

固液界面に発生する電界の溶質分配および 一致熔融組成に与える影響について ——ニオブ酸リチウム単結晶育成を例にとって——

The Electric Field Effects at the Interface on the Solute Partitioning and the Congruent Melt Composition for LiNbO₃ Crystal Growth

宇田 聡 三菱マテリアル(株) 先端事業本部 電子デバイス部

Satoshi Uda Mitsubishi Materials Co., Ltd., Advanced products division, Electronics device department

(received for publication April 6, 1994)

Electric field effects at the interface influence the solute partitioning leading to an electric field-dependent equilibrium solute distribution coefficient, k_{E0} . The causes of these electric fields, i.e., the thermoelectric power and the charge separation effects (crystallization EMF), are a function of growth velocity, V , temperature gradient, G_L , and solute boundary layer thickness, δ_c . Subsequently, the interface electric field becomes an extremely important variable for the crystallization process. Here, LiNbO₃ crystal growth from a stirred melt is discussed by considering the electric field-dependent solute partitioning for all of the seven intrinsic species. Additionally, the chemical conversion reactions in the melt are taken into account. The above considerations eventually lead us to discuss conditions for the dynamic congruent-state growth of LiNbO₃ from a finite amount of melt, $1-g$ via the Czochralski technique by finding an appropriate combination of $\delta_c(g)$, $V(g)$ and $G_L(g)$.

§1 はじめに

引き上げ法(CZ法)で代表される融液からの結晶育成において固液界面の安定性、特に融液の温度変動あるいは組成変動と育成の安定性や結晶の品質の関係が議論されることが多い。成長面でキンク(kink)、レッジ(ledge)、テラス(terrace)が生成し成長するといった微視的なダイナミックスの駆動力としてシステムに消費されるべきエネルギーが要求されるが、過飽和度で表わされるこうした不安定さは新たに生成する表面エネルギー、応力-歪み場のエネルギー、各種欠陥の生成エネルギーならびに成長カイネティックスのエネルギーの総和となりそれぞれのエネルギーは適切な値を持つ。これらエネルギーのバランスを崩すような大きな温度変動は一般に避けるべきものであるとされている。本稿ではこうした温度変動はみられないにもかかわらず、育成結晶に組成変動や点欠陥をもたらす固液界面の不安定性の要因について考えてみる。

固液界面に発生する電界の結晶育成に与える影響をLuh¹⁾は実験的に示した。レーザ加熱ペDESTAL法(LHPG: Laser Heated Pedestal Growth)により育成されたLiNbO₃単結晶ファイバーではCZ法により育成された結晶で通常観察されるよ

三菱マテリアル(株) 先端事業本部 電子デバイス部
〒100 東京都千代田区丸ノ内 1-5-1
Mitsubishi Materials Co., Ltd.
Advanced products division, Electronics device department
1-5-1 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan

うな多分域誘電モードは観察されず、単一分域モードとなっている。育成中に単分域化されるのはファイバー結晶の表面積/体積比が大きいというエネルギー的議論からだけでは説明がつかず何らかの電界が育成中に作用していると考えられる¹⁾。LHPG 育成では界面近傍で大きな温度勾配が得られ、その結果、固液界面近傍には有意な熱起電力(thermoelectric power)が発生し界面電界が導かれる。この熱起電力により生じる電界を熱起電力起源の電界と呼ぶ。この電界は単分域化のみならず、不純物の固液間分配に大きく影響し²⁾、結晶内に異常な不純物分布をもたらしたりする^{3,4)}。また、TiO₂ ファイバー結晶の育成では融液が上方の結晶に向けて上昇するといった物質の異常流動現象も観察される⁴⁾。

酸化物融液の多くはイオン性電気伝導を示し融液中に何種かのイオンが存在すると考えられる。

LiNbO₃ 融液は式(1)で示されるように解離、イオン化反応により3つの中性種、LiNbO₃, Li₂O, Nb₂O₅ と4つのイオン種、Li⁺, OLi⁻, Nb₂O₄²⁺, O²⁻ からなる⁵⁾。

