

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА
И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 54.165;539.24

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ
КЕРАМИКИ $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3\text{--}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ © 2023 г. Г. М. Калева^{а,*}, Е. Д. Политова^а, А. В. Мосунов^б, Т. С. Ильина^с, Д. А. Киселев^с^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия^сНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, 119049 Россия

*e-mail: kaleva@nifhi.ru

Поступила в редакцию 29.06.2022 г.

После доработки 29.09.2022 г.

Принята к публикации 24.11.2022 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы новых составов $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{--}x\text{BaTiO}_3\text{--}y(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ($x = 0.05$, $y = 0\text{--}0.15$), модифицированные добавками оксидов ZnO и GeO₂, и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства. Установлено формирование фазы со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой во всех синтезированных образцах и увеличение объема ячейки в результате частичного комплексного замещения катионов структуры перовскита. Фазовые переходы подтверждены методом диэлектрической спектроскопии. Для синтезированных образцов в режиме спектроскопии переключения поляризации получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса, подтверждающие переключение сегнетоэлектрической поляризации.

Ключевые слова: керамика, структура перовскита, микроструктура, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0044453723050126, **EDN:** MRAZWZ

Высокие темпы научно-технического прогресса в последние десятилетия обусловили значительный рост производства диэлектрических и пьезоэлектрических материалов в электронной керамической индустрии, основную часть которых до сих пор составляют свинецсодержащие составы на основе цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ (ЦТС), а также $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$, представляющие реальную угрозу окружающей среде ввиду высокой токсичности свинца. Глобальные проблемы экологии инициировали поиск и создание экологически безопасных не содержащих свинец пьезоэлектриков с функциональными параметрами, сравнимыми с характеристиками применяемых свинецсодержащих материалов. Для того чтобы составить конкуренцию свинецсодержащей керамике в ее многочисленных применениях в авиа- и космической технике, в атомной и автомобильной промышленности, медицине и информативной сфере деятельности пьезоэлектрики нового поколения должны характеризоваться высокими значениями температуры Кюри ($T_C > 650$ К), остаточной поляризации и пьезоэлектрических характеристик, а также высокой стабильностью функциональных параметров [1–5].

В настоящее время к числу активно исследуемых бессвинцовых керамик относятся составы на основе титаната натрия-висмута $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$, ниобата калия-натрия $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$, ниобата стронция-бария $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ и твердые растворы $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{--}x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ [6–12].

Одним из наиболее перспективных кандидатов, способных заменить свинецсодержащую пьезоэлектрическую керамику, является титанат натрия-висмута $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT). Этот сложный оксид был открыт Смоленским еще в 1960 году [13]. Соединение NBT является сегнетоэлектриком с высокой спонтанной поляризацией при комнатной температуре с относительно большим значением остаточной поляризации ($P_r \sim 38$ мкС/см²) и высоким значением температуры Кюри $T_C \sim 600$ К. Титанат натрия-висмута характеризуется ромбоэдрической кристаллической структурой типа перовскита. При температуре 493 К сегнетоэлектрическая ромбоэдрическая кристаллическая структура трансформируется в антисегнетоэлектрическую тетрагональную и при $T_C = 593$ К – в параэлектрическую тетрагональную фазу и затем при температуре 793 К – в кубическую фазу. Однако практическое применение такой керамики

ки затруднено ввиду больших величин коэрцитивного поля ($E_C \sim 73$ кВ/см) и электропроводности. Керамика состава NBT трудно поляризуется и характеризуется худшими пьезоэлектрическими свойствами в сравнении с ЦТС керамикой [14–16].

С целью улучшения функциональных свойств керамики титаната натрия-висмута изучали твердые растворы NBT с BaTiO_3 , $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ (KNN) и NaNbO_3 [17–22]. Возможность улучшения пьезоэлектрических свойств бессвинцовых твердых растворов обусловлена наличием морфотропных фазовых границ (МФГ) ввиду того, что превосходные пьезоэлектрические свойства, выражающиеся в наиболее высоких значениях пьезоэлектрического коэффициента d_{33} и коэффициента электромеханической связи k , присущи составам из области МФГ. В этом плане работы [20–22] были посвящены изучению твердых растворов в системе NBT–KNN. В результате исследований указанной системы установлено, что существует МФГ между ромбоэдрической и тетрагональной фазами в этой системе на основе NBT при содержании ~ 6 –7.5 моль. % KNN, и составы из области МФГ демонстрируют лучшие функциональные свойства в сравнении с таковыми составами крайних компонентов указанных твердых растворов. Результаты изучения твердых растворов в системе $(1-x)\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ – $x\text{BaTiO}_3$ (BT) также показали значительное улучшение пьезоэлектрических характеристик образцов составов из области морфотропной фазовой границы вблизи значения $x = 0.06$, значения которых достигли величин, сопоставимых с таковыми образцов свинецсодержащих составов [17].

