

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

Ильина Татьяна Сергеевна

Состав, структура и сегнетоэлектрические свойства керамик на основе KNN

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

Москва 2023

## 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, сопротивление усталости, низкая плотность и совместимость с недорогими электродами из неблагородных 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 мирового сообщества ученых, 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 силовой микроскопии пьезоотклика.
- 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, которые соответствуют структуре перовскита и вторичной фазе.
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  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ , увеличивающие долю сегнетоэлектрической фазы керамик.
4. Показано, что наиболее однородные по составу и свойствам керамики на основе KNN получены в результате легирования  $\text{AgNO}_3$ .
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 АСМ 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 мм<sup>2</sup>) (фирма Oxford Instruments). На автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07 выполнены исследования методом рентгеновской дифракции с использованием (Cu/Co) K $\alpha$  монохроматизированного излучения. Обработка спектров проводилась методом Rietveld с использованием пакета программ [31]. Относительная ошибка в определении периодов решетки составляла  $\Delta a/a = \Delta c/c = 0.001$ , объемных долей  $\sim 5 - 10$  %. Исследования методом РФЭС проводили на спектрометре PHI5500 VersaProbeII XPS.

## Положения, выносимые на защиту

1. Легирование  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$  приводит к увеличению процентного содержания сегнетоэлектрической фазы керамик на основе KNN.
2. Дефицит катионов щелочных металлов способствует образованию несегнетоэлектрической фазы.
3. Легирование  $\text{BaZrO}_3$  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 связей состав-структура-сегнетоэлектрические свойства керамик на основе KNN.

## Степень достоверности и апробация результатов

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, заключения 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  $\text{KNbO}_3$  и керамики  $\text{NaNbO}_3$ , 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.

## Содержание работы

### Введение

Во введении обоснована актуальность проводимых исследований, отражены цели и соответствующие ей задачи, изложена научная новизна и значимость работы.

### 1 Аналитический обзор литературы

В главе 1 представлен аналитический обзор литературы, в котором характеризуется структура ниобата калия натрия, доменная структура и сегнетоэлектрические свойства. Сделаны следующие основные выводы:

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 [32–35].

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 [36–38]. Для составов с МФГ типа R–T характерно наименьшее коэрцитивное поле [24, 39].

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

разнообразии, 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. Текстурование, 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 Методическая часть

В главе 2 описаны методы исследования составов керамики на основе KNN, представленных в таблице 1.

Таблица 1. 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 % масс. KCl	0.01	KNN – BiNT
		0.03	
		0.05	
3.2	$(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - x(Bi_{0.5}Na_{0.5})ZrO_3$ + 1 % мас. KCl	0.00	KNN – BiNZr
		0.02	
		0.04	
		0.06	
3.3	$(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xBa(Li_{2/5}W_{3/5})O_3$ + 5 мас. % LiF	0.01	KNN – BaLW
		0.02	
		0.06	
		0.10	
		0.15	
3.4	$(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xBaZrO_3$ + 1 % SiO <sub>2</sub>	0.01	KNN – BaZr
		0.02	
		0.03	
		0.04	
		0.05	
		0.06	
3.5	$(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xAgNO_3$ + 5 % LiF	0.00	KNN – AgN
		0.02	
		0.04	
		0.06	
		0.08	

Для локальных измерений пьезоэлектрических свойств использовали метод атомно-силовой микроскопии в режиме силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) (MFP-3D, Asylum Research, США) с использованием кантилевера NSG10/Pt. Перед измерениями СМП образцы были отполированы с использованием поликристаллического алмаза 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 несегнетоактивной 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 ( $\sim 1.1$  МГц), после чего были скорректированы с помощью модели простого гармонического осциллятора [40, 41]. Длительности импульсов записи и считывания сигнала пьезоотклика составляли 25 мс, переменное напряжение 3 – 5 В.

Температурные измерения проведены методом силовой микроскопии пьезоотклика на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, США) в диапазоне температур от 25 до 300 °С с шагом 50 °С.

Элементный состав был исследован с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5910LV (фирма JEOL), оснащенного аналитической системой X-MAX 80 (EDX: SDD detector - 80 mm<sup>2</sup> active area) (фирма Oxford Instruments). В режиме обратно-рассеянных электронов были получены изображения фазового контраста.

Исследования методом рентгеновской дифракции проводились на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием монохроматизированного (Cu/Co) K $\alpha$ -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  $\sim 5 - 10$  %.

Съемку рентгеновских фотоэлектронных спектров осуществляли на приборе PHI5500 VersaProbeII XPS при возбуждении монохроматическим Al K $\alpha$  излучением. Диаметр области анализа составлял 100 – 200 мкм. Атомные концентрации элементов вычисляли, используя

интегральные интенсивности пиков С 1s, О 1s, Nb 3d, К 2p и Na 2s обзорных спектров и значения факторов относительной элементной чувствительности из базы данных РНИ, скорректированные поправками, полученными на образцах сравнения. В качестве образцов сравнения использовали сколы монокристалла KNbO<sub>3</sub> и керамики NaNbO<sub>3</sub>.

Обработку спектров высокого разрешения проводили аппроксимацией нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусс-Лоренц. Референсные параметры спектров были получены на сколах монокристалла KNbO<sub>3</sub> и керамики NaNbO<sub>3</sub>, таблица 2.

Таблица 2. Параметры спектров высокого разрешения сколов кристаллов:  $E_{св} \pm 0.2$  эВ, ПШПВ эВ и оже-параметр  $\alpha'$  (Na 1s – Na KLL).

Образец	Nb 3d <sub>5/2</sub>		O 1s		К 2p <sub>3/2</sub>		Na 1s		$\alpha'$
	$E_{св}$	ПШПВ	$E_{св}$	ПШПВ	$E_{св}$	ПШПВ	$E_{св}$	ПШПВ	
Кристалл KNbO <sub>3</sub>	206.8	1.0	529.5	1.4	291.3	0.9	-	-	-
Керамика NaNbO <sub>3</sub>	206.7	1.0	529.6	1.2	-	-	1071.1	1.5	2062.7

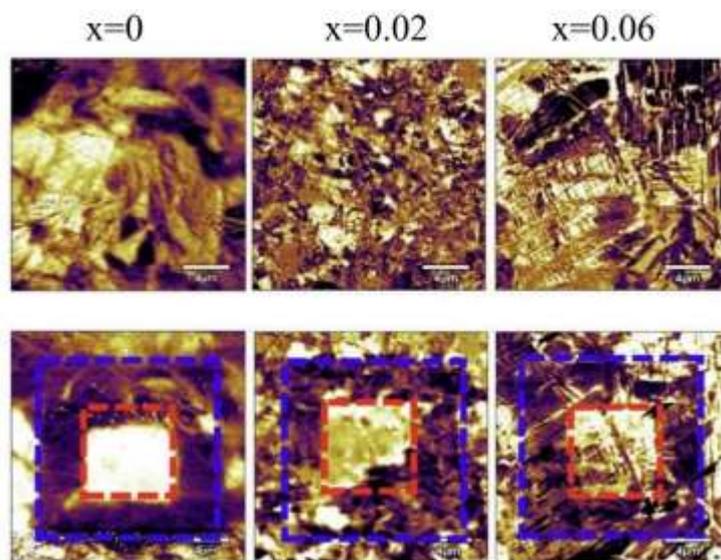
### 3 Результаты и их обсуждение

В главе 3 представлены основные результаты, полученные в процессе выполнения диссертации.

