

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Ильина Татьяна Сергеевна

Состав, структура и сегнетоэлектрические свойства керамик на основе KNN

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
к. ф.-м. н., PhD
Киселев Дмитрий Александрович

Москва 2023

Содержание

1 Аналитический обзор литературы.....	11
1.1 Кристаллическая структура и фазовая диаграмма	11
1.1.1 KNbO_3	11
1.1.2 NaNbO_3	13
1.1.3 Система твердых растворов $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$	14
1.2 Доменная структура и природа сегнетоэлектричества в KNN	20
1.3 Морфотропные фазовые границы системы твердых растворов $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$	27
1.3.1 Методы формирования фазовых границ. Роль легирования.....	29
1.4 Основные принципы легирования.....	31
1.4.1 Ионный радиус	32
1.4.2 Гибридизация, электроотрицательность	35
1.4.3 Валентность	37
1.4.4 Влияние легирования на температуру Кюри.....	38
1.5 Синтез керамики на основе KNN.....	39
1.6 Выводы к главе 1	43
2 Образцы и методы исследования.....	45
2.1 Параметры синтеза керамики на основе KNN.....	45
2.1.1 Серии $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + 1\% \text{ масс. KCl}$ и $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{ZrO}_3 + 1\% \text{ мас. KCl}$	45
2.1.2 Серия $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{Ba}(\text{Li}_{2/5}\text{W}_{3/5})\text{O}_3 + 5\% \text{ LiF}$	45
2.1.3 Серия $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$	45
2.1.4 Серия $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{BaZrO}_3 + 1\% \text{ SiO}_2$	46
2.1.5 Серия $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{AgNO}_3 + 5\% \text{ LiF}$	46
2.2 Сканирующая зондовая микроскопия	47
2.3 Растровая электронная микроскопия и энерго-дисперсионная спектроскопия	47
2.4 Рентгеновская дифракция.....	48
2.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	48
2.5.1 Количественный анализ.....	48
2.5.2 Спектры высокого разрешения.....	49
3 Исследование фазового состава, структуры и сегнетоэлектрических свойств легированной керамики на основе KNN	50
3.1 Серии $(1-x)\text{KNN} - x\text{BiNT} + 1\% \text{ KCl}$ и $(1-x)\text{KNN} - x\text{BiNZr} + 1\% \text{ KCl}$	50
Заключение к разделу 3.1	52
3.2 Серия $(1-x)\text{KNN} - x\text{BaLW} + 5\% \text{ LiF}$	53
Заключение к разделу 3.2	55
3.3 Серия $(1-x)\text{KNN} - x\text{LAS}$ с $x = 0.01, 0.02, 0.06, 0.10, 0.15$	56

3.3.1 Атомно-силовая микроскопия	56
3.3.2 РЭМ и ЭДС	57
3.3.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	58
Заключение к разделу 3.3	60
3.4 Серия (1-х)KNN – хBaZr + 1 % SiO ₂	61
3.4.1 Атомно-силовая микроскопия	61
3.4.2 Рентгенофазовый анализ	65
3.4.3 РЭМ и ЭДС	67
3.4.4 Сравнение результатов РЭМ и СМП.....	68
3.4.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	70
Заключение к разделу 3.4	71
3.5 Серия (1 – х)KNN – хAgN + 5 % LiF	73
3.5.1 Атомно-силовая микроскопия	73
3.5.2 Рентгенофазовый анализ	75
3.5.3 РЭМ и ЭДС	76
3.5.4 Сравнение результатов РЭМ и СМП.....	77
3.5.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	79
Заключение к разделу 3.5	81
Заключение к 3 главе.....	82
4 Анализ экспериментальных результатов на основе модели влияния химической модификации на пьезоэлектрические свойства KNN керамик	83
4.1 Ионный радиус	83
4.2 Электроотрицательность, степень ковалентности связи.	86
4.3 Валентность	87
4.4 Гетерогенность	87
Заключение к разделу 4	87
5 Модель химического сдвига фотоэлектронного спектра К 2р.	89
Выводы	94
Список использованных источников	95

Введение

Актуальность темы исследования

Пьезокерамика нашла широкое применение в различных областях техники, включая микроактюаторы, ультразвуковую диагностику, манометры и т.д. Наиболее широко используемыми материалами для этих применений являются керамики на основе $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), обладающие превосходными электромеханическими свойствами, технологией производства и относительно низкой стоимостью. Однако наличие токсичного свинца является существенным недостатком материалов PZT. Директивы RoHS и WEEE стимулировали разработку и поиск аналогов токсичных материалов, содержащих свинец, со свойствами, сравнимыми с PZT. Перспективными кандидатами для замены материалов на основе PZT являются керамики $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ (KNN) со структурой перовскита.

Основными преимуществами KNN по сравнению с другими бессвинцовыми сегнетоэлектриками являются хорошая температурная стабильность пьезоэлектрических свойств и совместимость с недорогими электродами из благородных металлов. Помимо научного сообщества, эти материалы также привлекли внимание промышленности. Существуют ультразвуковые преобразователи на основе KNN, ультразвуковые двигатели, многослойные приводы, пьезоэлектрические трансформаторы [1,2]. Составы, близкие к $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, обладают наилучшими диэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами [3–12]. Однако значения пьезокоэффициентов долгое время оставались несопоставимыми с материалами на основе PZT. Различные методы улучшения функциональных свойств KNN керамик описаны в работах [13–17].

Значительный успех в улучшении пьезоэлектрических свойств керамики был достигнут благодаря многочисленным работам, в которых использовалась так называемая стратегия сосуществования фаз (Phase Engineering Strategy (PES)) [15,18–23]. PES подразумевает одновременный сдвиг температур фазового перехода (из орторомбической фазы в тетрагональную T_{O-T} и из ромбоэдрической фазы в орторомбическую T_{R-O}) в сторону комнатной температуры. Показано, что сдвиг фазовых границ достигается легированием керамики KNN различными добавками. Типичные составы добавок и связанные с ними пьезоэлектрические свойства приведены в обзоре [24].

Рекордные значения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} были получены для материалов, рентгенограммы которых выявляли только сегнетоэлектрические фазы (орторомбическую, ромбоэдрическую и тетрагональную) [15,18–23]. Однако, как

отмечалось ранее [25], получение керамики KNN без вторичных фаз весьма затруднительная задача.

Подчеркивалось [24,26], что композиции с аналогичным сосуществованием фаз могут проявлять различные пьезоэлектрические свойства. Механизмы улучшения пьезоэлектрических свойств, за исключением фазового сосуществования, изучены недостаточно.

Дефицит щелочных металлов является частой проблемой, связанной с синтезом KNN, и приводит к появлению вторичных фаз, обедненных по катионам в позициях А структуры ABO_3 , что сказывается на ухудшении пьезоэлектрических свойств. О присутствии фаз полиниобатов щелочных металлов $K_6Nb_{10.8}O_{30}$, $K_3Li_2Nb_5O_{15}$, $K_2BiNb_5O_{15}$, а также о вторичной фазе, обедненной по натрию, сообщалось в работах [27 – 30].

Метод рентгеновской дифракции (РД) в большинстве опубликованных работ является основным инструментом для изучения фазового состава керамики. Однако РД может не обнаружить вторичные фазы в небольших количествах [25]. Чувствительность к вторичным фазам может быть повышена с помощью дополнительных исследований, основанных на других аналитических методах. Концентрации элементов и их химическое состояние в синтезированных образцах керамик являются важной информацией с практической точки зрения и для понимания механизмов, посредством которых различные добавки влияют на фазовый состав керамики.

Установление взаимосвязи сегнетоэлектрических свойств с химическим составом и структурой KNN керамики является одной из современных научных задач, работающих в области бессвинцовой керамики, а проблемы, связанные с технологией синтеза данных материалов, весьма актуальны как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

В данной работе проведено комплексное исследование керамик твердых растворов на основе KNN методами РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), РЭМ (растровая электронная микроскопия), ЭДС (энерго-дисперсионная спектроскопия), СМП (силовая микроскопия пьезоотклика), РД (рентгеновская дифракция).

Цель и задачи работы

Целью настоящей работы являлось установление закономерностей связей состав-структура-сегнетоэлектрические свойства керамик на основе KNN при использовании комплекса аналитических методов: СМП, РД, РЭМ, ЭДС и РФЭС.

Основные задачи работы:

- Исследование сегнетоэлектрических свойств керамик на основе KNN с легирующими добавками различных составов методом СМП.
- Определение процентного содержания сегнетоэлектрической фазы керамик различных составов. Выделение эффективных составов для дальнейшего исследования.
- Исследование фазового состава и структуры керамик методом РД.
- Исследование элементного состава керамик методом ЭДС с целью определения соответствия (или несоответствия) катионных отношений номинальной формуле ABO_3 и определение концентраций легирующих элементов.
- Определение концентраций и химического состояния элементов на сколах керамик методом РФЭС.
- Сопоставление данных элементного состава и пьезоэлектрического отклика в локальных областях с различным фазовым контрастом.
- Выявление закономерностей влияния химических добавок, фазового и химического состава на сегнетоэлектрических свойства.

Научная новизна работы

1. Впервые проведено исследование элементного состава KNN керамик с использованием двух аналитических методов (ЭДС, РФЭС) и установлены зависимости содержания сегнетофазы от отношения $(K+Na)/Nb$.
2. Впервые использован прием совмещения СМП изображения и изображения фазового контраста (РЭМ, ЭДС) одного и того же локального участка с целью обнаружения прямой корреляции состава и сегнетоэлектрических свойств.
3. Проведен детальный анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров К 2р и обнаружены два неэквивалентных состояния ионов калия.
4. Впервые установлено, что концентрация ионов калия во вторичной фазе является чувствительным индикатором сегнетоэлектрических свойств керамики на основе KNN.
5. Предложена модель химического сдвига фотоэлектронной линии К 2р на основе анализа кристаллических структур $KNbO_3$ и $K_6Nb_{10.8}O_{30}$, выявляющая неэквивалентные ионы калия.

Научная и практическая значимость работы

1. Применение совокупности методов локального количественного анализа, таких как РЭМ и ЭДС, совместно с СМП дает информацию о распределении элементов в многокомпонентной керамике с возможностью проведения корреляций элементный состав-сегнетоэлектрические свойства.
2. Сопоставлены результаты, полученные различными аналитическими методами: СМП, РД, РЭМ, ЭДС и РФЭС, позволяющие установить закономерности связей состав-структура-свойства.
3. Выявлены легирующие добавки AgNO_3 и BaZrO_3 , увеличивающие долю сегнетоэлектрической фазы керамик.
4. Показано, что наиболее однородные по составу и свойствам керамики на основе KNN получены в результате легирования AgNO_3 .
5. Методом РФЭС обнаружен чувствительный индикатор сегнетоэлектрических свойств – концентрация калия во вторичной фазе.

Методология и методы исследования

Керамические образцы, исследуемые в работе, были получены в Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Москва) Политовой Е.Д. и Калевой Г.М. Для локальных измерений пьезоэлектрических свойств использовали метод атомно-силовой микроскопии в режиме СМП (микроскопы MFP-3D, Asylum Research, США и Ntegra Prima, NT – MDT Spectrum Instruments, Россия). Исследования элементного состава проводили на растровом электронном микроскопе JSM-5910LV (фирма JEOL) с аналитической системой X-MAX 80 (EDX: SDD detector – 80 мм²) (фирма Oxford Instruments). Исследования методом рентгеновской дифракции с использованием $(\text{Cu}/\text{Co}) \text{ K}\alpha$ монохроматизированного излучения выполнены на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07. Обработка спектров проводилась методом Ритвельда с использованием программы [31]. Относительная ошибка в определении периодов решетки составляли $\Delta a/a = \Delta c/c = 0.001$, объемных долей ~ 5 – 10 %. Исследования методом РФЭС проводили на спектрометре PHI5500 VersaProbeII XPS.

Положения, выносимые на защиту

1. Легирование AgNO_3 и BaZrO_3 приводит к увеличению процентного содержания сегнетоэлектрической фазы керамик на основе KNN.
2. Дефицит катионов щелочных металлов способствует образованию несегнетоэлектрической фазы.
3. Легирование BaZrO_3 обеспечивает условие сосуществования двух сегнетоэлектрических фаз – тетрагональной и ромбоэдрической.
4. Концентрация ионов калия, рассчитанная по фотоэлектронному спектру К 2р в области $E_{\text{св}} = 292 - 293$ эВ, является чувствительным индикатором вторичной фазы в керамике KNN.
5. Комплекс аналитических методов РД, РЭМ, ЭДС, СМП, РФЭС является достаточным для определения прямых закономерностей связи состав-структура-сегнетоэлектрические свойства керамик на основе KNN.

Степень достоверности и апробация результатов

Все образцы были изготовлены по отработанным методикам в Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Москва) Политовой Е.Д. и Калевой Г.М. Достоверность и повторяемость результатов измерений методами СМП, РД, РЭМ, ЭДС и РФЭС подтверждалась контролем стандартных образцов и использованием отработанных методик измерений. Представленные результаты были опубликованы в журналах из перечня ВАК и входящих в базы данных Web of Science/Scopus, и представлены на международных и всероссийских конференциях.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных и всероссийских конференциях:

1. XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов». «Пьезоэлектрические и диэлектрические свойства lead-free керамики». Москва, Россия. 11 – 22 апреля 2022 г.
2. XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. «Пьезоэлектрические свойства бессвинцовой керамики на основе KNN – BLW». г. Екатеринбург, Россия. 25 – 28 августа 2021 г.
3. XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков. «Получение и сегнетоэлектрические свойства керамических твердых растворов и композитов на основе

ниобата калия-натрия и титаната-натрия висмута». Екатеринбург, Россия. 25 – 28 августа 2021 г.

4. Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2021». «Локальные пьезоэлектрические свойства легированной бессвинцовой керамики на основе KNN». Москва, Россия. 12 – 23 апреля 2021 г.

5. Девятая Международная конференция «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов». «Локальные сегнетоэлектрические свойства бессвинцовой керамики на основе твердых растворов системы $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$ ». Москва, Россия. 22 – 26 ноября 2021 г.

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованные ВАК и входящие в базы данных Web of Science и Scopus:

1) Ilina T.S., Skryleva, E.A. Ermakov A. Yu, Sviridova T.A., Milovich F.O., Senatulin B.R., Kislyuk A.M., Politova E.D., Kaleva G.M., Kiselev D.A., Parkhomenko Yu.N. Structural and compositional indicators of ferroelectric properties of KNN ceramics // *Ceramics International*. – 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.301>.

2) Politova E. D., Kaleva G. M., Mosunov A. V., Sadovskaya N. V., Kiselev D. A., Kislyuk A. M., Ilina T.S., Stefanovich S. Y. Dielectric and local piezoelectric properties of lead-free KNN-based perovskite ceramics // *Ferroelectrics*. – 2020. – V. 569. – №. 1. – P. 201-208. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1822677>.

3) Politova E. D., Kaleva G. M., Mosunov A. V., Sadovskaya N. V., Kiselev D. A., Kislyuk A. M., Ilina T. S., Stefanovich S. Yu., Fortalnova E. A. Structure, ferroelectric and local piezoelectric properties of KNN-based perovskite ceramics // *Ferroelectrics*. – 2020. – V. 560. – №. 1. – P. 38-47. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1722881>.

4) Politova E. D., Kaleva G. M., Mosunov A. V., Sadovskaya N. V., Il'ina T. S., Kiselev D. A., Shvartsman V. V. Synthesis and Properties of Modified Potassium-Sodium Niobate Ceramics // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2021. – V. 66. – №. 8. – P. 1257-1263. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080234>.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка использованных источников из 231 наименования. Работа содержит 108 страниц, включая 58 иллюстраций и 19 таблиц.

Благодарности

Автор работы выражает благодарность научному руководителю Киселеву Д.А., а также Политовой Е.Д. и Калевой Г.М. за синтез образцов керамик, Павленко А.В. за предоставленные образцы монокристалла KNbO_3 и керамики NaNbO_3 , Кислюку А.М. за помощь в подготовке образцов. За помощь в проведении исследований автор благодарит: Миловича Ф.О. и Ермакова А.Ю. (РЭМ), Свиридову Т.А. (РД). Отдельно автор благодарит Скрылеву Е.А. за полезные замечания и помощь в проведении исследований методом РФЭС.

Диссертационная работа выполнялась в рамках следующих проектов, в соответствии с тематическими планами лаборатории Физики оксидных сегнетоэлектриков кафедры Материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ МИСИС:

– Государственное задание Министерства науки и высшего образования РФ, проект № 0718-2020-0031 (тема 3339024), 2020-2023.

– Проект РФФИ № 20-32-90117, (тема 8728001), 2020-2022.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Кристаллическая структура и фазовая диаграмма

Система на основе $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ (KNN) имеет структуру перовскита типа ABO_3 (рисунок 1) и представляет собой твердый раствор сегнетоэлектрика KNbO_3 и антисегнетоэлектрика NaNbO_3 .

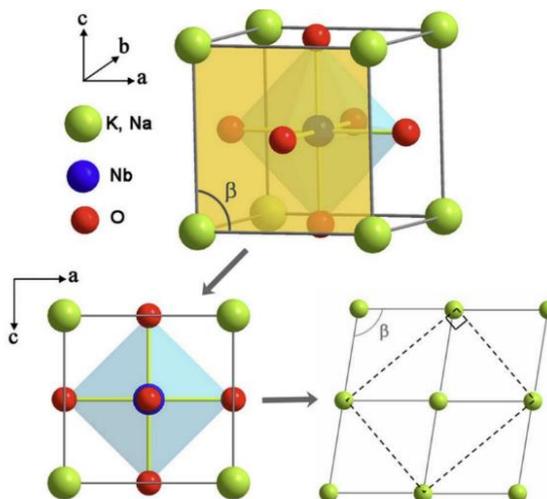


Рисунок 1 – Изображение структуры перовскита ниобата калия-натрия. К, Na занимают А-позиции, Nb занимает В-позиции [32]

1.1.1 KNbO_3

Впервые о получении метаниобата калия KNbO_3 сообщил Joly в 1877 году [33], но данный материал долгое время не привлекал внимания исследователей, пока в нем не были обнаружены сегнетоэлектрические свойства. Впервые исследования KNbO_3 были проведены в 1951 году Matthias и Remeika [34], которые выявили сегнетоэлектрическую точку Кюри при $435\text{ }^\circ\text{C}$ и дальнейший фазовый переход при $225\text{ }^\circ\text{C}$.

Исследования методом рентгеновской дифракции, проведенные Wood в 1951 году [35], выявили кубическую структуру перовскита выше температуры Кюри при $435\text{ }^\circ\text{C}$, которая при охлаждении сначала превращается в тетрагональную, а затем в орторомбическую при двух вышеупомянутых температурах фазового перехода. Эти переходы подобны фазовым переходам в BaTiO_3 при $120\text{ }^\circ\text{C}$ и $0\text{ }^\circ\text{C}$. Следующий фазовый переход в BaTiO_3 происходит при $-80\text{ }^\circ\text{C}$, при котором структура меняется с орторомбической на ромбоэдрическую.

В 1954 году было показано, что KNbO_3 демонстрирует три перехода, подобных переходам BaTiO_3 . На рисунке 2 показана зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для KNbO_3 .

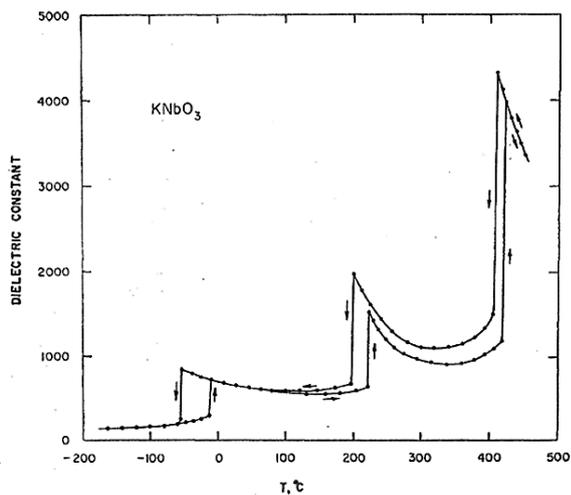


Рисунок 2 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости KNbO_3 [36]

Было показано резкое изменение диэлектрической проницаемости при 220°C и 420°C при нагревании, а также при температуре -10°C . При охлаждении три фазовых перехода возникают при 410°C , 200°C и -55°C [36]. В 1955 году Reisman и Holtzberg [37] определили оптимальные условия выращивания кристаллов KNbO_3 и опубликовали первую фазовую диаграмму для $\text{K}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (рисунок 3).

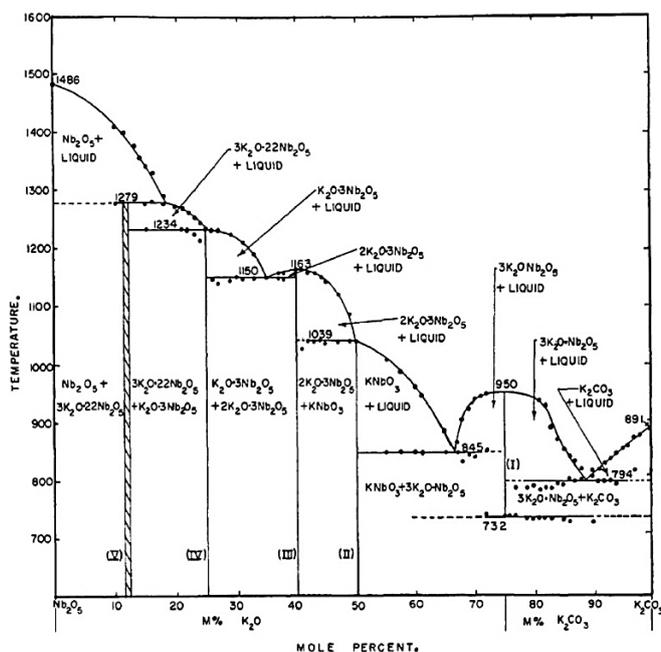


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма системы $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$ [37,38]

Reisman и соавторы установили, что KNbO_3 плавится при $1039\text{ }^\circ\text{C}$. Кристаллы KNbO_3 , полученные при использовании 55 мол. % K_2CO_3 , показали самую низкую электропроводность [37,38].

1.1.2 NaNbO_3

Фазовые переходы NaNbO_3 более сложны, так как существует целых семь полиморфов в диапазоне температур от $25\text{ }^\circ\text{C}$ до $640\text{ }^\circ\text{C}$ [39,40] (рисунок 4).

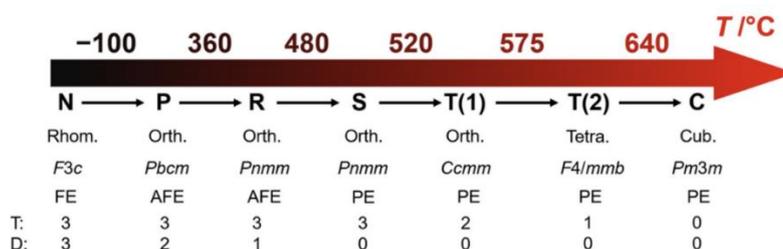


Рисунок 4 – Последовательность фазовых переходов NaNbO_3 [39,40]

Высокотемпературная фаза выше $640\text{ }^\circ\text{C}$ представляет собой кубическую структуру перовскита $Pm3m$. При понижении температуры кубическая структура переходит в тетрагональную $F4/mmb$, ромбическую $Ccmm$, орторомбическую $Pnmm$, орторомбическую $Pbcm$ и ромбоэдрическую $F3c$ фазу. Эти фазы различаются двумя факторами, а именно атомными смещениями Nb^{5+} и наклоном кислородных октаэдров. В результате данной последовательности фазовых переходов исчезает наклон кислородных октаэдров и смещение ниобия относительно их центра до достижения кубической симметрии. Ромбоэдрическая фаза N является сегнетоэлектрической, а орторомбические фазы P и R антисегнетоэлектрическими. Все высокотемпературные фазы выше R являются параэлектрическими и не обладают спонтанной поляризацией [39,40].

Предполагалось, что при комнатной температуре NaNbO_3 является антисегнетоэлектриком, о чем велись оживленные споры в 50 – 60-ые годы 20-го столетия. Vousden в 1951 году [41] установил, что NaNbO_3 обладает неполярной пространственной группой при $25\text{ }^\circ\text{C}$, тогда как Matthias сообщил, что она является сегнетоэлектрической.

В 1958 году было экспериментально установлено, что NaNbO_3 – это антисегнетоэлектрик при температуре $25\text{ }^\circ\text{C}$. В 1958 – 1961 Wells и Megaw установили пространственную группу симметрии $Pbma$ для NaNbO_3 при комнатной температуре [42,43]. Wood и соавторы [44] в 1962 году показали, что антисегнетоэлектрический ниобат натрия ($a = 5.57\text{ \AA}$, $b = 15.54\text{ \AA}$, $c = 5.51\text{ \AA}$) можно превратить в сегнетоэлектрический

($a = 5.57 \text{ \AA}$, $b = 7.77 \text{ \AA}$, $c = 5.51 \text{ \AA}$), приложив электрическое поле достаточной величины перпендикулярно оси b .

1.1.3 Система твердых растворов $K_xNa_{1-x}NbO_3$

Система на основе KNN представляет собой твердый раствор $KNbO_3$ и $NaNbO_3$, фазовая диаграмма которых была получена в 1954 г. Shirane и соавторами [45]. Фазовая диаграмма системы твердых растворов $NaNbO_3 - KNbO_3$ представлена на рисунке 5.

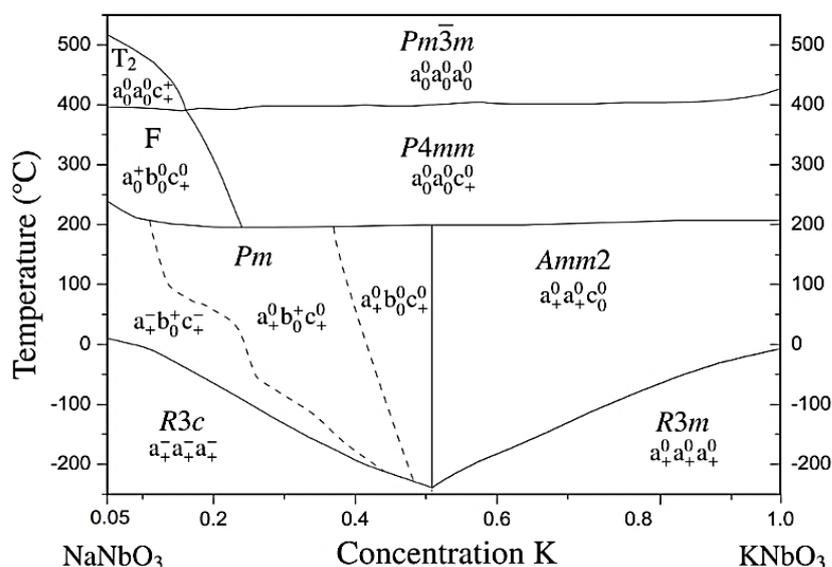


Рисунок 5 – Фазовая диаграмма твердого раствора $NaNbO_3 - KNbO_3$ [46]

Кристаллическая структура твердых растворов $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ была широко изучена в широком диапазоне концентраций Na и Kа. Фазовая диаграмма $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ была также представлена Jaffe и соавторами в 1971 году [47], а также Ahtee и Glazer в 1976 году [48], которая включала множество фаз с различной степенью наклона кислородных октаэдров и смещениями катионов. В общем, считалось, что при нагревании $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ переходит из ромбоэдрической (R) в орторомбическую (O), далее в тетрагональную (T) и, наконец, в кубическую (C) фазу. Тем не менее, до сих пор ведутся дискуссии о кристаллической структуре различных фаз в $(K_xNa_{1-x})NbO_3$. Недавние работы показали, что кристаллическая структура $(K_xNa_{1-x})NbO_3$ при комнатной температуре может быть описана как моноклинная с пространственной группой Pm вместо традиционно рассматриваемой орторомбической $Amm2$ [49 – 53]. Gupta и др. указали, что преобразование из $Amm2$ в Pm предполагает потерю зеркальной плоскости симметрии и оси симметрии второго порядка, что происходит в первую очередь из-за разницы ионных радиусов K^+ (1.64 \AA) и

Na^+ (1.39 Å) [54,55]. Поскольку А-позиции частично заняты Na^+ и K^+ , расстояние связи А – О неоднородно в $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ [56,57]. Следовательно, структура в $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ более неупорядочена по сравнению с KNbO_3 и NaNbO_3 , с выраженными кристаллографическими искажениями [52,54].

В работе [58] элементарная ячейка KNN при комнатной температуре описывается либо как моноклинная, либо как орторомбическая, часто также называется псевдокубической структурой из-за очень близких параметров решетки (~ 4 Å) и углами, близкими к 90° . Моноклинная ячейка представляет собой частный случай, когда две оси равны между собой ($a = c$), ось b перпендикулярна a и c , при этом угол β немногим больше 90° [32]. Tellier и др. указали на небольшую разницу между длинами a и c ($\sim 0,002$ Å), охарактеризовав структуру моноклинной симметрией [59].

Изменение кристаллической структуры KNN в зависимости от концентрации К и Na охарактеризовано Shi-Yu Liu и соавторами [60]. На основании расчетов из первых принципов показано, что полная энергия орторомбической структуры несколько ниже, чем моноклинной при низком содержании Na ($x_{\text{Na}} \leq 0,3$), что указывает на то, что орторомбическая структура более стабильна в условиях, обедненных по Na (т.е. богатых К). Однако, когда содержание Na увеличивается (до $x_{\text{Na}} = 0,8$), полная энергия моноклинной структуры становится ниже, чем у орторомбической, что позволяет предположить, что моноклинная структура более стабильна в диапазоне $0,3 < x_{\text{Na}} < 0,8$. Наибольшая разница в полной энергии возникает при $x_{\text{Na}} = 0,5$. Наконец, когда $x_{\text{Na}} \geq 0,8$ [состояние, богатое Na (т.е. бедное К)], полная энергия орторомбической структуры снова немного ниже, чем у моноклинной, что указывает на то, что орторомбическая структура снова более стабильна. Таким образом, расчеты из первых принципов показывают, что моноклинная структура KNN энергетически более выгодна в среднем диапазоне x_{Na} , в то время как орторомбическая фаза KNN более стабильна за пределами диапазона $0,3 < x_{\text{Na}} < 0,8$. В результате, когда содержание Na постепенно увеличивается, KNN может претерпевать фазовый переход между моноклинной и орторомбической фазами (О – М – О), как наблюдалось в экспериментах [46,59,60].

На рисунке 6 показаны разности полных энергий орторомбической, моноклинной и тетрагональной структур в зависимости от содержания Na. Установлено, что существует небольшой диапазон x_{Na} ($0,3 \leq x_{\text{Na}} \leq 0,5$), в котором общие различия в энергии М и Т фаз достаточно малы, что могло бы сделать возможным структурный переход из моноклинной в тетрагональную (М – Т) фазу, особенно при повышенных температурах. Этот результат согласуется с экспериментальным наблюдением о том, что фазовый переход М – Т происходит приблизительно при 200 °С [59 – 61].

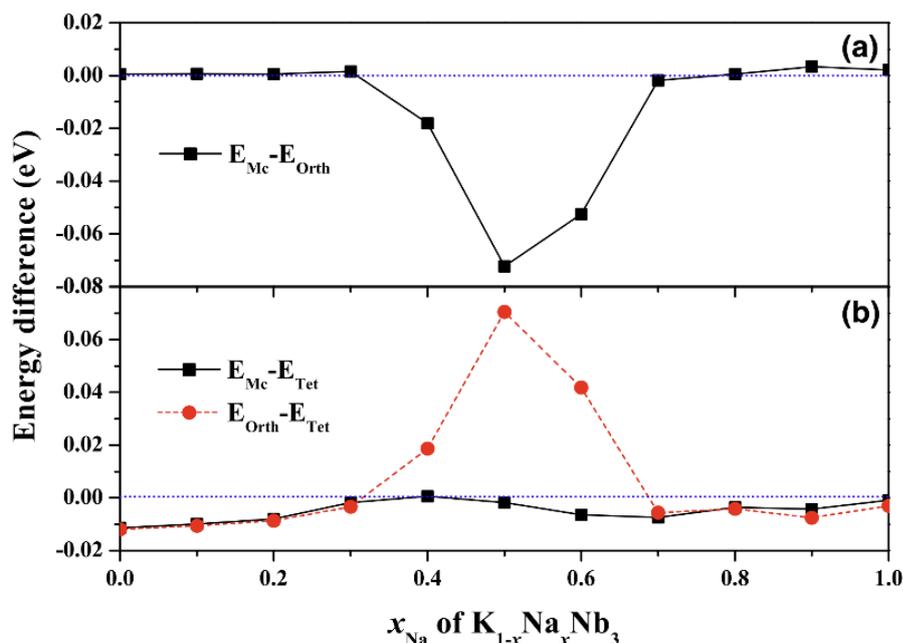


Рисунок 6 – Различия в полной энергии в зависимости от содержания Na для всего диапазона $0 \leq x_{Na} \leq 1$ орторомбической (Orth), моноклинной (Mc) и тетрагональной (Tet) структур [60]

На рисунке 7 показано изменение параметров решетки в зависимости от содержания Na для орторомбической (Orth), моноклинной (Mc) и тетрагональной (Tet) фаз $K_{1-x}Na_xNbO_3$ [60].

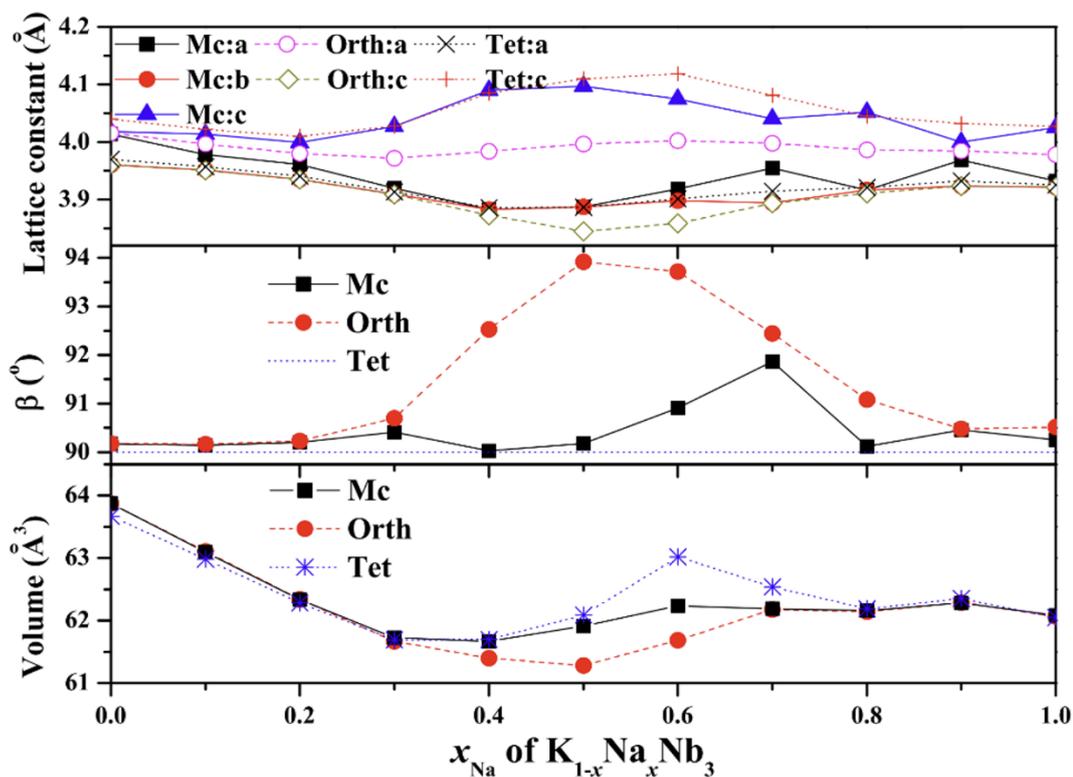


Рисунок 7 – Постоянные решетки (а), угол β (б) и объем элементарной ячейки (в) $K_{1-x}Na_xNbO_3$ для орторомбической, моноклинной и тетрагональной структур в зависимости от содержания Na во всем диапазоне $0 \leq x_{Na} \leq 1$ [60]

При низком и высоком содержании Na ($x_{\text{Na}} < 0,3$ и $x_{\text{Na}} > 0,8$) постоянные решетки моноклинной и орторомбической структур почти одинаковы (рисунок 7а). Параметры решетки моноклинной и орторомбической KNN очень близки при высокой и низкой концентрации K или Na, в то время как значения параметров решетки моноклинной находятся между соответствующими значениями орторомбической и тетрагональной структур в среднем диапазоне x [60].

Для понимания связи электронных свойств и кристаллической структуры Shi-Yu Liu и соавторы [60] рассчитали электронную плотность состояний. На рисунке 8 показаны кривые TDOS (TDOS – total density of states) моноклинной, орторомбической и тетрагональной структур $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ с $x_{\text{Na}} = 0, 0.3, 0.5, 0.7$ и 1 . Эти кривые демонстрируют, что все три структуры являются диэлектриками. Кривые TDOS моноклинной и орторомбической структур очень похожи при малом содержании Na ($0 \leq x_{\text{Na}} \leq 0.3$, рисунок 8), но на них отчетливо видны при повышении содержания Na. Это аналогично изменению параметров решетки фазового перехода состава O – M – O с увеличением содержания Na. Напротив, кривые TDOS моноклинной и тетрагональной структур не демонстрируют существенных различий, что позволяет предположить, что электронные свойства не сильно меняются во время перехода из моноклинной фазы в тетрагональную (M – T) [59–61].

Расчеты показывают, что KNN может претерпевать M – O фазовый переход с увеличением содержания Na, что согласуется с экспериментальными наблюдениями. Кроме того, KNN имеет широкий промежуточный диапазон существования моноклинной фазы. В этом широком среднем диапазоне структурные параметры моноклинной структуры находятся между параметрами орторомбической и тетрагональной структур. Обнаружено, что вектор поляризации в моноклинной фазе меняет свое направление легче, чем вектор поляризации O и T фаз, что приводит к усилению пьезоэлектрического отклика [60].

