

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-

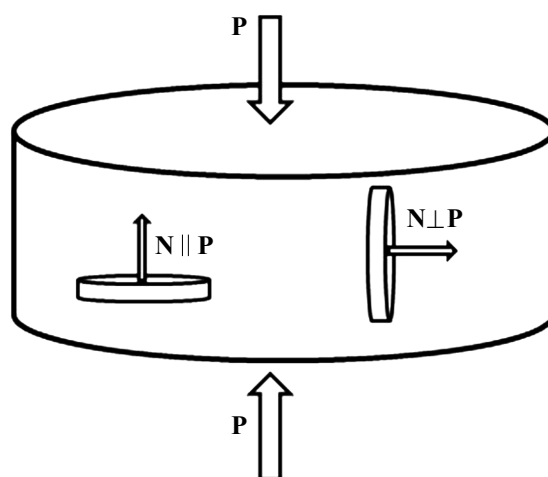


Рис. 1. Схема разрезки блока горячепрессованной керамики KSN. P — ось давления горячего прессования (ось текстуры), N — направление нормали к рабочей плоскости измерительного образца.

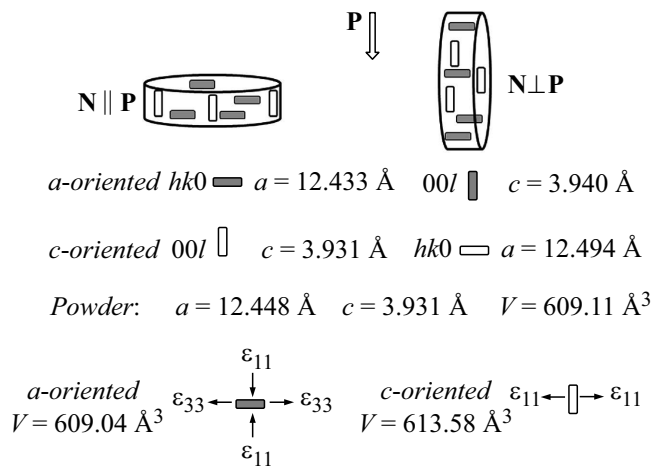


Рис. 2. Параметры решетки и деформации a - и c -ориентированных кристаллитов. P — ось давления.

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

Тип кристаллитов	a , \AA	c , \AA	ϵ_{11}	ϵ_{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 ϵ_{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 ϵ_{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-PIC, $k \approx 0.2 \text{ N/m}$, 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}

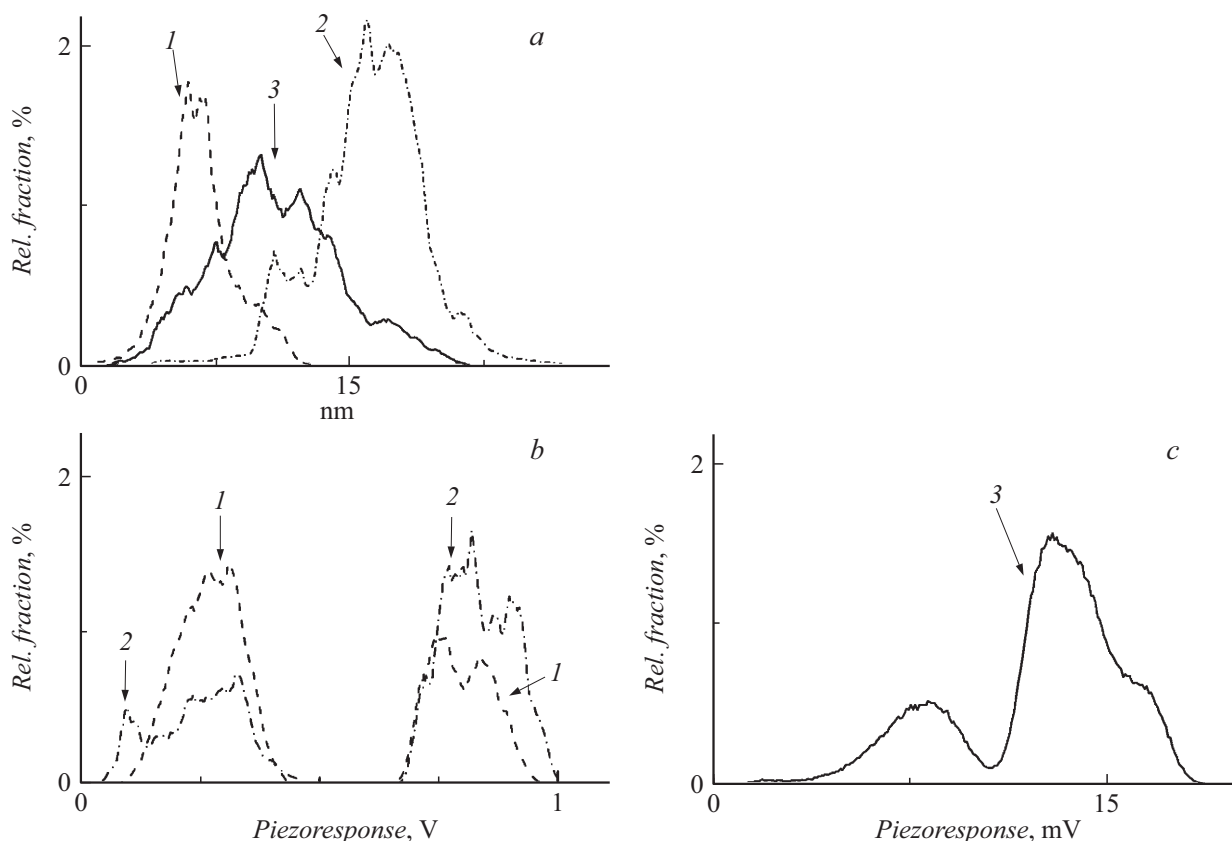


Рис. 3. Гистограммы распределения высот на СЗМ-сканах поверхности керамики $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$. *a* — топография, *b* — пьезоотклик текстурированных образцов, *c* — пьезоотклик нетекстурированного образца. 1 — KSN_N||P, 2 — KSN_N⊥P, 3 — KSN_iso. По оси ординат указана относительная доля участков поверхности, 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] Филипьев 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).