#### 3.1 Серии $(1-x)KNN - xBiNT + 1\% KCl$ и $KNN - xBiNZ + 1\% KCl$

Для составов, легированных BiNT и BiNZr характерно наличие несегнетоактивных фаз, о чем говорит отсутствие сигнала пьезоотклика на части изображения СМП. Значения  $d_{33}'$  максимальны для состава  $(1-x)KNN - xBiNT$   $x = 0.03$  и  $(1-x)KNN - xBiNZr$   $x = 0.05$ .

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



**Рисунок 1** – Изображение доменной структуры керамики составов  $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaLW} + 5\% \text{LiF}$  до (верхний ряд) и после (нижний ряд) поляризации постоянным напряжением  $\pm 30 \text{ В}$

полное переключение поляризации. В образцах с  $x = 0.02$  и  $0.06$  переключение поляризации произошло частично. Принимая во внимание эти эффекты, поведение поляризации можно сравнить между этими тремя составами, которые указывают на то, что образцам KNN с более высокой концентрацией BaLW требуется более высокое напряжение для переключения поляризации доменов.

Методом СМП отмечено положительное влияние данной легирующей добавки на значение пьезокоэффициента и процентное содержание сегнетоэлектрической фазы для состава  $0.98\text{KNN} - 0.02\text{BaLW} + 5\% \text{LiF}$  (рисунок 2).

### 3.3 Серия $(1 - x)\text{KNN} - x\text{LAS}$

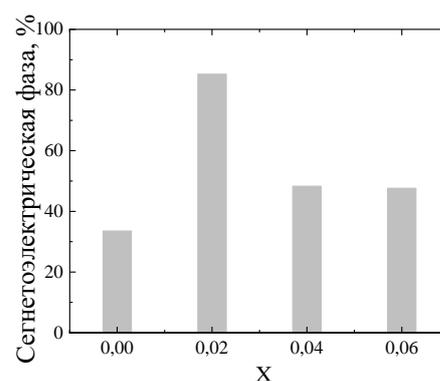
Образцы  $(1 - x)\text{KNN} - x\text{LAS}$  с  $x = 0.01, 0.02, 0.06, 0.10, 0.15$  исследованы методами СМП, РЭМ, ЭДС, РФЭС.

Из результатов можно сделать вывод, что с увеличением добавки LAS падает процентное содержание сегнетоэлектрической фазы.

Методом РЭМ ЭДС обнаружен дефицит катионов в позициях А, а также значительная неоднородность фазового и элементного состава. Значение  $\text{K}/\text{Na}$  значительно меняется, что

На рисунке 1 изображена исходная и индуцированная доменная структура керамики KNN с различной концентрацией BaLW с размером сканирования  $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ .

Была 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 домены с различным направлением поляризации. Для чистой керамики KNN СМП изображение после поляризации напряжением  $\pm 30 \text{ В}$  указывает на более



**Рисунок 2** – Процентное содержание сегнетоэлектрической фазы от  $x$  для образцов  $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaLW} + 5\%$

свидетельствует о неоднородности распределения элементов на определенных этапах синтеза и неоднородности состава объектов.

Заметные колебания состава выявлены также и методом РФЭС. Кроме того, выявлено два химических состояния калия, при этом атомная концентрация второго коррелирует с процентным соотношением несегнетоэлектрической фазы (таблица 3).

Чем больше концентрация K2, тем меньше содержание сегнетоэлектрической фазы. Малые изменения концентрации K2 приводят к существенному увеличению процентного содержания несегнетоактивной фазы. Данное обстоятельство может указывать на то, что K2 содержится в составе несегнетоактивной фазы с низким содержанием калия.

Таблица 3. Концентрации добавок и отношения концентраций элементов керамик 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 <sub>3</sub>		1.0	-	20	
Керамика NaNbO <sub>3</sub>		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

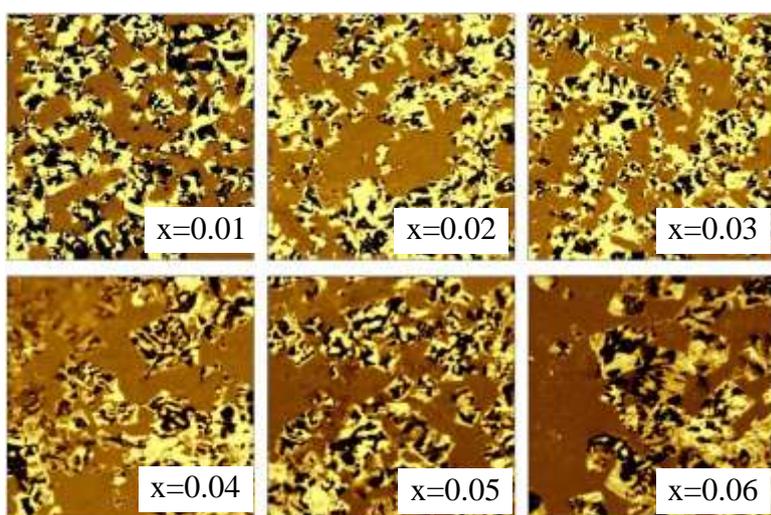


Рисунок 3 – Доменная структура керамики  $(1 - x)KNN - xBaZr + 1\% SiO_2$ . Размер изображений  $30 \times 30 \text{ мкм}^2$

#### 3.4 Серия $(1 - x)KNN - xBaZr + 1\% SiO_2$

На рисунке 4 представлены изображения доменной структуры керамики KNN в зависимости от концентрации BaZr. Зерна имеют разупорядоченную доменную структуру, с диаметром доменов от десятков до сотен нанометров. Присутствуют также участки с

нулевым сигналом пьезоэлектрического отклика, что ассоциируется нами с присутствием несегнетоэлектрических фаз в исследуемой керамике. С увеличением концентрации BaZr наблюдается увеличение среднего размера зерна и уменьшение плотности доменных границ (рисунок 4). Также отмечается увеличение сигнала пьезоотклика с ростом концентрации BaZr при измерении локальных петель гистерезиса в пределах сегнетоэлектрического зерна.

Результаты РД демонстрируют наличие трех основных фаз: тетрагональная tP5, ромбоэдрическая hR5 и тетрагональная tP50. Фазы tP5 и hR5 имеют структуру искаженных перовскитов и согласно литературным данным [42] являются сегнетоэлектрическими (рисунок 5). Третья фаза ассоциируется нами с несегнетоэлектрической, близкой по структуре к  $K_6Nb_{10.8}O_{30}$ .

