

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

№ госрегистрации 115121810023

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке УрФУ

Кружаев В.В.

“ 25 ” декабря 2016 г.

М.П.

ОТЧЕТ
ОБ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Исследование доменной структуры и фазового состава легированных
бесвинцовых пьезокерамик на основе BiFeO_3 и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$

по теме:

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ
(заключительный)

Этап 2

ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям
развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы»

Соглашение о предоставлении субсидии от 11 ноября 2015 г. № 14.587.21.0022
с дополнительным соглашением от 24 июня 2016 г. № 1

Руководитель проекта
главный научный сотрудник,
д. ф.-м. н., профессор

Шур В.Я.

(подпись, дата)

Екатеринбург 2016

СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель проекта, главный научный сотрудник, д.ф.-м.н., профессор	_____	Шур В.Я. (разделы 1-5, введение, заключение)
	(подпись, дата)	
лаборант	_____	Абрамов А.С. (разделы 2, 3)
	(подпись, дата)	
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	_____	Аликин Д.О. (разделы 1-5)
	(подпись, дата)	
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	_____	Батурин И.С. (раздел 3)
	(подпись, дата)	
младший научный сотрудник, аспирант	_____	Есин А.А. (раздел 2)
	(подпись, дата)	
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	_____	Зеленовский П.С. (раздел 1)
	(подпись, дата)	
младший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	_____	Кособоков М.С. (раздел 1)
	(подпись, дата)	
лаборант-исследователь	_____	Линкер Э.А. (раздел 1)
	(подпись, дата)	
лаборант	_____	Макарова С.А. (раздел 1)
	(подпись, дата)	
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	_____	Мингалиев Е.А. (разделы 2, 3)
	(подпись, дата)	
младший научный сотрудник	_____	Пелегова Е.В. (раздел 1, введение)
	(подпись, дата)	
младший научный сотрудник, аспирант	_____	Пряхина В.И. (разделы 2, 3)
	(подпись, дата)	
младший научный сотрудник	_____	Слаутин Б.Н. (разделы 2,3)
	(подпись, дата)	
младший научный сотрудник, аспирант	_____	Турыгин А.П. (разделы 1-5, приложение А)
	(подпись, дата)	
младший научный сотрудник, аспирант	_____	Ушаков А.Д. (раздел 1)
	(подпись, дата)	
заведующий лабораторией к.ф.-м.н.	_____	Холкин А.Л. (раздел 1-5)
	(подпись, дата)	
старший научный сотрудник, к.ф.-м.н.	_____	Чезганов Д.С. (раздел 1)
	(подпись, дата)	

РЕФЕРАТ

Отчет 47 с., 1 ч., 20 рис., 6 табл., 44 источника, 1 прил.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА, БЕССВИНЦОВАЯ ПЬЕЗОКЕРАМИКА, СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ ПЬЕЗООТКЛИКА, СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ

Основной целью проекта является изучение возможности улучшения пьезоэлектрических и электромеханических свойств бессвинцовой пьезокерамики за счет оптимизации параметров сегнетоэлектрической доменной структуры и фазового состава.

На первом этапе выполнен аналитический обзор научных источников по теме исследований, проведены патентные исследования в соответствии с ГОСТ 15.011-96, выбраны и обоснованы направления исследований. На основе аналитического обзора установлены требования к составу и параметрам синтеза, обеспечивающие актуальность используемых материалов для изготовления бессвинцовой пьезокерамики. Разработаны следующие методики: методика подготовки образцов пьезокерамики для сканирующей зондовой микроскопии; методика измерения и анализа параметров исходной доменной структуры и локального переключения поляризации; методика разделения фаз в керамике по результатам измерения локальных пьезоэлектрических свойств.

На втором этапе проведено исследование влияния исходной доменной структуры на пьезоэлектрические и электромеханические свойства легированных бессвинцовых пьезокерамик на основе BiFeO_3 и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ с различной концентрацией легирующих примесей и исследование влияния фазового состава зерен и распределения фаз на пьезоэлектрические и электромеханические свойства пьезокерамики. Разработаны рекомендации по использованию зондов СЗМ с оптимальными значениями резонансных частот, жесткости и покрытиями рабочей поверхности для исследования доменной структуры и локального переключения поляризации.

Проект выполнялся совместно с иностранным партнером – Институтом Йозефа Стефана (Jozef Stefan Institute), Любляна, Словения в соответствии с соглашением по науке и технологии от 15 октября 2015 г. Иностранному партнеру получены следующие результаты: на первом этапе изготовлены образцы легированных бессвинцовых пьезокерамик: BiFeO_3 , с различной концентрацией Sm, и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ с различной концентрацией Sr; на втором этапе измерены пьезоэлектрические и электромеханические свойства изготовленных образцов и разработаны рекомендации по применению полученных результатов для оптимизации состава и параметров синтеза пьезокерамических материалов для улучшения их пьезоэлектрических и электромеханических свойств.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ПЕРВОМ ЭТАПЕ	7
2 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИСХОДНОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ НА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ BiFeO_3 И $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ.....	10
2.1 Методы исследования доменной структуры	10
2.2 Структура зёрен в керамике BiFeO_3 , легированной Sm	11
2.3 Структура зерен в керамике KNN	11
2.4 Доменная структура керамики BiFeO_3 , легированной Sm.....	12
2.5 Доменная структура в керамике KNN.....	13
2.6 Локальное переключение поляризации	15
2.7 Макроскопические свойства	19
3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЗЕРЕН И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗ НА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИКИ.....	23
3.1 Методы исследований фазового состава	23
3.2 Фазовый состав керамики BiFeO_3 , легированной Sm	23
3.3 Влияние фазового состава керамики на локальное переключение поляризации в керамике BiFeO_3 , легированной Sm	24
3.4 Влияние фазового состава на макроскопические свойства феррита висмута	28
4 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ЗОНДОВ СЗМ С ОПТИМАЛЬНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ И ЛОКАЛЬНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ЛЕГИРОВАННЫХ БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОКЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ BiFeO_3 И $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$	31
4.1 Визуализация доменной структуры.....	32
4.2 Локальное переключение поляризации	33
5 ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	34
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	36
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	39
ПРИЛОЖЕНИЕ А. СКОРРЕКТИРОВАННАЯ МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ	42

ВВЕДЕНИЕ

Пьезоэлектрические материалы обладают уникальной способностью либо под действием деформации индуцировать поверхностный электрический заряд (прямой пьезоэффект), либо под влиянием внешнего электрического поля деформироваться (обратный пьезоэффект). Они имеют высокую экологическую и химическую стабильность, и позволяют работать при высоких температурах и частотах. Пьезоэлектрики широко используются в современной технике. Существуют пьезоэлектрические детонаторы, источники звука огромной мощности, миниатюрные трансформаторы, кварцевые резонаторы для высокостабильных генераторов частоты, пьезокерамические фильтры, ультразвуковые линии задержки, топливные форсунки дизельных двигателей, гидролокаторы, ультразвуковые устройства, и нанопозиционеры в сканирующих микроскопах. Наиболее широкое применение в этих целях получила поляризованная пьезокерамика, изготовленная из цирконата-титаната свинца (ЦТС, $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$). Недостатком этого материала является высокое содержание свинца, которое создает опасность при обработке, ограничивает применение, и представляет потенциальную экологическую опасность при утилизации. За последние несколько лет, регулирующие органы во всем мире вводят строгие ограничения на использование свинца.

Необходимость уменьшения загрязнения окружающей среды свинцом стимулирует поиск бессвинцовых пьезоэлектрических материалов с электромеханическими свойствами, сравнимыми с ЦТС. Следует отметить, что до сих пор поиски не увенчались успехом, и ни один из бессвинцовых пьезоэлектрических материалов не имеет свойств, сравнимых с ЦТС.

Традиционно, повышение электромеханического отклика в пьезоэлектрических материалах достигается за счет того, что состав материала оптимизируют для приведения в непосредственную близость с областью структурной нестабильности, таких как полиморфный фазовый переход (ПФП) или морфотропная фазовая граница (МФГ).

К настоящему времени бессвинцовые пьезоэлектрические материалы со структурой перовскита являются наиболее хорошо изученными и перспективными. Данная работа посвящена исследованию доменной структуры и фазового состава бессвинцовых керамик BiFeO_3 и $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ методами сканирующей зондовой микроскопии. Применение сканирующей зондовой микроскопии позволит изучить и характеризовать доменную структуру в отдельных зернах, выделить полярную и антиполярную/неполярную фазы по их локальным пьезоэлектрическим свойствам. В совокупности с интегральными методами, эти результаты позволят сделать выводы о влиянии доменной структуры и фазового состава на электромеханические свойства керамик и оптимизировать методы синтеза.

Основной целью проекта является изучение возможности улучшения пьезоэлектрических и электромеханических свойств бессвинцовой пьезокерамики за счет оптимизации параметров сегнетоэлектрической доменной структуры и фазового состава.

Для достижения цели совместных исследований решались следующие конкретные задачи:

1. Изготовление образцов легированных бессвинцовых пьезокерамик: BiFeO_3 , с различной концентрацией Sm, и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ с различной концентрацией Sr.

2. Разработка методики подготовки керамических образцов для проведения исследований методами сканирующей зондовой микроскопии.

3. Разработка методик измерения и анализа параметров исходной доменной структуры и локального переключения поляризации.

4. Разработка методики определения фазового состава и ориентации зерен в керамике по результатам измерения локальных пьезоэлектрических свойств.

5. Исследование влияния исходной доменной структуры, а также фазового состава и пространственного распределения фаз на пьезоэлектрические и электромеханические свойства пьезокерамики различных составов.

6. Разработка рекомендаций по использованию зондов СЗМ с оптимальными значениями резонансных частот, жесткости и покрытиями рабочей поверхности для исследования доменной структуры и локального переключения поляризации.

7. Разработка рекомендаций по использованию полученных результатов для оптимизации состава и параметров синтеза бессвинцовых керамических материалов для улучшения пьезоэлектрических и электромеханических характеристик пьезокерамики.

Проект выполнялся совместно с иностранным партнером – Институтом Йозефа Стефана (Jozef Stefan Institute), Любляна, Словения в соответствии с соглашением по науке и технологии от 15 октября 2015 г. Научный коллектив иностранного партнера является одним из ведущих мировых групп в области бессвинцовой пьезокерамики, и активно участвует в синтезе и исследовании свойств керамики. В данном проекте иностранный партнер изготовил все запланированные для проведения исследований бессвинцовые пьезокерамические материалы, предварительно их охарактеризовал, и измерил их диэлектрические и пьезоэлектрические свойства.

1 КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ПЕРВОМ ЭТАПЕ

Цель первого этапа – изготовление образцов, легированных бессвинцовых пьезокерамик и разработка методик их исследования.

Для достижения цели этапа были решены следующие задачи:

- 1) изготовление образцов легированных бессвинцовых пьезокерамик: BiFeO_3 , с различной концентрацией Sm , и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ с различной концентрацией Sr ,
- 2) разработка методики подготовки керамических образцов для проведения исследований методами сканирующей зондовой микроскопии,
- 3) разработка методик измерения и анализа параметров исходной доменной структуры и локального переключения поляризации,
- 4) разработка методики определения фазового состава и ориентации зерен в керамике по результатам измерения локальных пьезоэлектрических свойств.

Аналитический обзор 165 источников научно-технической литературы о методах синтеза и основных свойствах легированных бессвинцовых керамик $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ и BiFeO_3 позволил сформулировать основные требования к составу и параметрам синтеза, обеспечивающим актуальность исследуемых материалов для изготовления бессвинцовой керамики:

- с целью повышения плотности керамики $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ и улучшения электромеханических характеристик необходимо легировать $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ ионами Sr^{2+} с концентрацией от 0,5% до 15%;

- с целью повышения плотности керамика $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ должна быть получена традиционным твердофазным синтезом с предварительной подготовкой исходных порошков, содержащим следующие стадии: (1) планетарное перемалывание, (2) гомогенизацию, (3) предварительное прокалывание и (4) перемалывание;

- для увеличения плотности синтез керамики $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ должен проводиться вблизи температуры плавления;

- с целью стабилизации фазы BiFeO_3 в керамике, а также улучшения диэлектрических и пьезоэлектрических свойств за счет приближения состава керамики к морфотропной фазовой границе ромбоэдрическая-орторомбическая фаза необходимо легировать керамику ионами Sm^{3+} с концентрацией от 12% до 17%;

- с целью стабилизации фазы BiFeO_3 синтез должен быть осуществлён выше границы диапазона температур термодинамической нестабильности керамики (447-767°C);

- керамика BiFeO_3 должна быть получена традиционным твердофазным синтезом с дополнительной механохимической активацией («реактивный синтез») для уменьшения токов утечки и коэрцитивных полей;

- форма и размеры синтезированных образцов должны быть удобны для последующей обработки по «Методике подготовки образцов легированных бессвинцовых пьезокерамик на основе BiFeO_3 и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ для сканирующей зондовой микроскопии». Они должны иметь цилиндрическую форму с диаметром в диапазоне от 5 до 30 мм и высотой от 0,5 до 10 мм.

Для исследования морфологии зерен, доменной структуры, распределения фаз и локального переключения поляризации была использована сканирующая зондовая микроскопия и, в частности, Силовая Микроскопия Пьезоэлектрического Отклика (СМПО). Режим СМПО основан на обратном пьезоэлектрическом эффекте, приводящем к деформации поверхности в электрическом поле, причем знак пьезоэлектрических коэффициентов определяется направлением спонтанной поляризации.

Для исследования пьезоэлектрических керамик метод СМПО представляет исключительный интерес, как единственный метод, позволяющий при относительно несложной пробоподготовке (прецизионной шлифовке и полировке поверхности), исследовать распределение пьезоэлектрически активных и неактивных фаз, доменную структуру с восстановлением направления спонтанной поляризации в многоосных материалах, локальные пороговые поля переключения поляризации, коэрцитивные поля и работу переключения поляризации. Метод СМПО имеет достаточно высокое пространственное разрешение (до 10 нм) и является неразрушающим.

Для выполнения проекта было разработано несколько методик исследования:

а) Методика подготовки образцов легированных бессвинцовых пьезокерамик на основе BiFeO_3 и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ для проведения исследований методом сканирующей зондовой микроскопии. Методика представляет собой пошаговую процедуру обработки синтезированной керамики к исследованиям методом силовой микроскопии пьезоотклика. Тщательная полировка позволяет добиться низкой шероховатости поверхности отдельных зерен ($R_a \sim 1-4$ нм) и исключить паразитный вклад топографии образцов в измеряемые локальные пьезоэлектрические характеристики.

б) Методика измерения и анализа параметров исходной доменной структуры и локального переключения поляризации легированных бессвинцовых пьезокерамиках на основе BiFeO_3 и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$. Методика содержит процедуру анализа изображений СМПО для выявления геометрических характеристик исходной доменной структуры бессвинцовых пьезокерамик (эффективный размер, средние периоды и направления периодических доменов), необходимых для оценки вклада доменных границ в пьезоэлектрические свойства керамики. Методика содержит также процедуру проведения локального переключения поляризации (switching spectroscopy PFM), позволяющую исследовать пространственное распределение локальных пороговых полей, коэрцитивных полей, полей смещения и работы переключения поляризации.

