

УДК 54.165539.24

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ НИОБАТА КАЛИЯ-НАТРИЯ

© 2020 г. Г. М. Калева^{1, *}, Е. Д. Политова¹, А. В. Мосунов², С. Ю. Стефанович²¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: kaleva@nifhi.ru

Поступила в редакцию 12.03.2020 г.

После доработки 21.04.2020 г.

Принята к публикации 14.05.2020 г.

Методом твердофазного синтеза получены керамические образцы в системе $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Ca}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($x = 0-0.1$, $\Delta x = 0.02$) и изучены их фазообразование, структура, 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, а затем в кубическую параэлектрическую фазу. Прослежены концентрационные изменения диэлектрических параметров в изученной системе.

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

DOI: 10.31857/S0002337X20100073

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач современного материаловедения в век высоких технологий является создание и совершенствование высокоэффективных пьезоэлектрических материалов нового поколения, преобразующих механическую энергию в электрическую и наоборот, для применений в авиа- и космической технике, в атомной, нефтедобывающей промышленности, автомобильной, аэрокосмической, информационной и медицинской индустрии, металлургии и других областях [1–4]. Основную часть наиболее широко используемых керамических пьезоэлектриков во многих отраслях с середины XX века и по настоящее время составляют оксидные материалы на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) [5–8]. Несмотря на то что в керамиках ЦТС достигнуты наиболее высокие значения пьезоэлектрических коэффициентов d_{33} и d_{31} (~370 пКл/Н) и коэффициентов электромеханической связи k_t и k_p (>60%), важнейшие экологические проблемы инициировали поиск новых бессвинцовых керамических материалов, способных заменить ЦТС.

Конкурентоспособные материалы должны удовлетворять целому ряду требований: высокие значения температуры Кюри ($T_C > 650$ К), остаточной поляризации и пьезоэлектрических характеристик, высокая стабильность функциональных параметров. В этой связи одними из наиболее перспектив-

ных экологически безопасных оксидных материалов представляются твердые растворы ниобата калия-натрия $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ [9–16]. К их важнейшим преимуществам относятся достаточно высокие температуры Кюри $T_C \sim 700$ К, значительно превышающие область применения пьезокерамик, содержащих свинец (ниже ~450 К), и удовлетворяющие необходимым требованиям пьезоэлектрические свойства. Из твердых растворов $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ 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 – KNbO_3 и NaNbO_3 . Именно этот состав 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 практическое применение керамики ниобата калия-натрия невозможно без устранения ее существенного недостатка – трудности спекания и получения высокоплотной керамики традиционным методом твердофазного синтеза ввиду того, что невысокая плотность керамики состава $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ не только обуславливает низкие

значения фактора электромеханической связи, но и способствует повышению электропроводимости, что затрудняет ее поляризацию. Проблема спекаемости керамики состава KNN и получения однофазных керамических материалов в значительной мере обусловлена высокой летучестью щелочных элементов при температурах синтеза, близких к 1373 К. Именно летучая природа щелочных элементов в составе $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ приводит к нестабильности фазы со структурой перовскита при высоких температурах, что способствует ослаблению функциональных пьезоэлектрических и сегнетоэлектрических свойств керамики.

Таким образом, первостепенной задачей на пути возможного практического применения керамики на основе ниобата калия-натрия остается решение проблемы плохой спекаемости и получение высокоплотной керамики. Как известно, одним из наиболее эффективных решений данной проблемы представляется использование небольших количеств добавок с низкими температурами плавления, интенсифицирующих процесс спекания и способствующих формированию оптимальной микроструктуры. Исследованиями в данной области посвящено значительное количество работ [17–27]. Нами также изучено влияние легкоплавких отдельных и комплексных добавок на процесс спекания и диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики KNN [28, 29]. Однако в настоящее время высокоплотная керамика KNN, отличающаяся высокими значениями пьезоэлектрических коэффициентов, получена исключительно методом горячего прессования. В связи с вышеизложенным представляется целесообразным дальнейший поиск новых твердых растворов на основе состава $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$, полученных традиционным низкобюджетным методом твердофазного синтеза, что составляет цель данной работы.