Тип и характеристики кристаллической структуры KNN керамик приведены в таблице 4.

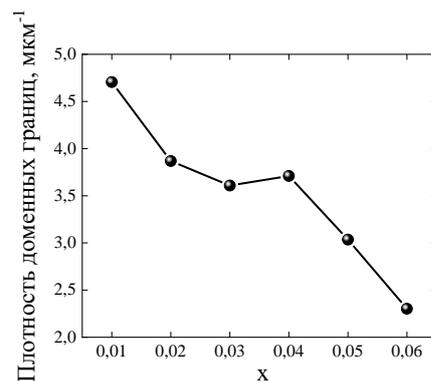


Рисунок 4 – Плотность доменных границ от x для составов  $(1-x)KNN - xBaZr + 1\%SiO_2$

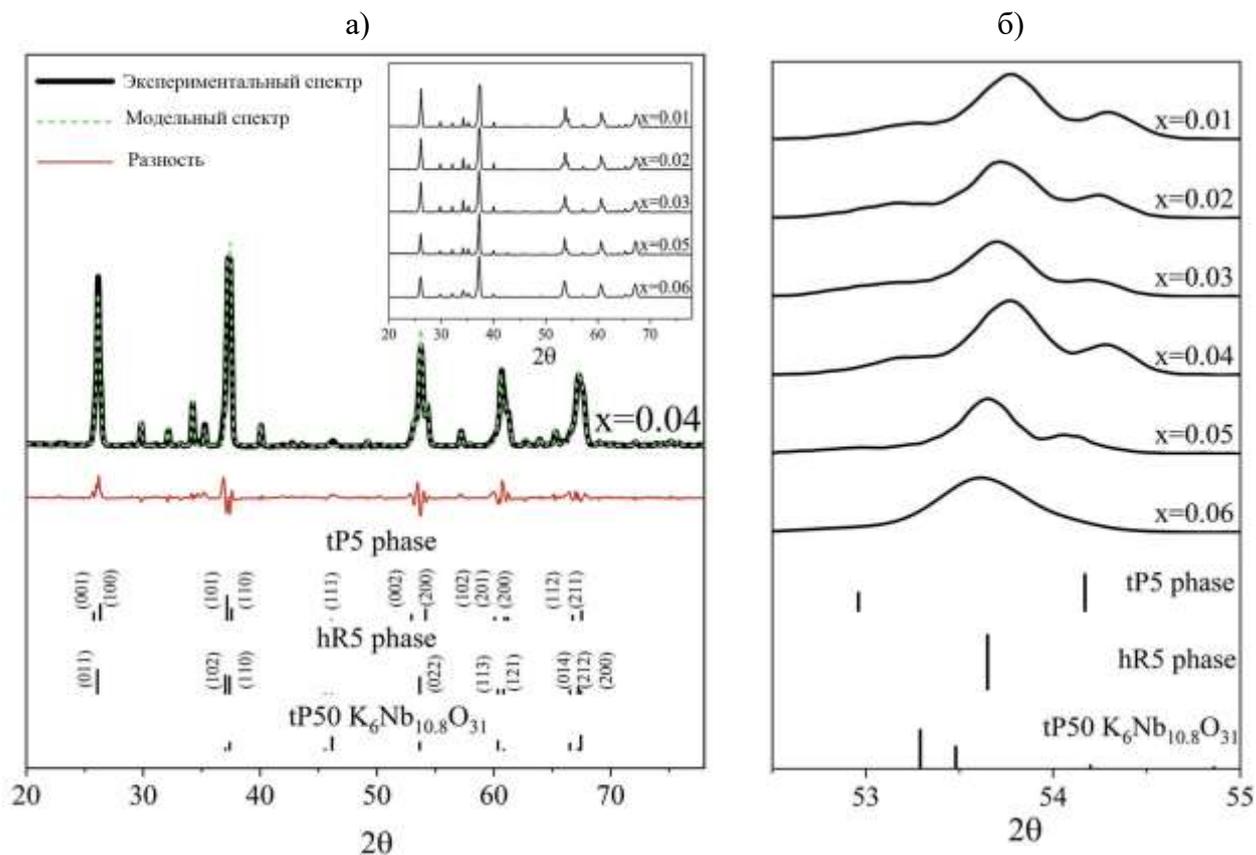


Рисунок 5 – (а) Дифрактограмма образца серии  $(1-x)KNN - xBaZr + 1\%SiO_2$  для  $x = 0.04$ ; модельный спектр, полученный методом Ритвельда; штрих-диаграммы для фаз tP5, hR5 и tP50. На вставке представлены дифрактограммы для составов с  $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.06$ ; (б) дифрактограммы в диапазоне  $2\theta$  от  $52.5^\circ - 55^\circ$ , штрих-диаграммы фаз tP5, hR5 и tP50 [43]

Таблица 4. Сингония, символ Пирсона и параметры кристаллической структуры образца  $(1 - x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$  с  $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$ , полученные методом Ритвельда [43].

x	Символ Пирсона	Об. %	V, Å <sup>3</sup>	$\alpha_R, ^\circ$	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			

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. Приблизительное определение его состава показало, что состав  $\text{K}_3(\text{NbO}_2)_3(\text{Si}_2\text{O}_7)$  является наиболее подходящим.

С помощью получения карт ЭДС, изображения фазового контраста во вторично-отраженных электронах и СМП изображений одного и того же участка установлено, что Ва участвует в замещении катионов в позиции А. Для несегнетоэлектрической фазы выявлено отношение А/В, равное 0.6, что согласуется с данными РД и подобранной вторичной неполярной фазой  $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$ .

Метод РФЭС, как и ЭДС, выявил колебания в количественном составе образцов керамик данной серии, в таблица 5. Концентрации циркония закономерно увеличиваются с ростом расчетной доли легирующей примеси x почти пропорционально, концентрация бария меняется при этом немонотонно.

Таблица 5. Концентрации добавок и отношения концентраций элементов керамик  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$  с  $x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06$ , полученные методом РФЭС

Серия	Образец	Концентрации добавок, ат. %	Отношения концентраций		Концентрация калия, ат. %		Отношения концентраций $(\text{Na}+\text{K1})/\text{Nb}$
			K/Na	$(\text{Na}+\text{K})/\text{Nb}$	K1	K2	
-	Кристалл $\text{KNbO}_3$			1.0	20		1.0
-	Керамика $\text{NaNbO}_3$			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

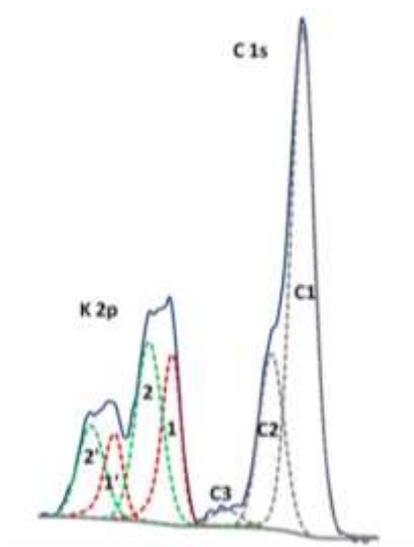


Рисунок 6 – Спектр C 1s+K 2p образца  $0.95\text{KNN} - 0.05\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$ . Сплошная синяя линия – экспериментальный спектр; серые пунктирные линии-встроенные пики C 1s (C1:  $\text{CN}_x$ , C2: C – O и C3:  $\text{CO}_3^{2-}$ ); красные и зеленые пунктирные линии - встроенные пики K 2p (1, 2:  $2p_{3/2}$ ; 1', 2':  $2p_{1/2}$ ).