Учитывая наличие морфотропных фазовых границ в системах NBT–KNN и NBT–BT, представляется целесообразным изучение тройной системы NBT–BT–KNN в областях концентраций перовскитных компонентов, близких к морфотропным фазовым границам между рассматриваемыми бинарными системами. Таким образом, получение методом твердофазного синтеза керамических образцов новых перспективных составов $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ – $x\text{BaTiO}_3$ – $y(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ($x = 0.05$, $y = 0$ –0.15), модифицированных добавками оксидов ZnO и GeO_2 , и изучение их кристаллической структуры, микроструктуры, диэлектрических и локальных пьезоэлектрических свойств составляли цели данной работы.

Следует отметить, что введение оксидных добавок в небольшом количестве к оксидным материалам является одним из наиболее эффективных подходов к оптимизации функциональных свойств оксидных материалов, в частности, обеспечивает интенсификацию процесса фазообразования, получение однофазных образцов требуемого состава, формирование оптимальной мик-

роструктуры и улучшение свойств керамики [23–26]. Необходимо принимать во внимание и тот факт, что ввиду неконтролируемых потерь оксида висмута в процессе высокотемпературного синтеза сложной задачей остается воспроизводимое получение однофазных образцов. Следует подчеркнуть, что даже незначительное количество примесных фаз, регистрируемых в керамике заданного состава, негативным образом отражается на качестве керамики и ее функциональных характеристиках, поэтому получение однофазных образцов новых составов имеет существенное значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы в системе $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ – $x\text{BaTiO}_3$ – $y(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ($x = 0.05$, $y = 0$, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15) (NBT–BT–KNN) в том числе модифицированные добавками оксидов ZnO и GeO_2 , получены методом твердофазного синтеза двукратным отжигом. В качестве исходных реактивов использовали карбонаты натрия Na_2CO_3 , бария BaCO_3 (“ч.д.а.”) и калия K_2CO_3 (“х.ч.”) и оксиды висмута Bi_2O_3 , титана TiO_2 и ниобия Nb_2O_5 (“ос.ч.”). Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур 1073–1448 К с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Образцы базового состава $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ – $x\text{BaTiO}_3$ – $y(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ($x = 0.05$, $y = 0$, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15) синтезировали при $T_1 = 1073$ К (6 ч). После первого отжига в шихту вводили сверхстехиометрические добавки оксидов ZnO и GeO_2 (“ос.ч.”) в количестве 1.5 и 1 мас. % соответственно, перетирали и прессовали в диски диаметром 10 мм и толщиной 1–1.5 мм. Температуру и длительность спекания на воздухе образцов варьировали в пределах $T_2 = 1423$ –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.

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. В качестве электродов на образцы керамик толщиной 1–1.4 мм и диаметром 8–9 мм наносили содержащую серебро пасту, Leitsilber 200 (Hans Wolbring GmbH).

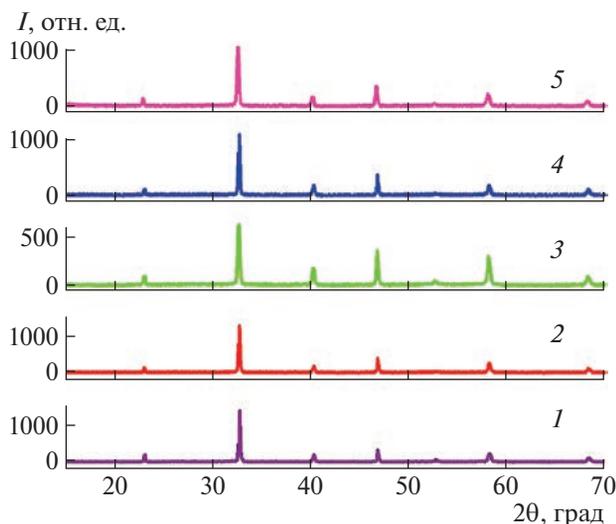


Рис. 1. Дифрактограммы образцов NBT-VT-KNN, допированных ZnO, с $x = 0.05$; $y = 0$ (1); 0.025 (2); 0.05 (3); 0.10 (4); 0.15 (5).

