熱力学的自由度を増やして拡がる結晶づくりの新世界

New Directions of Crystal Growth by Controlling Degrees of Thermodynamic Freedom

東北大金研　宇田　聡

IMR, Tohoku Univ.　Satoshi Uda

E-mail: uda@imr.tohoku.ac.jp

結晶成長において自由度を増やす、つまり通常扱う平衡状態図の組成−温度の２つのパラメータに電場、磁場、圧力などのパラメータを加え自由度を一つ増やすと、単なる技術的改善とは異なる抜本的に新しい結晶成長法の展開や、新結晶の創作ができる。また、自由度はパラメータの数から束縛条件を差し引いたものであるが、これらの内容を吟味することにより、結晶成長に関わるマクロな物理的現象について理解が深まる。ここでは、結晶成長における自由度の考え方と結晶づくりへの応用について述べる。

1. 外部電場を利用した非コングルエント物質のコングルエント化 [1)]

圧力が一定の系でコングルエント点や包晶点は、温度−組成の２パラメータのもとで自由度が０の不変点である。ここに第３のパラメータとして電場を印加すると自由度が１となり、相平衡関係で組成や温度を変化させることができる。例えば非コングルエント物質のコングルエント化が可能になる。ここでは非コングルエントのランガサイト($La_3Ga_5SiO_{14}$)のコングルエント化を示す。

2. 新概念による化学量論組成とコングルエント組成が一致するニオブ酸リチウム結晶の創製

構成原子、不純物、空格子などの「結晶格子点のすべての要素の活量が１となりうる」ときその結晶は化学量論組成を持つという新しい化学量論の概念を提唱した[2)]。この条件を満たすには、結晶の各サイトの自由度が１以上でなければならない。さらに融液のすべての構成種の活量が１になり得ると化学量論組成とコングルエント組成が一致する新しいニオブ酸リチウム結晶が作製できる[3)]。この結晶は育成しやすく光学特性及び組成均質性に優れる。

3. 酸化物単結晶成長時の酸素と金属の挙動について [2)]

コングルエントのニオブ酸リチウム結晶では成長時に偏析がおきないと考えられている。しかし融液中に存在するイオン種まで考慮するとこれらは偏析し、界面近傍の融液では陽イオン種と陰イオン種の量に不均衡が生じ、電位（結晶化起電力）が発生する。このことは、界面近傍融液では酸素と金属の間で化学量論比がなりたたないことを意味し、酸化物結晶の成長は酸素を独立成分とした系で扱う必要がある。その結果、自由度が１増える。結晶化時にはイオン種を含めた融液構成種は、この自由度を消費することにより結晶内で酸素と金属の化学量論比が成立するように分配する。

1) S. Uda, X. Huang, S. Koh, *J. Cryst. Growth*, **281** (2005) 481.

2) S. Uda, Ch. 4 in *Handbook of Crystal Growth,* Nishinaga, Rudolph, Kuech ed. Elsevier (2014).

3) H. Kimura, S. Uda, *J. Cryst. Growth*, **311** (2009) 4094.

© 2017年 応用物理学会