Спектры K 2p всех образцов серии  $(1-x)\text{KNN} - x\text{BaZr} + 1\% \text{SiO}_2$  содержат два дублета (рисунок 6), как и в серии KNN – LAS. На рисунке 6 представлены спектры C 1s + K 2p образца с  $x = 0.05$ . Доля дублета 2-2' меняется от 30 до 65 %. Атомные концентрации калия K1 и K2, соответствующие состояниям дублетов 1-1' и 2-2', приведены в таблице 5. В этой серии также обнаружена корреляция между концентрацией K2 и содержанием сегнетофазы, рисунок 12.

### 3.5 Серия (1-x)KNN-xAgN + 5% LiF

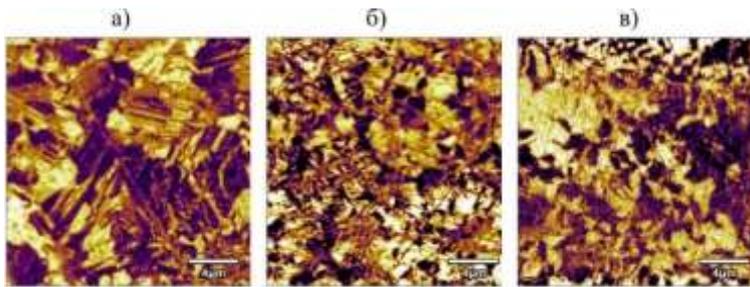


Рисунок 7 – СМП изображения доменной структуры образцов (1-x)KNN-xAgN + 5% LiF с x=0.00 (а), 0.02 (б) и 0.04 (в)

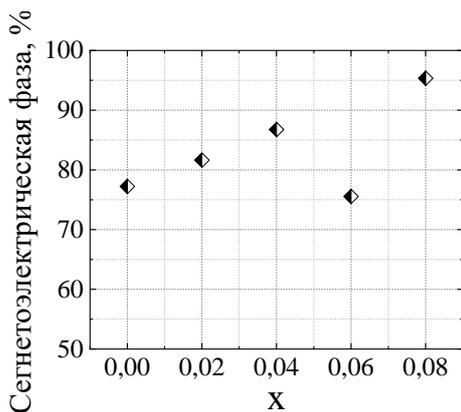


Рисунок 8 – Процентное содержание сегнетоэлектрической фазы от x для составов (1-x)KNN-xAgN + 5% LiF

Изображения доменной структуры образцов керамик KNN (рисунок 7), легированных AgN получены методом силовой микроскопии пьезоотклика, демонстрируют выраженный доменный контраст.

Наблюдается увеличение сегнетоэлектрической фазы с увеличением концентрации AgN, за исключением образца с  $x = 0.06$  (рисунок 8).

Методом РД выделены основные фазы: моноклинная (mP40) и кубическая (cP5). Фазу mP40 полагаем сегнетоэлектрической, а cP5 ассоциируется нами со вторичной несегнетоактивной фазой (рисунок 9).

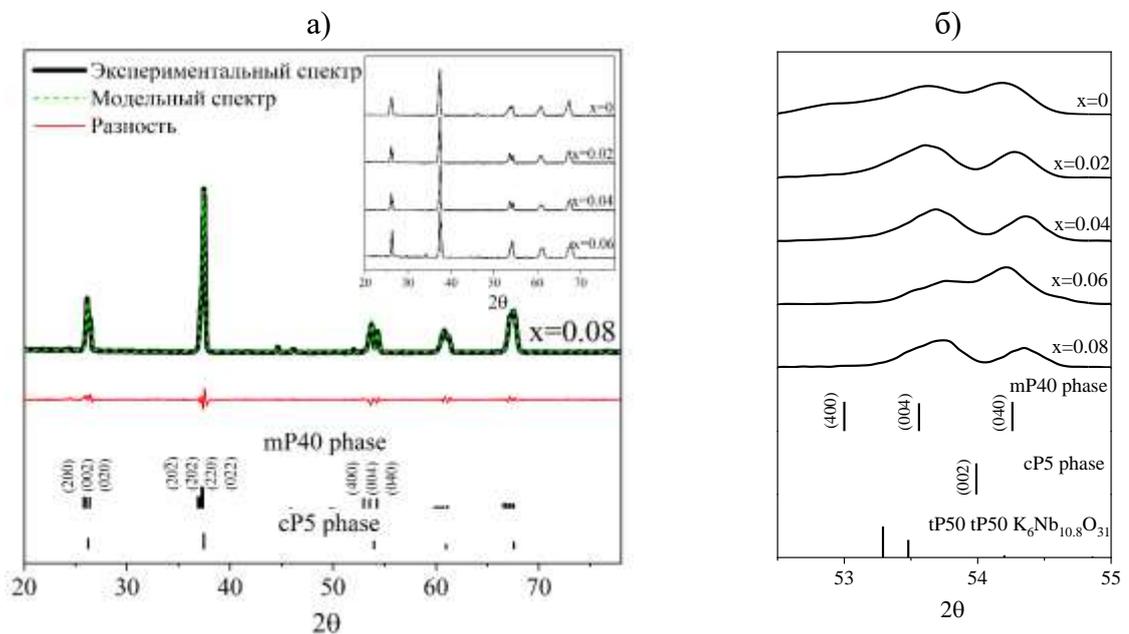


Рисунок 9 – (а) Дифрактограмма образца серии (1-x)KNN-xAgN для x = 0.08; модельный спектр, полученный методом Ритвельда; штрих-диаграммы для фаз cP5 и mP40. На вставке представлены дифрактограммы для составов с x = 0.0, 0.02, 0.04 и 0.06; (б) дифрактограммы в диапазоне 2θ от 52.5°–55°, штрих-диаграммы фаз cP5, mP40 и tP50 [43]

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

Таблица 6. Сингония, символ Пирсона и параметры кристаллической структуры образца  $(1-x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$ , полученные методом Ритвельда [43].

x	Символ Пирсона	Об. (%)	V, Å <sup>3</sup>	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					
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					

Изображения фазового контраста 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 и СМП изображений, (рисунок 10) наглядно показывает соответствие состава фазы и сегнетоэлектрического контраста. Количественные данные составов приведены в таблице 7.