в) Методика разделения полярной и неполярной/антиполярной фаз в легированных бессвинцовых пьезокерамиках на основе BiFeO_3 , по результатам измерения локальных пьезоэлектрических свойств. Методика содержит описание процедуры измерения распределения пьезоэлектрических свойств по поверхности керамики и дальнейшего анализа результатов с целью выявления областей без пьезоэлектрического сигнала, которые интерпретируются, как области неполярной/антиполярной фазы. Методика позволяет оценить доли полярной и неполярной/антиполярной фаз (полученные данные коррелируют с данными рентгеновской дифракции) и имеет принципиальное значение для понимания объёмных свойств керамик с составами вблизи морфотропной фазовой границы, в которых сосуществуют различные фазы.

Применение комплекса разработанных методик позволяет изучить доменную структуру в отдельных зернах, а также выявить пьезоэлектрически активную и неактивную фазы в зёрнах. В совокупности с интегральными методами измерения эти результаты позволят сделать выводы о влиянии доменной структуры и фазового состава на пьезоэлектрические и электромеханические характеристики, что будет использовано для оптимизации состава и способов синтеза пьезокерамики.

Работы, проведенные в ходе выполнения первого этапа, позволяют сформулировать следующие основные результаты:

- проведён аналитический обзор информационных источников по теме исследования, на основании которого выбрано и обосновано направление дальнейших исследований;
- аналитический обзор информационных источников по теме исследования позволил сформулировать требования к составу и параметрам синтеза, обеспечивающим актуальность используемых материалов для изготовления бессвинцовой пьезокерамики;
- разработана методика подготовки образцов пьезокерамики для сканирующей зондовой микроскопии;
- разработана методика применения сканирующей зондовой микроскопии для изучения влияния доменной структуры и фазового состава зерен на пьезоэлектрические характеристики керамик;
- разработана методика разделения полярной и антиполярной/неполярной фазы в керамиках по результатам измерения локальных пьезоэлектрических свойств;
- проведено патентное исследование для определения технического уровня и тенденций развития в области бессвинцовых пьезокерамик на основе BiFeO_3 , легированных Sm, и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$, легированных Sr.

2 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИСХОДНОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ НА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ BiFeO_3 И $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ЛЕГИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ

2.1 Методы исследования доменной структуры

Доменная структура в керамиках исследовалась методами силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика (СМПО) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Метод СМПО использовался для анализа параметров доменной структуры, определения её характерных размеров и ориентации. Метод ПЭМ использовался для исследований наномасштабных особенностей керамик, визуализация которых с помощью СМПО не представлялась возможной из-за ограниченного разрешения метода. Исследования методом СМПО проводились с помощью атомно-силового микроскопа MFP 3D-SA (Asylum Research, Oxford Instruments, США) при помощи встроенной СМПО моды. Подготовка образцов производилась согласно методике подготовки керамических образцов для проведения исследований методами сканирующей зондовой микроскопии, разработанной на первом этапе исследований. В ходе выполнения исследований была выявлена необходимость корректировки методики, подготовленной на первом этапе, что и было сделано. Скорректированная методика приведена в Приложении А.

Выбор параметров сканирования производился на основании рекомендаций, сформулированных на предварительном этапе исследований. Метод ПЭМ реализовывался с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2010. На стадии пробоподготовки образцы подвергались предварительной механической полировке и последующему травлению ионами аргона.

Для исследования локального переключения использовались две основные методики: спектроскопия напряжения (измерение локальных петель гистерезиса) и последовательное переключение в отдельном зерне. Все эксперименты осуществлялись при комнатной температуре и атмосфере с относительной влажностью 20 %.

Спектроскопия напряжения осуществлялась приложением к зонду серии импульсов напряжения с нарастающей амплитудой $U_{sw}(t)$, сначала положительной, а затем отрицательной полярности. Максимальная амплитуда постоянного напряжения составляла 30 В, длительность серии импульсов – 10 с. Амплитуда переменного напряжения $U_{mod}(t)$ выбиралась на порядок меньше амплитуды переключающих импульсов (2-5 В). Измерялась амплитуда электромеханического отклика на серию импульсов, определялись коэрцитивные напряжения при

положительных и отрицательных импульсах (V_c^+ , V_c^-), а также напряжения смещения: $V_b = (V_c^+ + V_c^-)/2$.

Последовательное переключение в отдельном зерне керамики производилось приложением серии прямоугольных импульсов с заданной амплитудой от 5 до 60 В и длительностью от 10 мс до 100 с. При этом один параметр фиксировали, а второй последовательно увеличивали. После каждого переключения снималось изображение в режиме СМПО. По результатам измерений были определены зависимости эффективного радиуса домена от изменяющегося параметра (амплитуды или длительности импульса).

2.2 Структура зёрен в керамике BiFeO_3 , легированной Sm

Керамика BiFeO_3 , легированная Sm, для исследований методом СМПО изготавливалась методом механохимической активации, детально изложенном в аннотационном отчёте иностранного партнёра. Анализ морфологии зерен, полученной методом сканирующей зондовой микроскопии, показал, что зерна имеют неправильную форму со средним размером около 1-3 мкм для всех исследованных составов (Рис. 1).

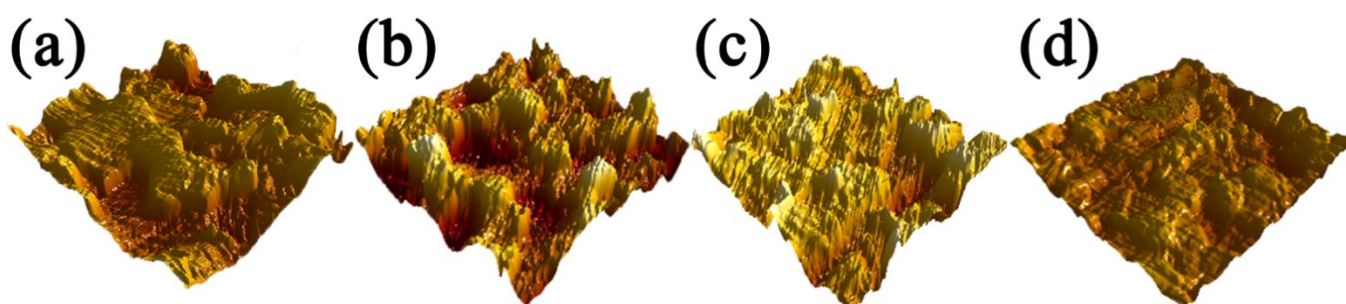


Рисунок 1 – Морфология зёрен BiFeO_3 с различной степенью легирования Sm: (a) 8%, (b) 12%, (c) 15.5 %, (d) 18%, измеренная методом СМПО.

2.3 Структура зерен в керамике KNN

Нелегированная керамика KNN содержит относительно большие (1-5 мкм) зерна кубической формы (Рис. 2а). В керамиках с уровнем легирования Sr^{2+} от 0.5 до 2 % уменьшается доля больших зерен (Рис. 2а) и появляются зерна неправильной формы с размерами от 300 нм до 1 мкм. Легирование более 4% Sr^{2+} приводит к значительному уменьшению размеров зерен. При уровне легирования более 6% преобладают зерна неправильной формы. Функция распределения размеров зерен сужается с увеличением содержания Sr^{2+} (Рис. 2b,c).

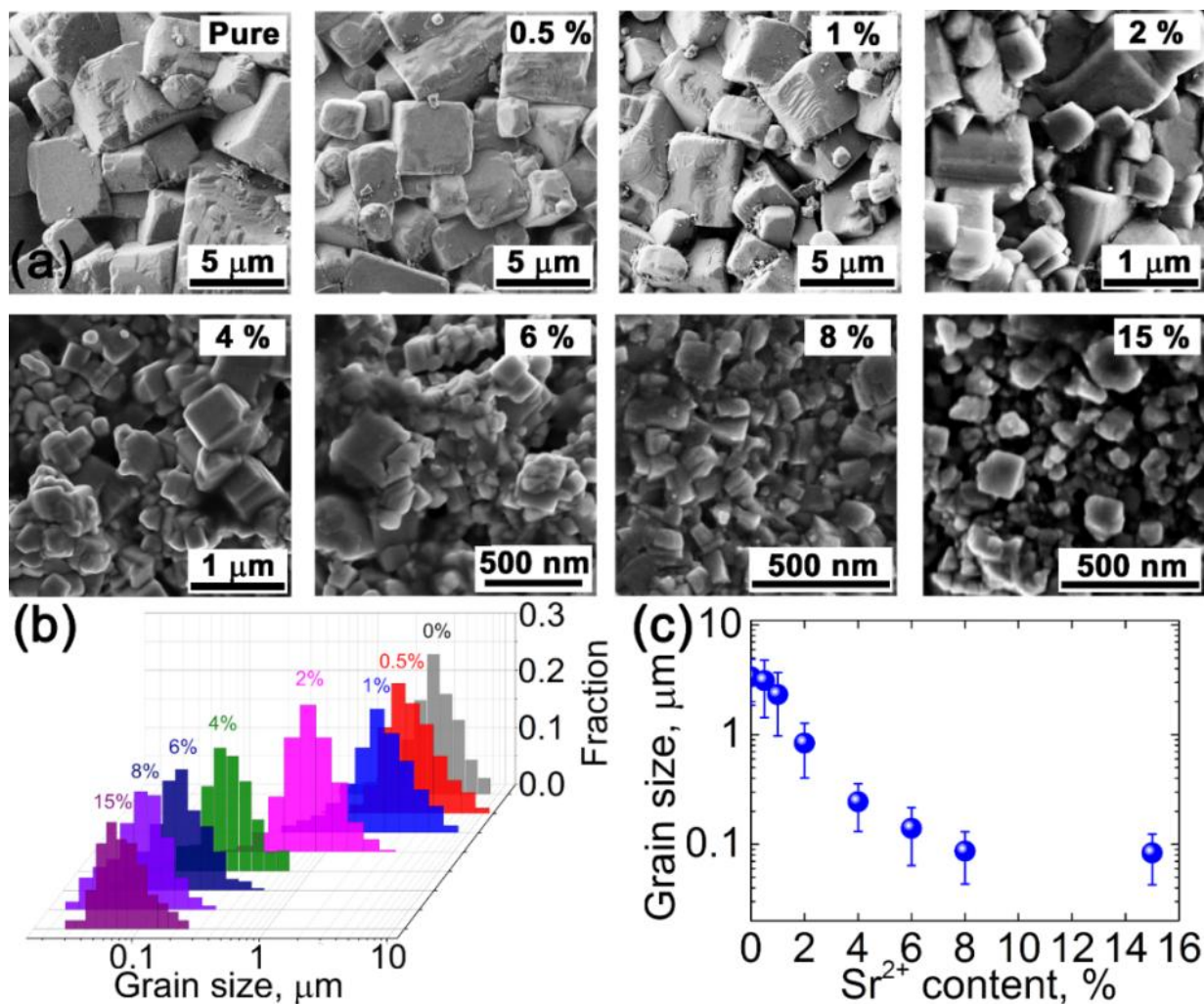


Рисунок 2 – (а) СЭМ изображения поверхности сколов образцов KNN с различным содержанием Sr^{2+} . (б) Распределение размеров зерен для различных уровней легирования, (в) Зависимость среднего размера зерна от содержания Sr^{2+} .

2.4 Доменная структура керамики BiFeO_3 , легированной Sm

Исследования образцов керамики BiFeO_3 с различной степенью легирования Sm методом СМПО показали, что изменение фазового состава образцов сопровождается изменением доменной структуры (Рис. 3а-d) от полосовых доменов к доменам неправильной формы. Даже отдельные кластеры полярной фазы остаются преимущественно полидоменными. Период доменной структуры уменьшается с увеличением степени легирования от 400-600 нм для BiFeO_3 8% Sm до 50-200 нм для BiFeO_3 14% Sm. Качественно подобные результаты были получены методом ПЭМ (Рис. 3е,f).

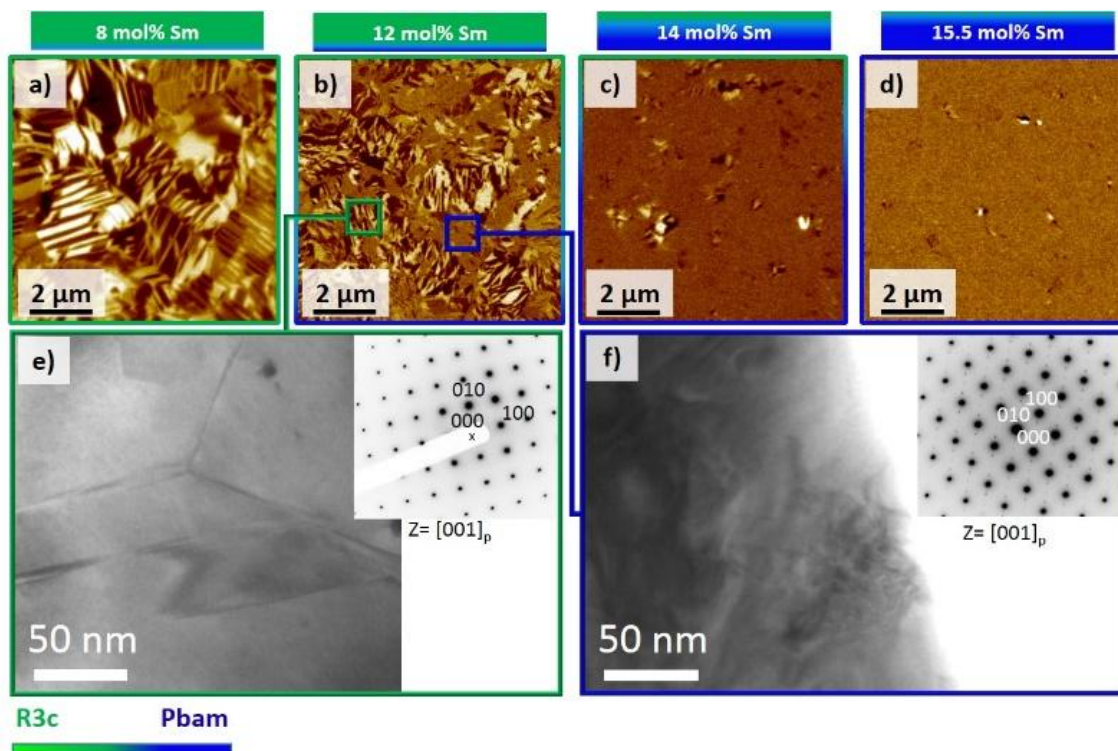


Рисунок 3 – Доменная структура и фазовый состав керамики BiFeO_3 с различной степенью легирования Sm. (a)-(d) СМПО изображения керамики BiFeO_3 с различной степенью легирования Sm. (e,f) ПЭМ изображения $R3C$ и $Pbam$ областей керамики и соответствующие дифракционные изображения.

