コングルエント・ニオブ酸リチウム単結晶成長における酸素挙動（２）

Oxygen Partitioning during Growth of Congruent Lithium Niobate (2)

○宇田　聡、小山千尋（東北大金研）

°Satoshi Uda, Chihiro Koyama (IMR, Tohoku Univ.)

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

酸化物における酸素問題を捉えるには、酸化物という固体を単独に扱うのではなく、融液からの結晶成長における酸素の挙動を考察しなければならない。従来、酸化物結晶育成では、酸素−金属の stoichiometry が成立しているという仮定のもとで pseudo-phase diagram が用いられてきた。しかし、pseudo-binary diagram (Li_2O-Nb_2O_5)で congruent $LiNbO_3$ である c-LN においても界面融液に存在するイオン種の偏析による結晶化起電力(c-EMF) はゼロでない [1)]。これは、次の２つの重要な事実を示す。(1) c-LN でもイオン種の分配係数は１とはならない。(2) 電荷中性が成立していないので界面融液では酸素−金属の stoichiometry が成立しない [2)]。これは、融液中のすべての陰イオンが酸素起源であることを考えると、界面融液の酸素量が酸素−金属の stoichiometry に対して過不足を生じていることを意味する。従って、酸素を独立成分とて扱わなければならない [2)]。結晶化起電力が数 mV のオーダーであるので、酸素の過不足は mol%のオーダーになると考えられる。

一方、界面融液、及び成長結晶の Li/Nb 比は、成長速度によらず c-LN のそれに等しく一定であり、congruent 成長を示す。これは、酸素独立の３元系の現象は、それより次数の低い擬２元系の中で閉じていることを意味する。また、結晶のキュリー点も成長速度によらず一定であることを考えると、結晶中の酸素量は一定で、結晶化のときに酸素−金属の stoichiometry が成立するように酸素が融液から結晶に分配されていることがわかる。界面融液が c-LN の Li/Nb 比を保ちながらも酸素量に過不足があることとは対照的である。

界面融液に存在するイオン種と中性種を含めた融液化学種の量を求めることを考える。界面融液化学種の量は、バルク融液（c-LN の組成を持ち、酸素−金属の stoichiometry が成立している）の化学種、平衡分配係数、k_0、成長速度、V を変数として求められる。融液化学種の数を n とすると、パラメータは、n 個の k_0 と、V を含めて、(n+1) 個となる。束縛条件は、化学種間の反応式が(n-3)個、融液種間の mass balance、融液の Li/Nb 比＝結晶の Li/Nb 比、固相で酸素−金属の stoichiometry が成立するという３つの条件を入れて計 n 個となる。なお、化学種間の反応式の個数 (n-3) の 3 は、Li, Nb, O に相応する。ここで、速度、V を指定すると(n+1) 個の束縛条件が成立し、すべてのパラメータがユニークに解けるので界面融液に存在する化学種の量が決まる。

このように、酸化物単結晶の成長において、たとい c-LN であっても、界面融液では酸素−金属の stoichiometry が成立しておらず、酸素の過不足が mol%のオーダーで存在する。一方、この界面融液から結晶化するときは、酸素−金属の stoichiometry が成立し、酸素の過不足は解消される。

1) S. Koh, S. Uda, M. Nishida, X. Huang, *J. Cryst. Growth*, **297** (2006) 247.
2) S. Uda, Chapter 4 in Handbook of Crystal Growth, Vol. IA, 2nd Ed. (Elsevier, 2014), T. Nishinaga Ed.

© 2015年 応用物理学会