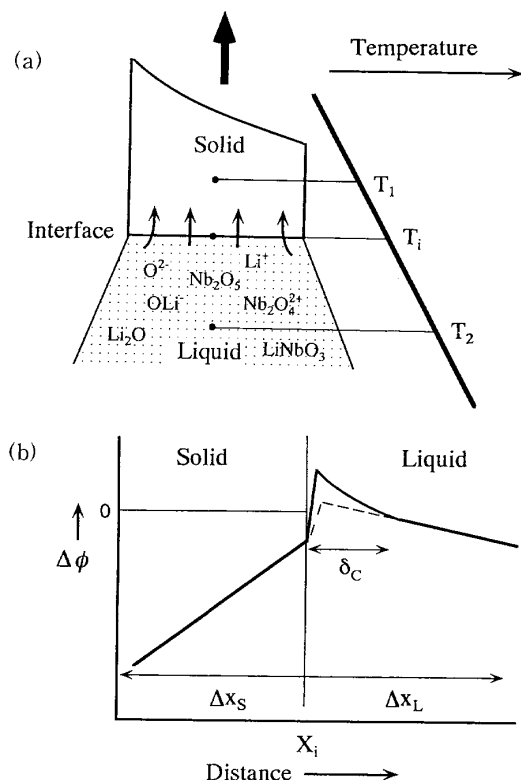
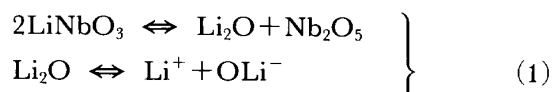
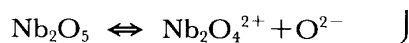


Fig. 1

(a) Illustration of the occurrence of an electric field during crystallization of LiNbO₃ ionic melts. An electric field is present in both the liquid and the solid and arises for at least two reasons: (1) the differential partitioning of opposite valence ions to place a net charge of one sign in the crystal and of the opposite sign in the liquid boundary layer (crystallization EMF) and (2) a Seebeck coefficient effect produced by the temperature dependence of the equilibrium ion concentration.

(b) Electrical potential profile near the interface for $V \neq G_S \neq G_L \neq 0$. The one atomic layer, steep positive potential jump existing at the interface is exaggerated here. The broken line is for $V=0$ and $G_S \neq G_L \neq 0$. ΔX_S and ΔX_L are a small distance at the interface over which the electric fields operate and δ_c is the thickness of the solute boundary layer.



これらのイオンは結晶成長に伴い、固液間平衡分配係数、成長速度などの大きさに応じて固相に分配されるので(Fig. 1(a)), 融液中のあるイオンは固液界面近傍に濃集し、あるイオンは欠乏する。その結果、いわゆる溶質拡散層(solute diffusion layer)ではある符号の電荷が、また、界面を挟んだ固相の微少領域には逆符号の電荷が存在する。その結果生ずる電界を結晶化に伴い発生する電界と呼ぶことにする。

D'yakov ら⁶⁾は、この2種の界面電位の大きさを一致溶融組成(congruent melt composition)のLiNbO₃ 融液に対し定量的に示した。すなわち、速度 V で育成されている結晶内で温度 T_1 である点と融液内の温度 T_2 である点の間で生じる電位差、 $\Delta\phi$ は式(2)で表わされる(Fig. 1(a)参照)。

$$\Delta\phi = \alpha_S(T_1 - T_i) + \alpha_L(T_i - T_2) + \alpha_i V \quad (2)$$

ここで T_i は界面温度を、 α_S , α_L は固相および液相の熱起電力係数を表わし、 α_i は結晶化に伴い発生する電位に関する係数であり、 $\alpha_S = 0.76 \pm 0.02 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$, $\alpha_L = -0.4 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$, $\alpha_i = 1.25 \pm 0.2 \text{ mV} \cdot \text{sec} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ となる⁶⁾。右辺の第一、第二項は温度差による熱起電力起源の電位の発生を表わし、第三項は結晶化に伴い発生する電位が成長速度に比例する大きさを持つことを示している。D'yakov ら⁶⁾のデータと固液界面における電束密度保存則から LiNbO₃ 界面近傍に存在する電位差を Fig. 1(b)に表わした。

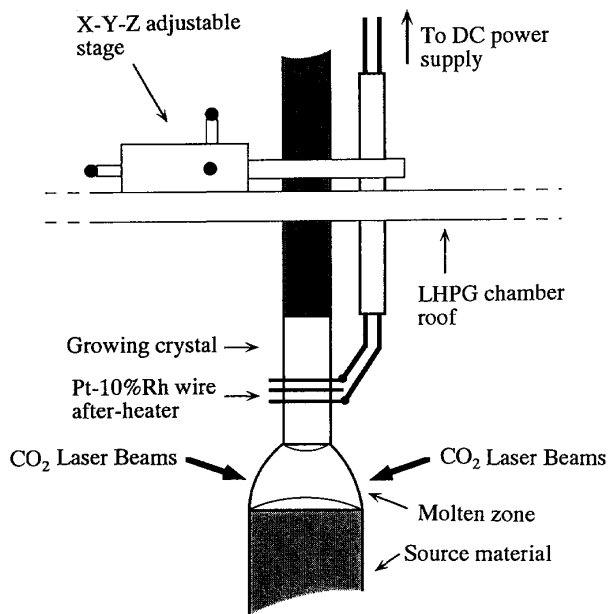


Fig. 2 Illustration of the LHPG system with a small after-heater attached.