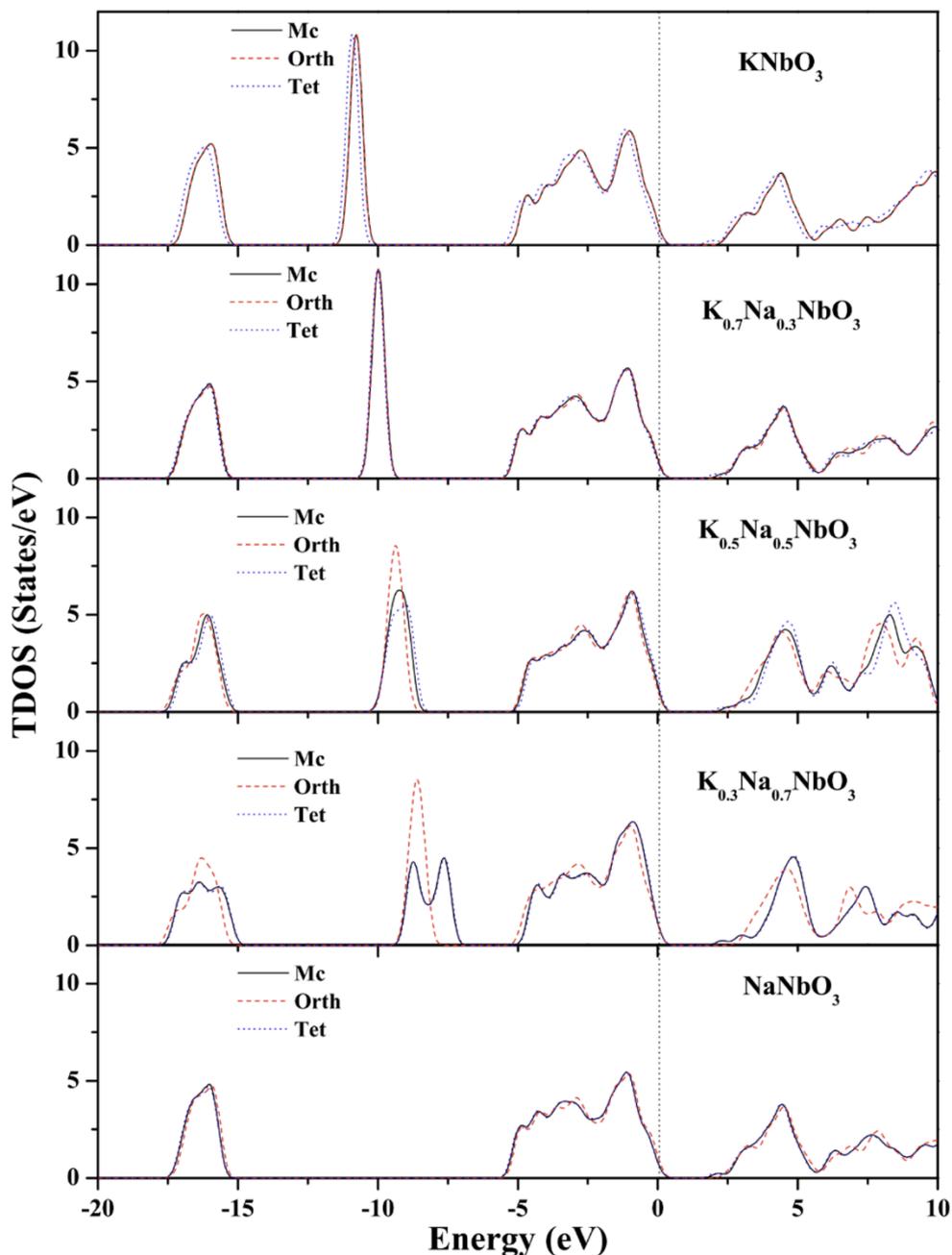


Рисунок 8 – Суммарная плотность электронных состояний $K_{1-x}Na_xNbO_3$ моноклинной, орторомбической и тетрагональной структур в зависимости от содержания Na

Для понимания связей «структура-свойства» таких смешанных оксидных композиций анализа только брэгговской дифракции может быть недостаточно. В связи с этим для исследования как дальнедействующей, так и локальной структур используется такой метод Pair Distribution Function (PDF). PDF представляет собой преобразование Фурье спектров рассеяния рентгеновских лучей/нейтронов (содержащих информацию как о брэгговском, так и о диффузном рассеянии). PDF особенно чувствителен к атомным

корреляциям локального масштаба, которые не различимы при анализе только дифракционных пиков Брэгга [62].

Недавние исследования KNN методом PDF также показали значительные различия между локальной и дальнедействующей структур, вызванных различием ионных радиусов K^+ и Na^+ , что приводит к изменению наклона кислородных октаэдров [52,57].

Kong и соавторами [62] было проведено более детальное исследование структурной эволюции в $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ для различных масштабов кристаллической структуры в температурном диапазоне от 100 до 773 К. Дальнедействующая структура была проанализирована с помощью метода Ритвельда, в то время как локальная структура была проанализирована с использованием PDF-анализа. Показано, что дальнедействующая структура претерпевает три различных фазовых перехода при нагревании от 100 до 773 К (из моноклинной в тетрагональную, из тетрагональной в кубическую), а локальная структура в масштабе длины $\approx 10 \text{ \AA}$ остается моноклинной при любых температурах. Локальная моноклинная структура сохраняет полярный характер из-за искажения кислородных октаэдров и смещения Nb относительно их центра. Kong и соавторы предложили модель структурной эволюции, в которой фазовые переходы дальнедействующей кристаллической структуры в $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ являются следствием увеличения локального атомного беспорядка.

Для описания дальнедействующей структуры авторами использована кубическая структура $Rm\bar{3}m$ для описания состава при 773 и 673 К, при 573 К тетрагональная структура $R4mm$, при 473 К состав описан суммой моноклинной и тетрагональной структур – Rm и $R4mm$ соответственно. Таким образом, авторами обнаружено, что моноклинная и тетрагональная фазы сосуществуют при 473 К, что может объяснить улучшенные пьезоэлектрические свойства при температуре фазового перехода $T_{T-M} \approx 473 \text{ К}$ [63].

Анализ полученных результатов методом PDF показал, что локальные структурные искажения усредняются за пределами $r \approx 10 - 15 \text{ \AA}$. То есть параметры структуры (a , b , c , β), рассчитанные методом PDF, достигают значений, полученных методом уточнений Ритвельда, только на масштабе длин $r \approx 10 - 15 \text{ \AA}$. Данные согласуются с исследованием Petkov и др. [52], которое показало, что сходимость между локальной и средней структурами происходит за пределами 2 нм.

Сравнение зависящих от температуры параметров локальной и дальнедействующей кристаллической структуры представлены на рисунке 9. При $T_{T-M} \approx 473 \text{ К}$ параметр b для локальной структуры достигает максимального значения, а угол β значительно меняется вблизи фазового перехода из моноклинной фазы в тетрагональную.

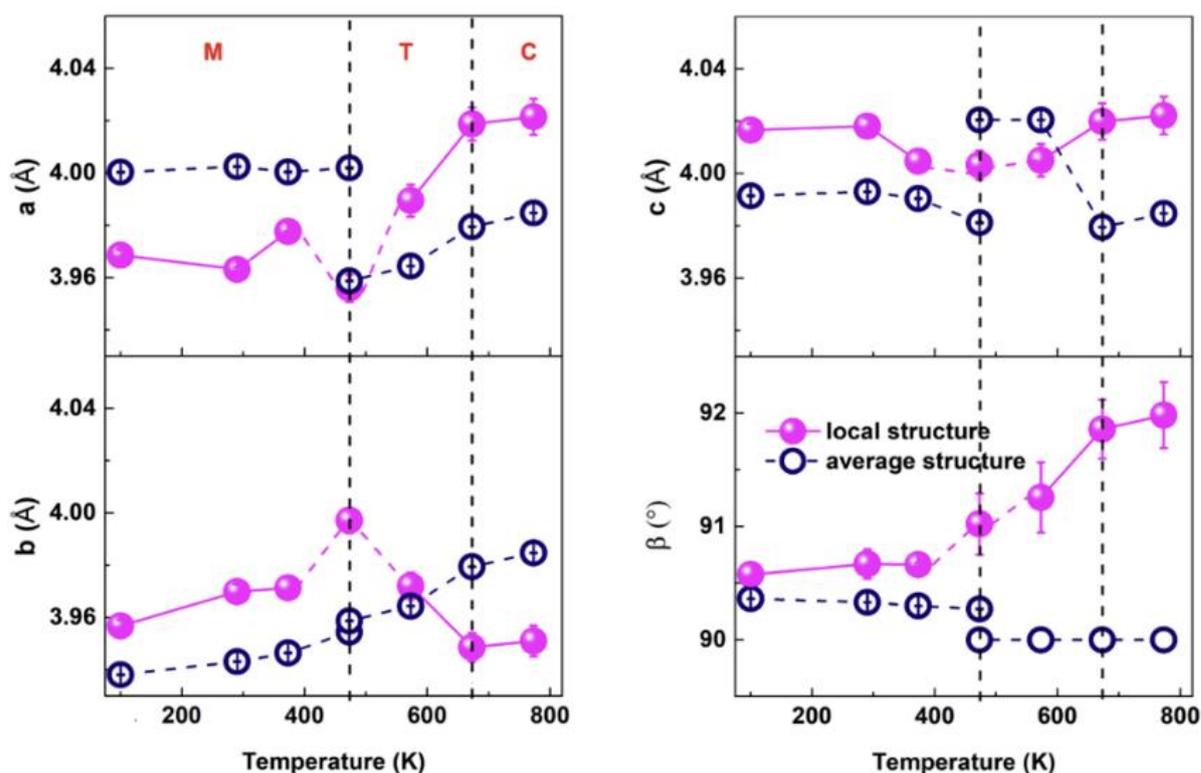


Рисунок 9 – Параметры элементарной ячейки для $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ при температурах от 100 до 773 К: параметр решетки a , b , c , угол β . Закрашенные точки представляют параметры для локальной кристаллической структуры при $r \approx 1,7-10 \text{ \AA}$, незакрашенные точки для дальнедействующей структуры. Вертикальные пунктирные линии представляют температуру фазового перехода в дальнедействующей структуре [62]

1.2 Природа сегнетоэлектричества в KNN. Доменная структура.

Рассмотрим природу фазовых переходов в KNN. Согласно модели фазового перехода типа смещения, происходит изменение направления атомных смещений В-позиций в точке фазового перехода, например, $\langle 110 \rangle$ в ромбической фазе на $\langle 001 \rangle$ в тетрагональной. Напротив, согласно фазовому переходу типа «порядок-беспорядок», катион В-позиции всегда локально смещен вдоль $\langle 111 \rangle$, в то время как усредненные изменения структуры обусловлены изменением порядка локальных смещений В-позиций. Kong и соавторы [62] подробно проанализировали смещения Nb в зависимости от температуры.

Структурная модель, описывающая смещения ниобия в моноклинной, тетрагональной и кубической фазах представлена на рисунке 10.

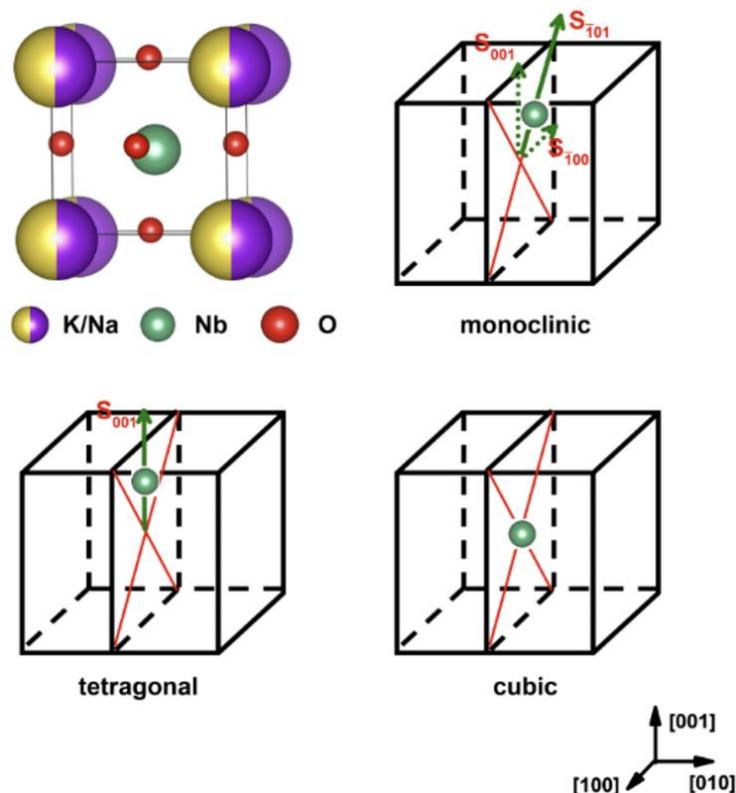


Рисунок 10 – Структурная модель $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$, смещение Nb в моноклинной фазе с координатами $(x, 0.5, z)$, смещение Nb в тетрагональной фазе с координатами $(0.5, 0.5, z)$, смещение Nb в кубической фазе с координатами $(0.5, 0.5, 0.5)$. Смещения Nb на схеме преувеличены для наглядности [62]

Изменение смещений Nb при 100 и 773 К, полученные методами Ритвельда и PDF, показаны на рисунке 11. Смещения ниобия S_{001} немного больше, чем $S_{\bar{1}00}$, что согласуется с направлением смещения Nb, о котором упоминали Petkov и др. [21]. В дальнедействующей структуре смещения Nb из центра кислородного октаэдра уменьшаются с повышением температуры, за исключением резкого изменения при $T_T - M \approx 473$ К из-за сосуществования двух фаз. Напротив, смещения Nb в локальной структуре уменьшаются с повышением температуры без резких скачков.

Искажение октаэдра, вызванное смещением Nb из центра, может быть рассчитано на основе длин связей Nb – O, определенных в результате структурного анализа, используя следующее выражение:

$$D = \frac{1}{n} \left[\sum_i^n \left(\frac{d_i - d}{d} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где n - координационное число ($n = 6$);

d_i и d - индивидуальные и средние значения межатомных расстояний в многограннике с КЧ 6 [64].

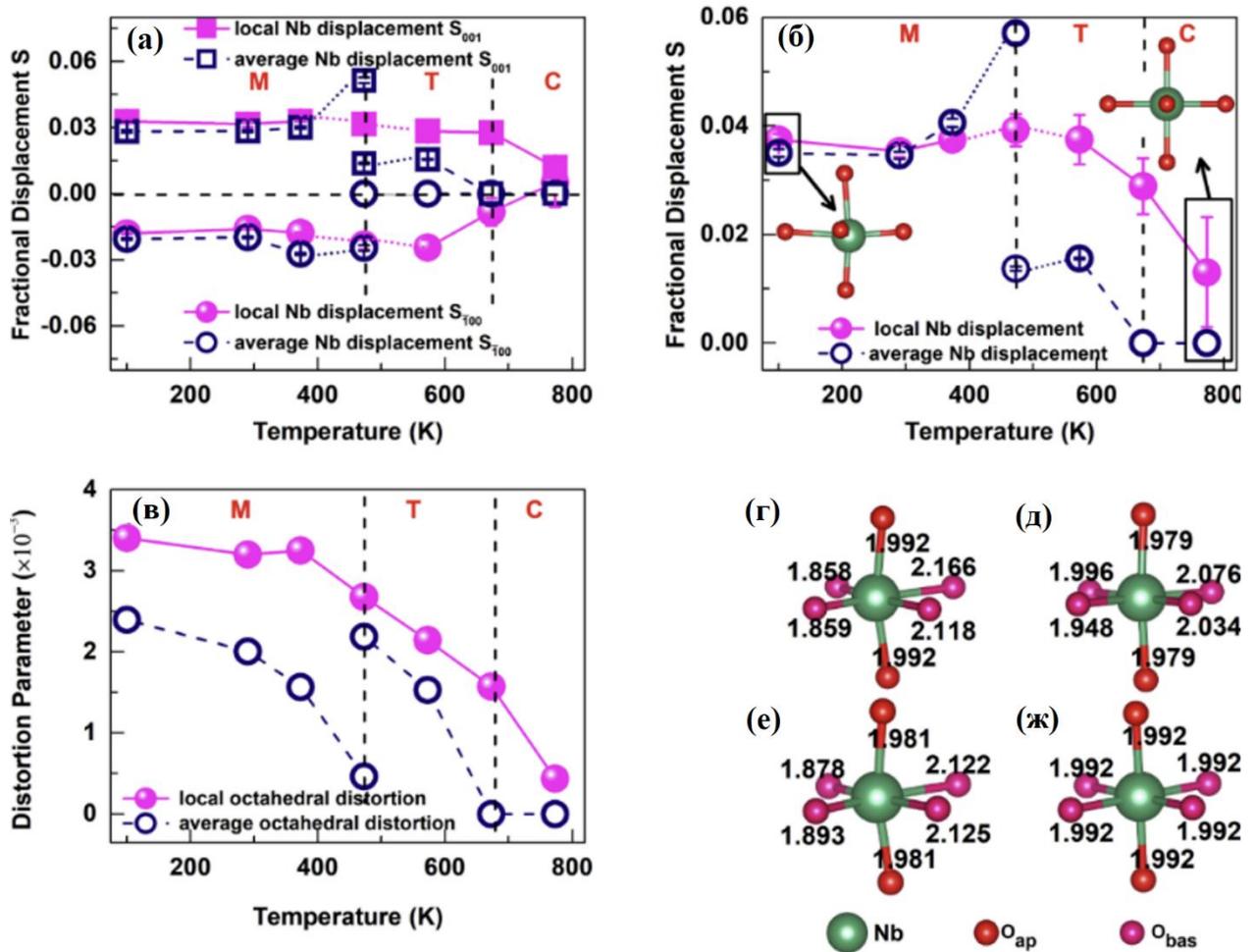


Рисунок 11 – Смещение Nb и искажения кислородных октаэдров в зависимости от температуры: (а) смещение Nb вдоль $[\bar{1}00]$ и [001]; (б) смещение Nb вдоль $[\bar{1}10]$ или [001], (в) степень искажения кислородного октаэдра для локальной и дальнедействующей структуры; (г) октаэдр NbO₆ локальной структуры при 100 К и (д) 773 К; (е) NbO₆ в дальнедействующей структуре при 100 К и (ж) 773 К соответственно. Длины связей Nb – O указаны в Å [62]

Рассчитанные параметры искажения октаэдров в зависимости от температуры показаны на рисунке 11с. Характер изменения искажений дальнедействующей структуры очевиден при $T_T - M \approx 473$ К, в то время как локальные октаэдрические искажения постепенно изменяются в зависимости от температуры. Спонтанная поляризация (\bar{P}_S), возникающая в результате искажения кислородного октаэдра, определяется следующим выражением:

$$\bar{P}_S = \frac{1}{V} \sum_i q_i \Delta \vec{r}_i, \quad (2)$$

где V – обозначает объем элементарной ячейки;

q_i – заряд i -го атома;

$\Delta \vec{r}_i$ – смещение i -го атома [65].

На рисунках 12а,б показан график зависимости рассчитанной спонтанная поляризация (P_s) от температуры для дальнедействующей и локальной структур. Значения P_s согласуются со значениями, полученными в работе [66]. На рисунке 12а P_s уменьшается скачкообразно, в то время как на рисунке 12б P_s уменьшается с повышением температуры.

Для KNbO_3 и NaNbO_3 сообщалось о фазовом переходе типа порядок-беспорядок [67–69]. Для KNbO_3 последовательность фазовых переходов из ромбоэдрической структуры в орторомбическую, далее в тетрагональную, затем в кубическую происходит из-за постепенного разупорядочения смещений Nb [68,69]. Для NaNbO_3 всегда присутствует смещение Nb, в то время как фазовые переходы обусловлены изменением наклона кислородных октаэдров [67]. Основываясь на сравнении зависящей от температуры локальной и дальнедействующей структур ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, P_s для локальной моноклинной структуры ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ направлена вдоль $[\bar{1}01]$, что можно сравнить с орторомбической фазой KNbO_3 . Последовательность фазовых переходов в ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ может быть описана как разупорядочение локальных ячеек с моноклинной симметрией путем совместного смещения атомов K, Na и Nb относительно кислородной подрешетки, как в исследованиях, описанных в работах [68,70]. Схема фазового перехода типа порядок-беспорядок в ($\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ показана на рисунках 12в,г,д.

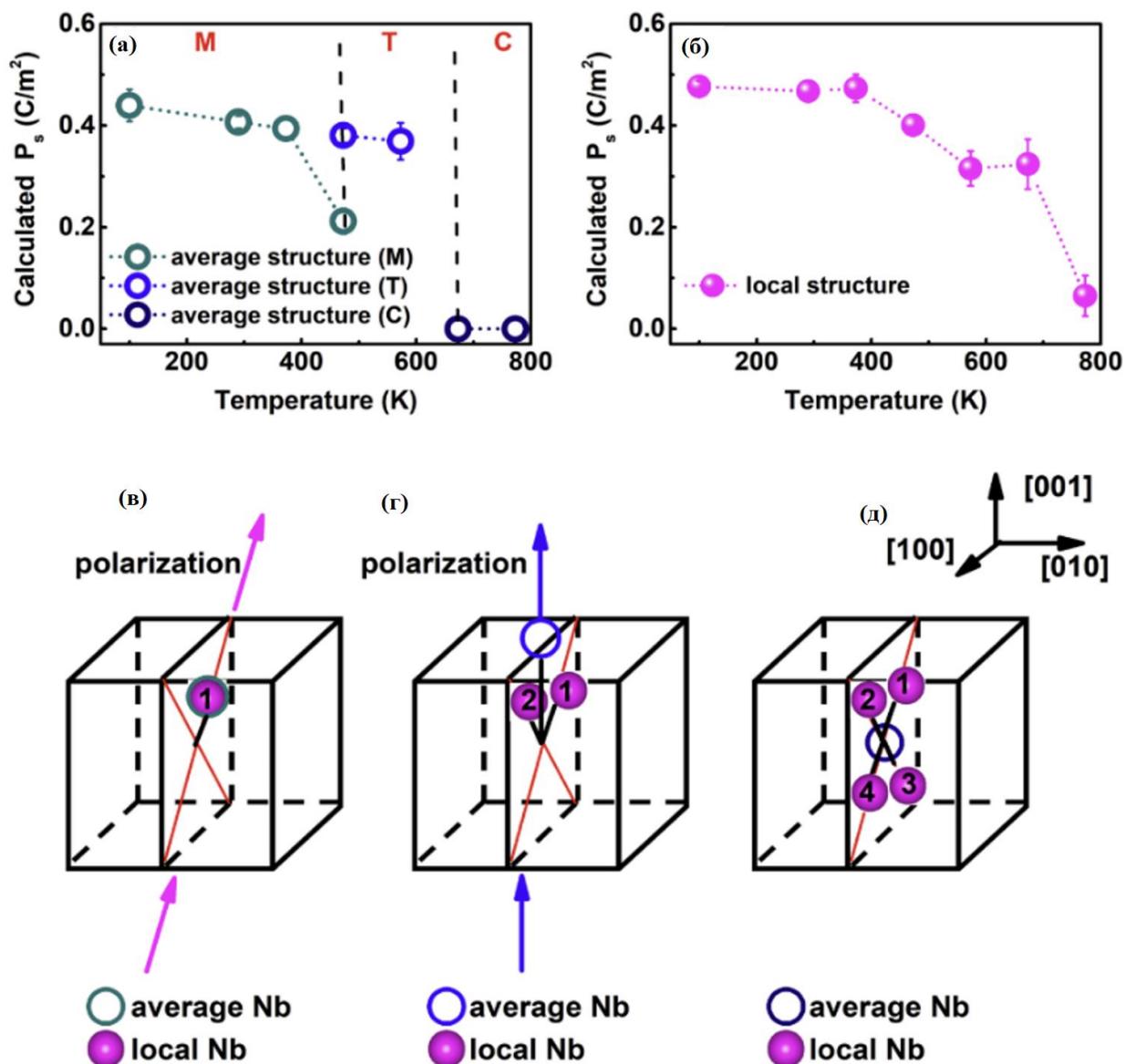


Рисунок 12 – Рассчитанное значение P_s для $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ в зависимости от температуры, обусловленное положением атомов в (а) дальнедействующей структуре и (б) локальной структуре. Локальный механизм перехода типа порядок-беспорядок схематически показан на рисунках (в) – (д) [62]

Происхождение общей сегнетоэлектрической поляризации в $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ может быть охарактеризовано относительными смещениями K, Na и Nb по отношению к кислородной подрешетке. Jiang и соавторы [67] сообщали о смещении Na от центра в $NaNbO_3$ при $r = 2.4, 2.8$ и 3.1 \AA . Для $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ смещения K, Na трудно охарактеризовать при высоких температурах. Однако при 100 K амплитуда тепловых колебаний меньше, что предоставляет возможность для более точного определения смещения [62].

Из PDF-анализа следует, что смещение K, Na из центра додекаэдра AO_{12} в $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ при 100 K составляет 0.15 \AA , что на 0.25 \AA меньше, чем смещение Na, равное 0.4 \AA в $NaNbO_3$ [67]. Можно отметить, что ионный радиус K^+ на 0.25 \AA больше, чем у Na^+ ,

[55], что ограничивает величину смещения ионов А-позиций в $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ по сравнению с таковым в $NaNbO_3$. Согласно Jiang и соавторам [67], энергетический барьер движения атомов между нецентросимметричными положениями для Na^+ в $NaNbO_3$ составляет примерно 0.4 \AA [67]. Среднее смещение К, Na в $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 \sim 0,15 \text{ \AA}$, что облегчает подвижность ионов А-позиции в $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ и, следовательно, приводит к более легкому сегнетоэлектрическому переключению. Другими словами, происхождение улучшенных сегнетоэлектрических свойств в $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ по сравнению с $NaNbO_3$ можно объяснить подвижностью щелочных ионов А-позиций, что, в свою очередь, вызвано частичной заменой Na^+ на K^+ . Следовательно, повышенная сегнетоэлектрическая поляризация в $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ обусловлена переориентируемыми смещениями как А-, так и В-позиций атомов.

Доменная структура является важной составляющей функциональности сегнетоэлектрических материалов. Она оказывает влияние на их нелинейно-оптические свойства, диэлектрическую проницаемость и явления переключения поляризации. Структура доменов также важна как дополнительная степень свободы настройки свойств материала [71].

На рисунке 13 показана доменная структура после химического травления неполяризованной керамики KNN, синтезированной методом горячего прессования. Конфигурации доменов характеризуются множеством «водяных знаков», рисунками в виде «елочек» и «зигзагов», обозначенных буквами “W”, “H” и “Z” соответственно (рисунок 13б). Например, на рисунке 13а показаны доменные структуры, состоящие из “H”+“W”, в то время как на рисунке 13в показаны “H”+“Z”+“W”, а на рисунке 13г преимущественно наблюдается “H”+“H”+“Z” [72].

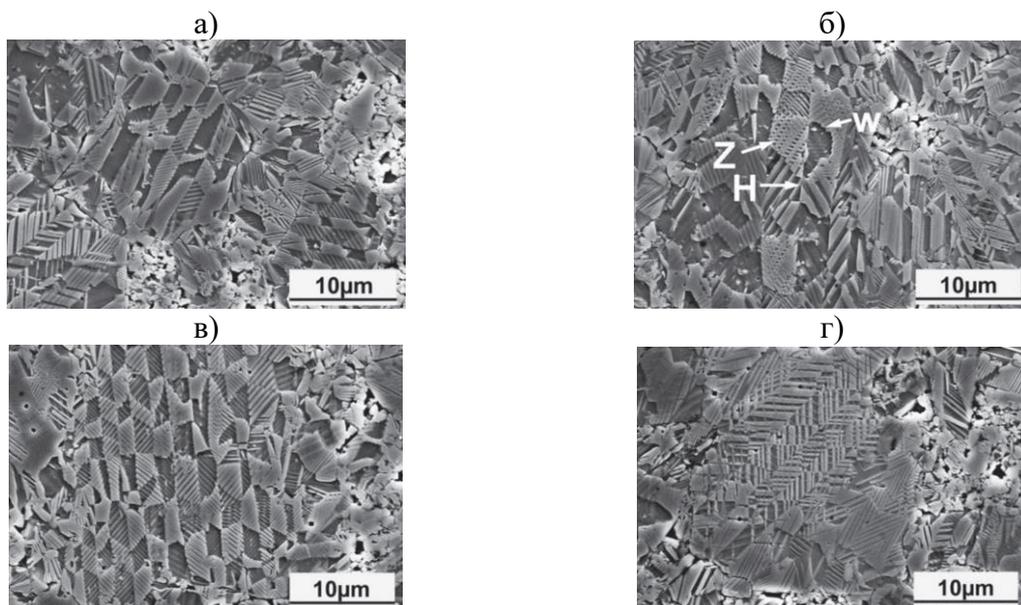


Рисунок 13 –РЭМ-изображения доменных структур, наблюдаемые для неполяризованной керамики KNN [72]

Известно, что в керамике KNN при комнатной температуре допустимо существование 60°, 90°, 120°- и 180°-доменных стенок, возможно 12 направлений поляризации [72,73]. Спонтанная поляризация P_s фазы принимает направление $\langle 110 \rangle$ и допускает 12 ориентаций, как показано заглавными буквами А – F на рисунке 14.

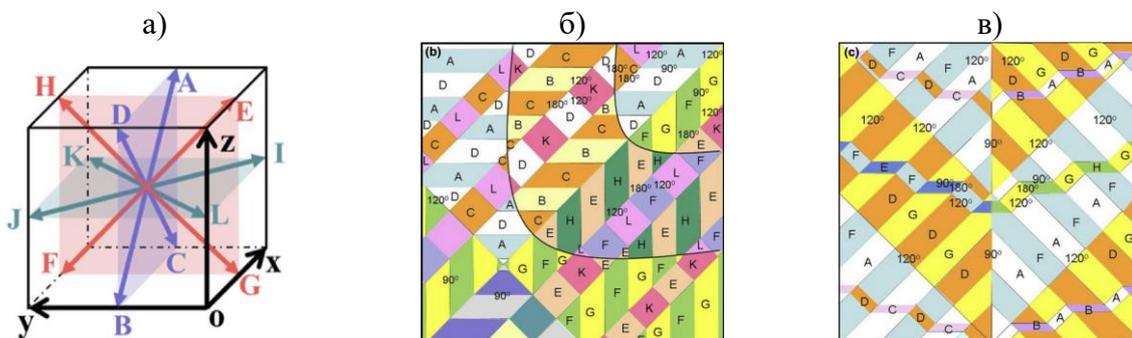


Рисунок 14 – Схематическое изображение доменной структуры для неполяризованной керамики KNN; (а) 12 ориентаций поляризации орторомбической фазы в псевдокубических осях; (б) доменная структура для конфигураций «H-Z-W» и (в) «H-H-Z» [72]

Изображения доменной структуры для поляризованной керамики KNN приведены на рисунке 15. Рисунки 15а и 15б являются оптическими изображениями, а 15в и 15г – изображениями РЭМ.

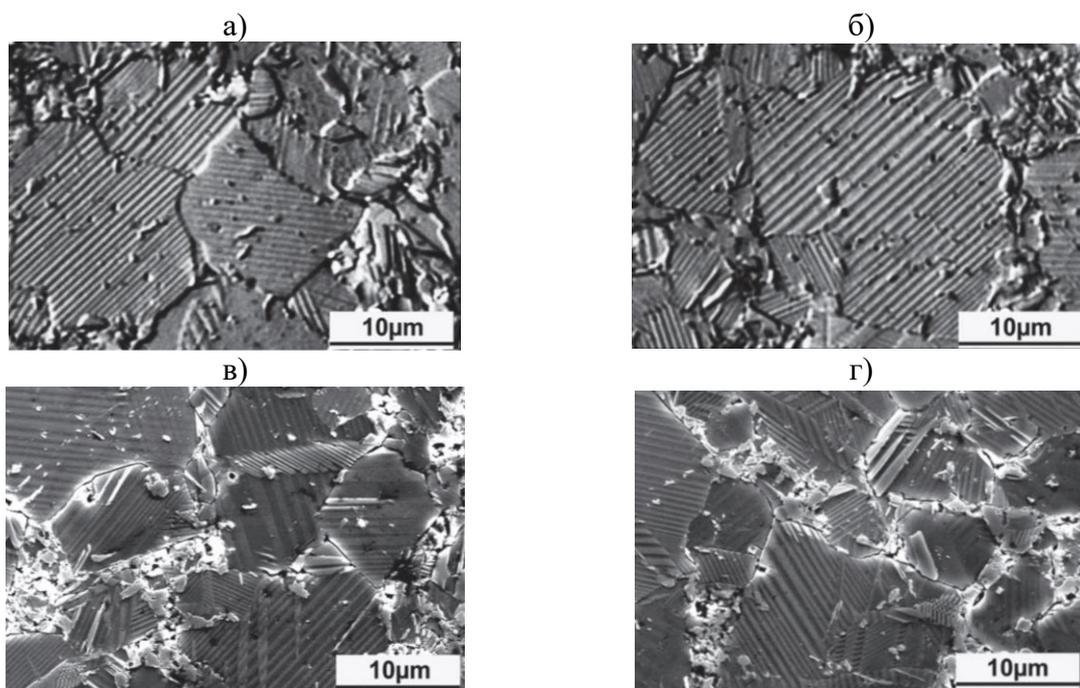


Рисунок 15 – Доменная структура поляризованной керамики.KNN (а) и (б) доменные структуры, наблюдаемые с помощью оптического микроскопа; (в) и (г) доменные структуры, наблюдаемые с помощью РЭМ [72]

Очевидно, что доменная структура после поляризации становится намного проще, что связано с переориентацией [72,73].

1.3 Морфотропные фазовые границы системы твердых растворов $K_xNa_{1-x}NbO_3$

Отличительной особенностью системы твердых растворов $K_xNa_{1-x}NbO_3$ является наличие морфотропной фазовой границы (МФГ) – области сосуществования двух или нескольких фаз, например, орторомбической и тетрагональной, в окрестности составов $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, $K_{0.35}Na_{0.65}NbO_3$ и $K_{0.17}Na_{0.83}NbO_3$ [48]. От фазового состава, класса симметрии сосуществующих фаз зависит также и конфигурация доменной структуры [20].

В области МФГ отмечаются улучшенные сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства, особенно для составов $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ или $K_{0.52}Na_{0.48}NbO_3$ [74–77]. Существует и другой взгляд на сосуществование двух фаз в области МФГ. Авторами [78] предложена модель, согласно которой наличие МФГ между орторомбической и тетрагональной фазами способствует снижению пьезоэлектрических свойств бессвинцовой керамики из-за ограничения динамики доменов. Таким образом, полиморфная граница раздела фаз подразумевает уменьшение поляризации, а не преимущество для улучшения пьезоэлектрических свойств. Улучшенные свойства составов в области МФГ авторы связывают с двумя факторами в соответствии с данной моделью. Первый заключается в том, что переход $T_O - T$ смещается к комнатной температуре, и, таким образом, керамики

имеют высокий коэффициент тетрагональности. Второй заключается в текстурировании, что является отличным способом снятия напряжений за счет выравнивания ориентации поляризации, также лучшему распределению напряжений может способствовать увеличение размера зерна [78].

Тем не менее, моделирование МФГ в районе комнатной температуры стало наиболее эффективным методом улучшения пьезоэлектрических свойств. При сосуществовании нескольких сегнетоэлектрических фаз диполи будут иметь больше возможных ориентаций и шансов переориентироваться в направлении приложенного электрического поля. Кроме того, энергетический барьер между двумя фазами минимизируется в точке фазового перехода, локальный фазовый переход, индуцированный электрическим полем, более вероятен и может еще больше усилить выравнивание диполей при макроскопической переполаризации [24].

Доказано, что смещение температур фазового перехода в диапазон комнатных температур является эффективным способом значительного повышения пьезоэлектрических характеристик материалов KNN. Существует три типа фазовых границ в керамиках на основе KNN вблизи комнатной температуры: орторомбическая-тетрагональная (O – T), ромбоэдрическая-орторомбическая (R – O) и ромбоэдрическая-тетрагональная (R – T).

На рисунке 16 показана зависимость пьезоэлектрического коэффициента d_{33} от температуры фазового перехода керамик на основе KNN с тремя типами фазовых границ. Составы с фазовым переходом при комнатной температуре имеют значительно более высокие пьезоэлектрические коэффициенты. Композиции, характеризующиеся фазовым переходом R – T, имеют статистически более высокие пьезоэлектрические коэффициенты, чем композиции, обладающие двумя другими типами фазовых границ [79–81]. Для составов с МФГ типа R – T характерно наименьшее коэрцитивное поле [24,82].

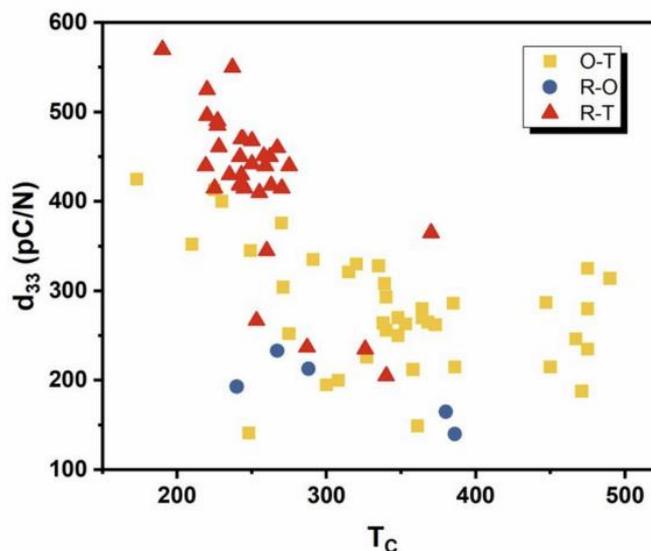


Рисунок 16 – Зависимость пьезоэлектрического коэффициента d_{33} от температуры фазового перехода керамик на основе KNN с тремя типами фазовых границ [24]

1.3.1 Методы формирования фазовых границ. Роль легирования.

Формирование МФГ в районе комнатных температур достигается за счет снижения температур фазовых переходов из орторомбической фазы в тетрагональную (О – Т) и из ромбоэдрической в орторомбическую (R – О) до комнатной температуры. Регулирование значений температур фазовых переходов может быть достигнуто с помощью химического модифицирования составов. На рисунке 17 показана эволюция фазовых переходов материалов на основе KNN с различными добавками, оказывающими одновременное воздействие на все температуры фазового перехода.

Замещения изовалентными металлами применяют для осуществления замещений как А, так и В-катионов в структуре перовскита типа ABO_3 . Для замещения А-позиций часто используются ионы Li^+ , для В позиций такие ионы как Ta^{5+} , Sb^{5+} . Основная цель этих добавок заключается в образовании границ раздела фаз в районе комнатной температуры путем сдвига температур фазового перехода (T_{R-O} , T_{O-T} и T_C). К примеру, легирование Li^+ способствует уменьшению T_{O-T} , а также увеличению как T_{R-O} , так и T_C . Легирование ионами Sb^{5+} или Ta^{5+} уменьшает T_{O-T} и T_C , а также увеличивает T_{R-O} . Li , Ta и Sb имеют ту же валентность, что и элементы А и В позиций в KNN, что позволяет избежать образования структурных дефектов [63].

Легирование KNN гетеровалентными элементами Zr, Ti, Bi, Ba и Ca, приводит к снижению T_{O-T} [83]. Использование Zr и Hf способствует повышению T_{R-O} [84–86], в то время как легирование ионами Sb^{5+} более 10 % приводит к релаксорному поведению [63,87-89].

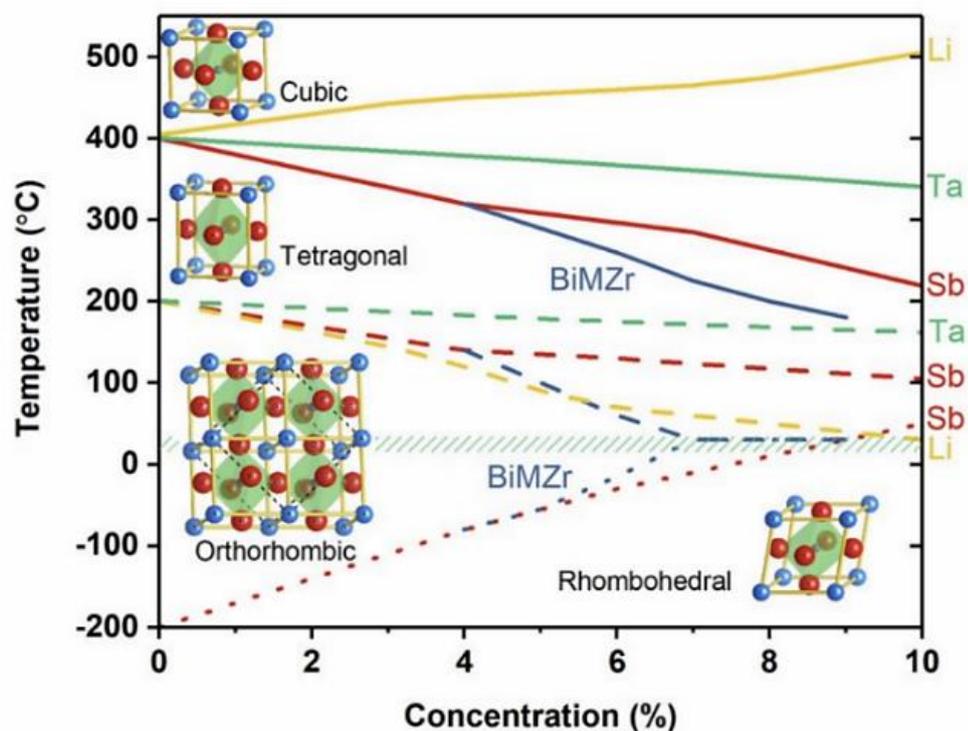


Рисунок 17 – Эволюция фазовых переходов керамик на основе KNN с различными добавками, М в BiMZr это Na, K и/или Li [24]

Формирование фазовых границ может быть достигнуто путем введения как одного, так и нескольких элементов в KNN. Легирование несколькими элементами способствует одновременному смещению $T_R - O$, $T_O - T$ и T_C [63]. Влияние различных замещений на температуры фазового перехода керамики KNN представлено на рисунке 18.

