度に与える還元処理の効果

c-LN が初育成された当初, LN 結晶中には酸素欠陥が存在することが示唆されていた。しかし, その後の結晶構造解析や第一原理計算の結果から不純物無添加の LN においては酸素欠陥が存在しないとされてきた。酸素欠陥も他の元素の欠陥と同様に材料物性に影響を与えるため, 欠陥制御という観点から, 本章では Fe や Ce など複数の価数をとる遷移元素の添加によって酸素欠陥濃度を変化させる事を考えた。Fe や Ce の酸化物は, 高温下では雰囲気によってカチオンの価数が変化し, その固体中の酸素濃度は増減する。そこでこれらを不純物として LN に添加し, LN 結晶内で不純物を高原子価状態から低原子価状態へ変化があれば, Li や Nb サイトの点欠陥では電荷補償できないため酸素欠陥が形成されると考えた。本章では, 不純物添加した LN を還元雰囲気下で熱処理し, 酸素欠陥の形成が可能かどうか検証する。

### 5.1 酸化物の酸素欠陥に関する先行研究

還元雰囲気下で c-LN の結晶を育成すると, 結晶は黄色や黒色を呈し, 酸素欠陥の存在を確認することができる。しかしながら, 着色の原因となる酸素欠陥は一般的に ppm オーダー以下の量であり, 2 章で示した O サイト空孔モデル

$\{[\text{Li}'_{\text{Li}}]_{1-2x}[\text{V}'_{\text{Li}}]_{2x}\}[\text{Nb}^*_{\text{Nb}}]\{[\text{O}^*_{\text{O}}]_{3-x}[\text{O}''_{\text{O}}]_x\}$  のような結晶全体の電荷を補償する量 (1 mol% のオーダー) の酸素欠陥を示す実験的証拠は得られていない。また、LN の酸素欠陥は、第一原理計算からも極めて生成し難いことが示されている<sup>1)</sup>。

一方で、 $\text{CeO}_2$  や  $\text{PuO}_2$  といった酸化物は容易に酸素欠陥を形成する。例えば、 $\text{CeO}_2$  は  $650^\circ\text{C}$  以上では酸素が欠損し、 $\text{CeO}_{2-x}$  ( $\{[\text{Ce}^x_{\text{Ce}}]_{1-2x}[\text{Ce}'_{\text{Ce}}]_{2x}\}\{[\text{O}^*_{\text{O}}]_{2-x}[\text{V}''_{\text{O}}]_x\}$ ,  $0 \leq x \leq 0.25$ ) と表せられる酸化物となる<sup>2)</sup>。酸素欠陥の形成のし易さは、その酸化物の還元のし易さ (金属の酸化のし易さ) に関係し、エリングラム図 (図 5-1) から代表的な酸化物の還元のし易さを読み取ることができる。エリングラム図の縦軸は、酸化物を形成するエネルギーであり、横軸は温度あるいは酸素分圧である。図の上部にある物質ほど、酸素との結合が弱くなり還元され金属になり易くなることを示している。ここで本論文では、エリングラム図に示される還元されやすい酸化物を c-LN に添加することで、c-LN に酸素欠陥を形成可能かどうか検証する。また酸素欠陥を形成させることで、強誘電体を設計する上で重要な指標である  $T_c$  を制御することを試みる。