§2 界面電界が不純物分配に与える影響について

次に界面電界が不純物分配に与える影響について、LHPG法(Fig. 2)によりCrをドーブしたLiNbO₃単結晶ファイバーを育成し、Crの固液間分配を解析することで考察する²⁾。原料融液はLiNbO₃一致熔融組成(48.6 Li₂O モル%)にCrを1重量%ドーブしたものを用いる。育成結晶径の大きさを変化させたりアフターヒータを設置することにより固液界面の温度勾配を1400–12000°C/cmの範囲で調整することができる²⁾。成長速度の範囲は10–100 mm/hである。いくつかの温度勾配と成長速度の組合せのもとでLiNbO₃単結晶ファイバーを定常状態になるまで(熔融帯の10倍以上の結晶長)育成した後、レーザー光を遮断し試料を急冷する。試料の中央断面を鏡面研磨しEPMAにより界面前後±100 μmのCr分布を詳細に分析し、実効分配係数、 k_E を求める。ここで k_E は界面背後の固相のCr濃度、 $C_{S(0)}^{Cr}$ と界面から十分に離れた液相(急冷物)のCr濃度、 $C_{L(\infty)}^{Cr}$ の比で式(3)のように表わされる。

$$k_E = C_{S(0)}^{Cr} / C_{L(\infty)}^{Cr} \quad (3)$$

ここで注意しなければならないのは k_E の値は界

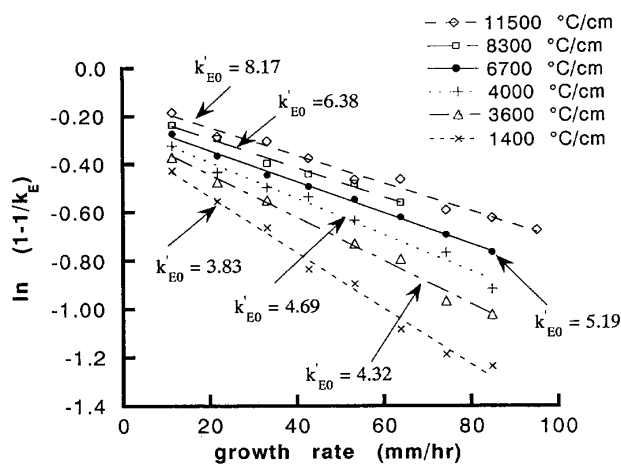


Fig. 3 Plots of $\ln(1-1/k'_E)$ versus growth velocity for several temperature gradients, G_L , in the liquid were shown. Each k'_{E0} was obtained from the intercept of the line at $V=0$.

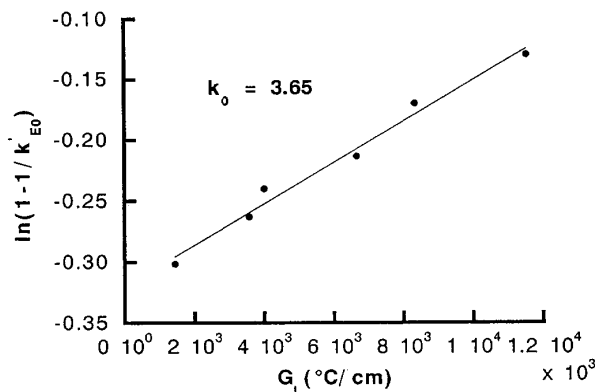


Fig. 4 Plots of $\ln(1-1/k'_{E0})$ versus temperature gradient, G_L . True equilibrium partition coefficient, k_0 , for Cr was obtained to be 3.65 from the intercept of the line at $G_L=0$.