В качестве нового эффективного подхода для улучшения функциональных свойств бесвинцовой пьезоэлектрической керамики предложен вариант частичного комплексного замещения базового известного пьезоэлектрика на соединение со структурой перовскита. В частности, в работе [30] показано, что комплексные перовскитные добавки составов $A(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ($A = Ba, Sr, Ca$) (в количестве до 4 мас. %) улучшают физические свойства пьезоэлектрика титаната бария $BaTiO_3$ и повышают его термическую стабильность. Указанные добавки характеризуются тетрагональной кристаллической структурой типа перовскита при комнатной температуре, трансформирующейся в кубическую при температуре 873 К. Кроме того, положительное влияние добавки $Ba(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ на плотность и диэлектрические свойства керамики титаната натрия-висмута $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ отмечено и в работе [31]. Учитывая приведенные данные, в настоящей работе изучена возможность улучшения функциональных свойств керамики ниобата калия-натрия путем его частичного замещения на добавку со структурой перовскита $Ca(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$. Ввиду

того, что предложенный вариант замещения ранее не исследован, предстояло отработать методику синтеза, в том числе с использованием сверхстехиометрической добавки с низкой температурой плавления, изучить процесс фазообразования из набора прекурсоров, включающего гидроксиды калия и натрия, а не традиционно повсеместно используемые карбонаты калия и натрия, исследовать диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства керамики новых составов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы в системе $(1 - x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3 - xCa(Cu_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ (KNN–CCN) ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) получены методом твердофазного синтеза трехкратным отжигом. В качестве исходных реактивов использовали гидроксиды калия KOH (“х. ч.”) и натрия NaOH (“ч. д. а.”), карбонат стронция $CaCO_3$ (“ч.”) и оксиды ниобия Nb_2O_5 (“ос. ч.”) и меди CuO (“ч. д. а.”). Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур 673–1423 К с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Режимы первых двух отжигов образцов составляли: $T_1 = 673$ К (4 ч) и $T_2 = 1073$ К (6 ч), учитывая особенности фазообразования при синтезе из гидроксидов. Температуру и длительность спекания варьировали в пределах $T_3 = 1323$ –1423 К (2–4 ч) с целью определения оптимального режима получения однофазных высокоплотных образцов.

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3М, CuK_{α} -излучение).

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 $q = I_{2\omega}/I_{\omega}(SiO_2)$ пропорционален величине спонтанной поляризации: $q \sim P_s^2$.

Диэлектрические свойства керамик изучали методом диэлектрической спектроскопии (измеритель Agilent 4284 А, 1 В) на воздухе в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц. Электроды на образцы керамик толщиной 1–1.4 и диаметром 8–9 мм наносили вжиганием пасты, содержащей серебро, Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, в образцах состава KNN–CCN в процессе отжига при $T_1 = 673$ К (4 ч) и $T_2 = 1073$ К (6 ч) происходит формирование основной фазы со структурой перовскита. Помимо основной фазы, на этапе синтеза регистрировалось небольшое количество K_3NbO_8 . В результате спекания при температуре $T_3 = 1423$ К (2 ч) полу-

