

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301
 研究種目：基盤研究(B) (一般)
 研究期間：2016～2018
 課題番号：16H03855
 研究課題名(和文) 融液イオン種の偏析係数を1とする真のニオブ酸リチウム・コングルエント融液の開発

研究課題名(英文) Study on true congruent-melting LiNbO₃ crystal growing with unity partition coefficients for any constituent species

研究代表者
 宇田 聡 (UDA, Satoshi)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：90361170

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,400,000円

研究成果の概要(和文)：周期的なあるいは予期せぬ摂動により非定常状態にある育成環境下でも成長結晶に組成変動が起きない真のコングルエント組成(Li₂₀:Nb₂₀₅:MgO = 45.30:50.00:4.70)を開発した。本結晶はコングルエントであり、新しい概念の化学量論構造を持ち、Mgや空格子などの欠陥を含む。これらの結晶成長において融液と結晶に存在するあらゆる構成要素の活量が1となり、その結果、イオン種を含むあらゆる化学種は平衡分配係数、 k_0 が1となり、界面が非平衡に移動してもすべての化学種は偏析することなく結晶に分配し、融液組成と同じ組成の結晶が成長する。

研究成果の学術的意義や社会的意義
 酸化物融液からの結晶成長では最善の育成環境を整えても必ず非定常成長が起きる。結晶育成技術の限界である。この時、界面での局所平衡が損なわれイオン種偏析がある従来のコングルエント・ニオブ酸リチウム結晶(c-LN)では組成変動が起きる。しかし、「コングルエント+化学量論」のニオブ酸リチウム結晶が成長する融液(cs-MgO:LN)ではイオン種偏析はないので組成変動はない。真のコングルエント成長である。本研究では成長速度の擾乱が生じても組成が均質で屈折率変動の非常に小さく次世代光学デバイスの作製やOEICの微細加工に十分耐えうる均質結晶を作製する新しいニオブ酸リチウム結晶を開発した。

研究成果の概要(英文)：Combining a conventional concept of “congruent” with the essentially new concept of “stoichiometry”; a material whose activities of its constituent elements can be unity is stoichiometric, we have developed cs-MgO:LiNbO₃ (Li₂₀:Nb₂₀₅:MgO = 45.30:50.00:4.70) by introducing Mg and vacancy, both of which are simultaneously congruent and stoichiometric. Activities of all constituent elements can be unity so that the equilibrium partition coefficient, k_0 of every chemical species in the melt is unity. Thus, they yield no segregation of ionic species during growth so that there is no compositional change in growing crystals even if they experience the unexpected perturbation, which is not possible in the conventional congruent LiNbO₃ (c-LiNbO₃). They are easy to growth with extremely homogeneous composition and are effective to achieve excellent nonlinear optical properties.

研究分野：結晶成長

キーワード：ニオブ酸リチウム コングルエント 化学量論 結晶化起電力 イオン種 酸素 固液界面 熱力学自由度

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

均質な組成分布を持つ結晶の育成には、溶質の偏析が起きないコングルエント融液を用いれば良いと考えられてきた。しかし、我々は酸化物融液にはイオン種が存在し、これらはコングルエント融液であっても界面に偏析することを明らかにしている。最適化された育成環境でも対流による界面下での熱蓄積などから必ず成長速度に擾乱が生じる。この時界面に偏析しているイオン種は結晶へ非平衡的に取り込まれ結晶に組成変動が生じる。つまり、従来のコングルエント成長では真に均質な組成の実現は困難である。換言すれば、イオン種の偏析が起きないような融液が開発できるなら、擾乱のある非定常育成環境下でも屈折率変動のない均質な結晶が育成できる。

2. 研究の目的

ニオブ酸リチウム単結晶の融液成長において育成環境の擾乱により成長速度が急変しても組成変動が起きず均質な組成の結晶が得られる原料融液を求める。この融液は、新しい概念による化学量論とコングルエント状態が同時に成立する組成を持つ。この時、存在するすべてのイオン種の偏析係数は1となる。従って、偶発的な非平衡成長が起きても、融液中のイオン種は偏析なく結晶へ取り込まれ、結晶の組成の均質性が維持される。その結果、非線形光学デバイスの機能発現や次世代型 OEIC の超微細加工を保障する組成揺らぎのない屈折率の様な全く新しいタイプの結晶が提供できる。この融液組成の最適化法はタンタル酸リチウムなど酸化物結晶全般に適用できる。