面電界の影響を受けているということである。 k_E と育成速度、 V に関してBPS (Burton-Prim-Slichter)⁷⁾プロットを試みる。結果をFig. 3に示す。実験値をプロットして得られる直線を $V=0$ に外挿すると $V=0$ での実効分配係数 k'_{E0} が求まる。図中にそれぞれの融液内温度勾配に応じて得られる k'_{E0} を示した。界面電界の大きさの違いに応じて k'_{E0} は種々の値をとる。そこで更に界面電界の影響を取り除くため k'_{E0} と温度勾配、 G_L との関係をプロットしてみる。結果をFig. 4に示す。同様に近似直線を $G_L=0$ まで外挿し得られる交点は $V=G_L=0$ の条件を満たす真の平衡分配係数、 k_0 である。Crの場合その値は3.65とな

る²⁾。通常，BPSプロットにより求められている分配係数は界面電界の影響が取り除かれていない k'_{E0} であり，真の平衡分配係数， k_0 とは異なることに注意しなければならない。

さて，平衡分配係数および実効分配係数が界面電界の影響のもとでどのように変化するか定量的に考察する。それには電界が融液中の物質の流れにどのような変化を及ぼすかを考察する。ここで k_0 に対して電界影響下での平衡分配係数を k_{E0} とする (k'_{E0} と同一ではないことに注意)。移動する固液界面に連結した座標系で物質 j についての流動方程式を書くと式(4-1)のようになる。

$$J^j = -D^j \frac{\partial C^j}{\partial x} - VC^j + \frac{D^j z^j e (E_c + E_t) C^j}{k_B T} \quad (4-1)$$

右辺第一項は濃度勾配による物質移動，第二項は移動座標系による見掛け上の物質移動を表わし，第三項が電界効果による移動である。ここで C^j は物質 j の濃度， D^j は拡散定数， z^j は電荷， k_B はボルツマン定数， E_c は結晶化に伴う電界， E_t は熱起電力起源の電界を表わす。ここで新たに電界効果の影響を取り入れた実効速度， V_E^j を導入し，右辺の C^j に関する第2項および第3項をまとめると電界の影響がない場合に記述される流動式と同型の式(4-2)が得られる²⁾。

$$J^j = -D^j \frac{\partial C^j}{\partial x} - V_E^j C^j \quad (4-2)$$

$$V_E^j = V - \frac{D^j z^j e (E_c + E_t)}{k_B T}$$

一方，速度 V で移動している界面における物質 j の濃度を $C_{L(i)}^j$ とし，物質保存則を考えると式(4-3)のようになる。ただし，固相中の j の拡散は0と仮定する。

$$V(1 - k_0^j) C_{L(i)}^j = -D_L^j \frac{\partial C_L^j}{\partial x} + \frac{D^j z^j e (E_c + E_t)}{k_B T} C_{L(i)}^j \quad (4-3)$$

ここで同様に実効速度， V_E^j と更に電界の影響を含む平衡分配係数， k_{E0} を導入すると式(4-3)は通常見られる簡単な式(4-4)になる。

$$V_E^j (1 - k_{E0}^j) C_{L(i)}^j = -D_L^j \frac{\partial C_L^j}{\partial x} \quad (4-4)$$

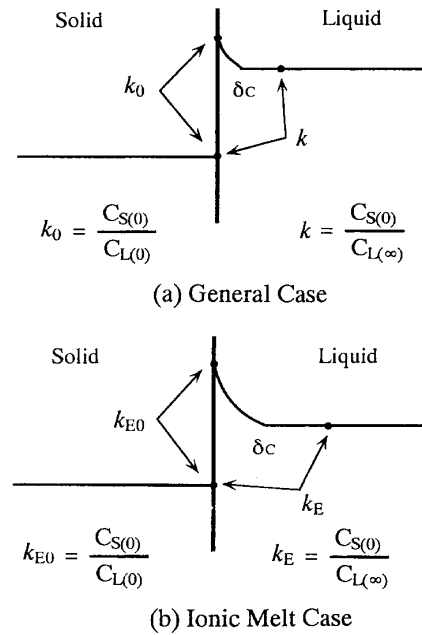


Fig. 5 Illustration of equilibrium solute partition coefficient and effective partition coefficient (a) under no interface electric field (general case) and (b) under the interface electric field (ionic melt case).

式(4-3)と(4-4)を比較すると， k_{E0} は式(5)で示されるように真の平衡分配係数， k_0^j ，成長速度 V ，実効速度， V_E^j の組合せで表わされることがわかる²⁾。

$$k_{E0}^j = k_0^j \frac{V}{V_E^j} \quad (5)$$

Fig. 5 に電界の影響の無い場合に通常定義される平衡分配係数の k_0 と実効分配係数の k が，界面電界が存在するイオン性融液において，電界の影響を受け平衡分配係数， k_{E0} と実効分配係数， k_E に変換される様子 (k_0, k) \rightarrow (k_{E0}, k_E) を示した。変換の大きさの程度は，成長速度， V と界面の温度勾配， G に依存する。

§3 界面電界の存在と一致溶融組成について

本節では LiNbO_3 を例にとり，引き上げ法，(CZ法)による育成で同様に発生する電界が一致溶融成長 (congruent melt growth) に与える影響について議論する。 LiNbO_3 融液にはいくつかのイオン種が存在し，固有の平衡分配係数を持つが

Table 1 Physical parameters used for calculation of the dynamic true congruent composition.

