DyMnO₃ の過冷却融液からの急速凝固における核形成律速相選択

早坂 耀^{1,*} 栗林 一彦^{2,3} 白鳥 英⁴ 小澤 俊平⁵

¹ 千葉工業大学大学院工学研究科機械サイエンス専攻

² 宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所

³ 千葉工業大学附属研究所

⁴ 東京都市大学理工学部機械システム工学科

⁵ 千葉工業大学工学部先端材料工学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 85, No. 4 (2021), pp. 155-161

© 2021 The Japan Institute of Metals and Materials

Nucleation-Controlled Phase Selection in Rapid Solidification from Undercooled Melt of DyMnO₃

You Hayasaka^{1,*}, Kazuhiko Kuribayashi^{2,3}, Suguru Shiratori⁴ and Shumpei Ozawa⁵

¹ Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology, Narashino 275-0016

² Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), Sagami-hara 252-5210

³ Research Liaison Centre, Chiba Institute of Technology, Narashino 275-0016

⁴ Department of Mechanical Systems Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo City University, Tokyo 158-8557

⁵ Department of Advanced Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology, Narashino 275-0016

The crystal structure of LnMnO₃ (Ln: lanthanide) has been reported to be orthorhombic from La to Dy are used as Ln, and hexagonal from Ho to Lu. Whereas Kumar *et al.* reported that orthorhombic and hexagonal phases co-exist in samples of DyMnO₃ solidified from the undercooled melt under containerless state. We investigated whether this two-phases structure was the result that the hexagonal phase formed as a metastable phase is frozen to room temperature or the result that the solid state phase transformation of the hexagonal $\rightleftharpoons$ orthorhombic occurred at the cooling stage.

The surface morphology of the samples, the nucleation of which were triggered by contacting with the Mo wire at given temperatures, indicates that hexagonal and orthorhombic phases are stable at high and low temperatures, respectively. Furthermore, in the experiment where the melt was dropped into water, it was found that if the temperature of the melt was below 1666 K, the XRD pattern of the as-solidified sample showed two phases, *h*-DyMnO₃ and *o*-DyMnO₃, whereas above 1666 K, it showed a single phase of *h*-DyMnO₃. This phenomenon can be quantified in terms of nucleation rate-determined phase selection. That is, the activation energy for nucleation calculated based on the model of the crystal-melt interface proposed by Turnbull and Spaepen suggests that the *o*-DyMnO₃ phase can be heterogeneously nucleated on the interface of the initially formed *h*-DyMnO₃ phase. [doi:10.2320/jinstmet.J2020061]

(Received December 18, 2020; Accepted January 15, 2021; Published February 26, 2021)

Keywords: phase selection, nucleation, undercooling, containerless processing, lanthanide manganite

1. 緒 言

六方晶の希土類マンガニ酸化物 (*h*-LnMnO₃, Ln: Lanthanide, space group: *P6₃cm*) は、強誘電性と(反)強磁性を併せ持つマルチフェロイック特性¹⁻³⁾を有することから、新しい記憶媒体用の素子の候補として注目を集めている。しかし LnMnO₃ 系において六方晶を示すのは、Ln 元素がイオン半径の比較的小さい Ho-Lu に置換された場合であり、イオン半径が相対的に大きい La-Dy に置換された場合では、斜方晶 LnMnO₃ (*o*-LnMnO₃, space group: *Pbnm*) が安定相とされている⁴⁾。この点に関して Kumar らは、ガスジェット浮遊炉を用いた過冷却融

液からの凝固により、DyMnO₃ 組成においては、*o*-DyMnO₃ と *h*-DyMnO₃ が共存することを示した。加えて 1673 K での焼鈍を施すと、*o*-DyMnO₃ 単相になることから、この共存の理由は、*h*-DyMnO₃ が準安定相として生成し、それが室温まで残存するためであるとした⁵⁾ (希土類元素を Ln と記述した場合(例えば *h*-LnMnO₃) は結晶構造(この場合は六方晶)を表す。また個々の元素を用いて、例えば *h*-DyMnO₃ と記述した場合は、組成が DyMnO₃ の六方晶相を表す。なお、*h*-および *o*-を付けない場合は単に化学組成のみを表す)。

