НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 9, с. 991–998

УДК 544.2254-165

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ КЕРАМИК $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ (x = 0–0.1)

© 2021 г. Е. Д. Политова[1, *], Г. М. Калева[1], Д. А. Белькова[2], А. В. Мосунов[2], Н. В. Садовская[3], Д. А. Киселев[4], Т. С. Ильина[4], В. В. Шварцман[5]

[1]ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

[3]Институт кристаллографии, ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" Российской академии наук, Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

[4]Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

[5]Институт материаловедения, Университет Дуйсбурга-Эссена, Университетская ул., 15, Эссен, 45141 Германия

*e-mail: politova@nifhi.ru

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.
После доработки 12.04.2021 г.
Принята к публикации 29.04.2021 г.

Изучены кристаллическая структура, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства модифицированных керамик на основе титаната натрия-висмута $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с x = 0–0.1. Выявлено формирование псевдокубической фазы со структурой перовскита, объем элементарной ячейки которой вначале уменьшается, а затем увеличивается при $x \geq 0.05$. Образцы характеризуются фазовыми переходами, проявляющимися в виде аномалий диэлектрической проницаемости вблизи ~450 K и пиков при температуре Кюри ~600 K. Температура Кюри понижается на 40 K при увеличении x до 0.04. Фазовые переходы вблизи 450 K демонстрируют выраженное релаксорное поведение, обусловленное присутствием полярных областей в неполярной матрице. Установлено повышение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре в образцах с $x < 0.05$, коррелирующее с повышением значения эффективного пьезокоэффициента, свидетельствующее о положительном влиянии допирования марганцем на функциональные свойства керамики титаната натрия-висмута.

Ключевые слова: титанат натрия-висмута, структура перовскита, сегнетоэлектрик-релаксор, локальный пьезокоэффициент

DOI: 10.31857/S0002337X21090128

ВВЕДЕНИЕ

Бессвинцовые оксидные материалы на основе псевдокубического сегнетоэлектрика-релаксора со структурой перовскита – титаната натрия-висмута $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$ (NBT) [1, 2] – относятся к наиболее перспективным для создания новых пьезоэлектрических [3–9] и электрокалорических [10–13] материалов для замены материалов на основе высокотоксичного оксида свинца, широко используемого в различных устройствах [3, 7–9].

NBT демонстрирует сложную кристаллическую структуру, обусловленную разным смещением ионов Na и Bi, сложными поворотами октаэдров, возможным локальным упорядочением катионов A-позиций, характеризуется небольшими отклонениями от кубической структуры, что затрудняет выявление истинной симметрии в твердых растворах на его основе [14, 15].

При T < 528 K существует сегнетоэлектрическая ромбоэдрическая фаза (пр. гр. $R3c$), которая трансформируется в промежуточную антисегнетоэлектрическую тетрагональную ($P4bm$) фазу, существующую в интервале температур 673–773 K, а затем – в параэлектрическую кубическую ($Pm3m$) при 813 K [15].

Поскольку структурный беспорядок в A- и/или в B-позициях решетки перовскита может быть результатом неоднородного распределения катионов и химической неоднородности, определяемой различными ионной поляризуемостью, радиусами и валентностью катионов, можно ожидать, что легирование NBT катионами изменит его сегнетоэлектрическое и релаксорное поведение. Легирование может также уменьшить коэрцитивное поле и электропроводность NBT и тем самым облегчить его поляризацию.

В работах [16–18] исследованы оптические, диэлектрические, пироэлектрические и сегнетоэлектрические свойства монокристаллов NBT, допированных La, Mn, Fe и Cr. Установлено, что добавление хрома и марганца увеличивает диэлектрическую проницаемость монокристаллов NBT, а также приводит к увеличению электропроводимости, увеличению остаточной поляризации и уменьшению коэрцитивного поля, улучшению пироэлектрических и сегнетоэлектрических свойств, повышению температуры перехода в параэлектрическую фазу. Рамановские исследования показали, что замещение небольшого количества катионов влияет на локальную структуру материала.

Исследованию влияния донорных (Nb^{5+}) и акцепторных (Mg^{2+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}) замещений в A- и B-позициях структуры на диэлектрические, электрокалорические, сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства посвящено значительное количество работ [19]. Однако полученные результаты сильно различаются, так как плохо контролируемые потери оксидов висмута и натрия в процессе высокотемпературного синтеза затрудняют получение однофазных образцов и воспроизводимость их свойств.

Установлено, что акцепторные замещения в титанате натрия-висмута индуцируют кислородные вакансии помимо вакансий в позициях A, что приводит к высоким значениям ионной проводимости. Кроме того, увеличение концентрации кислородных вакансий обеспечивает улучшение диффузии атомов, что способствует уплотнению керамики и ингибированию роста зерен [20, 21].