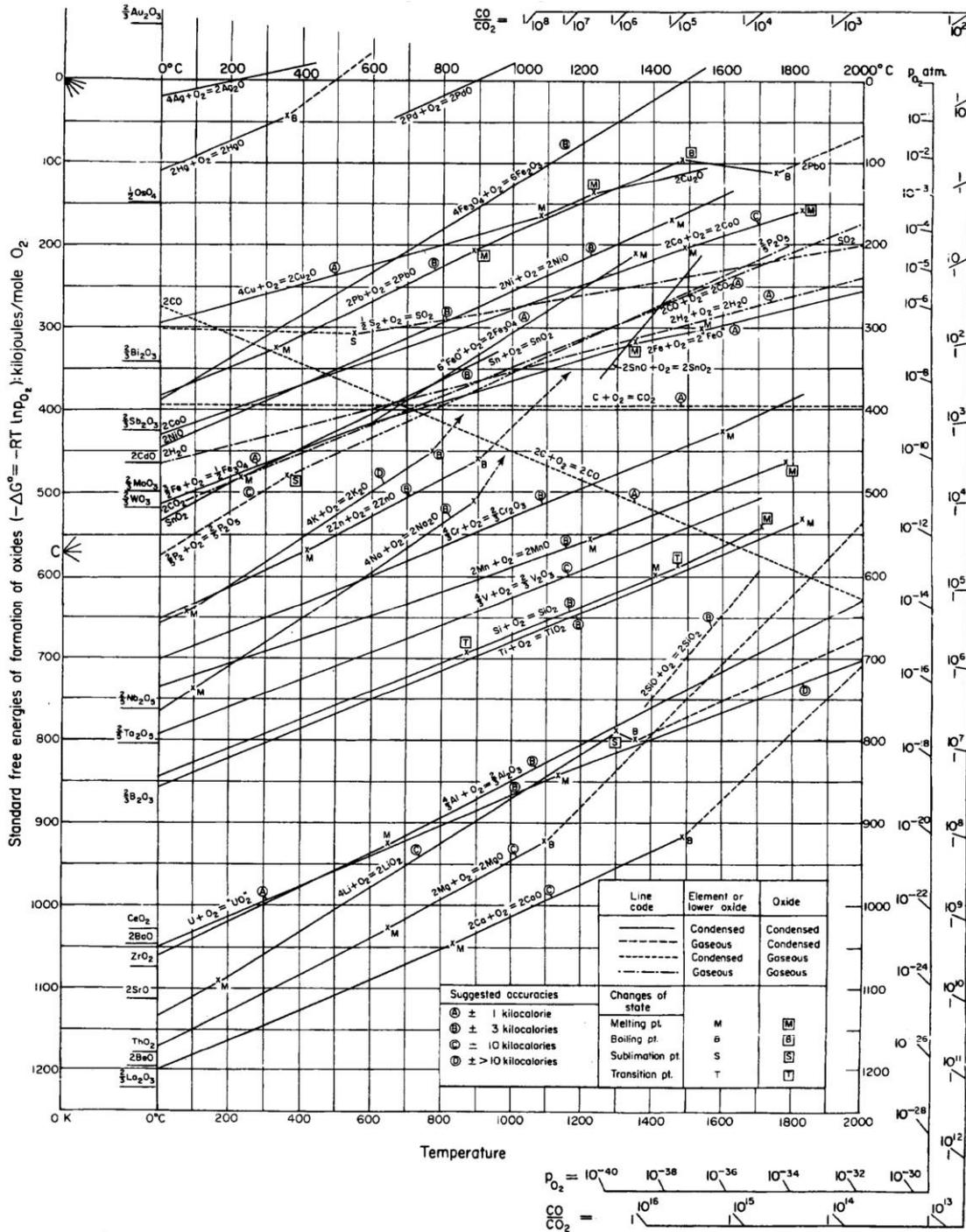


図 5-1 エリンガム図

## 5.2 不純物添加したニオブ酸リチウムの酸素欠陥

### 5.2.1 還元熱処理に伴う不純物添加したニオブ酸リチウムの重量の変化

c-LN 原料として純度 99.99% の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  の粉末, 不純物原料として純度 99.99% の  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  粉末を使用した.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$  粉末は  $1000^\circ\text{C}$  で 10 時間保持し乾燥させ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  粉末は,  $400^\circ\text{C}$  で 10 時間保持し乾燥させた. Li/Nb 比が一致熔融組成 (Li:Nb = 48.38:51.62) になるように  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  不純物を様々な割合で混ぜ, 混合物を  $1100^\circ\text{C}$ , 4 時間保持し焼結した. X 線回折で LN の単相が形成されているどうかを確認し, 二次相が存在した場合は焼結体を粉砕, 混合し同様の条件で再度焼結を行った. この過程を二次相がなくなるまで繰り返した. この焼結体を Ar 雰囲気下  $1100^\circ\text{C}$  で 1 時間保持し, 還元熱処理前と還元処理後の重量を測定した.

図 5-2 に不純物濃度に対する還元処理前の各試料の重量 (実線) と還元熱処理後の Mg 添加した LN (三角形記号), Ce 添加した LN (四角形記号), Fe 添加した LN (丸記号)の重量を示す.

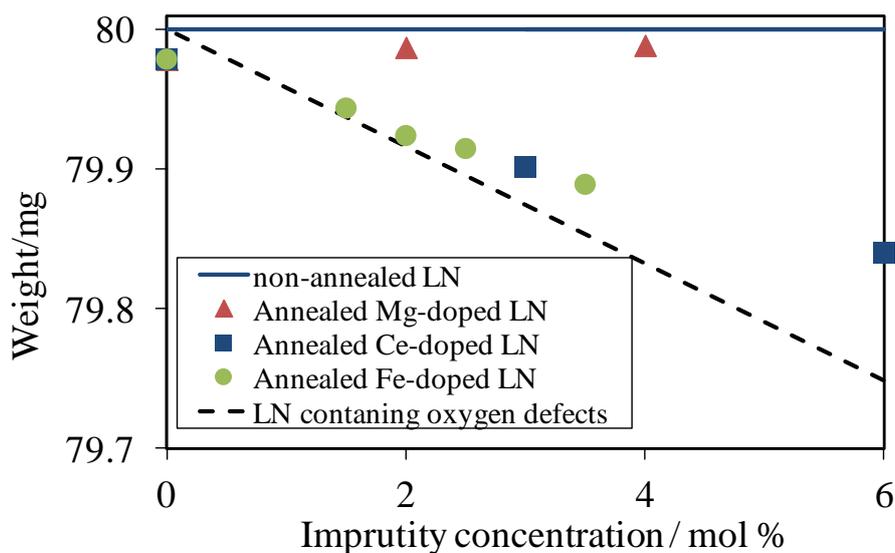
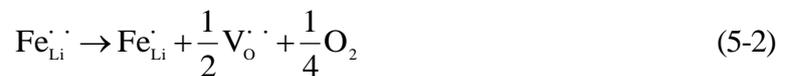


図 5-2 還元雰囲気下で熱処理と不純物添加したニオブ酸リチウムの重量

Mg 添加した LN の重量は，還元熱処理によってほぼ変化しなかったのに対して，Ce, Fe を添加した LN の重量は減少した．ここで，これら重量の減少は，LN 内の添加した Ce あるいは Fe の全てが (5-1), (5-2) 式に示すような価数変化を生じ，電荷補償するために酸素欠陥  $V_o^{\cdot}$  が生じたと仮定する．



添加元素の還元に伴う酸素欠陥形成から，酸素欠損した LN の重量を計算すると（点線），低濃度域では（3 mol%付近まで）実験値と良い一致を示した．また還元雰囲気で熱処理した LN を再び，大気雰囲気下で熱処理することで重量は，ほぼ熱処理前の重量まで増加した．このことから，Ce, Fe 添加した LN は還元雰囲気下で熱処理することで酸素欠陥が形成される事が考えられる．ただし，不純物濃度が高くなるとともに実験値と計算値との乖離が大きくなっていった．これは，不純物濃度が高い場合には，(5-1), (5-2) の反応が完全に終了していないことを示しており，実験における還元が不十分，あるいは不純物が完全に固溶していないことに起因していると考えられる．固溶していない事を支持する実験結果として，3 mol%以上の Ce を添加した LN においては LN 以外の相が XRD により確認された（図 5-3）．

