

УДК 54.165;539.24

МОДИФИЦИРОВАННАЯ ДОБАВКАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ КЕРАМИКА НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ: СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА

© 2023 г. Г. М. Калева^{a,*}, Е. Д. Политова^a, А. В. Мосунов^b, С. Ю. Стефанович^b, Н. В. Садовская^c

^aФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

^cИнститут кристаллографии, федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

*e-mail: kaleva@nifhi.ru

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 16.06.2022 г.

Принята к публикации 20.06.2022 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы новых составов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ ($x = 0-0.15$), модифицированные добавками оксидов металлов ZnO , CuO , MnO_2 и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Установлено формирование фазы со структурой перовскита с ромбической элементарной ячейкой во всех синтезированных образцах. Сегнетоэлектрические фазовые переходы подтверждены методами диэлектрической спектроскопии и генерации второй гармоники лазерного излучения и выявлено понижение температуры фазовых переходов из сегнетоэлектрической ромбической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную, затем – в кубическую параэлектрическую фазу.

Ключевые слова: ниобат калия-натрия, керамика, структура перовскита, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0044453723010144, **EDN:** VCBOYX

Среди множества задач современного материаловедения одной из приоритетных является создание экологически безопасных керамических пьезоэлектрических материалов нового поколения, преобразующих механическую энергию в электрическую, и наоборот, способных заменить свинецсодержащую керамику на основе цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (ЦТС) в ее многочисленных применениях в сенсорах, актюаторах, детекторах и преобразователях для применений в авиа- и космической технике, в атомной, нефтедобывающей промышленности, автомобильной, аэрокосмической, информационной и медицинской индустрии, металлургии и других областях [1–8]. Несмотря на превосходные пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства применяемых в последние десятилетия пьезоэлектрических материалов на основе составов ЦТС, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ и $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$, актуальные проблемы экологии обуславливают необходимость создания и совершенствования экологически безопасных не содержащих свинец пьезоэлектриков с функциональными параметрами, сравнимыми с характеристиками применяемых свинецсодер-

жащих материалов. Такие пьезоэлектрики должны удовлетворять целому ряду требований: высокие значения температуры Кюри ($T_C > 650$ К), остаточной поляризации и пьезоэлектрических характеристик, высокая стабильность функциональных параметров.

Среди исследуемых в настоящее время бессвинцовых сегнетоэлектрических соединений с целью создания качественно новых эффективных пьезокерамик одними из наиболее перспективных экологически безопасных оксидных материалов представляются твердые растворы ниобата калия-натрия $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ [9–16]. К их неоспоримым преимуществам относятся достаточно высокие температуры Кюри $T_C \sim 700$ К, значительно превышающие область применения пьезокерамик, содержащих свинец (ниже ~ 450 К), и приемлемые пьезоэлектрические свойства. Из указанных твердых растворов состав $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) вызывает наибольший интерес, поскольку он принадлежит области морфотропной фазовой границы между двумя ромбическими фазами, существующими с каждой стороны – фаз крайних составов KNbO_3 и NaNbO_3 . Именно этот со-

став характеризуется наилучшими пьезоэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами. Установлено, что состав KNN характеризуется ромбической кристаллической структурой типа перовскита при комнатной температуре и претерпевает два фазовых перехода при высоких температурах: при температуре 473 К ромбическая фаза трансформируется в тетрагональную и при температуре 693 К тетрагональная фаза трансформируется в кубическую.

Однако существенным препятствием на пути практического применения керамики ниобата калия-натрия является трудность спекания и получения плотной керамики традиционным методом твердофазного синтеза. Сравнительно низкая относительная плотность керамики состава $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ приводит не только к низким значениям фактора электромеханической связи, но и способствует повышению электропроводимости, что затрудняет поляризацию керамики. Существующая проблема плохой спекаемости такой керамики в основном обусловлена высокой летучестью щелочных элементов при температурах синтеза, близких к 1373 К. Кроме того, установлено, что кубическая форма зерен керамики ниобата калия-натрия также не способствует достижению высоких значений относительной плотности, поскольку высокоплотную керамику трудно получить с такой формой зерен. Летучая природа щелочных элементов в составе $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ также приводит к фазовой нестабильности перовскитной фазы при высоких температурах, что, в свою очередь, ослабляет пьезоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики.