Керамика NBT характеризуется достаточно высоким значением остаточной поляризации при комнатной температуре P_r = 38 мкКл/см^2, коэффицентом k_{33} = 0.47 и высокой температурой Кюри T_C = 593 K. Однако большое значение коэрцитивного поля E_c ~ 73 кВ/см и достаточно высокая электропроводность затрудняют поляризацию керамик, что в сочетании с зависимостью функциональных свойств от состава и условий получения сдерживает их практические применения [12–26].

Фазовые переходы демонстрируют выраженное релаксорное поведение, характерное для NBT, обусловленное присутствием полярных сегнетоэлектрических кластеров в неполярной матрице, определяющих высокую подвижность границ доменные стенки/полярные кластеры.

Учитывая выявленное положительное влияние акцепторных замещений и установленную корреляцию между величиной диэлектрической проницаемости при комнатной температуре и пьезоэлектрическим коэффициентом d_{33} [27, 28], можно рассчитывать на улучшение пьезоэлектрических и электрокалорических свойств керамик титаната натрия-висмута, допированных катионами Mn.

Цель данной работы – изучение влияния модифицирования акцепторной добавкой оксида марганца на кристаллическую структуру, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства керамик $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с x = 0–0.1, полученных двухступенчатым обжигом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с x = 0–0.1 синтезировали при температуре T_1 = = 1073 K (6 ч) и спекали двухступенчатым обжигом: нагревали до температуры T_2 = 1398 K (10 мин), затем снижали температуру до 1173 K и выдерживали в течение 4 ч. Карбонат Na_2CO_3 (“ч. д. а.”), оксиды Bi_2O_3, TiO_2 (“ос. ч.”) и MnO_2 (“ч.”) использовали в качестве исходных реагентов.

Метод двухступенчатого спекания используют для получения оксидов, содержащих летучие компоненты, для минимизации их испарения, а также улучшения плотности [29]. Метод двухступенчатого обжига использован нами из-за плохо контролируемых потерь оксидов висмута и натрия при высокотемпературном спекании, затрудняющих получение однофазных образцов и воспроизводимость их свойств.

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры контролировали методом рентгенофазового анализа (**РФА**) (дифрактометр ДРОН-3М, CuK_α-излучение) при комнатной температуре.

Микроструктуру образцов исследоваали с помощью сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) (микроскоп JEOL YSM-7401F).

Диэлектрические свойства керамик с серебряными электродами изучали методом диэлектрической спектроскопии (измеритель Agilent 4284 A, 1 В) в интервале температур 290–1000 K и частот 100 Гц–1 МГц.

Доменная структура (вертикальная составляющая пьезоэлектрического отклика), процессы переключения поляризации и локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса керамики $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с x = 0–0.1 исследовались методом силовой микроскопии пьезоотклика (**СМП**) на сканирующем зондовом микроскопе MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, США) с использованием кантилеверов марки Asyelec-02 (Asylum Research, США). Для СМП-измерений поверхность образцов подвергалась полировке алмазной пастой. Среднеквадратичная шероховатость поверхности полированной керамики составила <10 нм.