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 10г). В то время как в неконтрастной области значения амплитуды деформации и изменение фазы практически равны нулю (рисунок 10в).

Таблица 7. Элементный состав различных областей фазового контраста образца  $(1-x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$  с  $x = 0$ .

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

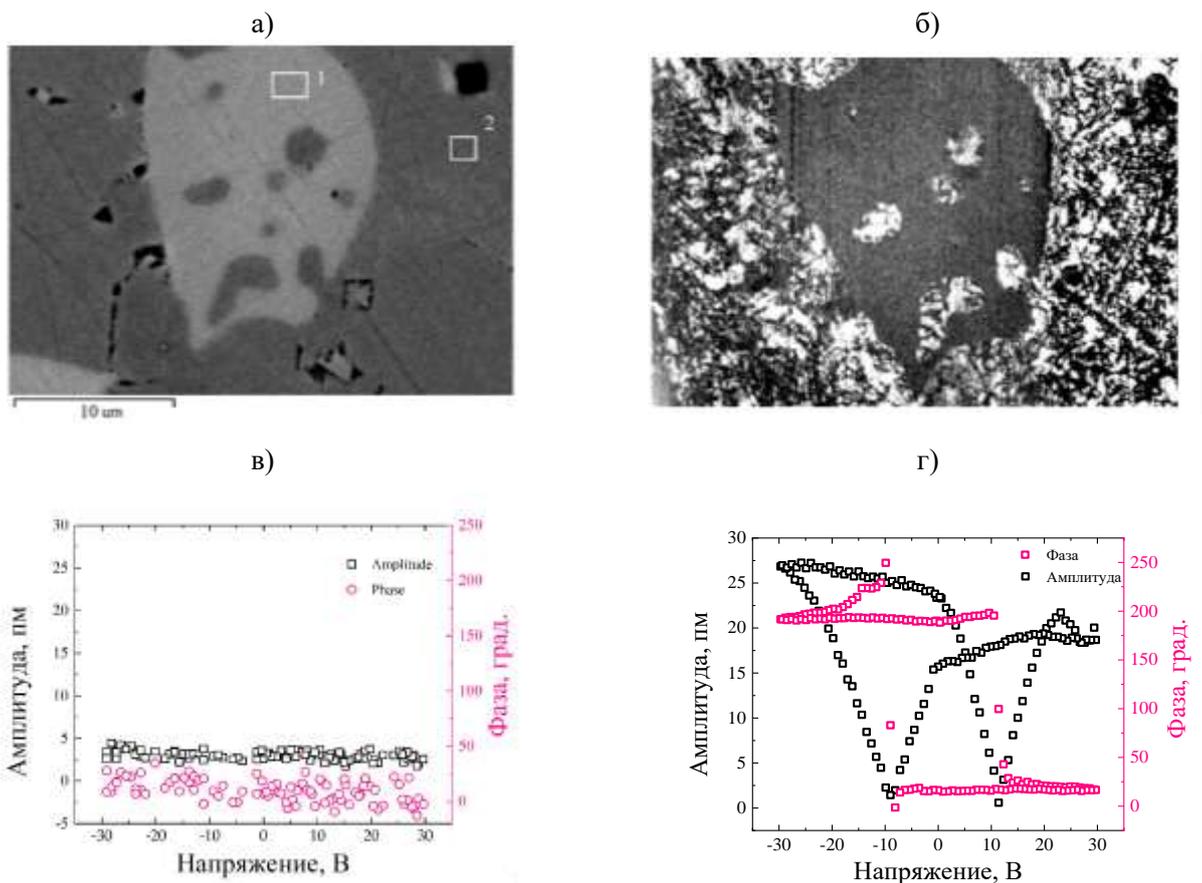


Рисунок 10 – (а) РЭМ изображение в обратно-рассеянных электронах для образца  $(1 - x)\text{KNN} - x\text{AgN} + 5\% \text{LiF}$  с  $x = 0$  и отмеченные маркером области анализа ЭДС; (б) СМПИ изображение доменной структуры того же места, (в) амплитуда и фаза спектроскопии переключения в области 1, (г) амплитуда и фаза спектроскопии переключения в области 2 [43]

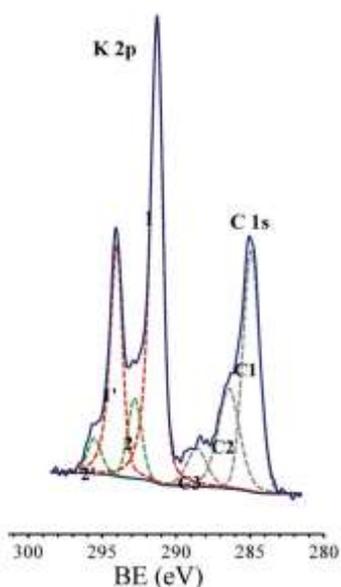


Рисунок 11 – Спектр C 1s+K 2p образца керамики с  $x = 0.02$ . Сплошная синяя линия - экспериментальный спектр; серые пунктирные линии-встроенные пики C 1s (C1:  $\text{CN}_x$ , C2: C – O и C3:  $\text{CO}_3^{2-}$ ; красные и зеленые пунктирные линии - встроенные пики K 2p (1, 2:  $2p_{3/2}$ ; 1', 2':  $2p_{1/2}$ ).

Количественные данные в виде отношений концентраций основных элементов и концентраций добавок, определенные методом РФЭС, приведены в таблице 8. Концентрации серебра закономерно увеличиваются с ростом расчетной доли легирующей примеси  $x$  почти пропорционально.

На рисунке 11 представлены спектры C 1s + K 2p образца с  $x = 0.02$ . Анализ спектров 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  $x$ .

Таблица 8. 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 [43]

Серия	Образец	Концентрации добавок, ат. %	Отношения концентраций		Концентрация калия, ат. %		Отношения концентраций $(\text{Na} + \text{K1})/\text{Nb}$
			K/Na	$(\text{Na} + \text{K})/\text{Nb}$	K1	K2	
	Кристалл $\text{KNbO}_3$		1.0		20		1.0
	Керамика $\text{NaNbO}_3$		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

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 12. Данный график подтверждает обратную зависимость доли сегнетофазы от K2 и наше предположение о принадлежности K2 к вторичной фазе.