本研究では、品質改良についてパラダイムシフトを呈示している。これまで均質な結晶ができる育成環境・条件をいかにして整えるかということに多大な努力が払われてきた。本提案はそれに対し、理想状態から逸脱した非定常状態の環境においていかに良質の結晶を作製するかという課題に対し結晶が生まれる母体となる融液に責任を持たせ、その熱力学的状態を適切にすることにより良質の材料を作製するという新しい考え方を示している。

3. 研究の方法

新概念による化学量論組成とコングルエント組成が等しくなる融液組成を求める。本組成は第3成分、Mg を添加して得られる cs-MgO:LN である。次に本融液から結晶を育成し均質性を評価する。

- (1) ゼーベック効果などによる内部電場の影響を外部電場の印加（電流注入）によりキャンセルした状態で cs-MgO:LN 融液から結晶を育成し、複数の成長速度で結晶化起電力が0、つまり界面でイオン種の偏析がなく、すべてのイオン種の平衡分配係数が1となることを示す。
- (2) cs-MgO:LN 融液から結晶を非定常状態下で育成し、結晶に組成変動が見られないことを示す。
- (3) Mg 以外に化学量論とコングルエント状態が同時に成立する第3成分を探索する。この成分の酸化物は融液中で完全にイオン化しなければならない。

4. 研究成果

- (1) cs-MgO:LN 融液 (図 1) からの結晶育成で界面電場が 0 でない状態は従来のコングレント成長 (c-LN 成長) である。これは界面電場により本来 1 であるイオン種の平衡分配係数が 1 からずれ、イオン種の偏析により結晶化起電力 (c-EMF) が発生する。しかしこの場合でもバルク融液の組成と結晶の組成は等しいのでコングレント成長である。一方、外部電場の印加 (電流注入) により界面電場を 0 にすると真のコングレント成長になる。結晶はコングレントであると同時に拡張された化学量論性 (cs-LN 成長) を示す。この時、すべてのイオン種の平衡分配係数は 1 となり、界面でのイオン偏析は消失するので c-EMF は 0 となる。
-0.1mA の電流注入により真のコングレント状態が実現できる様子を図 2 に示す。