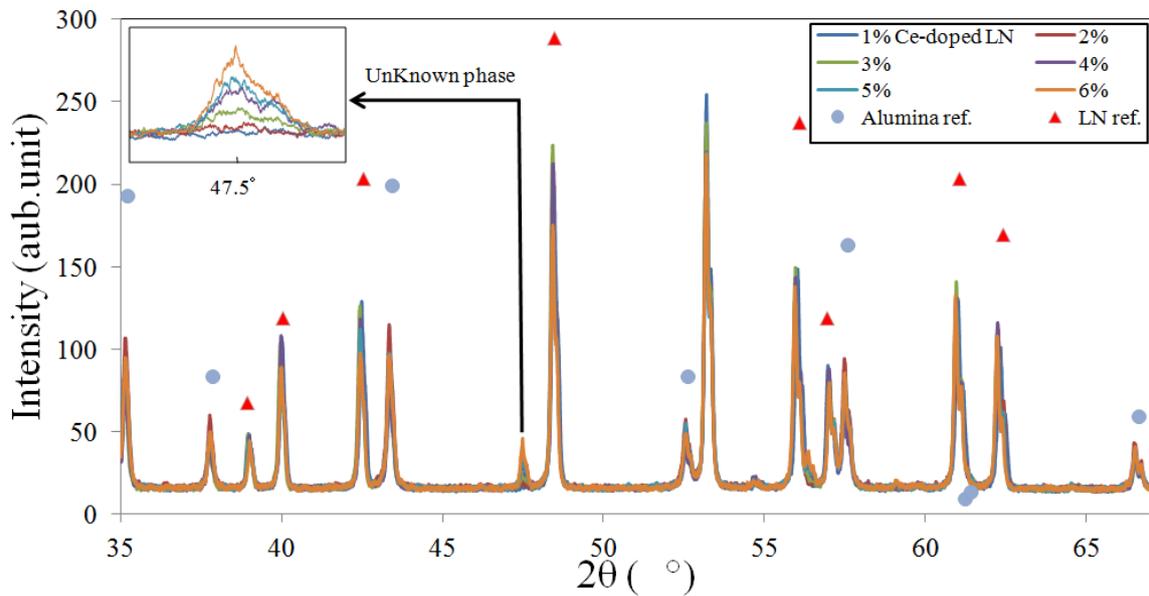


図 5-3 Ce 添加したニオブ酸リチウムの X 線回折パターン

Ce, Fe 添加した LN は酸素欠陥を形成し, Mg 添加した LN では酸素欠陥を形成しなかった原因として, 還元エネルギーの大きさの違いが第一に考えられる. エリンガム図と  $\text{CeO}_2$  の還元エネルギー<sup>3)</sup>を基に, 各温度における  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  それぞれの還元エネルギーを示す (図 5-4). この図から明らかなように  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  や  $\text{CeO}_2$  に比べて,  $\text{MgO}$  は極めて還元されにくい. そのため, Mg 添加した LN においては還元雰囲気下で熱処理しても還元されず, 酸素欠陥が生じないために重量変化が起きなかったと考えられる.

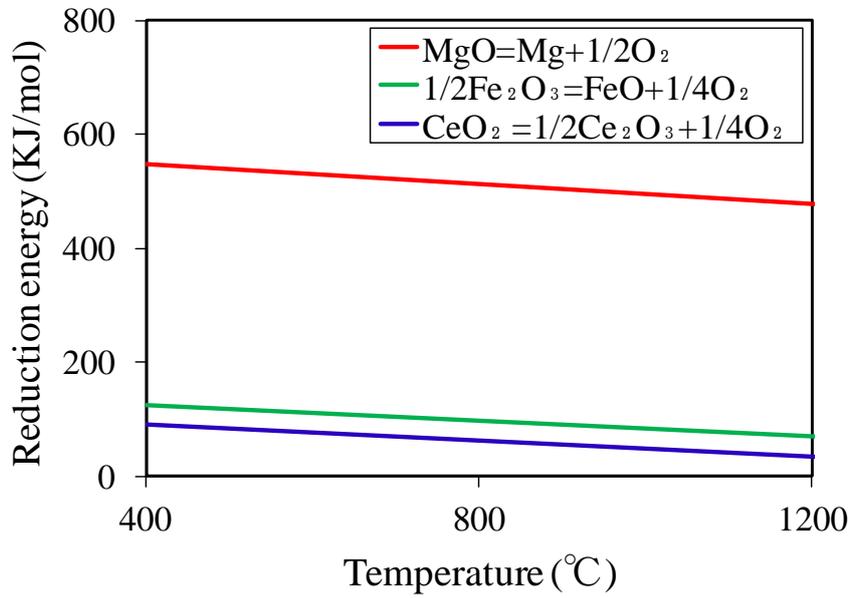


図 5-4 不純物の還元エネルギー

### 5.2.2 還元熱処理に伴う不純物添加したニオブ酸リチウムのキュリー温度の変化

前節において、還元雰囲気下で Ce や Fe を添加した LN は酸素欠陥を形成し、Mg 添加した LN は酸素欠陥を形成しないことを示した。次に各不純物添加した LN の  $T_c$  を DSC により測定し、酸素欠陥が  $T_c$  に与える影響について調べる。

図 5-5 に還元熱処理前と還元熱処理後の Ce 濃度に対する Ce 添加した LN の  $T_c$  を示す。還元熱処理することで  $T_c$  が上昇する結果が得られた。Ce 添加した LN は、還元熱処理することで酸素欠陥が形成されるため、 $T_c$  の上昇は酸素欠陥の形成に起因する事が示唆される。また 2-3 mol% 付近で  $T_c$  が飽和するのは、その濃度で固溶限界に達したためと考えられる。

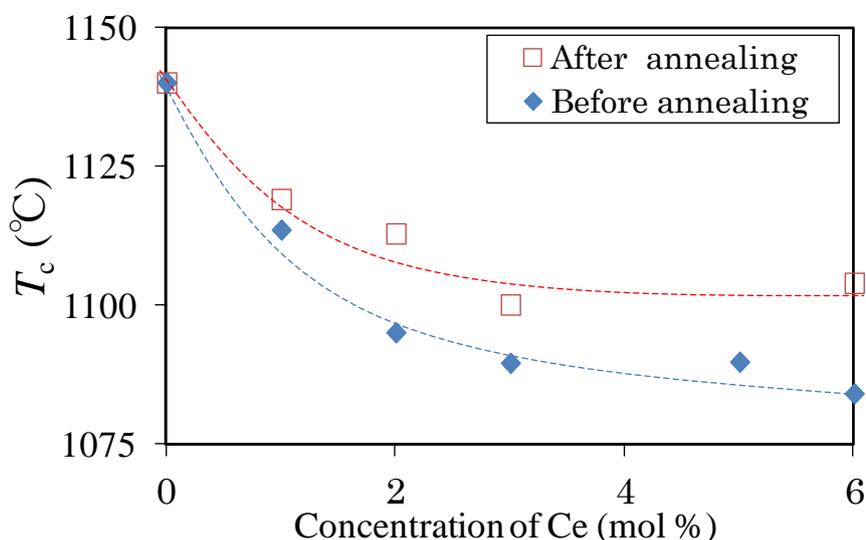


図 5-5 還元雰囲気下での熱処理を行った Ce 添加したニオブ酸リチウムのキュリー温度

図 5-6 に還元熱処理前と還元熱処理後の Fe 濃度に対する LN の  $T_c$  を示す。還元熱処理することで Ce 添加した LN と同様に  $T_c$  は上昇した。Fe 添加した LN は、還元熱処