Таким образом, решение проблемы, связанной с трудностью спекания и получения плотной керамики традиционным низкобюджетным методом твердофазного синтеза, является первоочередной задачей на пути возможного практического применения керамики на основе ниобата калия-натрия. Поиск всевозможных аспектов решения данной сложной задачи инициировал работы по исследованию влияния различных добавок на процесс спекания и функциональные свойства керамик на основе ниобата калия-натрия [17–27]. Нами также изучено влияние легкоплавких отдельных и комплексных добавок на процесс спекания и диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики KNN и установлено, что введение сверхстехиометрических добавок с низкими температурами плавления обеспечивает интенсификацию процесса фазообразования, сохранение стехиометрии состава, формирование оптимальной микроструктуры и улучшение свойств керамики [28, 29]. Однако к настоящему моменту высокоплотная керамика KNN, отличающаяся высокими значениями пьезоэлектрических коэффициентов, получена исключительно методом горячего прессования.

зоэлектрических коэффициентов, получена исключительно методом горячего прессования.

В качестве нового подхода улучшения функциональных свойств бессвинцовой пьезоэлектрической керамики предложен вариант частичного комплексного замещения базового известного пьезоэлектрика на соединение со структурой перовскита. В частности, в работе [30] показано, что комплексные добавки со структурой перовскита составов $\text{A}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($\text{A} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) (в количестве до 4 мас. %) улучшают физические свойства пьезоэлектрика титаната бария BaTiO_3 и повышают его термическую стабильность. В этой связи нами ранее синтезированы и изучены керамические твердые растворы $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ ($x = 0-0.15$) [31], учитывая выявленное нами улучшение пьезоэлектрических характеристик KNN-керамик при частичном замещении катионами Ag^+ и Sb^{5+} [32], а также отмеченное в работе [33] улучшение электрокалорических характеристик при введении катионов La^{3+} . Помимо рассмотренных вариантов модифицирования соединений известным эффективным подходом к оптимизации функциональных свойств оксидных материалов является введение сверхстехиометрических добавок оксидов металлов [27, 34, 35].

В связи с вышеизложенным, логическим продолжением наших исследований и целью данной работы являлось получение методом твердофазного синтеза керамических образцов новых составов в системе $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ ($x = 0-0.15$), модифицированных добавками оксидов металлов ZnO , CuO и MnO_2 и изучение их кристаллической структуры, микроструктуры, диэлектрических и сегнетоэлектрических свойств. Целью введения добавки MnO_2 было изучение возможности улучшения свойств и микроструктуры керамики ниобата калия-натрия, учитывая результаты работы [27], в которой было установлено улучшение свойств и микроструктуры керамики ниобата калия-натрия при допировании MnO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы в системе $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ (KNN–LAS) ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15$), модифицированные добавками оксидов металлов ZnO , CuO , MnO_2 , получены методом твердофазного синтеза трехкратным отжигом. В качестве исходных реактивов использовали карбонаты калия K_2CO_3 (“х.ч.”) и натрия Na_2CO_3 (“ч.д.а.”), нитрат серебра AgNO_3 и оксиды ниобия Nb_2O_5 (“ос. ч.”), сурьмы Sb_2O_5 (“х.ч.”), лантана La_2O_3 (“х.ч.”). Гомогенизированные стехиометрические смеси

прессовали и отжигали в интервале температур 1073–1473 К с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Образцы базового состава $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{La}(\text{Ag}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3$ ($x = 0-0.15$) синтезировали при $T_1 = 1073$ К (6 ч). После первого отжига в шихту вводили сверхстехиометрические добавки оксидов металлов ZnO (“ос.ч.”), CuO (“ч.д.а.”), MnO_2 (“ос.ч.”) в количестве 1.5; 1 и 1 мас. % соответственно. Температура второго отжига составляла $T_1 = 1373$ К (2 ч). Температуру и длительность спекания варьировали в пределах $T_3 = 1423-1473$ К (2–4 ч) с целью определения оптимального режима получения однофазных высокоплотных образцов.

Фазовый состав и структуру керамик изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (ДРОН-3М, Россия, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, режимы съемки дифрактограмм: шаг 0.02–0.05 град, выдержка 1–10 с в интервале углов 5–80 град). Инструментальные поправки были сделаны с помощью корундового стандарта.