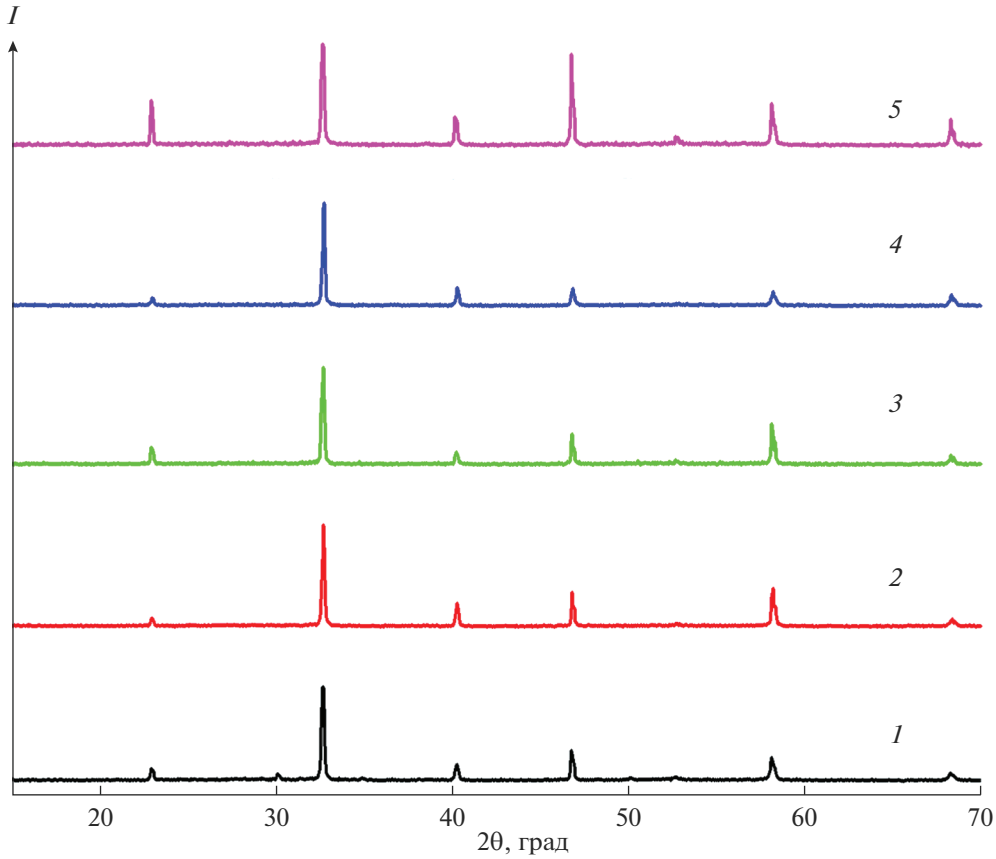

Рис. 1. Дифрактограммы образцов $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0.02$ (*1*), 0.04 (*2*), 0.06 (*3*), 0.08 (*4*), 0.10 (*5*), полученных двукратным обжигом при $T_1 = 1073$ K (6 ч) и $T_2 = 1398$ K (10 мин) → 1173 K (4 ч).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА, однофазные образцы $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ со структурой перовскита были получены двухступенчатым обжигом при $T_1 = 1073$ K (6 ч), $T_2 = 1398$ K (10 мин) → 1173 K (4 ч) (рис. 1). Отметим повышение интенсивности дифракционного пика 100 в образцах с $x = 0.10$, указывающее на проявление эффекта текстурирования. Образцы спекали также 1373 K (2 ч), однако в этих образцах отмечено присутствие примесных фаз (рис. 2), что определило выбор двухступенчатого обжига.

В интервале $x = 0$–0.04 наблюдается уменьшение параметра псевдокубической решетки образцов, соответствующее замещению катионов Ti^{4+} (0.605 Å) в подрешетке B катионами Mn^{4+} (0.53 Å) или Mn^{3+} (0.58 Å) с меньшими ионными радиусами (рис. 3). В образцах с $x \geq 0.05$ параметр решетки слегка повышается, указывая на возможное присутствие катионов Mn^{2+} (0.67 Å) и на потери катионов Bi^{3+} в подрешетке A. Подобный эффект, а также возможность замещения катионами Mn^{2+} как позиций B, так и позиций A решетки перовскита наблюдали для модифицированных Mn монокристаллов NBT в работе [18].

Микроструктура образцов NBT характеризуется изометричными зернами 1–5 мкм, размер которых слегка уменьшается в модифицированных образцах с $x > 0.04$ (рис. 4). При этом следует отметить эффект подплавления границ зерен, что отражает факт жидкофазного механизма спекания в процессе высокотемпературной обработки. Микроструктура такой керамики характеризуется плотной упаковкой зерен. Согласно данным количественного микрорентгеноспектрального анализа отдельных зерен керамики, катионы марганца входят в кристаллическую решетку фазы со структурой перовскита.

Результаты измерений диэлектрических характеристик свидетельствуют о наличии сегнетоэлектрических (**СЭ**) фазовых переходов в исходном NBT, проявляющихся как аномалии диэлектрической проницаемости вблизи ~450 K и пики при T_{max} ~ 600 K (рис. 5). Фазовые переходы вблизи ~450 K демонстрируют выраженное релаксорное поведение, характерное для NBT, связанное с присутствием в неполярной матрице полярных

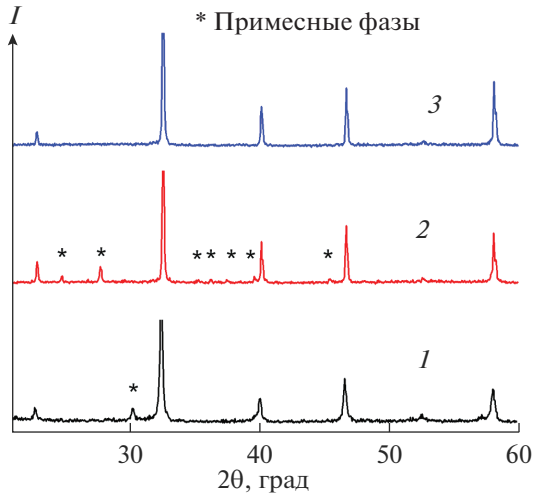

Рис. 2. Дифрактограммы образцов $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0.04$, полученных при 1073 K (6 ч) (*1*), затем спеченных при 1373 K (2 ч) (*2*) и подвергнутых двухступенчатому обжигу при 1398 K (10 мин) → 1173 K (4 ч) (*3*).

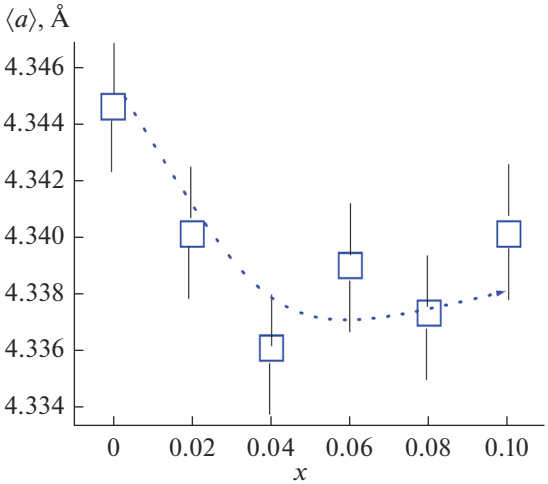

Рис. 3. Изменение параметра псевдокубической решетки образцов $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$, полученных двухступенчатым обжигом при $T_1 = 1073$ K (6 ч) и $T_2 = 1398$ K (10 мин) → 1173 K (4 ч).

