

05.1;06.5;13.3

## Механические напряжения и гигантский пьезоотклик поверхности текстурированной керамики $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$

© М.А. Бунин, О.А. Бунина, Ю.А. Куприна, В.П. Завьялов

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия  
E-mail: bunin.m.a@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 мая 2019 г.

В окончательной редакции 21 мая 2019 г.

Принято к публикации 21 мая 2019 г.

Кристаллографические характеристики керамических образцов  $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$  сопоставлены с данными о пьезоотклике поверхности, полученными методом сканирующей зондовой микроскопии, на основании которых оценены относительные величины пьезомодулей  $d_{33}$ . В зависимости от ориентации поверхности керамического образца относительно оси текстуры они в 62 или 58 раз превышают значение для изотропного образца. Причиной гигантского пьезоотклика поверхности могут быть анизотропные деформации решетки, вызванные действием давления при горячем прессовании. Обсуждается роль доменных границ и полярных нанодоменов.

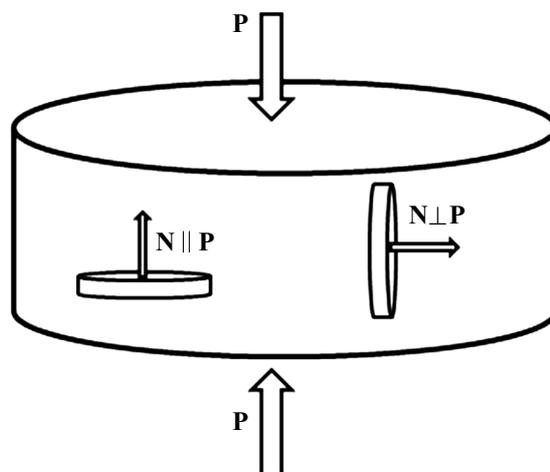
**Ключевые слова:** тетрагональная вольфрамовая бронза, пьезоотклик поверхности, текстура,  $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ .

DOI: 10.21883/PJTF.2019.16.48157.17876

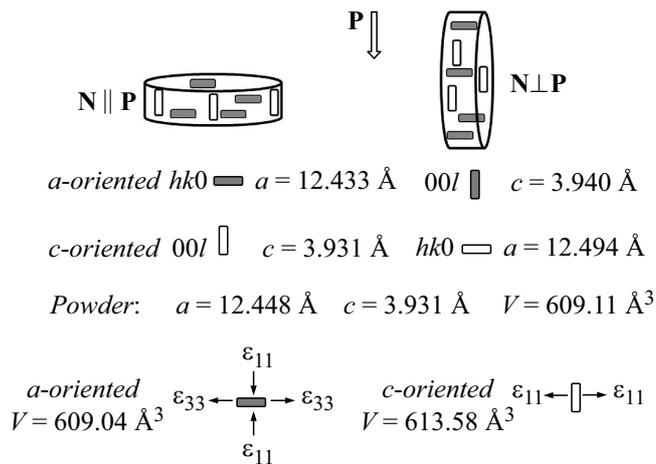
Одноосные сегнетоэлектрики со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) являются перспективной основой для бессвинцовых активных материалов нового поколения [1,2]. Технология горячего прессования (ГП) позволяет эффективно создавать в них аксиальную текстуру с преимущественной ориентацией осей  $c$  игольчатых кристаллитов перпендикулярно оси давления [3,4]. Ниобат калия-стронция  $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$  (KSN) со структурой ТВБ обладает высокими диэлектрическими, электромеханическими и электрооптическими характеристиками [5–8], которые обнаруживают зависимость от технологии получения [9]. Это может быть связано с различием микроструктуры получаемого вещества, а также с влиянием добавок, используемых при синтезе в расплаве солей, и испарением летучих компонентов в процессе синтеза. В технологии ГП эти факторы сведены к минимуму. В настоящей работе проведен сравнительный анализ структурных и микроструктурных характеристик керамики KSN, приготовленной с помощью метода ГП и обычной керамической технологии.