Для оценки величины спонтанной поляризации P_s образцов использовали метод генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения (Nd : YAG лазер, $\lambda = 1.064$ мкм), измеряемый сигнал которого $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ пропорционален величине спонтанной поляризации P_s : $q \sim P_s^2$.

Диэлектрические свойства керамик изучали методом диэлектрической спектроскопии (мост переменного тока LCR-meter Agilent 4284 A (Япония), 1 В) в атмосфере воздуха в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц. Электроды на образцы керамик толщиной 1–1.4 мм и диаметром 8–9 мм наносили вжиганием пасты, содержащей серебро, Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH).

Микроструктуру контролировали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения с использованием микрорентгеноспектрального анализатора (JEOL JSM-7401F, Analysis Station JED-2300, Япония).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным рентгенофазового анализа, в изученных образцах при отжиге при температурах $T_1 = 1073$ К (6 ч) и $T_2 = 1373$ К (2 ч) наблюдается формирование основной фазы со структурой перовскита. Помимо основной фазы на этапе синтеза регистрировалось небольшое количество фазы K_3NbO_8 . Содержание примесной фазы K_3NbO_8 составляло менее 1–3%. Процентное содержание примесной фазы оценивали по соотношению интенсивностей 100% пиков основной и примесной фаз соответственно. В результате спекания образцов, модифицированных добавками оксидов металлов ZnO, CuO, MnO_2 при темпера-

турах $T_3 = 1473$ К (3 ч), 1423 К (3 ч) и 1398 К (3 ч) соответственно, получены однофазные образцы, характеризующиеся ромбической кристаллической структурой типа перовскита. На рис. 1а представлены дифрактограммы образцов KNN-LAS, модифицированных добавкой ZnO. Наблюдаемое усиление дифракционного пика с hkl 100, в интервале углов $2\theta \sim 22-23^\circ$ свидетельствует о формировании текстуры, ослабляющейся по мере повышения концентрации LAS. Образцы KNN-LAS, модифицированные добавками CuO и MnO_2 , характеризуются дифрактограммами, подобными представленным на рис. 1а. На рис. 1б представлены фрагменты дифрактограмм образцов керамики, модифицированной CuO, демонстрирующие последовательное смещение дифракционных пиков с hkl 200 и 020, в область больших углов, что свидетельствует об уменьшении объема ромбической элементарной ячейки перовскита в результате частичного замещения катионов базового состава на катионы комплексной перовскитной добавки, характеризующиеся меньшим ионным радиусом в сравнении с катионами исходного состава.

При увеличении значения x от 0 до 0.15 рассчитанные значения параметров a , b , c и объема элементарной ячейки V образцов уменьшаются от значений $a = 3.929(1)$ Å, $b = 5.611(1)$ Å, $c = 5.645(1)$ Å, $V = 124.44(3)$ Å³, характерных для керамики KNN-LAS, модифицированной CuO, с $x = 0$ до значений $a = 3.860(1)$ Å, $b = 5.529(1)$ Å, $c = 5.575(1)$ Å, $V = 118.97(3)$ Å³, характерных для керамики с $x = 0.15$.

В результате изучения микроструктуры образцов методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения выявлено, что образцы керамик состоят преимущественно из зерен кубической формы (рис. 2). Изученные образцы характеризуются плотной упаковкой зерен, что подтверждается высокими значениями плотности (~95%). Кроме того, на микрофотографиях керамических образцов прослеживается эффект уменьшения размеров зерен по мере увеличения содержания LAS в образцах от значений ~1–5 мкм, свойственных керамике базового состава ниобата калия-натрия, до значений ~0.2–2 мкм в образцах, содержащих LAS (рис. 2).