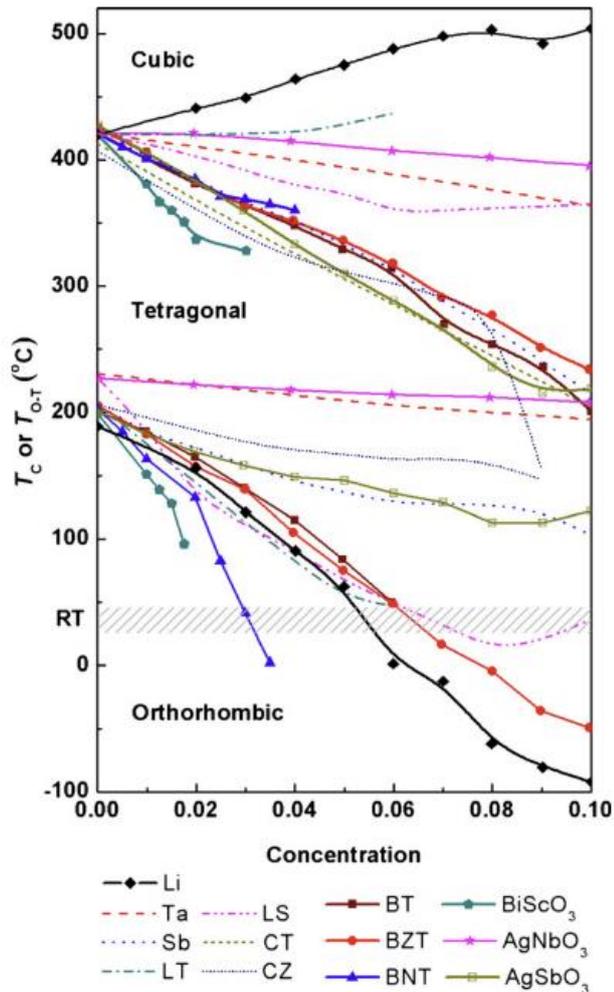


Рисунок 18 – Влияние легирования на температуры фазового перехода керамики KNN [83]

Кроме того, KNN легируют добавками типа ABO_3 , такими как $BaTiO_3$ или $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$. Однако в большинстве исследований не проводится предварительный синтез ABO_3 , а используются оксиды или карбонаты, в составе которых имеются ионы А и В, которые могут образовывать и другие соединения.

1.4 Основные принципы легирования

Возможными методами улучшения свойств керамик являются: химическое модифицирование посредством легирования, оптимизация условий синтеза, текстурирование. Первый метод является особо эффективным как в борьбе со структурными несовершенствами (по причине летучести щелочных ионов из-за высоких температур спекания), так и для повышения пьезоэлектрических коэффициентов, изменения температур фазового перехода, а также других диэлектрических и структурных показателей. Легирование изменяет параметры ячейки, способствует уплотнению, снижает

температуры фазовых переходов и приводит к значительному повышению диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических свойств керамики [2].

Спонтанная поляризация является ключевым фактором для таких свойств, как диэлектрическая проницаемость, пьезоэлектричество и коэффициент электрострикции в сегнетоэлектриках [65] (формула 2).

Для перовскитных сегнетоэлектриков, особенно не содержащих свинец, электрический дипольный момент напрямую связан со смещением атомов В-позиций.

При выборе легирующих ионов руководствуются такими параметрами, как ионный радиус, электроотрицательность и валентность.

1.4.1 Ионный радиус

Сегнетоэлектрические свойства материалов на основе KNN обусловлены нецентросимметричной структурой перовскита. Отношение размеров между А- и В-катионами влияет на стабильность структуры, которая определяется толеранс-фактором [90–92] (t):

$$t = \frac{R_{A-O}}{\sqrt{2}R_{B-O}}, \quad (3)$$

где R_{A-O} и R_{B-O} ранее определяли [93] как сумму ионных радиусов А-, В- катионов и O^{2-} , но позже данные величины стали учитывать как длину связи между А, В и O^{2-} [90].

R_{A-O} и R_{B-O} в частном случае представляет собой сумму ионных радиусов O^{2-} и А- или В-позиций при отсутствии гибридизации. Однако при наличии гибридизации связи А – О или В – О эта величина становится меньше суммы ионных радиусов и ее необходимо учитывать как длину ковалентной связи.

Фактически толеранс-фактор отражает свойство плотноупакованности кристаллической структуры. Для структуры перовскита типа ABO_3 существуют два плотноупакованных направления: первое — вдоль А – О – А, другое вдоль О – В – О.

Когда толеранс-фактор > 1 , направления $\langle 110 \rangle$ являются плотноупакованными, а А-катионы касаются ионов O^{2-} . Таким образом, между В-катионами и кислородными октаэдрами существует больше пространства, позволяющего В-катионам осуществлять смещения, как это происходит в $BaTiO_3$ и $KNbO_3$. Когда толеранс-фактор < 1 , направления $\langle 100 \rangle$ являются плотноупакованными, а В-катионы касаются ионов O^{2-} .

Толеранс-фактор также тесно связан с фазовой структурой. Согласно правилам Полинга, координационное число (КЧ) связано с соотношением радиусов анионов и катионов, как показано в таблице 1:

Таблица 1. Связь между КЧ и соотношением радиусов анионов и катионов.

r^+/r^-	0.155-0.255	0.255-0.414	0.414-0.732	0.732-1	> 1
КЧ	3	4	6	8	12

Для типичной структуры перовскита координационное число А-катионов равно 12. Согласно таблице 1, такая структура может быть стабильна только тогда, когда соотношение радиусов между анионами и катионами близко к 1. Ионный радиус O^{2-} составляет 140 пм. Ba^{2+} (137 пм) или K^+ (139 пм) имеют близкое значение ионных радиусов O^{2-} , образуя такие сегнетоэлектрики, как $BaTiO_3$ и $KNbO_3$.

Когда радиус В-катионов слишком мал, исходная структура перовскита нестабильна из-за отталкивания между атомами кислорода, что способствует наличию плотноупакованного направления вдоль В–О–В. Это приводит к возникновению наклона кислородных октаэдров с целью оптимизации координационного окружения А-катионов. Benedek и соавторы [90] обсудили взаимосвязь между типами наклона кислородных октаэдров и координационным числом в структуре перовскита с небольшими значениями толеранс-факторов и пришли к выводу, что большинство материалов структуры перовскита могут образовывать только О-фазу (многие из них относятся к группе $Pnma$ или $Pnm21$ с наклоном кислородных октаэдров (в отличие от $Amm2$ для $KNbO_3$) и R-фазы с низким координационным числом А-позиций из-за малого значения толеранс-фактора. По этой причине сегнетоэлектриков со структурой перовскита мало.

Согласно формуле 3, большее значение толеранс-фактора может быть достигнуто за счет выбора В-катионов с меньшими ионными радиусами. Это можно объяснить тем, что В-катионы с меньшими радиусами имеют больше пространства, позволяющего ионам перемещаться, то есть меньший ион В-позиции будет подвергаться более слабой силе отталкивания от ионов кислорода [65].

Когда значение t находится в пределах 0.9-1.0, катионы А- и В- имеют идеальные размеры и структура перовскита стабильна, это состояние характерно для кубической фазы; значение $t > 1$ означает, что катионы А слишком велики или катионы В слишком малы, что характерно для тетрагональной или гексагональной структуры; $0.71 < t < 0.9$ означает, что катионы А слишком малы, либо катионы В слишком велики, и присутствует наклон кислородных октаэдров, характерный для орторомбической или ромбоэдрической структуры [94,95].

На рисунке 19 представлены радиусы наиболее распространенных ионов, используемых в материалах на основе KNN.

Оценив ионные радиусы, можно предсказать, в каком именно замещении в структуре перовскита примет участие ион. Цвета фона изображают предпочтительную позицию замещения (А и (или) В) [55,95]. Чем меньше разница в радиусах между легирующими и замещенными ионами, тем стабильнее замещение.

Ионные радиусы зависят как от координационного числа, так и от валентности. Следовательно, есть некоторые элементы, которые могут участвовать в замещении как А, так и В катионов. Для ионов с несколькими возможными валентностями выбран наиболее распространенный из них [95–100].

Element	Valency in perovskite	Coordination Number	Ionic radius (Å)	Electronegativity
Li	(+1)	[12]	1.25*	0.98
Be				
Na	(+1)	[12]	1.39	0.93
Mg	(+2)	[12]	1.23*	1.31
K	(+1)	[12]	1.64	0.82
Ca	(+2)	[12]	1.34	1.00
Sc	(+3)	[6]	0.745	1.36
Ti	(+4)	[6]	0.605	1.54
V	(+5)	[6]	0.54	1.63
Cr				
Mn	(+4)	[6]	0.53	1.55
Fe	(+3)	[6]	0.645	1.83
Co	(+3)	[6]	0.61	1.88
Ni	(+2)	[6]	0.69	1.91
Cu	(+2)	[6]	0.73	1.90
Zn	(+2)	[12]	1.19*	1.65
Ga	(+3)	[6]	0.62	1.81
Al	(+3)	[6]	0.535	1.513
Si				
P				
O	(-2)	[2]	1.35	3.44
S				
Cl				
Ar				
Rb	(+1)	[12]	1.44	0.95
Sr	(+2)	[12]	1.25*	1.33
Y	(+3)	[12]	0.72	1.33
Zr	(+4)	[6]	0.64	1.6
Nb	(+5)	[6]	0.65	2.16
Mo	(+4)	[6]	0.66	
Tc				
Ru				
Rh				
Pd				
Ag	(+2)	[12]	1.54*	1.93
Cd	(+2)	[12]	0.80	1.96
In	(+3)	[6]	0.69	2.05
Sn	(+4)	[6]	0.6	
Sb	(+5)	[6]	0.6	
Te				
I				
Xe				
Cs	(+1)	[12]	1.61	0.89
Ba	(+2)	[12]	1.36	1.1
La	(+3)	[12]	0.71	1.3
Hf	(+4)	[6]	0.64	1.5
Ta	(+5)	[6]	0.66	1.7
W	(+4)	[6]	0.66	
Re				
Os				
Ir				
Pt				
Au				
Hg				
Tl	(+2)	[12]	1.49	1.8
Pb	(+4)	[6]	1.45*	
Bi	(+5)	[12]	1.9	
Po				
At				
Rn				
Fr				
Ra				
Ac				
Rf				
Db				
Sg				
Bh				
Hs				
Mt				
Ds				
Rg				
Cn				
Nh				
Fl				
Mc				
Lv				
Ts				
Og				

Lanthanide Series	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	(+3)	(+3)	(+3)		(+3)									
	1.34	1.36*	1.27		1.24									
	1.12	1.13	1.14		1.17									
Actinide Series	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Рисунок 19 – Ионные радиусы и электроотрицательность возможных замещающих ионов и их наиболее вероятная валентность и КЧ [24,55,95,101]

Разница в ионных радиусах, особенно для В-катионов, была предложена в качестве возможного инструмента регулирования температур фазовых переходов. Было продемонстрировано, что размер В-катионов может сильно влиять на искажения кислородных октаэдров и способствовать смещению температур фазовых переходов [102].

В материалах на основе KNN В-катионы, которые намного больше или меньше по сравнению с Nb^{5+} (0.64 Å, КЧ 6), оказывают более эффективное воздействие на изменение температуры фазового перехода, в то время как ионы с аналогичным ионным радиусом неэффективны. Если взять, к примеру, ионы Sb^{5+} (0.60 Å, КЧ 6) и Ta^{5+} (0.64 Å, КЧ 6), то ион Sb^{5+} , радиус которого отличен от радиуса Nb^{5+} , обладает высокой эффективностью при

смещении T_{R-O} и T_{O-T} , в то время как Ta^{5+} , имеющий ионный радиус, аналогичный Nb^{5+} , менее эффективен [63]. Однако, близкий по значению ионный радиус обеспечивает хорошую растворимость [103].

Другим примером является различие между ионами Ti^{4+} , Zr^{4+} и Hf^{4+} . Было обнаружено, что Ti^{4+} оказывает слабое влияние на T_{R-O} , так что при комнатной температуре может быть реализован только $O-T$ фазовый переход, что приводит к значениям d_{33} от 186 до 310 пКл/Н [104–109], в то время как Zr^{4+} может эффективно повышать T_{R-O} и снижать T_{O-T} , что приводит к сосуществованию R и T -фаз при комнатной температуре [110]. Многие исследования показали, что влияние Zr^{4+} и Hf^{4+} очень схожи [111,112]. Сходство влияния Zr^{4+} и Hf^{4+} может быть обусловлено их одинаковыми валентностями и близкими по величине ионными радиусами [55].

В отличие от B -катиона, A -катионы имеют 12 соседних анионов, в связи с этим разница в размерах A -катионов оказала бы гораздо меньшее влияние на искажения кислородных октаэдров [95,102]. Этим объясняется менее выраженное влияние замещений A -катионов на пьезоэлектрические свойства [95,113,114].

1.4.2 Гибридизация, электроотрицательность

Модель влияния гибридизации между A - или B -катионом и O^{2-} на сегнетоэлектрические свойства была впервые предложена Cohen [115]. Посредством расчетов из первых принципов показано, что $B-O$ гибридизация может уменьшить отталкивание между B -катионом и кислородным октаэдром, допуская большие смещения ионов. Напротив, если $B-O$ гибридизации нет, кристалл скорее будет иметь кубическую симметрию без сегнетоэлектрической поляризации. Концепция гибридизации аналогична ковалентному взаимодействию. Когда существуют ковалентные связи между B -катионами и ионами кислорода, общие электроны принадлежат обоим ионам.

Поляризуемость ионов проявляется при отклонениях от чисто ионного типа связи, а поляризация и частично ковалентная связь (чисто ковалентная или частично ковалентная) образуется при смещении электронов внешней оболочки от аниона к соседнему катиону под поляризующим воздействием последнего. В результате электронная пара, принадлежащая в чисто ионных структурах только аниону, смещается настолько, что, находясь между анионом и катионом, становится общей для них обоих. В частично ковалентной связи общей для обоих атомов является лишь некоторая доля электронной плотности, когда как остальная часть связана с более электроотрицательным атомом [116].

Если рассматривать В – О гибридизацию как ковалентную связь, более сильное взаимодействие приводит к более высокой энергии связи и более короткой длине связи между В-катионом атомом кислорода. Тогда расстояние между В-катионами и атомами кислорода будет существенно меньше суммы их ионных радиусов, поэтому кристаллы с более сильной гибридизацией связи В – О имеют меньший толеранс-фактор.

Pb или Bi значительно уменьшают отталкивание между В-катионами и кислородными октаэдрами. С помощью расчетов из первых принципов Cohen установил, что расстояние между Ti и O составляет 186 пм в BaTiO₃, тогда как в PbTiO₃ это значение составляет всего 178 пм [115]. Похожие результаты получены для BiFeO₃ [117].

Переходные ионы имеют сильную степень гибридизации связи с кислородом, особенно для ионов с малым ионным радиусом и высокой валентностью, таких как Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺. Однако между ионами основных групп и O²⁻ гибридизация связи В – О гораздо слабее или даже отсутствует. Этот вывод подтверждается эффективными зарядами Борна [118] и диаграммами DOS [65].

В действительности все связи имеют как ионный, так и ковалентный характер [119]. Ковалентность может существенно влиять на гибридизацию между катионом и анионом, стабильность и искажение структуры перовскита. Высокая температура Кюри материалов на основе свинца обусловлена их высокой поляризацией. Посредством сравнения PbTiO₃ и BaTiO₃ с использованием приближения локальной плотности Cohen и соавторами установлено, что фундаментальным различием является гибридизация между катионами и анионами [115,120].

Было рассчитано, что сильное ковалентное взаимодействие в связях А – О также оказывает значительное влияние на пространственный заряд на орбиталях O 2p и Ti 3d, приводя к большому смещению Ti и высокой поляризации [115,121,122]. Эта гипотеза была подтверждена экспериментально с использованием карт электронной плотности методом синхротронной дифракции [119].

Существует обратная зависимость между электроотрицательностью катионов и полярностью связи [123]. Увеличение электроотрицательности катиона приводит к более высокому ковалентному взаимодействию и гибридизации. Процент ковалентности химической связи определяется следующим образом [95]:

$$C \% = e^{-0,25(X_A - X_B)} \times 100, \quad (4)$$

где X_A и X_B – электроотрицательности элементов.

Доля ковалентности связи Pb – O значительно выше, чем для других катионов (для Na–O 20.70 %, K–O 17.98 %, Ba–O 19.68 %). Что касается пьезоэлектрических материалов на основе KNN, не содержащих свинца, стоит отметить, что электроотрицательность Bi выше, чем Pb, что обеспечивает более высокую ковалентность связи Bi – O. В этой связи Bi рассматривается как наиболее перспективный элемент для улучшения функциональных свойств керамик на основе KNN [95]. Однако ионы Bi³⁺ с высокой степенью гибридизации связи A – O ограничены малыми ионными радиусами [65].

Yang и соавторы [124] провели расчеты из первых принципов и обнаружили, что добавление Li⁺ в KNN может усилить гибридизацию орбиталей O 2p и Nb4d, что приводит к повышению пьезоэлектрических коэффициентов из-за уменьшения длины связи Nb – O и увеличения искажения кислородных октаэдров вдоль направления [001]. Li⁺ способствует увеличению d₃₃ материалов на основе KNN до 314 пКл/Н [125–130].

Было обнаружено, что замещение катионов элементами с более низкой электроотрицательностью подавляет сегнетоэлектрические искажения за счет усиления B – O связи [131]. Сильная степень ковалентности связи между Sb 5s и O 2p (~ 50 %, что отличает его от других B-катионов, таких как Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ и Ta⁵⁺) облегчает переориентацию диполей.

1.4.3 Валентность

В зависимости от валентности, легирующие ионы разделяют на донорные и акцепторные. Для составов, модифицированных акцепторными легирующими добавками, характерен эффект «упрочнения» (т.е. увеличение коэффициента механической добротности (Q_m), коэрцитивного поля, а также уменьшение диэлектрических потерь). Напротив, для композиций, модифицированных донорными ионами, характерен высокий пьезоэлектрический коэффициент, но низкий коэффициент механической добротности и высокие диэлектрические потери.

Эти явления также типичны для материалов на основе KNN с добавлением ABO₃. Если взять в качестве легирующей добавки BaTiO₃, то Ba²⁺ будет донорной легирующей добавкой, замещающей K⁺ или Na⁺, в то время как Ti⁴⁺ акцепторной, замещающей Nb⁵⁺. Легирование BaTiO₃ осуществляется с использованием в качестве прекурсоров BaCO₃ и TiO₂. Даже если исходные материалы были однородно распределены перед прокаливанием, из-за недостаточной скорости диффузии и малых концентраций не все исходные материалы могут привести к образованию BaTiO₃. В этом случае Ba²⁺ или Ti⁴⁺ могут диффундировать

в решетку по отдельности, что приводит к локальной нестехиометрии, что оказывает влияние на переключение поляризации и формирование доменной структуры [132,133].

Для осуществления гетеровалентных замещений используются такие ионы, как Cu [134–138], Fe [139,140], Co [141] и Ni [142]. Катион Cu^{2+} может занимать как А-, так и В-позиции в зависимости от его концентрации [138], дефицита щелочных металлов [143] и атмосферы спекания [144]. Замещение В-катионов ионами Cu^{2+} может индуцировать кислородные вакансии и дефектные диполи, приводя к сужению петли гистерезиса [134,135]. За счет добавления $\text{CuF}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ было достигнуто высокое значение Q_m , равное 2615, которое было дополнительно увеличено до 3170 путем отжига в атмосфере аргона [145]. Комплекс дефектов керамики KNN, легированной Cu^{2+} , существенно влияет на движение доменных стенок [146], усталостные свойства и частотную зависимость [147].

Легирующие элементы В-позиций можно разделить на две группы. К первой группе относятся переходные ионы, в том числе Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} . Ко второй группе относятся ионы Zr^{4+} , Hf^{4+} , Sn^{4+} , обладающие относительно большими ионными радиусами по сравнению с ионами первой группы.

1.4.4 Влияние легирования на температуру Кюри

Температура Кюри является одним из важнейших параметров сегнетоэлектриков. Согласно выражению свободной энергии Гиббса [65]:

$$G = U - TS + PV - ED, \quad (5)$$

где G – свободная энергия Гиббса;

T, S – температуру и энтропию;

P, V – давление и объем;

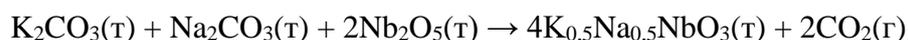
E, D – напряженность электрического поля и электрические смещения.

Как правило, для перовскитных сегнетоэлектриков в твердом состоянии влияние слагаемого PV незначительно. Следовательно, свободная энергия Гиббса напрямую определяется температурой, энтропией и электростатической потенциальной энергией. Для сегнетоэлектриков дальнедействующее кулоновское поле, образованное упорядоченными диполями, считается одним из ключевых факторов стабилизации смещений сегнетоэлектрических ионов. Поскольку упорядоченные диполи уменьшают электрическую потенциальную энергию ($-ED$ в уравнении 5) кристалла, выравнивание смещений ионов в том же направлении приводит к уменьшению степеней свободы, поэтому

энтропия уменьшается. Следовательно, электрическая потенциальная энергия и энтропия являются двумя конкурирующими факторами для сегнетоэлектриков, а температура Кюри T_C соответствует состоянию равновесия между этими двумя членами. Когда $T = T_C$, свободная энергия Гиббса сегнетоэлектриков равна энергии параэлектрической фазы. Когда $T > T_C$, тепловая энтропия является доминирующим фактором для свободной энергии Гиббса, при этом упорядоченные сегнетоэлектрические смещения нестабильны. Напротив, когда $T < T_C$, электрическая потенциальная энергия является доминирующим фактором. При этой температуре электрические диполи, индуцированные смещениями ионов, стремятся выстроиться в одном направлении, сегнетоэлектрическая фаза стабильна. Таким образом, T_C отображает стабильность сегнетоэлектрических смещений при тепловых флуктуациях. Увеличение T_C соответствует повышению устойчивости сегнетоэлектрических смещений. Легирование является одним из способов изменения T_C . Характер изменения T_C зависит как от типа легирующего элемента, так и от концентрации [65].

1.5 Синтез керамики на основе KNN

Свойства пьезоэлектрических материалов очень чувствительны к микроструктуре, размеру и форме зерен, порам и точечным дефектам. Наиболее часто используемый метод твердофазного синтеза включает в себя реакцию карбонатов щелочных металлов и оксида ниобия, но возможно использование и других прекурсоров, таких как нитраты, гидрокарбонаты или гидрат тартрат натрия-калия. Твердый раствор также может быть образован в результате реакции между двумя перовскитами. Реакция карбонатов щелочных металлов и оксида ниобия описывается следующим уравнением и протекает при температуре от 400 °C до 700 °C (обычно температура прокаливания составляет от 750 до 950 °C) [2]:



Аскер и соавторы установили, что стехиометрические образцы имеют самую высокую плотность [148]. Но ионы щелочных металлов имеют высокую скорость испарения во время спекания, в связи с этим недостаток щелочных металлов [83,149,150] является часто встречающейся проблемой при спекании, влияющим на пьезоэлектрические свойства [89,151], размер зерен [148] и плотность [152,153].

Дефицит щелочных металлов может привести к образованию полиниобатных вторичных фаз [154], которые имеют структуру тетрагональной вольфрамовой бронзы с формулой $K_6Nb_{10,88}O_{30}$ [30] или $K_2Nb_4O_{11}$ [155]. Система KNN имеет большое количество фаз близких по составу, что осложняет процесс получения стехиометрического KNN (рисунок 20).

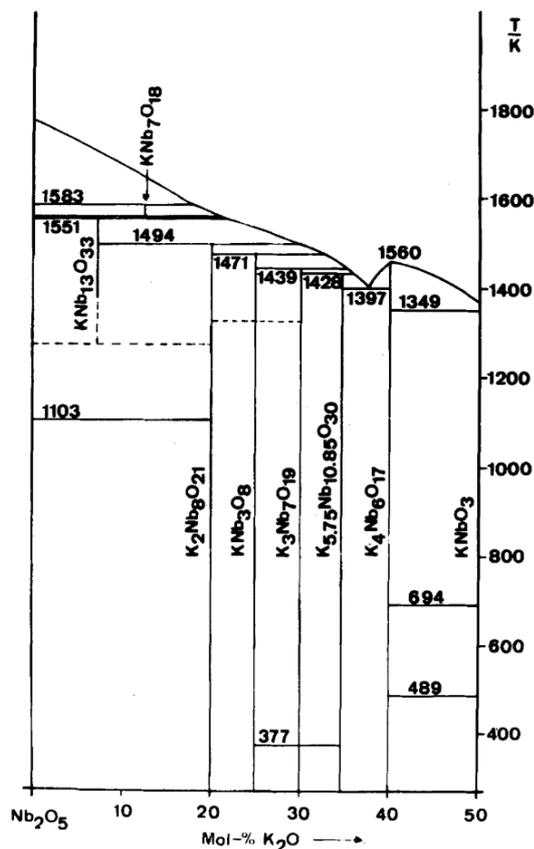


Рисунок 20 – Фазовая диаграмма $Nb_2O_5 - K_2O$ [156]

Наличие вторичных фаз может привести к неоднородному распределению приложенных электрических полей, токам утечки, низким полям пробоя, плохой воспроизводимости и низким пьезоэлектрическим характеристикам.

Для борьбы с вышеперечисленными проблемами Chen и соавторами [157] была разработана технология двухступенчатого спекания, позволяющая решить данную проблему. Образцы сначала нагревают до высокой температуры (T_1), чтобы получить относительно высокую плотность, затем быстро охлаждают и выдерживают при низкой температуре (T_2) [63]. Также при изготовлении материалов высокой плотности, используют такие технологии спекания, как горячее прессование и искровое-плазменное спекание [2,83,149,158–170]. Они обладают рядом преимуществ, такими как высокая скорость нагрева и короткое время выдержки [63]. Во избежание любых возможных отклонений от стехиометрии также применяют сушку карбонатов при температуре не менее 200 °C и

обработку их в инертной атмосфере (сухой ящик) [171]. Для компенсации испарения калия и натрия используется метод двойного тигля [2,172,173].

Кристаллическая структура исходных реагентов также может оказывать существенное влияние на структуру получаемых керамик. К примеру, полиморфная форма оксида ниобия сильно влияет на ход твердофазной реакции [174]. После двойного прокаливании при 800 °С с промежуточным измельчением шихта с орторомбическим Nb₂O₅ давала однородный однофазный твердый раствор KNN, а шихта с моноклинным Nb₂O₅ реагировала с образованием неоднородного многофазного твердого раствора с существенно различающимися соотношениями К/Na (рисунок 21). Последний твердый раствор можно было гомогенизировать отжигом порошка при 950 °С в течение 4 ч, но спекание этого порошка приводило к очень низкой плотности.

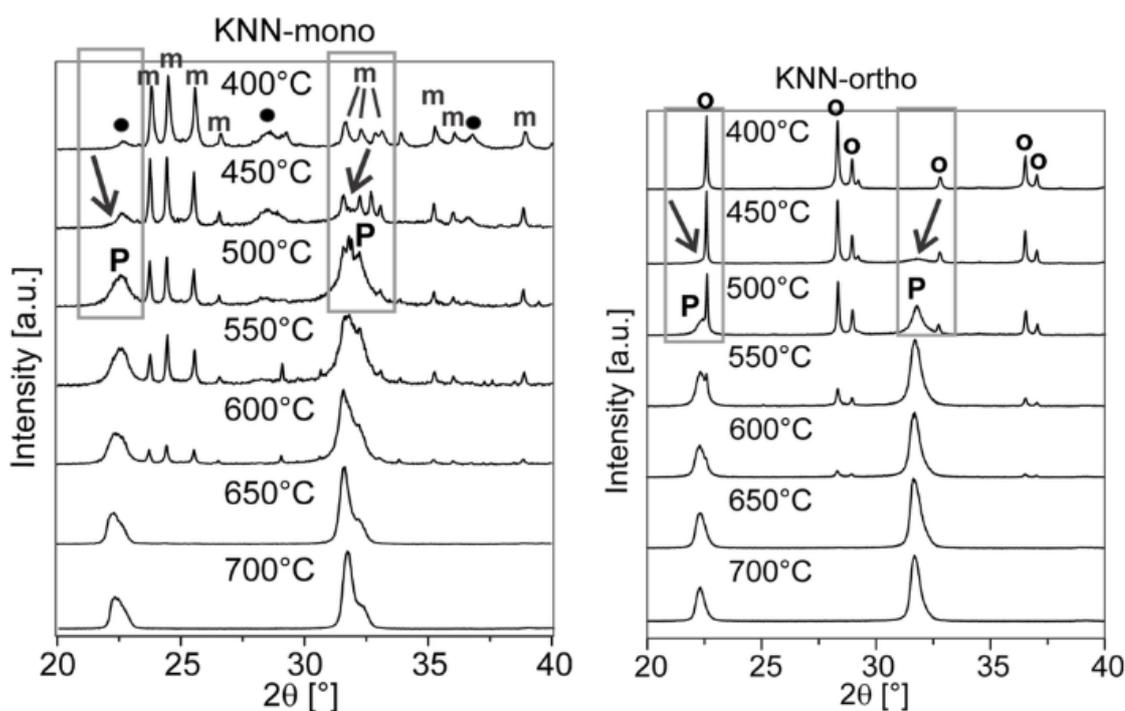


Рисунок 21 – Рентгенограммы керамик KNN, полученных прекурсоров Nb₂O₅ моноклинной и орторомбической симметрии, обозначенных как KNN-моно и KNN-орто, отожженных при 400 – 700 °С. (P – фаза перовскита) [174]

Во избежание дефицита щелочных металлов также вводят небольшой избыток щелочных соединений в смесь реагентов [74]. Обнаружено, что избыток щелочи может значительно снизить температуру спекания, что согласуется с выводом Wang и др. [89]. Введение как катионных, так и кислородных вакансий может способствовать уплотнению [175–177].

Спекание в присутствии жидкой фазы, известное как жидкофазное спекание, также является эффективным способом уплотнения благодаря образованию жидкой фазы в

твердой матрице при нагревании. Легкоплавкая добавка должна иметь более низкую температуру плавления, чем фаза основной матрицы, быть в расплавленном состоянии при температуре спекания. Малый контактный угол между жидкой фазой и фазой матрицы, способствует более эффективной диффузии. Увеличение плотности может быть достигнуто путем тщательного подбора спекающих добавок, и такой подход может способствовать уменьшению потерь щелочных металлов [2]. Для образования жидкой фазы с целью ускорения процессов диффузии во время уплотнения [178,179] используются такие вспомогательные легкоплавкие добавки, такие как CuO [100,178,180–184], $K_4CuNb_8O_{23}$ [185], LiF [179], Li_2O [186] и Na_2O [89].

Легкоплавкие добавки также могут встраиваться в решетку или распределяться по границам зерен [46]. В связи с этим, они также могут рассматривать как источник химической модификации.

Одной из часто используемых легкоплавких добавок является ZnO – это полупроводник, отличающийся полярностью и пьезоэлектричеством. Он широко используется в качестве добавки благодаря способности к снижению температуры спекания [187] и повышению плотности [188]. Ионный радиус Zn^{2+} равен 0.74 Å (КЧ = 6) для В-позиции и 1.19 Å (КЧ = 12) для А-позиции. Исследования показали, что ZnO провоцирует образование фазы тетрагональной вольфрамовой бронзы [189] или вюрцита [190]. Большое количество добавки может привести к разделению фаз на границе зерен [191]. ZnO также играет важную роль в улучшении термостабильности [192,193].

Оксид марганца также является популярной легкоплавкой добавкой [5,50,84,194–197]. Было обнаружено, что добавление MnO_2 (0,5-1 мол. %) способствует уплотнению [198–200] и улучшает пьезоэлектрические свойства [5,197]. Благодаря нескольким возможным валентностям Mn [55], Mn^{n+} может занимать А- и В-позиции. Сен и соавторы [97] предполагают, что Mn^{2+} предпочтительно занимает А-позиции при низкой концентрации и может участвовать в замещении В-позиций при высокой концентрации [200]. Считается, что Mn^{3+} и Mn^{4+} занимают В-позиции из-за их малых ионных радиусов и рассматриваются как ионы-акцепторы в системе KNN, способствуя образованию кислородных вакансий и дефектных диполей. По этой причине наблюдаются некоторые эффекты «упрочнения», например, увеличение добротности (Q_m), уменьшение диэлектрических потерь и токов утечки [196,201–203].

Независимо от исходного материала, валентность марганца может быть изменена в зависимости от термической обработки [204]:



Поскольку температура спекания материалов на основе KNN составляет 1100 °С, возможно изменение валентности Mn с Mn^{3+} на Mn^{2+} . Yao и соавторы [197] сообщили о сосуществовании Mn^{3+} и Mn^{2+} в KNLNT-CZ и увеличении пьезоэлектрического коэффициента до 390 пКл/Н. При охлаждении Mn может снова изменить валентность до Mn^{4+} . О сосуществовании Mn^{2+} , Mn^{3+} и Mn^{4+} для составов KNN сообщается в следующих работах [96,97,198,205].

1.6 Выводы к главе 1

Основными преимуществами керамики на основе KNN по сравнению с другими бессвинцовыми композициями являются температурная стабильность пьезоэлектрических свойств и совместимость с недорогими электродами из неблагородных металлов.

Несмотря на то, что значительный успех в улучшении пьезоэлектрических свойств керамики был достигнут благодаря многочисленным работам, в которых использовалась так называемая стратегия сосуществования фаз (Phase Engineering Strategy (PES)) [15,18–23], механизмы улучшения пьезоэлектрических свойств, за исключением фазового сосуществования, изучены недостаточно. Исследование составов в области сосуществования различных фаз представляет особый интерес как с точки зрения сегнетоэлектрических свойств, так и доменной инженерии [75,76,206,207].

Существует три типа фазовых границ в керамиках на основе KNN вблизи комнатной температуры: орторомбическая-тетрагональная (O – T), ромбоэдрическая-орторомбическая (R – O) и ромбоэдрическая-тетрагональная (R – T). Составы, характеризующиеся фазовым переходом R – T, имеют статистически более высокие пьезоэлектрические коэффициенты, чем составы, обладающие двумя другими типами фазовых границ [79–81]. Для составов с МФГ типа R – T характерно наименьшее коэрцитивное поле [24,82].

Фазовая структура и свойства керамик очень сильно зависят от условий синтеза и типа добавок. Результатом вариации этих параметров являются изменение диэлектрических и структурных характеристик, пьезоэлектрического коэффициента, усталостной стойкости, температур фазового перехода T_{R-O} и T_{O-T} . Свойства полученных структур, фазовое разнообразие, симметрия и состав определенных фаз играют неотъемлемую роль в регулировании пьезоэлектрической активности.

Смещение температур фазового перехода и достижение PES осуществляется с помощью легирования. Однако, мультифазность является необходимым, но недостаточным

условием получения высоких функциональных показателей. Необходимо выбирать легирующие добавки с учетом ионного радиуса, валентности, электроотрицательности. Особое внимание уделяется оценке степени ковалентности связей. Чем выше степень ковалентности связи катион-кислород, тем лучше сегнетоэлектрические свойства. Текстурирование, наряду с легированием и моделированием МФГ в районе комнатной температуры, также эффективно улучшает сегнетоэлектрические свойства.

Дальнейшее развитие керамики на основе KNN требует исследования роли отдельных ионов в регулирующей способности индивидуальных добавок.

2 Образцы и методы исследования

2.1 Параметры синтеза керамики на основе KNN

2.1.1 Серии $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3 + 1\% \text{ масс. KCl}$ и $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{ZrO}_3 + 1\% \text{ мас. KCl}$

Образцы керамики с составами $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05$) и $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{ZrO}_3$ ($x = 0.01, 0.03, 0.05$) были получены методом двухстадийной твердофазной реакции при температурах прокаливания $T_1 = 273\text{ }^\circ\text{C}$ (6 ч) и спекания $T_2 = 1097 - 1167\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч). Образцы были дополнительно модифицированы 1 мас. % KCl с целью улучшения спекания. В качестве исходных материалов использовали Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , TiO_2 и оксиды ZrO_2 и KCl. Перед синтезом карбонаты высушивали при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч).

2.1.2 Серия $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{Ba}(\text{Li}_{2/5}\text{W}_{3/5})\text{O}_3 + 5\% \text{ LiF}$

Керамические образцы $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{Ba}(\text{Li}_{2/5}\text{W}_{3/5})\text{O}_3$ (KNN – BaLW) с ($x = 0 - 0.06$, $\Delta x = 0.02$) были получены методом твердофазной реакции при температурах прокаливания $T_1 = 800\text{ }^\circ\text{C}$ (6 ч) и спекания $T_2 = 1000 - 1175\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч) с использованием в качестве исходных реагентов K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , BaCO_3 , Nb_2O_5 и WO_3 . После синтеза образцы были дополнительно модифицированы 5 мас. % LiF с целью улучшения спекания керамики.

2.1.3 Серия $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$

Керамические образцы $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ (KNN – LAS) с $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15$ получены методом твердофазного синтеза при температурах $T_1 = 800\text{ }^\circ\text{C}$ (6 ч) и $T_2 = 950-1200\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч). В качестве исходных реагентов использовали K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , La_2O_3 , Sb_2O_5 , AgNO_3 . Синтезированные при $T_1 = 800\text{ }^\circ\text{C}$ (6 ч) образцы перетирали, прессовали в таблетки толщиной 1 – 2 мм и обжигали на воздухе.

2.1.4 Серия $(1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xBaZrO_3 + 1 \% SiO_2$

Образцы керамик были получены методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Nb_2O_5 , $BaCO_3$, ZrO_2 и SiO_2 (1 мас. %) в качестве спекающей добавки. Синтез проводили при температуре 800 °С в течение 6 часов. Синтезированные образцы измельчали, прессовали в диски диаметром 10 мм и толщиной 2 мм и обжигали на воздухе при температуре 1175 °С в течение 3 ч.

2.1.5 Серия $(1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xAgNO_3 + 5 \% LiF$

При синтезе керамик использовали тетрагидрат тартрата натрия и калия $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, $AgNO_3$ и Nb_2O_5 . Для улучшения спекания керамики использовали добавку LiF (5 мас. %). Смеси солей и оксида смешивали в дистиллированной воде. Затем суспензию выпаривали, отжигали при 400 – 500 °С в течение 4 ч, смешивали с этанолом, прессовали в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1 мм, отжигали 6 часов при 800 °С и спекали при 1100 – 1120 °С в течение 2 ч. Номенклатура образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Номенклатура и сокращенное обозначение исследуемых составов.