2.5 Доменная структура в керамике KNN

Легирование керамики приводит к постепенному уменьшению среднего размера доменов (вместе с уменьшением размера зерна) ниже предела разрешения метода СМПО (Рис. 4). Анализ СМПО изображений позволил выявить два типа доменной структуры:

1. Типичная доменная структура для неполяризованной керамики со следующими типами структур: “рыбий скелет”, “водяной знак” и “зигзаг” наблюдается в крупных зернах при уровне легирования менее 1 % Sr^{2+} [1].

2. Монодоменные мелкие зерна наблюдаются при степени легирования более 6 % Sr^{2+} . Эта структура была исследована при помощи ПЭМ и может быть отнесена за счет уменьшения размеров зерен [2].

При промежуточной степени легирования (2-4% Sr^{2+}) наблюдается смешанная доменная структура. С помощью СМПО было показано присутствие областей без пьезоэлектрического отклика и увеличение их доли с увеличением уровня легирования (оранжевый цвет со средней интенсивностью на Рисунке 4). Этот факт может быть отнесен за счет наличия вторичных фаз [3]. Присутствие вторичных фаз, очевидно, приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости в высоколегированной керамике KNN.

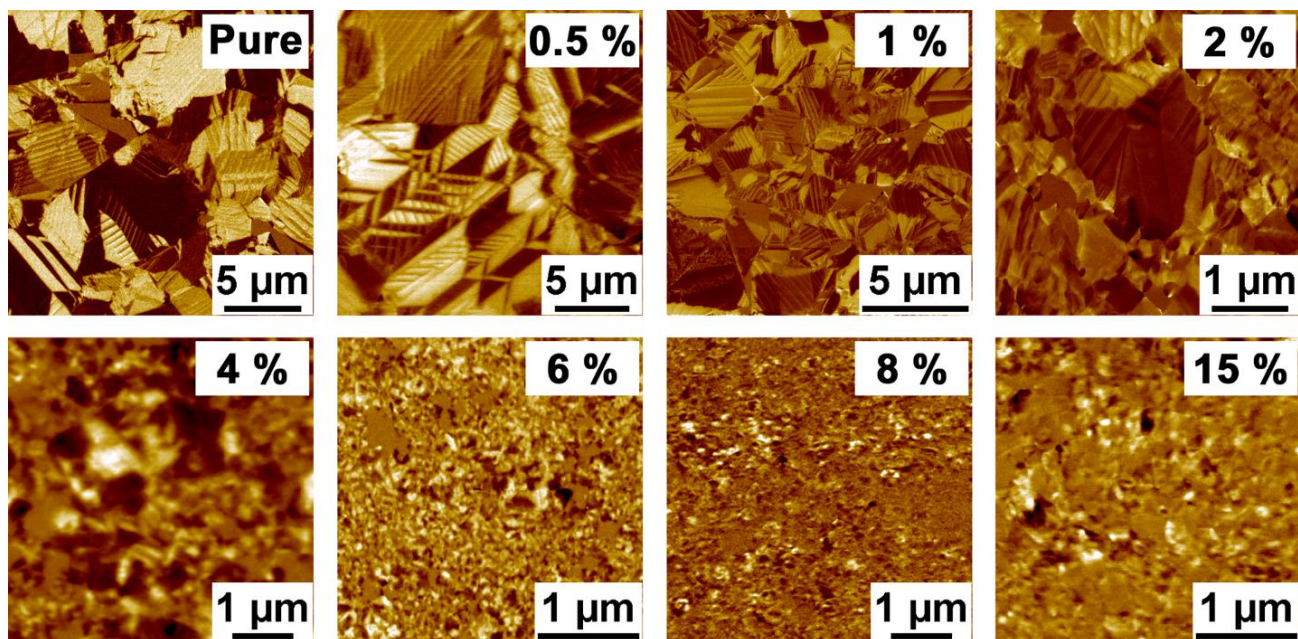


Рисунок 4 – СМПО изображения керамики KNN с различной степенью легирования Sr^{2+} , полученные картированием пьезоэлектрического сигнала ($R \cos\theta$).

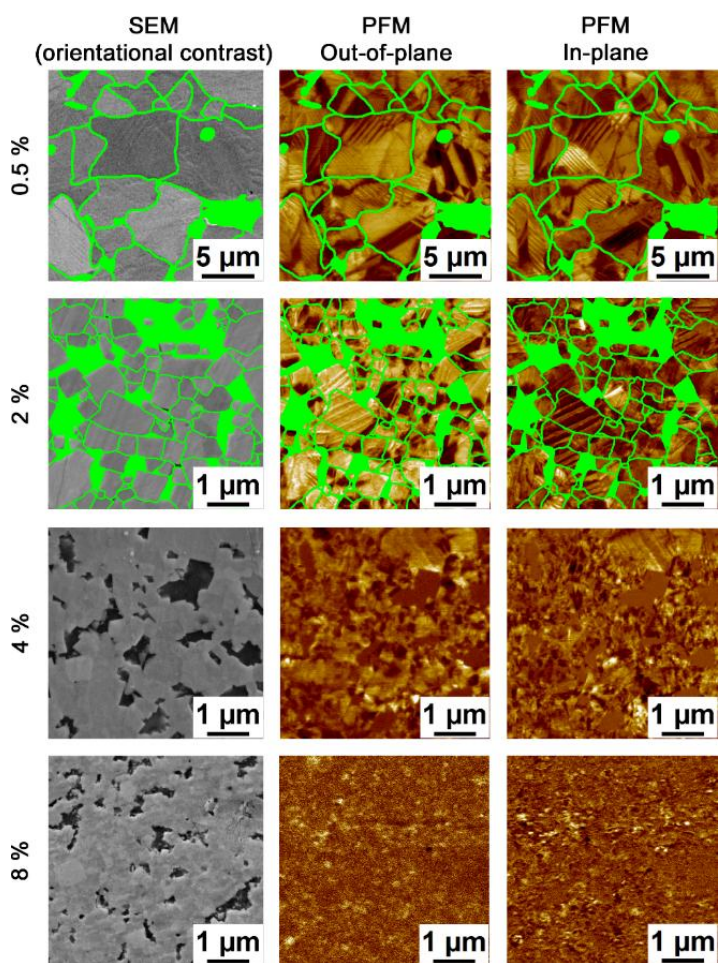


Рисунок 5 – Соответствие между структурой зерен, визуализированной с помощью СЭМ, и доменной структурой, визуализированной с помощью СПМО, в керамике KNN с различным содержанием Sr^{2+} . Зеленые области соответствуют порам и границам зерен.

Увеличение степени легирования приводит к значительному изменению доменной структуры и структуры зерен (Рис. 5). Размер зерен изменяется от 3-6 мкм для нелегированного KNN до 100 нм для KNN-8% Sr [4]. В керамике KNN с низким содержанием Sr^{2+} (0-1%) и размером зерен около 1-2 мкм наблюдается квазипериодическая доменная структура, типичная для керамик KNN [5, 6], BaTiO_3 [7, 8] и PZT [9]. В керамике KNN-2% Sr размер зерен значительно меньше, чем в керамиках с более низким содержанием Sr^{2+} . В образцах с высоким уровнем легирования (4-8% Sr^{2+}) размеры зерен менее 100 нм, в результате чего визуализация доменов затруднена, поскольку размер зерен близок к пределу разрешения СМПО.

Средний размер доменов извлекался из СМПО изображений с использованием автокорреляционной функции [10] (Рис. 6). При уменьшении размеров зерна видна тенденция к уменьшению среднего размера доменов [4] и доли квазипериодических не-180°-доменов. В керамиках с высокой степенью легирования также были обнаружены области со значением пьезоотклика, близким к уровню шума, что может указывать на присутствие несегнетоэлектрических фаз [11].

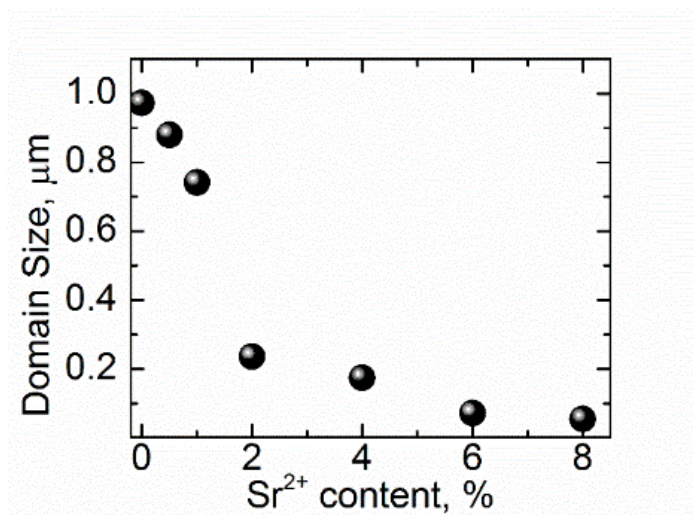


Рисунок 6 – Зависимость среднего размера зерен от содержания Sr^{2+} в керамике KNN.

2.6 Локальное переключение поляризации

Для локального переключения поляризации и измерения петель гистерезиса в керамике KNN была использована спектроскопия напряжения [12] (Рис. 7). Усредненные петли гистерезиса, измеренные в разных точках на поверхности образца, демонстрируют влияние уровня легирования на коэрцитивное напряжение V_c и площадь петли гистерезиса (эффективные потери энергии). Образцы керамик KNN и KNN-0.5% Sr имеют практически одинаковые значения V_c , в то время как самое низкое значение коэрцитивного поля было получено в образце KNN-2% Sr (Табл. 1).

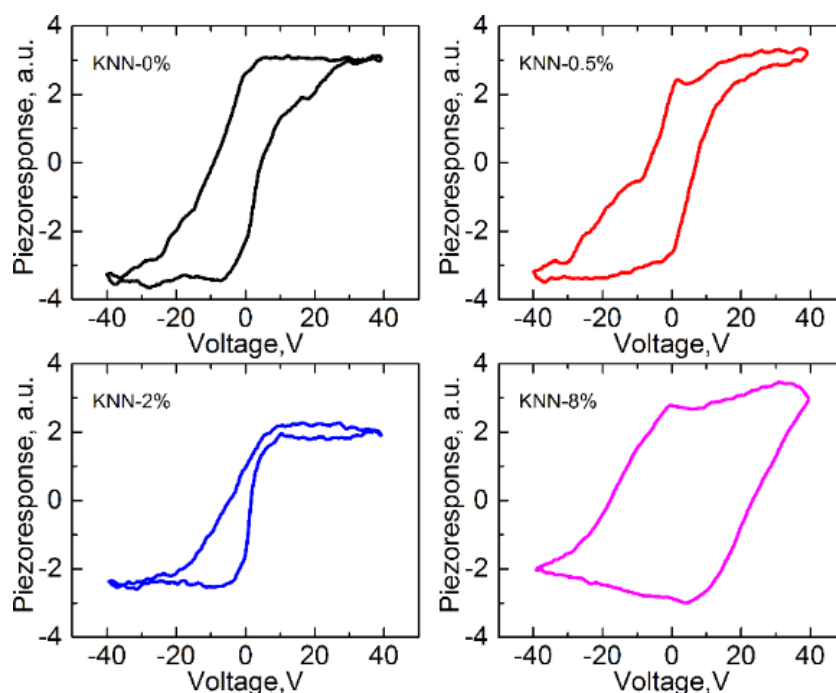


Рисунок 7 – Локальные пьезоэлектрические петли гистерезиса) для керамики KNN со степенью легирования до 8% Sr^{2+} . Усреднение петель гистерезиса по 10-20 точкам.

Таблица 1 – Параметры локального переключения в керамике KNN с различной степенью легирования: E_{ac} – поле активации, E_b – поле смещения, $V_{c\ mean}$ – среднее коэрцитивное напряжение и площадь петли гистерезиса.

Образец	E_{ac} , кВ/см	E_b , кВ/см	$V_{c\ mean}$, В	Площадь петли гистерезиса, отн. ед.
KNN	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.1	5.9 ± 3.4	126 ± 63
KNN-0.5% Sr	0.6 ± 0.4	0.3 ± 0.1	7.0 ± 4.0	92.8 ± 32.6
KNN-2% Sr	1.7 ± 0.8	0.3 ± 0.1	2.5 ± 2.0	88.1 ± 59.8
KNN-8% Sr	-	-	20.5 ± 3.2	239.8 ± 60.0

Площадь петли гистерезиса уменьшается при увеличении степени легирования до 2% Sr. Подобный эффект ранее наблюдался в керамике KNN, легированной Li^+ , и был отнесён за счет уменьшения размеров зерен [13]. Во всех образцах был обнаружен большой разброс значений V_c (Табл. 1), что, вероятно, является результатом неоднородности микроструктуры керамики и доменной структуры (Рис. 5). Также было отмечено, что коэрцитивное напряжение возрастает вблизи границ зерен (на расстояниях около 200-300 нм), а непосредственно на границе зерна петля гистерезиса крайне узка (Рис. 8).

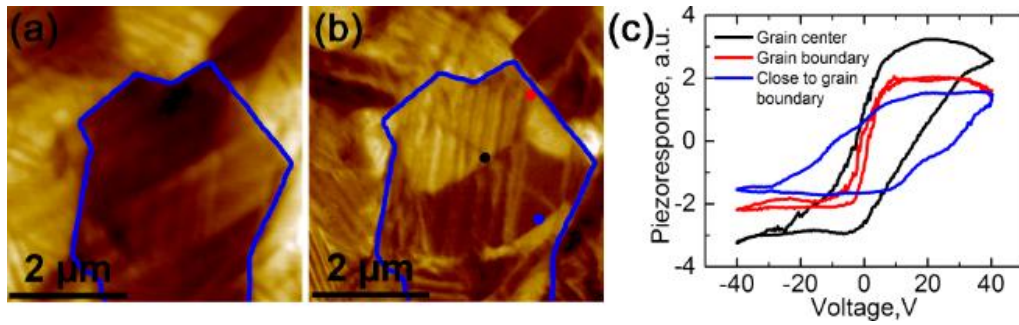


Рисунок 8 – (a) Топография, (b) СМПО изображение, (c) петли гистерезиса для KNN-0.5 % Sr в различных точках: черный – центр зерна, синий – вблизи границы зерна, красный – на границе зерна.

Для уточнения данных, полученных с помощью спектроскопии напряжения, и уменьшения электростатического эффекта, мы выполнили "пошаговое" локальное переключение поляризации с целью изучения динамики доменной стенки в зерне. Последовательные импульсы постоянного напряжения с увеличением продолжительности прикладывались к зонду сканирующего зондового микроскопа с визуализацией доменной структуры после каждого импульса (Рис. 9а).