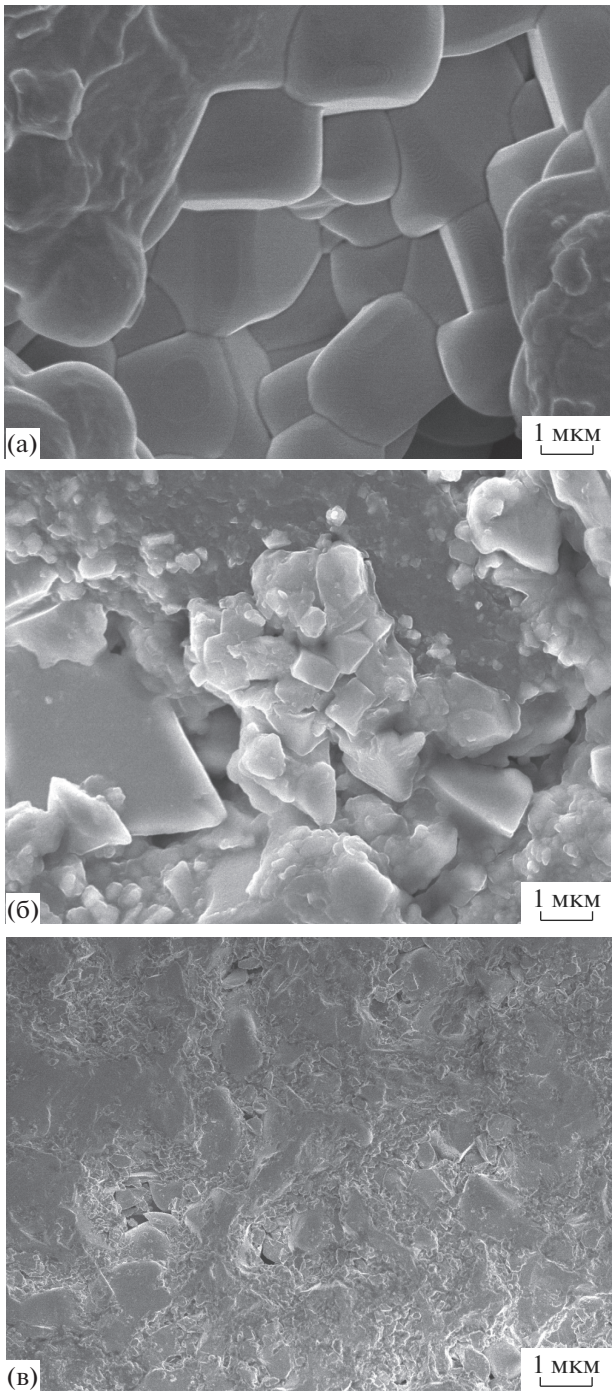

Рис. 4. Микроструктура образцов $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0$ (а), 0.04 (б), 0.06 (в), полученных двухступенчатым обжигом.

СЭ-нанообластей [26], которые формируются при наличии электрических полей, определяемых размещенными случайным образом катионами Bi^{3+} и Na^+ в позициях A решетки перовскита [30].

В образцах с $x \geq 0.08$ при высоких температурах выявлен также эффект диэлектрической релаксации, определяемый присутствием вакансий в подрешетке кислорода (рис. 5б–5г, 5е–5з). Это согласуется с рентгеновскими данными, указывающими на возможное присутствие катионов Mn^{2+} и соответствующих вакансий в подрешетке A, способствующих формированию ионной проводимости [23].

На рис. 6 показаны концентрационные зависимости диэлектрических параметров для изученных образцов, измеренные при комнатной температуре. Повышение концентрации катионов марганца

