

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	ZHANG ZHIGANG
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
Structural Phase Transition in LiNbO <sub>3</sub> -type Ferroelectrics Studied by Synchrotron Radiation X-ray Diffraction ( 放射光 X 線回折による LiNbO <sub>3</sub> 型強誘電体の構造相転移の研究 )			
論文審査担当者			
主 査	教 授	黒岩 芳弘	
審査委員	教 授	木村 昭夫	
審査委員	教 授	生天目 博文 (放射光科学研究センター)	
審査委員	准教授	中島 伸夫	
〔論文審査の要旨〕			
<p>ニオブ酸リチウム (LiNbO<sub>3</sub>) とタンタル酸リチウム (LiTaO<sub>3</sub>) は非常によく似た結晶構造をもつ強誘電体である。ニオブ酸リチウムの相転移温度は約 1,480 K と極めて高い。タンタル酸リチウムの相転移温度も約 960 K と高く、共に相転移温度の高い強誘電体として知られている。室温でのすぐれた誘電特性と特異な強誘電ドメイン構造のため、その結晶は位相変調器や表面弾性波フィルターなどで使用されており、我々の生活に不可欠な電子デバイス材料となっている。最近では非鉛圧電材料のベース材料としても注目されるようになってきた。応用面では非常によく知られた材料であるが、強誘電性の発現機構については様々な実験結果が報告されており、議論は混沌としていた。構造相転移には、大きく分けて、変位型の相転移と秩序-無秩序型の相転移があるが、どちらの機構により強誘電相で自発歪みが発現するのか、決定的な証拠は示されていなかった。また、相転移が一次相転移であるのか二次相転移であるのかについても様々な議論が行われてきた。相転移について異なる実験結果が報告されてきた理由の一つに、これらの結晶は一致溶融組成ではニオブあるいはタンタルが過剰で多くの欠陥を含んだ不定比結晶しか得られず、従来、定比の結晶を育成することは困難であったことが挙げられる。本申請論文では、最近合成されるようになった良質の定比の結晶を用いて、相転移の本質的な仕組みを解明しようとしているところが特徴である。実験は SPring-8 で行われている。高エネルギー放射光を用いて粉末回折パターンを測定し、リートベルト法と最大エントロピー法を組み合わせた構造解析手法により結晶構造を電子密度レベルで解析することで、相転移の型や次数の議論に決着をつける直接証拠が得られている。また、この物質系の相転移を支配する化学結合の特徴まで示されている。</p> <p>タンタル酸リチウムについて、相転移温度の上下で精密な電子密度分布が可視化されている。低温側の強誘電相では構成イオンが高対称位置から変位しており、この原子変位によりイオン分極が生じることがよくわかる。一方、高温側の常誘電相ではタンタルイオンと酸素イオンは高対称位置を占めるが、リチウムイオンは高対称位置を中心に分極方向に離れた等価な 2 つの位置を等確率で占めることが可視化されている。2 つの位置のうちの</p>			

一方は、強誘電相でのリチウムイオンの原子位置と一致するため、この実験結果からタンタル酸リチウムの強誘電相転移には、リチウムイオンの秩序－無秩序化過程を伴うと結論付けることはもっともである。また、相転移温度で格子定数や点電荷モデルで求めた自発分極は連続的に変化しており、相転移の次数が二次であることも本論文の結果からはっきりとわかる。リチウムイオンが常誘電相で2つの位置を等確率で占める理由として、リチウムを抜いたタンタル酸 ( $\text{TaO}_3$ ) のフレームワークの中にリチウムイオンにとって安定な位置が2つあることが **bond valence sum** の解析で示されており、実験結果と計算結果はよく一致している。ニオブ酸リチウムはタンタル酸リチウムと同形であるため、ニオブ酸リチウムにおいても同様の相転移が起こると想像することは自然である。以上のことから、この物質系における相転移のしくみが最新の構造可視化技術により明らかにされ、従来の様々な議論に決着がつけられたと考えてよい。

ニオブ酸リチウムとタンタル酸リチウムの電子密度分布を同じ 123 K の強誘電相で比較することにより、相転移温度の違いが結晶構造のどのような特徴によるものかを議論している。結論として、ニオブ－酸素間あるいはタンタル－酸素間の軌道混成の程度が相転移温度の違いを支配していることが示されている。混成軌道は、ニオブまたはタンタルの d 軌道と酸素の p 軌道によるものであり、ニオブ原子の方が d 電子が一つ多いことにより混成の程度が大きくなり、それによりニオブ－酸素八面体がより大きく歪むことでニオブ酸リチウムの相転移温度が高くなるという説明は直感的にもよく理解できる。ニオブまたはタンタルと酸素との間の原子間距離や電子密度、また、相転移温度の間にはスケール則が存在し、この物質系では構造歪みがわかれば相転移温度を推測できることが示されている。

本申請論文では、様々な議論があったニオブ酸リチウムやタンタル酸リチウムの相転移を最新の構造解析技術で明快に議論していることが高く評価される。得られた成果は、この物質系に限らず、他の強誘電体の構造物性を議論する場合にも有益な知見を与える成果であり、基礎的な学術面のみならず、産業界にも大きなインパクトを与えられられる。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公 表 論 文

(1) Synchrotron-radiation X-ray diffraction evidence of the emergence of ferroelectricity in LiTaO<sub>3</sub> by ordering of a disordered Li ion in the polar direction.

**Zhi-Gang Zhang**, Tomohiro Abe, Chikako Moriyoshi, Hiroshi Tanaka, and Yoshihiro Kuroiwa,

Applied Physics Express **11**, 071501 (2018).

(2) Study of materials structure physics of isomorphous LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> ferroelectrics by synchrotron radiation X-ray diffraction.

**Zhi-Gang Zhang**, Tomohiro Abe, Chikako Moriyoshi, Hiroshi Tanaka, and Yoshihiro Kuroiwa,

Japanese Journal of Applied Physics, Accepted on 22 June 2018.

参 考 論 文

(1) Unconventional Luminescent Centers in Metastable Phases Created by Topochemical Reduction Reactions.

Bo-Mei Liu, **Zhi-Gang Zhang**, Kai Zhang, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, Hui-Mei Yu, Chao Li, Li-Rong Zheng, Li-Na Li, Guang Yang, Yang Zhou, Yong-Zheng Fang, Jing-Shan Hou, Yoshitaka Matsushita, and Hong-Tao Sun,

Angewandte Chemie International Edition **55**, 4967 (2016).

(2) Structure fluctuation in Gd- and Mg-substituted BaTiO<sub>3</sub> with cubic structure.

Shoichi Takeda, **Zhi-Gang Zhang**, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Atsushi Honda, Noriyuki Inoue, Shin'ichi Higai, and Akira Ando,

Japanese Journal of Applied Physics **56**, 10PB10 (2017).