С целью подтверждения сегнетоэлектрических свойств образцы были измерены методом генерации второй гармоники лазерного излучения. Как и предполагалось, установлено, что все синтезированные образцы принадлежат к полярному классу веществ. Изученные образцы характеризуются наличием сигнала генерации второй гармоники лазерного излучения, пропорционального величине спонтанной поляризации, в широком температурном интервале, при этом интенсивность сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ об-

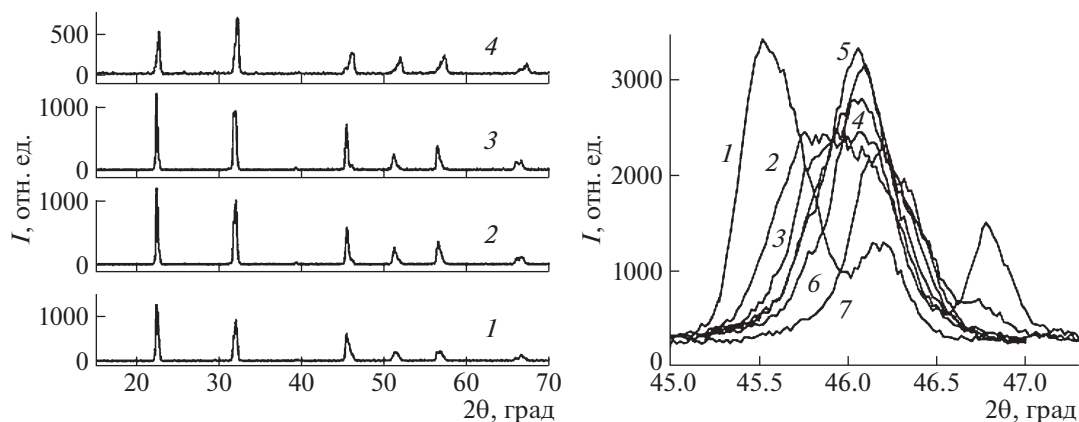


Рис. 1. Дифрактограммы образцов KNN-LAS, модифицированных ZnO, с $x = 0.0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), (а); участки дифрактограмм образцов KNN-LAS, модифицированных ZnO, с $x = 0.0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), 0.06 (4), 0.08 (5), 0.10 (6), 0.15 (7) (б).

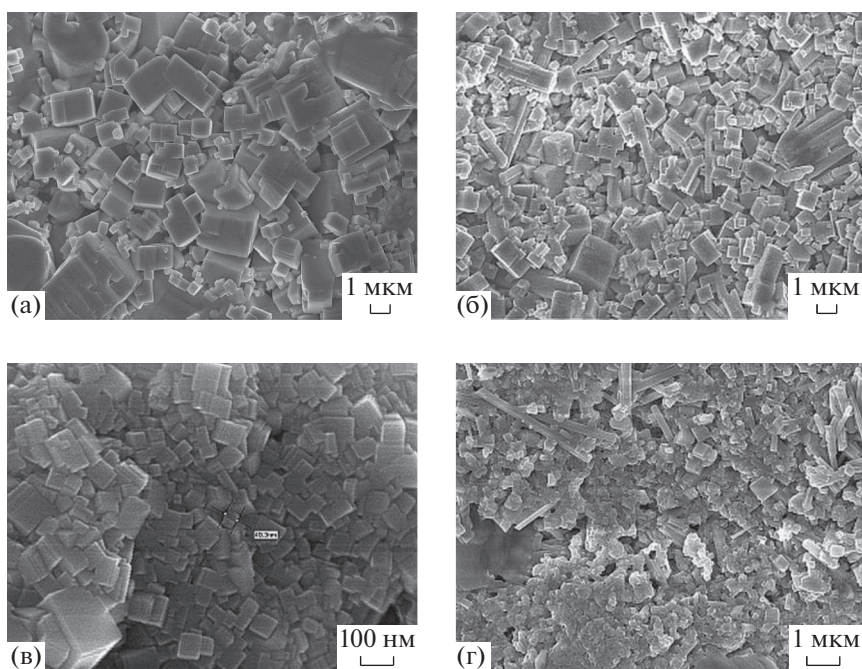


Рис. 2. Микроструктура образцов KNN-LAS, модифицированных ZnO, с $x = 0.04$ (а), 0.10 (б); модифицированных CuO, с $x = 0.06$ (в) и модифицированных MnO₂, с $x = 0.08$ (г). Масштабные полосы – 1 мкм.