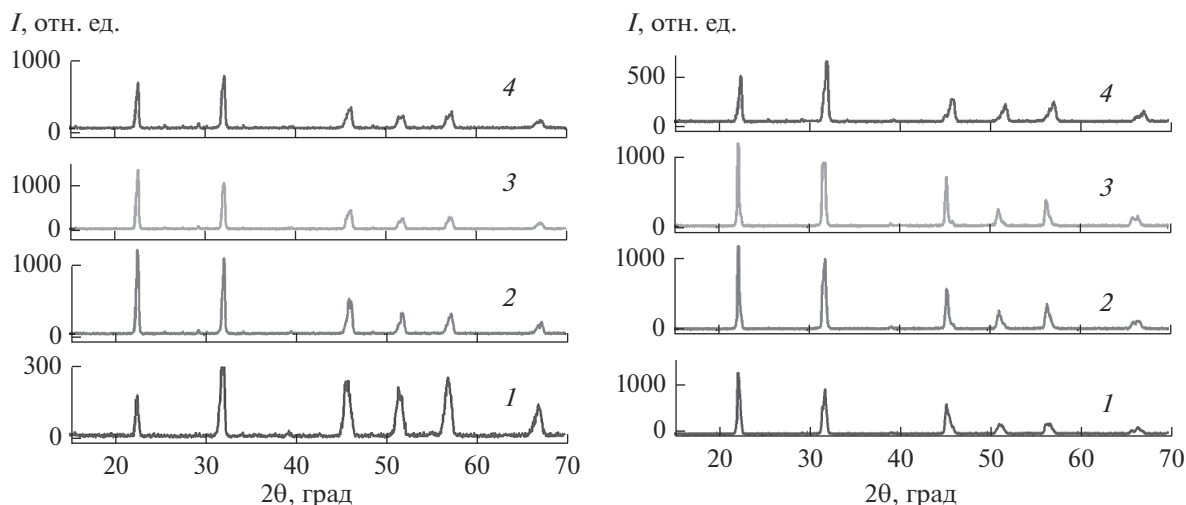


Рис. 1. Дифрактограммы поверхности образцов керамик $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Ca}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ с $x = 0.02$ (1), 0.04 (2), 0.06 (3), 0.10 (4), полученных при $T_1 = 673$ К (4 ч), $T_2 = 1073$ К (6 ч), $T_3 = 1423$ К (2 ч) (а), и этих же образцов, модифицированных KCl, спеченных при $T_3 = 1423$ К (10 мин), $T_4 = 1173$ К (4 ч) (б).

чены практически однофазные образцы (рис. 1а). Содержание примесной фазы K_3NbO_8 составляло менее 1–3%. Процентное содержание примесной фазы оценивали по соотношению интенсивностей 100%-ных пиков основной и примесной фаз.

Ввиду того, что качество керамики и ее плотность оставляли желать лучшего, а также с целью получения однофазных образцов, в шихту после второго отжига добавляли в качестве легкоплавкой сверхстехиометрической добавки 10 мас. % хлорида калия, температура плавления которого составляет 1049 К. Как известно [32–34], введение сверхстехиометрических добавок с относительно низкими температурами плавления, как правило, препятствует образованию примесных фаз в процессе высокотемпературного спекания, обеспечивает интенсификацию процесса фазообразования, сохранение стехиометрии состава, формирование оптимальной микроструктуры и улучшение функциональных свойств керамики.

Спекание образцов, модифицированных хлоридом калия, осуществляли двухступенчатым способом: кратковременная выдержка при температуре $T_3 = 1423$ К (10 мин) сменялась длительным отжигом при температуре $T_4 = 1173$ К (4 ч). В результате такого спекания получены однофазные образцы, характеризующиеся ромбической кристаллической структурой типа перовскита (рис. 1б).

На рис. 2а представлены фрагменты дифрактограмм образцов базового состава и образцов модифицированной керамики с $x = 0.02$ и 0.04, демонстрирующие последовательное смещение дифракционных пиков 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 комплекс-

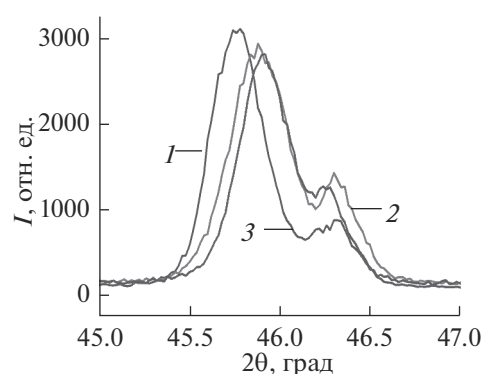


Рис. 2. Участки дифрактограмм поверхности образцов керамик $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Ca}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ с $x = 0$ (1), 0.02 (2), 0.04 (3), полученных при $T_1 = 673$ К (4 ч), $T_2 = 1073$ К (6 ч), $T_3 = 1423$ К (2 ч).

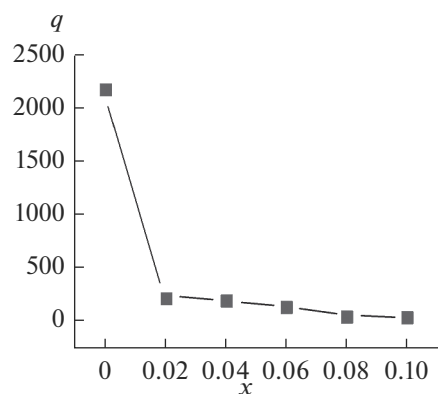


Рис. 3. Концентрационная зависимость интенсивности сигнала ГВГ $q = I_{200}/I_{200}(\text{SiO}_2)$ образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{Ca}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, полученных при $T_1 = 673$ К (4 ч), $T_2 = 1073$ К (6 ч), $T_3 = 1423$ К (2 ч).