理することで酸素欠陥が形成されるため、 $T_c$  は酸素欠陥の形成により変化したと考えられる。また Fe 濃度が 2 mol% 付近に達すると傾きが変化する。ここで、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を不純物として添加しているため還元熱処理前では、Fe は 3 価として存在していると考えられ、3 価の不純物濃度が 2.10 mol% 達した時に  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度が 0 となる。従って、2 mol% 付近で  $T_c$  の傾きが変化したのは、 $T_c$  を変化させる主要因子 (第 4 章) である  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度が 0 になったことに起因していると考えられる。傾きが変化する Fe 濃度は、還元熱処理前と還元熱処理後では変化はないので、熱処理では  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度は変化しないことが示唆される。

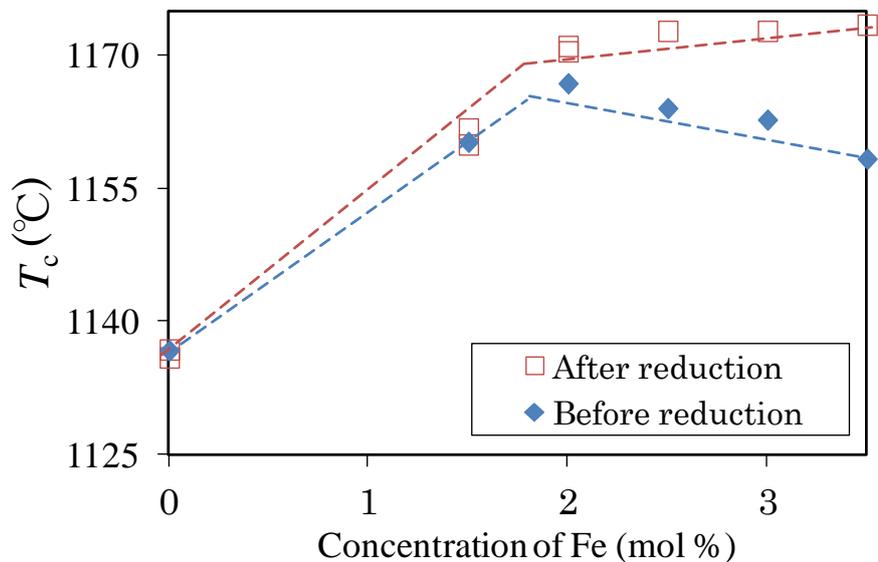


図 5-6 還元雰囲気下での熱処理を行った Fe 添加したニオブ酸リチウムのキュリー温度

図 5-7 に還元熱処理前と還元熱処理後の Mg 濃度に対する Mg 添加した LN の  $T_c$  を示す。熱処理前と熱処理後で  $T_c$  の変化は見られない。これは前節によって示された酸素欠陥が形成されない事による。従って、Mg 添加した LN においては  $T_c$  変化は生じない。

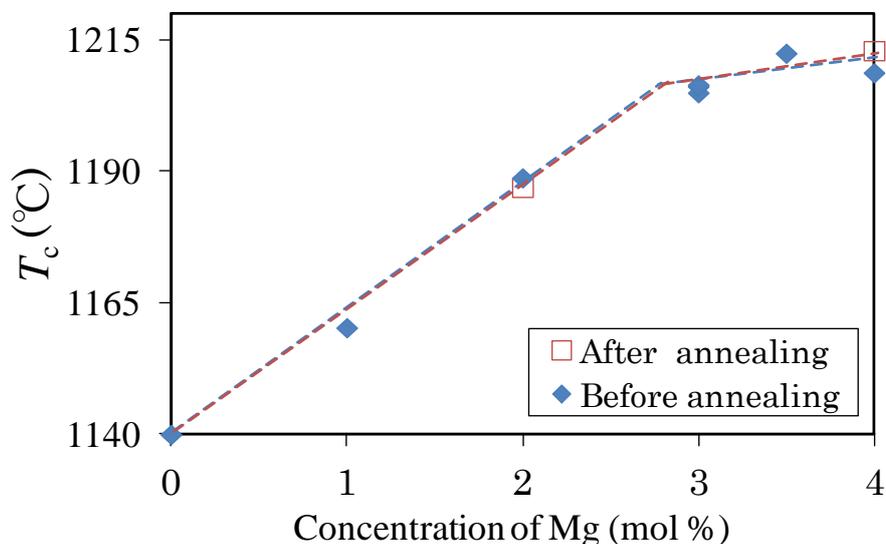


図 5-7 還元雰囲気下での熱処理を行った Mg 添加したニオブ酸リチウムのキュリー温度

図 5-8 に Ce, Fe, Mg をそれぞれ添加した各 LN の  $T_c$  と酸素欠陥濃度の関係を示す。縦軸は還元熱処理前と還元熱処理後の不純物添加した LN の  $T_c$  の差 ( $\Delta T_c$ ) を表し、横軸は図 5-2 で得られる還元熱処理前と還元熱処理後の不純物添加した LN の重量差から計算された酸素欠陥濃度を表す。この図から、不純物種に関係なく、酸素欠陥濃度の増加につれて  $\Delta T_c$  が大きくなる、つまり  $T_c$  が上昇することが示唆される。しかしながら、(5-1), (5-2) 式から明らかなように、酸素欠陥濃度と価数変化した不純物濃度は、比例関係にある。そのため、本結果のみだけで、 $T_c$  に影響を与える因子が酸素欠陥なのか価数変化なのか、あるいは両方なのかは明らかにすることはできない。従ってこの問題を解決するには、酸素欠陥と価数変化をそれぞれ独立に変化させる実験が必要となる。