Раздел экспериментальной части	Расчетный элементный состав	x	Сокращенное обозначение
3.1	$(1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - x(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3 + 1 \% \text{ масс. KCl}$	0.01	KNN – BiNT
		0.03	
3.2	$(1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - x(Bi_{0.5}Na_{0.5})ZrO_3 + 1 \% \text{ мас. KCl}$	0.05	KNN – BiNZr
		0.00	
3.3	$(1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xBa(Li_{2/5}W_{3/5})O_3 + 5 \text{ мас. \% LiF}$	0.02	KNN – BaLW
		0.04	
3.4	$(1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xLa(Ag_{0.5}Sb_{0.5})O_3$	0.06	KNN – LAS
		0.10	
3.5	$(1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xBaZrO_3 + 1 \% SiO_2$	0.15	KNN – BaZr
		0.01	
3.6	$(1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xBaZrO_3 + 1 \% SiO_2$	0.02	KNN – BaZr
		0.03	
3.7	$(1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xAgNO_3 + 5 \% LiF$	0.04	KNN – AgN
		0.05	
3.8	$(1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xAgNO_3 + 5 \% LiF$	0.06	KNN – AgN
		0.08	

Все керамические образцы, исследуемые в работе, были получены в Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Москва) Политовой Е.Д. и Калевой Г.М.

2.2 Сканирующая зондовая микроскопия

Для измерения локальных пьезоэлектрических свойств использовали метод сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) в режиме СМП (микроскопы MFP-3D, Asylum Research, США и Ntegra Prima, NT – MDT Spectrum Instruments, Россия). Изображения доменной структуры керамики на основе KNN получены сканированием поверхности в режиме СМП при приложении на кантилевер переменного напряжения 5 В частотой ~ 27 кГц. Перед измерениями образцы были отполированы с использованием поликристаллической алмазной пасты до достижения среднеквадратичной шероховатости < 10 нм. Обработка данных СМП проводилась в программах Gwyddion и Origin.

Определение процентного содержания сегнетоэлектрической фазы проводилось с помощью построения гистограмм распределения сигнала пьезоотклика в программе Gwyddion, после чего проводилась аппроксимация полученных экспериментальных кривых тремя Гауссовыми пиками, каждый из которых отвечает за отрицательное и положительное направление поляризации, а также за отсутствие сигнала пьезоотклика (нулевой контраст). При аппроксимации «нулевого» пика учитывалась полуширина сигнала шума, полученная при сканировании образца при 0 В, которая оставалась фиксированной при расчетах. Процентное содержание несегнетоэлектрической фазы рассчитывалось как отношение площади «нулевого» пика к общей площади под экспериментальной кривой.

Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса получены в режиме DART-PFM вблизи контактного резонанса системы кантилевер-образец (~ 1.1 МГц), после чего были скорректированы с помощью модели простого гармонического осциллятора [208,209]. Длительности импульсов записи и считывания сигнала пьезоотклика составляла 25 мс, переменное напряжение 3 – 5 В.

2.3 Растровая электронная микроскопия и энерго-дисперсионная спектроскопия

Исследования элементного состава проводили на растровом электронном микроскопе JSM-5910LV (фирма JEOL) с аналитической системой X-MAX 80 (EDX: SDD detector 80мм²) (фирма Oxford Instruments). Изображения в фазовом контрасте были получены в режиме обратно-рассеянных электронов.

2.4 Рентгеновская дифракция

Исследования методом рентгеновской дифракции выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием монохроматизированного (Cu/Co) K α -излучения. Обработка спектров проводилась методом Ритвельда с использованием программы [31]. Относительная ошибка в определении периодов решетки составляла $\Delta a/a = \Delta c/c = 0.001$, объемных долей $\sim 5 - 10 \%$.

2.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследования методом РФЭС проводили на спектрометре PHI5500 VersaProbeII XPS. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое Al K α излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощностью 50 Вт. Образцы керамик и кристаллов скалывали на воздухе непосредственно перед загрузкой в спектрометр. Диаметр области анализа составлял 100 – 200 мкм.

2.5.1 Количественный анализ

Атомные концентрации элементов вычисляли, используя интегральные интенсивности пиков C 1s, O 1s, Nb 3d, K 2p и Na 2s обзорных спектров и значения факторов относительной элементной чувствительности (RSF) из базы данных PHI, скорректированные поправками, полученными на образцах сравнения. В качестве образцов сравнения использовали сколы монокристалла KNbO₃ и керамики NaNbO₃. Использование слабой линии Na 2s вместо представительной Na 1s связано с малым значением средней длины свободного пробега электронов λ , эмитированных с уровня Na 1s (1.1 нм), что означает заметное влияние загрязнения скола на атмосфере на интенсивность пика Na 1s. Значения λ электронов уровней K 2p (2.33 нм), Nb 3d (2.46 нм) и Na 2s (2.67 нм) в два с лишним раз выше и имеют близкие значения, что обеспечивает исключение влияния слоя адсорбированных примесей на количественные результаты. Имеется недостаток использования линии Na 2s перекрытие с линией Nb 4s. Эта проблема решается подгонкой участка Nb 4s + Na 2s пиками с установленными параметрами и пересчетом данных концентраций после вычитания площади пика Nb 4s.

Концентрация адсорбированного углерода на сколах кристаллов KNbO₃ и керамики NaNbO₃ не превышала 15 %. Среднее значение отношения атомных концентраций K/Nb на образце KNbO₃, полученное по результатам повторных измерений, составило 0.98,

стандартное отклонение – 0.02. Оценка отношения атомных концентраций Na/Nb в образце скола керамики NaNbO_3 по данным RSF PHI дала значения $\text{Na/Nb} > 1$, что связываем с влиянием матричных поправок. Полученные значения Na/Nb использовали для коррекции RSF Na 2s, после чего получили отношение Na/Nb , равное 1.0.

2.5.2 Спектры высокого разрешения

Спектры высокого разрешения (ВР) снимали при энергии пропускания анализатора 23.5 эВ с шагом 0.2 эВ. Обработку спектров ВР проводили их аппроксимацией нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца. Калибровку шкалы энергий связи (ВЕ) проводили по пикам Au $4f_{7/2}$ – 83.96 эВ и Cu $2p_{3/2}$ – 932.63 эВ. Корректировку шкалы ВЕ проводили по пику Nb $3d_{5/2}$ – 206.8 эВ.

Параметры спектров высокого разрешения монокристалла KNbO_3 и керамики NaNbO_3 представлены в таблице 3. Спектры Nb 3d и K 2p являются спин-орбитальными дублетами. Отношение интегральных интенсивностей пиков Nb $3d_{3/2}$ и Nb $3d_{5/2}$ равно 0.67, энергетическое расщепление - 2.75 эВ. Отношение интенсивностей пиков K $2p_{1/2}$ и K $2p_{3/2}$ составляет 0.5, энергетическое расщепление – 2.8 эВ. Значения энергий связи в тексте и в таблице приводим для пиков Nb $3d_{5/2}$ и K $2p_{3/2}$. Энергия связи K $2p_{3/2}$ согласуется с данными, полученными в работе [210]. Значение Оже-параметра α' , который определяется как сумму ю Na 1s и кинетической энергии пика NaKLL, согласуется с данными, полученными в работе [211].

Таблица 3. Параметры спектров высокого разрешения сколов кристаллов: $E_{\text{св}} \pm 0.2$ эВ, ПШПВ эВ и Оже-параметр α' (Na 1s – Na KLL)

Образец	Nb $3d_{5/2}$		O 1s		K $2p_{3/2}$		Na 1s		α'
	$E_{\text{св}}$	ПШПВ	$E_{\text{св}}$	ПШПВ	$E_{\text{св}}$	ПШПВ	$E_{\text{св}}$	ПШПВ	
Кристалл KNbO_3	206.8	1.0	529.5	1.4	291.3	0.9			
Керамика NaNbO_3	206.7	1.0	529.6	1.2			1071.1	1.5	2062.7

3 Исследование фазового состава, структуры и сегнетоэлектрических свойств легированной керамики на основе KNN

3.1 Серии $(1-x)\text{KNN} - x\text{BiNT} + 1\% \text{KCl}$ и $(1-x)\text{KNN} - x\text{BiNZr} + 1\% \text{KCl}$

Исходная доменная структура керамик представлена на рисунках 22 (верхний ряд) и 23 (верхний ряд).

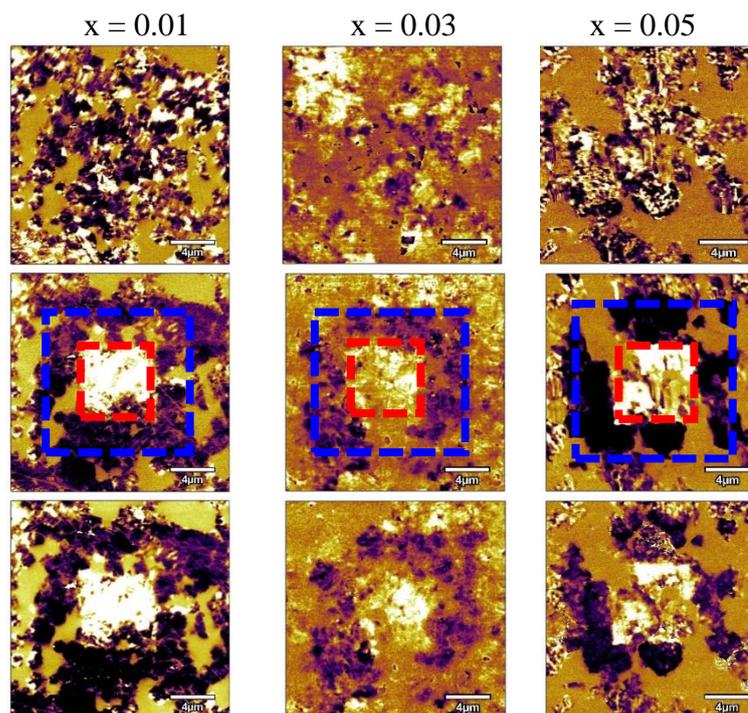


Рисунок 22 – СМП изображения исходной доменной структуры (верхний ряд), сразу после поляризации (средний ряд) и спустя 2 часа (нижний ряд) для образцов серии $(1-x)\text{KNN} - x\text{BiNT} + 1\% \text{KCl}$ с $x = 0.01, 0.03, 0.05$ [212]

Для изучения поведения переключения поляризации в доменах керамики KNN, легированной добавками $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (BiNT) и $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{ZrO}_3$ (BiNZr), создана индуцированная доменная структура типа «box-in-box»: центральный квадрат соответствует поляризации напряжением + 30 В, внешний квадрат – 30 В [рисунок 22 (средний ряд) и 18 (средний ряд)]. Отчетливый контраст сигнала пьезоотклика предполагает полное переключение поляризации только для сегнетоактивных областей. Индуцированная доменная структура устойчива во времени. На рисунках 22 (нижний ряд) и 23 (нижний ряд) представлены изображения сигнала пьезоотклика спустя 2 часа после поляризации. Наиболее стабильная индуцированная поляризация сохраняется для керамики с $x = 0.01$ BiNT и $x = 0.01$ BiNZr.

Несмотря на то, что для образцов серии $(1-x)\text{KNN} - x\text{BiNT}$ с $x = 0.05$ наблюдается высокая интенсивность сигнала пьезоотклика индуцированной доменной структуры, одновременно с этим при увеличении концентрации BiNT наблюдается уменьшение содержания сегнетоэлектрической фазы.

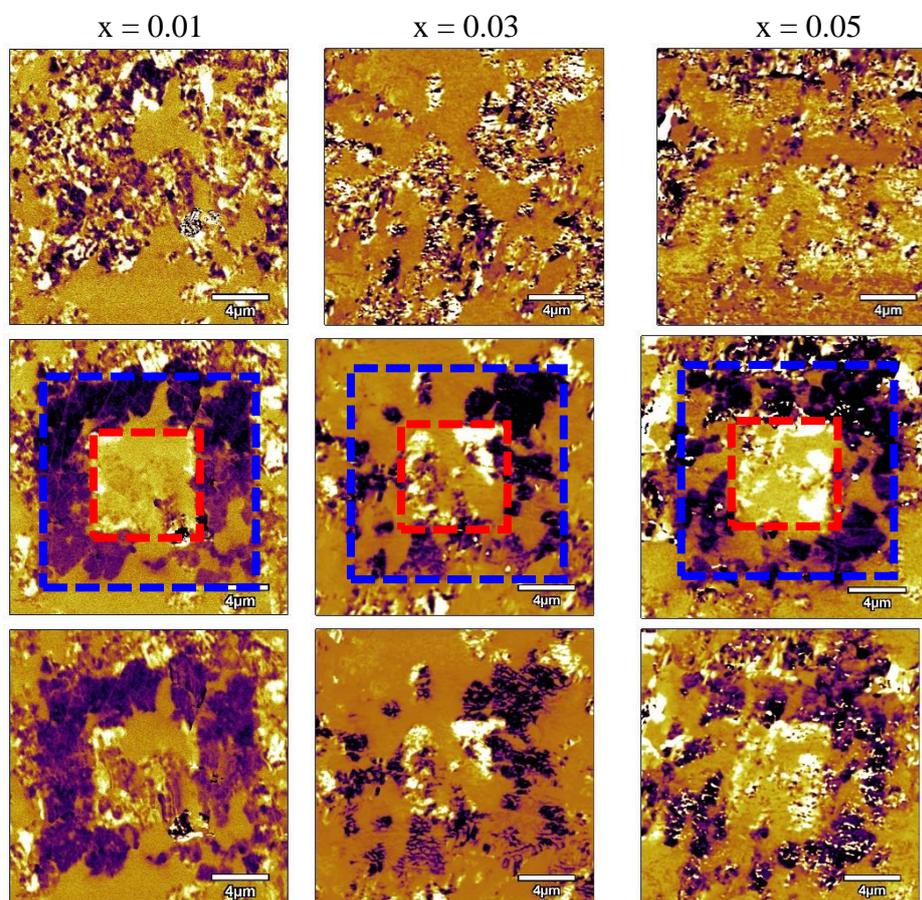


Рисунок 23 – СМП изображения исходной доменной структуры (верхний ряд), сразу после поляризации (средний ряд) и спустя 2 часа (нижний ряд) для образцов серии $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BiNZr} + 1\% \text{KCl}$ с $x = 0.01, 0.03, 0.05$ [212]

Для составов $\text{KNN} - \text{BiNZr}$ интенсивность индуцированной структуры существенных различий не имеет. При этом отчетливо видна тенденция уменьшения содержания сегнетоэлектрической фазы с увеличением концентрации добавки BiNZr.

Для изучения сегнетоэлектрических свойств в режиме спектроскопии переключения получены локальные петли гистерезиса, которые представляют собой зависимость локального пьезокоэффициента d_{33}' (относительно осей микроскопа, поэтому используется обозначение со штрихом d_{33}'). Наблюдаемые локальные петли гистерезиса указывают на переключение сегнетоэлектрической поляризации (рисунок 24). Все петли асимметричны относительно начала координат. Как было показано ранее [213], наличие не 180° доменных стенок может способствовать асимметрии локальных петель пьезоэлектрического гистерезиса относительно оси абсцисс.

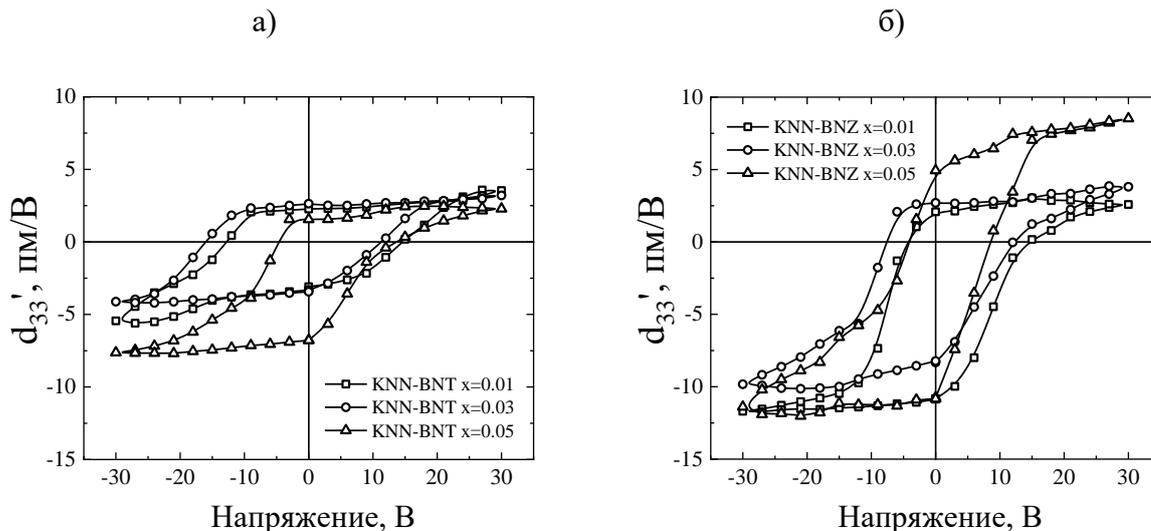


Рисунок 24 – Локальные петли гистерезиса для образцов (а) $(1-x)\text{KNN} - x\text{BiNT}$ и (б) $(1-x)\text{KNN} - x\text{BiNZr} + 1\% \text{KCl}$ с $x = 0.01, 0.03$ и 0.05 [212]

Локальные петли гистерезиса показали, что пьезоэлектрический коэффициент d_{33} достигает наибольшие значения для образцов $(1-x)\text{KNN} - x\text{BiNT}$ с $x = 0.03$ и $(1-x)\text{KNN} - x\text{BiNZr}$ с $x = 0.05$, при этом насыщение петель достигается при значении напряжения 30 В.

Заключение к разделу 3.1

Для составов, легированных BiNT и BiNZr характерно наличие несегнетоактивных фаз, о чем говорит отсутствие сигнала пьезоотклика на части изображения СМП. Локальные значения d_{33}' максимальны для состава $0.97\text{KNN} - 0.03\text{BiNT}$ и $0.95\text{KNN} - 0.05\text{BiNZr}$.

3.2 Серия $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaLW} + 5\% \text{LiF}$

На рисунке 25 изображена исходная доменная структура керамики KNN с различной концентрацией BaLW, размер сканирования $20 \times 20 \text{ мкм}^2$. Наблюдается сложная доменная структура, с увеличением x до 0.02 размер сегнетоэлектрического домена уменьшается до 1 – 2 мкм по сравнению с составом $x = 0.0$. Стоит обратить внимание, что островковые домены для состава с $x = 0.06$ состоят из более тонких полосчатых доменов шириной 200 – 300 нм.

Для изучения влияния электрического поля на доменную структуру, создана индуцированная доменная структура «box-in-box» с помощью приложения постоянного напряжения $\pm 30 \text{ В}$. На изображениях СМП области с темным и светлым контрастом представляют собой различно направленные домены. Для чистой керамики KNN СМП изображение после поляризации напряжением $\pm 30 \text{ В}$ указывает на более полное переключение поляризации. В образцах с $x = 0.02$ и 0.06 наблюдается частичное переключение поляризации. Для KNN с более высокой концентрацией BaLW требуется более высокое напряжение переключения.

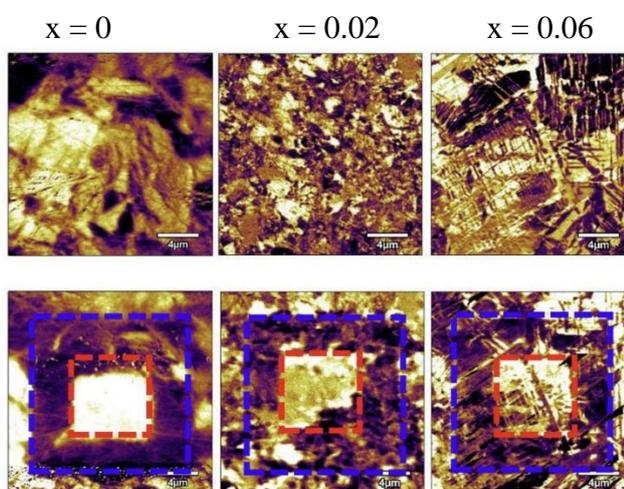


Рисунок 25 – Изображение доменной структуры керамики $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaLW} + 5\% \text{LiF}$ до (верхний ряд) и после (нижний ряд) поляризации постоянным напряжением $\pm 30 \text{ В}$ для образцов с $x = 0.0, 0.02$ и 0.06 [214]

По СМП изображениям доменной структуры было рассчитано процентное содержание сегнетоэлектрической фазы (рисунок 26). Максимальное значение 85.2 % наблюдается для состава с $x = 0.02$, минимальное 33.5 % для $x = 0$.

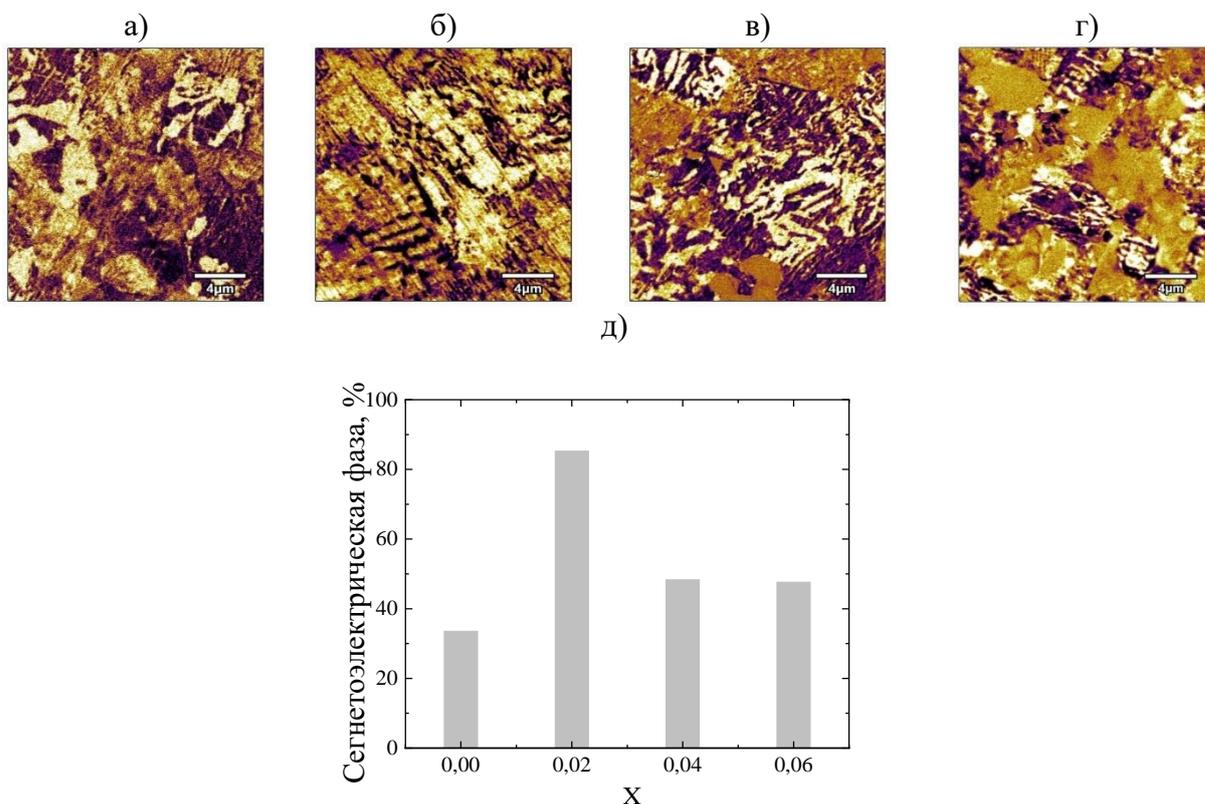


Рисунок 26 – СМП изображение доменной структуры керамик $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaLW} + 5\% \text{LiF}$ с $x = 0.00$ (а), 0.02 (б), 0.04 (в), 0.06 (г). Процентное содержание сегнетоактивной фазы (д)

Для дальнейшего исследования процессов переключения $\text{KNN} - \text{BaLW}$ были получены локальные петли гистерезиса (рисунок 27). В исследованных образцах все петли несимметричны относительно оси абсцисс. Такой эффект может быть объяснен наличием в керамике доменов, отличных от 180-градусных [213]. Кроме того, присутствует смещение в сторону отрицательного напряжения, указывая на то, что в керамике существует внутреннее поле смещения. Самые высокие значения d_{33}' наблюдаются для состава с $x = 0.02$.

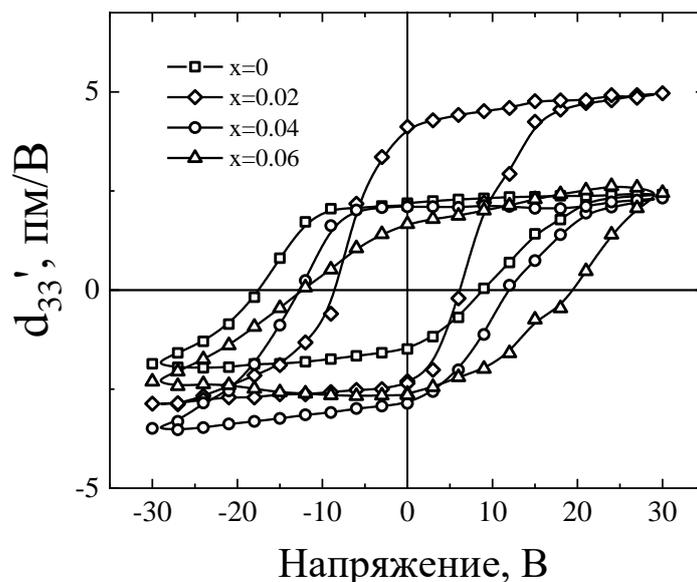


Рисунок 27 – Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса для образцов $(1-x)\text{KNN} - x\text{BaLW} + 5\% \text{LiF}$ с $x = 0.0, 0.02, 0.04$ и 0.06

Заключение к разделу 3.2

Экспериментально установлено, что максимальное значение процентного содержания сегнетоэлектрической фазы и значения d_{33}' наблюдаются для состава $0.98\text{KNN} - 0.02\text{BaLW} + 5\% \text{LiF}$. Методом СМП отмечено положительное влияние данной легирующей добавки на значение d_{33}' и процентное содержание сегнетоэлектрической фазы для состава $0.98\text{KNN} - 0.02\text{BaLW} + 5\% \text{LiF}$ [214].

3.3 Серия $(1 - x)\text{KNN} - x\text{LAS}$ с $x = 0.01, 0.02, 0.06, 0.10, 0.15$

3.3.1 Атомно-силовая микроскопия

На рисунке 28 представлены изображения доменной структуры керамики KNN с различным содержанием LAS. Для состава с $x = 0$ наблюдается структура с размером доменов от 2 до 3 мкм (рисунок 28а) [215].

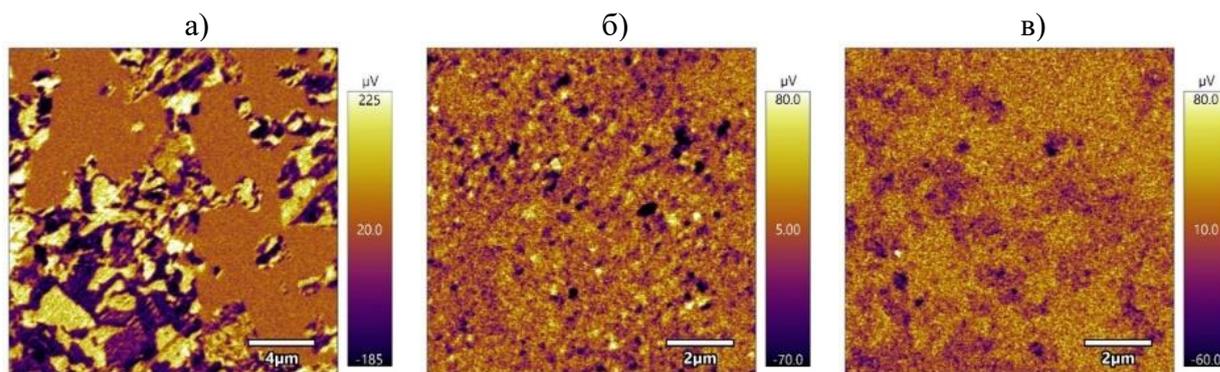


Рисунок 28 – Изображения доменной структуры $(1 - x)\text{KNN} - x\text{LAS}$ с $x = 0$ (а), 0.06 (б), 0.15 (в)

С увеличением концентрации LAS уменьшается величина сигнала пьезоэлектрического отклика (см. вертикальную шкалу для изображений 28б,в). Также уменьшается размер доменов, на рисунке 28в контраст практически отсутствует. Методом построения гистограмм распределения пьезоотклика рассчитано процентное содержание сегнетоэлектрической фазы (рисунок 29).

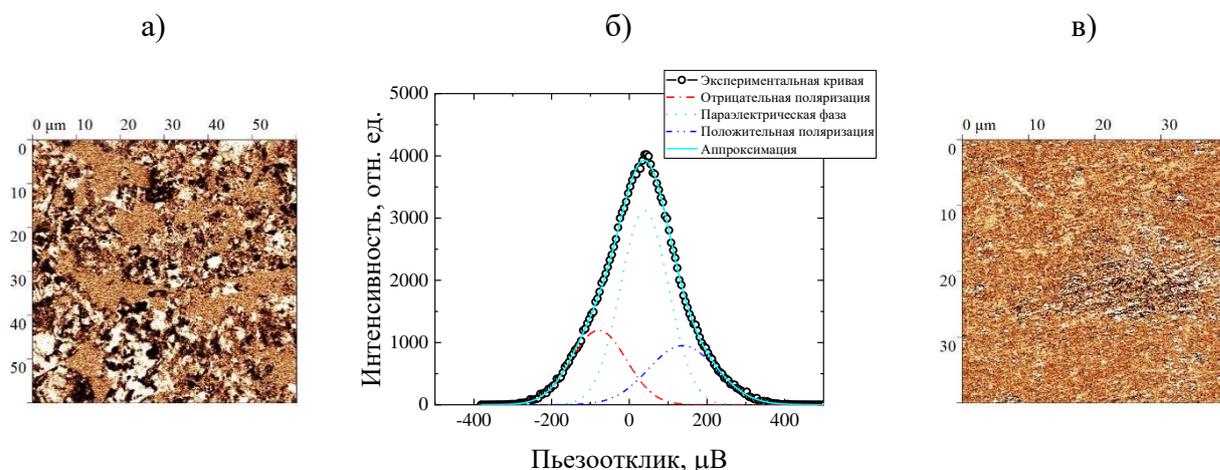


Рисунок 29 – Изображение доменной структуры образца $(1 - x)\text{KNN} - x\text{LAS}$ с $x = 0$ (а), пример расчета процентного содержания сегнетоэлектрической фазы (б) СМП изображения образца с $x = 0.1$ (в)

Для образца с $x = 0$ это значение составило более $\sim 57.5\%$, для образца с $x = 0.10$ процентное содержание сегнетоэлектрической фазы менее 5% .

Для исследуемых составов керамики получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса (рисунок 30), подтверждающие переключение сегнетоэлектрической поляризации. Наблюдается тенденция в уменьшении максимального сигнала пьезоотклика.

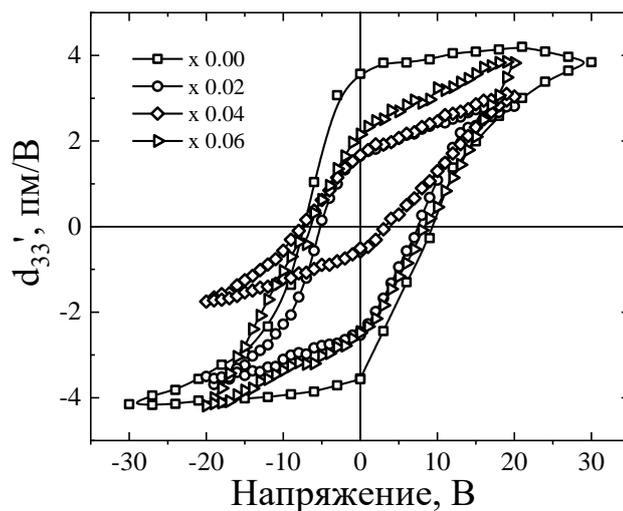


Рисунок 30 – Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса керамики KNN – LAS. Составы керамики $(1 - x)\text{KNN} - x\text{LAS}$ с $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ [215]

3.3.2 РЭМ и ЭДС

Составы образцов керамик с $x = 0$ и $x = 0.1$ были исследованы методом РЭМ. Получены изображения фазового контраста в обратно-рассеянных электронах (рисунок 31) и проанализированы с помощью ЭДС, таблица 4.

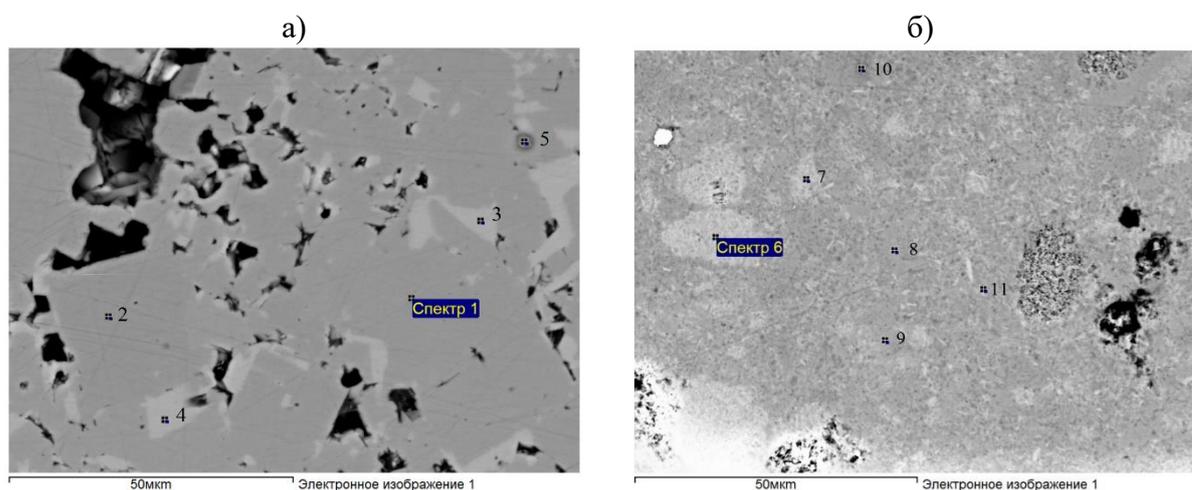


Рисунок 31 – РЭМ изображения в обратно-рассеянных электронах полированной поверхности керамик серии $(1 - x)\text{KNN} - x\text{LAS}$ состава с $x = 0$ (а) и $x = 0.1$ (б)

На рисунке 31 наблюдается фазовый контраст. Основная часть изображения соответствует отношению A/B (в таблице $(\text{Na}+\text{K})/\text{Nb}$), равному $0.8 - 0.9$. В светлых областях наблюдается явный дефицит по катионам в позициях А, где отношение A/B составляет 0.5 . Области черного цвета соответствуют порам исследуемых объектов, «вскрытых» при полировке поверхности.

Таблица 4. Элементный состав различных областей фазового контраста составов с $x = 0$ и $x = 0.1$, полученный методом ЭДС.

Образец	Область	Концентрация добавок				Отношение концентраций $(\text{Na}+\text{K})/\text{Nb}$
		Sb	La	Ag	K/Na	
$x = 0$	Светлая				3.1	0.5
	Темная				0.3	0.8
$x = 0.1$	Светлая	0.9	2.1		1.7	0.5
	Темная	0.4	1.0	0.4	0.4	0.9

В обоих случаях наблюдается дефицит катионов в позициях А. Значение K/Na значительно меняется, что свидетельствует о неоднородности состава объектов.

3.3.3 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Исследования образцов керамик на основе KNN выявило заметные колебания в количественном составе и в спектрах высокого разрешения. Отношение концентраций $(\text{K}+\text{Na})/\text{Nb}$, характеризующее отношение катионов A/B и определенное методом РФЭС, меняется в пределах от 0.7 до 1.1 , таблица 5.

Анализ спектров ВР основных компонентов показал, что параметры спектров Nb (206.8 ± 0.1 эВ) и Na (1071.35 ± 0.1 эВ) практически не меняются от образца к образцу.

Спектры O 1s образцов керамик содержат два пика: пик 1, $E_{св} = 529.6$ эВ от структурного кислорода и пик 2, $E_{св} = 531.0 - 531.4$ эВ, который можно отнести к адсорбированным состояниям кислорода [216].

Таблица 5. Концентрации добавок и отношения концентраций элементов керамик $(1-x)KNN - xLAS$ составов с $x = 0$ и $x = 0.1$, полученные методом РФЭС.

Серия Образец	Концентрации добавок, ат. %	Отношения концентраций		Концентрация калия, ат. %	
		(Na+K)/Nb	K/Na	K1	K2
Кристалл KNbO ₃		1.0		20	
Керамика NaNbO ₃		1.0	0		
$x = 0.00$		1.1	0.69	4.4	3.5
$x = 0.10$	La – 1.9 Ag – 1.3	1.13	1.09	4.9	4.7

Спектры K 2p, напротив, меняются от образца к образцу очень заметно. В кристалле KNbO₃ спектр K 2p представлен одним дублетом с $E_{св}$ K 2p_{3/2} равным 291.3 эВ, рисунок 32а, который обусловлен атомами калия в позициях А. В образцах керамик кроме дублета 1-1' присутствует дублет 2-2' в области 292.2 – 292.9 эВ, рисунок 32б, доля которого меняется в диапазоне от 15 до 65 %.

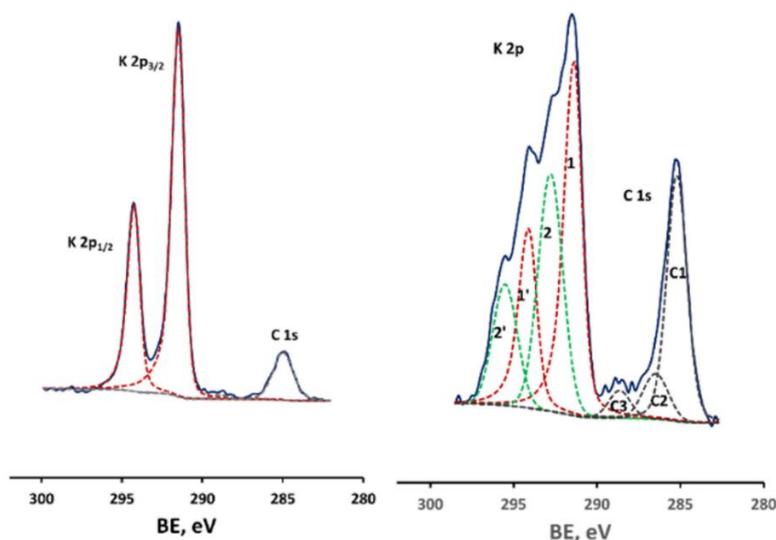


Рисунок 32 – Спектры C 1s+K 2p (слева) кристалла KNbO₃ и (справа) образца $(1-x)KNN - xLAS$ с $x = 0.10$. Сплошная синяя линия - экспериментальный спектр; серые пунктирные линии-встроенные пики C 1s (C1: CH_x, C2: C – O и C3: CO₃²⁻); красные и зеленые пунктирные линии - встроенные пики K 2p (1, 2: 2p_{3/2}; 1', 2': 2p_{1/2}).

Согласно справочным данным [217–219] дублет 2-2' в диапазоне 292.2 – 292.4 эВ можно отнести к K₂CO₃ или KOH, а согласно [220] дублет 2-2' в диапазоне 292.9 эВ

соответствует K_2O [221]. Присутствие карбонатов подтверждает пик в области 288.5 – 288.9 эВ в спектре $C1s$, рисунок 32б. Однако, отношение концентраций карбонатного углерода и калия ($C3/K$) значительно меньше 0,5.