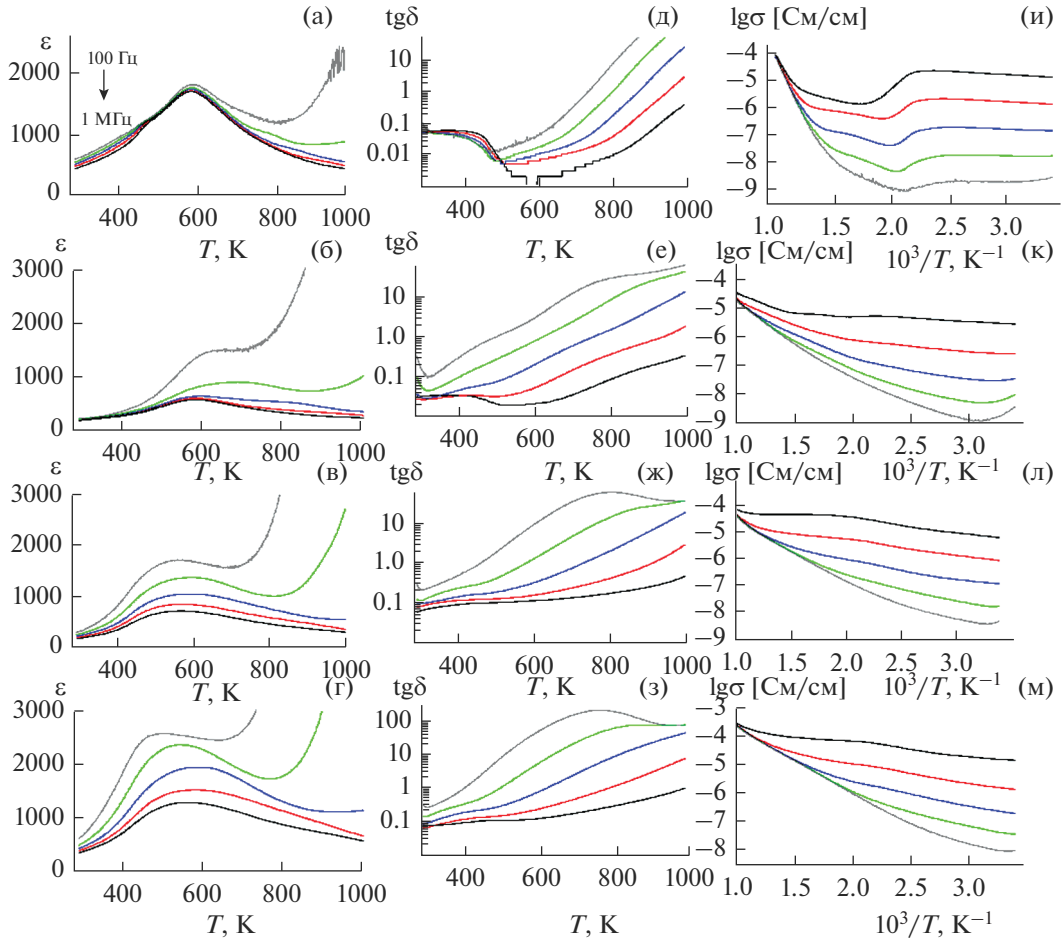

Рис. 5. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon(T)$ (а–г), диэлектрических потерь tgδ (д–з) и электропроводности $\lg\sigma(1000/T)$ (и–м) образцов $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0$ (а, д, и), 0.02 (б, е, к), 0.04 (в, ж, л), 0.06 (г, з, м), полученных двухступенчатым обжигом; кривые измерены на частотах $f = 100$, 1, 10, 100 кГц и 1 МГц.

сопровождается повышением диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь и электропроводности при комнатной температуре. При этом температура максимума диэлектрической проницаемости понижается на ~40 K (рис. 6г), а величина электропроводности при ~1000 K понижается практически на порядок при изменении x от 0.02 до 0.08.

На рис. 7 представлены эффекты локальной переполяризации керамики $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0$–0.1 постоянным напряжением. Индуцированные домены создавались путем сканирования керамики постоянным напряжением, подаваемым на проводящий кантилевер, который играл роль верхнего электрода. Таким образом получались две заполяризованные области: площадью 15×15 мкм^2 – поляризация напряжением –30 В и 7.5×7.5 мкм^2 – поляризация напряжением +30 В.

Для анализа полученных экспериментальных данных предложена следующая методика расчета величины индуцированного пьезоэлектрического отклика. На рис. 8а показан профиль сигнала пьезоэлектрического отклика, проведенный по середине скана для образца $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$. Величину остаточного индуцированного пьезоэлектрического отклика (ΔPR) определяли по высоте “ступени” между положительной и отрицательной заполяризованными областями. Для номинально чистого образца керамики NBT значение ΔPR составило 0.21 ± 0.01 мВ. Таким образом можно найти значения ΔPR для всех исследуемых образцов. На рис. 8б показана концентрационная зависимость сигнала ΔPR для керамик $(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0$–0.1. Экспериментально установлено, что с увеличением x интенсивность сигнала остаточного пьезоотклика уменьшается.