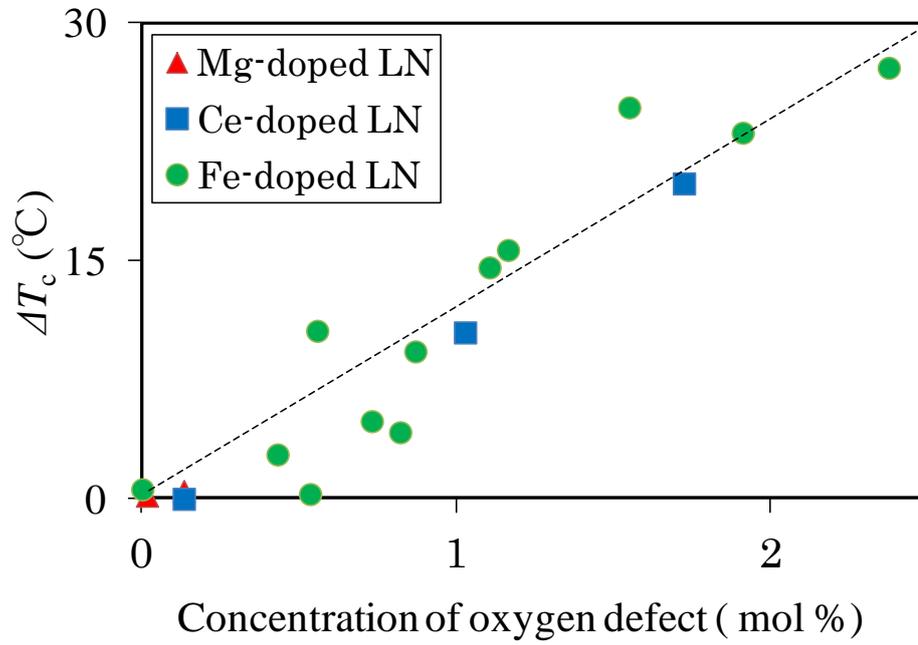


図 5-8 還元処理前と還元熱処理後の不純物添加したニオブ酸リチウムのキュリー温度の差と酸素欠陥濃度の関係

### 5.2.3 還元熱処理に伴う Fe 添加したニオブ酸リチウムの格子定数の変化

還元熱処理に伴い不純物 (Ce, Fe) 添加した LN の  $T_c$  は変化した. この  $T_c$  変化を結晶構造から議論する. そこで, 還元熱処理前と還元熱処理後の Fe 添加した LN の格子定数測定を行った.

図 5-9 の青点線は還元処理前、赤点線は還元処理後の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を添加した LN の  $a$  軸の格子定数の測定結果を示す. また図 5-10 は  $c$  軸の格子定数の測定結果を示す.  $T_c$  測定と同様に 2 mol% 付近で傾きの変化が見られ, これは,  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  濃度が 0 になる Fe 添加濃度に対応する. また  $a$  軸の格子定数は、還元熱処理することで増加し,  $c$  軸の格子定数は減少する. この  $a$  軸の格子定数の増加は, 3 価から 2 価への Fe の価数変化に伴うイオン半径の増加あるいは, 酸素欠陥 (空孔) の形成に起因すると考えられる.  $a$  軸の格子定数に着目して, 還元に伴う格子定数の変化量と  $T_c$  の変化量の関係を調べる (図 5-11) と, 格子定数の変化が大きくなる程,  $T_c$  の変化量が大きくなることが明らかになった. さらに格子定数の変化はイオン半径の変化と酸素欠陥の形成のどちらが支配的なのかを明らかにすることで, 還元熱処理に伴い  $T_c$  が変化する要因を明らかにすることができるはずである. これは今後の課題であり, 3 章で示した不純物添加した LN の格子定数のモデル式を酸素欠陥の寄与を含めた式に拡張することで明らかになると考えられる.