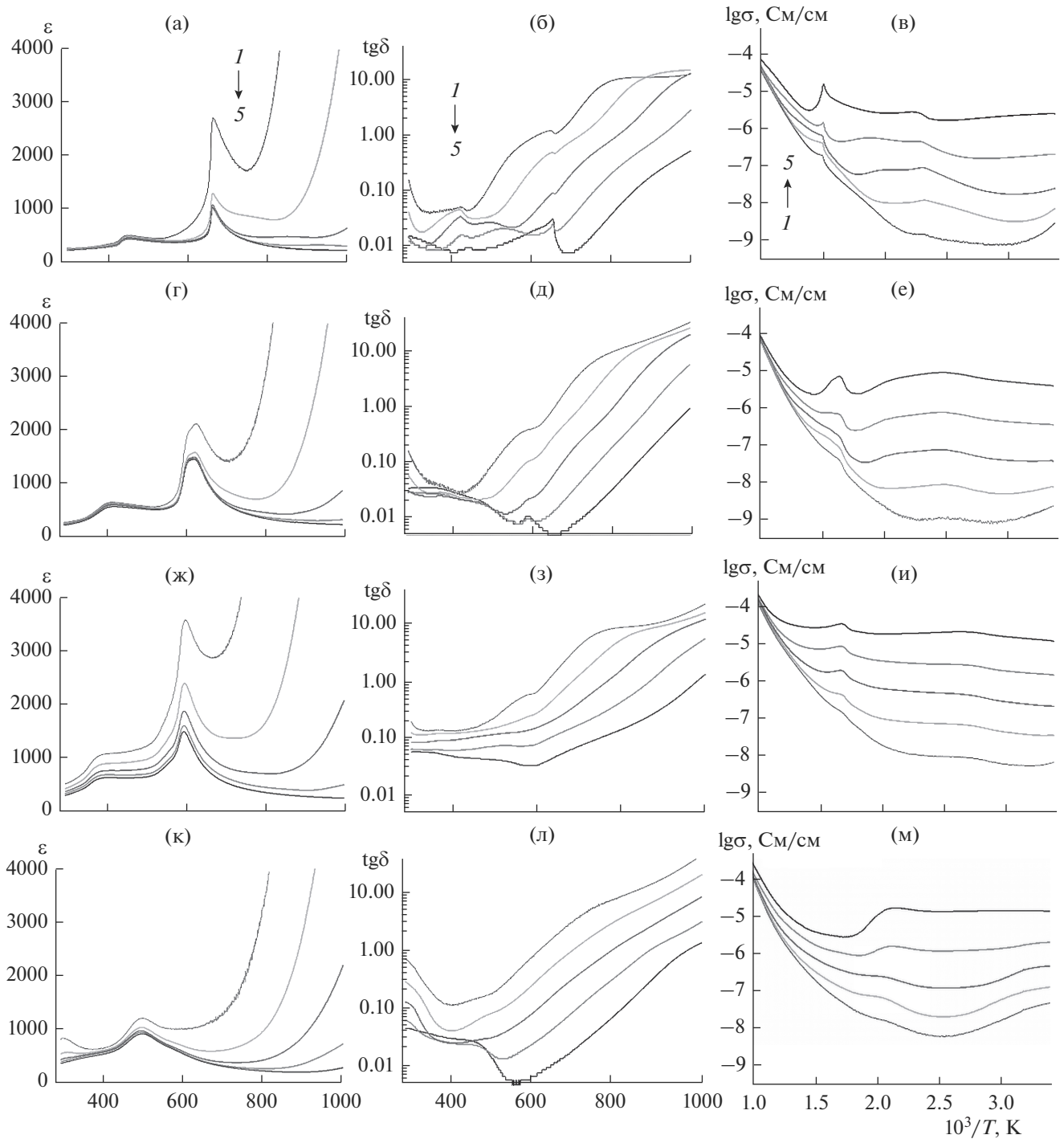


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ (а, г, ж, к), диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ (б, д, з, л) и электропроводности $\lg\sigma(1/T)$ (в, е, и, м) образцов KNN–CCN, модифицированных KCl, спеченных при $T_3 = 1423$ К (10 мин), $T_4 = 1173$ К (4 ч) с $x = 0$ (а–в), 0.02 (г–е), 0.04 (ж–и) и 0.08 (к–м), измеренных на частотах $f = 1$ (1), 10 (2), 100 (3), 300 кГц (4), 1 МГц (5).

ной перовскитной добавки, характеризующиеся меньшим ионным радиусом.