	LiNbO ₃	Li ₂ O	Li ⁺	OLi ⁻	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₄ ²⁺	O ²⁻
$C_{\infty(0)}$ (mol%)	71.06	2.48	5.35	5.35	4.88	5.44	5.44
k_0	1.00	1.67	0.69	0.69	1.58	0.48	0.48
z	0	0	1	-1	0	2	-2
D (cm ² /sec)	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}	3.4×10^{-5}	1.0×10^{-5}	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}	1.0×10^{-5}

(Table 1^{5,8}), 界面温度勾配や引き上げ速度など育成条件に応じて界面電界の大きさが変化し, それに応じてイオン種の固液間分配も変化することが期待される. このことから次のような育成上重要な事実が指摘される. すなわち, 「初期融液として相図上の一致溶解組成を用意しても, 育成条件によりイオン種の固液間分配が変化するので融液と固相の組成の一致が育成を通して保たれるとは限らない」.

「融液と固相の組成が一致し, しかも結晶内で電荷的中性が保たれる」といった真の一致溶解状態で育成が進行する場合, ある固化率において次のような定常状態が実現される必要がある⁹⁾. すなわち, (i) 界面背後の固相で Li-O および Nb-O の間で化学量論比が成立する(式(6)および(7)). 同時にこれは固相で総電荷の中性が成立していることも表わしている.

$$k_{E0}^{Li^+} C_{L(i)}^{Li^+} = k_{E0}^{OLi^-} C_{L(i)}^{OLi^-} \quad (6)$$

$$k_{E0}^{Nb_2O_4^{2+}} C_{L(i)}^{Nb_2O_4^{2+}} = k_{E0}^{O^{2-}} C_{L(i)}^{O^{2-}} \quad (7)$$

(ii) 固相と液相間で総化学組成の一致が実現される. 結晶化のごく初期においてバルク融液の Li⁺ イオンと OLi⁻ イオンの濃度, また, Nb₂O₄²⁺ イオンと O²⁻ イオンの濃度は等しいが, 界面電界により負イオンは界面に引かれ濃集し正イオンは界面から遠ざけられ欠乏する⁹⁾ので, この2条件を満足するためバルク融液の融液構成種はそれぞれ適切な量の濃度変化, ΔC_{∞}^j を経験しなければならない(Fig. 6). 更に融液内で起きるイオン化-再結合, 解離-会合などの化学反応(式(1))⁵⁾による j -種の濃度変化も考慮しなければならない. したがって, $k_0^{LiNbO_3} = 1$ と仮定すると Li-種, Nb-種それぞれに式(8), (9)が成立する.

$$k_0^{Li_2O} C_{L(i)}^{Li_2O} + \frac{1}{2} (k_{E0}^{Li^+} C_{L(i)}^{Li^+} + k_{E0}^{OLi^-} C_{L(i)}^{OLi^-})$$

$$= (C_{\infty(0)}^{Li_2O} + \Delta C_{\infty(0)}^{Li_2O}) + \frac{1}{2} \{ (C_{\infty(0)}^{Li^+} + \Delta C_{\infty(0)}^{Li^+}) + (C_{\infty(0)}^{OLi^-} + \Delta C_{\infty(0)}^{OLi^-}) \} \quad (8)$$

$$k_{E0}^{Nb_2O_4^{2+}} C_{L(i)}^{Nb_2O_4^{2+}} + k_0^{Nb_2O_5} C_{L(i)}^{Nb_2O_5} = (C_{\infty(0)}^{Nb_2O_4^{2+}} + \Delta C_{\infty(0)}^{Nb_2O_4^{2+}}) + (C_{\infty(0)}^{Nb_2O_5} + \Delta C_{\infty(0)}^{Nb_2O_5}) \quad (9)$$

ここで, $C_{\infty(0)}^j$ はバルク融液の j -種の初期組成を表わす. ΔC_{∞}^j は前述した理由から条件(ii) (式(8), (9))を保つために必要な j -種の濃度変化である. 電界の影響を考慮した平衡分配係数, k_{E0}^j は融液の温度分配, G_L と育成速度, V の関数であるので, 式(6)-(9)を同時に満足するような ΔC_{∞}^j ($j = Li^+, OLi^-, Nb_2O_4^{2+}, O^{2-}$) を G_L と V の関数として解くことができる. その結果を利用し, 真の一致溶解組成, Li₂O/(Li₂O+Nb₂O₅) を G_L と V の関数として Fig. 7 に表わした⁹⁾. ただし, 初期融液組成は 48.6 Li₂O モル% で, 拡散層の厚さ,