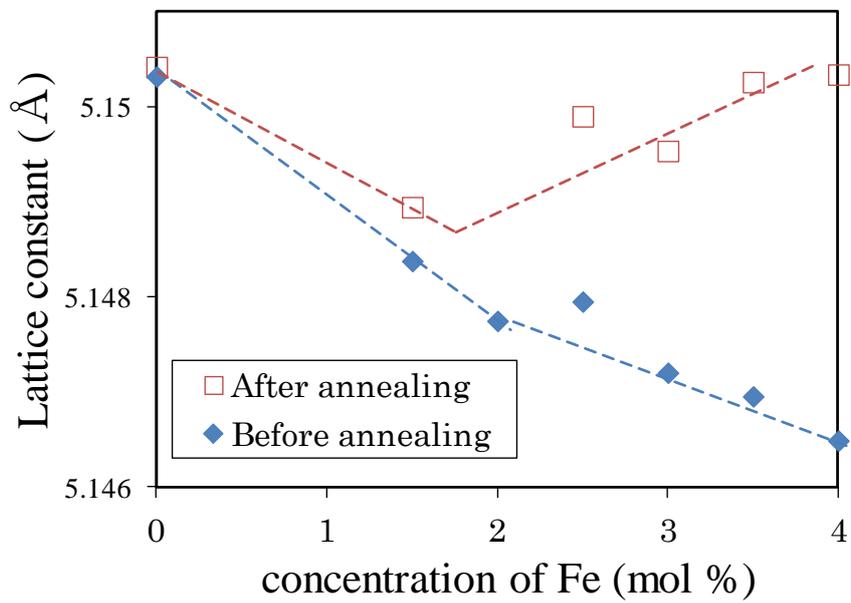


図 5-9 Fe 添加したニオブ酸リチウムの  $a$  軸の格子定数に与える還元雰囲気下での熱処理の効果

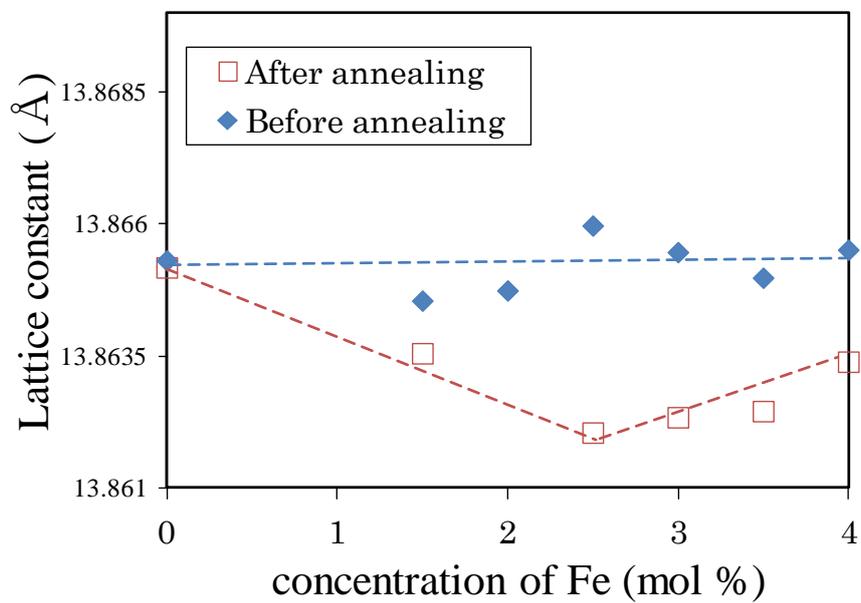


図 5-10 Fe 添加したニオブ酸リチウムの  $c$  軸の格子定数に与える還元雰囲気下での熱処理の効果

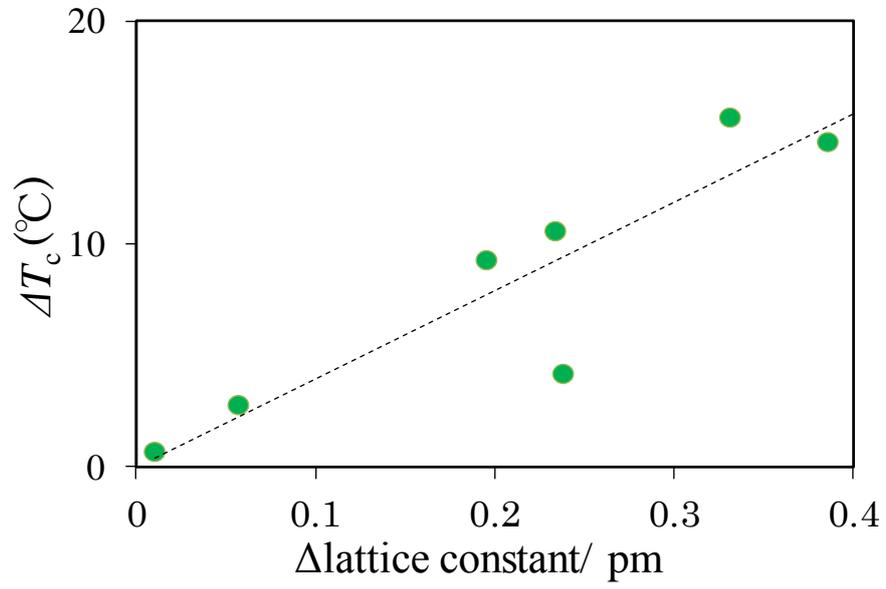


図 5-11 還元に伴う格子定数の変化量とキュリー温度の変化量の関係

### 5.3 まとめ

c-LN は極めて酸素欠陥を形成しにくい酸化物であると一般に考えられているが、本論文では、 $\text{CeO}_2$  や  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のような還元されやすい酸化物を添加することで酸素欠陥形成、さらにはその濃度を変化させる事を考案した。還元雰囲気下で熱処理した LN の質量変化から、LN 結晶内の不純物の価数変化に伴って酸素欠陥が形成することを初めて実験で示した。

また強誘電体を設計する上で重要な指標と成る  $T_c$  は還元熱処理することで上昇した。還元に伴う  $T_c$  の変化量は、還元に伴う格子定数の変化量と比例関係になることを示した。還元に伴う格子定数の変化をイオン半径と酸素欠陥の両面から解析することで  $T_c$  を変化させる要因を明らかにすることが出来ると考えられ、今後の課題となる。

## 5.4 章 参考文献

- 1) H. Xu, D. Lee, J. He, S.B. Sinnott, V. Gopalan, V. Dierolf, and S. R. Phillpot, *Phys. Rev. B* **78**, 174103 (2008).
- 2) P. F. Bourdi, R. G. Norwood, C. D. Bird, and G. D. Calvert, *J. Cryst. Growth* **113**, 61 (1991).
- 2) 齊藤安俊, 齊藤一弥生 著「金属酸化物ノンストイキオメトリーと電気伝導」第2章, 内田老鶴圃 (1987).
- 3) A. Vahed and D. A. R. Kay, *Metallurgical Transactions B*, **7** 375 (1976).

## 第6章 総括

不純物を添加したニオブ酸リチウムにおいて、点欠陥形態を決定する為に空孔や不純物サイトを特定することはX線や中性子線による結晶構造解析を用いた一般的な手法では容易ではなかった。そこで、本研究では、結晶サイトに存在する欠陥を含めた構成要素の組み合わせに対して熱力学的解析を行い(第2章)、これに格子定数測定を組み合わせ点欠陥形態を明らかにする手法を新たに考案した(第3章)。さらに、解析された不純物添加したLNの点欠陥形態を基に、キュリー温度と点欠陥の関係について明らかにした(第4章)。また、LN結晶中に取り込んだ不純物を還元することで酸素欠陥を形成させ、キュリー温度を制御する方法を考案し実験で確かめた(第5章)。

以下に本研究で得られた結果を要約する。

### 第2章 ニオブ酸リチウムの点欠陥形態の熱力学的解析

結晶サイトの自由度は、サイトを占有する点欠陥を含む元素の種類の数から、それら相互間に成り立つ熱力学束縛条件の数を引いた数に等しい。この結晶サイトの自由度を不純物添加したLNの各サイトに適応し、自由度から存在しえる点欠陥形態、つまり熱力学的に存在しうる形態を解析した。その結果、点欠陥の組み合わせから考えうる6つの点欠陥形態の候補の中で、構造A： $\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-jy}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{M}_{\text{Li}}]_y[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-1)y}\}[\text{Nb}_{\text{Nb}}]\text{O}_3$  と構造B： $\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-(j-5)y}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-5)y}\}\{[\text{Nb}_{\text{Nb}}]_{1-y}[\text{M}_{\text{Nb}}]_y\}\text{O}_3$ のみが熱力学的に存在しうることを明らかにした。構造Aにおいては、不純物濃度増加に伴いフォトリフレクティブ効果の原因となる $\text{Nb}_{\text{Li}}$ 濃度が減少するが、反対に構造Bにおいては、不純物濃度増加に伴い $\text{Nb}_{\text{Li}}$ 濃度が増加することを明らかにした。