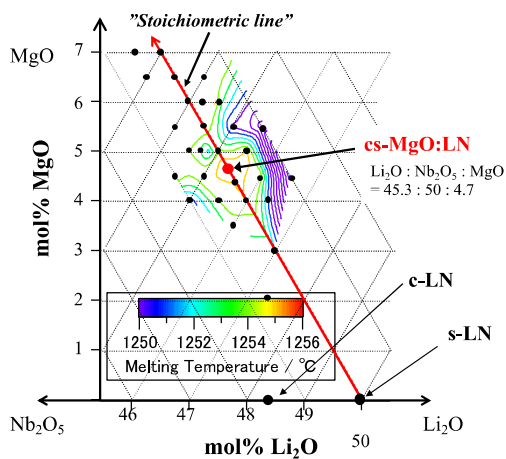


図 1 Li₂O-Nb₂O₅-MgO 系における cs-MgO:LN の組成。

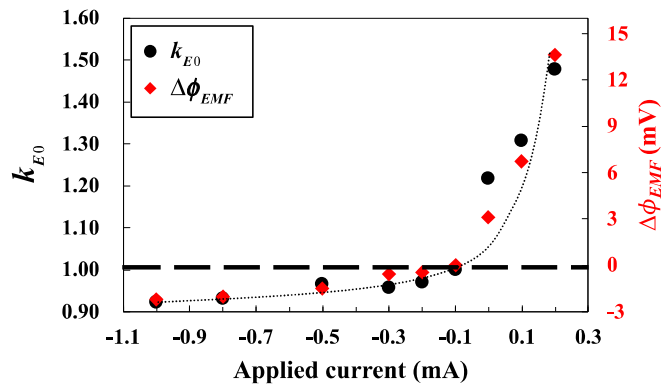


図 2 電流注入による平衡分配係数、 k_{E0} と結晶化起電力、 $\Delta \phi_{EMF}$ の変化。

- (2) μ -PD 法により cs-MgO:LN 融液から非定常状態を含む条件で c 軸方位に直径 1mm、結晶長 10mm の LN 単結晶を育成した。成長が定常状態に到達したところで成長速度を 5mm/h \rightarrow 20mm/h あるいは 5mm/h \rightarrow 40mm/h に急変させ MgO の結晶内分布の変化を EPMA 分析により求めた。結果を図 3 示す。内部電場が存在する c-LN 成長では MgO の値が速度の急変に伴い減少し、成長が定常状態に復帰するとコングレント状態に戻る (図 3 a)。一方、cs-LN では速度を急変させても MgO の値に変化はない (図 3 b)。内部電場が存在しない cs-LN 成長では融液構成種の偏析係数がすべて 1 となるので非定常成長でも組成変動が起きないのである。通常、精緻な炉構造による引き上げ法でも c-LN 結晶育成中に融液対流等で界面下の熱分布が変わり界面が不安定となり結晶組成が変動する。cs-LN 成長ではこうした非定常状態の環境にあっても組成変動が起きないので実機による結晶育成でも非常に均質な結晶が得られる。

(3) 酸化物 M_xO_y を添加して得られるコングルエント組成と化学量論組成が一致する LN 結晶では Li サイトに電荷補償のための空格子点がないことが理想である。そこで Li と価数の等しい Na_2O を添加した $Li_2O-Nb_2O_5-Na_2O$ の擬 3 元系でコングルエント点を求めるため複数の組成の融点分布マップを示差熱分析により作成した。しかしながら、化学量論である 50mol% Nb_2O_5 線上の近傍には最高融点が存在しないことから Na_2O 添加は有効ではない。また、 K_2O は固溶しないという問題がある。現時点で MgO 以外の適正なドーパントは見つかっていない。

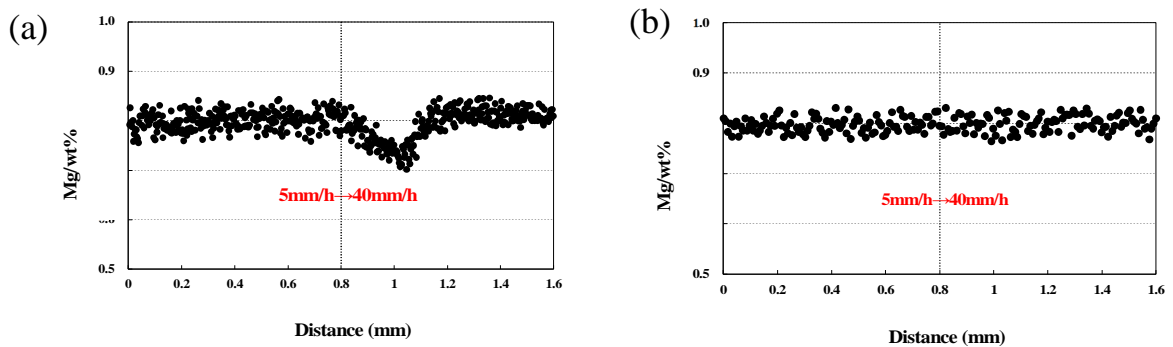


図3 MgO をドーブした LN 結晶の定常状態成長(長さ 0.8mm)で成長速度を 5 mm/h から 40 mm/h に突然変化させた時の結晶中の Mg 濃度の変化。(a)従来のコングルエント成長。(b)真のコングルエント成長。

<引用文献>

S. Uda, "Stoichiometry of oxide crystals," in Handbook of Crystal Growth: Fundamentals, 2nd ed., edited by T. Nishinaga (Elsevier, 2014), Vol. IA, Chap. 4.