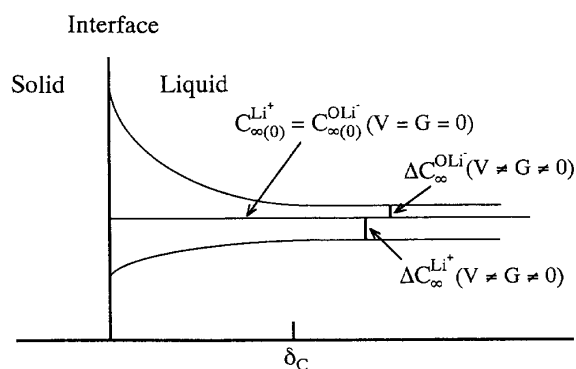


Fig. 6 Illustration of the compositional changes of the ionic species in the LiNbO₃ melt. $C_{\infty(0)}^j$ is the initial equilibrium concentration of the j 'th species while ΔC_{∞}^j is the concentration change in the bulk liquid due to the solute accumulation ($k_{E0} < 1$) or solute depletion ($k_{E0} > 1$) in the liquid boundary layer, repulsion or attraction by interface electric field and chemical conversion reactions (dissociation-association and ionization-recombination reactions).

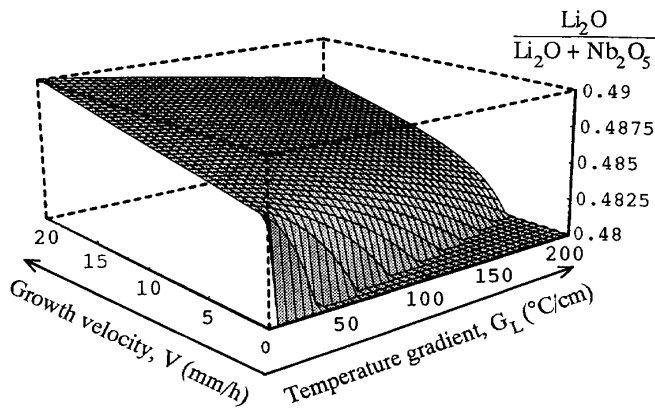


Fig. 7 Illustration of the dynamic true congruent composition ratio of $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Nb}_2\text{O}_5)$ as a function of growth velocity, V , and temperature gradient, G_L . $\delta_c=50\ \mu\text{m}$. The initial liquid composition is 48.6 mol% Li_2O at $V=G_L=0$.

δ_c を $50\ \mu\text{m}$ ＝一定と仮定している．図中， $G_L=V=0$ は $\Delta C_{\infty}^j=0$ および $k_E^j=k_0^j$ となる特異点で他の領域とは不連続になっている．真の一致溶解組成は育成速度の低下あるいは温度勾配の上昇に伴い Li_2O モル％が小さくなっていく傾向があることがわかる．次に重要な問題は物理的に妥当な大きさの ΔC_{∞}^j が存在し，ある固化率 $g>g^*$ 以上の定常成長において真の一致溶解組成が維持できるかということである．この問題を検討するには LiNbO_3 融液の各構成種を固化率 g の関数として求める必要がある．完全混合融液で結晶が成長しているという仮定のもとに界面における溶質 j の保存式を立てる．すなわち，融液の量が $(1-g)$ の時，微量 dg の融液が固化する時，化学反応による融液構成種のバルク濃度の変化も考慮しなければならないのでScheilの等式を変形させる必要がある⁹⁾．

$$dg(C_L^j - k^j C_L^j) = dg(1 - k^j) C_L^j = (1 - g)(dC_L^j + dC_{\text{con}}^j) \quad (10)$$

ここで dC_{con}^j は化学変化による j -種の濃度変化を表わす． Li^+ 種を例にとり電界の影響を受けた実効分配係数， k_E^j を使用すると式(10)は式(11)のように記述され，その解は式(12)となる．

$$dg(1 - k_E^{\text{Li}^+}) C_L^{\text{Li}^+} = (1 - g)(dC_L^{\text{Li}^+} + dC_{\text{con}}^{\text{Li}^+}) \quad (11)$$

$$\tilde{C}_L^{\text{Li}^+} = C_{\infty(0)}^{\text{Li}^+} (1 - g)^{k_E^{\text{Li}^+} - 1} \quad (12)$$