Доменную структуру, процессы переключения поляризации полированных образцов керамики NBT-VT-KNN исследовали методом силовой микроскопии пьезоотклика на атомно-силовом микроскопе MFP-3D Stand Alone (Asylum Research, США) с использованием кантилеверов марки “TipsNano_NS10/TiN” и “Asylum Research Asytec02 AC-160_R2” (Asylum Research, США). Изображения доменной структуры в локальном режиме получены при приложении к кантилеверу переменного напряжения с амплитудой 3 В и частотой 20 кГц.

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным рентгенофазового анализа, процесс фазообразования в изученных образцах протекал однотипно с формированием основной фазы со структурой перовскита в процессе первого отжига при $T_1 = 1073$ К (6 ч). В результате спекания образцов базового состава NBT-VT-KNN, а также модифицированных добавками оксидов ZnO и GeO₂, при температурах $T_2 = 1448$ К (3 ч); 1423 К (10 мин) – 1173 К (4 ч) и 1423 К (3 ч) соответственно, получены твердые растворы, характеризующиеся псевдокубической структурой (рис. 1). Следует отметить снижение температуры спекания образцов керамики, модифицированной добавками оксидов ZnO и GeO₂, а также более высокие значения плотности таких образцов в сравнении с образцами базового состава, о чем

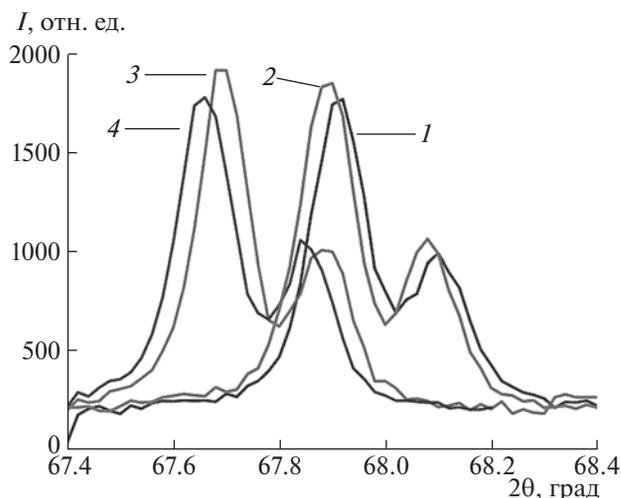


Рис. 2. Участки дифрактограмм образцов NBT-VT-KNN, допированных ZnO, с $x = 0.05$; $y = 0.025$ (1); 0.05 (2); 0.10 (3); 0.15 (4).

свидетельствуют более высокие значения усадки образцов. На рис. 2 представлены фрагменты дифрактограмм образцов керамики NBT-VT-KNN, допированной ZnO, с $y = 0.025$ –0.15, демонстрирующие последовательное смещение дифракционных пиков с hkl , соответствующими 220 в область меньших углов, что свидетельствует об увеличении объема псевдокубической ячейки перовскита в соответствии с соотношением радиусов катионов в подрешетках А и В структуры перовскита в результате частичного комплексного замещения катионов титаната натрия-висмута на катионы перовскитных добавок.

Микроструктуру синтезированных керамических образцов изучали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения. На рис. 3 представлены микрофотографии образцов керамики базового состава NBT-VT-KNN и керамики, модифицированной добавкой оксида ZnO. Следует отметить, что синтезированной керамике свойственна однородная микроструктура с зернами кубической формы размерами ~5–10 мкм и ~0.5–1 мкм в образцах базового состава и в допированных ZnO образцах соответственно (рис. 3). Сравнительный анализ снимков подтверждает формирование оптимальной микроструктуры в допированных образцах, что выражается в более плотной упаковке зерен, и мелкозернистой микроструктуре.

В результате диэлектрических измерений модифицированных добавками оксидов ZnO и GeO₂ образцов состава $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3 - 0.05\text{BaTiO}_3$ ($x = 0.05$, $y = 0$) выявлен типичный для соединения NBT сегнетоэлектрический фазовый переход, подтвержденный в ряде работ [14, 15, 27–29]: наблюдается выраженный максимум