Изученные образцы характеризуются наличием сигнала ГВГ лазерного излучения, пропорционального величине спонтанной поляризации, в

широком температурном интервале, при этом интенсивность сигнала ГВГ образцов базового состава $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ при комнатной температуре многократно превышает указанное значение для образцов, модифицированных $\text{Ca}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$,

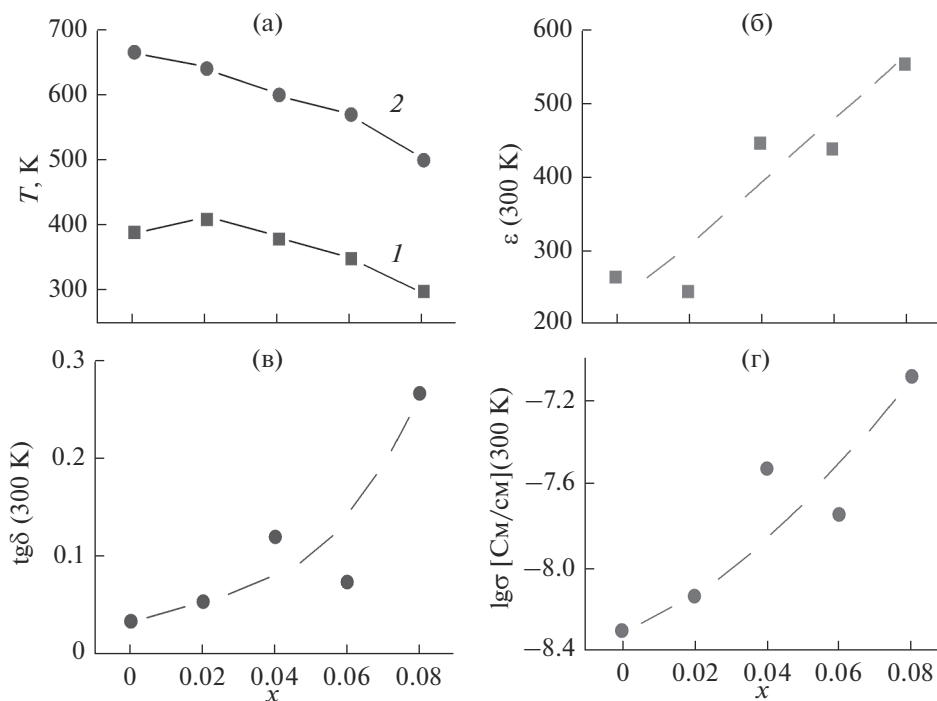


Рис. 5. Концентрационные зависимости температуры фазовых переходов T (а), диэлектрической проницаемости ϵ (б), диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (в) и электропроводности $\lg\sigma$ (г) образцов KNN-CCN, измеренные при комнатной температуре (300 K): 1, 2 – см. текст.

ввиду усиления поглощения сигнала ГВГ катионами меди. По мере повышения содержания меди в керамике интенсивность сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{\omega}(\text{SiO}_2)$ монотонно снижается (рис. 3б). Следует отметить, что интенсивность сигнала ГВГ образцов базового состава варьируется в пределах 2150–3800 в зависимости от условий получения, а следовательно, плотности и микроструктуры керамики. Максимальное значение интенсивности сигнала ГВГ присуще образцам, полученным при максимальной температуре спекания $T_3 = 1423$ K. Результаты проведенных измерений подтверждают принадлежность всех изученных составов к полярному классу веществ.

В результате диэлектрических измерений выявлены сегнетоэлектрические фазовые переходы первого рода: наблюдаются выраженные максимумы на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ в интервале температур 500–670 K и соответствующие минимумы на температурных зависимостях диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ (рис. 4).

В изученной системе KNN-CCN установлено понижение температуры фазовых переходов из сегнетоэлектрической ромбической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную (рис. 5а, кривая 1), затем – в кубическую параэлектрическую фазу (рис. 5а, кривая 2) с увеличением x . Концентрационные зависимости диэлектрических параметров при комнатной температуре демонстрируют повышение значений диэлектри-

ческой проницаемости ϵ (рис. 5б), диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (рис. 5в) и электропроводности (рис. 5г). Следует отметить, что повышение значений диэлектрической проницаемости при комнатной температуре может свидетельствовать о положительном эффекте осуществления в данной работе модифицирования состава на пьезоэлектрические свойства керамики ниобата калия-натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы однофазные керамические образцы новых составов на основе ниобата калия-натрия $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, модифицированные комплексной добавкой $\text{Ca}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ со структурой перовскита и сверхстехиометрической легкоплавкой добавкой хлорида калия, и изучены их фазообразование, структура, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства.