Полученный в результате ГП керамический блок характеризуется плотностью более 98% от теоретически возможного значения и степенью аксиальной текстуры 45%. Измерительные образцы  $KSN\_N \parallel P$  и  $KSN\_N \perp P$  вырезались в двух различных ориентациях относительно оси текстуры (рис. 1). Контрольный изотропный образец  $KSN\_iso$  получен с помощью обычной керамической технологии с использованием двухстадийного синтеза. Режимы синтеза и спекания керамики детально описаны в [9,10]. Рентгенодифракционные исследования выполнены на дифрактометре Rigaku UltimaIV,  $CuK\alpha$ -излучение. Обнаруженные в горячепрессованной керамике остаточные деформации приводят к понижению температуры фазового перехода

на  $25^\circ C$  по сравнению с таковой для  $KSN\_iso$ . Совместный анализ рентгенодифракционных данных двух измерительных образцов  $KSN\_N \parallel P$  и  $KSN\_N \perp P$  позволил определить параметры тетрагональной решетки для  $a$ - и  $c$ -ориентированных кристаллитов (см. таблицу и рис. 2). Для образца  $KSN\_N \parallel P$  отражения  $(hk0)$  формируются  $a$ -ориентированными кристаллитами, а отражения  $(00l)$  —  $c$ -ориентированными (рис. 2). Для образца  $KSN\_N \perp P$  отражения  $(hk0)$  формируются  $c$ -ориентированными кристаллитами, а отражения  $(00l)$  —  $a$ -ориентированными. Исходя из полученных значений параметров решетки определены относительные продольные деформации кристаллитов (см. таблицу):  $a$ -ориентированные кристаллиты испытывают де-



**Рис. 1.** Схема разрезки блока горячепрессованной керамики KSN.  $P$  — ось давления горячего прессования (ось текстуры),  $N$  — направление нормали к рабочей плоскости измерительного образца.



**Рис. 2.** Параметры решетки и деформации  $a$ - и  $c$ -ориентированных кристаллитов.  $P$  — ось давления.

Параметры решетки и относительные продольные деформации кристаллитов в керамических измерительных образцах KSN (относительные продольные деформации рассчитаны как  $\epsilon_{11} = (a_i - a_{iso})/a_{iso}$ ,  $\epsilon_{33} = (c_i - c_{iso})/c_{iso}$ ; индексами  $iso$  и  $i$  обозначены параметры изотропного образца и текстурированной керамики)

| Тип кристаллитов                 | $a$ , $\text{\AA}$ | $c$ , $\text{\AA}$ | $\epsilon_{11}$ | $\epsilon_{33}$ |
|----------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|
| KSN_ $iso$                       | 12.448             | 3.931              |                 |                 |
| $c$ -ориентированные кристаллиты | 12.494             | 3.931              | 0.0037          | 0               |
| $a$ -ориентированные кристаллиты | 12.433             | 3.940              | -0.0012         | 0.0023          |

формации растяжения вдоль оси  $c$  и сжатия вдоль оси  $a$  без изменения объема, а  $c$ -ориентированные растянуты вдоль оси  $a$  с увеличением объема ячейки; их относительные продольные деформации  $\epsilon_{33}$  увеличиваются с температурой и в области фазового перехода достигают максимальных значений.

Наличие текстуры, анизотропных деформаций кристаллитов и выявленные в [10] особенности структуры KSN должны сказаться на его объемных и поверхностных характеристиках, на пьезоотклике.