### 第3章 不純物添加したニオブ酸リチウムの格子定数解析による点欠陥形態の決定

2章で明らかにした熱力学的に存在しうる点欠陥形態を基にして、不純物添加した LN の格子定数から、不純物添加した LN の点欠陥形態を決定した。2価の不純物 ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) を添加した LN と 3 価の不純物 ( $\text{Fe}^{3+}$ ) を添加した LN の点欠陥形態は、構造 A :  $\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-jy}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{M}_{\text{Li}}]_y[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-1)y}\}[\text{Nb}_{\text{Nb}}]\text{O}_3$  であることを明らかにした。また、4 価の不純物 ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{W}^{4+}$ ) を添加した LN の点欠陥形態は、構造 B :  $\{[\text{Li}_{\text{Li}}]_{1-5x-(j-5)y}[\text{Nb}_{\text{Li}}]_x[\text{V}_{\text{Li}}]_{4x+(j-5)y}\}[\text{Nb}_{\text{Nb}}]_{1-y}[\text{M}_{\text{Nb}}]_y\}\text{O}_3$  であることが明らかになった。添加した不純物の電気陰性度、イオン半径、価数等のパラメーターの中で、不純物添加した LN の点欠陥形態を決める主要な因子は、不純物の価数であることが明らかにした。

### 第4章 ニオブ酸リチウムのキュリー温度と点欠陥

強誘電体におけるキュリー温度 ( $T_c$ ) は、強誘電体が常誘電体へ転移し、自発分極や残留分極を失う温度である。 $T_c$  は圧電定数とトレードオフの関係にあるため、 $T_c$  は圧電デバイスや焦電デバイスを作製する際の重要な物性パラメーターである。

圧電体デバイスとして利用されている LN では、従来、組成 (Li/Nb 比や不純物濃度) 変化によって  $T_c$  が変化すると考えられてきた。本章では、LN の組成変化に伴い  $T_c$  を変化させる因子の特定を点欠陥に着目して行った。その結果、LN の主要な点欠陥の一つである  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  が  $T_c$  の変化に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。

## 第5章 不純添加したニオブ酸リチウムの点欠陥形態とキュリー温度に与える還元処理の効果

c-LN は極めて酸素欠陥を形成しにくい酸化物であると一般に考えられている。本論文では還元されやすい元素からなる酸化物を添加することで、酸素欠陥を形成させる方法を考案し、酸素欠陥が実際に形成されることを実験で示した。また強誘電体を設計する上で重要な物性パラメーターとなる  $T_c$  は還元熱処理することで上昇した。その際の  $T_c$  の変化量は、添加不純物元素の還元に伴う格子定数の変化量と比例関係になることを示した。

本研究により、結晶サイトに存在する欠陥までを含めた構成要素の組み合わせに対して熱力学的解析を行うことで、不純物添加した LN の点欠陥形態が明らかになった。これにより、点欠陥を決定する因子とキュリー温度を変化させる因子がそれぞれ明らかになった。圧電デバイスや波長変換デバイスを設計する際の大きな指針と成りうる。

本研究で考案された手法は適用する材料に制限を持たないため、LN に限らず、点欠陥形態が不明の不定比化合物に応用することが可能である。点欠陥形態の解明が様々な材料における特性の向上や、新規材料の創製に役立てられることが期待される。

## 研究業績

### 1. 原著論文

#### ①筆頭著者

- 1) “Investigation of defect structure of impurity-doped lithium niobate by combining thermodynamic constraints with lattice constant variations”, **C. Koyama**, J. Nozawa, K. Maeda, K. Fujiwara, and S. Uda, J. Appl. Phys. **117** **C. Koyama**, J. Nozawa, K. Maeda, K. Fujiwara, and S. Uda, J. Appl. Phys. **117**, 014102 (2015). 014102 (2015).

#### ②共著

- 1) “Partitioning of ionic species during growth of impurity-doped lithium niobate by electric current injection”, J. Nozawa, S. Iida, **C. Koyama**, K. Maeda, K. Fujiwara, H. Koizumi, and S. Uda, J. Cryst. Growth **405**, 78-84 (2014).

### 2. 口頭発表・ポスター発表

#### ①口頭発表 [国際会議]

- 1) “Site structures and antisite defects of impurity-doped lithium niobate”, **C. Koyama**, K. Maeda, J. Nozawa, K. Fujiwara, and S. Uda, 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Warsaw, Poland, 2013.8.

#### ②口頭発表 [国内会議]

- 1) 「不純物添加したニオブ酸リチウムのキュリー温度に与える還元雰囲気下での熱処理の効果」, **小山千尋**, 野澤純, 藤原航三, 宇田聡, 第44回結晶成長国内会議, 東京, 2014.11.

- 2) 「ニオブ酸リチウムのキュリー温度に及ぼす点欠陥の影響」, 小山千尋, 野澤純, 藤原航三, 宇田聡, 第61回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川県相模原市, 2014.3.
- 2) 「不純物添加したニオブ酸リチウムのアンチサイト欠陥とキュリー温度の関係」, 小山千尋, 野澤純, 藤原航三, 宇田聡, 第43回結晶成長国内会議, 長野県長野市 2013.11.
- 4) 「ニオブ酸リチウムのキュリー一点及び格子定数に及ぼす不純物の影響」, 小山千尋, 前田健作, 野澤純, 藤原航三, 宇田聡, 第60回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川県厚木市, 2013.3.
- 5) 「ニオブ酸リチウムのキュリー一点及び格子定数に及ぼす MgO の影響」, 小山千尋, 前田健作, 野澤純, 藤原航三, 宇田聡, 第42回結晶成長国内会議, 福岡県春日市, 2012.11.

### ③ポスター発表

- 1) “Thermodynamic analysis on crystal site structure and dominant factors of Curie temperature of impurity-doped lithium niobate”, C. Koyama, K. Maeda, J. Nozawa, K. Fujiwara, and S. Uda, Annual Meeting of Excellent Graduate Schools for "Materials Integration Center" and "Materials Science Center" in conjunction with International Workshop on Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure, Sendai, Japan, 2014.03
- 2) “Relationship between antisite defects and Curie temperature of impurity-doped lithium niobate”, C. Koyama, K. Maeda, J. Nozawa, K. Fujiwara, and S. Uda, 10th Materials Science School for Young Scientists, Sendai, Japan, 2013.11.
- 3) “Effect of MgO on curie temperature and lattice constants of lithium niobate”, C. Koyama, K. Maeda, J. Nozawa, K. Fujiwara, and S. Uda, Summit of Materials Science: SMS2012, Sendai, Japan, 2012.11.
- 4) “Segregation behavior of MgO-doped lithium niobate during crystal growth with an electric current injection”, International Symposium of Materials Integration In conjunction with The 2nd International Symposium on Advanced Synthesis and Processing Technology for Materials,

Sendai, Japan, 2011.12.