Концентрации калия $K1$ и $K2$, соответствующие дублетам 1-1' и 2-2', рассчитывали по общей концентрации калия, умноженной на долю дублета 1-1' в первом случае и на долю дублета 2-2' во втором. Эти данные приведены в таблице 5. Сравнительный анализ концентрации $K2$ и данных о содержании несегнетоэлектрической фазы показал корреляцию между этими параметрами. Самые низкие значения $K2$ получены на образцах с высоким содержанием несегнетоэлектрической фазы и, наоборот, что позволяет предположить принадлежность дублета 2-2' вторичной фазе.

Заключение к разделу 3.3

С увеличением добавки LAS уменьшается процентное содержание сегнетоэлектрической фазы и величина сигнала пьезоотклика [215]. Методами РЭМ и ЭДС обнаружен дефицит катионов в позициях А, а также значительная неоднородность фазового и элементного состава. Значение K/Na значительно меняется, что свидетельствует о неоднородности распределения элементов на определенных этапах синтеза.

Заметные колебания состава выявлены также и методом РФЭС. Выявлено два химических состояния калия, при этом атомная концентрация второго коррелирует с процентным соотношением вторичной фазы. Чем больше концентрация $K2$, тем меньше содержание сегнетоэлектрической фазы.

3.4 Серия $(1-x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$

3.4.1 Атомно-силовая микроскопия

Микроструктура образцов керамик $(1-x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ с $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ и 0.06 была исследована методом АСМ. Изображения топографии (верхний ряд) и DFL сигнала (нижний ряд) представлены на рисунке 33. Для количественной оценки размера зерен использовался метод автокорреляционной функции [222].

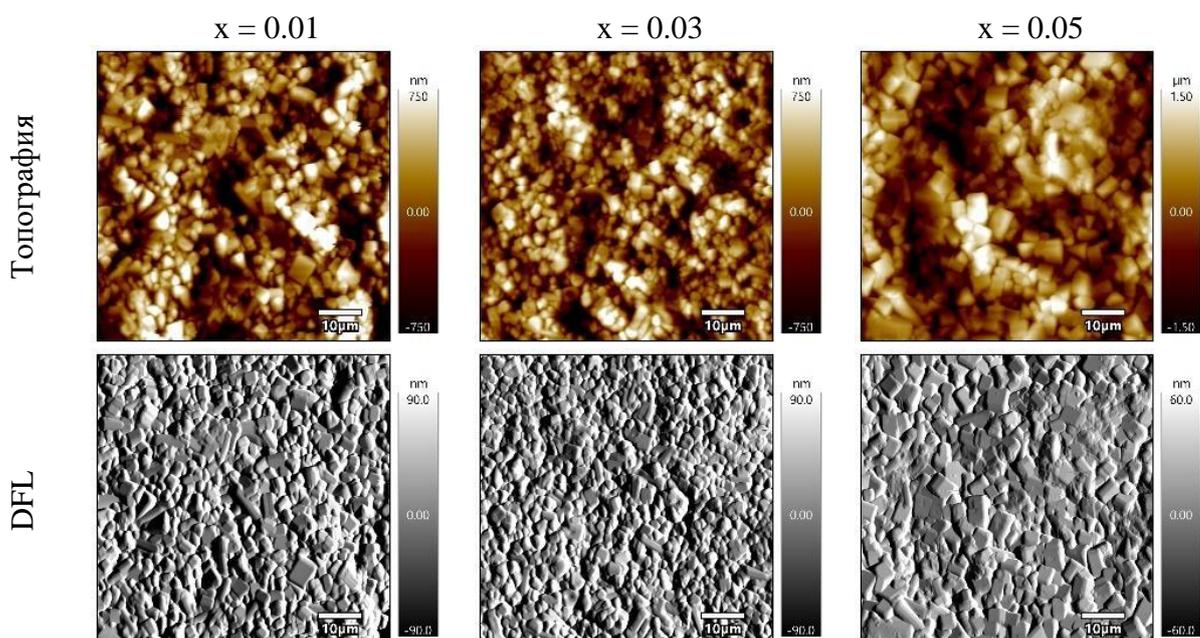


Рисунок 33 – Изображение топографии (верхний ряд) и сигнала DFL (нижний ряд) образцов керамик $(1-x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ с $x = 0.01, 0.03, 0.05$

На рисунке 34 представлен график автокорреляционных функций и зависимость размера зерен от концентрации BaZr, полученные при анализе результатов исследований поверхности неполированной керамики. Микроструктура образцов чувствительна к условиям легирования. Наблюдалось увеличение размера зерен от 2.27 мкм до 3.55 мкм с увеличением концентрации BaZr.

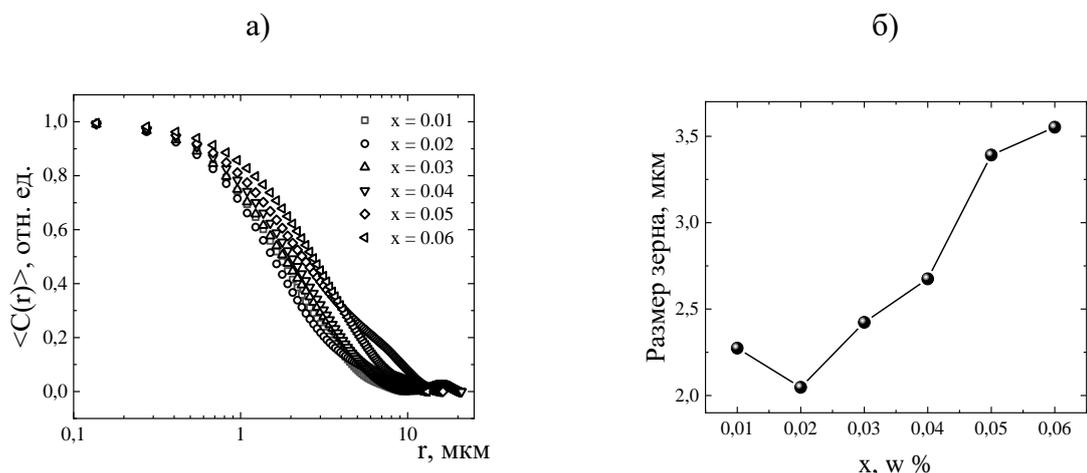


Рисунок 34 – График радиально усредненных автокорреляционных функций (а) и зависимость среднего размера зерна от x (б) для образцов $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ с $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ и 0.06

По гистограммам распределения сигнала пьезоотклика определено процентное содержание сегнетоэлектрической фазы для всех составов данной серии (рисунок 35). Максимальное количество сегнетоэлектрической фазы наблюдается для состава с $x = 0.06$.

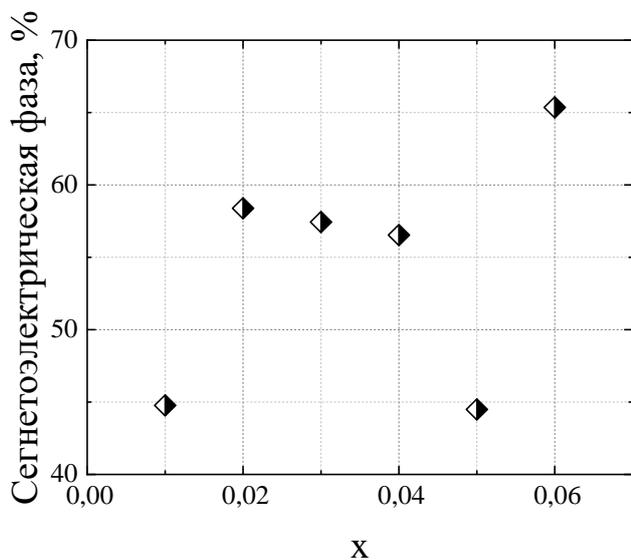


Рисунок 35 – Зависимость процентного содержания сегнетоэлектрической для фазы от x образцов $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ с $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ и 0.06

На рисунке 36 представлены изображения доменной структуры керамики KNN в зависимости от концентрации BaZr. Зерна имеют разупорядоченную доменную структуру. Присутствуют также участки с нулевым сигналом пьезоотклика, что ассоциируется с присутствием несегнетоэлектрических фаз в исследуемой керамике.

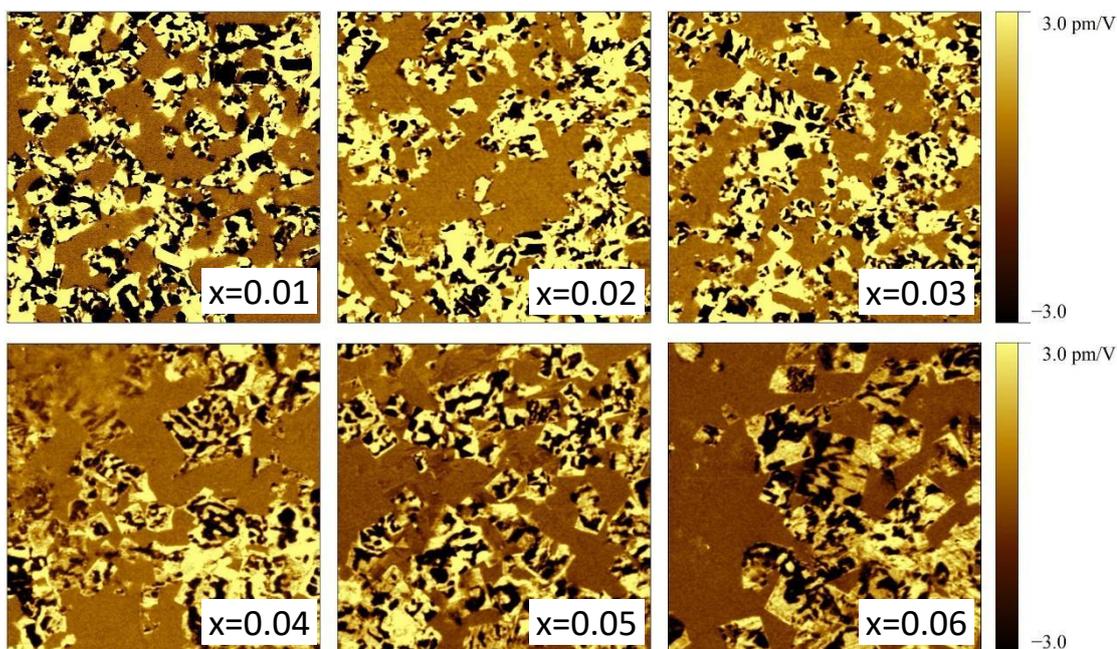


Рисунок 36 – Доменная структура керамики $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$. Размер изображений $30 \times 30 \text{ мкм}^2$

С помощью программы WSxM [223] проведен расчет плотности доменных границ. На рисунке 37 представлен результат выделения доменных границ по изображению исходной доменной структуры для состава $0.94\text{KNN} - 0.06\text{BaZr}$.

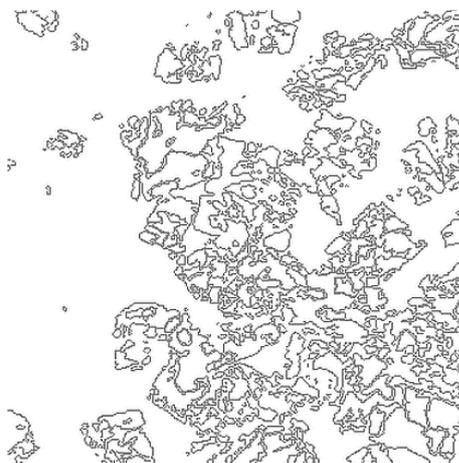


Рисунок 37 – Визуализация границ доменов керамики состава $0.94\text{KNN} - 0.06\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$

Для всех составов получена зависимость плотности доменных границ от x (рисунок 38) – плотность постепенно уменьшается по мере увеличения концентрации BaZrO_3 .

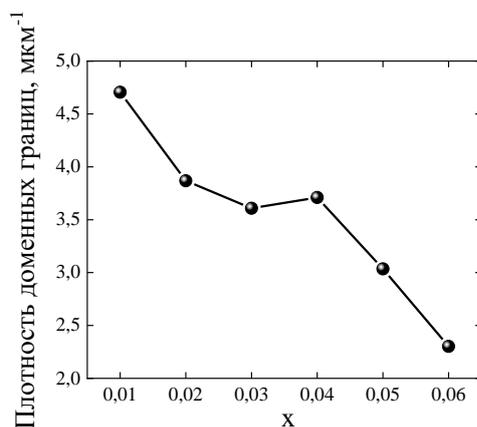


Рисунок 38 – Зависимость плотности доменных границ от x в керамике $(1-x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$

Для керамики $0.99\text{KNN} - 0.01\text{BaZr}$ средний размер доменов, составляет 430 нм, а для $0.94\text{KNN} - 0.06\text{BaZr}$ составляет 550 нм.

На рисунке 39 представлены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса в зависимости от концентрации BaZr и параметры, рассчитанные из данных зависимостей.

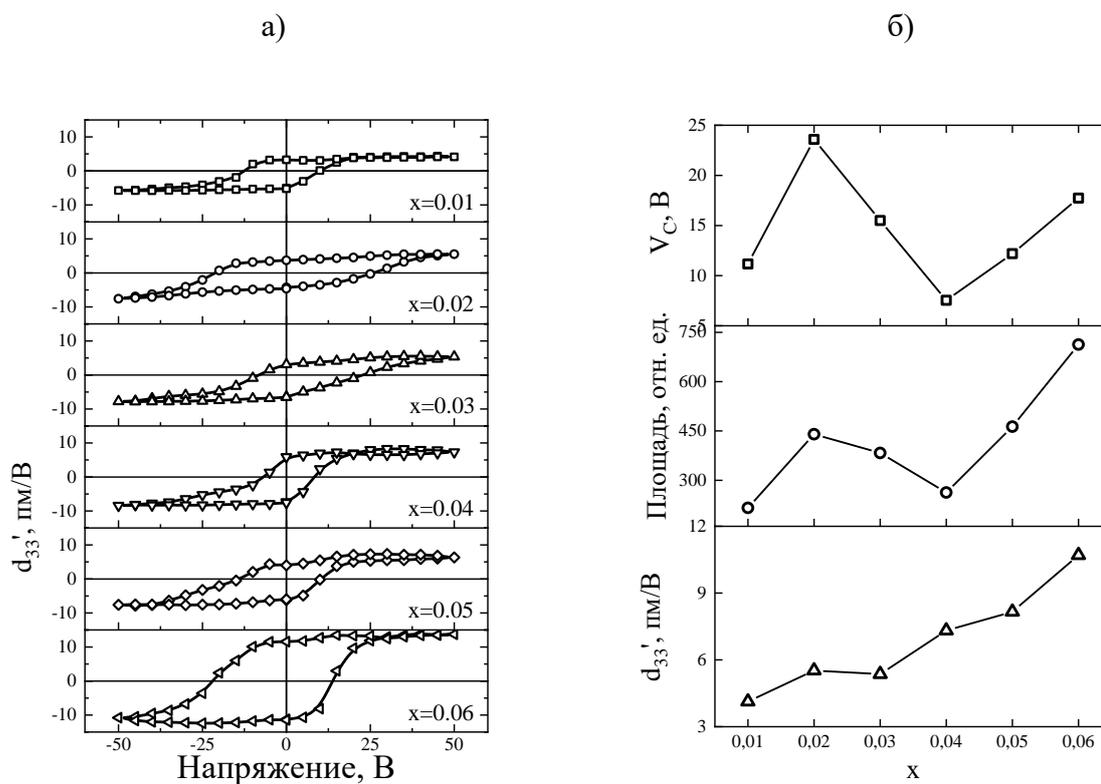


Рисунок 39 – Петли пьезоэлектрического гистерезиса керамики $(1-x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ (а), напряжение переключения, площадь петель и сигнал пьезоотклика при напряжении ± 50 В в зависимости от концентрации BaZr (б)

С увеличением концентрации BaZr наблюдается увеличение среднего размера зерна, уменьшение плотности доменных стенок и увеличение среднего размера домена. Также отмечается увеличение сигнала пьезоотклика с ростом концентрации BaZr.

Значение коэрцитивного напряжения имеет максимальное значение при $x = 0.02$, также стоит отметить недостаточное насыщение петли гистерезиса при данной концентрации BaZr.

3.4.2 Рентгенофазовый анализ

На рисунке 40 представлены дифрактограммы и штрих-диаграммы для фаз, используемых для описания суммарного экспериментального спектра для всех составов серии $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$.

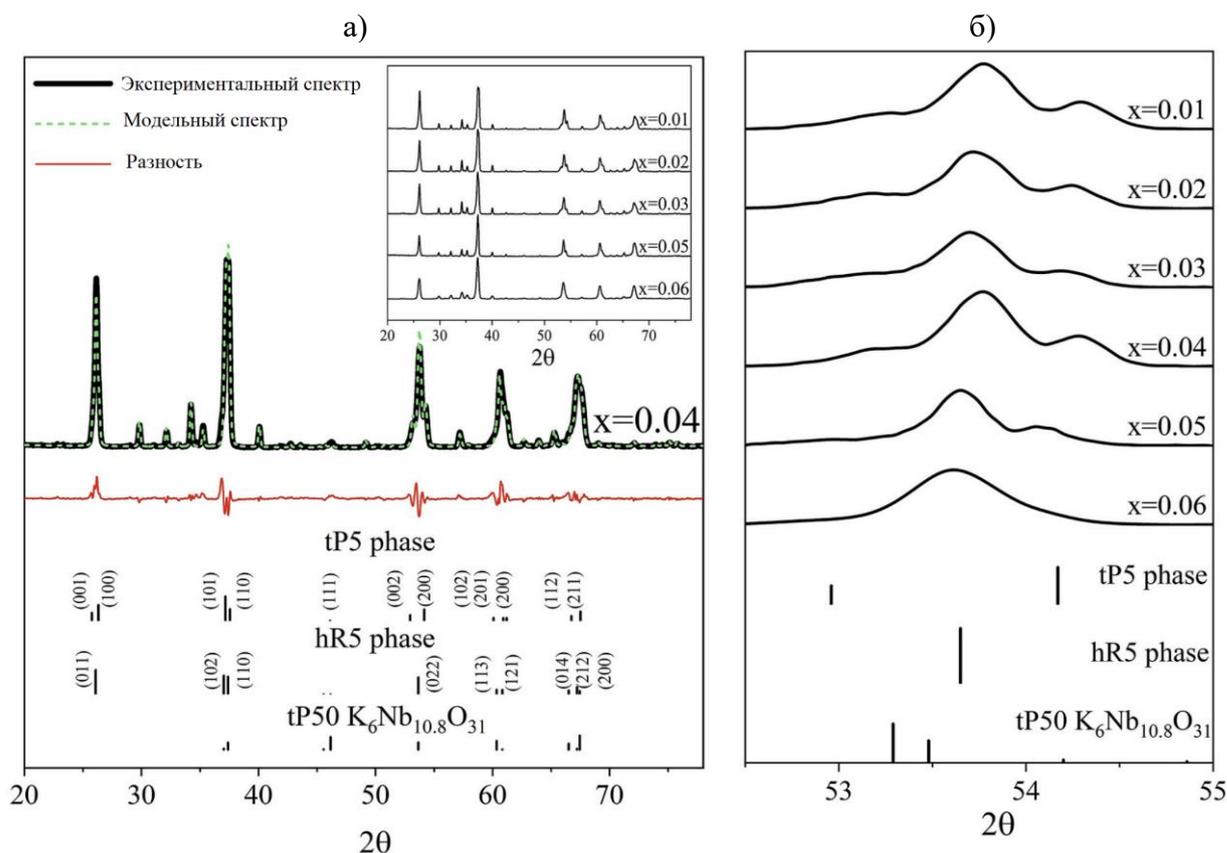


Рисунок 40 – (а) Дифрактограмма образца серии $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ для $x = 0.04$; модельный спектр, полученный методом Ритвельда; штрих-диаграммы для фаз tP5, hR5 и tP50. На вставке представлены дифрактограммы для составов с $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.06$; (б) дифрактограммы в диапазоне 2θ от $52.5^\circ - 55^\circ$, штрих-диаграммы фаз tP5, hR5 и tP50 [224]

Тип и характеристики кристаллической структуры KNN керамик приведены в таблице 6.

Результаты демонстрируют наличие трех основных фаз: тетрагональная tP5, ромбоэдрическая hR5 и тетрагональная tP50. Фазы tP5 и hR5 имеют структуру искаженных перовскитов и, согласно литературным данным [225], являются сегнетоэлектрическими. Третью фазу tP50 отличает от первых двух увеличенный в 3 раза параметр решетки а. Идентификация состава данной фазы осложняется тем, что существует несколько изоструктурных соединений для описания этой фазы. Проба различных составов для подгонки выявила $K_6Nb_{10.8}O_{30}$, как наиболее подходящий состав.

Объемная доля вторичной фазы tP50 колеблется от 28 до 37 % без четкой зависимости от x. Размеры элементарных ячеек сегнетоэлектрических фаз tP5 и hR5 монотонно увеличиваются с увеличением x, за исключением образца с $x = 0,06$. Соотношение долей фаз tP5 и hR5 увеличивается при изменении x с 0.01 до 0.03 и уменьшается при изменении x с 0.03 до 0.06. Для образца с $x = 0.03$ была обнаружена вторичная ромбоэдрическая фаза hP42 ($K_3(NbO_2)_3(Si_2O_7)$).

Таблица 6. Сингония, символ Пирсона и параметры кристаллической структуры образца $(1 - x)KNN - xBaZr + 1 \% SiO_2$ с $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ и 0.06 , полученные методом Ритвельда [224].

x	Символ Пирсона	Об. %	V, Å ³	$\alpha_R, ^\circ$	a, Å	c, Å	Rwp	GOF	Rp
0.01	tP5	24.8 ± 0.3	61.53	89.48°	3.924	3.996	0.19	3.89	0.14
	hR5	41.9 ± 0.3	173.07		5.573	6.918			
	tP50	33.2 ± 0.2	621.89		12.538	3.956			
0.02	tP5	26 ± 0.3	61.79	89.45°	3.929	4.003	0.17	2.93	0.12
	hR5	38.9 ± 0.4	173.53		5.578	6.931			
	tP50	35.2 ± 0.2	623.06		12.545	3.959			
0.03	tP5	25.7 ± 0.4	61.89	89.44°	3.932	4.003	0.16	2.85	0.12
	hR5	31.4 ± 0.4	174.09		5.584	6.939			
	tP50	36.1 ± 0.2	623.55		12.550	3.959			
	hP42	6.8 ± 0.1			9.051	8.052			
0.04	tP5	25.6 ± 0.4	61.59	89.51°	3.925	3.998	0.17	2.90	0.13
	hR5	46.2 ± 0.4	173.26		5.575	6.916			
	tP50	28.2 ± 0.2	622.46		12.539	3.959			
0.05	tP5	12.4 ± 0.7	62.01	89.51°	3.936	4.003	0.16	2.13	0.12
	hR5	53.0 ± 0.8	174.28		5.586	6.929			
	tP50	34.6 ± 0.3	622.96		12.544	3.959			
0.06	tP5	9.9 ± 0.5	62.72	89.70°	3.948	4.024	0.13	4.91	0.10
	hR5	53.2 ± 0.5	175.23		5.596	6.907			
	tP50	36.8 ± 0.2	625.13		12.539	3.976			

3.4.3 РЭМ и ЭДС

Составы всех образцов керамик были проанализированы с помощью ЭДС по большим областям размерами 250×200 мкм², таблица 7.

Таблица 7. Элементный состав образцов керамик $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ с $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$, полученный методом ЭДС [224].

Образец	Концентрации добавок, ат. %	Отношения концентраций	
		K/Na	(Na+K)/Nb
x = 0.01	Ba-0.9 Si - 0.4	0.6	0.8
x = 0.02	Ba - 1.2 Si - 1.5 Zr - 0.5	0.9	0.8
x = 0.03	Ba - 1.9 Si - 1.9 Zr - 1.3	1.1	0.8
x = 0.04	Ba - 2.6 Si - 1.8	0.8	0.9
x = 0.05	Ba - 4.1 Si - 1.5	0.7	0.8
x = 0.06	Zr - 3.4 Ba - 4.9 Si - 1.3	0.7	0.8

Для всех исследуемых составов наблюдается дефицит катионов в позициях А. Значение K/Na меняется в пределах 0.6 – 1.1. Значение (Na+K)/Nb находится в пределах 0.8 – 0.9.

На рисунке 41 представлены карты распределения Ba и Na для образца с $x = 0.06$. Наблюдается неравномерное распределение Ba и Na, при этом в областях с меньшим содержанием Na отчетливо отмечается высокое содержание Ba. В связи с этим можно предположить, что ионы Ba могут занимать позиции А, замещая Na и осуществляя гетеровалентное замещение.

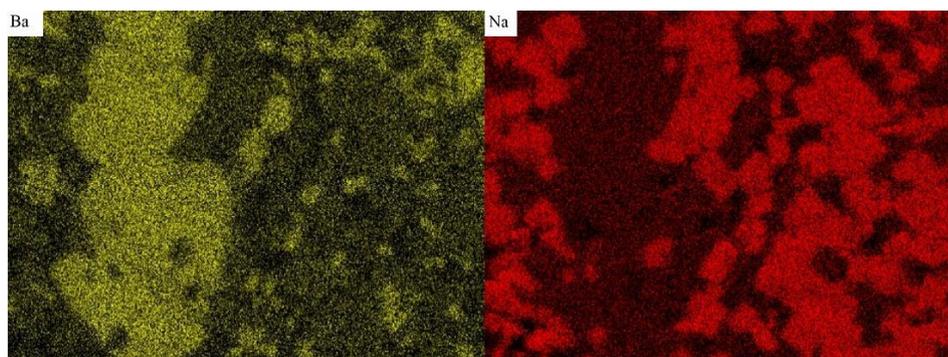


Рисунок 41 – Карты распределения Ba и Na для образца серии $0.94\text{KNN} - 0.06\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ [224]

3.4.4 Сравнение результатов РЭМ и СМП

На рисунке 42 представлены РЭМ изображения в обратно-рассеянных электронах для керамики $0.99\text{KNN} - 0.01\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$.

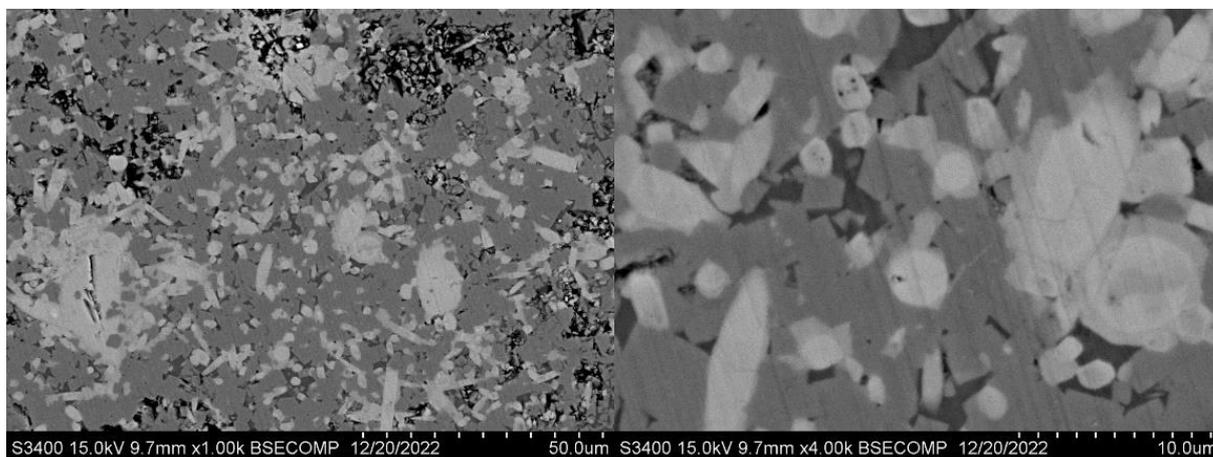


Рисунок 42 – РЭМ изображения в обратно-рассеянных электронах полированной поверхности керамик на основе KNN состава серии $0.99\text{KNN} - 0.01\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ [224]

Наблюдается несколько фаз различного состава, которые впоследствии были проанализированы с помощью ЭДС (таблица 8) и СМП (рисунок 43).

Результаты сканирования одного и того же места образца с $x = 0.01$ методами РЭМ и СМП представлены на рисунке 43.

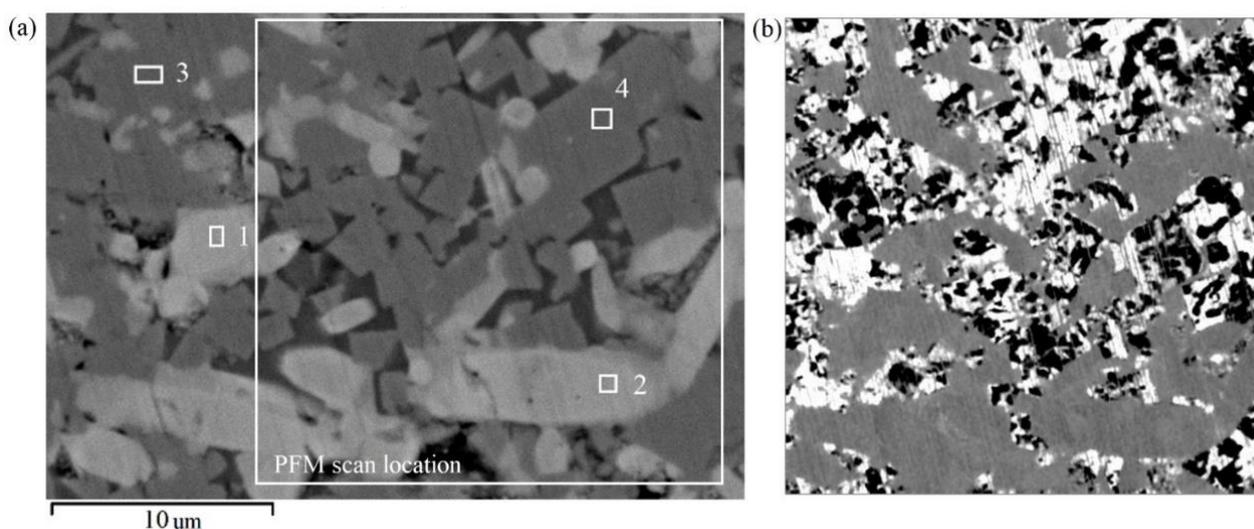


Рисунок 43 – (а) РЭМ изображение в обратно-рассеянных электронах $0.99\text{KNN} - 0.01\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ и отмеченные маркером области анализа ЭДС; (б) СМП изображение доменной структуры того же места [224]

Таблица 8. Элементный состав различных областей фазового контраста $0.99\text{KNN} - 0.01\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ [224]

Область	Сегнетоэлектрическая фаза	Ba	K/Na	(K+Na)/Nb
1	нет	4.1	1.4	0.6
2	нет	3.2	1.5	0.6
3	есть	0.0	0.2	1.2
4	есть	0.0	0.2	1.1

Области без сегнетоэлектрического контраста демонстрируют отношение $(\text{K}+\text{Na})/\text{Nb}$ (т.е. A/B) меньше единицы. В областях с сегнетоэлектрическим контрастом отношение $(\text{K}+\text{Na})/\text{Nb} \geq 1$.

Результаты сканирования одного и того же места образца с $x = 0.06$ методами РЭМ и СМП представлены на рисунке 44. В таблице 9 представлены результаты ЭДС анализа. Выявлена значительная неоднородность распределения Ba и Na, при чем наименьшее количество натрия наблюдается там, где наблюдается наибольшее количество бария, из чего можно предположить, что барий может занимать именно А позиции.

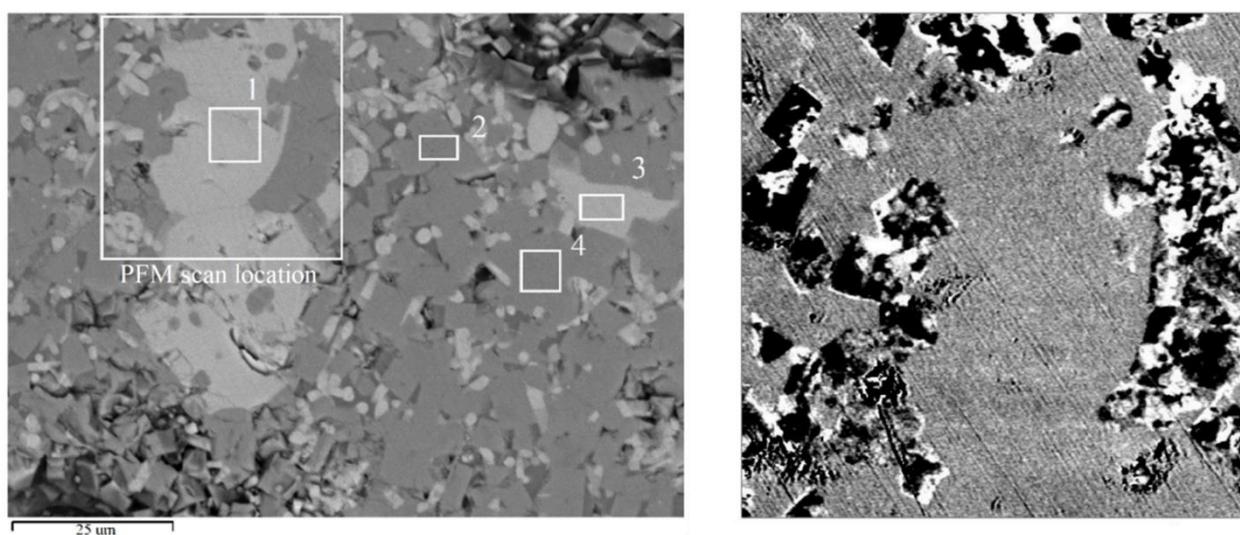


Рисунок 44 – РЭМ изображение в обратно-рассеянных электронах состава $0.94\text{KNN} - 0.06\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ (слева), изображение доменной структуры (справа)

Таблица 9. Элементный состав различных областей изображения фазового контраста $0.94\text{KNN} - 0.06\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$, полученный методом РЭМ ЭДС.

Область	Сегнетоэлектрическая фаза	Zr	Ba	K/Na	(K+Na)/Nb	(K+Na+Ba)/(Nb+Zr)
1	Нет	4.3	11.3	1.5	0.4	0.9
2	Есть		2.2	0.4	0.9	0.6
3	Нет	3.9	9.8	1.6	0.4	1.0
4	Есть		2.1	0.5	0.9	0.6

Сравнивая результаты СМП и ЭДС для образцов $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaZr}$ с $x = 0.01$ и $x = 0.06$ стоит заметить, что в образцах с $x = 0.01$ барий не обнаружен в областях с сегнетоэлектрическим контрастом, в то время как в образце с $x = 0.06$ Ва обнаружен в структуре, обладающей сегнетоэлектрическими свойствами, при этом процентное содержание сегнетоэлектрической фазы увеличивается.

3.4.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Метод РФЭС, как и ЭДС, выявил колебания в количественном составе образцов керамик данной серии, в таблица 10. Концентрации циркония закономерно увеличиваются с ростом расчетной доли легирующей примеси x почти пропорционально, концентрация бария меняется при этом немонотонно.

Таблица 10. Концентрации добавок и отношения концентраций элементов керамик $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ с $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ и 0.06 , полученные методом РФЭС [224]

Серия	Образец	Концентрации добавок, ат. %	Отношения концентраций		Концентрация калия, ат. %		Отношения концентраций
			K/Na	(Na+K)/Nb	K1	K2	
-	Кристалл KNbO_3			1.0	20		1.0
-	Керамика NaNbO_3			1.0			1.0
II	$x = 0.01$	Zr – 0.2 Ba – 0.2 Si – 1.0	0.6	0.9	2.0	3.6	0.7
	$x = 0.02$	Zr – 0.3 Ba – 0.3 Si – 1.8	0.6	1.0	2.5	4.0	0.8
	$x = 0.03$	Zr – 0.4 Ba – 0.2 Si – 1.5	0.6	1.0	1.9	4.0	0.7
	$x = 0.04$	Zr – 0.7 Ba – 0.6 Si – 0.7	0.5	0.9	2.4	2.5	0.9
	$x = 0.05$	Zr – 0.9 Ba – 0.4 Si – 1.1	0.8	0.9	2.6	3.7	1.0
	$x = 0.06$	Zr – 1.2 Ba – 0.8 Si – 0.0	0.7	1.0	4.9	2.4	1.0

Спектры К 2р всех образцов содержат два дублета, как и в серии $\text{KNN} - \text{LAS}$. На рисунке 45 представлены спектры С 1s + К 2р образца с $x = 0.05$. Доля дублета 2-2' меняется от 30 до 65 %. Атомные концентрации калия К1 и К2, соответствующие состояниям

дублетов 1-1' и 2-2', приведены в таблице 10. В этой серии также обнаружена корреляция между концентрацией K2 и содержанием сегнетофазы (рисунок 55, раздел 3.5).

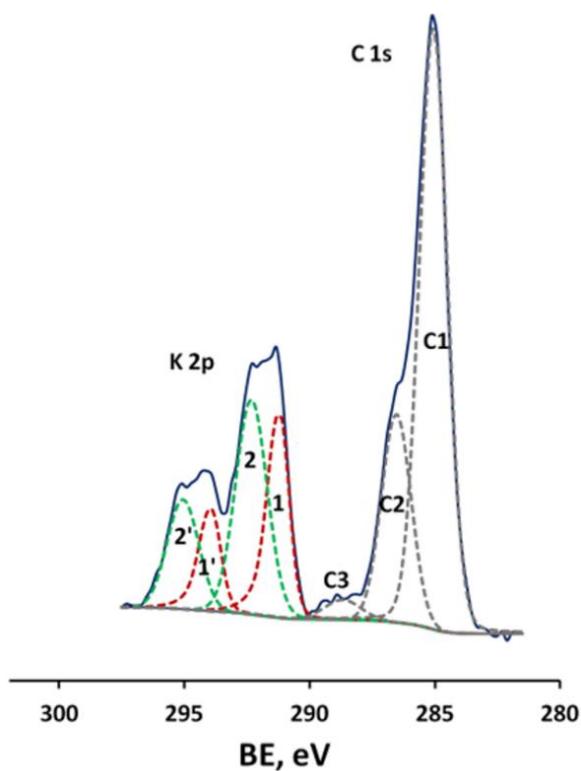


Рисунок 45 – Спектр C 1s+K 2p образца 0.95KNN – 0.05BaZr+1 % SiO₂. Сплошная синяя линия - экспериментальный спектр; серые пунктирные линии-встроенные пики C 1s (C1: CH_x, C2: C – O и C3: CO₃²⁻); красные и зеленые пунктирные линии - встроенные пики K 2p (1, 2: 2p_{3/2}; 1' 2': 2p_{1/2}).

Заключение к разделу 3.4

С увеличением концентрации BaZr наблюдается увеличение среднего размера зерна, уменьшение плотности доменных стенок и увеличение среднего размера домена. Также отмечается увеличение сигнала пьезоотклика с ростом концентрации BaZr при измерении локальных петель гистерезиса.

Результаты РД демонстрируют наличие трех основных фаз: тетрагональная tP5, ромбоэдрическая hR5 и тетрагональная tP50. Фазы tP5 и hR5 имеют структуру искаженных перовскитов, что согласно литературным данным [225] являются сегнетоэлектрическими. Третья фаза ассоциируется с несегнетоэлектрической K₆Nb_{10.8}O₃₀.

С помощью получения карт ЭДС, изображений фазового контраста в обратно-рассеянных электронах и СМП изображений одного и того же участка установлено, что Ba участвует в замещении катионов в позиции А. Для несегнетоэлектрической фазы выявлено

отношение A/B, равное 0.6, что согласуется с данными РД и подобранной вторичной неполярной фазой $K_6Nb_{10.8}O_{30}$.

