

## Congruent・ニオブ酸リチウム単結晶成長における酸素挙動 (3)

### Oxygen Partitioning during Growth of Congruent Lithium Niobate (3)

○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、融液からの結晶成長において酸素の固液間の分配挙動を考察しなければならない。固液界面近傍の融液内酸素の熱力学的状態や、量は、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) から知ることができる。Congruent・ニオブ酸リチウム (c-LN) の c-EMF はゼロでない<sup>1)</sup>。このことは (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<sup>2)</sup>。従って酸素を独立成分とて扱う必要があり、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、界面融液の酸素量は酸素-金属の stoichiometry に対して相対的に過不足が生じていることを報告した<sup>3)</sup>。結晶化起電力が数 mV のオーダーであるので、酸素-金属の stoichiometry からのずれは 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。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-金属の stoichiometry が成立しないことと対照的である。

それでは、この界面融液における酸素-金属の stoichiometry からのズレは、酸素と金属成分のどちらの変化によるのだろうか。あるいは、両者とも初期バルク融液組成から変化しているのだろうか。Congruent 点周辺の液相線上にある融液は、イオン種の偏析により多様な融液組成を示すが、これらの融液が結晶化すると必ず金属-酸素の完全 stoichiometry が成立することを考えると、融液中の酸素量は固相の酸素量と同一であると考えるのが自然である。

そこで、我々は、融液中ではほぼ完全イオン化する MgO を c-LN に添加し、MgO 量に対する c-EMF の変化を見た。c-EMF の変化のモードと熱力学的考察から、界面融液中の酸素の活量は固相中の酸素の活量と等しく1とすることができ、従って界面融液の酸素量は固相の酸素量に等しく、成長条件に関わらず一定であると考えられる。すなわち界面融液における酸素-金属の stoichiometry のズレは、金属成分の量がバルク融液組成から変化しているために起きると考えられる。

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, 2<sup>nd</sup> Ed. (Elsevier, 2014), T. Nishinaga Ed.

3) 宇田 聡、小山千尋、14p-2K-10、第 76 回応用物理学会秋季学術講演会、H27 年 9 月。