Сегнетоэлектрические фазовые переходы первого рода в интервале температур 500–670 K подтверждены методами диэлектрической спектроскопии и ГВГ лазерного излучения. Установлено понижение температуры фазовых переходов из сегнетоэлектрической ромбической фазы в сегнетоэлектрическую тетрагональную, затем – в кубическую параэлектрическую фазу с увеличением кальция. Повышение значений диэлектрической проницаемости при комнатной температуре по мере увеличения содержания добавки

$\text{Ca}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ в образцах с $x = 0.02-0.08$ свидетельствует о перспективах улучшения пьезоэлектрических свойств в изученной системе.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект 18-03-00372) и за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме № 45.22 “Фундаментальные основы создания наноструктурированных систем нового поколения с уникальными эксплуатационными электрическими и магнитными свойствами” (АААА-А18-118012390045-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gupta V., Sharma M., Thakur N.* Optimization Criteria for Optimal Placement of Piezoelectric Sensors and Actuators on a Smart Structure: A Technical Review // *J. Intel. Mater. Syst. Struct.* 2010. V. 21. P. 1227–1243.
2. *Sodano H.A., Henry A., Inman D.J., Park G.* Comparison of piezoelectric energy harvesting devices for recharging batteries // *J. Intel. Mater. Syst. Struct.* 2005. V. 16. P. 799–807.
3. *Sodano H.A., Park G., Inman D.J.* Estimation of Electric Charge Output for Piezoelectric Energy Harvesting // *Strain.* 2004. V. 40. P. 49–58.
4. *Венецев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А.* Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
5. *Eitel R.E., Randall C.A., Shrout T.R., Park S.-E.* Preparation and Characterization of High Temperature Perovskite Ferroelectrics in the Solid-Solution $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2002. V. 41. Part 1. P. 2099–2104.
6. *Eitel R.E., Zhang S.J., Shrout T.R., Randall C.A., Levin I.* Phase Diagram of the Perovskite System of $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ // *J. Appl. Phys.* 2004. V. 96. P. 2828–2831.
7. *Zhang Sh.J., Eitel R.E., Randall C.A., Shrout T.R., Alberta E.F.* Manganese-Modified $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ Piezoelectric Ceramic for High-Temperature Shear Mode Sensor // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 262904.
8. *Iniguez J., Vandebilt D., Bellaiche L.* First-Principles Study of $(1-x)\text{BiScO}_3-x\text{PbTiO}_3$ Piezoelectric Alloys // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. P. 224107–1–6.
9. *Maeder M.D., Damjanovic D., Setter N.* Lead Free Piezoelectric Materials // *J. Electroceram.* 2004. V. 13. P. 385–392.
10. *Saito Y., Takao H., Tani I., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M.* Lead-Free Piezoceramics // *Nature.* 2004. V. 432. P. 84–87.
11. *Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y., Yoshii Y., Matumoto K.* Lead-Free Piezoelectric Ceramics Based on Perovskite Structures // *J. Electroceram.* 2007. V. 19. P. 259–265.
12. *Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y.* Current Developments and Prospective of Lead-Free Piezoelectric Ceramics // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2008. V. 47. P. 3787–3801.
13. *Rödel J., Jo W., Seifert T.P., Anton E.-M., Granzow T., Damjanovic D.* Perspective of the Development of