Методом РФЭС также, как и в случае для составов KNN – LAS (см. раздел 3.3.3) выявлено два химических состояния калия, при этом атомная концентрация второго коррелирует с процентным соотношением несегнетоэлектрической фазы.

3.5 Серия $(1 - x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$

3.5.1 Атомно-силовая микроскопия

Изображения доменной структуры образцов керамик (рисунок 46), полученных методом силовой микроскопии пьезоотклика, демонстрируют выраженный доменный контраст.

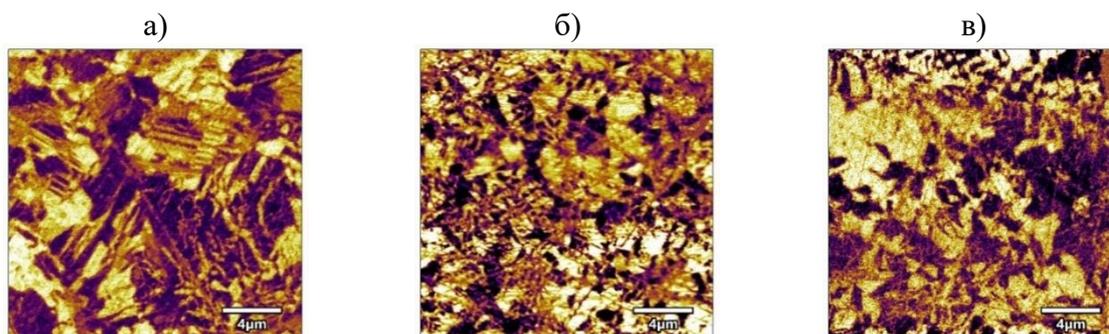


Рисунок 46 – СМП изображения доменной структуры образцов $(1 - x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$ с $x = 0.00$ (а), 0.02 (б) и 0.04 (в)

Для каждого образца построены гистограммы распределения сигнала пьезоотклика, после чего проведена аппроксимация полученных экспериментальных кривых тремя Гауссовыми пиками, каждый из которых отвечает за отрицательное и положительное направление поляризации, а также за отсутствие сигнала пьезоотклика (нулевой контраст). Рассчитано процентное содержание несегнетоактивной фазы для всех составов керамик, которое соответствует отношению площади «нулевого» пика к общей площади под полученной экспериментальной кривой (рисунок 47). Наблюдается увеличение сегнетоэлектрической фазы с увеличением концентрации AgN , за исключением образца с $x = 0.06$.

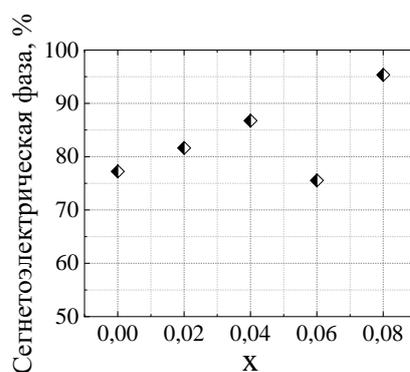


Рисунок 47 – Зависимость процентного содержания сегнетоэлектрической фазы от x для образцов $(1 - x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$ с $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ и 0.08

С целью изучения процессов переключения поляризации, были проведены эксперименты по созданию индуцированной доменной структуры «box in box». Светлые области соответствуют положительно поляризованным доменам, темные области соответствуют отрицательно поляризованным доменам. Созданные домены стабильны во времени, контраст СМП остался прежним через 2 часа после процесса поляризации (рисунок 48).

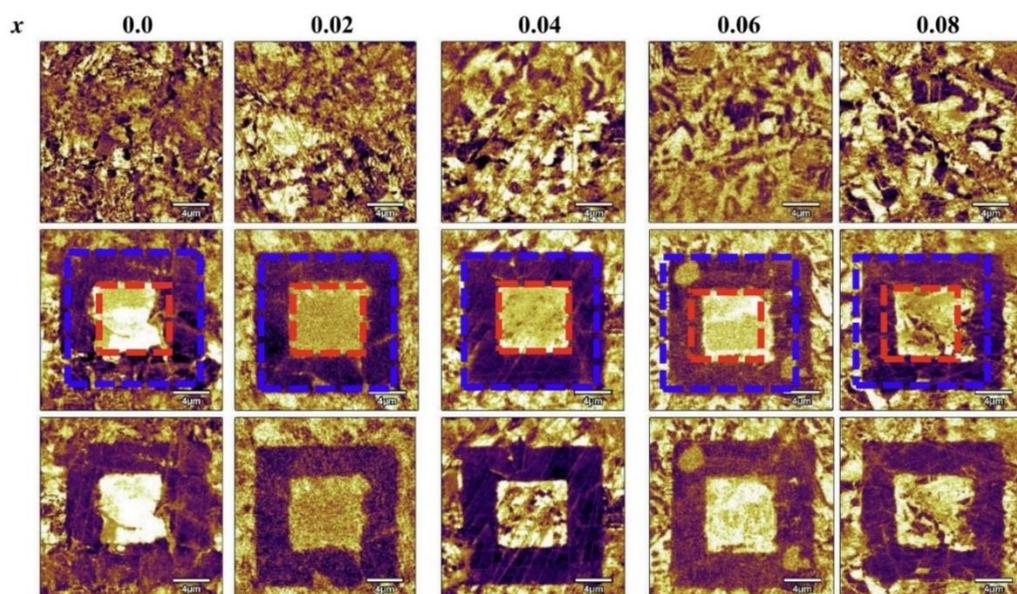


Рисунок 48 – Изображения исходной (верхний ряд) и индуцированной доменной структуры сразу после поляризации (средний ряд) и спустя 2 часа после поляризации ± 20 В (нижний ряд) образцов $(1 - x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$ с $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ и 0.08

На рисунке 49 представлены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса в зависимости от концентрации AgN.

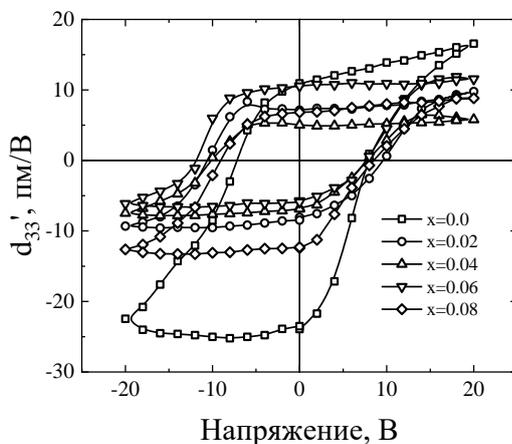


Рисунок 49 – Петли пьезоэлектрического гистерезиса керамик $(1 - x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$ с $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ и 0.08

3.5.2 Рентгенофазовый анализ

На рисунке 50 представлены экспериментальные дифрактограммы, модельные спектры, полученные методом Ритвельда, и штрих-диаграммы для фаз, используемых для описания суммарного экспериментального спектра для составов серии $(1 - x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$.

Тип и характеристики кристаллической структуры $(1 - x)\text{KNN} - x\text{AgN}$ керамик приведены в таблице 11. Выделены две основные фазы: моноклинная (mP40) и кубическая (cP5), таблица 12. Периоды решетки моноклинной фазы вдвое больше, чем кубической. Фаза mP40 ассоциируется с сегнетоэлектрической, а cP5 со вторичной несегнетоактивной фазой.

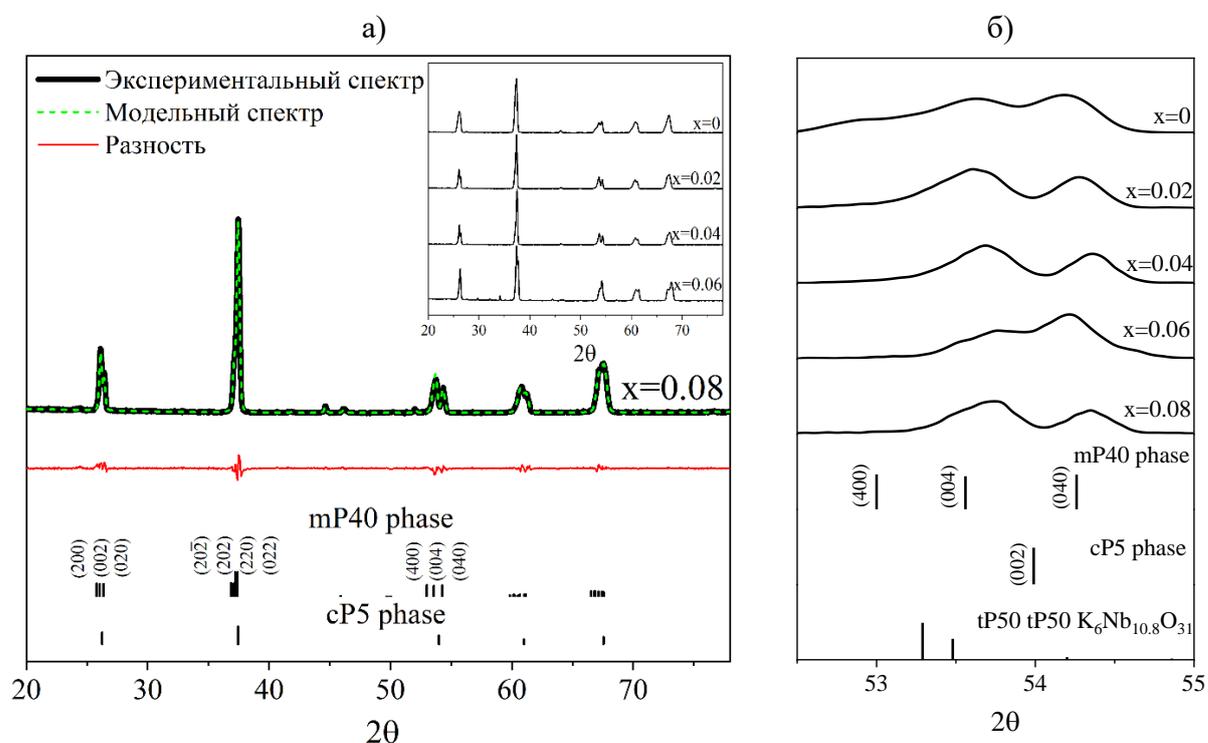


Рисунок 50 – (а) Дифрактограмма образца серии $(1 - x)\text{KNN} - x\text{AgN}$ для $x = 0.08$; модельный спектр, полученный методом Ритвельда; штрих-диаграммы для фаз cP5 и mP40.; на вставке представлены дифрактограммы для составов с $x = 0.0, 0.02, 0.04$ и 0.06 ; (б) дифрактограммы в диапазоне 2θ от 52.5° – 55° , штрих-диаграммы фаз cP5, mP40 и tP50 [224]

Таблица 11. Сингония, символ Пирсона и параметры кристаллической структуры образца $(1-x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$, полученные методом Ритвельда [224].

x	Символ Пирсона	Об. %	V, Å ³	β , °	a, Å	b, Å	c, Å	Rwp	GOF	Rp
0	mP40	70.5±0.4	500.75	90.36°	8.026	7.850	7.948	0.14	3.24	0.10
	cP5	29.5±0.4	61.44		3.946					
0.02	mP40	79.2±0.2	497.44	89.78°	7.987	7.848	7.936	0.12	2.03	0.09
	cP5	20.8±0.2	61.49		3.947					
0.04	mP40	84.9±0.2	496.94	89.81°	7.983	7.847	7.933	0.12	1.65	0.09
	cP5	15.1±0.2	61.40		3.945					
0.06	mP40	56.7±0.1	493.45	90.39°	7.941	7.861	7.905	0.11	2.23	0.09
	cP5	35.8±0.1	60.10		3.917					
	Ag	0.2±0.0	68.72		4.096					
	tP50	7.4±0.1	624.37		12.563		3.956			
0.08	mP40	81.9±1.1	495.51	89.88°	7.963	7.849	7.928	0.12	1.51	0.09
	cP5	17.8±1.1	61.35		3.944					
	Ag	0.3±0.0	68.17		4.085					

Результаты демонстрируют, что содержание вторичной фазы cP5 изменяется немонотонно с увеличением x. Дифрактограммы в диапазоне 2θ 52,5° – 55° на рисунке 50б показывают изменение вклада фазы cP5 с увеличением x. Размер элементарной ячейки сегнетоэлектрической фазы mP40 уменьшается с увеличением x.

3.5.3 РЭМ и ЭДС

Составы керамик были проанализированы с помощью ЭДС по большим областям размерами 250×200 мкм², таблица 12.

Таблица 12. Элементный состав образцов керамик $(1-x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$ с $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ и 0.08 , полученный методом ЭДС [224].

Образец	Концентрации добавок, ат. %	Отношение концентраций	
		K/Na	(Na+K)/Nb
x = 0.00		0.7	0.9
x = 0.02		0.6	0.9
x = 0.04	Ag-2.2	0.6	0.8
x = 0.06	Ag-3.6	0.4	0.8
x = 0.08	Ag-5.8	0.5	0.8

Результаты ЭДС демонстрируют дефицит катионов в позициях А структуры ABO_3 , отношение $(\text{Na}+\text{K})/\text{Nb}$ меняется в пределах 0.8 – 0.9. Кроме того, атомная концентрация К меньше, чем Na. Отношение K/Na варьируется от 0.5 до 0.7.

На рисунке 51 представлены РЭМ изображения фазового контраста и карты распределения Ag, Na и K для образца с $x = 0.08$. Видно равномерное распределение K и Na, в отличие от Ag, которое распределено неравномерно.

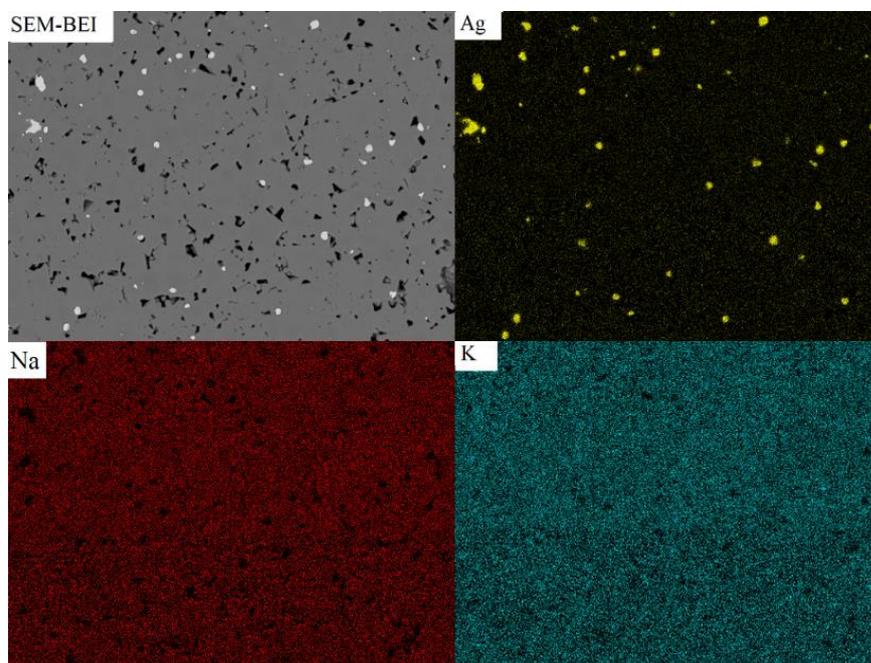


Рисунок 51 – РЭМ изображение в обратно-рассеянных электронах, карты распределения K, Na и Ag для образца $0.92\text{KNN} - 0.08\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$ [224]

3.5.4 Сравнение результатов РЭМ и СМП

На рисунке 52 представлены РЭМ изображения фазового контраста полированной керамики $\text{KNN} + 5\% \text{LiF}$. Наблюдаются светло-серые включения вторичной фазы.

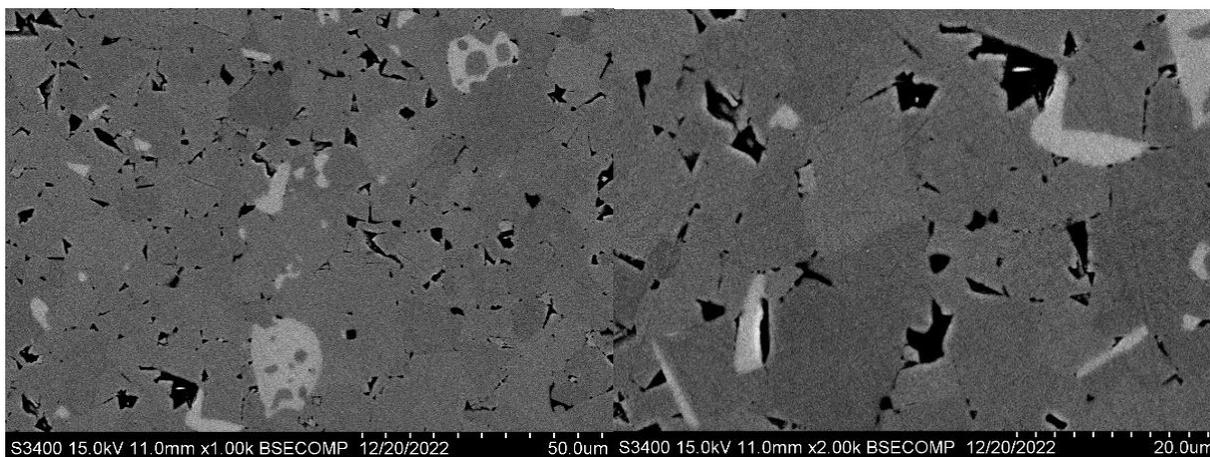


Рисунок 52 – РЭМ изображения в обратно-рассеянных электронах полированной поверхности керамики $(1 - x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$ с $x = 0$ [224]

Изображения демонстрируют наличие нескольких фаз различного состава. Светлые области соответствуют участкам с более высокими концентрациями тяжелых элементов. Области различного цвета были проанализированы с помощью ЭДС и исследованы методом СМП. Совмещение РЭМ изображения фазового контраста и СМП изображения (рисунок 53) наглядно показывает соответствие состава фазы и сегнетоэлектрического контраста. Количественные данные составов приведены в таблице 13.

Методом спектроскопии переключения проведены эксперименты по получению локальных петель сегнетоэлектрического гистерезиса. В контрастной области СМП скана получена зависимость изменения амплитуды деформации и фазы от напряжения, что также подтверждает сегнетоэлектрическую природу контрастной области (рисунок 53г). В то время как в неконтрастной области значения амплитуды деформации и изменения фазы практически равны нулю (рисунок 53в).

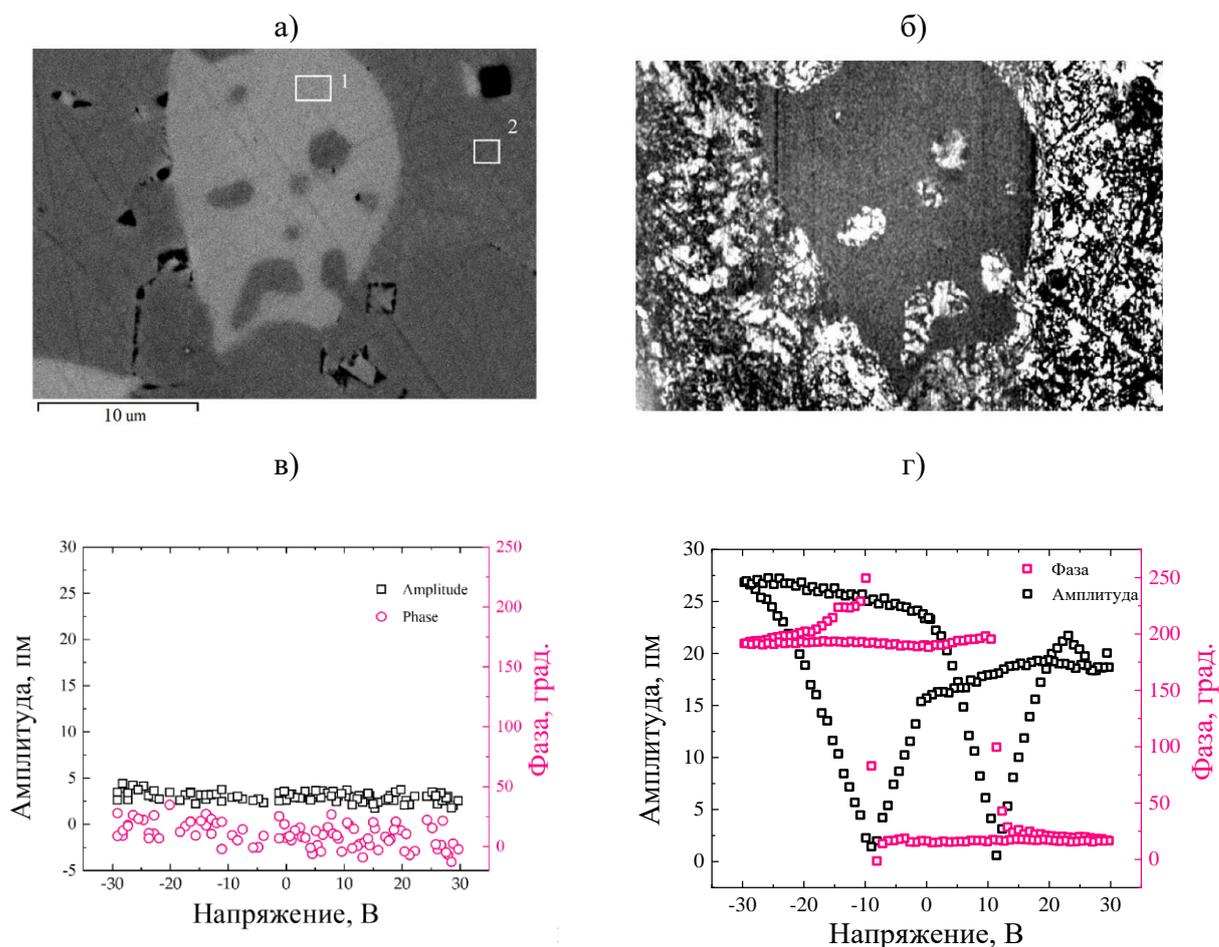


Рисунок 53 – (а) РЭМ изображение в обратно-рассеянных электронах для образца $(1 - x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$ с $x = 0$ и отмеченные маркером области анализа ЭДС; (б) СМП изображение доменной структуры того же места, (в) амплитуда и фаза спектроскопии переключения в области 1, (г) амплитуда и фаза спектроскопии переключения в области 2 [224]

Таблица 13. Элементный состав различных областей фазового контраста образца $(1-x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$ с $x = 0$ [224]

Область	Сегнетоэлектрическая фаза	K/Na	(K+Na)/Nb
1	нет	2.5	0.6
2	есть	0.3	1.1

3.5.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Количественные данные в виде отношений концентраций основных элементов и концентраций добавок, определенные методом РФЭС, приведены в таблице 14. Концентрации серебра закономерно увеличиваются с ростом расчетной доли легирующей примеси x почти пропорционально.

Таблица 14. Концентрации добавок и отношения концентраций элементов керамик $(1-x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$ с $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ и 0.08 , полученные методом РФЭС [224]

Серия	Образец	Концентрации добавок, ат. %	Отношения концентраций		Концентрация калия, ат. %		Отношения концентраций (Na+K1)/Nb
			K/Na	(Na+K)/Nb	K1	K2	
-	Кристалл KNbO_3		1.0		20		1.0
-	Керамика NaNbO_3		1.0				1.0
I	$x = 0.00$		0.8	1.0	7.1	1.7	1.0
	$x = 0.02$ Ag – 0.8		0.5	0.9	4.6	0.8	0.9
	$x = 0.04$ Ag – 1.3		0.3	1.1	3.2	0.8	1.0
	$x = 0.06$ Ag – 2.2		0.2	0.7	1.4	0.8	0.7
	$x = 0.08$ Ag – 3.1		0.5	0.9	3.5	0.6	0.8

На рисунке 54 представлены спектры $\text{C } 1s + \text{K } 2p$ образца с $x = 0$. Анализ спектров $\text{K } 2p$ также показал наличие двух дублетов, однако для дублета $2-2'$ в этой серии образцов составила всего лишь 15 – 20 % от общего спектра, исключение составил образец с $x = 0.06$, в котором эта доля равна 38 %. Как было показано ранее, образец с $x = 0.06$ выделяется из общей закономерности увеличения доли сегнетофазы от x .

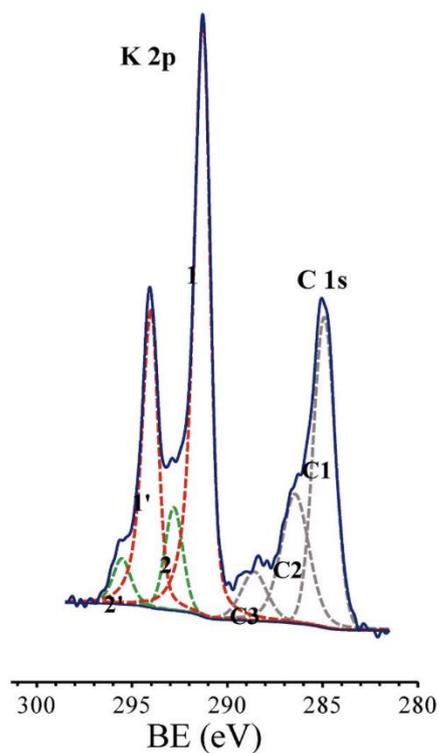


Рисунок 54 – Спектр C 1s+K 2p образца керамики с $x = 0.02$. Сплошная синяя линия - экспериментальный спектр; серые пунктирные линии-встроенные пики C 1s (C1: CH_x , C2: C – O и C3: CO_3^{2-}); красные и зеленые пунктирные линии - встроенные пики K 2p (1, 2: $2p_{3/2}$; 1' 2': $2p_{1/2}$)

Таким образом, корреляция между содержанием сегнетофазы и концентрацией K2 прослеживается для трех исследованных методом РФЭС серий образцов. Общая зависимость содержания сегнетофазы от концентрации K2 для всех трех серий показана на рисунке 55. Данный график подтверждает обратную зависимость доли сегнетофазы от K2 и наше предположение о принадлежности K2 к вторичной фазе.

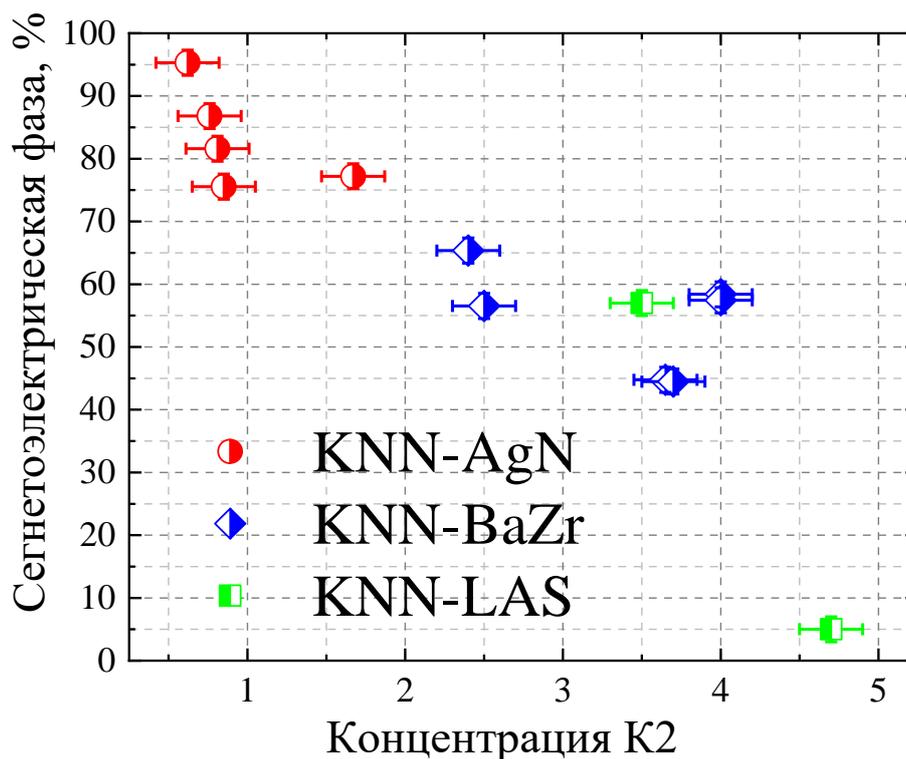


Рисунок 55 – Зависимость содержания сегнетоэлектрической фазы от концентрации калия K2

Заключение к разделу 3.5

Наблюдается увеличение сегнетоэлектрической фазы с увеличением концентрации AgN, за исключением образца с $x = 0.06$. Наименьшее значение коэрцитивного напряжения и наибольшее значение сигнала пьезоотклика характерно для состава с $x = 0$.

Методом РД выделены две основные фазы: моноклинная (mP40) и кубическая (cP5). Фазу mP40 полагаем сегнетоэлектрической, а cP5 ассоциируется нами со вторичной несегнетоактивной фазой [224].

С помощью получения карт ЭДС, изображения фазового контраста в обратно-рассеянных электронах и СМП изображений одного и того же участка установлено, что Ag наблюдается в виде отдельных включений для $x = 0.08$.

Содержание сегнетоэлектрической фазы пропорционально увеличению добавки AgN (за исключением состава с $x = 0.06$), т.е. AgN оказывает положительное влияние на сегнетоэлектрические свойства.

Методом РФЭС также обнаружена очевидная корреляция между концентрацией K2 и содержанием вторичной фазы, как и в разделах 3.3.3 и 3.4.5.

Для составов, легированных BiNT и BiNZr характерно наличие несегнетоактивных фаз. Значения d_{33}' максимальны для составов 0.97KNN – 0.03BiNT и 0.95KNN – 0.05BiNZr.

Для серии $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaLW} + 5\% \text{LiF}$ максимальное значение процентного содержания сегнетоэлектрической фазы и значения d_{33}' рассчитанных из петель гистерезиса наблюдается для состава $x = 0.02$.

В составах $(1 - x)\text{KNN} - x\text{LAS}$ с увеличением x уменьшается процентное содержание сегнетоэлектрической фазы и величина сигнала пьезоотклика.

В серии $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ результаты РД демонстрируют наличие трех основных фаз: тетрагональная tP5, ромбоэдрическая hR5 и тетрагональная tP50. Фазы tP5 и hR5 согласно литературным данным [225] являются сегнетоэлектрическими. Третья фаза ассоциируется с несегнетоэлектрической $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$.

Наблюдается увеличение сегнетоэлектрической фазы с увеличением x для составов $(1 - x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$. Методом РД выделены две основные фазы: моноклинная (mP40) и кубическая (cP5). Фазу mP40 полагаем сегнетоэлектрической, а cP5 ассоциируется нами со вторичной несегнетоактивной фазой. Содержание сегнетоэлектрической фазы пропорционально увеличению добавки AgN (за исключением состава с $x = 0.06$).

Методами СМП и ЭДС в сериях KNN – BaZr и KNN – AgN для несегнетоэлектрической фазы выявлено отношение A/B, равное 0.6, что согласуется с данными РД и подобранной вторичной неполярной фазой $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$.

Методом РФЭС выявлено два химических состояния калия (K1 и K2) и обнаружена корреляция между концентрацией K2 и содержанием вторичной фазы для трех серий KNN – LAS, KNN – BaZr и KNN – AgN. Чем больше концентрация K2, тем меньше содержание сегнетоэлектрической фазы.

4 Анализ экспериментальных результатов на основе модели влияния химической модификации на пьезоэлектрические свойства KNN керамик

Как показывает обзор литературных источников, улучшение функциональных свойств керамик достигается в большинстве исследований методом эмпирического подбора легирующих добавок. Переход к научно-обоснованному выбору химических составов должен осуществляться с учётом кристаллохимических свойств отдельных элементов. Такие свойства, как ионный радиус, электроотрицательность, валентность представляют те факторы, которые определяют эффективность добавок для улучшения функциональных характеристик. В данной работе исследовано 6 различных составов добавок с общим числом образцов 26. Представляет интерес анализ этих составов на основе модельных представлений, сформулированных в работе [24] и изложенных в главе 1.

4.1 Ионный радиус

В таблице 15 приведены ионные радиусы для всех активных элементов использованных добавок.

Таблица 15. Ионные радиусы катионов

Кандидаты А-позиций	Координационное число	Ионный радиус, Å	Кандидаты В-позиций	Координационное число	Ионный радиус, Å
K ⁺	12	1.64	W ⁶⁺	6	0.6
Na ⁺	12	1.39	Sb ⁵⁺	6	0.6
Ba ²⁺	12	1.38	Ti ⁴⁺	6	0.605
Ag ⁺	12	1.22	Nb ⁵⁺	6	0.64
Bi ³⁺	13	1.17	Li ⁺	6	0.76
La ³⁺	12	1.1	Zr ⁴⁺	6	0.78
			Ag ⁺	6	1.15

В таблице 16 для всех исследованных в данной работе составов представлена информация о содержании доли сегнетоэлектрической фазы и приведены значения толеранс-факторов (t). Толеранс-фактор определяет стабильность структуры перовскита и был рассчитан по формуле 3, приведенной в параграфе 1.4.1, с учетом расчетной концентрации легирующих элементов x , предполагаемого типа замещения и данных таблицы 15.

Таблица 16. Доля сегнетоэлектрической фазы и толеранс-факторы исследованных керамик на основе KNN.

Легирующая добавка	x	Доля сегнетоэлектрической фазы, %	t
(Bi _{0.5} Na _{0.5})TiO ₃	0.01		1.0064
	0.03		1.0044
	0.05		1.0024
(Bi _{0.5} Na _{0.5})ZrO ₃	0.01		1.0056
	0.03		1.0019
	0.05	< 50 %	0.9981
La(Ag _{0.5} Sb _{0.5})O ₃	0.01		1.0049
	0.02		1.0023
	0.06		0.9921
	0.1		0.9820
	0.15		0.9695
xBa(Li _{2/5} W _{3/5})O ₃	0	33.53	1.0075
	0.02	85.24	1.0063
	0.04	48.3	1.0051
	0.06	47.62	1.0040
BaZrO ₃	0.01	44.77	1.0063
	0.02	58.39	1.0052
	0.03	57.44	1.0040
	0.04	56.54	1.0029
	0.05	44.49	1.0017
	0.06	65.36	1.0006
AgNO ₃	0	77.24	1.0075
	0.02	81.64	1.0054
	0.04	86.76	1.0034
	0.06	75.55	1.0014
	0.08	95.34	0.9994

Для удобства восприятия зависимость t(x) представлена на рисунке 56.

Идеальные размеры катионов А и В, характерные для кубической фазы, дают значения t в пределах 0.9 – 1.0. Значение t > 1 характерно для тетрагональной или гексагональной структуры и 0.71 < t < 0.9 характеризуют орторомбическую или ромбоэдрическую структуры. Основная часть значений толеранс-факторов составов таблицы 16 колеблется в диапазоне (1.00 – 1.01). Это граница диапазонов t (0.9 – 1.0) и t > 1, т.е. может означать как кубическую, так и тетрагональную или гексагональную структуры.

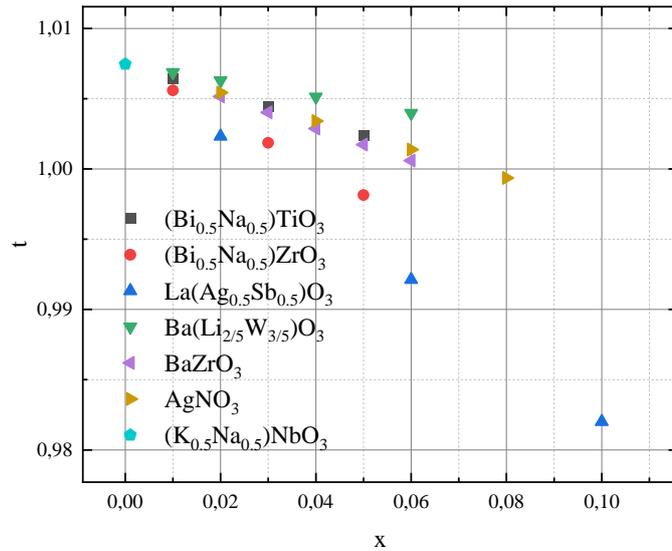


Рисунок 56 – Значения толеранс-фактора для образцов керамик различных серий в зависимости от концентрации легирующей добавки

Если сравнить значения толеранс-факторов t для составов, легированных BNT и BNZ, отличающихся только элементом замещения В-позиции, можно заметить небольшое снижение значения t для BNZ по сравнению с BNT. Это различие объясняется тем, что радиус Zr^{4+} (0.78 Å) гораздо сильнее отличается от радиуса Nb^{5+} (0.64 Å), чем радиус Ti^{4+} (0.605 Å). Снижение значений t в область $t < 1$ увеличивает вероятность образования кубической фазы. Обе серии образцов, несмотря на эти незначительные отличия в значениях t , обнаружили одинаково низкое содержание сегнетоактивной фазы. Наибольшие отклонения значений t получены для образцов серии KNN – LAS. Отмечаем снижение t при увеличении концентрации добавки x . Для серии, легированной BLW, характер изменения t является самым пологим, что указывает на максимально приближенное значение t к KNN. Значения и характер зависимости $t(x)$ для серий BaZr и AgN с различным содержанием сегнетофазы не отличаются. Одинаковый характер изменения t от концентрации добавки четко прослеживается для всех образцов – с увеличением x значение t уменьшается.

Если рассматривать влияние ионного радиуса на свойства керамики, то оно хорошо заметно именно при сравнении образцов BaZr и AgN. В образцах BaZr ионы Ba^{2+} замещают А-позиции, а ионы Zr^{4+} замещают В-позиции. В образцах AgN предполагается, что ионы Ag^+ замещают А-катионы. Было показано [24], что различие в размерах ионных радиусов, особенно для В-позиций, способствует повышению пьезоэлектрических свойств. Разность между ионными радиусами Ag^+ и Nb^{5+} (1.15 Å, 0.64 Å) заметно выше разности Zr^{4+} и Nb^{5+}

(0.78 Å, 0.64 Å), таблица 15, что коррелирует с сегнетоэлектрическими свойствами образцов этих серий.

4.2 Электроотрицательность, степень ковалентности связи.

Электроотрицательность элемента χ , который замещает катионы в А- и В- позициях, определяет степень ковалентности связи катион-кислород. Значения электроотрицательности и доля ковалентности связи катион-кислород, рассчитанная по формуле 4, приведенной в разделе 1.4.2 главы 1, приведены в таблице 17.

Таблица 17. Значения χ по Полингу и доля ковалентности связи, %.

А-позиции	χ	Доля ковалентности, %	В-позиции	χ	Доля ковалентности, %
K ⁺	0.8	18.5	W ⁶⁺	1.7	48.6
Ba ²⁺	0.9	21.0	Ti ⁴⁺	1.5	40.6
Na ⁺	0.9	21.0	Sb ⁵⁺	1.9	57.0
La ³⁺	1	23.7	Zr ⁴⁺	1.4	37.8
Bi ³⁺	1.9	57.0	Li ⁺	1	23.7
Ag ⁺	1.9	57.0	Nb ⁵⁺	1.6	44.5
			Ag ⁺	1.9	57.0

Самое высокое значение электроотрицательности из всех легирующих элементов, используемых в данной работе, имеют ионы Ag⁺, Bi³⁺ и Sb⁵⁺. В результате степень ковалентности связи Ag–О и Bi–О по сравнению с К и Na увеличивается и составляет 57 %. Для KNN, легированного Bi³⁺, неоднократно отмечалось увеличение пьезокоэффициентов при увеличении концентрации Bi³⁺, что происходит по причине усиления степени ковалентности и гибридизации связи катион-анион, что приводит к искажению кислородных октаэдров и увеличению пьезоэлектричества. Эта закономерность должна быть справедлива и для Ag⁺. При этом Ag имеет ту же валентность, что и А-катионы матрицы, в связи с чем, можно рассчитывать на лучшую стабильность структуры.