На рис. 9 показаны локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса, подтверждающие переключение СЭ-поляризации на наномасштабе и свидетельствующие об увеличении величины сигнала пьезоэлектрического отклика с

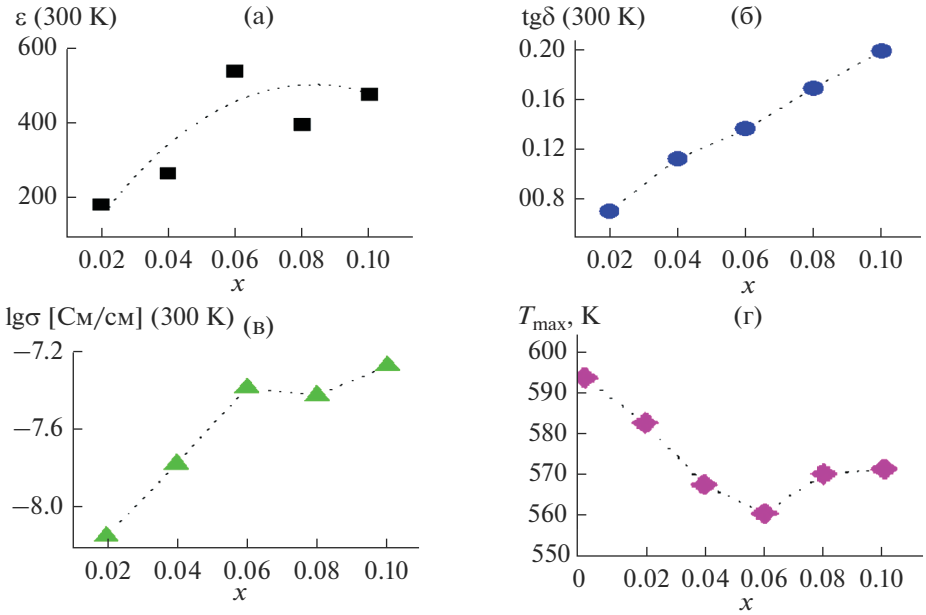

Рис. 6. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости (а), тангенса угла диэлектрических потерь (б), электропроводности при комнатной температуре (в) и температуры максимума диэлектрической проницаемости (г) образцов $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$, полученных двухступенчатым обжигом, измеренные на частоте $f = 1$ кГц.

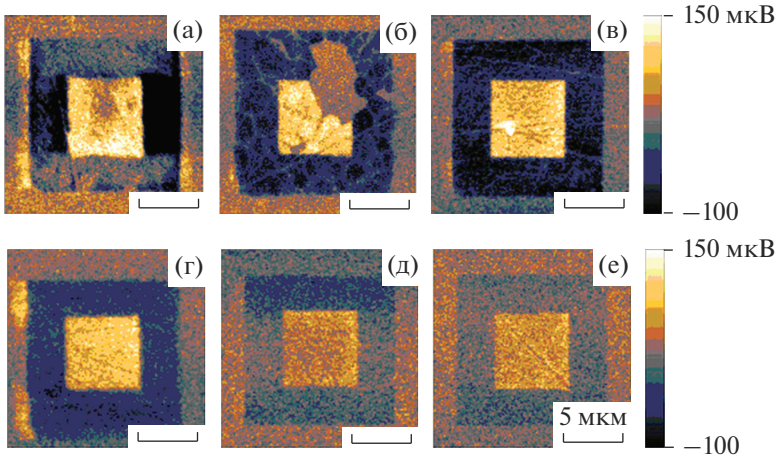

Рис. 7. Эффект локальной переполяризации постоянным напряжением ± 30 В образцов с $x = 0$ (а), 0.02 (б), 0.04 (в), 0.06 (г), 0.08 (д), 0.1 (е).

увеличением концентрации марганца, очевидно, коррелирующим с увеличением ε (рис. 5а). Наибольшее значение эффективного пьезокоэффициента $d_{33} = 11$ пм/В выявлено для состава $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0.02$. Петли пьезоэлектрического гистерезиса являются симметричными (кроме образцов с $x = 0.06$ и 0.1), что говорит об отсутствии внутренних полей смещения. Наблюдается также тенденция к уменьшению величины коэрцитивного напряжения (напряжения, при котором сигнал пьезоотклика равен 0) с ростом концентрации Mn.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об улучшении пьезоэлектрических свойств керамик при замещении катионов титана катионами марганца. Кроме того, наблюдается уменьшение величины коэрцитивного напряжения в модифицированных образцах, что важно для измерений электрокалорического эффекта.

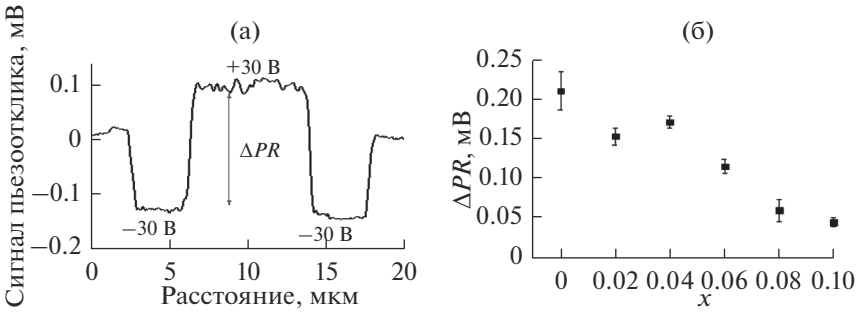

Рис. 8. Усредненный профиль сигнала пьезоотклика для скана, представленного на рис. 7а, – для расчета величины ΔPR (усреднение по 30 линиям) (а); концентрационная зависимость сигнала ΔPR для керамики $(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ (б).