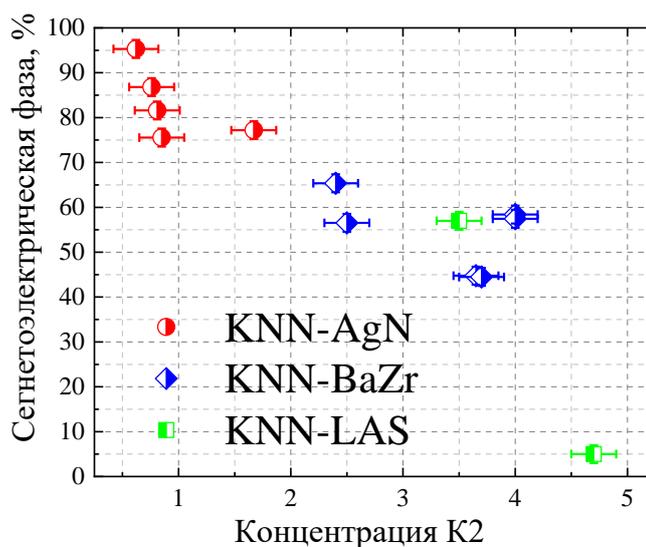


Рисунок 12 – Зависимость содержания сегнетоэлектрической фазы от концентрации калия K2

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

Обоснованный выбор 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 работе представлен анализ исследованных составов на основе модельных представлений, сформулированных в работе [24] и изложенных в главе 1.

Для всех исследованных в данной работе составов представлена информация о содержании доли сегнетоэлектрической фазы, приведены значения толеранс-факторов ( $t$ ) и оценена степень ковалентности связи катион-кислород.

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), что коррелирует с сегнетоэлектрическими свойствами образцов этих серий.

Самое высокое значение электроотрицательности из всех легирующих элементов, используемых в данной работе, имеют ионы  $Ag^+$ ,  $Bi^{3+}$  и  $Sb^{5+}$ . В результате степень ковалентности связи Ag–O и Bi–O по сравнению с K–O и Na–O увеличивается и составляет 57 %. Для KNN, легированного  $Bi^{3+}$ , неоднократно отмечалось увеличение пьезокоэффициентов при увеличении концентрации  $Bi^{3+}$ , что происходит из-за 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.

Отмечается, что легирование гетеровалентными элементами Zr, Ti, Bi, Ba и Ca, приводит к снижению  $T_{O-T}$  [44], а использование Zr и Hf способствует повышению  $T_{R-O}$  [45–47]. 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  $\text{Nb}^{5+}$ , что и достигается в нашем случае замещением  $\text{Zr}^{4+}$ . Замещение способствовало сосуществованию при комнатной температуре ромбоэдрической и тетрагональной фаз.

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.

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  $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$  обнаружена во всех образцах серии KNN – ВаZr и в значительном количестве. Именно это обстоятельство маскирует влияние перечисленных критериев на пьезоэлектрические свойства.

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, невоспроизводимость) предсказание состава, соответствующего улучшенным сегнетоэлектрическим свойствам, является достаточно сложной задачей. 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

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 1 [48]:

$$\Delta E_{\text{ион}} = \Delta q/r, \quad (1)$$

где  $\Delta q$  – величина изменения заряда;

$r$  – радиус внутренней оболочки.

Для случая ионной связи между двумя атомами А и В получаем формулу (2):

$$\Delta E_{AB} = (1/r - 1/R) \Delta q, \quad (2)$$

где R – межатомное расстояние.

Для учета поля кристаллической решетки вводят постоянную Маделунга  $\alpha$ :

$$\Delta E = (1/r - \alpha/R) \Delta q \quad (3)$$

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.).

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 К 2р должна учитывать процессы релаксации, т.е. конечное состояние атомных оболочек. С учетом процессов релаксации, изменение энергии связи внутренней оболочки конечного состояния должно определяться суммой:

$$\Delta E_{fin} = \Delta E_{Koop} + \Delta E_{rel}, \quad (4)$$

где  $\Delta E_{fin}$  – химический сдвиг конечного состояния;

$\Delta E_{Koop}$  - сдвиг энергии связи по модели Купманса;

$\Delta E_{rel}$  – сдвиг энергии связи за счет процессов релаксации.

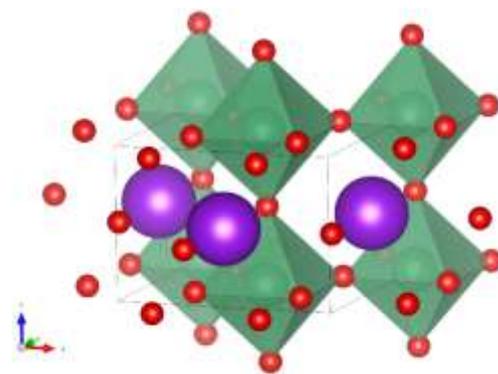
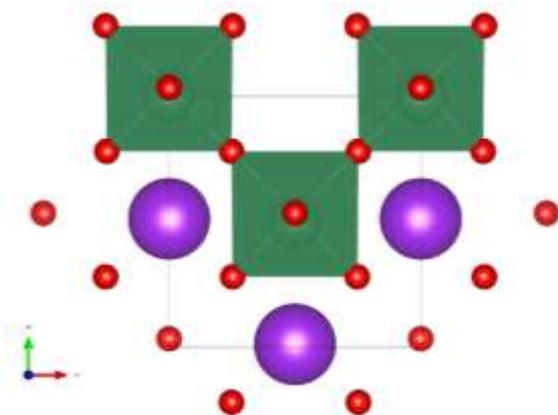
Отрицательные экспериментальные значения химического сдвига означают, что один из членов формулы 4 должен иметь отрицательное значение и по абсолютному значению превышать  $\Delta E_{AB}$ . В таком случае результирующий химический сдвиг в соединениях калия

обусловлен не моделью Купманса, а процессами релаксации и влиянием поля кристаллической решетки.

В нашей работе получены экспериментальные спектры К 2р в монокристалле  $\text{KNbO}_3$ . Полученное низкое значение  $E_{\text{св}} = 291.3$  эВ выделяет  $\text{KNbO}_3$  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  $\text{KNbO}_3$ . Появление второго дублета в области 292 – 293 эВ в керамике можно было бы объяснить, 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  $\text{KNbO}_3$  [49-51] (рисунок 13).

В структуре  $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$  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.

а)



б)

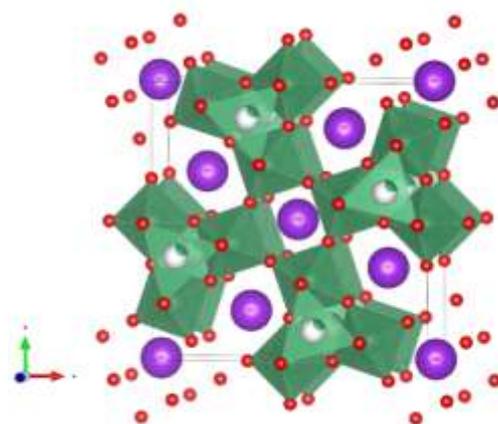
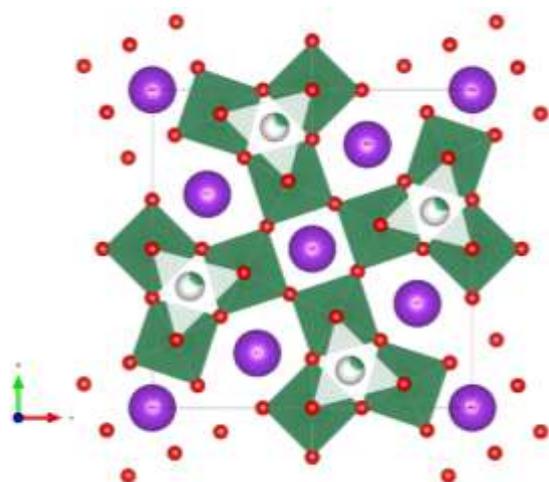