Эффективный радиус домена был рассчитан как $R_{eff} = \sqrt{A/\pi}$, где A – площадь домена. Зависимость R_{eff} от длительности переключающего импульса (t_{sw}) для образцов KNN, KNN-0.5% Sr и KNN-2% Sr представлены на Рисунке 9б. Из-за небольшого размера зерен в KNN-2% Sr, переключение поляризации было реализовано лишь в достаточно крупных зернах. Важно отметить, что локальное переключение поляризации в KNN с уровнем легирования выше 2% не выявило каких-либо изменений доменной структуры, что может быть отнесено к полному обратному переключению образующихся доменов [14]. Локальный пьезоэлектрический гистерезис (с высоким значением коэрцитивного напряжения), измеренный в этих составах, таким образом, является результатом "усреднения" сигнала пьезоотклика.

Как показано на Рисунке 9б, эффективный радиус домена в KNN с 0-2% Sr растет с увеличением длительности приложенного импульса по закону, близкому к логарифмическому [15]. Динамика доменной стенки была проанализирована в рамках модели, предложенной Родригесом и др. [16] и в дальнейшем разработанной Перцевым и др. [17]. Скорость доменной стенки была рассчитана как производная зависимости радиуса домена от длительности импульса переключающего напряжения (что возможно только при отсутствии обратного переключения). Электрическое поле от зонда СЗМ было рассчитано с помощью модели точечного заряда с поправкой, учитывающей емкость зонда [16, 18] (Рис. 10а):

$$E_{tip}(U_{sw}, \rho) = \frac{C_t U_{sw}}{4\pi\epsilon_0(\epsilon+1)} \frac{R_{tip} + \delta}{[(R_{tip} + \delta)^2 + \rho^2]^{3/2}}, \quad (1)$$

где U_{sw} – приложенное напряжение, $C_t = 4\pi\epsilon_0 R_{tip} \frac{1+\epsilon}{1-\epsilon} \log \frac{2}{1+\epsilon}$ – емкость зонда, ϵ – диэлектрическая проницаемость, R_{tip} – радиус зонда, $\delta = 1$ нм – зазор между зондом и образцом, ρ расстояние от зонда.

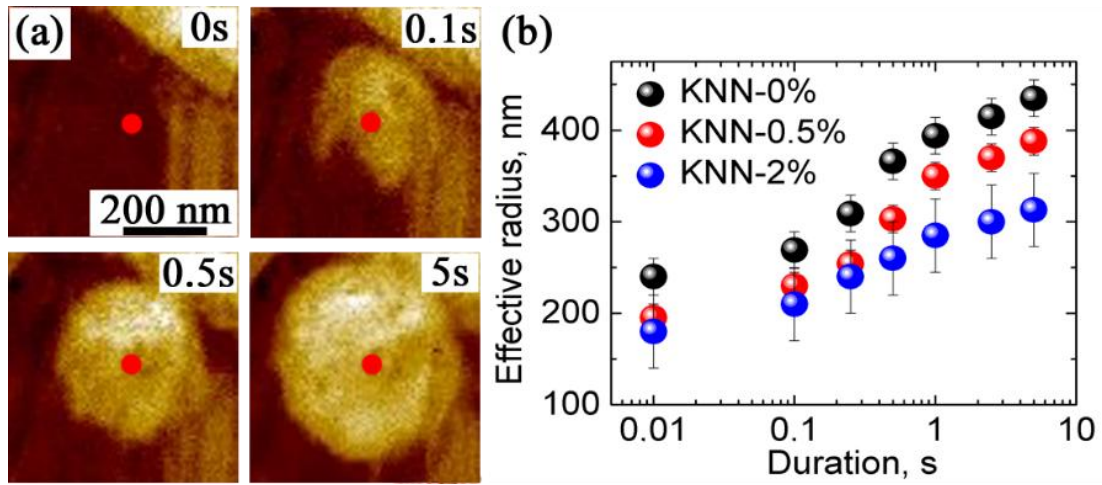


Рисунок 9 – (а) СМПО изображения при локальном переключении в KNN-2% Sr до переключения и после серии импульсов с длительностью: 0,15, 0,5 и 5 с, приложенной к одной точке поверхности, (б) зависимость эффективного радиуса домена от длительности импульса.

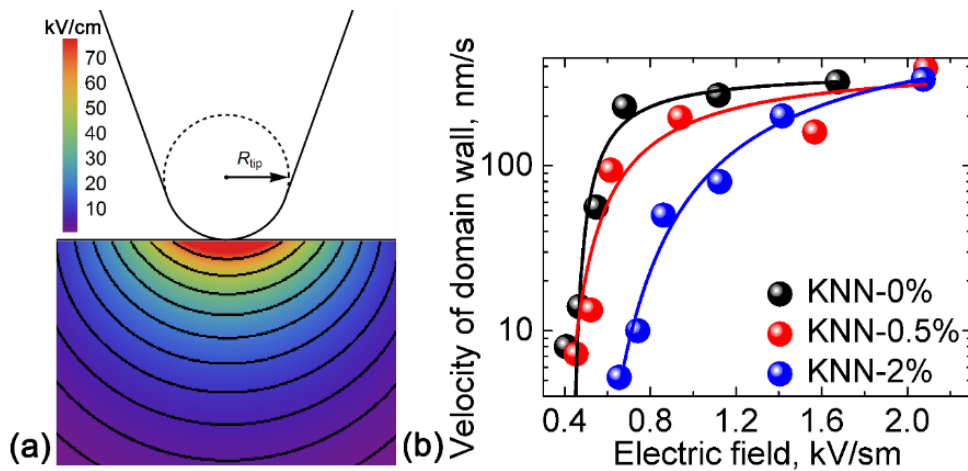


Рисунок 10 – (а) Электрическое поле вблизи зонда СЗМ, рассчитанное с помощью выражения (1). (б) Зависимость скорости движения доменной стенки от среднего значения поля на стенке для KNN Sr 0, 0.5 и 2%, аппроксимированная с помощью выражения (2).

Было рассчитано электрическое поле на доменной стенке (на расстоянии $\rho = R_{eff}$) для различных моментов времени. Полевая зависимость скорости доменной стенки (Рис. 10б) была аппроксимирована следующим классическим выражением [19]:

$$v(E) = v_0 \exp\left(-\frac{E_{ac}}{E - E_b}\right), \quad (2)$$

где E_{ac} – поле активации для движения стенки [19], E_b – внутреннее поле смещения, v_0 – максимальная скорость движения доменной стенки.

Параметры для керамик с различными уровнями легирования представлены в Таблице 1. Полученные значения поля активации и поля смещения близки к значениям, полученным для сегнетоэлектрической керамики $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ ($E_{ac} = 2.8$ кВ/см и $E_b = 0.17$ кВ/см [20]).

Видно, что увеличение концентрации Sr^{2+} приводит к резкому увеличению поля активации, а внутреннее поле смещения практически не зависит от легирования (Табл. 1). Увеличение коэрцитивного поля и поля активации в сегнетоэлектриках, может быть отнесено за счет уменьшения времени объемного экранирования [21]. Ускорению экранирования в этих керамиках может быть вызвано: (i) увеличением объемной проводимости за счет увеличения концентрации дефектов, и (ii) ростом плотности границ зерен и доменных стенок за счет уменьшения размера зерен. Границы зерен могут затруднять движение доменной стенки в керамике. Последнее предположение находится в согласии с исчезновением стабильного локального переключения в высоколегированных керамиках и с увеличением локального коэрцитивного поля вблизи границ.

Значительное увеличение коэрцитивного напряжения и площади петли гистерезиса в KNN-8% Sr керамике можно отнести за счет малых размеров зерен. В соответствии с локальным переключением (Рис. 9) диаметр переключенной области составляет около 400 нм. Именно поэтому в керамике KNN-0-2% Sr можно измерить петлю гистерезиса далеко от границы зерна, а в KNN-8% Sr с размерами зерен менее 100 нм переключение всегда происходит в нескольких зернах, что увеличивает коэрцитивное напряжение вследствие влияния границ зерен.

2.7 Макроскопические свойства

Нами было обнаружено, что результаты диэлектрических измерений в KNN керамике сильно зависят от относительной влажности (RH). Результаты, полученные при низкой (RH < 10 %) и высокой (RH > 80%) влажности, существенно различаются, особенно для низких частот (менее 10 кГц) и высокой степени легирования Sr^{2+} . Выдерживание образцов в вакуумной камере при давлении около 10^{-5} Торр в течение 24 часов приводит к значительному уменьшению низкочастотной диэлектрической проницаемости и $\tan\delta$. Этот факт позволяет отнести известную невоспроизводимость диэлектрических и пьезоэлектрических свойств керамики KNN [22] за счет отсутствия контроля влажности во время измерений. В дальнейшем, все диэлектрические и СМПО измерения проводились в образцах, выдержанных в вакууме.

Хорошо известен факт, что доменные стенки могут оказывать влияние на сегнетоэлектрические, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства за счет различных механизмов [7, 23-25]; одним из важных моментов является их заряженность [26, 27]. На самом деле, теория предсказывает, что изгиб зон на заряженных доменных стенках («хвост к хвосту» или «голова к голове»), приводит к увеличению электропроводности, которая может превышать

проводимость объемного кристалла на несколько порядков [26]. По этой причине мы рассмотрели более подробно наличие заряженных доменных стенок в KNN с различным содержанием Sr.

Векторные СМПО (ВСМПО) изображения были использованы для измерения плотности доменных стенок в керамиках с содержанием Sr^{2+} ниже 2% с полидоменными зернами и доменами, достаточно большими для визуализации с помощью СМПО. Доли 180° и не- 180° доменных стенок и границ зерен приведены в Таблице 2. В соответствии с подходом Калинина [28], ВСМПО анализ позволяет извлечь проекции вектора спонтанной поляризации на плоскость и получить долю заряженных доменных стенок (Рис. 11).

Таблица 2 – Доля доменных стенок и границ зерен для образцов с различным содержанием Sr^{2+} .

Образец	не- 180° доменные стенки	180° доменные стенки	Границы зерен
KNN	0.65	0.2	0.15
KNN 0.5 % Sr	0.66	0.19	0.15
KNN 1 % Sr	0.72	0.15	0.13
KNN 2 % Sr	0.57	0.19	0.24

Измерение угла между направлениями векторов спонтанной поляризации в доменах, разделенных доменной стенкой, позволило разделить заряженные и нейтральные доменные стенки (Рис. 11b-c). Доля номинально заряженных стенок составляет 30-40%. Кроме того, экспериментально было доказано, что большая часть 180° доменных стенок имеет отклонение от полярной оси и является заряженными [29, 30].

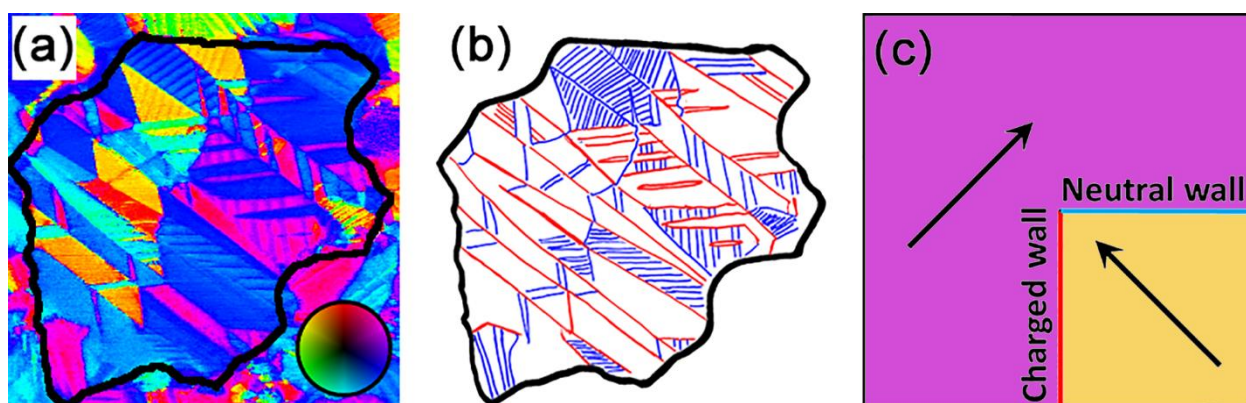


Рисунок 11 – (a) ВСМПО изображения доменной структуры. Граница зерна отмечена черным. Угол ориентации направления поляризации закодирован цветом, как отражено на “цветовом круге” [28]. (b) Схема доменных стенок в зерне. Заряженные и нейтральные доменные стенки обозначены красным и синим цветом соответственно. (c) Схема, показывающая различие ориентаций заряженных и нейтральных стенок.

Объемная доля (концентрация) всех (заряженных и нейтральных) доменных стенок была определена с помощью анализа СМПО изображений в предположении, что ширина доменной стенки равна 1 нм, и концентрация доменных стенок однородна в объеме образца (Рис. 12). Было показано, что диэлектрическая проницаемость легированной керамики KNN возрастает с увеличением концентрации доменных стенок (Рис. 12с).

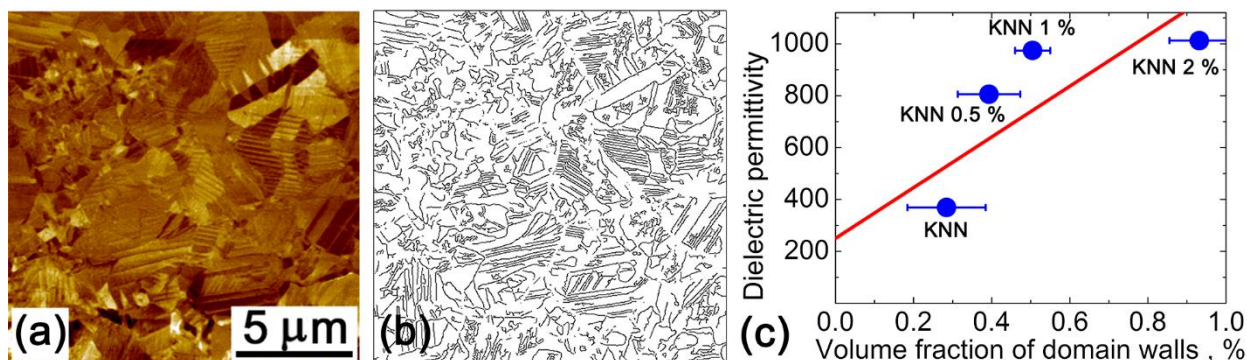


Рисунок 12 – (а) СМПО изображение латеральной компоненты пьезоэлектрического отклика.

(б) Доменные стенки, выявленные при помощи анализа СМПО изображения (границы зерен исключены). (с) Экспериментальные данные (синие точки) и теоретическая зависимость (красная линия) диэлектрической проницаемости на частоте 10 Гц от объемной доли доменных стенок.