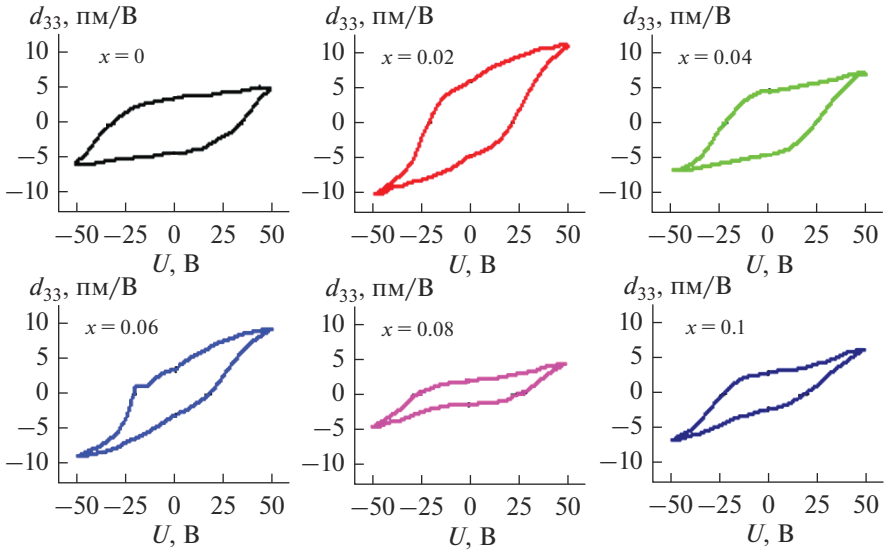

Рис. 9. Локальные петли пьезоэлектрического гистерезиса образцов $(Bi_{0.5}Na_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено влияние катионных замещений в подрешетке B структуры перовскита для твердых растворов $(Na_{0.5}Bi_{0.5})(Ti_{1-x}Mn_x)O_3$ с $x = 0$–0.1. Изменение диэлектрических и локальных пьезоэлектрических свойств изученных керамик подтверждает влияние модифицирования катионной подрешетки B на их функциональные свойства. В образцах с $x = 0.02$ выявлены повышение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре и локального эффективного пьезокоэффициента, а также уменьшение коэрцитивного напряжения, что подтверждает перспективы создания новых бессвинцовых пьезоэлектрических материалов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 21-53-12005), госзаданий Минобрнауки РФ по теме № 45.22 (АААА-А18-118012390045-2), проекта № 0718-2020-0031 и госзаданий ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И., Крайник Н.Н.* Новые сегнетоэлектрики сложного состава // Физика твердого тела. 1961. Т. 2. С. 2651–2654.
2. *Vakhrushev S.B., Isupov V.A., Kvyatkovsky B.E., Okuneva N.M., Pronin I.P., Smolensky G.A., Syrnikov P.P.* Phase Transitions and Soft Modes in Sodium Bismuth Titanate // Ferroelectrics. 1985. V. 63. P. 153–160.
3. *Zhang S.J., Xia R., Shrout R.T.* Lead-Free Piezoelectric Ceramics: Alternatives for PZT? // J. Electroceram. 2007. V. 19. P. 251–257.
4. *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.

