

非種結晶固相成長法で作製された KNN 単結晶周囲の酸素空孔の存在

Existence of oxygen vacancies around KNN single crystals

prepared by seed-free solid-state crystal growth method

防衛大, °森本 貴明, 石井 啓介

The National Defense Academy, °Takaaki Morimoto and Keisuke Ishii

E-mail: morimo27@nda.ac.jp

(K,Na)NbO₃(KNN)系の単結晶は、同材料のセラミックスより大幅に高い特性を持つことが期待されるが、非種結晶固相成長法(SFSSCG)では均一な形状で大型の単結晶を安定して作製することが困難だった。我々は、異常粒成長の反応速度制御を狙ってKNN 仮焼粉中のBサイト過剰率とBi₂O₃の添加量の調整を導入した結果、15mm角以上の単一直方体単結晶の育成に成功した^[1]。さらに、その結晶がペロブスカイト構造を持つKNN単結晶であることを確認した^[1]。今回、作製された単結晶の基礎的評価を行うため、XPS測定を行った。

図1(a)にO1s XPSスペクトルを示す。530eV、531eV付近の成分は、格子酸素のうち酸素空孔に隣接しないもの(O_{la})と隣接するもの(O_{vac})に、各々起因する^[2]。532-533eV付近には表面吸着酸素による^[2]小さなピーク(O_{sur})が見られる。図2(a)に、各成分の強度比を、測定位置xの関数として示す。xは、単結晶部と結晶外の多結晶部の境界を原点とし、単結晶部が負、多結晶部が正となるよう設定した。単結晶外の多結晶部で酸素空孔が多いことがわかる。

図1(b)に示すK2p XPSスペクトルでは、291.5eV、294.5eVのK2p_{3/2}、K2p_{1/2}成分に加え、それらが1.3eV高エネルギー側にシフトしたK2p_{3/2}'、K2p_{1/2}'成分も見られる。前者2つはK-O結合、後者2つはK-Metal結合に起因する^[3]。図1(b)と同様、各ピーク強度比の位置依存性を図2(b)に示す。単結晶外の多結晶部でK-Metal結合が多い。酸素欠損が多いとK-O結合が減少し、相対的にK-Metal結合が増加すると報告されている^[3]ことから、本結果は、多結晶部で酸素空孔が多いことを間接的に示している。

[1] 森本 貴明, 他: 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 13a-D519-4, (2020.3).

[2] C.M. Weng *et. al.*: ECS J. Sol. State. Sci. Tech. **5**, N49 (2016).

[3] 末永 和史, 他: 公開特許公報 特開 2013-26246

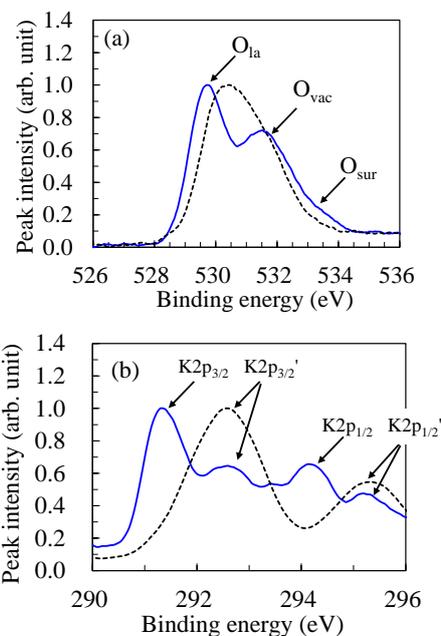


図1. KNN単結晶内部(—)、外部(---)で測定されたO1s電子(a)およびK2p電子(b)のXPSスペクトル

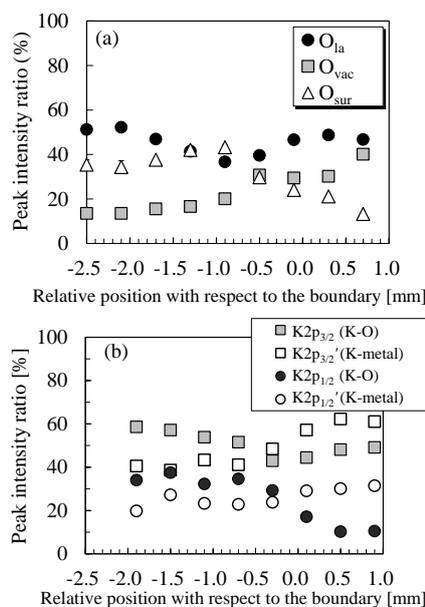


図2. O1s(a), K2p(b) XPSピークにガウス分離を行って求めた各成分の強度比