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

J. Nozawa, S. Iida, C. Koyama, K. Maeda, K. Fujiwara, S. Uda. J. Cryst. Growth 406 (2014) 78.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 小山千尋, 野澤純, 藤原航三, 宇田聡	4. 巻 43
2. 論文標題 不純物添加したニオブ酸リチウムの点欠陥形態	5. 発行年 2016年
3. 雑誌名 日本結晶成長学会誌	6. 最初と最後の頁 131-138
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chihiro Koyama, Jun Nozawa, Kozo Fujiwara, Satoshi Uda	4. 巻 100
2. 論文標題 Effect of point defects on Curie temperature of lithium niobate	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 1118-1124
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.14701	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 宇田聡, 黄新明, 坪田毅	4. 巻 53
2. 論文標題 界面電場制御による単結晶育成	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 853-856
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 宇田聡	4. 巻 88
2. 論文標題 コングルエント組成と化学量論組成が一致するニオブ酸リチウムの開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 応用物理	6. 最初と最後の頁 653-658
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計33件（うち招待講演 15件 / うち国際学会 13件）

1. 発表者名 小山千尋, 野澤純, 岡田純平, 宇田聡
2. 発表標題 不純物添加したニオブ酸リチウムの融点およびキュリー温度に与える酸素欠陥の影響
3. 学会等名 第132回東北大学金属材料研究所講演会
4. 発表年 2016年