Электроотрицательность Ва сопоставима с электроотрицательностью К и Na, доля ковалентности связи Ва–О составляет всего 21 %. Сравнение содержания сегнетофазы в керамиках серий ВаZr и AgN показывает явное преимущество последней, что коррелирует с электроотрицательностью и характером связи.

4.3 Валентность

Согласно стратегии PES (сосуществование нескольких фаз при комнатной температуре), составы, характеризующиеся фазовым переходом R–T, имеют статистически более высокие пьезоэлектрические коэффициенты, чем составы, обладающие двумя другими типами фазовых границ [79–81]. Отмечается, что легирование гетеровалентными элементами Zr, Ti, Bi, Ba и Ca, приводит к снижению T_{O-T} [83], а использование Zr и Hf способствует повышению T_{R-O} [84–86]. Таким образом, при осуществлении гетеровалентного легирования одновременно ионами Ba^{2+} и Zr^{4+} возможен одновременный сдвиг фазовых границ типа R–O и O–T, то есть формирование R–T фазовой границы, что и подтверждается результатами РД для серии BaZr. Согласно принципам химической модификации керамик KNN, для формирования МФГ при комнатных температурах необходимо замещение В-позиции ионом, радиус которого отличен от Nb^{5+} , что и достигается в нашем случае замещением Zr^{4+} . Замещение способствовало сосуществованию при комнатной температуре ромбоэдрической и тетрагональной фаз.

4.4 Гетерогенность

Неоднородность синтезированных керамик за пределами размера зерна является самым нежелательным явлением. О присутствии вторичных фаз (структуры типа тетрагональной-вольфрамовой бронзы, фазы щелочных полиниобатов) сообщалось во многих исследованиях. В настоящем исследовании вторичная фаза $K_6Nb_{10.8}O_{30}$ обнаружена во всех образцах серии KNN – BaZr и в значительном количестве. Именно это обстоятельство маскирует влияние перечисленных критериев на пьезоэлектрические свойства.

Заключение к разделу 4

Все рассмотренные выше теоретические принципы выбора легирующих элементов необходимо рассматривать в совокупности друг с другом, а также с условиями синтеза. Учитывая сложную кристаллическую структуру, множество изменяющихся факторов (поликристалличность, разориентированность, неоднородность, невозпроизводимость) предсказание состава, соответствующего превосходным сегнетоэлектрическим свойствам, является достаточно сложной задачей. Тем не менее, разность ионных радиусов, электроотрицательность и валентность элементов легирующих добавок должны

учитываться при разработке новых составов. Анализ экспериментальных данных на основе модели влияния химической модификации показал, что гетерогенность оказывает преимущественное влияние по сравнению с кристаллохимическими параметрами на сегнетоэлектрические свойства.

5 Модель химического сдвига фотоэлектронного спектра К 2р.

Термин «химический сдвиг» в РФЭС означает изменение энергии связи электрона внутренних орбиталей атома при образовании химической связи с другим атомом.

Простая модель химического сдвига основывается на химических представлениях в рамках теории Купманса («замороженные орбитали»). Перераспределение электрического заряда внешних оболочек при образовании химической связи приводит к изменению электрического потенциала внутри валентной оболочки и к соответственному изменению энергии связи внутренних электронов. Изменение энергии связи внутренней оболочки по Купмансу для свободного иона можно выразить простой формулой [226]:

$$\Delta E_{\text{ион}} = \Delta q/r, \quad (6)$$

где Δq – величина изменения заряда;

r – радиус внутренней оболочки.

Для случая ионной связи между двумя атомами А и В получаем формулу (7):

$$\Delta E_{\text{AB}} = (1/r - 1/R) \Delta q, \quad (7)$$

где R – межатомное расстояние.

Для учета поля кристаллической решетки вводят постоянную Маделунга α :

$$\Delta E = (1/r - \alpha/R) \Delta q \quad (8)$$

Знак и величина химического сдвига зависят от направления и величины смещения электронной плотности между атомами. При чисто ковалентной связи электроны связи распределены поровну между атомами. Если атомы имеют разные значения электроотрицательности χ , электронная плотность смещается от атома с меньшим значением χ к более электроотрицательному, уменьшая тем самым экранирование заряда ядра и, соответственно, увеличивая энергию связи электронов на внутренних оболочках. Величина положительного химического сдвига тем больше, чем выше значение χ соседних атомов. Например, химический сдвиг линии кремния Si 2р в SiC составляет 1 эВ, в Si₃N₄ – 2.5 эВ и в SiO₂ – 4 эВ.

Модель Купманса химического сдвига хорошо работает только для ограниченного числа элементов таблицы Менделеева. Для ряда элементов основное правило, согласно которому элемент в положительной степени окисления должен иметь положительный сдвиг, нарушается. Щелочные металлы Na, K, Rb, Cs с одним валентным электроном на уровне ns^1 демонстрируют отрицательный химический сдвиг при окислении независимо от лиганда (N, O, I, Br, Cl, F и др.).

В таблице 18 приведены экспериментальные значения энергии связи электрона, эмитированного из уровня K 2p в металле и в химических соединениях. Химические сдвиги для всех приведенных химических соединений имеют отрицательные значения (относительно значения $E_{св}$ в металле). Причем для карбонатов, гидроксидов, хлоридов и даже фторидов значения $E_{св}$ попадают в один и тот же диапазон 292 – 293 эВ, т.е. химический сдвиг составляет минус (1 – 2) эВ.

Таблица 18 Экспериментальные значения энергий связи спектров K 2p, эВ.

Химический состав	$E_{св}$ (K2p _{3/2})	Источник
K	294.4	[227]
KNbO ₃	291.2	[210]
K ₂ CO ₃	292.2	[217]
K ₂ CO ₃	292.4	[219]
KOH	292.1	
KOH	292.2	[218]
K ₂ O·SiO ₂	292.9	[220]
K ₂ MnO ₄	292.8	[216]
KCl	292.4 – 292.8	[216]
KF	292.5 – 293.1	[216]

Полученные методом РФЭС данные относятся к конечному состоянию иона в твердом теле, с дыркой в энергетической зоне. Образование дырки на внутренней орбитали сопровождается процессами релаксации, которые дают вклад в измеряемую величину энергии связи. Поскольку процесс фотоэмиссии можно представить как последовательность двух стадий, а именно 1) возбуждение купмановского состояния и 2) переход атома с дыркой в конечное собственное состояние, возникают противоречия с моделью Купманса. Это означает, что модель химического сдвига K 2p должна учитывать процессы релаксации, т.е. конечное состояние атомных оболочек. С учетом процессов релаксации, изменение энергии связи внутренней оболочки конечного состояния должно определяться суммой

$$\Delta E_{\text{fin}} = \Delta E_{\text{Koop}} + \Delta E_{\text{rel}}, \quad (9)$$

где ΔE_{fin} – химический сдвиг конечного состояния;

ΔE_{Koop} - сдвиг энергии связи по модели Купманса;

ΔE_{rel} – сдвиг энергии связи за счет процессов релаксации.

Отрицательные экспериментальные значения химического сдвига означают, что один из членов формулы 9 должен иметь отрицательное значение и по абсолютному значению превышать ΔE_{AB} , которое для химических соединений, приведенных в таблице 19, имеет знак плюс. В таком случае результирующий химический сдвиг в соединениях калия обусловлен не моделью Купманса, а процессами релаксации и влиянием поля кристаллической решетки. Сравнение экспериментальных спектров К 2р [227] металлического калия и хлорида калия, рисунок 57 иллюстрирует, прежде всего, перестройку структуры валентной зоны после формального удаления электрона $4s^1$, что наблюдаем по структуре сателлитов. В металле наблюдаем интенсивные пики потерь на возбуждение одного, двух и трех плазмонов. В хлориде калия эти пики отсутствуют.

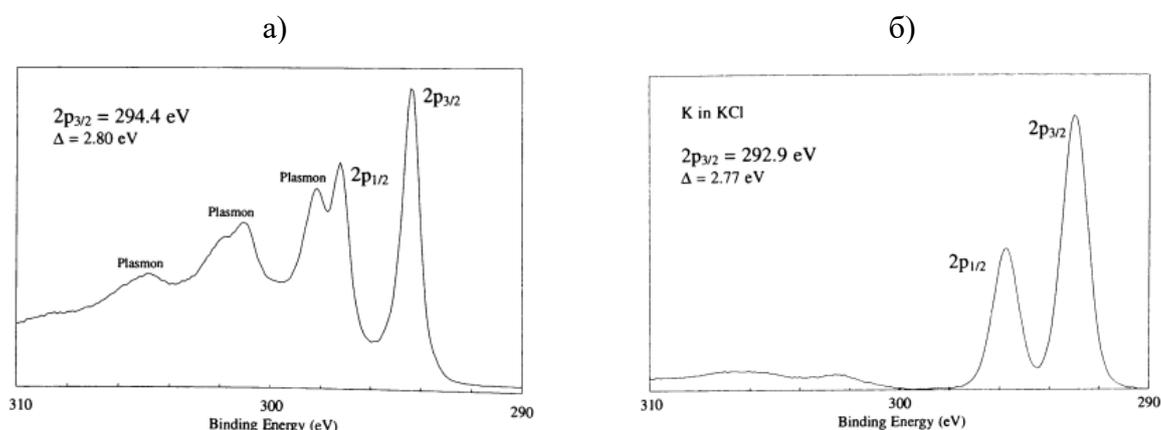


Рисунок 57 – Спектр К 2р металлического К (а) и КСl (б)

В нашей работе получены экспериментальные спектры К 2р в монокристалле KNbO_3 . Полученное низкое значение $E_{\text{св}} = 291.3$ эВ выделяет KNbO_3 среди других кислород содержащих фаз, диапазон $E_{\text{св}}$ для которых составляет 292 – 293 эВ. Из этого следует определяющее влияние кристаллической структуры перовскита на химический сдвиг К 2р в KNbO_3 . Появление второго дублета в области 292 – 293 эВ в керамике можно было бы объяснить одной из фаз, приведенных в таблице 18 с диапазоном 292 – 293 эВ, допуская наличие прекурсоров карбонатов или гидроксидов калия. Однако это предположение оказалось ошибочным. Сам метод РФЭС не подтвердил версию карбонатов по причине

отсутствия адекватного пика с адекватной интенсивностью в спектре С 1s, а метод РД не обнаружил ни одну из этих фаз. Однако в серии $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ была обнаружена полиниобатная фаза с формулой $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$, которую можно рассматривать, как источник второго дублета. Для этого рассмотрим кристаллическую структуру вторичной фазы полиниобата калия $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$ и сравним со структурой KNbO_3 .

Для визуализации структур в программе VESTA [228] для KNbO_3 был использован файл cif mp-5246 из базы данных Materials Project [229]. Для визуализации структуры $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$ использовали те же кристаллографические параметры, что и для анализа рентгеновских дифрактограмм методом Ритвельда (файл 4030854.cif базы данных Crystallography Open Database [230]). Полученные изображения структур представлены на рисунке 58.

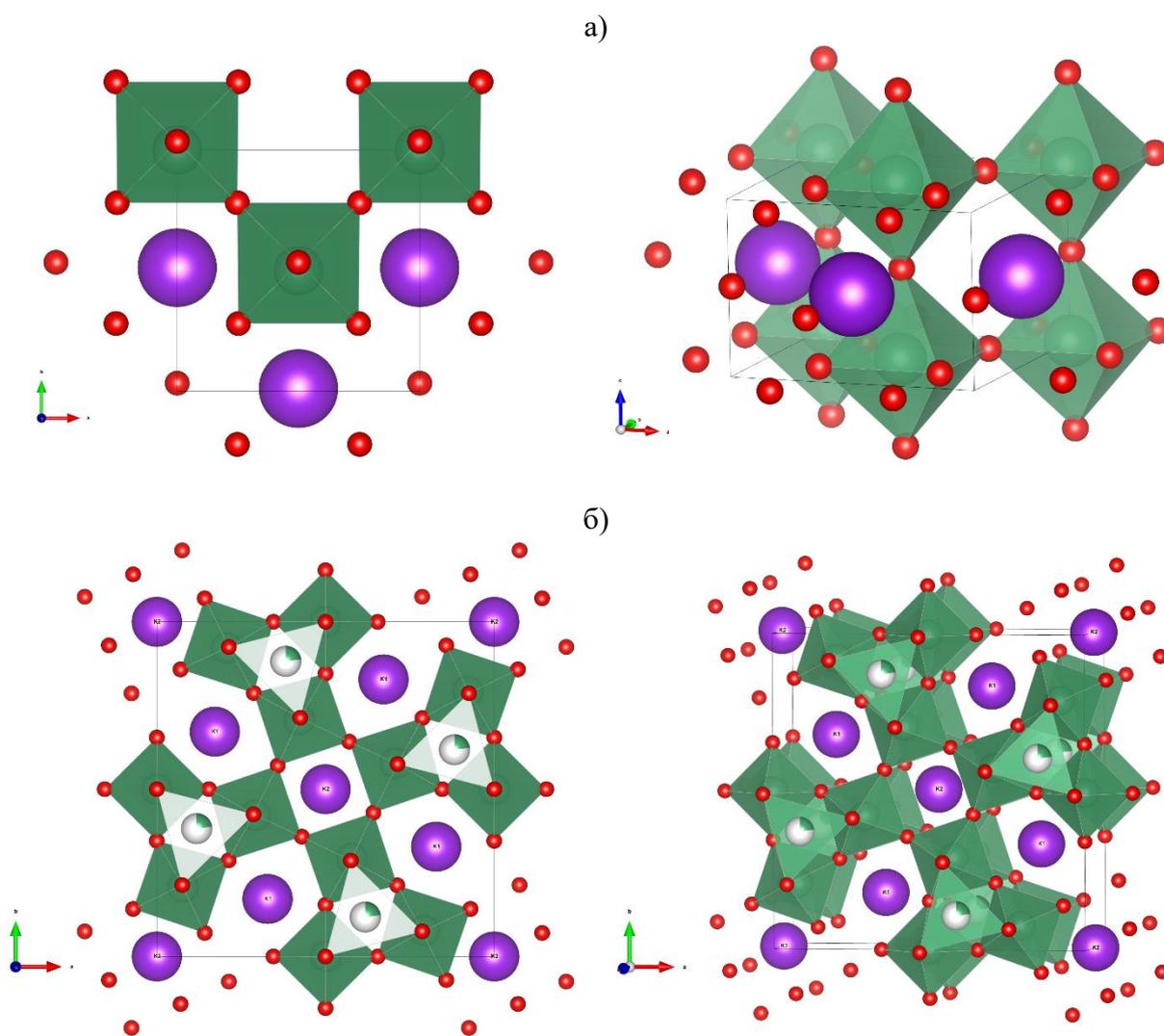


Рисунок 58 – Кристаллическая структура KNbO_3 (а) и $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$ (б)

Структуры также отличаются длинами связей К – О, таблица 19.

Таблица 19. Длины связей К–О для кристаллических структур KNbO_3 и $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$ [231].

KNbO_3		$\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$	
КЧ	К – О, Å	КЧ	К – О, Å
12	2.06 (4)	12	2.821
			2.849
	2.809 (4)	15	2.95 (4)
			3.332 (4)
2.876 (2)	2.864 (2)		
3.013 (2)		3.226 (2)	
			3.495 (2)
			3.059 (1)

В структуре перовскита все ионы K^+ эквивалентны, координационное число равно 12, длина связи К–О составляет 2,809 – 3,013 Å, таблица 19. В структуре тетрагональной вольфрамовой бронзы $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$ различаем два неэквивалентных состояния ионов K^+ . Часть ионов, которая составляет две трети и обозначена на рис. 58, как К1, имеет КЧ = 15 и длину связи К–О от 2.864 до 3.495 Å. Другая часть ионов, которая составляет одну треть и обозначена на рис. 60, как К2, имеет КЧ = 12 и длину связи К – О от 2.821 до 2.849 Å. Таким образом, одна треть ионов калия имеет КЧ = 12, как и в перовските, а две трети имеют отличную координацию. Тогда появление второго дублета К 2р в области 292 – 293 эВ в керамике логично связать с ионами в координации КЧ = 15. При этом становится еще более понятным и большой коэффициент пропорциональности между содержанием сегнетоэлектрической фазы и концентрацией калия, которая рассчитана по второму дублету и обозначена в экспериментальной части, как К2. Во-первых, все ионы калия составляют примерно одну восьмую от атомной концентрации всей фазы, а во-вторых, ионы в координации КЧ = 15 представляют лишь одну двенадцатую. Это подтверждает вывод, сделанный ранее о том, что концентрация калия, вычисленная по данным РФЭС, является индикатором вторичной фазы, содержание которой намного больше, чем сама концентрация К2.

Выводы

В соответствии с поставленными задачами в результате исследования фазового состава, структуры и сегнетоэлектрических свойств легированных керамик на основе ниобата натрия калия получены следующие результаты:

1. Исследования сегнетоэлектрических свойств методом АСМ проведены для шести серий образцов керамик KNN с добавками BiNT, BiNZr, BaLW, LAS, BaZr и AgN с различной концентрацией. Сравнительный анализ содержания сегнетоэлектрической фазы показал наиболее эффективные добавки: BaZr и AgN.
2. Образцы серий BaZr и AgN дополнительно исследованы методами РД, РЭМ, ЭДС и РФЭС.
3. Для серии BaZr результаты РД демонстрируют наличие трех основных фаз: тетрагональная tP5, ромбоэдрическая hR5 и тетрагональная tP50. Фазы tP5 и hR5 имеют структуру искаженных перовскитов и являются сегнетоэлектрическими. Третья фаза ассоциируется с несегнетоэлектрической $K_6Nb_{10.8}O_{30}$. Методом РФЭС установлено два химических состояния калия.
4. Для серии AgN показано, что легирование ионами Ag^+ приводит к увеличению доли сегнетоэлектрической фазы с 77 до 95 % (за исключением образца с $x = 0.06$). Максимальное содержание сегнетоэлектрической фазы среди всех исследованных серий получено для состава $0.92KNN - 0.08AgN + 5\% LiF$ и составляет 95.2 %.
5. Совокупность локальных методов РЭМ, ЭДС, СМП дает незаменимую информацию о характере замещений и распределении элементов, с уникальной возможностью проведения корреляций состав-сегнетоэлектрические свойства.
6. Концентрация ионов K2 является чувствительным индикатором наличия вторичной фазы в керамиках на основе KNN.
7. Анализ экспериментальных данных на основе модели влияния химической модификации на сегнетоэлектрические свойства показал, что гетерогенность оказывает преимущественное влияние по сравнению с кристаллохимическими параметрами.
8. Предложена модель химического сдвига фотоэлектронной линии K 2p на основе анализа кристаллических структур $KNbO_3$ и $K_6Nb_{10.8}O_{30}$, выявляющая неэквивалентные ионы калия.

- [1] D. Gobeljic, V. V. Shvartsman, K. Wang, F. Yao, J.-F. Li, W. Jo, J. Rödel, D.C. Lupascu, Temperature dependence of the local piezoresponse in (K,Na)NbO₃-based ceramics with large electromechanical strain, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 066811. <https://doi.org/10.1063/1.4891398>.
- [2] B. Malič, J. Koruza, J. Hreščak, J. Bernard, K. Wang, J. Fisher, A. Benčan, Sintering of Lead-Free Piezoelectric Sodium Potassium Niobate Ceramics, *Materials (Basel)*. 8 (2015) 8117–8146. <https://doi.org/10.3390/ma8125449>.
- [3] K. Xu, J. Li, X. Lv, J. Wu, X. Zhang, D. Xiao, J. Zhu, Superior Piezoelectric Properties in Potassium-Sodium Niobate Lead-Free Ceramics, *Adv. Mater.* 28 (2016) 8519–8523. <https://doi.org/10.1002/adma.201601859>.
- [4] T. Karaki, T. Katayama, K. Yoshida, S. Maruyama, M. Adachi, Morphotropic Phase Boundary Slope of (K,Na,Li)NbO₃–BaZrO₃ Binary System Adjusted Using Third Component (Bi,Na)TiO₃ Additive, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013) 09KD11. <https://doi.org/10.7567/JJAP.52.09KD11>.
- [5] M.-H. Zhang, K. Wang, Y.-J. Du, G. Dai, W. Sun, G. Li, D. Hu, H.C. Thong, C. Zhao, X.-Q. Xi, Z.-X. Yue, J.-F. Li, High and Temperature-Insensitive Piezoelectric Strain in Alkali Niobate Lead-free Perovskite, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 3889–3895. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00520>.
- [6] R. Wang, K. Wang, F. Yao, J.-F. Li, F.H. Schader, K.G. Webber, W. Jo, J. Rödel, Temperature Stability of Lead-Free Niobate Piezoceramics with Engineered Morphotropic Phase Boundary, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2177–2182. <https://doi.org/10.1111/jace.13604>.
- [7] F.-Z. Yao, K. Wang, L.-Q. Cheng, X. Zhang, W. Zhang, F. Zhu, J.-F. Li, Nanodomain Engineered (K, Na)NbO₃ Lead-Free Piezoceramics: Enhanced Thermal and Cycling Reliabilities, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 448–454. <https://doi.org/10.1111/jace.13265>.
- [8] B. Yan, H. Fan, A.K. Yadav, C. Wang, X. Zheng, H. Wang, W. Wang, W. Dong, S. Wang, Enhanced energy-storage performance and thermally stable permittivity for K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ modified [(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.84}Sr_{0.16}]_{0.98}La_{0.01}TiO₃ lead-free perovskite ceramics, *Ceram. Int.* 46 (2020) 9637–9645. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.230>.
- [9] J. Lin, J. Xu, C. Liu, Y. Lin, X. Wu, C. Lin, X. Zheng, C. Chen, Effects of compositional changes on up-conversion photoluminescence and electrical properties of lead-free Er-doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-SrTiO₃ transparent ceramics, *J. Alloys Compd.* 784 (2019) 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.390>.
- [10] A. Iacomini, S. Garroni, M. Mureddu, L. Malfatti, S. Thakkar, R. Orrù, S. Barbarossa, E. Pakhomova, G. Cao, J.A. Tamayo-Ramos, S. de la Parra, C. Rumbo, Á. Garcia, J.F. Bartolomé, L. Pardo, Processing, microstructure, electrical properties and cytotoxic behaviour of lead-free 0.99K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃-0.01BiFeO₃ piezoceramics prepared using Spark Plasma Sintering (SPS), *J. Solid State Chem.* 316 (2022) 123589. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123589>.
- [11] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃–LiTaO₃ lead-free piezoelectric ceramics, *Mater. Lett.* 59 (2005) 241–244. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.07.057>.
- [12] T.A. Skidmore, S.J. Milne, Phase development during mixed-oxide processing of a [Na_{0.5} K_{0.5} NbO₃]_{1-x} [LiTaO₃]_x powder, *J. Mater. Res.* 22 (2007) 2265–2272. <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0281>.
- [13] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, Lead-free piezoceramics, *Nature*. 432 (2004) 84–87. <https://doi.org/10.1038/nature03028>.
- [14] K. Yan, K. Matsumoto, T. Karaki, M. Adachi, Microstructure and Piezoelectric Properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-BaTiO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Modified by B₂O₃-CuO, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3823–3827. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03932.x>.
- [15] X. Lv, J. Wu, J. Zhu, D. Xiao, X. Zhang, A new method to improve the electrical properties of KNN-based ceramics: Tailoring phase fraction, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 85–94. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.016>.
- [16] J. Rani, K.L. Yadav, S. Prakash, Enhanced dielectric, ferroelectric and optical properties of lead free

- (K_{0.17}Na_{0.83})NbO₃ ceramic with WO₃ addition, *Mater. Sci. Eng. B.* 178 (2013) 1469–1475. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.09.014>.
- [17] J. Wang, B. He, Y. Du, C. Cheng, Y. Liu, W. Liu, J. Ma, H. Xu, Improved electrical properties and luminescence properties of lead-free KNN ceramics via phase transition, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 28819–28829. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07266-7>.
- [18] C. Wang, B. Fang, Y. Qu, Z. Chen, S. Zhang, J. Ding, Preparation of KNN based lead-free piezoelectric ceramics via composition designing and two-step sintering, *J. Alloys Compd.* 832 (2020) 153043. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153043>.
- [19] R. Han, T. Gao, Y. Xie, L. Xie, Y. Cheng, X. Li, H. Chen, J. Xing, J. Zhu, The Effect of Nb₂O₅ Precursor on KNN-Based Ceramics' Piezoelectricity and Strain Temperature Stability, *Crystals.* 12 (2022) 1778. <https://doi.org/10.3390/cryst12121778>.
- [20] Y. Ding, T. Zheng, C. Zhao, J. Wu, Structure and domain wall dynamics in lead-free KNN-based ceramics, *J. Appl. Phys.* 126 (2019) 124101. <https://doi.org/10.1063/1.5119738>.
- [21] X. Lv, J. Wu, Effects of a phase engineering strategy on the strain properties in KNN-based ceramics, *J. Mater. Chem. C.* 7 (2019) 2037–2048. <https://doi.org/10.1039/C8TC06159A>.
- [22] X. Lv, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, X. Zhang, Electric field-induced phase transitions and composition-driven nanodomains in rhombohedral-tetragonal potassium-sodium niobate-based ceramics, *Acta Mater.* 140 (2017) 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.009>.
- [23] W. Liu, H. Wang, W. Hu, Y. Du, C. Cheng, Understanding the origin of the high piezoelectric performance of KNN-based ceramics from the perspective of lattice distortion, *Ceram. Int.* 48 (2022) 9731–9738. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.174>.
- [24] Y. Zhang, J.-F. Li, Review of chemical modification on potassium sodium niobate lead-free piezoelectrics, *J. Mater. Chem. C.* 7 (2019) 4284–4303. <https://doi.org/10.1039/C9TC00476A>.
- [25] Z. Fu, J. Yang, P. Lu, L. Zhang, H. Yao, F. Xu, Y. Li, Influence of secondary phase on polymorphic phase transition in Li-doped KNN lead-free ceramics, *Ceram. Int.* 43 (2017) 12893–12897. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.185>.
- [26] X. Lv, J. Wu, X. Zhang, Reduced degree of phase coexistence in KNN-Based ceramics by competing additives, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 2945–2953. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.044>.
- [27] C. Montero-Tavera, M.D. Durruthy-Rodríguez, F.D. Cortés-Vega, J.M. Yañez-Limón, Study of the structural, ferroelectric, dielectric, and pyroelectric properties of the K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ system doped with Li⁺, La³⁺, and Ti⁴⁺, *J. Adv. Ceram.* 9 (2020) 329–338. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0372-y>.
- [28] Z. Fu, J. Yang, P. Lu, L. Zhang, H. Yao, F. Xu, Y. Li, Influence of secondary phase on polymorphic phase transition in Li-doped KNN lead-free ceramics, *Ceram. Int.* 43 (2017) 12893–12897. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.185>.
- [29] Y. Li, Y. Zhen, W. Wang, Z. Fang, Z. Jia, J. Zhang, H. Zhong, J. Wu, Y. Yan, Q. Xue, F. Zhu, Enhanced energy storage density and discharge efficiency in potassium sodium niobite-based ceramics prepared using a new scheme, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 2357–2365. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.050>.
- [30] D. Jenko, A. Benčan, B. Malič, J. Holc, M. Kosec, Electron Microscopy Studies of Potassium Sodium Niobate Ceramics, *Microsc. Microanal.* 11 (2005) 572–580. <https://doi.org/10.1017/S1431927605050683>.
- [31] E. V. Shelekhov, T.A. Sviridova, Programs for X-ray analysis of polycrystals, *Met. Sci. Heat Treat.* 42 (2000) 309–313. <https://doi.org/10.1007/BF02471306>.
- [32] K. Wang, J.-F. Li, Analysis of crystallographic evolution in (Na,K)NbO₃-based lead-free piezoceramics by x-ray diffraction, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 262902. <https://doi.org/10.1063/1.2825280>.
- [33] A. Joly, Recherches sur les composés du nobium et du tantale, *Ann. Sci. l'École Norm. Supérieure.* 6 (1877) 125–186. <https://doi.org/10.24033/asens.148>.

- [34] B.T. Matthias, J.P. Remeika, Dielectric Properties of Sodium and Potassium Niobates, *Phys. Rev.* 82 (1951) 727–729. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.727>.
- [35] E.A. Wood, Polymorphism in potassium niobate, sodium niobate, and other AB O₃ compounds, *Acta Crystallogr.* 4 (1951) 353–362. <https://doi.org/10.1107/S0365110X51001112>.
- [36] G. Shirane, H. Danner, A. Pavlovic, R. Pepinsky, Phase Transitions in Ferroelectric KNb₃O₁₀, *Phys. Rev.* 93 (1954) 672–673. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.672>.
- [37] A. Reisman, F. Holtzberg, Phase Equilibria in the System K₂CO₃-Nb₂O₅ by the Method of Differential Thermal Analysis, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 2115–2119. <https://doi.org/10.1021/ja01613a025>.
- [38] D. Wang, G. Wang, Z. Lu, Z. Al-Jalilawi, A. Feteira, Crystal Structure, Phase Transitions and Photoferroelectric Properties of KNbO₃-Based Lead-Free Ferroelectric Ceramics: A Brief Review, *Front. Mater.* 7 (2020). <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00091>.
- [39] H.D. Megaw, The seven phases of sodium niobate, *Ferroelectrics.* 7 (1974) 87–89. <https://doi.org/10.1080/00150197408237956>.
- [40] M.-H. Zhang, L. Fulanović, C. Zhao, J. Koruza, Review on field-induced phase transitions in lead-free NaNbO₃-based antiferroelectric perovskite oxides for energy storage, *J. Mater.* 9 (2023) 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2022.09.008>.
- [41] P. Vousden, The structure of ferroelectric sodium niobate at room temperature, *Acta Crystallogr.* 4 (1951) 545–551. <https://doi.org/10.1107/S0365110X51001768>.
- [42] H.D. Megaw, M. Wells, The space group of NaNbO₃ and (Na_{0.995}K_{0.005})NbO₃, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 858–862. <https://doi.org/10.1107/S0365110X58002437>.
- [43] M. Wells, H.D. Megaw, The Structures of NaNbO₃ and Na_{0.975}K_{0.025}NbO₃, *Proc. Phys. Soc.* 78 (1961) 1258–1259. <https://doi.org/10.1088/0370-1328/78/6/124>.
- [44] E.A. Wood, R.C. Miller, J.P. Remeika, The field-induced ferroelectric phase of sodium niobate, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 1273–1279. <https://doi.org/10.1107/S0365110X62003357>.
- [45] G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinsky, Dielectric properties and phase transitions of NaNbO₃ and (Na,K)NbO₃, *Phys. Rev.* 96 (1954) 581–588. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.96.581>.
- [46] D.W. Baker, P.A. Thomas, N. Zhang, A.M. Glazer, A comprehensive study of the phase diagram of K_xNa_{1-x}NbO₃, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3212861>.
- [47] H. JAFFE, Piezoelectric Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 41 (1958) 494–498. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1958.tb12903.x>.
- [48] M. Ahtee, A.M. Glazer, Lattice parameters and tilted octahedra in sodium–potassium niobate solid solutions, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 434–446. <https://doi.org/10.1107/S0567739476000983>.
- [49] H. Mgbemere, G. Schneider, M. Hoelzel, M. Hinterstein, Neutron diffraction study of (K_xNa_{1-x})NbO₃-based ceramics from low to high temperatures, *J. Appl. Crystallogr.* 49 (2016) 891–901. <https://doi.org/10.1107/S1600576716005197>.
- [50] K. Wang, F.-Z. Yao, W. Jo, D. Gobeljic, V. V. Shvartsman, D.C. Lupascu, J.-F. Li, J. Rödel, Temperature-Insensitive (K,Na)NbO₃-Based Lead-Free Piezoactuator Ceramics, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 4079–4086. <https://doi.org/10.1002/adfm.201203754>.
- [51] D.W. Baker, P.A. Thomas, N. Zhang, A.M. Glazer, Structural study of K_xNa_{1-x}NbO₃ (KNN) for compositions in the range x = 0.24–0.36, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 65 (2009) 22–28. <https://doi.org/10.1107/S0108768108037361>.
- [52] V. Petkov, J.-W. Kim, S. Shastri, S. Gupta, S. Priya, Geometrical frustration and piezoelectric response in oxide ferroics, *Phys. Rev. Mater.* 4 (2020) 014405. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.014405>.
- [53] W. Ge, Y. Ren, J. Zhang, C.P. Devreugd, J. Li, D. Viehland, A monoclinic-tetragonal ferroelectric phase transition in lead-free (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-x%LiNbO₃ solid solution, *J. Appl. Phys.* 111

- (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4716027>.
- [54] S. Gupta, V. Petkov, S. Priya, Local atomic structure of $K_xNa(1-x)NbO_3$ by total x-ray diffraction, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4903512>.
- [55] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [56] A. Kodre, J. Tellier, I. Arçon, B. Malič, M. Kosec, Extended x-ray absorption fine structure study of phase transitions in the piezoelectric perovskite $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, *J. Appl. Phys.* 105 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3143070>.
- [57] I. Levin, V. Krayzman, G. Cibir, M.G. Tucker, M. Eremenko, K. Chapman, R.L. Paul, Coupling of emergent octahedral rotations to polarization in (K,Na)NbO₃ ferroelectrics, *Sci. Rep.* 7 (2017) 15620. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15937-x>.
- [58] V.J. Tennery, K.W. Hang, Thermal and X-Ray Diffraction Studies of the $NaNbO_3$ – $KNbO_3$ System, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 4749–4753. <https://doi.org/10.1063/1.1655833>.
- [59] J. Tellier, B. Malic, B. Dkhil, D. Jenko, J. Cilensek, M. Kosec, Crystal structure and phase transitions of sodium potassium niobate perovskites, *Solid State Sci.* 11 (2009) 320–324. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2008.07.011>.
- [60] S.-Y. Liu, S. Liu, D.-J. Li, Y. Shen, H. Dang, Y. Liu, W. Xue, S. Wang, Structure, Phase Transition, and Electronic Properties of $K_{1-x}Na_xNbO_3$ Solid Solutions from First-Principles Theory, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 4019–4023. <https://doi.org/10.1111/jace.13188>.
- [61] R.E. JAEGER, L. EGERTON, Hot Pressing of Potassium-Sodium Niobates, *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (1962) 209–213. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1962.tb11127.x>.
- [62] J. Kong, J. Liu, F. Marlton, M.R. V. Jørgensen, A. Pramanick, Local structural mechanism for phase transition and ferroelectric polarization in the mixed oxide $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$, *Phys. Rev. B.* 103 (2021) 184104. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.184104>.
- [63] J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, Potassium–Sodium Niobate Lead-Free Piezoelectric Materials: Past, Present, and Future of Phase Boundaries, *Chem. Rev.* 115 (2015) 2559–2595. <https://doi.org/10.1021/cr5006809>.
- [64] L. Veselinović, M. Mitrić, M. Avdeev, S. Marković, D. Uskoković, New insights into $BaTi_{1-x}Sn_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.20$) phase diagram from neutron diffraction data, *J. Appl. Crystallogr.* 49 (2016) 1726–1733. <https://doi.org/10.1107/S1600576716013157>.
- [65] T. Shi, G. Li, J. Zhu, Compositional design strategy for high performance ferroelectric oxides with perovskite structure, *Ceram. Int.* 43 (2017) 2910–2917. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.085>.
- [66] X. Sun, J. Deng, J. Chen, C. Sun, X. Xing, Effects of Li Substitution on the Structure and Ferroelectricity of $(Na,K)NbO_3$, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 3033–3036. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03303.x>.
- [67] L. Jiang, D.C. Mitchell, W. Dmowski, T. Egami, Local structure of $NaNbO_3$: A neutron scattering study, *Phys. Rev. B.* 88 (2013) 014105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.014105>.
- [68] R. Comes, M. Lambert, A. Guinier, The chain structure of $BaTiO_3$ and $KNbO_3$, *Solid State Commun.* 6 (1968) 715–719. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(68\)90571-1](https://doi.org/10.1016/0038-1098(68)90571-1).
- [69] R. Comès, M. Lambert, A. Guinier, Désordre linéaire dans les cristaux (cas du silicium, du quartz, et des pérovskites ferroélectriques), *Acta Crystallogr. Sect. A.* 26 (1970) 244–254. <https://doi.org/10.1107/S056773947000061X>.
- [70] C. Malibert, B. Dkhil, J.M. Kiat, D. Durand, J.F. Bézar, A.S. Biré, Order and disorder in the relaxor ferroelectric perovskite (PSN): comparison with simple perovskites and, *J. Phys. Condens. Matter.* 9 (1997) 7485–7500. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/35/022>.

- [71] P. Marton, I. Rychetsky, J. Hlinka, Domain walls of ferroelectric BaTiO_3 within the Ginzburg-Landau-Devonshire phenomenological model, *Phys. Rev. B.* 81 (2010) 144125. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.144125>.
- [72] Y. Qin, J. Zhang, W. Yao, C. Wang, S. Zhang, Domain Structure of Potassium-Sodium Niobate Ceramics Before and After Poling, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1027–1033. <https://doi.org/10.1111/jace.13373>.
- [73] Y. Qin, J. Zhang, Y. Gao, Y. Tan, C. Wang, Study of domain structure of poled (K,Na)NbO₃ ceramics, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 204107. <https://doi.org/10.1063/1.4807919>.
- [74] L. EGERTON, D.M. DILLON, Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium—Sodium Niobate, *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 438–442. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb12971.x>.
- [75] B.-P.P. Zhang, J.-F.F. Li, K. Wang, H. Zhang, Compositional Dependence of Piezoelectric Properties in $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ Lead-Free Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1605–1609. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.00960.x>.
- [76] Y.J. Dai, X.W. Zhang, K.P. Chen, Morphotropic phase boundary and electrical properties of $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ lead-free ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 2007–2010. <https://doi.org/10.1063/1.3076105>.
- [77] J.J. Zhou, J.F. Li, K. Wan, X.W. Zhang, Phase structure and electrical properties of (Li,Ta)-doped (K,Na)NbO₃ lead-free piezoceramics in the vicinity of Na/K = 50/50, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5111–5116. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5442-7>.
- [78] F. Rubio-Marcos, A. Del Campo, R. López-Juárez, J.J. Romero, J.F. Fernández, High spatial resolution structure of (K,Na)NbO₃ lead-free ferroelectric domains, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 9714–9720. <https://doi.org/10.1039/c2jm30483j>.
- [79] X. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, X. Cheng, T. Zheng, B. Zhang, X. Lou, X. Wang, Giant Piezoelectricity in Potassium–Sodium Niobate Lead-Free Ceramics, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 2905–2910. <https://doi.org/10.1021/ja500076h>.
- [80] D. Damjanovic, Comments on Origins of Enhanced Piezoelectric Properties in Ferroelectrics, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 56 (2009) 1574–1585. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2009.1222>.
- [81] H.D. A., Review nonlinearity in piezoelectric ceramics, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 4575–4601. <https://doi.org/10.1023/A:1017959111402>.
- [82] T. Zheng, J. Wu, Relationship between Poling Characteristics and Phase Boundaries of Potassium–Sodium Niobate Ceramics, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 9242–9246. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01796>.
- [83] J.-F. Li, K. Wang, F.-Y. Zhu, L.-Q. Cheng, F.-Z. Yao, (K,Na)NbO₃-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3677–3696. <https://doi.org/10.1111/jace.12715>.
- [84] D. Lin, K.W. Kwok, H. Tian, H.W.L. Chan, Phase Transitions and Electrical Properties of $(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)(\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y)\text{O}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics With a MnO₂ Sintering Aid, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1458–1462. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01627.x>.
- [85] I.-H. Chan, C.-T. Sun, M.-P. Houg, S.-Y. Chu, Sb doping effects on the piezoelectric and ferroelectric characteristics of lead-free $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ piezoelectric ceramics, *Ceram. Int.* 37 (2011) 2061–2068. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.120>.
- [86] J. Wu, H. Tao, Y. Yuan, X. Lv, X. Wang, X. Lou, Role of antimony in the phase structure and electrical properties of potassium–sodium niobate lead-free ceramics, *RSC Adv.* 5 (2015) 14575–14583. <https://doi.org/10.1039/C4RA14271C>.
- [87] J. Fu, R. Zuo, H. Qi, C. Zhang, J. Li, L. Li, Low electric-field driven ultrahigh electrostrains in Sb-substituted (Na,K)NbO₃ lead-free ferroelectric ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4904476>.