разцов базового состава $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ при комнатной температуре варьируется в пределах 2100–3800 в зависимости от условий получения, а, следовательно, плотности и микроструктуры керамики. В образцах KNN-LAS, модифицированных ZnO, по мере повышения содержания LAS в керамике интенсивность сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$ монотонно снижается от значения 1300 ($x = 0$) до 1 ($x = 0.06$), для промежуточных составов с $x = 0.02$ и 0.04 значение q составляет 700 и 250 соответственно. В образцах KNN-LAS, модифицированных MnO₂, интенсивность сигнала

ГВГ понижена и составляет $q = 11–14$, ввиду усиления поглощения сигнала ГВГ катионами марганца. Температурные зависимости сигнала ГВГ в широком интервале температур от 300 до 700 К, измеренные как в режиме нагрева, так и в режиме охлаждения, подтверждают факт существования двух фазовых переходов. В образце исходного состава при температуре ~450 К ромбическая фаза трансформируется в тетрагональную и при температуре ~650 К тетрагональная фаза трансформируется в кубическую, что соответствует занулению сигнала ГВГ.

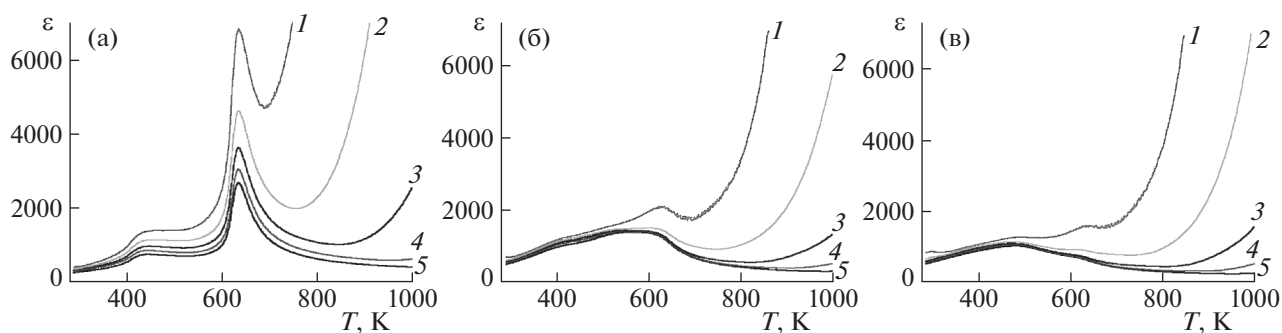


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ образцов KNN-LAS, модифицированных ZnO, с $x = 0.0$ (а), 0.02 (б), 0.04 (в), измеренные на частотах $f = 1$ (1), 10 (2), 100 (3), 300 кГц (4), 1 МГц (5).

В результате диэлектрических измерений выявлены характерные для систем на основе ниобата калия-натрия фазовые сегнетоэлектрические переходы, проявляющиеся как ступеньки диэлектрической проницаемости вблизи ~ 450 К, и пики при $T_C \sim 650$ К (температура Кюри T_C) (рис. 3). В изученных системах установлено небольшое понижение температуры фазового перехода из сегнетоэлектрической ромбической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную и температуры фазового перехода из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую параэлектрическую фазу (температуры Кюри T_C) при повышении концентрации второго компонента LAS. В модифицированных образцах установлено повышение значений диэлектрической проницаемости ε при комнатной температуре.

Следует отметить, что повышение значений диэлектрической проницаемости при комнатной температуре может свидетельствовать о положительном эффекте осуществленного в данной работе модифицирования состава на пьезоэлектрические свойства керамики ниобата калия-натрия, принимая во внимание существующую известную корреляцию величин диэлектрической проницаемости при комнатной температуре ε_{rt} и пьезоэлектрического коэффициента d_{33} [36].

Таким образом, синтезированы однофазные керамические образцы новых составов KNN-LAS, модифицированные добавками оксидов металлов ZnO, CuO, MnO₂ и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Установлено уменьшение объема ромбической элементарной ячейки перовскита в результате частичного замещения катионов базового состава на катионы комплексной перовскитной добавки. Сегнетоэлектрические фазовые переходы подтверждены методами диэлектрической спектроскопии и генерации второй гармоники лазерного излучения. Установлено понижение температуры фазовых переходов из сегнетоэлектрической ромбиче-