1. 発表者名 宇田聡, 岡田純平
2. 発表標題 固液近傍の酸化物融液の構造についての一考察
3. 学会等名 日本学術振興会第161委員会第99回研究会（招待講演）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小山千尋, 野澤純, 岡田純平, 宇田聡
2. 発表標題 不純物添加したニオブ酸リチウムの融点およびキュリー温度に与える酸素欠陥の影響
3. 学会等名 2017年第64回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Satoshi Uda, Y. Tsuboi, S. Sakano, C. Koyama, J. Okada
2. 発表標題 Thermodynamic view on the oxide melt structure near the growth interface
3. 学会等名 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2017（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Satoshi Uda, Shuhei Sakano, Chihiro Koyama, Junpei Okada
2. 発表標題 Possible presence of Al-Ga complex in the $\text{Ca}_3\text{Ta}(\text{Ga},\text{Al})_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ melt and its partitioning during growth from the melt
3. 学会等名 21st American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-21) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宇田聡
2. 発表標題 熱力学的自由度を増やして広がる結晶づくりの新世界
3. 学会等名 2017年第78回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宇田聡, 坂野修平, 小山千尋, 野澤純
2. 発表標題 Al-Gaの固液分配現象から見る $\text{Ca}_3\text{Ta}(\text{Ga},\text{Al})_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ 単結晶の成長界面融液構造
3. 学会等名 第46回結晶成長国内会議
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Qilin Shi, Chihiro Koyama, Jun Nozawa, Satoshi Uda
2. 発表標題 Compositional uniformity in the MgO-doped LiNbO_3 crystal that is concurrently congruent and stoichiometric
3. 学会等名 第46回結晶成長国内会議
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宇田聡
2. 発表標題 酸化物結晶成長において界面融液で起きていること -界面融液構造の熱力学的解析-
3. 学会等名 第134回東北大学金属材料研究所講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 宇田聡, 堀江勇介
2. 発表標題 ニオブ酸リチウム結晶成長におけるLiサイトおよびNbサイトへのMgの分配
3. 学会等名 2018年第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Qilin Shi, Chihiro Koyama, Jun Nozawa, Satoshi Uda
2. 発表標題 Compositional uniformity in the MgO-doped LiNbO ₃ crystal that is concurrently congruent and stoichiometric
3. 学会等名 2018年第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Satoshi Uda, Hiromitsu Kimura
2. 発表標題 Growth of Mg-Doped Lithium Niobate Crystal with Stoichiometric Composition Coincident with Congruent Point
3. 学会等名 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宇田聡
2. 発表標題 固液成長界面における酸化物融液の構造
3. 学会等名 第35回無機・分析化学コロキウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宇田聡
2. 発表標題 無機機能材料の結晶成長
3. 学会等名 第2回結晶成長基礎セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宇田聡
2. 発表標題 融液成長における結晶への不純物分配
3. 学会等名 第41回結晶成長討論会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Satoshi Uda, Chihiro Koyama, Jun Nozawa, Hiromasa Niinomi, Junpei Okada
2. 発表標題 Oxygen-metal non-stoichiometry in the diffusion boundary layer during growth of congruent-melting LiNbO ₃
3. 学会等名 6th European Conference on Crystal Growth (ECCG-6) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Qilin Shi, Chihiro Koyama, Jun Nozawa, Satoshi Uda
2. 発表標題 Study on the interface potential distribution during growth of MgO-doped lithium niobate under an external electric field
3. 学会等名 Summit of Materials Science 2018: SMS2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Qilin Shi, Chihiro Koyama, Jun Nozawa, Satoshi Uda
2. 発表標題 Study on the interface potential distribution during growth of MgO-doped lithium niobate under an external electric field
3. 学会等名 第47回結晶成長国内会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Satoshi Uda
2. 発表標題 Growth of new congruent oxide crystals with extended stoichiometric compositions
3. 学会等名 International Symposium & School on Crystal Growth Fundamentals (ISSCGF2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Qilin Shi, Chihiro Koyama, Jun Nozawa, Satoshi Uda
2. 発表標題 Study on the electrical relationship at the interface between LN melt and LN crystal
3. 学会等名 2019年第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Uda
2. 発表標題 Partitioning of Mg into Li Site and Nb Site in LiNbO ₃ Crystal during Growth from the Melt
3. 学会等名 2019 Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Uda
2. 発表標題 Bulk Growth of Oxide Materials
3. 学会等名 17th International Summer School on Crystal Growth (ISSCG-17) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Uda
2. 発表標題 Partitioning of Mg into Li and Nb site in LiNbO ₃ crystal during growth from the melt
3. 学会等名 19th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Uda
2. 発表標題 A New Growth Technology by Applying External Electric Fields
3. 学会等名 International Conference on Advanced Materials for Sustainable Energy and Sensors (INCAMSES-2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Uda
2. 発表標題 Extended concept of stoichiometry for new LiNbO ₃ and LiTaO ₃ crystals
3. 学会等名 Lecture: Anna University (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Uda
2. 発表標題 Extended concept of stoichiometry for new LiNbO ₃ and LiTaO ₃ crystals
3. 学会等名 3rd International Conference on Recent Trends in Applied Science and Technology (ICRTAST-2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宇田聡
2. 発表標題 マイクロPD法による単結晶育成の基礎
3. 学会等名 講演: 東京工業大学物質理工学院 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Qilin Shi, Chihiro Koyama, Jun Nozawa, Satoshi Uda
2. 発表標題 Effect of interface electric field on ionic species segregation during the growth of LiNbO ₃
3. 学会等名 第48回結晶成長国内会議
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宇田聡
2. 発表標題 バルク結晶成長から見た固液界面の存在とは？
3. 学会等名 大阪電気通信大学エレクトロニクス基礎研究所ワークショップ「固液を区別するパラメタ - 長距離秩序か配向秩序か - 」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoshi Uda
2. 発表標題 New Growth Method by Applying External Electric Fields
3. 学会等名 26th CIRFE Seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Qilin Shi, Chihiro Koyama, Jun Nozawa, Satoshi Uda
2. 発表標題 Effect of interface electric field on ionic species segregation during the growth of LiNbO ₃
3. 学会等名 東北大学大学院 理学・生命科学2研究科合同シンポジウム 2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宇田聡, 佐藤慶弥
2. 発表標題 強い界面電場下において成長するCr:LiNbO ₃ のCrイオンの固液間分配
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Qilin Shi, Jun Nozawa, Satoshi Uda
2. 発表標題 Unsteady-state crystal growth in the presence of interface electric field
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東北大学金属材料研究所結晶材料化学研究部門 宇田研究室ホームページ
<http://www.uda-lab.imr.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	野澤 純 (NOZAWA Jun) (60569317)	東北大学・金属材料研究所・学術研究員 (11301)	
研究協力者	小山 千尋 (KOYAMA Chihiro) (50762051)	国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・有人宇宙技術部門 きぼう利用センター・招聘研究開発員 (82645)	