ここで $k_E^{\text{Li}^+}$ は式(13)のように Li -種の電界の影響

を受けた実効分配係数， k_E ，初期濃度， $C_{L\infty(0)}$ ，平衡定数， K_T の複雑な関数となる．

$$k_E^{\text{Li}^+} = f_1(k_E^{\text{Li}^+}, k_E^{\text{OLi}^-}, k^{\text{Li}_2\text{O}}, C_{L\infty(0)}^{\text{Li}^+}, C_{L\infty(0)}^{\text{OLi}^-}, C_{L\infty(0)}^{\text{Li}_2\text{O}}, K_T, \dots) \quad (13)$$

他の Li -種や Nb -種の濃度についても式(12)と同様に融液固化率， g の関数として求められる．詳しくは筆者らの文献⁹⁾を参照されたい．

式(12)の形で示される濃度式を用い融液の固化に伴い融液および結晶の $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Nb}_2\text{O}_5)$ で表わされる組成がどのように変化するかを見る．結果をFig. 8に示す．育成条件として $V=8\ \text{mm/h}$ ， $G_L=100^\circ\text{C/cm}$ を用いた．もし，育成を通して拡散層の厚みが $\delta_c=100\ \mu\text{m}$ と一定であるなら図のカーブIに示されるように育成の進行に伴い融液，結晶の両相とも著しい組成変動を示す．しかしながらたとえば式(14)で示すように δ_c を単純に

$$\delta_c = (1 + 6g - g^2) \times 10^2 (\mu\text{m}) \quad (14)$$

g の関数として育成に伴い変化させるとカーブIIで示されるように両相の組成差，組成変動とも非常に小さくなる．更に V, G_L を同時に g の関数としてうまく変化させてやれば，組成変動の極めて小さい結晶の育成が可能になると考えられる．従来，育成全般にわたり Li/Nb 比が固液間で等しい場合，一致溶解育成が実現されていることが多い．しかしながらこの場合，結晶全体にわたり化学組成は均一であるが条件(i)の総電荷の中性が満たされているとは限らない．すなわち，未再結合のイオンあるいはその集合体が固相に残留し，点欠陥の成因となり局所的な電場ある

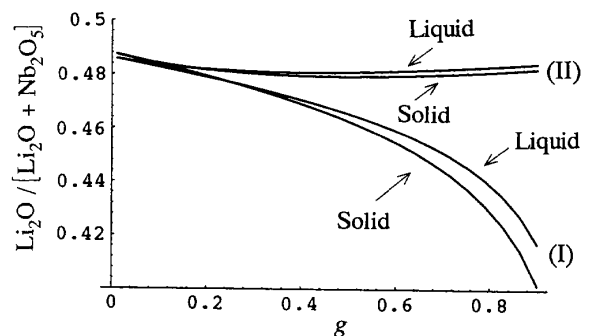


Fig. 8 Compositional variation with a solidified melt fraction, g . $V=8\ \text{mm/h}$. $G_L=100^\circ\text{C/cm}$. (I) $\delta_c=100\ \mu\text{m}$ and (II) $\delta_c=(1+6g-g^2) \times 10^2 (\mu\text{m})$.

いは歪み-応力場が形成されるので, LiNbO_3 を光デバイスに用い, 半導体レーザーなどを入射するとレーザー光が結晶内で散乱されると考えられる. したがって, こうした欠陥が生じないように真の一致熔融育成を目指すには式(6)-(9)が $g > g^*$ で成立する条件, すなわち式(13)-(16)で示される, h^i ($i=1\sim 4$)が出来る限りゼロに近づくように育成条件の V, G_L, δ_c を g の関数として適宜変化させていく必要がある.

$$k_E^{\text{Li}^+} \bar{C}_{\text{L}(\infty)}^{\text{Li}^+} - k_E^{\text{OLi}^-} \bar{C}_{\text{L}(\infty)}^{\text{OLi}^-} \\ = h^1 [V(g), G_L(g), \delta_c(g)] \rightarrow 0 \quad (13)$$

$$k_E^{\text{Nb}_2\text{O}_4^{2+}} \bar{C}_{\text{L}(\infty)}^{\text{Nb}_2\text{O}_4^{2+}} - k_E^{\text{O}^{2-}} \bar{C}_{\text{L}(\infty)}^{\text{O}^{2-}} \\ = h^2 [V(g), G_L(g), \delta_c(g)] \rightarrow 0 \quad (14)$$