ской фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную, затем — в кубическую параэлектрическую фазу. Полученные результаты свидетельствуют о перспективах улучшения пьезоэлектрических свойств модифицированных керамик на основе ниобата калия-натрия.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 21-53-12005), за счет субсидии Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами” (регистрационный номер № 122040500071-0) и госзадания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta V., Sharma M., and Thakur N. // J. Intel. Mat. Sys. Str. 2010. V. 21. P. 1227.
2. Sodano H.A., Henry A., Inman D.J., and Park G. // Ibid. 2005. V. 16. P. 799.
3. Sodano H.A., Park G., and Inman D.J. Estimation of electric charge output for piezoelectric energy harvesting // Strain. 2004. V. 40. P. 49.
4. Вевцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. Москва: Химия, 1985, 256 с.
5. Eitel R.E., Randall C.A., Shrout T.R., and Park S.-E. // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. V. 41. Part 1. P. 2099.
6. Eitel R.E., Zhang S.J., Shrout T.R. et al. // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. P. 2828.
7. Zhang Sh.J., Eitel R.E., Randall C.A. et al. // Appl. Phys. Letters. 2005. V. 86. P. 262904.
8. Iniguez J., Vandebilt D., and Bellaiche L. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 224107–1.
9. Maeder M.D., Damjanovic D., and Setter N. // J. Electroceram. 2004. V. 13. P. 385.
10. Saito Y., Takao H., Tani I. et al. // Nature. 2004. V. 432. P. 84.
11. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. et al. // J. Electroceram. 2007. V. 19. P. 259.

12. *Takenaka T., Nagata H., and Hiruma Y.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008. V. 47. P. 3787.
13. *Rödel J., Jo W., Seifert T.P., Anton E.-M. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. P. 1153.
14. *Panda P.K.* // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 5049.
15. *Zhen Y.H. and Li J.F.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. P. 3669.
16. *Bernard J., Bencan A., Rojac T. et al.* // *Ibid.* 2008. V. 91. P. 2409.
17. *Guo Y., Kakimoto K.-I., and Ohsato H.* // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 4121.
18. *Ming B.Q., Wang J.F., Qi P., and Zang G.Z.* // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 054103.
19. *Wang K. and Li J.F.* // *Adv. Funct. Mater.* 2010. V. 20. P. 1924.
20. *Singh K.C., Jiten C., Laishram R. et al.* // *J. Alloy. Compd.* 2010. V. 496. P. 717.
21. *Zhao P., Zhang B. P., and Li J.F.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. P. 1690.
22. *Jiang X.P., Yang Q., Yu Z.D. et al.* // *J. Alloy Compd.* 2010 V. 493. P. 276.
23. *Lin D., Kwok K.W., and Chan H.L.W.* // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. P. 034102.
24. *Yoon M.S., Khansur N.H., Lee W.J. et al.* // *J. Advanced Materials Research.* 2011. V. 287–290. P. 801.
25. *Sun X., Chen J., Yu R. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. P. 130.
26. *Sun X., Deng J., Sun C. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 8. P. 1853.
27. *Hao J., Xu Z., Chua R. et al.* // *Materials Chemistry and Physics.* 2009. V. 118. Issue 1. P. 229.
28. *Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al.* // *J. of Advanced Dielectrics.* 2018. V. 8. № 1. P. 1850004.
29. *Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al.* // *Ferroelectrics.* 2019. V. 538. P. 45.
30. *Kim J.-W., Ryu J., Hahn B.-D. et al.* // *J. of the Korean Physical Society.* 2013. V. 63. № 12. P. 2296.
31. *Политова Е.Д., Калева Г.М., Мосунов А.В. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 8. С. 1156.
32. *Politova E.D., Kaleva G.M., Mosunov A.V. et al.* // *Diffusion Foundations.* 2020. V. 27. P. 90.
33. *Kumar R., Kumar A., Singh S.* // *Sustainable Energy Fuels.* 2018. V. 2. P. 2698.
34. *Бельшиева Т.В., Гатин А.К., Гришин М.В. и др.* // *Хим. физика.* 2015. Т. 34. № 9. С. 56.
35. *Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшиева Т.В. и др.* // *Там же.* 2018. Т. 37. № 1. С. 76.
36. *Lee H.J., Zhang S.H.* *Lead-Free Piezoelectrics.* N.Y.: Springer, 2012. 291 p.