Fig. 1 は液相から *o*-DyMnO₃ と *h*-DyMnO₃ が生成される場合の、ギブスエネルギー *G* と温度の関係を模したものである。Fig. 1(a) は、*o*-DyMnO₃ の生成ギブスエネルギー *G_o* が、*h*-DyMnO₃ の生成ギブスエネルギー *G_h* よりも低いものの、核生成の点で有利な *h*-DyMnO₃ が準安定相として生成する場合である。(核生成の活性化エネルギーは、ギブスエネルギー

* 千葉工業大学大学院生 (Graduate Student, Chiba Institute of Technology)

ギー差よりも固液界面エネルギー γ_{sl} の影響を強く受ける。Turnbull⁶⁾と Spaepen⁷⁾のモデルに従えば、 γ_{sl} は融解エントロピー差に依存し、融解エントロピー差が小さい方が核生成に有利に働くと考えられる。Fig. 1(a)の曲線の傾きは、エントロピーの大きさを意味しており、液相のギブスエネルギーとの傾き差の小さい h -DyMnO₃ が核生成では有利となることが導かれる。実際に、同じ結晶構造の LnFeO₃ 系では h -LnFeO₃ の方が o -LnFeO₃ よりも核生成が容易であると報告されている⁸⁾。

一方、安定相が h -LnMnO₃ から o -LnMnO₃ に変化する Ln 元素の境界に当たる DyMnO₃ について Szabo ら⁹⁾は、室温で安定な o -DyMnO₃ を約 1873 K に加熱した結果、 h -DyMnO₃ へ変態したと報告している。これに基づくならば、 G_o と G_h の交点である固相変態温度 (T_{tr} : Transformation temperature) よりも低温では o -DyMnO₃ が、高温では h -DyMnO₃ が安定となるため、各相の G と温度の関係は、Fig. 1(b) のようになるはずである。この場合、 h -DyMnO₃ は準安定相ではなく、いわゆる高温相となることから、Kumar ら⁵⁾が報告した o -DyMnO₃ と h -DyMnO₃ の共存は、高温相と低温相の間の相変態が律速する相選択の可能性はある。

本研究ではこれらの観点から、 o -DyMnO₃ と h -DyMnO₃ の共存は両相の核生成頻度の違いによるものか、両相間の相変態によるものか、それとも他に原因があるのかを明らかにすることを目的とした。

Fig. 1 Schematics of Gibbs energy for liquid, h -DyMnO₃, and o -DyMnO₃ as a function of temperature at constant pressure. (a) G of o -DyMnO₃ is lower than that of h -DyMnO₃ and therefore they do not intersect. (b) G of o -DyMnO₃ is lower than that of h -DyMnO₃ at low temperatures but higher at high temperatures. Therefore, the hypothetical melting point of o -DyMnO₃ is lower than that of h -DyMnO₃.

2. 実験方法

質量純度が 99.9% 以上の Dy₂O₃ および Mn₂O₃ 粉末を秤量し、瑪瑙乳鉢を用いて十分に混合した後、銅炉床上で半導体レーザを照射して溶融し、DyMnO₃ のバルク体を作製した。これを粉砕そして溶融・凝固を再び行うことで均質化を図り、約 20 mg (直径約 2 mm) の球状試料とした。この球状試料を Fig. 2 に示すガスジェット浮遊炉 (Aerodynamics levitation furnace: ADL)⁸⁾ のノズルに載せ、マスフローコントローラ (MC-3102L-NC, 株式会社リネック) を用い、下部から酸素ガスを ~600 mL/min でフローして無容器浮遊させた。浮遊した試料に、上部から半導体レーザを照射して加熱・溶融させた後、レーザ照射の遮断によって冷却し、過冷凝固させた。また、任意の過冷却度 ΔT で強制的に核生成させるために、浮遊液滴への Mo ワイヤ (直径 0.2 mm) の接触 (Fig. 2(a)) や、浮遊中にガスジェットノズルを 2 分割して、液滴の水中落下も行った (Fig. 2(b))。