Обнаружена гладкая дисперсия диэлектрической проницаемости с ростом в области низких частот (см. аннотированный отчет иностранного партнера). Такое поведение уже наблюдалось в различных системах и было описано различными механизмами: смещением доменной стенки под действием поля меньше коэрцитивного [7, 23, 31, 32]; релаксацией Максвелла-Вагнера, вызванной проводящими неоднородностями, например, границами зерен [33, 34]; поляронной прыжковой проводимостью; наличием барьера Шоттки вблизи электрода [35, 36].

В нашем случае нельзя исключать влияние прыжковой проводимости на диэлектрическую проницаемость, которое широко обсуждалось в керамике PZT. Вместе с тем, заряженные доменные стенки могут вносить вклад в диэлектрическую проницаемость, за счет смещения доменных стенок в слабых полях (менее коэрцитивного поля) или повышенной проводимости стенок [37].

Принимая во внимание значительную концентрацию заряженных не-180° и 180° доменных стенок (обычно наклонных) в керамике KNN (Табл. 2) и измеренную зависимость диэлектрической проницаемости от плотности доменных стенок, мы рассмотрели в качестве основного механизма их влияние как проводящих включений в диэлектрической матрице. Следует отметить, что половина заряженных доменных стенок («хвост к хвосту» или «голова к голове», в зависимости от знака носителей заряда) имеет существенно более высокую электрическую проводимость, чем объем кристалла [38], что создает эффект релаксации Максвелла-Вагнера. Вклады границ зерен, как альтернативных проводящих неоднородностей, вероятно,

незначительна, поскольку в керамике с уровнем легирования Sr^{2+} менее 2% их концентрация значительно меньше, чем заряженных доменных стенок, и практически не изменяется с ростом концентрации Sr, тогда как диэлектрическая проницаемость существенно увеличивается (Табл. 2).

Таким образом, наличие высокой концентрации заряженных доменных стенок с повышенной проводимостью может приводить к сильному изменению диэлектрической проницаемости. Следовательно, для улучшения диэлектрических и пьезоэлектрических свойств керамики необходим тщательный контроль доменной структуры и оптимизация ее параметров.

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА ЗЕРЕН И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФАЗ НА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

3.1 Методы исследований фазового состава

Измерения фазового состава керамики BiFeO_3 методом рентгеновской дифракции осуществлялись при помощи дифрактометра Bruker D8 Discover в диапазоне углов $10\text{-}90^\circ 2\theta$, с шагом $0,04^\circ$ и скоростью сбора данных $\sim 1,5^\circ/\text{мин}$. Количественное описание спектров производилось методом Ритвельда при помощи программного обеспечения TOPAZ R (Версия 2.1, 2003, Coelho software). Для аппроксимации фаз использовались следующие эталонные (reference) спектры: (1) $R3c$ фаза: ICSD#15299, (2) $Pbam$ фаза: ICSD #160460, (3) $Pbnm$ фаза: ICSD#162895. Структурный анализ осуществлялся на поверхности образцов, полученной скалыванием. Исследования изменения фазового состава в результате приложения электрического поля производились на исходных синтезированных таблетках без дополнительной механической обработки.

3.2 Фазовый состав керамики BiFeO_3 , легированной Sm

Известно, что фазовый состав керамики BiFeO_3 изменяется с ростом концентрации Sm [39]. В BiFeO_3 были выявлены следующие фазы (Рис. 13):

1. Полярная, ромбоэдрическая фаза с пространственной группой $R3C$ преобладала в составах с 8% и 12% Sm;
2. Промежуточная, орторомбическая фаза с антиполярным упорядочением в позиции А решётки и пространственной группой $Pbam$, изоструктурной PbZrO_3 , сосуществовала с полярной вблизи морфотропной фазовой границы (составы 14% и 15.5% Sm);
3. Неполярная орторомбическая фаза с пространственной группой $Pnma$ ($Pbnm$), изоструктурная с SmFeO_3 и $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{FeO}_3$ с избытком Sm, возникала в неполярной области фазовой диаграммы после морфотропной фазовой границы.

Состав керамики BiFeO_3 15.5 % наиболее близок к морфотропной фазовой границе между полярной и неполярной фазами. Ранее проведенные исследования методом ПЭМ показали, что наноразмерные области $R3c$ и $Pbam$ фаз однородно распределены в зёрнах. В керамике BiFeO_3 15.5% Sm выявлены все три фазы: $R3c$, $Pbam$ и $Pnma$, но преобладает антиполярная фаза (около 90%).

Состав керамик, полученных твердофазным синтезом с дополнительной механохимической активацией, наиболее близок к составу тонких плёнок феррита висмута. Следовательно, механохимическая активация эффективна для получения керамик с наибольшими

электромеханическими характеристиками. Оценка доли пьезоэлектрически неактивной фазы проводилась также с помощью статистического анализа данных, полученных методом СМПО. Результаты согласуются с данными, полученными методом рентгеноструктурного анализа.

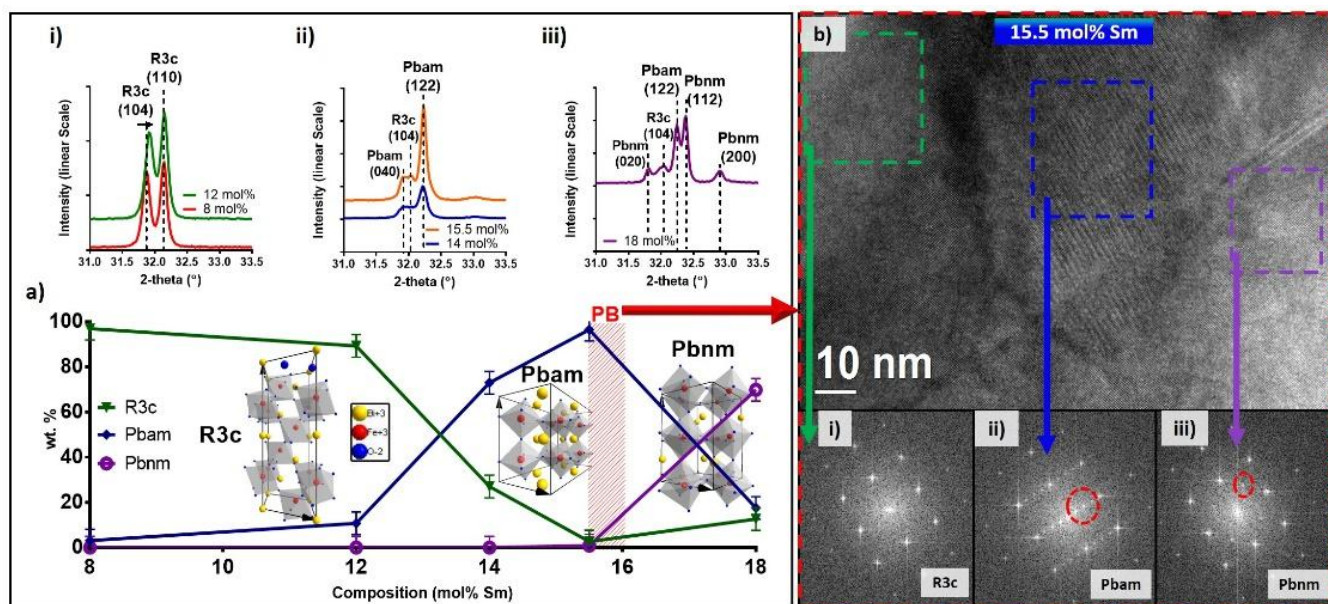


Рисунок 13 – Изменение кристаллической структуры с ростом степени легирования. (а) Фазовый состав керамики (фазы R3c, Pbam и Pbnm) как функция легирования Sm. Выделена область морфотропной фазовой границы (PB). (б) Дифракционные изображения для различных фаз.

Таблица 3. Доля пьезоэлектрически активной (R3C) и пьезоэлектрически неактивной (Pbam/Pbnm) фазы в керамике BiFeO_3 , рассчитанная методом СМПО.

Степень легирования	Пьезоэлектрически активная фаза (R3C)	Пьезоэлектрически неактивная фаза (Pbam/Pbnm)
8%	99±0.2	1±0.2
12%	96±2	4±2
14%	7±2	93±2
15.5 %	1±0.2	99±0.2
18%	1±0.2	99±0.2

3.3 Влияние фазового состава керамики на локальное переключение поляризации в керамике BiFeO_3 , легированной Sm

Исследование локального переключения поляризации в керамике с различным фазовым составом проводилось в образце BiFeO_3 12% Sm, содержащем фазы R3C и Pbam. Пространственное распределение фаз различается для традиционного твердофазного синтеза

(неактивированная керамика) и синтеза с дополнительной механохимической активацией (активированная керамика). Неактивированная керамика содержит пьезоэлектрически активные (с ненулевым сигналом пьезоотклика) и пьезоэлектрически неактивные (с нулевым сигналом пьезоотклика) включения, выявленные на вертикальных и латеральных СМПО изображениях (Рис. 14). В активированной керамике наблюдаются только пьезоэлектрически активные области (Рис. 14). Статистический анализ СМПО изображений позволил установить основные параметры распределения фаз и размеров доменов в керамике (Табл. 4). Средний размер зёрен и доменов в неактивированной керамике (1,2-6 мкм и 430 нм) значительно превышает размеры зёрен и доменов в активированной керамике (0,3-3 мкм и 200 нм). Кроме того, в активированной керамике наблюдается более однородное распределение фазы *Pbam* в матрице *R3c*. В активированной керамике мелкие включения *Pbam* равномерно распределены по площади зерна, а в неактивированной керамике наблюдаются крупные включения фазы *Pbam* со средним размером 200-300 нм. Значительное различие в распределении фаз обусловлено кинетикой химической реакции синтеза, а именно, с уменьшением диффузии дальнего порядка из-за повышенной температуры и аморфизации исходных оксидов при механохимической активации.

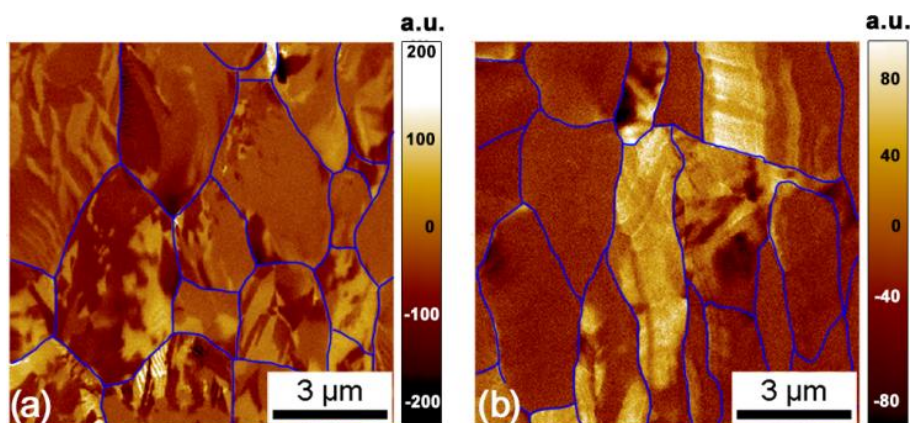


Рисунок 14 – Доменная структура в (а) активированной и (б) неактивированной керамике, визуализированная методом СМПО.

Таблица 4 – Основные статистические характеристики керамик.

Свойство	Активированная керамика	Неактивированная керамика
Размер зёрен, мкм	0,3 - 3	1,2 - 6
Размер доменов, нм	200 ± 50	430 ± 50
Доля пьезоэлектрически неактивных областей, %	6 ± 1	17 ± 3
Площадь пьезоэлектрически неактивных областей, мкм ²	$0,03 \pm 0$	$0,6 \pm 0,2$

Локальное переключение в керамике BiFeO_3 12% Sm показало уменьшение амплитуды пьезоотклика в петлях гистерезиса, в то время как ПЭМ не выявила вторичных фаз на границе зёрен. Уменьшение пьезоотклика может быть вызвано с наличием дефектов, приводящих к пиннингу доменных стенок вблизи границ зёрен (Рис. 15).

В обеих керамиках были измерены локальные коэрцитивные напряжения в центре и на границе зерна (Табл. 3), а также определены напряжения смещения - полуразность между отрицательным и положительным коэрцитивным напряжением. Напряжение смещения в активированной керамике составляет 0.3-0.2 В, а в неактивированной керамике - 1.7-1.9 В. Наличие напряжения смещения может быть отнесено за счет дефектности материала.

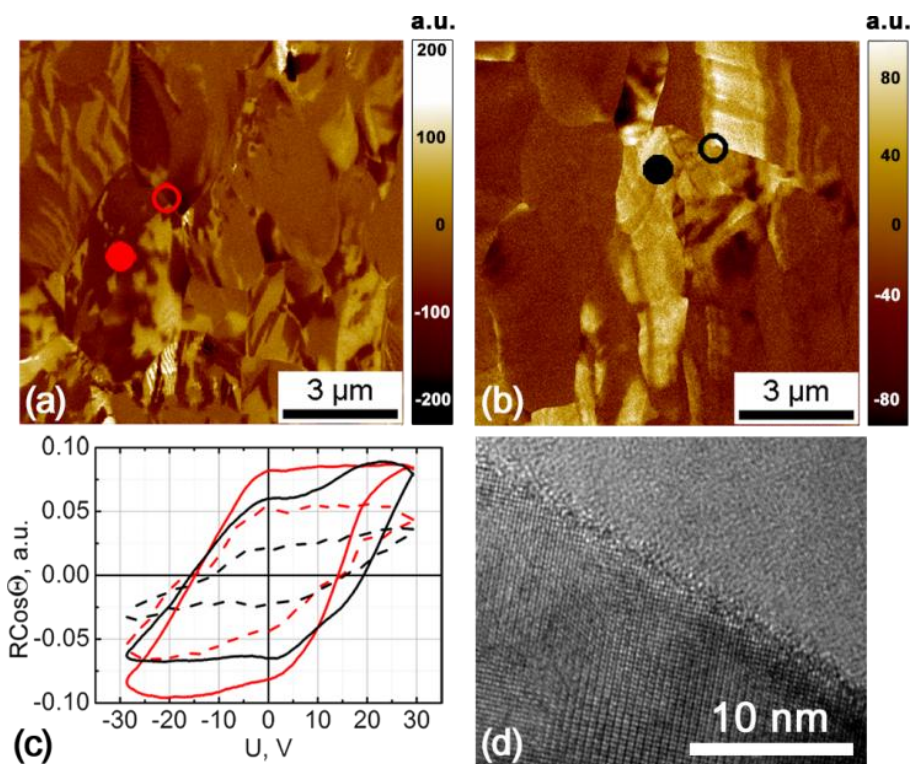


Рисунок 15 – СМПО изображения (a) активированной и (b) неактивированной керамики с отмеченными местами измерения петель гистерезиса в центре зерна (залитые кружки) и на границе зерна (пустые кружки). (c) Локальные петли гистерезиса, (сплошные линии - внутри зерна, а пунктирные – на границе). Красные линии - активированная керамика, а чёрные – неактивированная. (d) ПЭМ высокого разрешения на границе зёрен в активированной керамике.