Рисунок 13 – Кристаллическая структура KNbO<sub>3</sub> (а) и K<sub>6</sub>Nb<sub>10.8</sub>O<sub>30</sub> (б)

## 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.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Gobeljic D., Shvartsman V. V., Wang K., et al. Temperature dependence of the local piezoresponse in (K,Na)NbO<sub>3</sub>-based ceramics with large electromechanical strain // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 116. – № 6. – P. 066811. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4891398>.
2. Malič B., Koruza J., Hreščak J., et al. Sintering of Lead-Free Piezoelectric Sodium Potassium Niobate Ceramics // *Materials (Basel)*. – 2015. – Vol. 8. – № 12. – P. 8117–8146. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma8125449>.
3. Xu K., Li J., Lv X., et al. Superior Piezoelectric Properties in Potassium-Sodium Niobate Lead-Free Ceramics // *Adv. Mater.* – 2016. – Vol. 28. – № 38. – P. 8519–8523. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201601859>.
4. Karaki T., Katayama T., Yoshida K., et al. Morphotropic Phase Boundary Slope of (K,Na,Li)NbO<sub>3</sub>–BaZrO<sub>3</sub> Binary System Adjusted Using Third Component (Bi,Na)TiO<sub>3</sub> Additive // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2013. – Vol. 52. – № 9S1. – P. 09KD11. DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.52.09KD11>.
5. Zhang M.-H., Wang K., Du Y.-J., et al. High and Temperature-Insensitive Piezoelectric Strain in Alkali Niobate Lead-free Perovskite // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – Vol. 139. – № 10. – P. 3889–3895. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00520>.
6. Wang R., Wang K., Yao F., et al. Temperature Stability of Lead-Free Niobate Piezoceramics with Engineered Morphotropic Phase Boundary // *J. Am. Ceram. Soc.* / ed. Zhang S. – 2015. – Vol. 98. – № 7. – P. 2177–2182. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13604>.
7. Yao F.-Z., Wang K., Cheng L.-Q., et al. Nanodomain Engineered (K, Na)NbO<sub>3</sub> Lead-Free Piezoceramics: Enhanced Thermal and Cycling Reliabilities // *J. Am. Ceram. Soc.* / ed. Zhang S. – 2015. – Vol. 98. – № 2. – P. 448–454. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.13265>.
8. Yan B., Fan H., Yadav A.K., et al. Enhanced energy-storage performance and thermally stable permittivity for K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> modified [(Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)<sub>0.84</sub>Sr<sub>0.16</sub>]<sub>0.98</sub>La<sub>0.01</sub>TiO<sub>3</sub> lead-free perovskite ceramics // *Ceram. Int.* – 2020. – Vol. 46. – № 7. – P. 9637–9645. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.230>.
9. Lin J., Xu J., Liu C., et al. Effects of compositional changes on up-conversion photoluminescence and electrical properties of lead-free Er-doped K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> transparent ceramics // *J. Alloys Compd.* – 2019. – Vol. 784. – P. 60–67. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.390>.
10. Iacomini A., Garroni S., Mureddu M., et al. Processing, microstructure, electrical properties and cytotoxic behaviour of lead-free 0.99K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>-0.01BiFeO<sub>3</sub> piezoceramics prepared using Spark Plasma Sintering (SPS) // *J. Solid State Chem.* – 2022. – Vol. 316. – P. 123589. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123589>.
11. Guo Y., Kakimoto K., Ohsato H. (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>–LiTaO<sub>3</sub> lead-free piezoelectric ceramics // *Mater. Lett.* – 2005. – Vol. 59. – № 2–3. – P. 241–244. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.07.057>.
12. Skidmore T.A., Milne S.J. Phase development during mixed-oxide processing of a [Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub>]<sub>1-x</sub>–[LiTaO<sub>3</sub>]<sub>x</sub> powder // *J. Mater. Res.* – 2007. – Vol. 22. – № 8. – P. 2265–2272. DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0281>.
13. Saito Y., Takao H., Tani T., et al. Lead-free piezoceramics // *Nature*. – 2004. – Vol. 432. – № 7013. – P. 84–87. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature03028>.
14. Yan K., Matsumoto K., Karaki T., et al. Microstructure and Piezoelectric Properties of (K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>)NbO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> Lead-Free Piezoelectric Ceramics Modified by B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuO // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. – Vol. 93. – № 11. – P. 3823–3827. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03932.x>.
15. Lv X., Wu J., Zhu J., et al. A new method to improve the electrical properties of KNN-based ceramics: Tailoring phase fraction // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2018. – Vol. 38. – № 1. – P. 85–94. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.016>.
16. Rani J., Yadav K.L., Prakash S. Enhanced dielectric, ferroelectric and optical properties of lead free (K<sub>0.17</sub>Na<sub>0.83</sub>)NbO<sub>3</sub> ceramic with WO<sub>3</sub> addition // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2013. – Vol. 178. – № 20. – P. 1469–1475. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2013.09.014>.
17. Wang J., He B., Du Y., et al. Improved electrical properties and luminescence properties of lead-free KNN ceramics via phase transition // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2021. – Vol. 32. – № 24. – P. 28819–28829. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07266-7>.
18. Wang C., Fang B., Qu Y., et al. Preparation of KNN based lead-free piezoelectric ceramics via composition designing and two-step sintering // *J. Alloys Compd.* – 2020. – Vol. 832. – P. 153043. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153043>.