浮遊試料の凝固挙動を、高速度カメラ (HSV, FASTCAM MC-MP, 株式会社フォトロン) により 2000 frames/s で記録した。またその際の温度履歴を、スポット径が 1.0 mm の単色放射温度計 (FTK9-P600A, ジャパンセンサー株式会社) を用いて、2000 Hz で記録した。その際 DyMnO₃ の放射率は、LuFeO₃ の放射率⁸⁾と同様に 0.9 とし、固相と液相で同じであると仮定した。

得られた試料の表面形態は、共焦点レーザ顕微鏡 (LSM, OPTTELICS H1200, レーザーテック株式会社) を用いて観察した。また構成相は、CuK α 線を用いた粉末 X 線回折 (XRD, MiniFlex600, 株式会社リガク) により同定した。

3. 結果

DyMnO₃ の過冷却融体における相選択が、 o -DyMnO₃ $\rightleftharpoons$ h -DyMnO₃ の相変態に律速されるのか、それとも o -DyMnO₃ と h -DyMnO₃ の核生成頻度に律速されるのかを明らかにするために、過冷した浮遊液滴に Mo ワイヤを接触させることで、任意の過冷却度 ΔT で核生成させることを試みた。その代表的な温度履歴と、核生成時の外観を Fig. 3 に示す。浮遊溶融させた試料をそのまま冷却すると (Fig. 3(a)), 1545 K におい

Fig. 2 Schematic of aerodynamic levitator. The levitated melt can be nucleated at given undercooled level by (a) contacting with Mo wire or by (b) dropping it into water bath through a splitting the gas jet nozzle.

Fig. 3 Typical cooling curves of DyMnO₃ samples nucleated from the undercooled melt (a) spontaneously and (b) forcibly by triggering with Mo wire.

て自発的に核生成し、それに伴うリカレンス後の最高到達温度(Post-recalence temperature: T_{pr})は、1909 Kであった。また、 T_{pr} を基準にすると、 $\Delta T = 364$ Kとなった。

一方、1909 K 以下まで過冷却した浮遊液滴に Mo ワイヤを接触させると (Fig. 3(b))、その部分から即座に核生成した。また、Mo ワイヤの接触によって ΔT を様々に変化させても、 T_{pr} は 1910 ± 3 K であったことから、1910 K が o -DyMnO₃ あるいは h -DyMnO₃ の融点とした。

Fig. 4, Fig. 5 は、 ΔT を変化した試料の代表的な粉末 XRD プロファイルと、それに対応する表面形態である。 $\Delta T = 364$ K において自発的に核生成した試料では、 o -DyMnO₃ (▲) と h -DyMnO₃ (□) の両相の存在が認められた。また表面形態は、樹枝状晶のいわゆるファセットデンドライトを連想させるものとなった。 ΔT が小さくなると、 o -DyMnO₃ の回折強度が低下し、 h -DyMnO₃ の回折強度が増加したが、表面形態には大きな変化はなかった。

ただし ΔT が 14 K まで小さくなると、ファセットデンドライトだけでなく、ミクロにファセットな表面形態を示す領域が見られた。Kumar ら⁵⁾は、ファセット面は h -LnMnO₃ に特有な形態であり、樹枝状突起面は o -LnMnO₃ に対応する形態であると報告しており、本研究で得られた構成相と表面形態の関係は、それにはよく対応している。

4. 考察

4.1 核生成温度と構成相の関係

粉末 XRD の結果 (Fig. 4) から、 ΔT が小さい場合は h -DyMnO₃ の生成量が、 ΔT が大きい場合は o -DyMnO₃ の生成量が多くなることが明らかとなった。しかし、いずれの ΔT においても h -DyMnO₃ または o -DyMnO₃ の単相を得ること

Fig. 4 Typical XRD patterns of the DyMnO₃ samples nucleated from different ΔT by trigger system with Mo wire.