Пошаговое исследование прорастания доменов под действием электрического поля выявило линейную зависимость радиуса домена от приложенного напряжения, что соответствует данным, ранее полученным в сегнетоэлектрических монокристаллах [40]. Пороговое поле в активированной керамике меньше, чем в неактивированной, и средний радиус домена больше для активированной керамике.

Таблица 5 – Локальные усредненные коэрцитивные напряжения и напряжения смещения, полученные усреднением нескольких петель гистерезиса.

	Активированная керамика		Неактивированная керамика	
	Зерно	Граница зерна	Зерно	Граница зерна
Среднее коэрцитивное напряжение (V_c) (В)	15.1±0.3	14.3±0.3	13.3±0.3	17.5±0.3
Положительное коэрцитивное напряжение ($+V_c$) (В)	15.2±0.3	14.0±0.3	15.2±0.3	19.1±0.3
Отрицательное коэрцитивное напряжение ($-V_c$) (В)	-14.9±0.3	-14.6±0.3	-11.3±0.3	-15.8±0.3
Внутреннее напряжение смещения (В)	0.2±0.3	-0.3±0.3	1.9±0.3	1.7±0.3

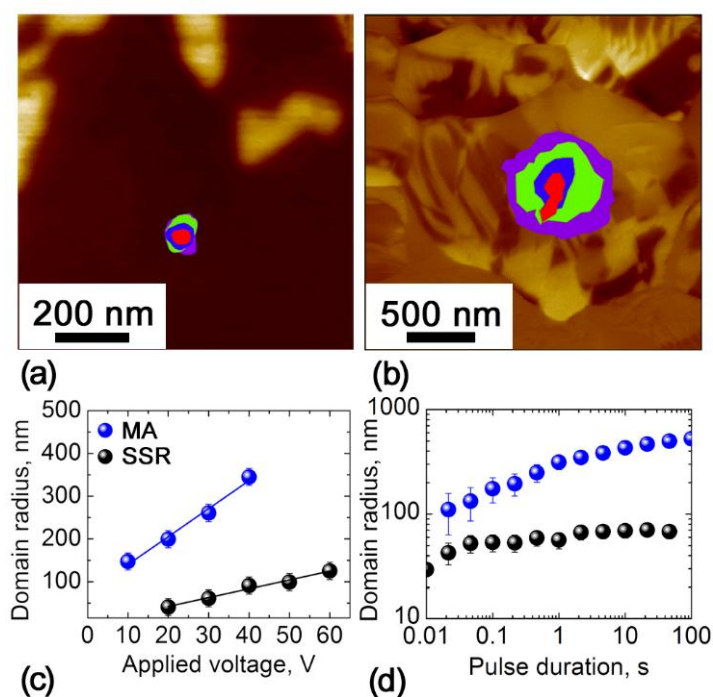


Рисунок 16 – СМПО изображения (a) неактивированной и (b) активированной керамики с цветными контурами домена при последовательном переключении поляризации. Зависимости радиуса домена от (c) величины и (d) длительности импульса приложенного напряжения для активированной (MA) и неактивированной керамики (SSR).

Зависимость среднего радиуса домена от длительности импульса насыщается в неактивированной керамике и не насыщается в активированной (Рис. 16), в которой доменные стенки проходят через границу зерна (Рис. 17).

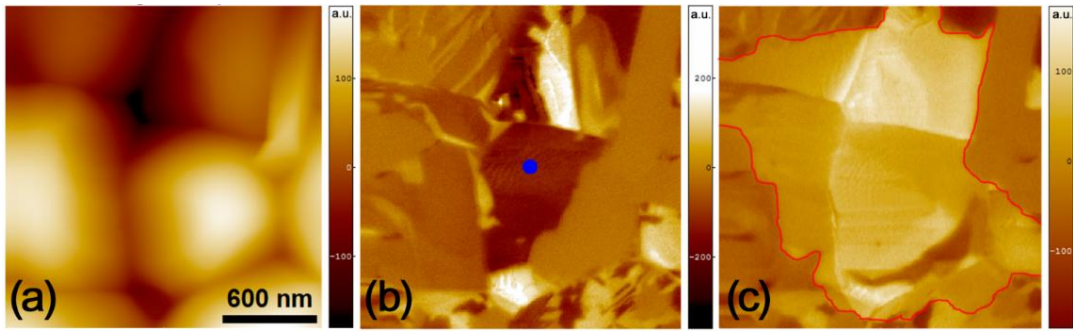


Рисунок 17 – Переключение поляризации в активированной BiFeO_3 керамике после переключения длинными импульсами (40 В, 60 с) в синей точке: а) топография, б) исходная доменная структура, с) доменная структура после переключения поляризации (граница домена выделена красным).

Масштаб одинаковый на всех изображениях.

3.4 Влияние фазового состава на макроскопические свойства феррита висмута

Для составов BiFeO_3 с 8-15.5% Sm получены одинаковые петли деформаций в форме «бабочки» с величиной деформации $S_{p-p} \sim 0.3 \pm 0.03$ % и коэрцитивным полем $E_c = 130$ кВ/см (Рис. 18). S-E отклик, показанный на Рисунке 18а, получен после многократного циклирования (10-20 циклов). Подобное поведение аналогично другим сегнетоэлектрикам [41]. В петлях электрического тока содержится компонента тока утечки, характерная для керамики феррита висмута. Тем не менее, полученные значения деформаций S_{p-p} ($\sim 0.3\%$) близки к значениям других сегнетоэлектрических керамик PZT и PMN-PT, что представляет собой существенное достижение в области развития бессвинцовых керамик. Мы также отметили, что BiFeO_3 обладает величиной деформации сравнимой с чистым BiFeO_3 при низких частотах (0.1 Гц). В то же время, в чистом BiFeO_3 наблюдается сильная частотная зависимость, связанная, предположительно, с пинингом доменных стенок (при частоте около 100 Гц). Это приводит к уменьшению величин деформации до < 0.1 %, что более чем в два раза меньше, чем в BiFeO_3 ($S_{p-p} < 0.3\%$).

Показано, что максимальная величина пьезоотклика зарегистрирована в BiFeO_3 с концентрацией легирующей примеси 8%, что отвечает максимальной плотности доменных стенок. При этом в области морфотропной фазовой границы, в отличие от тонких плёнок феррита висмута, подобного эффекта усиления электромеханических свойств не наблюдается.

Изменение фазового состава P_{bam} - $R3c$ в BiFeO_3 15 % после приложения постоянного поля 120 кВ/см было подтверждено рентгеновской дифракции (Рис. 19). При этом значение $d_{33} = 25$ пКл/Н было меньше, чем удавалось получить для этой керамики $d_{33} = 50$ пКл/Н. Два основных критерия возникновения фазового перехода это (1) уменьшение интенсивности рефлекса $\frac{1}{4}(530)_{pc}$, (2) расщепление рефлекса $(111)_{pc}$, который отвечает за растяжение вдоль $\langle 111 \rangle_{pc}$ направления и невозможен при наличии P_{bam} симметрии.

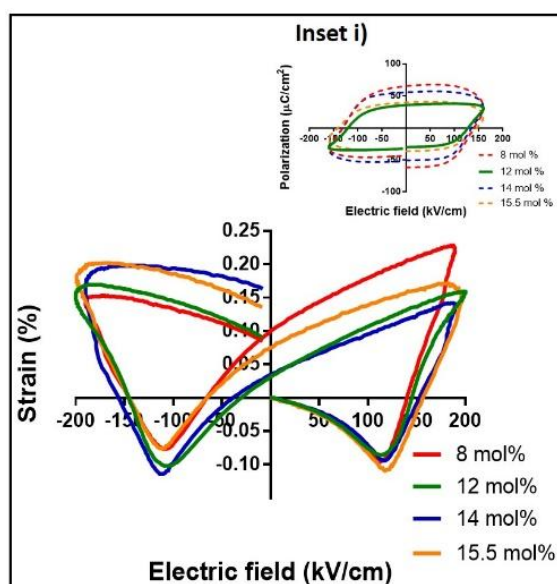


Рисунок 18 – Петли гистерезиса в BiFeO_3 . (а) Деформация-электрическое поле (S-E) петли в поле 200 кВ/см и 100 Гц. (б) Поляризация-электрическое поле (P-E) петли с максимальной амплитудой 160 кВ/см и 100 Гц.

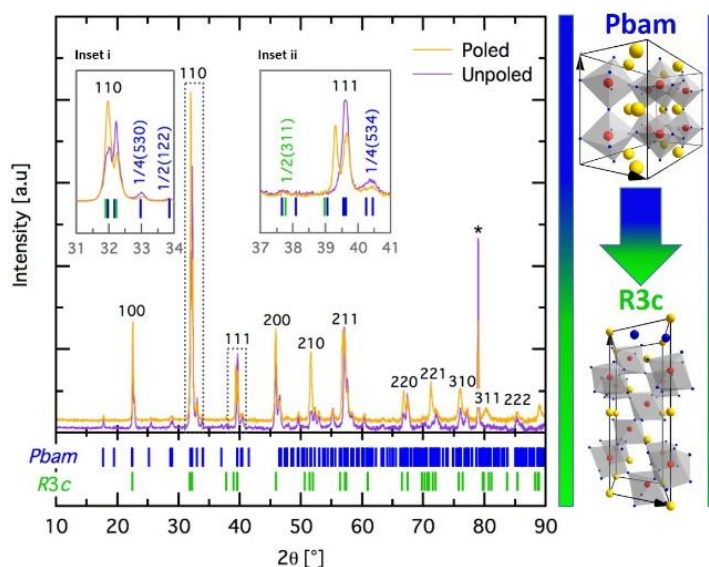


Рисунок 19 – Индуцированный электрическим полем фазовый переход P_{bam} - $R3c$.
 (а) Рентгеновская дифракция. Пики в псевдокубической записи. (б) Относительное изменение интенсивности рефлекса $(110)_{pc}$ и ближайших сателлитов, характерное для P_{bam} фазы.
 (с) Расщепление пика $(111)_{pc}$ после переключения поляризации, демонстрирующее возникновение дальнего порядка характерного для ромбоэдрической симметрии. *Пики от подложки. На врезке с правой стороны – трансформация кристаллической ячейки во время перехода.

Для исследования эволюции электрических и электромеханических характеристик керамики мы использовали циклическое воздействие биполярных импульсов напряжения в образцах BiFeO_3 15.5% в исходном состоянии (сразу после синтеза). С увеличением амплитуды поля от нуля до 180 кВ/см с шагом 10 кВ/см (Рис. 20) изменяются обе петли гистерезиса S-E и I-E.

Увеличение напряжения приводит к расширению образца вне зависимости от полярности напряжения. Отсутствие тока переключения свидетельствует об отсутствии переключения поляризации.

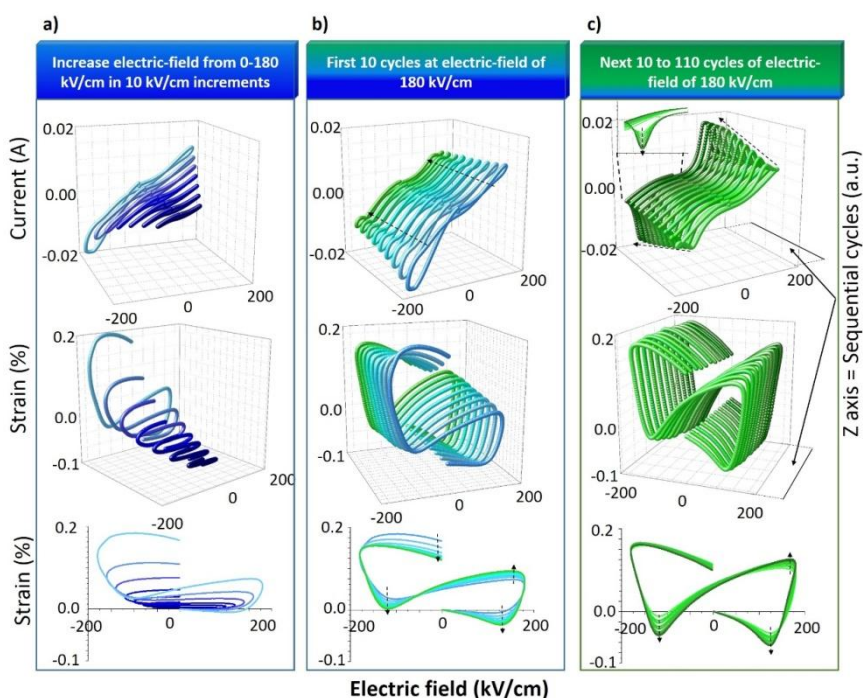


Рисунок 20 – Изменение петель гистерезиса при циклическом переключении в BiFeO_3 15 % Sm.

Индукцированный электрическим полем фазовый переход является альтернативным механизмом деформации, ранее обнаруженным в некоторых антисегнетоэлектрических материалах ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$, $(\text{Pb}, \text{Ba})(\text{Zr}, \text{Nd}, \text{Ti})\text{O}_3$), бесвинцовых материалах: $(\text{Bi}, \text{Na})\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - $(\text{KNa})\text{NbO}_3$) и эпитаксиальных плёнках BiFeO_3 в области морфотропной фазовой границы. Механизм, лежащий в основе этих переходов, может быть достаточно сложным, как например, в BiFeO_3 под давлением [42]. В нашем случае наблюдалось уширение ячейки на 0,8% в направлении $\langle 111 \rangle_{\text{pc}}$, определённое из простых вычислений относительного изменения постоянных решётки в фазах $P6_{\text{mm}}$ и $R3c$.

Вторым механизмом, дающим вклад в относительную деформацию, является переключение поляризации. После первых десяти циклов форма петли становится больше похожей на бабочку, и в петлях появляются области с отрицательным наклоном. После 20 циклов доминирующим механизмом деформации становится переключение поляризации, что сопровождается значительным увеличением пиков тока в I-E зависимости.

4 РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ЗОНДОВ СЗМ С ОПТИМАЛЬНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ И ЛОКАЛЬНОГО ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ЛЕГИРОВАННЫХ БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОКЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ BiFeO_3 И $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$

Было произведено исследование доменной структуры и локального переключения поляризации в легированных бессвинцовых пьезокерамиках на основе BiFeO_3 и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ методами сканирующей зондовой микроскопии. Для успешного проведения измерений необходимо было провести предварительные исследования, направленные на выбор зондов с оптимальными характеристиками для визуализации доменной структуры и локального переключения поляризации. Был проведен цикл измерений с использованием зондов, имеющих различные характеристики: жесткость, резонансную частоту и радиус закругления.

При сканировании исследуемого образца зонд подводится к поверхности до достижения сигналом обратной связи заданного оператором значения (рабочей точки). Сила прижима зонда определяется величинами жесткости зонда и изгиба кантилевера. Жесткость зонда может быть измерена с помощью термального метода (метод Сэдера [43]), а величина изгиба кантилевера определяется из наклона кривой подвода-отвода. Таким образом, сила прижатия зонда к образцу равна:

$$F = k \cdot SP \cdot \text{invOLS} \quad (3)$$

где k – жесткость кантилевера, SP – величина рабочей точки, invOLS – величина наклона кривой подвода-отвода.