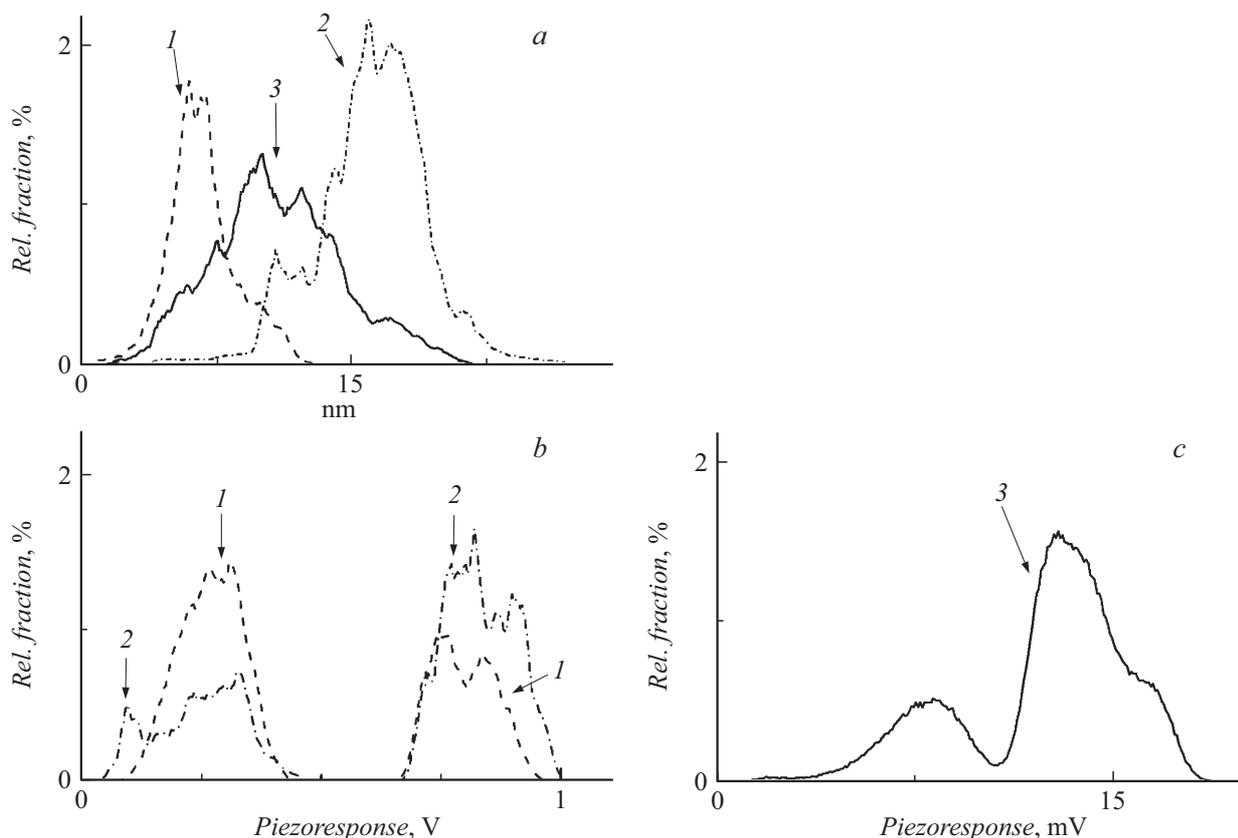
Значения объемного пьезомодуля  $d_{33}$  текстурированных образцов измерены на установке d33-METER YE2730A (APC Instruments) и составляют 59 pC/N для KSN\_N  $\parallel$  P и 56 pC/N для KSN\_N  $\perp$  P. Неодинаковость значений объясняется нарушением изотропного распределения кристаллитов по ориентациям в текстурированных образцах. Кроме того, значительные величины деформаций  $\epsilon_{11}$  для  $c$ -ориентированных кристаллитов (рис. 2) могут обуславливать относительно высокий вклад компоненты  $d_{31}$  в измеренное значение пьезомодуля.