$$k^{\text{Li}_2\text{O}} \bar{C}_{\text{L}(\infty)}^{\text{Li}_2\text{O}} + \frac{1}{2} (k_E^{\text{Li}^+} \bar{C}_{\text{L}(\infty)}^{\text{Li}^+} + k_E^{\text{OLi}^-} \bar{C}_{\text{L}(\infty)}^{\text{OLi}^-}) \\ - \left\{ \bar{C}_{\text{L}(\infty)}^{\text{Li}_2\text{O}} + \frac{1}{2} (\bar{C}_{\text{L}(\infty)}^{\text{Li}^+} + \bar{C}_{\text{L}(\infty)}^{\text{OLi}^-}) \right\} \\ = h^3 [V(g), G_L(g), \delta_c(g)] \rightarrow 0 \quad (15)$$

$$k^{\text{Nb}_2\text{O}_5} \bar{C}_{\text{L}(\infty)}^{\text{Nb}_2\text{O}_5} + k_E^{\text{Nb}_2\text{O}_4^{2+}} \bar{C}_{\text{L}(\infty)}^{\text{Nb}_2\text{O}_4^{2+}} \\ - (\bar{C}_{\text{L}(\infty)}^{\text{Nb}_2\text{O}_5} + \bar{C}_{\text{L}(\infty)}^{\text{Nb}_2\text{O}_4^{2+}}) \\ = h^4 [V(g), G_L(g), \delta_c(g)] \rightarrow 0 \quad (16)$$

ここで, 式(6)-(9)が界面における電界の影響を受けた平衡分配係数, k_{E0} を扱っているのに対し, 式(13)-(16)は電界の影響を受けた実効分配係数, k_E^j を扱っていることに注意されたい. h^i ($i=1\sim 4$)が $g > g^*$ に対して出来るかぎりゼロに近づくような育成条件を検討する一例として, 固相内ですべての種の組成が均一である条件を求める. すなわち, 式(17)

$$\frac{dC_S^j(g)}{dg} = C_L^j(g) \frac{dk_E^j(g)}{dg} + k_E^j(g) \frac{dC_L^j(g)}{dg} \\ \approx 0 \quad (17-1)$$

$$\frac{dk_E^j(g)}{dg} = \frac{dk_E^j(g)}{dV} \frac{dV}{dg} + \frac{dk_E^j(g)}{dG_L} \frac{dG_L}{dg} + \frac{dk_E^j(g)}{d\delta_c} \frac{d\delta_c}{dg} \\ (17-2)$$

のもとに式(6)-(9)が成立する育成条件を見いだす方法が考えられる.

§4 まとめ

固液界面近傍に発生する界面電界は育成条件の関数であり, 固液間の溶質分配に大きく影響することを述べた. したがって真の一致熔融組成は育成条件の関数となる. 真の一致熔融育成を実現するため $g > g^*$ に対して (i) 固相の総電荷の中性, (ii) バルク融液-バルク固相間の総化学組成の一致の条件が必要となる. h^i ($i=1\sim 4$)を同時にゼロにすることは物理的に不可能であろうかぎりゼロに近づくような育成条件を g の関数として求める必要がある. ここでは式(1)で表わされる解離, イオン化反応を考え, Li-O , Nb-O の化学量論比が保たれていると仮定して議論を進めてきたが, 式(18)などの反応式を取り入れこの仮定



を崩し電荷中性の条件のみを扱うと式(17)による計算は非常に複雑になるが逆に実際的な解は発見しやすくなる. 今後, 真の一致熔融育成のため種々の育成パラメータ, V, G_L, δ_c を固化率, g の関数として育成モデルを数値計算により求める必要がある.

酸化物融液の多くにはイオン種が存在すると考えられるが, ここで展開してきた界面電界の結晶成長に及ぼす影響の議論はこれらの酸化物単結晶育成に対し直接適用できる.

〔参考文献〕

- 1) Y. S. Luh, R. S. Feigelson, M. M. Fejer and R. L. Byer: J. Crystal Growth, **78** (1986) 135.
- 2) S. Uda and W. A. Tiller: J. Crystal Growth, **121** (1992) 93.
- 3) S. Uda and W. A. Tiller: J. Crystal Growth, **126** (1992) 396.
- 4) C. T. Yen, D. O. Nason and W. A. Tiller: J. Mater. Res., **1** (1992) 980.
- 5) S. Uda and W. A. Tiller: J. Crystal Growth, **121** (1992) 155.
- 6) V. A. D'yakov, D. P. Shumov, L. N. Rashkovich and A. L. Aleksandrovskii: Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Physical Series, **49** (1986) 117.
- 7) J. A. Burton, R. C. Prim and W. P. Slichter: J. Chem. Phys., **21** (1953) 1987.
- 8) W. A. Tiller and S. Uda: J. Crystal Growth, **129** (1993) 328.
- 9) W. A. Tiller and S. Uda: J. Crystal Growth, **129** (1993) 341.