- 5) 「不純物添加したニオブ酸リチウムの点欠陥の存在形態とキュリー温度因子に関する熱力学解析」, 小山千尋, 野澤純, 藤原航三, 宇田聡, 日本が誇るマテリアルの世界, 材料フェスタ in 仙台, 宮城県仙台市, 2014.07.
- 6) 「不純物添加したニオブ酸リチウムのキュリー温度に与える Ar 還元雰囲気下での熱処理の効果」, 小山千尋, 野澤純, 藤原航三, 宇田聡, 第 127 回東北大学金属材料研究所講演会, 宮城県仙台市, 2014.05.
- 7) 「不純物添加したニオブ酸リチウムのキュリー温度に及ぼすアンチサイト欠陥の影響」, 小山千尋, 野澤純, 藤原航三, 宇田聡, 第 126 回東北大学金属材料研究所講演会, 宮城県仙台市, 2013.11.
- 8) 「不純物添加したニオブ酸リチウムのサイト構造とアンチサイト欠陥」, 小山千尋, 野澤純, 藤原航三, 宇田聡, 第 125 回東北大学金属材料研究所講演会, 宮城県仙台市, 2013.5.
- 9) 「ニオブ酸リチウムにおけるキュリー温度と結晶欠陥の関係」, 小山千尋, 前田健作, 野澤純, 藤原航三, 宇田聡, 東北大学大学院理学研究科 第 6 回 6 専攻合同シンポジウム, 宮城県仙台市, 2013.2.
- 10) 「電流注入時における不純物ドーピングニオブ酸リチウム結晶成長の偏析挙動」, 第 123 回東北大学金属材料研究所講演会, 小山千尋, 前田健作, 野澤純, 藤原航三, 宇田聡, 宮城県仙台市 2012.5.

## 謝辞

本研究は、東北大学金属材料研究所、宇田研究室にて行われました。宇田聡教授には、結晶成長の面白さや人生の面白さについて情熱を持って教えて下さいました。また、知識だけでなく、研究に対する姿勢や考え方を終始熱心に教えて下さいました。宇田聡教授のご指導を通して、研究に取り組む者として、人として博士課程過程に入学した日から大きく成長できたと感じております。この場を借りて心より感謝申し上げます。これまで学んだことを活かして一研究者として、材料科学の分野に貢献して行きたいと思っております。

本論文の副査をお引き受け下さり、審査では有益な御意見や御質問を頂きました東北大学理学研究科化学専攻、山下正廣教授、宮坂等教授、西澤精一教授に感謝致します。

東北大学金属材料研究所、藤原航三准教授には、結晶成長のその場観察の面白さ、結晶成長界面での挙動の面白さを教えて下さり、本論文の副査を引き受けて下さいました。また、日々、ユーモアを持って接して頂き、研究に対する情熱を注いで下さいました。心より感謝申し上げます。

東北大学金属材料研究所、野澤純助教には、多大な時間を割いて、学会発表準備、投稿論文、本論文執筆の際に御指導して頂きました。特に、研究背景の重要性や論理展開方法について懇切丁寧にご指導して頂きました。また研究室内外の多方面で面倒を見て頂きました。心より感謝申し上げます。

セミナーや輪講を通して、結晶成長に関する基礎やその面白さを教えて下さると共に、研究に関する助言を頂きました東北大学金属材料研究所、小泉晴比古助教、藩伍根博士、博士研究員として宇田研究室に在籍した楊新波博士に感謝致します。

共同セミナーや結晶成長学会の発表で、有益な御意見や御質問を頂きました九州大学応用力学研究所、柿本浩一教授、物質・材料研究機構、島村清史博士に感謝致します。

結晶成長国内会議、応用物理学会学術講演会で有益な御意見や御質問を頂きました株式会社オキサイド顧問、宮澤信太郎博士に感謝致します。

東北大学工学研究科、前田健作助教には、結晶成長、実験装置に関する多くの助言を頂き、研究に対する姿勢、博士課程の学生としての心構えを教えて頂きました。宇田研究室在籍時には、学生部屋のリーダーとして、研究室内外の多方面で面倒を見て頂きました。心より感謝申し上げます。

卒業生である木村博博士には、私が宇田研究室所属する前から学会やセミナーで気にか

けて下さり、研究の御助言を頂きました。また研究室にお越し頂き、Fz 炉の扱い方をご指導頂きました。深く感謝を申し上げます。

研究室において多くの煩雑な事務を代行して頂き、研究生活を円滑に過ごせるようにして頂いた秘書の名倉千春さんに深く感謝致します。

修士課程においてご指導頂きました学習院大学理学部、渡邊匡人教授には、宇田研究室を紹介して頂き、快く送り出して頂きました。また毎年、共同セミナーでは、有益な御意見や御質問を頂きました。心より感謝申し上げます。

修士課程においてご指導頂きました学習院大学理学部、水野章敏助教には、宇田研究室所属後も気にかけて下さり、毎年、共同セミナーでは、有益な御意見や御質問を頂きました。心より感謝申し上げます。

学習院大学の先輩である、東北大学多元研究所、安達正芳助教には、宇田研究室へ進学するきっかけを作って下さいました。また、終始、自身のことを気にかけて励ましの言葉を掛けて下さいました。心より感謝申し上げます。

ニューデイスクール Thomas Mandeville 講師には、国際学会に向けて発表の御指導と投稿論文の英文校正をして頂きました。また、研究の進展を気にかけて下さり、時には御自宅に食事の御招待して頂きました。心より感謝申し上げます。

研究における X 線回折測定にご協力していただいた東北大学金属材料研究所、村上義弘技官に感謝致します。

研究生活において多くの時間を共有し、有意義な学生生活を送らせてくれた仲間である趙衡煜君、胡素梦さん、井出裕丈君、崔世然君、土山智則君、Mokhtari Morgane さん、佐藤徹君、沼田典親君、船田尚君、卒業生の後藤頼良博士、藤井俊輔君、檜館祐平君、石井雅也君、鈴木康平君に感謝致します。

また、東北大学グローバル COE プログラム「材料インテグレーション国際教育研究拠点」から GCOE 特別研究奨励費として御支援頂きました。深く御礼申し上げます。

最後に、長きに渡る学生生活を経済的、精神的に支え、静かに温かく見守ってくれた両親、兄弟に深く感謝します。

平成 27 年 2 月

小山 千尋