Измерения пьезоотклика (PR) поверхности выполнены на сканирующем зондовом микроскопе (СЗМ) Veeco

Multimode VS в контактном режиме по стандартной методике. Верхняя поверхность образца полировалась до зеркального блеска, в нижнюю вжигался серебряный электрод. Для повышения чувствительности применен мягкий зонд (SCM-PIK,  $k \approx 0.2 \text{ N/m}$ , собственная частота 61.2 kHz). Из сравнения гистограмм рельефа на рис. 3,  $a$  видно, что характерные размеры деталей поверхности трех образцов различаются незначительно: 7–18 nm. При этом гистограммы PR (рис. 3,  $b$  и  $c$ ) (так же как и соответствующие им изображения, не приведенные здесь ввиду краткого формата сообщения) отличаются от таковых для рельефа (рис. 3,  $a$ ), зависимость амплитуды PR от амплитуды переменного напряжения  $V_{ac}$  линейная, поэтому можно полагать, что изображения сформированы особенностями электро-механического отклика. Анализ частотной зависимости PR (аналогично [11]) показал, что при 50 kHz амплитуда пьезоотклика текстурированных образцов становится гигантской, для изотропного образца этого не наблюдается. Это хорошо видно из сравнения масштабов на гистограммах (рис. 3,  $b$ ,  $c$ ): отклик текстурированных образцов в 80–100 раз больше. Гистограммы PR (как и соответствующие им изображения) для KSN\_N  $\parallel$  P и KSN\_N  $\perp$  P (рис. 3,  $b$  и  $c$ ) различаются из-за того, что их поверхности образуют по-разному ориентированные кристаллиты (рис. 2).

Поскольку амплитуда пьезоотклика прямо пропорциональна величине  $d_{33}$  (вообще говоря, ее эффективному значению, но для оценки этого достаточно) [12], оценить изменения пьезоотклика удобно по отношениям величин пьезомодулей  $d_{33}$ , рассчитанных из амплитуд  $D$  смещений поверхности и напряжений  $V_{ac}$  для текстурированных и изотропного образцов ( $d_{33} = D/V_{ac}$  [13]). Измерения выполнены с помощью одного и того же зонда, поэтому его чувствительность не влияет на результат. Для оценки  $D$  достаточно средних значений, взятых по верхнему максимуму гистограмм (рис. 3,  $b$  и  $c$ ), а поскольку  $V_{ac}$  одинаковы для всех образцов (2400 mV), относительные пьезомодули  $d_{33}$  поверхности получаются как отношение значений  $D$ : 62 для KSN\_N  $\parallel$  P и 58 для KSN\_N  $\perp$  P. Если полагать, что соотношение поверхностных пьезомодулей  $d_{33}$  такое же, как объемных, то на поверхности его значение  $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ pC/N}$ .

Различия величин относительных пьезомодулей обусловлены характером текстурирования керамики и распределением электрического поля зонда в поверхностном слое. Кроме того, обнаруженные нами специфические анизотропные деформации кристаллитов KSN (см. таблицу) должны существенно влиять на межзеренный интерфейс. На нем [14,15] направление вектора спонтанной поляризации становится менее стабильным, а его чувствительность к внешнему полю повышается. В результате пьезоэлектрический отклик сильно увеличивается, причем его величина зависит от ориентации измерительного образца относительно оси текстуры, что соответствует различию относительных значений  $d_{33}$



**Рис. 3.** Гистограммы распределения высот на СЗМ-сканах поверхности керамики  $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ . *a* — топография, *b* — пьезоотклик текстурированных образцов, *c* — пьезоотклик нетекстурированного образца. 1 — KSN\_N||P, 2 — KSN\_N⊥P, 3 — KSN\_iso. По оси ординат указана относительная доля участков поверхности, имеющих соответствующую амплитуду пьезоотклика.

для KSN\_N||P и KSN\_N⊥P. В [16] описано похожее увеличение пьезомодуля (более чем в 10 раз) для нанокompозитных мезокристаллитов  $BaTiO_3/Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  из-за разницы (2.6%) значений их постоянных решетки. В результате на гетероэпитаксиальной границе их раздела возникали деформации несогласования: решетка  $BaTiO_3$  сжата, а  $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$  растянута. По-видимому, аналогичное влияние оказывают обнаруженные нами деформации *a*- и *c*-ориентированных кристаллитов в KSN.