- [88] K. Wang, J.-F. Li, Domain Engineering of Lead-Free Li-Modified (K,Na)NbO₃ Polycrystals with Highly Enhanced Piezoelectricity, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 1924–1929. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000284>.
- [89] K. Wang, J.-F. Li, N. Liu, Piezoelectric properties of low-temperature sintered Li-modified (Na, K)NbO₃ lead-free ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 092904. <https://doi.org/10.1063/1.2977551>.
- [90] N.A. Benedek, C.J. Fennie, Why Are There So Few Perovskite Ferroelectrics?, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 13339–13349. <https://doi.org/10.1021/jp402046t>.
- [91] D.I. Bilc, D.J. Singh, Frustration of Tilts and A -Site Driven Ferroelectricity in KNbO_3 and LiNbO_3 , *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 147602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.147602>.
- [92] M. Ghita, M. Fornari, D.J. Singh, S. V. Halilov, Interplay between A -site and B -site driven instabilities in perovskites, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 054114. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.054114>.
- [93] A.G. Chynoweth, Ferroelectricity in crystals by H. D. Megaw, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 754–755. <https://doi.org/10.1107/S0365110X58002103>.
- [94] P.M. Woodward, Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* 53 (1997) 44–66. <https://doi.org/10.1107/S0108768196012050>.
- [95] H. Kronmüller, S. Parkin, eds., *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, Wiley, 2007. <https://doi.org/10.1002/9780470022184>.
- [96] Z. Cen, X. Wang, Y. Huan, L. Li, Temperature stability and electrical properties of MnO-doped KNN-based ceramics sintered in reducing atmosphere, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 2391–2407. <https://doi.org/10.1111/jace.15411>.
- [97] Z. Cen, X. Wang, Y. Huan, Y. Zhen, W. Feng, L. Li, Defect engineering on phase structure and temperature stability of KNN-based ceramics sintered in different atmospheres, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 3032–3043. <https://doi.org/10.1111/jace.15462>.
- [98] Y. Huan, X. Wang, T. Wei, P. Zhao, J. Xie, Z. Ye, L. Li, Defect control for enhanced piezoelectric properties in SnO₂ and ZrO₂ co-modified KNN ceramics fired under reducing atmosphere, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 2057–2065. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.040>.
- [99] F. Rubio-Marcos, P. Marchet, J.-R. Duclère, J.J. Romero, J.F. Fernández, Evolution of structural and electrical properties of (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ lead-free piezoceramics through CoO doping, *Solid State Commun.* 151 (2011) 1463–1466. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.06.039>.
- [100] J. Wu, High piezoelectricity in low-temperature sintering potassium–sodium niobate-based lead-free ceramics, *RSC Adv.* 4 (2014) 53490–53497. <https://doi.org/10.1039/C4RA08400D>.
- [101] K.S. Pitzer, The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry., *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 4121–4121. <https://doi.org/10.1021/ja01500a088>.
- [102] I. Grinberg, V.R. Cooper, A.M. Rappe, Relationship between local structure and phase transitions of a disordered solid solution, *Nature*. 419 (2002) 909–911. <https://doi.org/10.1038/nature01115>.
- [103] H. Tian, X. Meng, C. Hu, P. Tan, X. Cao, G. Shi, Z. Zhou, R. Zhang, Origin of giant piezoelectric effect in lead-free $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ta}_{1-y}\text{Nb}_y\text{O}_3$ single crystals, *Sci. Rep.* 6 (2016) 25637. <https://doi.org/10.1038/srep25637>.
- [104] Q. Zheng, D. Lin, X. Wu, C. Xu, C. Yang, K.W. Kwok, Structure and piezoelectric properties of new ternary $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ – LiSbO_3 – CaTiO_3 lead-free piezoceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 21 (2010) 625–629. <https://doi.org/10.1007/s10854-009-9967-3>.
- [105] J. Wu, D. Xiao, Y. Wang, J. Zhu, W. Shi, W. Wu, B. Zhang, J. Li, Phase structure, microstructure and ferroelectric properties of $(1-x)[(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}](\text{Nb}_{0.94}\text{Sb}_{0.06})\text{O}_3$ – $x\text{CaTiO}_3$ lead-

- free ceramics, *J. Alloys Compd.* 476 (2009) 782–786. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.153>.
- [106] Q. Yin, Z. Sun, C. Tian, X. Jiang, J. Chen, J. Xie, M. Bao, Crystal Structure and Properties of Na₂O-Modified K_{0.47}Na_{0.47}Li_{0.06}Nb_{0.96}Sb_{0.04}O₃-SrTiO₃ Piezoelectric Ceramics, *Asian J. Chem.* 25 (2013) 5655–5657. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.OH51>.
- [107] S.-H. Shin, C.-M. Ra, J. Yoo, Piezoelectric and dielectric properties of low temperature sintering (Na_{0.52}K_{0.443}Li_{0.037})(Nb_{0.883}Sb_{0.08}Ta_{0.037})O₃ ceramics substituted with (Sr_{0.95}Ca_{0.05})TiO₃, *Mater. Lett.* 178 (2016) 166–170. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.04.075>.
- [108] G.-Z. Zang, X.-J. Yi, Z.-J. Xu, X.-P. Pu, P. Fu, L.-M. Zhao, Lead-free (K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}(LiSb)_{0.05}Nb_{0.95}O₃-BaTiO₃ piezoceramics, *J. Electroceramics.* 25 (2010) 85–88. <https://doi.org/10.1007/s10832-009-9592-9>.
- [109] W. Wu, D. Xiao, J. Wu, J. Li, J. Zhu, B. Zhang, Microstructure and electrical properties of relaxor (1-x)[(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.95}Li_{0.05}](Nb_{0.95}Sb_{0.05})O₃-xBaTiO₃ piezoelectric ceramics, *Ceram. Int.* 38 (2012) 2277–2282. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.10.079>.
- [110] R. Zuo, J. Fu, Rhombohedral-Tetragonal Phase Coexistence and Piezoelectric Properties of (NaK)(NbSb)O₃-LiTaO₃-BaZrO₃ Lead-Free Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 1467–1470. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04256.x>.
- [111] T. Zheng, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, X. Wang, X. Lou, Composition-Driven Phase Boundary and Piezoelectricity in Potassium–Sodium Niobate-Based Ceramics, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 20332–20341. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b06033>.
- [112] H. Tao, J. Wu, Giant piezoelectric effect and high strain response in (1-x)(K_{0.45}Na_{0.55})(Nb₁Sb_x)O₃-xBi_{0.5}Na_{0.5}Zr₁-Hf O₃ lead-free ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1605–1612. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.043>.
- [113] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li, J. Du, Enhanced thermal stability and fatigue resistance in MTiO₃-modified (K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 7867–7872. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3437-x>.
- [114] R. Wang, H. Bando, M. Itoh, Universality in phase diagram of (K,Na)NbO₃-MTiO₃ solid solutions, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3224196>.
- [115] R.E. Cohen, Origin of ferroelectricity in perovskite oxides, *Nature.* 358 (1992) 136–138. <https://doi.org/10.1038/358136a0>.
- [116] A. Вест, Химия твердого тела. Теория и приложения. Часть 1, Мир, Москва, 1988.
- [117] J.X. Zhang, Q. He, M. Trassin, W. Luo, D. Yi, M.D. Rossell, P. Yu, L. You, C.H. Wang, C.Y. Kuo, J.T. Heron, Z. Hu, R.J. Zeches, H.J. Lin, A. Tanaka, C.T. Chen, L.H. Tjeng, Y.-H. Chu, R. Ramesh, Microscopic Origin of the Giant Ferroelectric Polarization in Tetragonal-like BiFeO_3 , *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011) 147602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.147602>.
- [118] L. Xie, J. Zhu, The Electronic Structures, Born Effective Charges, and Interatomic Force Constants in BaMO₃ (M = Ti, Zr, Hf, Sn): A Comparative First-Principles Study, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 3597–3604. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05371.x>.
- [119] Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, Evidence for Pb-O Covalency in Tetragonal PbTiO_3 , *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 217601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.217601>.
- [120] R.E. Cohen, H. Krakauer, Electronic structure studies of the differences in ferroelectric behavior of BaTiO₃ and PbTiO₃, *Ferroelectrics.* 136 (1992) 65–83. <https://doi.org/10.1080/00150199208016067>.
- [121] K.M. Kaoru Miura, M.T. Masahiro Tanaka, Electronic Structures of PbTiO₃: I. Covalent Interaction between Ti and O Ions, *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) 6451. <https://doi.org/10.1143/JJAP.37.6451>.

- [122] S. Rohrer, *Structure and bonding in crystalline materials*, Cambridge university press, Cambridge, United Kingdom, 2001.
- [123] J.K. Nagle, Atomic polarizability and electronegativity, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 4741–4747. <https://doi.org/10.1021/ja00168a019>.
- [124] D. Yang, L.L. Wei, X.L. Chao, Z.P. Yang, X.Y. Zhou, First-principles calculation of the effects of Li-doping on the structure and piezoelectricity of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free ceramics, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 7702–7706. <https://doi.org/10.1039/C5CP06629H>.
- [125] Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato, Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃–LiNbO₃ ceramics, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4121–4123. <https://doi.org/10.1063/1.1813636>.
- [126] P. Zhao, B.-P. Zhang, J.-F. Li, High piezoelectric d₃₃ coefficient in Li-modified lead-free (Na,K)NbO₃ ceramics sintered at optimal temperature, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 242909. <https://doi.org/10.1063/1.2748088>.
- [127] S. Wongsanmai, S. Ananta, R. Yimnirun, Effect of Li addition on phase formation behavior and electrical properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead free ceramics, *Ceram. Int.* 38 (2012) 147–152. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.06.049>.
- [128] H.-C. Song, K.-H. Cho, H.-Y. Park, C.-W. Ahn, S. Nahm, K. Uchino, S.-H. Park, H.-G. Lee, Microstructure and Piezoelectric Properties of (1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-xLiNbO₃ Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1812–1816. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01698.x>.
- [129] Z.-Y. Shen, Y.-M. Li, L. Jiang, R.-R. Li, Z.-M. Wang, Y. Hong, R.-H. Liao, Phase transition and electrical properties of LiNbO₃-modified K_{0.49}Na_{0.51}NbO₃ lead-free piezoceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 22 (2011) 1071–1075. <https://doi.org/10.1007/s10854-010-0261-1>.
- [130] H. Du, F. Tang, D. Liu, D. Zhu, W. Zhou, S. Qu, The microstructure and ferroelectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃–LiNbO₃ lead-free piezoelectric ceramics, *Mater. Sci. Eng. B.* 136 (2007) 165–169. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.09.031>.
- [131] A. Villesuzanne, C. Elissalde, M. Pouchard, J. Ravez, New considerations on the role of covalency in ferroelectric niobates and tantalates, *Eur. Phys. J. B.* 6 (1998) 307–312. <https://doi.org/10.1007/s100510050553>.
- [132] A.A. Bokov, Z.-G. Ye, Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 31–52. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5915-7>.
- [133] W. Kleemann, Relaxor ferroelectrics: Cluster glass ground state via random fields and random bonds, *Phys. Status Solidi.* 251 (2014) 1993–2002. <https://doi.org/10.1002/pssb.201350310>.
- [134] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, W. Li, J. Du, P. Fu, G. Li, Electric Field Cycling Induced Large Electrostrain in Aged (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-Cu Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 402–405. <https://doi.org/10.1111/jace.14067>.
- [135] J. Lee, D. Kim, I. Seo, J. Kim, J. Park, J. Ryu, S.H. Han, B. Jang, S. Nahm, Large Strain in CuO-added (Na_{0.2}K_{0.8})NbO₃ Ceramic for Use in Piezoelectric Multilayer Actuators, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 938–945. <https://doi.org/10.1111/jace.14031>.
- [136] R. López-Juárez, F. González-García, M.E. Villafuerte-Castrejón, Effects of CuO doping on the piezoelectric properties of KNLNS–BZ ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 7369–7373. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4709-9>.
- [137] Y. Zhen, L. Li, Y. Lin, K. Wang, F. Zhu, K. Jia, High Q_m values and humidity effect on the electrical properties of (K, Na)NbO₃ lead-free piezoceramics doped with B₂O₃-CuO mixed oxides, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 1561–1569. <https://doi.org/10.1111/jace.14586>.
- [138] Q. Hu, H. Du, W. Feng, C. Chen, Y. Huang, Studying the roles of Cu and Sb in K_{0.48}Na_{0.52}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics, *J. Alloys Compd.* 640 (2015) 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.223>.
- [139] J. Guo, F. Xu, X. Shang, Y. Lu, P. Li, T. Zhou, Z. Zhang, Y. He, High-Performance Small-Amount Fe₂O₃-Doped (K,Na)NbO₃-Based Lead-Free Piezoceramics with Irregular Phase Evolution, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 2341–2346. <https://doi.org/10.1111/jace.14230>.

- [140] R. Zuo, Z. Xu, L. Li, Dielectric and piezoelectric properties of Fe₂O₃-doped (Na_{0.5}K_{0.5})_{0.96}Li_{0.04}Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04}O₃ lead-free ceramics, *J. Phys. Chem. Solids*. 69 (2008) 1728–1732. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.01.003>.
- [141] W. Wu, M. Chen, J. Li, Y. Ding, C. Liu, Structure and asymmetric ferroelectric loops of (K_{0.48}Na_{0.52})NbO₃–1mol%CuO–xmol%Co₂O₃ ceramics with low-temperature sintering, *J. Alloys Compd.* 670 (2016) 128–134. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.001>.
- [142] Q. Zhang, F. Xu, R. Yang, Y. Lu, P. Li, X. Shang, T. Zhou, Y. He, Suppressed tanδ and enhanced Q_m in KCT and Ni₂O₃ co-modified [(K_{0.43}Na_{0.57})_{0.94}Li_{0.06}] [(Nb_{0.94}Sb_{0.06})_{0.95}Ta_{0.05}O₃] lead-free piezoelectric ceramics, *Ceram. Int.* 43 (2017) 2537–2540. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.056>.
- [143] W.-F. Liang, D.-Q. Xiao, J.-G. Wu, W.-J. Wu, J.-G. Zhu, Origin of high mechanical quality factor in CuO-doped (K, Na)NbO₃-based ceramics, *Front. Mater. Sci.* 8 (2014) 165–175. <https://doi.org/10.1007/s11706-014-0245-9>.
- [144] H.-Q. Wang, Y.-J. Dai, X.-W. Zhang, Microstructure and Hardening Mechanism of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ Lead-Free Ceramics with CuO Doping Sintered in Different Atmospheres, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 1182–1184. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05098.x>.
- [145] C.-M. Weng, C.-C. Tsai, C.-S. Hong, C.-H. Chiang, S.-Y. Chu, C.-C. Lin, J. Sheen, Effects of post-annealing on electrical properties of CuF₂·xH₂O-doped KNN ceramics for rotary-linear ultrasonic motors, *Ceram. Int.* 44 (2018) 16173–16180. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.156>.
- [146] R.-A. Eichel, E. Erüna, P. Jakes, S. Körbel, C. Elsässer, H. Kungl, J. Acker, M.J. Hoffmann, Interactions of defect complexes and domain walls in CuO-doped ferroelectric (K,Na)NbO₃, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4811268>.
- [147] P. Jakes, H. Kungl, R. Schierholz, R.-A. Eichel, Analyzing the defect structure of CuO-Doped PZT and KNN piezoelectrics from electron paramagnetic resonance, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* 61 (2014) 1447–1455. <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2014.3058>.
- [148] J. Acker, H. Kungl, M.J. Hoffmann, Influence of Alkaline and Niobium Excess on Sintering and Microstructure of Sodium-Potassium Niobate (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃, *J. Am. Ceram. Soc.* (2010). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03578.x>.
- [149] K. Wang, J.-F. Li, (K, Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: Phase transition, sintering and property enhancement, *J. Adv. Ceram.* 1 (2012) 24–37. <https://doi.org/10.1007/s40145-012-0003-3>.
- [150] L.-Q. Cheng, K. Wang, F.-Z. Yao, F. Zhu, J.-F. Li, Composition Inhomogeneity due to Alkaline Volatilization in Li-Modified (K,Na)NbO₃ Lead-Free Piezoceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 2693–2695. <https://doi.org/10.1111/jace.12497>.
- [151] H.-T. Li, Q. Cao, F. Wang, M.-H. Zhang, Q. Yu, R.-Y. Dong, Sinterability, crystal structure and piezoelectric properties of lead-free [Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+x}]NbO₃ piezoelectric ceramics, *J. Alloys Compd.* 634 (2015) 163–167. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.054>.
- [152] R. Sumang, C. Wicheanrat, T. Bongkarn, S. Maensiri, High densification and dielectric properties of lead-free (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ piezoelectric ceramics with optimum excess Na₂O and K₂O contents, *Ceram. Int.* 41 (2015) S136–S142. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.228>.
- [153] J. Acker, H. Kungl, M.J. Hoffmann, Sintering and microstructure of potassium niobate ceramics with stoichiometric composition and with potassium- or niobium excess, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 2127–2139. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.011>.
- [154] M.A. Bizeto, V.R.. Constantino, Structural aspects and thermal behavior of the proton-exchanged layered niobate K₄Nb₆O₁₇, *Mater. Res. Bull.* 39 (2004) 1729–1736. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.05.001>.
- [155] F. Madaro, R. Sæterli, J.R. Tolchard, M.-A. Einarsrud, R. Holmestad, T. Grande, Molten salt synthesis of K₄Nb₆O₁₇, K₂Nb₄O₁₁ and KNb₃O₈ crystals with needle- or plate-like morphology, *CrystEngComm*. 13 (2011) 1304–1313. <https://doi.org/10.1039/C0CE00413H>.
- [156] R. Blachnik, E. Irle, Das System KNbO₃-Nb₂O₅, *J. Therm. Anal.* 35 (1989) 609–615.

- <https://doi.org/10.1007/BF01904462>.
- [157] I.-W. Chen, X.-H. Wang, Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, *Nature*. 404 (2000) 168–171. <https://doi.org/10.1038/35004548>.
- [158] M. Eriksson, H. Yan, M. Nygren, M.J. Reece, Z. Shen, Low temperature consolidated lead-free ferroelectric niobate ceramics with improved electrical properties, *J. Mater. Res.* 25 (2010) 240–247. <https://doi.org/10.1557/JMR.2010.0034>.
- [159] M. Eriksson, H. Yan, G. Viola, H. Ning, D. Gruner, M. Nygren, M.J. Reece, Z. Shen, Ferroelectric Domain Structures and Electrical Properties of Fine-Grained Lead-Free Sodium Potassium Niobate Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3391–3396. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04510.x>.
- [160] J.G. Fisher, A. Benčan, M. Kosec, S. Vernay, D. Rytz, Growth of Dense Single Crystals of Potassium Sodium Niobate by a Combination of Solid-State Crystal Growth and Hot Pressing, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 1503–1507. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02324.x>.
- [161] S. Zhang, H.J. Lee, C. Ma, X. Tan, Sintering Effect on Microstructure and Properties of (K,Na)NbO₃ Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3659–3665. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04833.x>.
- [162] N.J. Lóh, L. Simão, C.A. Faller, A. De Noni, O.R.K. Montedo, A review of two-step sintering for ceramics, *Ceram. Int.* 42 (2016) 12556–12572. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.065>.
- [163] Y. Tan, J. Zhang, Y. Wu, C. Wang, V. Koval, B. Shi, H. Ye, R. McKinnon, G. Viola, H. Yan, Unfolding grain size effects in barium titanate ferroelectric ceramics, *Sci. Rep.* 5 (2015) 9953. <https://doi.org/10.1038/srep09953>.
- [164] J. Fang, X. Wang, L. Li, Properties of Ultrafine-Grained Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Ceramics Prepared From Nanopowder, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 1654–1656. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04534.x>.
- [165] J. Koruza, B. Malič, Initial stage sintering mechanism of NaNbO₃ and implications regarding the densification of alkaline niobates, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1971–1979. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.035>.
- [166] J.-Y. Ha, J.-W. Choi, Improved piezoelectric properties of lead-free (1-x)(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃-x(Ba_{0.95}Sr_{0.05})TiO₃ ceramics by particle size control, *Ceram. Int.* 40 (2014) 12023–12028. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.041>.
- [167] H. Zhang, X. Wang, J. Fang, Y. Zhang, L. Li, Piezoelectric properties of Li, Sb, and Ta co-doped (K,Na)NbO₃ ceramics with fine grain size sintered by SPS method, *J. Electroceramics.* 30 (2013) 217–220. <https://doi.org/10.1007/s10832-013-9787-y>.
- [168] J.-S. Zhou, F.-Z. Yao, K. Wang, Q. Li, X.-M. Qi, F.-Y. Zhu, J.-F. Li, Ferroelectric and piezoelectric properties of 0.95(Na_{0.49}K_{0.49}Li_{0.02})(Nb_{0.8}Ta_{0.2})O₃-0.05CaZrO₃ lead-free ceramics prepared by spark plasma sintering, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 9329–9335. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3029-9>.
- [169] J.-F. Li, K. Wang, B.-P. Zhang, L.-M. Zhang, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 706–709. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00743.x>.
- [170] N. Liu, K. Wang, J.-F. Li, Z. Liu, Hydrothermal Synthesis and Spark Plasma Sintering of (K, Na)NbO₃ Lead-Free Piezoceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1884–1887. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03126.x>.
- [171] N. Marandian Hagh, B. Jadidian, A. Safari, Property-processing relationship in lead-free (K, Na, Li) NbO₃-solid solution system, *J. Electroceramics.* 18 (2007) 339–346. <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9171-x>.
- [172] H. Du, W. Zhou, F. Luo, D. Zhu, S. Qu, Y. Li, Z. Pei, Polymorphic phase transition dependence of piezoelectric properties in (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ lead-free ceramics, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41 (2008) 115413. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/11/115413>.
- [173] Y. Zhen, J.-F. Li, Normal Sintering of (K,Na)NbO₃-Based Ceramics: Influence of Sintering

- Temperature on Densification, Microstructure, and Electrical Properties, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3669–3675. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01313.x>.
- [174] J. Hreščak, A. Bencan, T. Rojac, B. Malič, The influence of different niobium pentoxide precursors on the solid-state synthesis of potassium sodium niobate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3065–3075. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.006>.
- [175] B. Malic, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko, M. Kosec, Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO₃ based piezoceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2707–2711. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.127>.
- [176] J. Taub, L. Ramajo, M.S. Castro, Phase structure and piezoelectric properties of Ca- and Ba-doped K_{1/2}Na_{1/2}NbO₃ lead-free ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) 3555–3561. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.181>.
- [177] X. Vendrell, J.E. García, X. Bril, D.A. Ochoa, L. Mestres, G. Dezanneau, Improving the functional properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ piezoceramics by acceptor doping, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.033>.
- [178] H.-Y. Park, J.-Y. Choi, M.-K. Choi, K.-H. Cho, S. Nahm, H.-G. Lee, H.-W. Kang, Effect of CuO on the Sintering Temperature and Piezoelectric Properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 2374–2377. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02408.x>.
- [179] J.-J. Zhou, L.-Q. Cheng, K. Wang, X.-W. Zhang, J.-F. Li, H. Liu, J.-Z. Fang, Low-temperature sintering of (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics with addition of LiF, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1161–1167. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.029>.
- [180] J.-J. Zhou, L.-Q. Cheng, K. Wang, X.-W. Zhang, J.-F. Li, H. Liu, J.-Z. Fang, The phase structure and electric properties of low-temperature sintered (K, Na)NbO₃-based piezoceramics modified by CuO, *Ceram. Int.* 40 (2014) 2927–2931. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.10.019>.
- [181] C.-W. Ahn, M. Karmarkar, D. Viehland, D.-H. Kang, K.-S. Bae, S. Priya, Low Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of CuO-Doped (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ Ceramics, *Ferroelectr. Lett. Sect.* 35 (2008) 66–72. <https://doi.org/10.1080/07315170802353058>.
- [182] B. Qu, H. Du, Z. Yang, Q. Liu, Large recoverable energy storage density and low sintering temperature in potassium-sodium niobate-based ceramics for multilayer pulsed power capacitors, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 1517–1526. <https://doi.org/10.1111/jace.14728>.
- [183] I.-T. Seo, K.-H. Cho, H.-Y. Park, S.-J. Park, M.-K. Choi, S. Nahm, H.-G. Lee, H.-W. Kang, H.-J. Lee, Effect of CuO on the Sintering and Piezoelectric Properties of 0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ - 0.05SrTiO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 (2008) 3955–3960. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02767.x>.
- [184] R. Huang, Y. Zhao, X. Zhang, Y. Zhao, R. Liu, H. Zhou, Low-Temperature Sintering of CuO-Doped 0.94(K_{0.48}Na_{0.535})NbO₃-0.06LiNbO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 4018–4021. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04227.x>.
- [185] M. Matsubara, T. Yamaguchi, K. Kikuta, S. Hirano, Sinterability and Piezoelectric Properties of (K,Na)NbO₃ Ceramics with Novel Sintering Aid, *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 7159–7163. <https://doi.org/10.1143/JJAP.43.7159>.
- [186] N. Ma, B.-P. Zhang, W.-G. Yang, Low-temperature sintering of Li₂O-doped BaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics, *J. Electroceramics.* 28 (2012) 275–280. <https://doi.org/10.1007/s10832-012-9730-7>.
- [187] H.-Y. Park, I.-T. Seo, J.-H. Choi, S. Nahm, H.-G. Lee, Low-Temperature Sintering and Piezoelectric Properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 36–39. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03359.x>.
- [188] H.-T. Li, B.-P. Zhang, M. Cui, W.-G. Yang, N. Ma, J.-F. Li, Microstructure, crystalline phase, and electrical properties of ZnO-added Li_{0.06}(Na_{0.535}K_{0.48})_{0.94}NbO₃ ceramics, *Curr. Appl. Phys.* 11 (2011) S184–S188. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.12.026>.
- [189] F. Rubio-Marcos, J.J. Romero, M.G. Navarro-Rojero, J.F. Fernandez, Effect of ZnO on the

- structure, microstructure and electrical properties of KNN-modified piezoceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3045–3052. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.04.026>.
- [190] X. Lv, Z. Li, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, Lead-Free KNbO₃:x ZnO Composite Ceramics, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 30304–30311. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11677>.
- [191] L.M. Riemer, K.V. Lalitha, X. Jiang, N. Liu, C. Dietz, R.W. Stark, P.B. Groszewicz, G. Buntkowsky, J. Chen, S.-T. Zhang, J. Rödel, J. Koruza, Stress-induced phase transition in lead-free relaxor ferroelectric composites, *Acta Mater.* 136 (2017) 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.008>.
- [192] X. Lv, J. Li, T.-L. Men, J. Wu, X. Zhang, K. Wang, J.-F. Li, D. Xiao, J. Zhu, High-Performance 0-3 Type Niobate-Based Lead-Free Piezoelectric Composite Ceramics with ZnO Inclusions, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 30566–30573. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10136>.
- [193] J. Zhang, Z. Pan, F.-F. Guo, W.-C. Liu, H. Ning, Y.B. Chen, M.-H. Lu, B. Yang, J. Chen, S.-T. Zhang, X. Xing, J. Rödel, W. Cao, Y.-F. Chen, Semiconductor/relaxor 0–3 type composites without thermal depolarization in Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃-based lead-free piezoceramics, *Nat. Commun.* 6 (2015) 6615. <https://doi.org/10.1038/ncomms7615>.
- [194] D. Lin, Q. Zheng, K.W. Kwok, C. Xu, C. Yang, Dielectric and piezoelectric properties of MnO₂-doped K_{0.5}Na_{0.5}Nb_{0.92}Sb_{0.08}O₃ lead-free ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 21 (2010) 649–655. <https://doi.org/10.1007/s10854-009-9971-7>.
- [195] F.-Z. Yao, J. Glaum, K. Wang, W. Jo, J. Rödel, J.-F. Li, Fatigue-free unipolar strain behavior in CaZrO₃ and MnO₂ co-modified (K,Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4829150>.
- [196] J. Hao, Z. Xu, R. Chu, Y. Zhang, G. Li, Q. Yin, Effects of MnO₂ on phase structure, microstructure and electrical properties of (K_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Li_{0.06}NbO₃ lead-free ceramics, *Mater. Chem. Phys.* 118 (2009) 229–233. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.046>.
- [197] F.-Z. Yao, M.-H. Zhang, K. Wang, J.-J. Zhou, F. Chen, B. Xu, F. Li, Y. Shen, Q.-H. Zhang, L. Gu, X.-W. Zhang, J.-F. Li, Refreshing Piezoelectrics: Distinctive Role of Manganese in Lead-Free Perovskites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 37298–37306. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14958>.
- [198] Z. Cen, Y. Zhen, W. Feng, P. Zhao, L. Chen, X. Wang, L. Li, Sintering temperature effect on microstructure, electrical properties and temperature stability of MnO-modified KNN-based ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 3136–3146. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.03.033>.
- [199] Q. Liu, F.-Y. Zhu, L. Zhao, K. Wang, L. Li, J.-F. Li, Further Enhancing Piezoelectric Properties by Adding MnO₂ in AgSbO₃-Modified (Li,K,Na)(Nb,Ta)O₃ Lead-Free Piezoceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3670–3676. <https://doi.org/10.1111/jace.14412>.
- [200] D. Lin, K.W. Kwok, H.L.W. Chan, Effects of MnO₂ on the microstructure and electrical properties of 0.94(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃–0.06Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O₃ lead-free ceramics, *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 455–458. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.12.015>.
- [201] H.E. Mgbemere, M. Hinterstein, G.A. Schneider, Structural phase transitions and electrical properties of (K_{1-x}Na_x)NbO₃-based ceramics modified with Mn, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 4341–4352. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.07.033>.
- [202] S. Wongsanmai, K. Kanchiang, S. Chandarak, Y. Laosiritaworn, S. Rujirawat, R. Yimnirun, Crystal structure and ferroelectric properties of Mn-doped ((K_{0.5}Na_{0.5})_{0.935}Li_{0.065})NbO₃ lead-free ceramics, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 418–421. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.07.040>.
- [203] Y. NOGUCHI, M. MIYAYAMA, Effect of Mn doping on the leakage current and polarization properties in K_{0.14}Na_{0.86}NbO₃ ferroelectric single crystals, *J. Ceram. Soc. Japan.* 118 (2010) 711–716. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.711>.
- [204] Y.S. Ng, S.M. Alexander, Structural studies of manganese stabilised lead-zirconate-titanate, *Ferroelectrics*. 51 (1983) 81–86. <https://doi.org/10.1080/00150198308009056>.
- [205] Y. Zhen, Z. Cen, L. Chen, P. Zhao, X. Wang, L. Li, The effect of microstructure on piezoelectric

- properties and temperature stability for MnO doped KNN-based ceramics sintered in different atmospheres, *J. Alloys Compd.* 752 (2018) 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.138>.
- [206] L. EGERTON, D.M. DILLON, Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate, *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 438–442. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb12971.x>.
- [207] J.-J.J. Zhou, J.-F.F. Li, K. Wang, X.-W.W. Zhang, K. Wan, X.-W.W. Zhang, Phase structure and electrical properties of (Li,Ta)-doped (K,Na)NbO₃ lead-free piezoceramics in the vicinity of Na/K = 50/50, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 5111–5116. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5442-7>.
- [208] A. Gannepalli, D.G. Yablon, A.H. Tsou, R. Proksch, Corrigendum: Mapping nanoscale elasticity and dissipation using dual frequency contact resonance AFM, *Nanotechnology.* 24 (2013) 159501. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/15/159501>.
- [209] B.P. Zhang, J.F. Li, K. Wang, H. Zhang, T. Masuzawa, Y. Okigawa, S. Ogawa, Y. Takakuwa, K. Hatakeyama, T. Yamada, H. Nili, A.E. Kandjani, J. Du Plessis, V. Bansal, K. Kalantar-Zadeh, S. Sriram, M. Bhaskaran, C. Wang, B. Fang, Y. Qu, Z. Chen, S. Zhang, J. Ding, A. V. Shchukarev, D. V. Korolkov, Z. Fu, J. Yang, P. Lu, L. Zhang, H. Yao, F. Xu, Y. Li, J.J. Zhou, J.F. Li, K. Wan, X.W. Zhang, R. Han, T. Gao, Y. Xie, L. Xie, Y. Cheng, X. Li, H. Chen, J. Xing, J. Zhu, L. Caracciolo, L. Madec, H. Martinez, L. Hao, Y.Y. Yang, Y. Huan, H. Cheng, Y.Y. Zhao, Y. Wang, J. Yan, W. Ren, J. Ouyang, L.L. Wang, K. Yao, P.C. Goh, W. Ren, E. V. Shelekhov, T.A. Sviridova, L.L. Wang, W. Ren, W. Ma, M. Liu, P. Shi, X. Wu, L. EGERTON, D.M. DILLON, F. Rubio-Marcos, A. Del Campo, R. López-Juárez, J.J. Romero, J.F. Fernández, L.L. Wang, W. Ren, P. Shi, X. Wu, U. Farooq, P. Chaudhary, P.P. Ingole, A. Kalam, T. Ahmad, Z. Cen, Y. Zhen, W. Feng, P. Zhao, L. Chen, C. Zhu, X. Wang, L. Li, A. Gannepalli, D.G. Yablon, A.H. Tsou, R. Proksch, L.L. Wang, W. Ren, K. Yao, P.C. Goh, P. Shi, X. Wu, X. Yao, D. Jenko, A. Benčan, B. Malič, J. Holc, M. Kosec, J. Bian, P. Xue, R. Zhu, L.L. Wang, B. Yang, T. Li, Q. Hu, L. Shen, J. Wang, G. Lu, Y.Y. Yang, Y.J. Dai, X.W. Zhang, K.P. Chen, S. Domingo, D. Nacional, R. Dominicana, Morphotropic phase boundary and electrical properties of K_{1-x}Na_xNbO₃ lead-free ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (2020) 11693–11699. <https://doi.org/10.1007/bf02471306>.
- [210] U. Farooq, P. Chaudhary, P.P. Ingole, A. Kalam, T. Ahmad, Development of cuboidal KNbO₃@ α -Fe₂O₃ hybrid nanostructures for improved photocatalytic and photoelectrocatalytic applications, *ACS Omega.* 5 (2020) 20491–20505. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02646>.
- [211] A. Sharma, U. Bhardwaj, D. Jain, H.S. Kushwaha, NaNbO₃ Nanorods: Photopiezocatalysts for Elevated Bacterial Disinfection and Wastewater Treatment, *ACS Omega.* 7 (2022) 7595–7605. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06109>.
- [212] E.D. Politova, G.M. Kaleva, A. V. Mosunov, N. V. Sadovskaya, D.A. Kiselev, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, S. Yu. Stefanovich, E.A. Fortalnova, Structure, ferroelectric and local piezoelectric properties of KNN-based perovskite ceramics, *Ferroelectrics.* 560 (2020) 38–47. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1722881>.
- [213] H. Trivedi, V. V. Shvartsman, D.C. Lupascu, M.S.A. Medeiros, R.C. Pullar, A.L. Kholkin, P. Zelenovskiy, A. Sosnovskikh, V.Y. Shur, Local manifestations of a static magnetoelectric effect in nanostructured BaTiO₃–BaFe₁₂O₉ composite multiferroics, *Nanoscale.* 7 (2015) 4489–4496. <https://doi.org/10.1039/C4NR05657D>.
- [214] E.D. Politova, G.M. Kaleva, A. V. Mosunov, N. V. Sadovskaya, D.A. Kiselev, A.M. Kislyuk, T.S. Ilina, S.Y. Stefanovich, Dielectric and local piezoelectric properties of lead-free KNN-based perovskite ceramics, *Ferroelectrics.* 569 (2020) 201–208. <https://doi.org/10.1080/00150193.2020.1822677>.
- [215] E.D. Politova, G.M. Kaleva, A. V. Mosunov, N. V. Sadovskaya, T.S. Il'ina, D.A. Kiselev, V. V. Shvartsman, Synthesis and Properties of Modified Potassium-Sodium Niobate Ceramics, *Russ. J. Inorg. Chem.* 66 (2021) 1257–1263. <https://doi.org/10.1134/S0036023621080234>.
- [216] https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx, (n.d.).
https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx.

- [217] A. V. Shchukarev, D. V. Korolkov, XPS Study of group IA carbonates, *Open Chem.* 2 (2004) 347–362. <https://doi.org/10.2478/BF02475578>.
- [218] T. Masuzawa, Y. Okigawa, S. Ogawa, Y. Takakuwa, K. Hatakeyama, T. Yamada, Synthesis and characterization of potassium-doped multilayer graphene prepared by wet process using potassium hydroxide, *Nano Express.* 2 (2021) 030004. <https://doi.org/10.1088/2632-959X/ac1454>.
- [219] L. Caracciolo, L. Madec, H. Martinez, XPS Analysis of K-based Reference Compounds to Allow Reliable Studies of Solid Electrolyte Interphase in K-ion Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 4 (2021) 11693–11699. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c02400>.
- [220] R. Sawyer, H.W. Nesbitt, R.A. Secco, High resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) study of K₂O–SiO₂ glasses: Evidence for three types of O and at least two types of Si, *J. Non. Cryst. Solids.* 358 (2012) 290–302. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.09.027>.
- [221] L. Hao, Y. Yang, Y. Huan, H. Cheng, Y.-Y.Y. Zhao, Y. Wang, J. Yan, W. Ren, J. Ouyang, Achieving a high dielectric tunability in strain-engineered tetragonal K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ films, *Npj Comput. Mater.* 7 (2021) 62. <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00528-2>.
- [222] R. Munoz, G. Vidal, M. Mulsow, J. Lisoni, C. Arenas, A. Concha, F. Mora, R. Espejo, G. Kremer, L. Moraga, R. Esparza, P. Haberle, Surface roughness and surface-induced resistivity of gold films on mica: Application of quantitative scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) 4686–4697. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.4686>.
- [223] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro, <sc>WSXM</sc> : A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007) 013705. <https://doi.org/10.1063/1.2432410>.
- [224] T.S. Ilina, E.A. Skryleva, A.Y. Ermakov, T.A. Sviridova, F.O. Milovich, B.R. Senatulin, A.M. Kislyuk, E.D. Politova, G.M. Kaleva, D.A. Kiselev, Y.N. Parkhomenko, Structural and compositional indicators of ferroelectric properties of KNN ceramics, *Ceram. Int.* (2023). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.301>.
- [225] Z. Cen, Y. Zhen, W. Feng, P. Zhao, L. Chen, C. Zhu, X. Wang, L. Li, Improving piezoelectric properties and temperature stability for KNN-based ceramics sintered in a reducing atmosphere, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 4108–4117. <https://doi.org/10.1111/jace.15584>.
- [226] А. и др. Зигбан, К.; Нордлинг, К.; Фальман, Электронная спектроскопия, Мир, 1971.
- [227] K.J.R.C. Chastain J., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [228] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [229] A. Jain, S.P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W.D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, K.A. Persson, Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation, *APL Mater.* 1 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4812323>.
- [230] No Title, n.d. <https://www.crystallography.net>.
- [231] No Title, (n.d.). <https://lammptestube.com/2019/12/26/crystalmaker-software/>.