При использовании жестких зондов ($k > 20$) сила прижатия может достигать 1000 нН, что при радиусе зонда 35 нм создает давление более 100 МПа в точке контакта зонд – образец. Такое большое давление может привести к повреждению поверхности образца. Кроме того, соотношение сигнал – шум пропорционально жесткости зонда [44]. Таким образом, наиболее контрастный сигнал с малой амплитудой шумов наблюдается при использовании жестких зондов, а мягкие зонды ($k < 1.5$ Н/м) могут использоваться только в случае исследования мягких материалов и, следовательно, не подходят для исследования доменной структуры в керамике.

Латеральное разрешение сканирующей зондовой микроскопии определяется радиусом закругления зонда. Поэтому для достижения наиболее высокого пространственного разрешения и качества изображения следует использовать зонды с минимальным радиусом закругления.

Для исследования доменной структуры и переключения поляризации нами были использованы зонды, с различными значениями резонансной частоты f_{res} , жесткости и радиуса закругления $R_{\text{кр}}$, параметры которых приведены в Таблице 6.

Таблица 6. Параметры использованных зондов.

№	Зонды	R_{tip} , нм	f_{res} , кГц	k , Н/м	Материал зонда	Материал проводящего покрытия	Толщина проводящего покрытия, нм	Форма кантилевера
1	NSC11 A	35	420	23-91	Легированный кремний	Ti/Pt	10/15	Треугольный
2	NSC11 B	35	45-75	1,5-5	Легированный кремний	Ti/Pt	10/15	Треугольный
3	NSC21 A	35	164- 265	8,5-33	Легированный кремний	Ti/Pt	10/15	Треугольный
4	NSC21 B	35	20-30	0,5-1,5	Легированный кремний	Ti/Pt	10/15	Треугольный
5	NSC15	35	265- 400	20-75	Легированный кремний	Ti/Pt	10/15	Прямо- угольный
6	DPE16	40	150- 190	25-60	Легированный кремний	Pt	40	Прямо- угольный
7	DPE15	35	265- 400	20-75	Легированный кремний	Pt	40	Прямо- угольный
8	DPE14	40	110- 220	1,8-12,5	Легированный кремний	Pt	40	Прямо- угольный
9	DPER14	20	110- 220	1,8-12,5	Легированный кремний	Pt	15	Прямо- угольный
10	NSG01/Au	10	150	5,5	Легированный кремний	Au	10	Прямо- угольный
11	FMG01/Pt	35	47-90	1,2-6,4	Легированный кремний	Pt	20–30	Прямо- угольный

Спецификой исследованных легированных керамик является широкий диапазон размеров зерен. Для визуализации исходной доменной структуры и исследования роста доменов при локальном переключении поляризации основными параметрами являются: (1) пространственное разрешение, (2) контраст и (3) воспроизводимость, а для измерения петель гистерезиса - (4) отношение сигнал-шум.

4.1 Визуализация доменной структуры

Для визуализации доменной структуры в керамиках с достаточным пространственным разрешением следует использовать зонды с радиусом закругления не более 40 нм. Проводящее

покрытие зонда должно быть выполнено из инертного металла (Au, Pt, Ir) и иметь толщину 10-40 нм. Особенности рельефа исследуемых керамик, вызванные наличием границ зерен и пор, ограничивают скорость сканирования. Проведенные измерения показали, что для минимизации повреждения проводящего покрытия зонда необходимо устанавливать скорость сканирования не более 10 мкм/с.

При исследовании доменной структуры на резонансной частоте ($f_{res} = 50 - 90$ кГц) допускается использование мягких зондов ($k < 1,5$ Н/м). При сканировании вне резонансной частоты следует использовать зонды средней жесткости ($k = 1,5 - 5$ Н/м, $f_{res} = 90 - 150$ кГц). При сканировании следует использовать значение рабочей точки, которое обеспечивает силу прижатия не более 20 нН. При использовании зондов с различной формой кантилевера не было выявлено существенных отличий при условии соблюдения рекомендуемой силы прижатия и скорости сканирования.

Рекомендуемые марки зондов: NSG01/Pt, NSG03/Pt, FGM01/Pt (NT-MDT, Россия); DPE14, DPER14 (MikroMash, Эстония); OMCL-AC240TM (Olympus, Япония); ASYELEC-01, (Asylum Research, США).

4.2 Локальное переключение поляризации

При исследовании локального переключения поляризации следует использовать зонды средней жесткости, поскольку для обеспечения лучшего электрического контакта с поверхностью образца необходимо увеличивать силу прижима до 50-100 нН. Для измерения локальных петель гистерезиса с целью уменьшения отношения сигнал - шум следует использовать жесткие зонды, а для того, чтобы исключить изменения величины сигнала из-за смещения резонансной частоты необходимо проводить измерения на частотах, далеких от резонансной. Проводящее покрытие зонда должно быть выполнено из инертного металла (Au, Pt, Ir) и иметь толщину 10-40 нм. При использовании зондов с различной формой кантилевера и разной толщиной покрытия не было выявлено существенных отличий при условии соблюдения рекомендуемой силы прижатия.

Рекомендуемые марки зондов: NSG10/Pt, NSG30/Pt, NSG10/Au, NSG30/Au (NT-MDT, Россия); NSC11 A, NSC21 A, DPE15, DPE16, (MikroMash, Эстония); ElectriTap190-G, ElectriTap300-G (BudgetSensors, США); ASYELEC.02, (Asylum Research, США).

5 ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе работы над проектом разработан ряд методик:

- методика подготовки образцов легированных бессвинцовых пьезокерамик на основе BiFeO_3 и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ для сканирующей зондовой микроскопии;
- методика измерения и анализа параметров исходной доменной структуры и локального переключения поляризации в легированных бессвинцовых пьезокерамиках на основе BiFeO_3 и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$;
- методика разделения полярной и неполярной/антиполярной фаз в легированных бессвинцовых пьезокерамиках на основе BiFeO_3 по результатам измерения локальных пьезоэлектрических свойств.

Разработанные оригинальные методики позволили локально исследовать доменную структуру и фазовый состав бессвинцовых пьезокерамик на основе BiFeO_3 и KNN. Локальные исследования, выполненные при помощи силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика, были дополнены данными, полученными с помощью просвечивающей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа.

В керамиках феррита висмута было показано, что использование дополнительной механохимической активации приводит к существенной модификации фазового состава керамики: существенному увеличению однородности смешения фаз. Было показано на примере керамики с 12 % Sm, что фазовый состав существенно влияет на локальное переключение поляризации: приводит к уменьшению порогового поля переключения поляризации, увеличению среднего радиуса доменов и образованию доменных стенок, проходящих через границы зёрен. Полученный результат позволяет сделать вывод о том, что использование механохимической активации предпочтительно для улучшения электромеханических характеристик керамики за счёт обеспечения лучших условий для доменной инженерии при воздействии электрического поля.

Было показано также, что легирование Sm приводит к существенному изменению доменной структуры, как следствие изменения фазового состава. Доменная структура с меньшим периодом становилась нерегулярной. Получено количественное соответствие между данными рентгеноструктурного анализа и сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика. Вместе с тем было обнаружено значительное различие соотношений структура-свойства в керамиках и тонких плёнках. Диэлектрическая проницаемость в керамике увеличивалась вблизи морфотропной фазовой границы, однако, пьезоэлектрический коэффициент был максимален при легировании 8% Sm. Полученное значение деформации (S_p -р) около 0,3% соответствует электромеханическим характеристикам керамики на основе цирконата-титаната свинца.

В керамиках KNN было показано, что легирование Sr^{2+} приводит к резкому уменьшению размера зёрен и увеличению концентрации доменных стенок. При этом диэлектрическая проницаемость значительно увеличивается до концентрации Sr^{2+} 2%, а затем наблюдается резкий спад. Обнаруженная зависимость диэлектрической проницаемости от степени легирования с влиянием заряженных доменных стенок, которые обладают повышенной проводимостью и могут вносить вклад в диэлектрическую проницаемость за счёт колебаний, эффекта Максвелла-Вагнера, или кумулятивного механизма (нелинейного эффекта Максвелла-Вагнера). Подобная зависимость получена и для электромеханических коэффициентов керамики, измеренных интегрально после переключения поляризации и локально (методами сканирующей микроскопии пьезоэлектрического отклика) – до переключения поляризации.

Полученные результаты полностью соответствуют поставленным требованиям и находятся на мировом уровне. Достоверность полученных результатов обеспечивается применением современного и надежного аттестованного оборудования, надежной статистикой экспериментов, применением современных и независимых методов обработки данных, согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проект выполнялся совместно с иностранным партнером – Институтом Йозефа Стефана (Jozef Stefan Institute), Любляна, Словения в соответствии с соглашением по науке и технологии от 15 октября 2015 г. Научный коллектив иностранного партнера является одним из ведущих мировых групп в области бессвинцовой пьезокерамики, и активно участвует в синтезе и исследовании свойств керамики.

Российской стороной на первом этапе выполнения проекта получены следующие основные результаты:

- аналитический обзор информационных источников по теме исследования, на основании которого выбрано и обосновано направление дальнейших исследований и сформулированы требования к составу и параметрам синтеза, обеспечивающим актуальность используемых материалов для изготовления бессвинцовой пьезокерамики;

- методика подготовки керамических образцов для проведения исследований методами сканирующей зондовой микроскопии;

- методика измерения и анализа параметров исходной доменной структуры и локального переключения поляризации в образцах легированных бессвинцовых пьезокерамик;

- методика разделения полярной и неполярной/антиполярной фаз в легированных бессвинцовых пьезокерамиках на основе BiFeO_3 по результатам измерения локальных пьезоэлектрических свойств;

- патентное исследование, позволившее определить технический уровень и тенденции развития в области создания бессвинцовых пьезокерамик на основе BiFeO_3 , легированных Sm, и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$, легированных Sr.

На втором этапе выполнения проекта получены следующие основные результаты:

- рекомендации по использованию зондов сканирующей зондовой микроскопии с оптимальными значениями резонансных частот, жесткости и покрытиями рабочей поверхности для исследования доменной структуры и локального переключения поляризации;

- ключевым фактором, определяющим изменение пьезоэлектрических свойств керамики феррита висмута при легировании, является доменная структура, характеризуемая концентрацией заряженных доменных стенок;

- в керамике феррита висмута, легированной 8% Sm, полученной методом твердофазного синтеза с дополнительной механохимической активацией, величины деформации близки к значениям деформаций в керамиках системы титаната-цирконата свинца;

- в керамике ниобата калия-натрия легирование Sr до 8% не приводит к увеличению доли вторичных фаз, однако, с ростом степени легирования увеличивается концентрация доменных стенок и существенно уменьшается размер зёрен;

- увеличение концентрации доменных стенок приводит к значительному росту диэлектрической проницаемости;

- в керамике ниобата калия-натрия, легированной 0,5-1% Sr²⁺ получен максимальный электромеханический отклик.

- заключение о влиянии исходной доменной структуры на пьезоэлектрические и электромеханические свойства керамики для электромеханических устройств, основанное на сопоставлении результатов измерения пьезоэлектрических и электромеханических свойств образцов с характеристиками доменной структуры;

- заключение о влиянии фазового состава зерен и их распределения в объеме на свойства керамики для электромеханических устройств, основанное на сопоставлении результатов измерения пьезоэлектрических и электромеханических свойств образцов с выявленными статистическими характеристиками фаз керамик.

Дополнительные патентные исследования не проводились, поскольку при выполнении проекта не получены результаты интеллектуальной деятельности, способные к правовой охране.

Иностранном партнером получены следующие основные результаты.

На первом этапе выполнения проекта

- образцы легированных бессвинцовых пьезокерамик: феррита висмута с различной концентрацией Sm и ниобата калия-натрия с различной концентрацией Sr.

На втором этапе выполнения проекта:

- пьезоэлектрические и электромеханические характеристики образцов бессвинцовых пьезокерамик: феррита висмута с различной концентрацией Sm и ниобата калия-натрия с различной концентрацией Sr;

- рекомендации по применению результатов, полученных при выполнении проекта, для оптимизации состава и параметров синтеза бессвинцовых пьезокерамических материалов, что позволит улучшить их пьезоэлектрические и электромеханические свойства.

Задачи, поставленные в проекте, выполнены в полном объеме. Достигнуты все поставленные в проекте цели.

Разработанные методики и экспериментально выявленные закономерности влияния доменной структуры, фазового состава и размера зерен керамики на пьезоэлектрические и электромеханические свойства применимы для оптимизации составов и способов синтеза бессвинцовой пьезоэлектрической керамики для электромеханических устройств.

В настоящее время, наиболее распространённой в производстве является керамика титаната-цирконата свинца (ЦТС, $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$). Наличие свинца создает экологическую опасность при обработке и утилизации. Необходимость уменьшения загрязнения окружающей среды стимулирует поиск бессвинцовых пьезоэлектрических материалов с электромеханическими свойствами, сравнимыми с ЦТС.

В керамиках KNN установлена связь концентрации доменных стенок и диэлектрической проницаемости со степенью легирования Sr. Впервые показана возможность существенного увеличения электромеханических характеристик за счёт инженерии доменных стенок. Выявлена уникальная устойчивость и воспроизводимость свойств керамики KNN, легированной Sr^{2+} .

Проведенное комплексное исследование пьезоэлектрических и диэлектрических свойств, фазового состава и доменной структуры легированной Sm керамики BiFeO_3 , полученной методом твердофазного синтеза с механохимической активацией, позволило выявить оптимальный уровень легирования (8%) для получения максимальных значений электромеханических коэффициентов. Полученные деформации ($S_{p-p} \sim 0.3\%$) значительно выше, чем в других бессвинцовых керамиках, таких как $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$, BaTiO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 и др. ($S_{p-p} < 0.1\%$) и близки к значениям для ЦТС.