Еще одной причиной сильного увеличения электро-механического отклика поверхности может быть высокая плотность доменных стенок [17]. Кристаллам KSN свойственна высокая плотность ненасыщенных доменных стенок [8]. Чтобы учесть влияние всех названных факторов, в том числе анизотропных механических напряжений и полярных нанодоменов [10], на гигантский пьезоотклик в KSN, необходимо отдельное рассмотрение, возможно, в рамках уточненной модели [17].

Таким образом, впервые для сегнетоэлектрика-релаксора со структурой ТВВ обнаружен гигантский пьезоотклик поверхности, сходный по величине с наблюдавшимся ранее в перовскитах. Возможной причиной этого могут быть специфические для текстурированной керамики  $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$  анизотропные механические напряжения.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке проектной части государственного задания Минобрнауки РФ (тема № 3.1649.2017/4.6/ПЧ) и базовой части государственного задания Минобрнауки РФ (№ 3.6439.2017/БЧ).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Tanaka S., Takahashi T., Furushima R., Makiya A., Uematsu K. // J. Ceram. Soc. Jpn. 2010. V. 118. P. 722–725.
- [2] Zhu X., Fu M., Stennett M.C., Vilarinho P.M., Levin I., Randall C.A., Gardner J., Morrison F.D., Reaney I.M. // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 3250–3261.
- [3] Ikeuchi Y., Takatsu H., Tassel C., Goto Y., Murakami T., Kageyama H. // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. V. 56. P. 5770–5773.
- [4] Филиппов В.С., Завьялов В.П., Бунина О.А., Гавриляченко С.В., Фесенко Е.Г. // ЖТФ. 1984. Т. 54. В. 3. С. 633–638.
- [5] Liu L., Gao F., Zhang Y., Sun H. // J. Alloys Compd. 2014. V. 616. P. 293–299.

- [6] Duran C., Yildiz A., Dursun S., Mackey J., Sehirlioglu A. // Scripta Mater. 2016. V. 112. P. 114–117.
- [7] Neurgaonkar R.R., Ho W.W., Cory W.K., Hall W.F., Cross L.E. // Ferroelectrics. 1983. V. 51. P. 185–191.
- [8] Clarke R., Burfoot J.C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1975. V. 8. P. 1115–1120.
- [9] Bunina O.A., Kuprina Yu.A., Raevski I.P., Knyazeva Ya.S., Raevskaya S.I., Chen H., Chou C.C., Titov V.V., Mezzane D., Sitalo E.I. // Ferroelectrics. 2016. V. 501. P. 145–153.
- [10] Bunin M.A., Bunina O.A., Kuprina Yu.A., Raevski I.P., Inozemtsev S.V., Chen H., Raevskaya S.I., Sitalo E.I. // Ferroelectrics. 2018. V. 525. P. 18–27.
- [11] Бунин М.А., Рыбзянец А.Н., Федоровский А.Е., Сухомлинов Д.И., Бунина О.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 11. С. 1580–1582.
- [12] Proksch R., Kalinin S. Piezoresponse force microscopy with Asylum Research AFM's. Oxford Instruments Asylum Research, Inc., 2015. P. 1–21.
- [13] Hu D., Ma H., Tanaka Y., Zhao L., Feng Q. // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 4983–4994.
- [14] Jiang A., Scott J., Lu H., Chen Z. // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 1180–1185.
- [15] Johnston K., Huang X., Neaton J.B., Rabe K.M. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 100103.
- [16] Zhang W., Ma H., Li S., Hu D., Kong X., Uemura S., Kusunose T., Feng Q. // Nanoscale. 2018. V. 10. P. 8196–8206.
- [17] Sluka T., Tagantsev A., Damjanovic D., Gureev M., Setter N. // Nature Commun. 2012. V. 3. P. 748 (1–7).