- Lead-Free Piezoceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. P. 1153–1177.
14. *Panda P.K.* Review: Environmental Friendly Lead-Free Piezoelectric Materials // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 5049–5062.
15. *Zhen Y.H., Li J.F.* Normal Sintering of $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ -Based Ceramics: Influence of Sintering Temperature on Densification, Microstructure, and Electrical Properties // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. V. 89. P. 3669–3675.
16. *Bernard J., Bencan A., Rojac T., Holc J., Malic B., Kosec M.* Low Temperature Sintering of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. P. 2409–2411.
17. *Guo Y., Kakimoto K.-I., Ohsato H.* Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ Ceramics // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. P. 4121–4123.
18. *Ming B.Q., Wang J.F., Qi P., Zang G.Z.* Piezoelectric Properties of $(\text{Li}, \text{Sb}, \text{Ta})$ Modified $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ Lead-Free Ceramics // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 054103.
19. *Wang K., Li J.F.* Domain Engineering of Lead-Free Li-Modified $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ Polycrystals with Highly Enhanced Piezoelectricity // *Adv. Funct. Mater.* 2010. V. 20. P. 1924–1929.
20. *Singh K.C., Jiten C., Laishram R., Thakur O.P., Bhattachary D.K.* Structure and Electrical Properties of Li and Ta-Substituted $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared from Nanopowders // *J. Alloys. Compd.* 2010. V. 496. P. 717–722.
21. *Zhao P., Zhang B.P., Li J.F.* Influences of Sintering Temperature on Piezoelectric, Dielectric and Ferroelectric Properties of Li/Ta-Codoped Lead-Free $(\text{Na},\text{K})\text{NbO}_3$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. P. 1690–1692.
22. *Jiang X.P., Yang Q., Yu Z.D., Hu F., Chen C., Tu N., Li Y.M.* Microstructure and Electrical Properties of $\text{Li}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Modified $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 493. P. 276–280.
23. *Lin D., Kwok K.W., Chan H.L.W.* Dielectric and Piezoelectric Properties of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3\text{-AgSbO}_3$ Lead-Free Ceramics // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. P. 034102.
24. *Yoon M.S., Khansur N.H., Lee W.J., Geun L.Y., Ur S.C.* Effects of AgSbO_3 on the Piezoelectric/Dielectric Properties and Phase Transition of Li_2O Doped NKN Lead-Free Piezoelectric Ceramics // *Adv. Mater. Res.* 2011. V. 287–290. P. 801–804.
25. *Sun X., Chen J., Yu R., Sun C., Liu G., Xing X., Qiao L.* BiScO_3 Doped $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. P. 130–132.
26. *Sun X., Deng J., Sun C., Li J., Chen J., Yu R., Liu G., Xing X., Qiao L.* Effect of BiScO_3 and LiNbO_3 on the Piezoelectric Properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 8. P. 1853–1855.
27. *Hao J., Xu Z., Chua R., Zhanga Y., Li G., Yin Q.* Effects of MnO_2 on Phase Structure, Microstructure and Electrical Properties of $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Li}_{0.06}\text{NbO}_3$ Lead-Free Ceramics // *Mater. Chem. Phys.* 2009. V. 118. № 1. P. 229–233.

28. *Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Stefanovich S.Yu., Kiselev D.A., Kislyuk A.M., Panda P.K.* Processing and characterization of lead-free ceramics on the base of sodium–potassium niobate // *J. Adv. Dielectrics*. 2018. V. 8. № 1. 1850004 (8 pages).
29. *Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Stefanovich S.Yu., Kiselev D.A., Kislyuk A.M., Chichkov M.V., Panda P.K.* Structure, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of KNN-Based Perovskite Ceramics // *Ferroelectrics*. 2019. V. 538. P. 45–51.
30. *Kim J.-W., Ryu J., Hahn B.-D., Choi J.-J., Yoon W.-H., Ahn C.-W., Choi J.-H., Park D.-S.* Physical Properties of $A(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)-substituted BaTiO_3 System Grown by Using Aerosol Deposition // *J. Kor. Phys. Soc.* 2013. V. 63. № 12. P. 2296–2300.
31. *Ryu J., Jeong D.-Y.* Piezoelectric and Strain Properties of Lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--Ba}(\text{Cu}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics // *Kor. J. Mater. Res.* 2011. V. 21. № 11. P. 628–633.
32. *Kaleva G.M., Politova E.D., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Segalla A.H., Zeng J.* Влияние легкоплавких добавок на структуру, фазовые переходы и диэлектрические свойства керамических твердых растворов $0.36\text{BiScO}_3\text{--}0.64\text{PbTiO}_3$ // *Неорган. материалы*. 2012. Т. 48. № 9. С. 1076–1083.
33. *Politova E.D., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Segalla A. H.* Influence of Complex Additives on Structure, Microstructure, Phase Transitions and Dielectric Properties of $\text{BiScO}_3\text{--PbTiO}_3$ Ceramics // *Ferroelectrics*. 2013. V. 449. P. 415–418.
34. *Kaleva G.M., Mosunov A.V., Politova E.D.* Фазообразование и диэлектрические свойства керамики $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--BiFeO}_3$, допированной фторидом лития // *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. № 8. С. 899–904.