19. Han R., Gao T., Xie Y., et al. The Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Precursor on KNN-Based Ceramics' Piezoelectricity and Strain Temperature Stability // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12. – № 12. – P. 1778. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst12121778>.
20. Ding Y., Zheng T., Zhao C., et al. Structure and domain wall dynamics in lead-free KNN-based ceramics // *J. Appl. Phys.* – 2019. – Vol. 126. – № 12. – P. 124101. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5119738>.
21. Lv X., Wu J. Effects of a phase engineering strategy on the strain properties in KNN-based ceramics // *J. Mater. Chem. C*. – 2019. – Vol. 7. – № 7. – P. 2037–2048. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8TC06159A>.
22. Lv X., Wu J., Xiao D., et al. Electric field-induced phase transitions and composition-driven nanodomains in rhombohedral-tetragonal potassium-sodium niobate-based ceramics // *Acta Mater.* – 2017. – Vol. 140. – P. 79–86. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.08.009>.
23. Liu W., Wang H., Hu W., et al. Understanding the origin of the high piezoelectric performance of KNN-based ceramics from the perspective of lattice distortion // *Ceram. Int.* – 2022. – Vol. 48. – № 7. – P. 9731–9738. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.174>.
24. Zhang Y., Li J.-F. Review of chemical modification on potassium sodium niobate lead-free piezoelectrics // *J. Mater. Chem. C*. – 2019. – Vol. 7. – № 15. – P. 4284–4303. DOI: <https://doi.org/10.1039/C9TC00476A>.
25. Fu Z., Yang J., Lu P., et al. Influence of secondary phase on polymorphic phase transition in Li-doped KNN lead-free ceramics // *Ceram. Int.* Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l., – 2017. – Vol. 43. – № 15. – P. 12893–12897. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.185>.
26. Lv X., Wu J., Zhang X. Reduced degree of phase coexistence in KNN-Based ceramics by competing additives // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2020. – Vol. 40. – № 8. – P. 2945–2953. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.02.044>.
27. Montero-Tavera C., Durruthy-Rodríguez M.D., Cortés-Vega F.D., et al. Study of the structural, ferroelectric, dielectric, and pyroelectric properties of the K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> system doped with Li<sup>+</sup>, La<sup>3+</sup>, and Ti<sup>4+</sup> // *J. Adv. Ceram.* – 2020. – Vol. 9. – № 3. – P. 329–338. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0372-y>.
28. Fu Z., Yang J., Lu P., et al. Influence of secondary phase on polymorphic phase transition in Li-doped KNN lead-free ceramics // *Ceram. Int.* – 2017. – Vol. 43. – № 15. – P. 12893–12897. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.185>.
29. Li Y., Zhen Y., Wang W., et al. Enhanced energy storage density and discharge efficiency in potassium sodium niobate-based ceramics prepared using a new scheme // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2020. – Vol. 40. – № 6. – P. 2357–2365. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.050>.
30. Jenko D., Benčan A., Malič B., et al. Electron Microscopy Studies of Potassium Sodium Niobate Ceramics // *Microsc. Microanal.* – 2005. – Vol. 11. – № 6. – P. 572–580. DOI: <https://doi.org/10.1017/S1431927605050683>.
31. Shelekhov E. V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals // *Met. Sci. Heat Treat.* – 2000. – Vol. 42. – № 8. – P. 309–313. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02471306>.
32. EGERTON L., DILLON D.M. Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1959. – Vol. 42. – № 9. – P. 438–442. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb12971.x>.
33. Zhang B.-P.P., Li J.-F.F., Wang K., et al. Compositional Dependence of Piezoelectric Properties in Na<sub>x</sub>K<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – Vol. 89. – № 5. – P. 1605–1609. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.00960.x>.
34. Dai Y.J., Zhang X.W., Chen K.P. Morphotropic phase boundary and electrical properties of K<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>NbO<sub>3</sub> lead-free ceramics // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 94. – № 4. – P. 2007–2010. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3076105>.
35. Zhou J.-J.J., Li J.-F.F., Wang K., et al. Phase structure and electrical properties of (Li,Ta)-doped (K,Na)NbO<sub>3</sub> lead-free piezoceramics in the vicinity of Na/K = 50/50 // *J. Mater. Sci.* – 2011. – Vol. 46. – № 15. – P. 5111–5116. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5442-7>.
36. Wang X., Wu J., Xiao D., et al. Giant Piezoelectricity in Potassium–Sodium Niobate Lead-Free Ceramics // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – Vol. 136. – № 7. – P. 2905–2910. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja500076h>.
37. Damjanovic D. Comments on Origins of Enhanced Piezoelectric Properties in Ferroelectrics // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control.* – 2009. – Vol. 56. – № 8. – P. 1574–1585. DOI: <https://doi.org/10.1109/TUFFC.2009.1222>.
38. A. H.D. Review nonlinearity in piezoelectric ceramics // *J. Mater. Sci.* – 2001. – Vol. 36. – P. 4575–4601. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1017959111402>.
39. Zheng T., Wu J. Relationship between Poling Characteristics and Phase Boundaries of Potassium–Sodium

- Niobate Ceramics // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – № 14. – P. 9242–9246. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01796>.
40. Gannepalli A., Yablon D.G., Tsou A.H., et al. Corrigendum: Mapping nanoscale elasticity and dissipation using dual frequency contact resonance AFM // Nanotechnology. – 2013. – Vol. 24. – № 15. – P. 159501. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/15/159501>.
  41. Bian J., Xue P., Zhu R., et al. Fingerprints of relaxor ferroelectrics: Characteristic hierarchical domain configurations and quantitative performances // Appl. Mater. Today. Elsevier Ltd, – 2020. – Vol. 21. – P. 100789. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100789>.
  42. Cen Z., Zhen Y., Feng W., et al. Improving piezoelectric properties and temperature stability for KNN-based ceramics sintered in a reducing atmosphere // J. Am. Ceram. Soc. – 2018. – Vol. 101. – № 9. – P. 4108–4117. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.15584>.
  43. Piina T.S., Skryleva E.A., Ermakov A.Y., et al. Structural and compositional indicators of ferroelectric properties of KNN ceramics // Ceram. Int. – 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.301>.
  44. Li J.-F., Wang K., Zhu F.-Y., et al. (K,Na)NbO<sub>3</sub>-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges // J. Am. Ceram. Soc. / ed. Green D.J. – 2013. – Vol. 96. – № 12. – P. 3677–3696. DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.12715>.
  45. Lin D., Kwok K.W., Tian H., et al. Phase Transitions and Electrical Properties of (Na<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)(Nb<sub>1-y</sub>Sb<sub>y</sub>)O<sub>3</sub> Lead-Free Piezoelectric Ceramics With a MnO<sub>2</sub> Sintering Aid // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – Vol. 90. – № 5. – P. 1458–1462. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01627.x>.
  46. Chan I.-H., Sun C.-T., Hounq M.-P., et al. Sb doping effects on the piezoelectric and ferroelectric characteristics of lead-free Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>Nb<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>O<sub>3</sub> piezoelectric ceramics // Ceram. Int. – 2011. – Vol. 37. – № 7. – P. 2061–2068. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.120>.
  47. Wu J., Tao H., Yuan Y., et al. Role of antimony in the phase structure and electrical properties of potassium–sodium niobate lead-free ceramics // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – № 19. – P. 14575–14583. DOI: <https://doi.org/10.1039/C4RA14271C>.
  48. Зигбан, К.; Нордлинг, К.; Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. Мир, – 1971. 495 p.
  49. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J. Appl. Crystallogr. – 2011. – Vol. 44. – № 6. – P. 1272–1276. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
  50. Jain A., Ong S.P., Hautier G., et al. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // APL Mater. – 2013. – Vol. 1. – № 1. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4812323>.
  51. <https://lammpstube.com/2019/12/26/crystalmaker-software/>