Fig. 5 Typical LSM images for the surface of the DyMnO₃ samples nucleated from different ΔT by trigger system with Mo wire.

はできなかった。この関係をより明確にするために、 h -DyMnO₃ と o -DyMnO₃ の回折ピーク強度比 (I_h/I_o) と ΔT との関係調べた。なお比較した回折ピークは、両者が重ならない h -DyMnO₃ の (002)_h と o -DyMnO₃ の (111)_o とした。その結果を Fig. 6 に示す。 ΔT が大きくなるにつれて、 I_h/I_o の値は連続的に小さくなった後、 $150 \text{ K} < \Delta T < 250 \text{ K}$ において一旦

Fig. 6 Intensity ratio of XRD peaks for (002)_h of *h*-DyMnO₃ and (111)_o of *o*-DyMnO₃ (I_h/I_o) as a function of undercooling level.

停滞し、その後再び小さくなっていった。これは、 $\Delta T < 150$ K では *h*-DyMnO₃ の生成が、 $\Delta T > 250$ K では *o*-DyMnO₃ の生成が顕著であり、 $150 \text{ K} < \Delta T < 250 \text{ K}$ が、その遷移領域であることを表している。この結果は、*h*-DyMnO₃ が準安定相ではなく高温相であり、*h*-DyMnO₃ $\rightleftharpoons$ *o*-DyMnO₃ の変態温度 T_{tr} が、この $150 \text{ K} < \Delta T < 250 \text{ K}$ の範囲に対応する 1640–1760 K に存在することを示唆する。ただし、Fig. 4, Fig. 5 に示したとおり、この温度範囲を大きく下回る 1545 K ($\Delta T = 364$ K) で核生成した試料においても *h*-DyMnO₃ が生成していることから、DyMnO₃ 組成の試料を過冷却凝固させた際の *o*-DyMnO₃ と *h*-DyMnO₃ の相選択の律速過程は、*h*-DyMnO₃ $\rightleftharpoons$ *o*-DyMnO₃ の相変態ではなく、*o*-DyMnO₃ と *h*-DyMnO₃ のそれぞれの核生成頻度であることも示唆される。またこれらを総すると、Fig. 6 において *h*-DyMnO₃ $\rightleftharpoons$ *o*-DyMnO₃ の遷移温度範囲が 1640–1760 K ($150 \text{ K} < \Delta T < 250 \text{ K}$) と広いのは、リカレンセンス後の冷却過程における *o*-DyMnO₃ の核生成と、*h*-DyMnO₃ $\rightleftharpoons$ *o*-DyMnO₃ の固相変態が相互に影響しているためと考えられる。

そこで、*o*-DyMnO₃ と *h*-DyMnO₃ の核生成頻度の競合関係を独立して明らかにすべく、浮遊液滴を過冷却状態を含む様々な温度から水中落下させて、急冷凝固を試みた。Fig. 7 に、得られた試料の代表的な粉末 XRD パターンを示す。また Table 1 は、浮遊液滴を水中落下させたときの温度と構成相の関係である。浮遊液滴を、1666 K ($\Delta T = 244$ K) 以上から水中落下させたときは、*h*-DyMnO₃ 単相となるが、1576–1650 K ($260 \text{ K} < \Delta T < 334$ K) から落下させたときは、*o*-DyMnO₃ と *h*-DyMnO₃ の両相が生成した。このことから、*h*-DyMnO₃ は低過冷却度でも生成するのにに対して、*o*-DyMnO₃ は 1650 K 以下 ($\Delta T > 260$ K) になると初めて核生成することがわかった。

Fig. 7 Typical XRD patterns of the DyMnO₃ samples quenched from the undercooling state into water bath.