5. *Panda P.K.* Review: Environmental Friendly Lead-Free Piezoelectric Materials // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 5049–5062.
6. *Coondoo I., Panwar N., Kholkin A.* Lead-Free Piezoelectrics: Current Status and Perspectives // J. Adv. Dielectr. 2013. V. 3. 1330002 (22 pages). https://doi.org/10.1142/S2010135X13300028
7. *Reichmann K., Feteira A., Li M.* Bismuth Sodium Titanate Based Materials for Piezoelectric Actuators // Materials. 2015. V. 8. P. 8467–8495. https://doi.org/10.3390/ma8125469
8. *Rödel J., Webber K.G., Dittmer R., Wook Jo, Kimura M., Damjanovic D.* Transferring Lead-Free Piezoelectric Ceramics into Application // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 1659–1681. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.013
9. *Rödel J., Li J.* Lead-Free Piezoceramics: Status and Perspectives // MRS Bull. 2018. V. 43. P. 576–580. https://doi.org/10.1557/mrs.2018.181
10. *Vodyanoy V.J., Mnyukh Y.* The Physical Nature of "Giant" Magnetocaloric and Electrocaloric Effects // Am. J. Mater. Sci. 2013. V. 3. № 5. P. 105–109. https://doi.org/10.5923/j.materials.20130305.01
11. *Weyland F., Acosta M., Koruza J., Breckner P., Rodel J., Novak N.* Criticality: Concept to Enhance the Piezoelectric and Electrocaloric Properties of Ferroelectrics // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. P. 7326–7333.
12. *Kumar A., Thakre A., Jeong D.Y., Ryu J.* Prospects and Challenges of the Electrocaloric Phenomenon in Ferroelectric Ceramics // J. Mater. Chem. C. 2019. V. 7. P. 6836–6859. https://doi.org/10.1039/c9tc01525f
13. *Feng Li, Biao Lu, Jiwei Zhai, Bo Shen, Huarong Zeng, Shengguo Lu, Giuseppe Viola, Haixue Yan.* Enhanced Piezoelectric Properties and Electrocaloric Effect in Novel Lead-Free $(Bi_{0.5}K_{0.5})TiO_3$–$La(Mg_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. P. 5503–5513. https://doi.org/10.1111/jace.15812
14. *Gorfman S., Thomas P.A.* Evidence for a Non-Rhombohedral Average Structure in the Lead-Free Piezoelectric Material $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ // J. Appl. Crystallogr. 2010. V. 43. P. 1409–1414.
15. *Jones G.O., Thomas P.A.* Investigation of the Structure and Phase Transitions in the Novel A-Site Substituted Distorted Perovskite Compound $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ // Acta Crystallogr., Sect. B. 2002. V. 58. № 2. P. 168–178.
16. *Aksel E., Foronda H., Calhoun K.A., Jones J.L., Schaab S., Granzow T.* Processing and Properties of $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ Piezoelectric Ceramics Modified with La, Mn and Fe // Funct. Mater. Lett. 2010. V. 3. № 1. P. 4548.
17. *Davies M., Aksel E., Jones J.L.* Enhanced High-Temperature Piezoelectric Coefficients and Thermal Stability of Fe- and Mn-Substituted $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. № 5. P. 1314–1316.
18. *Suchanicz J., Sitko D., Svirskas S., Ivanov M., Kezionis A., Banys J., Czaja P., Kruzina T.V., Szcze Rsny J.* Ferroelectric, Dielectric and Optic Properties of Mn and Cr-Doped $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ Single Crystals // Ferroelectrics. 2018. V. 532. P. 38–49. https://doi.org/10.1080/00150193.2018.1499402
19. *Coondoo Indrani.* Ferroelectrics. Shanghai: Tech China, 2010. 450 p.
20. *Aksel E., Erdem E., Jakes P., Jones J.L., Eichel R.-A.* Defect Structure and Materials "Hardening" in Fe_2O_3-Doped $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ Ferroelectrics // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 97. P. 012903. https://doi.org/10.1063/1.3455888
21. *Yeon Soo Sung, Myong Ho Kim.* Effects of B-site Donor and Acceptor Doping in Pb-Free $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ Ceramics. Chapter from the book inTech. Ferroelectrics / Ed. Indrani Coondoo. 2010. P. 217–230. ISBN: 978-953-307-439-9. http://www.intechopen.com/books/ferroelelctrics/doping-effects-in-pb-free-bi0.5na0.5-tio3-ceramics]
22. *Koruza J., Kodumudi Venkataraman L., Malic B.* Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides // Chapter 3 in Lead-Free Perovskite Ferroelectrics. P. 51–69. https://www.researchgate.net/publication/322823774. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811180-2.00003-7
23. *Li Ming, Zhang H., Cook S.N., Li Linhao, Kilner J.A., Reaney J.M., Sinclair D.C.* The Dramatic Influence of A-Site Non-Stoichiometry on the Electrical Conductivity and Conduction Mechanisms in the Perovskite Oxide $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 629–634.
24. *Политова Е.Д., Стребков Д.А., Мосунов А.В., Голубко Н.В., Калева Г.М., Садовская Н.В., Стефанович С.Ю.* Сегнетоэлектрические фазовые переходы в нестехиометричных керамиках титаната натрия-висмута // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. С. 312–315.
25. *Политова Е.Д., Мосунов А.В., Стребков В.А., Голубко Н.В., Калева Г.М., Логинов Б.А., Логинов А.Б., Стефанович С.Ю.* Особенности фазообразования и фазовые переходы в нестехиометричных керамиках титаната натрия-висмута // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. С. 784–788.
26. *Shvartsman V.V., Lupascu D.C.* Lead-Free Relaxor Ferroelectrics // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 1–26.
27. *Hyeong Jae Lee, Shujun Zhang.* In Lead-Free Piezoelec trics / Eds. Priya Sh., Nahm S. N.Y.: Springer, 2012. P. 291–309.
28. *Сегалла А., Нерсесов С.С., Калева Г.М., Политова Е.Д.* Пути повышения функциональных параметров высокотемпературных сегнето-пьезокерамик на основе твердых растворов $BiScO_3$–$PbTiO_3$ // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. С. 655–660.
29. *Lee G., Ji J.-H., Koh J.-H.* Enhanced Piezoelectric Properties of $(Bi,Na)TiO_3$ –$(Bi,K)TiO_3$ Ceramics Prepared by Two-Step Sintering Process // Int. J. Appl. Ceram. Tech. 2017. V. 15. № 2. P. 531–537. https://doi.org/10.1111/ijac.12798
30. *Kleemann W.* Random-Field Induced Antiferromagnetic, Ferroelectric and Structural Domain States // Int. J. Mod. Phys. B. 1993. V. 7. P. 2469–2507.