Отчет о выполнении проекта размещен на официальном сайте УрФУ:
<http://urfu.ru/ru/science/nich/mes-reports/>

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Qin Y. et al. Domain structure of potassium-sodium niobate ceramics before and after poling. 2015. Vol. 1033. P. 1027–1033.
2. Fang C., Chen L., Zhou D. Influence of domain on grain size effects of the dielectric properties of BaTiO₃ nanoceramics and nanoparticles // Phys. B Condens. Matter. Elsevier, 2013. Vol. 409, № 1. P. 83–86.
3. Hreščak J. et al. The influence of different niobium pentoxide precursors on the solid-state synthesis of potassium sodium niobate // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. Vol. 33, № 15–16. P. 3065–3075.
4. Hreščak J. Synthesis and characterization of undoped and strontium doped potassium sodium niobate ceramics: PhD Thesis. Ljubljana, 2016.
5. Zhang J. et al. Domain structure of poled (K_{0.50}Na_{0.50})_{1-x}Li_xNbO₃ ceramics with different stabilities // J. Am. Ceram. Soc. 2015. Vol. 98, № 3. P. 990–995.
6. Qin Y. et al. Feature article domain configuration and piezoelectric properties of // J. Eur. Ceram. Soc. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 34, № 16. P. 4177–4184.
7. Pertsev N. A., Arlt G. Theory of the banded domain structure in coarse-grained ferroelectric ceramics // Ferroelectrics. 1992. Vol. 132, № 1. P. 27–40.
8. Arlt G., Sasko P. Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO₃ ceramics // J. Appl. Phys. 1980. Vol. 51, № 9. P. 4956–4960.
9. Arlt G., Dederichs H., Herbiet R. 90°-domain wall relaxation in tetragonally distorted ferroelectric ceramics // Ferroelectrics. 1987. Vol. 74, № 1. P. 37–53.
10. Shvartsman V. V. et al. Polar nanodomains and local ferroelectric phenomena in relaxor lead lanthanum zirconate titanate ceramics // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 86, № 20. P. 1–3.
11. Alkoy E.M., Berksoy-Yavuz A. Electrical properties and impedance spectroscopy of pure and copper-oxide-added potassium sodium niobate ceramics // IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. 2012. Vol. 59, № 10. P. 2121–2128.
12. Jesse S., Baddorf A.P., Kalinin S.V. Switching spectroscopy piezoresponse force microscopy of ferroelectric materials // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88, № 6. P. 21–24.
13. Cho J.-H. et al. Effect of domain size on the coercive field of orthorhombic (Li, K, Na)NbO₃. 2010. Vol. 57, № 4. P. 971–974.
14. Shur V.Ya. Kinetics of polarization reversal in normal and relaxor ferroelectrics: relaxation effects // Phase Transitions. 1998. Vol. 65, № 1–4. P. 49–72.

15. Shur V.Ya. et al. Influence of adsorbed surface layer on domain growth in the field produced by conductive tip of scanning probe microscope in lithium niobate // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110, № 5. P. 52017.
16. Rodriguez B.J. et al. Domain growth kinetics in lithium niobate single crystals studied by piezoresponse force microscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 86, № 1. P. 12906.
17. Pertsev N.A. et al. Quasi-one-dimensional domain walls in ferroelectric ceramics: evidence from domain dynamics and wall roughness measurements // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110, № 5.
18. Rosenman G. et al. Submicron ferroelectric domain structures tailored by high-voltage scanning probe microscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82, № 1. P. 103.
19. Merz W.J. Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO₃ single crystals // *Phys. Rev.* 1954. Vol. 95, № 3. P. 690–698.
20. Turygin A.P. et al. Domain structures and local switching in lead-free piezoceramics Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃ // *J. Appl. Phys.* 2015. Vol. 118, № 7. P. 72002.
21. Baturin I.S. et al. Characterization of bulk screening in single crystals of lithium niobate and lithium tantalate family // *Ferroelectrics*. 2008. Vol. 374, № 1. P. 1–13.
22. Malič B. et al. Sintering of lead-free piezoelectric sodium potassium niobate ceramics // *Materials*. 2015. Vol. 8, № 12. 8117-8146.
23. Pertsev N.A., Arlt G. Forced translational vibrations of 90-degree domain walls and the dielectric dispersion in ferroelectric ceramics // *J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 74, № 6. P. 4105–4112.
24. Glazounov A., Tagantsev A.K. A “breathing” model for the polarization response of relaxor ferroelectrics // *Ferroelectrics*. 1999. Vol. 221. P. 57–66.
25. Buixaderas E. et al. Broadband dielectric response and grain-size effect in K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ ceramics // *J. Appl. Phys.* 2010. Vol. 107, № 1. P. 14111.
26. Eliseev E.A. et al. Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2011. Vol. 83, № 23. P. 1–8.
27. Sluka T. et al. Free-electron gas at charged domain walls in insulating BaTiO₃. // *Nat. Commun.* Nature Publishing Group, 2013. Vol. 4, P. 1808.
28. Kalinin S. V. et al. Vector piezoresponse force microscopy // *Microsc. Microanal.* 2006. Vol. 12, № 3. P. 1-15.
29. Schröder M. et al. Conducting domain walls in lithium niobate single crystals // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22, № 18. P. 3936–3944.
30. Meier D. et al. Anisotropic conductance at improper ferroelectric domain walls. // *Nat. Mater.* 2012. Vol. 11, № 4. P. 284–288.

31. Zhang J. et al. Large decrease of characteristic frequency of dielectric relaxation associated with domain-wall motion in Sb_{5+} -modified $(K,Na)NbO_3$ -based ceramics // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 101, № 25. P. 252905.
32. Huan Y. et al. Strong domain configuration dependence of the nonlinear dielectric response in $(K,Na)NbO_3$ -based ceramics. 2015. Vol. 107, P. 202903.
33. Neumann H., Arlt G. Maxwell-Wagner relaxation and degradation of $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$ ceramics // *Ferroelectrics*. 1986. Vol. 69, № 1. P. 179–186.
34. Damjanovic D. et al. Maxwell-Wagner piezoelectric relaxation in ferroelectric heterostructures // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 90, № 11. P. 5708–5712.
35. Martí X. et al. Skin layer of $BiFeO_3$ single crystals // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 106, № 23. P. 236101.
36. Morozov M.I., Einarsrud M.A., Grande T. Atmosphere controlled conductivity and Maxwell-Wagner relaxation in $Bi_{0.5}K_{0.5}TiO_3 - BiFeO_3$ ceramics // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 115, № 4. P. 044104.
37. Rojac T. et al. Mobile domain walls as a bridge between nanoscale conductivity and macroscopic electromechanical response // *Adv. Funct. Mater.* 2015. Vol. 25, № 14. P. 2099–2108.
38. Eliseev E.A. et al. Static conductivity of charged domain walls in uniaxial ferroelectric semiconductors // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2011. Vol. 83, № 23. P. 1–8.
39. Karimi S. et al. Crystal chemistry and domain structure of rare-earth doped $BiFeO_3$ ceramics // *J. Mater. Sci.* 2009. Vol. 44, № 19. P. 5102–5112.
40. Shur V.Ya. et al. Influence of adsorbed surface layer on domain growth in the field produced by conductive tip of scanning probe microscope in lithium niobate // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110, №5. P. 052017.
41. Jaffe B., Cook W.R., Jaffe. H. *Piezoelectric ceramics*. Academic Press, 1971. – 317 P.
42. Wu Y.-J. et al. Pressure effect on structural and vibrational properties of Sm-substituted $BiFeO_3$ // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 114, № 15. P. 154110.
43. Burnham N.A. et al. Comparison of calibration methods for atomic-force microscopy cantilevers // *Nanotechnology*. 2003. Vol. 14. P. 1–6.
44. Kalinin S., Bonnell D. Imaging mechanism of piezoresponse force microscopy of ferroelectric surfaces // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65. P. 1–11.

ПРИЛОЖЕНИЕ А. СКОРРЕКТИРОВАННАЯ МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке УрФУ

_____ В.В. Кружаев

«__» декабря 201_ г.

М.П.

МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ ЛЕГИРОВАННЫХ БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ BiFeO_3 И $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ ДЛЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Соглашение о предоставлении субсидии №14.587.21.0022

Руководитель проекта

г.н.с., д.ф.-м.н., профессор _____ Шур В.Я.

Екатеринбург 2016

ВВЕДЕНИЕ

Настоящая методика подготовки образцов легированных бессвинцовых пьезокерамик на основе BiFeO_3 и $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ для проведения исследований методами сканирующей зондовой микроскопии описывает следующие стадии процесса подготовки:

- резка образца,
- шлифовка образца,
- полировка образца,
- монтаж образца на проводящую подложку

1. ДАННЫЕ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИЕ ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ, МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

1.1 Для шлифовки и полировки образцов в соответствии с настоящей методикой используются следующие материалы.

- Ацетон ОСЧ.
- Изопропанол ОСЧ.
- Безворсовые салфетки.
- Азот сжатый газообразный по ГОСТ 9293 или очищенный сухой воздух.
- Прокаленный порошок оксида алюминия с размером частиц 9 мкм, Logitech, Великобритания.
- Прокаленный порошок оксида алюминия с размером частиц 3 мкм, Logitech, Великобритания.
- Щелочной коллоидный раствор диоксида кремния SF1 0CON-140, Logitech, Великобритания.
- Наклеечный воск.
- Стеклоподложка.
- Серебряная паста.

1.2 Для подготовки образцов в соответствии с настоящей методикой используется следующее оборудование.

- Электрическая нагревательная плита SD160, STUART-EQUIPMENT, Bibby Scientific Limited, Великобритания.
- Станок для прецизионной шлифовки и полировки PM5, Logitech, Великобритания.
- Алмазная дисковая и проволочная пила Model 15, Logitech, Великобритания.
- Индикатор толщины Tesa Digico 1, Interapid, Швейцария.
- Оптический профилометр WYKO NT 1100, Weeco, США.

2. ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА «ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ЛЕГИРОВАННЫХ БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОКЕРАМИК НА ОСНОВЕ BiFeO_3 И $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ ДЛЯ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ»

2.1 Очистка рабочей поверхности образца от механических загрязнений:

2.1.1 Налить в пластиковую емкость 10-20 мл ацетона.

2.1.2 С помощью пинцета взять образец за торцевую поверхность и погрузить в ацетон на 5 минут.

2.1.3 Извлечь образец из ацетона и протереть его безворсовой салфеткой.

- 2.1.4 Сжатым воздухом сдуть оставшиеся капли ацетона.
- 2.1.5 При наличии видимых остаточных загрязнений повторить п.п. с 2.1.1 по 2.1.4.
- 2.1.6 Налить в пластиковую емкость 10-20 мл изопропанола.
- 2.1.7 С помощью пинцета взять образец за торцевую поверхность и погрузить в изопропанол на 5 минут.
- 2.1.8 Извлечь образец из изопропанола и протереть его безворсовой салфеткой.
- 2.1.9 Сжатым воздухом сдуть оставшиеся капли изопропанола.
- 2.1.10 При наличии видимых остаточных загрязнений повторить п.п. с 2.1.1 по 2.1.4.

2.2 Резка образца

- 2.2.1 С помощью индикатора толщины измерить толщину образца согласно описанию прибора.
- 2.2.2 Если толщина образца не превышает 10 мм, перейти к п 2.3.
- 2.2.3 Включить нагрев электрической плиты до 70°C.
- 2.2.4 Приклеить образец к центру подложки с помощью воска.
- 2.2.5 Приклеить рядом с образцом квадратную стеклянную подложку для увеличения площади контакта.
- 2.2.6 Положить подложку с образцом на электрическую плиту на 5 минут
- 2.2.7 Снять подложку с образцом с плиты и выключить электрическую плиту.
- 2.2.8 Подождать до остывания образца до комнатной температуры
- 2.2.9 Установить стеклянную подложку на распилочный столик пилы торцом вверх, так, чтобы образец оказался сверху квадратной стеклянной подложки.
- 2.2.10 Установить проволочное полотно на пилу
- 2.2.11 Включить питание проволочной пилы.
- 2.2.12 Включить подачу воды.
- 2.2.13 Установить скорость вращения 1000 об./мин.
- 2.2.14 Отпилить от торца образца диск требуемой толщины.
- 2.2.15 Остановить пилу, отключить подачу воды.
- 2.2.16 Отключить питание пилы.
- 2.2.17 Включить нагрев электрической плиты до 70°C.
- 2.2.18 Положить подложку с образцом на электрическую плиту на 5 минут.
- 2.2.19 Снять образец с подложки.
- 2.2.20 Выполнить п. 2.1 для удаления воска с поверхности образца.
- 2.2.21 Взять отпиленную часть образца, перейти к п 2.3.

2.3 Шлифовка образца

- 2.3.1 Выполнить п 2.1.
- 2.3.2 Выполнить пп 2.2.3-2.2.8.
- 2.3.3 Установить чугунный притирочный диск на станок для прецизионной шлифовки.
- 2.3.4 Установить в устройство автоподачи водный раствор 9 мкм частиц оксида алюминия.
- 2.3.5 Закрепить образец с подложкой с помощью вакуумного держателя.
- 2.3.6 Установить скорость вращения диска 40 об./мин.
- 2.3.7 Шлифовать образец в течение 20 минут, прикладывая усилие 5-10 Н.
- 2.3.8 Остановить вращение диска, и снять образец.
- 2.3.9 Снять притирочный диск и тщательно промыть его водой.
- 2.3.10 Тщательно промыть водой образец и подложку от частиц абразива.
- 2.3.11 Установить чугунный притирочный диск на станок для прецизионной шлифовки.
- 2.3.12 Установить в устройство автоподачи водный раствор 3 мкм частиц оксида алюминия.
- 2.3.13 Закрепить образец с подложкой с помощью вакуумного держателя.
- 2.3.14 Установить скорость вращения диска 40 об./мин.
- 2.3.15 Шлифовать образец в течение 20 минут, прикладывая усилие 5-10 Н.
- 2.3.16 Остановить вращение диска, снять образец.
- 2.3.17 Снять притирочный диск, тщательно промыть его водой.
- 2.3.18 Тщательно промыть водой образец и подложку от частиц абразива.

2.4 Полировка образца

- 2.4.1 Установить притирочный диск с полиуретановым покрытием на станок для прецизионной шлифовки.
- 2.4.2 Установить в устройство автоподачи щелочной коллоидный раствор диоксида кремния.
- 2.4.3 Закрепить образец с подложкой с помощью вакуумного держателя.
- 2.4.4 Установить скорость вращения диска 40 об./мин.
- 2.4.5 Шлифовать образец в течение 40 минут, прикладывая усилие 5-10 Н.
- 2.4.6 Остановить вращение диска, снять образец.
- 2.4.7 Снять притирочный диск, тщательно промыть его водой.
- 2.4.8 Тщательно промыть образец и подложку водой от частиц абразива.
- 2.4.9 Выполнить пп. 2.2.16-2.2.19.
- 2.4.10 Выполнить п. 2.1.

2.5 Измерение шероховатости образца

- 2.5.1 При помощи оптического профилометра выполнить измерение шероховатости Rz (высота неровностей профиля по десяти точкам) на площади $20 \times 20 \text{ мкм}^2$ согласно МВИ

251.13.17.018-2009 “Методика измерений величины шероховатости поверхности методом интерференционной оптической микроскопии (оптической профилометрии)”.

2.5.2 Если Rz превышает 100 нм, повторить п 2.4.

2.6 Монтаж образца на проводящую подложку

2.6.1 Проводящую металлическую подложку протереть ацетоном.

2.6.2 Нанести на подложку количество серебряной пасты, соответствующее размерам образца.

2.6.3 Положить образец на серебряную пасту рабочей поверхностью вверх и прижать его к подложке для равномерного распределения серебряной пасты под образцом.

2.6.4 Подождать не менее 15 минут до полного высыхания серебряной пасты.