Table 1 Relation between quenched temperature and phase constitution.

quenched temperature [K]	phase constitution
1920	
1854	
1820	
1790	<i>h</i> -DyMnO ₃
1765	
1746	
1666	
1650	
1649	
1622	<i>h</i> -DyMnO ₃ + <i>o</i> -DyMnO ₃
1612	
1606	
1576	

4.2 *h*-DyMnO₃ および *o*-DyMnO₃ 生成の律速過程

前節に示した急冷実験からは、 $\Delta T < 244$ K ($T > 1666$ K) では *h*-DyMnO₃ のみ核生成するが、 $\Delta T > 244$ K ($T < 1666$ K) になると *h*-DyMnO₃ 以外に *o*-DyMnO₃ も生成することがわかった。核生成の観点からすれば、このようなことが生ずる原因として、*h*-DyMnO₃ は、*o*-DyMnO₃ よりも融点が高く、かつ、固液界面エネルギーが大幅に小さいことが挙げられる。本節ではこの観点から、両相の核生成の活性化エネルギーの導出を試みた。

核生成の古典論に従えば、臨界核生成の活性化エネルギー ΔG_n^* は次式で与えられる。

$$\Delta G_n^* = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3\Delta G_V} f(\theta) \quad (1)$$

ここで、 γ_{sl} は固液界面エネルギー、 ΔG_V は体積ギブスエネルギーである。また、 $f(\theta)$ は不均一核形成の触媒作用を表す係数であり、 θ は接触角に依存し次式で与えられる。

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (2)$$

Turnbull⁶⁾と Spaepen⁷⁾は、 γ_{sl} は固液界面でのエントロピー変化に関係しているとして、次のように定式化した。

$$\gamma_{sl} = \frac{\alpha\Delta S_f T}{(N_A V_m^2)^{\frac{1}{3}}} \quad (3)$$

ここで、 N_A 、 V_m 、 ΔS_f 、 T 、 α はそれぞれアボガドロ数、モル体積、融解エントロピー、温度、Turnbull 係数⁶⁾である。 α は結晶構造に依存するとされているが、多くは 0.5 前後¹⁰⁻¹⁵⁾であることから、Kuribayashi ら¹⁶⁾は、式(3)は酸化物にも適用できると仮定し、さらに $\Delta G_V = \Delta S_f \Delta T$ と近似することにより、次式を得た。

$$\Delta G_n^* \propto \frac{\Delta S_f T^3}{V_m^2 (\Delta T)^2} f(\theta) \quad (4)$$

また彼らは Fig. 8 に示すように、凝固後の冷却曲線を核生成した時間まで外挿したときの温度と核生成温度 T_n の差から、 h -LnFeO₃ と o -LnFeO₃ の限界過冷却度 ΔT_{hyp} (hyper cooling limit)を得て、次式より ΔS_f を求めた。

$$\Delta T_{hyp} = \frac{\Delta H_f}{C_p} = \frac{\Delta S_f T}{C_p} \quad (5)$$

ここで、 ΔH_f は熱容量、 ΔC_p は定圧比熱であり、Einstein の格子比熱式に基づき $125 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ とされた¹⁶⁾。また得られた ΔT_{hyp} から、両相について核形成の活性化エネルギーを求め、両相の融点差が臨界値を越える場合に、ダブルリカレッセンスが生ずることを示した¹⁶⁾。

Fig. 9 は、同手法を h -DyMnO₃ と o -DyMnO₃ に適用して求めた ΔT_{hyp} と ΔS_f である。ただし、DyMnO₃ 組成試料においては、いずれの ΔT から核生成させた場合であっても、 h -DyMnO₃ および o -DyMnO₃ の単相を得ることはできず(Fig. 4 参照)、かつ、温度-時間曲線では、それらの単独の融点を識別することが困難であったため、このデータから直接 h -DyMnO₃ および o -DyMnO₃ の ΔT_{hyp} を見積もることはできなかった。そこで、 h -DyMnO₃ については Lu 側から、 o -DyMnO₃ については La 側からの外挿値により ΔT_{hyp} を求めた。Table 2 は、このようにして得られた h -DyMnO₃ と o -DyMnO₃ の ΔS_f 、 V_m および計算に用いた平衡融点 T_E である。

Fig. 8 Schematic of estimation for ΔT_{hyp} under assumption that heat removal rate is constant during solidification.

