

(K, Na)NbO₃ 単結晶の高速固相成長時の Cu 偏析の影響

Influence of Cu Precipitation in Rapid Solid-state Crystal Growth of (K,Na)NbO₃ Single Crystals

防衛大, ○森本 貴明, 笹島 宏青, 石井 啓介

The National Defense Academy, ○Takaaki Morimoto, Hiroharu Sasajima, and Keisuke Ishii

E-mail: morimo27@nda.ac.jp

我々は、CuO、Bi₂O₃を添加したBサイト過剰組成の(K,Na)NbO₃ (KNN)仮焼粉成型体を焼結する際に発生する異常粒成長を制御し、大型単板単結晶の作製に成功した⁽¹⁾。粒成長の間、添加されたCuは殆ど単結晶に取り込まれず周囲に形成された多結晶領域に偏析し、平均濃度は約5%であった⁽¹⁾。単結晶成長面が接するこの多結晶領域の組成を再現し、Cu偏析が結晶成長に与える影響を調べるため、CuOを0.5～6.0%添加した仮焼粉を造粒、加圧成形した後、990-1050℃で8時間焼結した。

Table 1に、異なるCu添加量(y%)の仮焼粉成型体を各温度で焼成した試料写真を示す。0.5～4.0%にかけてはCuOの増加に従い異常粒成長による単結晶が成長しやすくなるが、偏析部組成に近いCuO = 6.0%の時は通常粒成長が目立つ。これは、結晶成長活性が高いため小さな結晶粒が多数同時に成長し、一部の突出した大型単結晶の成長が抑制される粒成長の停滞状態が発現したと考えられる⁽²⁾。一方、こうした高濃度のCuO環境下でも一旦大型単結晶が形成されれば、これら単結晶は周囲の多結晶領域の結晶粒よりもはるかに大きいため、それらを吸収し結晶成長が継続すると思われる。

Cuが結晶成長を活性化させる機構として、CuOによる液相成長のほか、成長面の酸素空孔との複合欠陥による成長サイトの形成の可能性も指摘されている⁽³⁾。各仮焼粉中の欠陥を調べるために電子スピン共鳴(ESR)測定した結果(Fig.1), Cuを含むKNN仮焼粉ではCu²⁺と酸素空孔による複合欠陥によるシグナル⁽³⁾が見られる一方、Cuを含まないKNN仮焼粉とCuO原料ではシグナルが見られない。本結果は、この複合欠陥が、Cu²⁺がKNNのBサイトを置換することにより生じるという報告⁽³⁾と合致する。今後はこの欠陥の量が結晶成長の活性度に与える影響などを調べる予定である。

Table 1. Configurations of sintered samples with various CuO content (y%).

y %	Sintering temperature °C						
	990	1000	1010	1020	1030	1040	1050
0.5							
1.0							
1.5							
2.0							
4.0							
6.0							

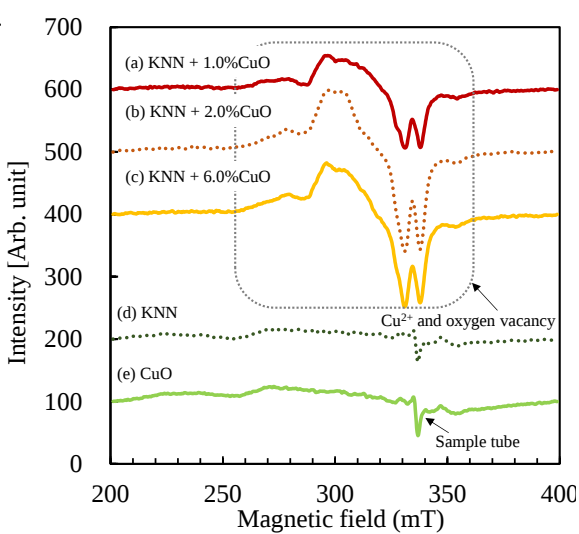


Fig.1. ESR spectra of KNN calcined powder with CuO contents of 1.0% (a), 2.0% (b), and 6.0% (c). Spectra of KNN calcined powder without CuO (d) and CuO powder (e) are also shown.

[文献]
(1) T. Morimoto *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **59**, SP1001 (2020).
(2) J.G. Fisher *et al.*, J. Am. Ceram. Soc. **102**, 1-19 (2018).
(3) S. M. Ke *et al.*, Appl. Phys. Lett. **101**, 082901 (2012).