Fig. 9 ΔT_{hyp} and ΔS_f vs. ionic radius of Ln^{3+} : Dashed and dotted lines are curves fitted by power series for the data from Lu^{3+} to Ho^{3+} and from Pr^{3+} to Tb^{3+} , respectively. Since it is difficult to determine the melting point of h -DyMnO₃ and the hypothetical melting point of o -DyMnO₃ from the temperature-time relationship or HSV image, ΔT_{hyp} was calculated by extrapolating the fitted curves from the Lu side for h -DyMnO₃ and from the La side for o -DyMnO₃.

なお、 h -DyMnO₃ は高温相であることが示唆されたことに加え、いずれの ΔT から核生成した場合でも $T_{pr} \approx 1910$ K となったことから、この温度を h -DyMnO₃ の平衡融点であるとした。また、HSV 画像において、 h -DyMnO₃ と o -DyMnO₃ の核生成挙動の区別が困難であったのは、両相の平衡融点が非常に近いためであることを踏まえて、 o -DyMnO₃ の平衡融点を 1890 K と見積もった。モル体積は h -DyMnO₃ の方が大きいので、両相の T_E における ΔS_f は、 h -DyMnO₃ の方が小さくなる。また式(4)からわかるように、 ΔG_n^* も小さくなる。

これらの条件を基に、式(4)から h -DyMnO₃ と o -DyMnO₃ について ΔG_n^* と T_n の関係を求めると、両相の $f(\theta)$ が等しい場合は、 ΔG_n^* は常に h -DyMnO₃ において小さく、したがって核生成は h -DyMnO₃ が先行する結果となった。Fig. 10 は、その計算例として、両相ともに優先サイトがない ($f(\theta) = 1.0$) 場合の比較および、 o -DyMnO₃ については助変数として $f_o(\theta) = 0.02 \sim 1.0$ に変化させた場合の結果である。すなわち、 o -DyMnO₃ が生成するためには、 $f(\theta)$ が h -DyMnO₃ よりも小さいことが条件であり、それは先行して生成した h -DyMnO₃ の界面を優先サイトとする不均一核生成によってのみ起こることが導かれる。

この場合、LnFeO₃ 系と異なるのは、先行して核生成した h -DyMnO₃ は、 o -DyMnO₃ の核生成後に溶解することなく、 o -DyMnO₃ に(拡散)相変態すると考えられる点である。

Table 2 Entropy of fusion ΔS_f , molar volume V_m and equilibrium temperature T_E of h -DyMnO₃ and o -DyMnO₃.

	ΔS_f [Jmol ⁻¹ K ⁻¹]	V_m [m ³ mol ⁻¹]	T_E [K]
h -DyMnO ₃	24.4	3.90×10^{-5}	1910
o -DyMnO ₃	25.9	3.53×10^{-5}	1890

Fig. 10 Activation energy for forming critical nuclei of h -DyMnO₃ and o -DyMnO₃ expressed as a function of the degree of undercooling. Here, $f(\theta)$, the catalytic capacity for heterogeneous nucleation, was assumed to be 1.0 for h -DyMnO₃ and was varied from 0.02 to 1.0 as an auxiliary variable for o -DyMnO₃.

5. 結 論

DyMnO₃ 試料を、ADL を用いて浮遊溶融させて、任意の過冷却度 ΔT で Mo ワイヤを接触させる、あるいは水中に落下させることにより強制的に核生成・凝固させることで、DyMnO₃ 組成における o -DyMnO₃ と h -DyMnO₃ の共存原因を検討した。その結果、 $\Delta T < 244$ K ($T > 1666$ K) で核生成させた場合は h -DyMnO₃ のみが、 $\Delta T > 244$ K ($T < 1666$ K) で核生成させた場合は h -DyMnO₃ に加えて o -DyMnO₃ も生成することがわかった。この点を明らかにする目的で、 o -DyMnO₃ と h -DyMnO₃ の核生成の活性化エネルギーについて、Turnbull と Spaepen のモデルによる計算を行ったところ、過冷却融液からの核生成では、常に h -DyMnO₃ が先行し、 o -DyMnO₃ は、 h -DyMnO₃ と融液の界面を優先サイトとすることより初めて生成が可能になることが示唆された。

Nomenclature lists

G : 定圧下におけるギブスエネルギーの温度依存性 [J]

G_o : o -DyMnO₃ の生成ギブスエネルギー [J]

G_h : h -DyMnO₃ の生成ギブスエネルギー [J]

T_{tr} : 固相変態温度 [K]

ΔT : 過冷却度 [K]

T_{pr} : リカレンセンス後の最高到達温度 [K]

I_h : h -DyMnO₃ の(002)_h の回折ピーク強度

I_o : o -DyMnO₃ の(111)_o の回折ピーク強度

ΔG_n^* : 臨界核生成の活性化エネルギー [J]

γ_{sl} : 固液界面エネルギー [Jm⁻²]

ΔG_v : 体積ギブスエネルギー [J]

θ : 接触角 [°]

$f(\theta)$: 不均一核形成の触媒作用を表す係数

N_A : アボガドロ定数: 6.02×10^{23} [mol⁻¹]

V_m : モル体積 [m³mol⁻¹]

ΔS_f : 融解エントロピー [JK⁻¹mol⁻¹]

α : Turnbull 係数⁶⁾

T_n : 核生成温度 [K]

ΔT_{hyp} : 限界過冷却度 [K]

ΔH_f : 熱容量 [Jmol⁻¹]

C_p : 定圧比熱 [JK⁻¹mol⁻¹]

T_E : 平衡融点 [K]

文 献

- 1) T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, H. Ishizaka, T. Arima and Y. Tokura: *Nature* **426** (2003) 55-58.
- 2) J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, J.M. Gallardo-Amores, E. Morán, M.A. Alario-Franco and R. Caudillo: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 014422.
- 3) B.B. Van Aken, T.T.M. Palstra, A. Filippetti and N.A. Spaldin: *Nat. Mater.* **3** (2004) 164-170.
- 4) H.L.J. Yakel, W.C. Koehler, E.F. Bertaut and E.F. Forrat: *Acta Crystallogr.* **16** (1963) 957-962.
- 5) M.S.V. Kumar, N. Higaki, K. Kuribayashi, T. Hibiya and S. Yoda: *J. Am. Ceram. Soc.* **94** (2011) 281-288.
- 6) D. Turnbull and R.E. Cech: *J. Appl. Phys.* **21** (1950) 804-810.
- 7) F. Spaepen: *Acta Metall.* **23** (1975) 729-743.

- 8) J. Takasaki, K. Kuribayashi and S. Ozawa: *Mater. Trans.* **59** (2018) 469-474.
- 9) G. Szabo and R.A. Paris: *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **268** (1969) 513-516.
- 10) K. Kuribayashi, S. Shirasawa, Y. Hayasaka, S. Shiratori and S. Ozawa: *J. Am. Ceram. Soc.* **103** (2020) 4822-4831.
- 11) B.B. Laird: *J. Chem. Phys.* **115** (2001) 2887-2888.
- 12) J.Q. Broughton and G.H. Gilmer: *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 5759-5768.
- 13) L.V. Mikheev and A.A. Chernov: *J. Crys. Growth* **112** (1991) 591-596.
- 14) J.J. Hoyt, M. Asta and A. Karma: *Mater. Sci. Eng.* **R41** (2003) 121-163.
- 15) D.Y. Sun, M.I. Mendelev, C.A. Becker, K. Kudin, T. Haxhimali, M. Asta, J.J. Hoyt, A. Karma and D.J. Srolovitz: *Phys. Rev. B* **73** (2006) 024116.
- 16) K. Kuribayashi, H. Kato, K. Nagayama, Y. Inatomi and M.S.V. Kumar: *J. Appl. Phys.* **117** (2015) 154905.