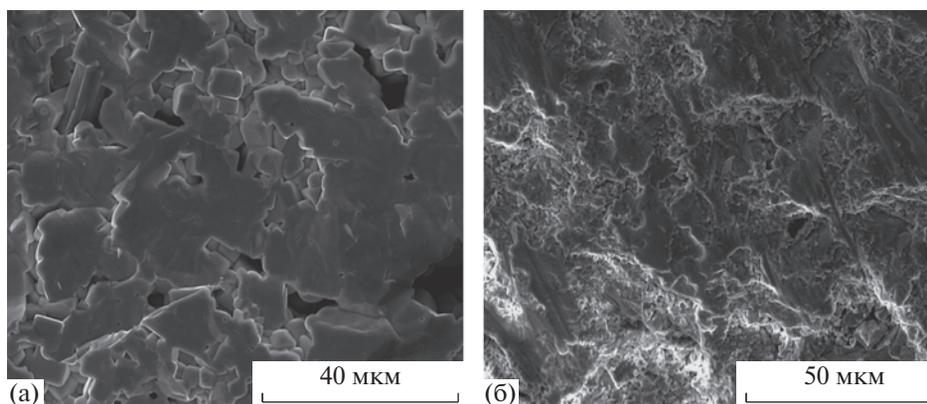


Рис. 3. Микроструктура образца NBT-BT-KNN с $x = 0.05, y = 0$ (а) и образца NBT-BT-KNN, допированного ZnO, с $x = 0.05, y = 0.10$ (б). Масштабные полоски – 40 (а) и 50 мкм (б).

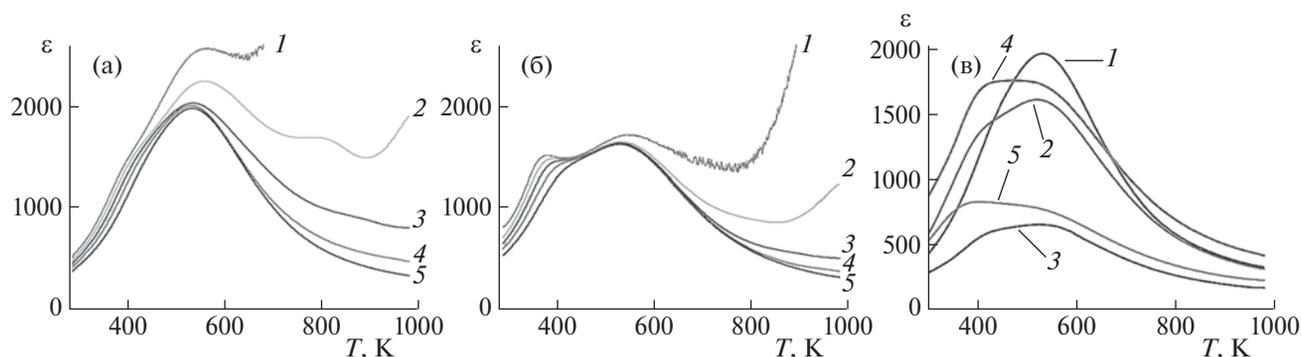


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$, образцов NBT-BT-KNN, допированных ZnO, с $x = 0.05, y = 0$ (а); $x = 0.05, y = 0.025$ (б), измеренные на частотах $f=1$ (1), 10 (2), 100 (3), 300 кГц (4), 1 МГц (5) и температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ образцов NBT-BT-KNN, допированных ZnO, с $x = 0.05, y = 0$ (1), 0.025 (2), 0.05 (3), 0.10 (4), 0.15 (5), измеренные на частоте $f = 1$ МГц (в).

на температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ вблизи температуры ~ 600 К (температуры Кюри T_C) и соответствующий минимум на температурной зависимости диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(T)$ (рис. 4а). Фазовый переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу демонстрирует выраженное релаксорное поведение, характерное для составов NBT, обусловленное присутствием полярных сегнетоэлектрических областей в неполярной матрице [30].

Диэлектрические измерения модифицированных добавками оксидов ZnO и GeO₂ образцов тройной системы NBT-BT-KNN показали совершенно иные, отличающиеся от описанных, температурные зависимости диэлектрических характеристик. Их особенность выражается в формировании дополнительно выраженного максимума на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и соответствующего минимума на температурных зависимостях диэлектрических потерь вблизи температуры ~ 400 К, что, по-видимому, отражает вклад перов-

скитного компонента $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, для которого свойственно наличие фазового перехода в области температур вблизи температуры ~ 400 К, помимо фазового перехода вблизи температуры ~ 600 К (рис. 4б, в) [31, 32].

Следует отметить, что представленная на рис. 4 тенденция температурного поведения диэлектрических характеристик образцов NBT-BT-KNN, допированных ZnO, прослеживается и в серии образцов NBT-BT-KNN, допированных GeO₂.

Результаты измерения диэлектрических параметров при комнатной температуре демонстрируют повышение значений диэлектрической проницаемости ϵ модифицированных образцов керамики NBT-BT-KNN. В этой связи 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 NBT-BT-KNN, принимая во вни-

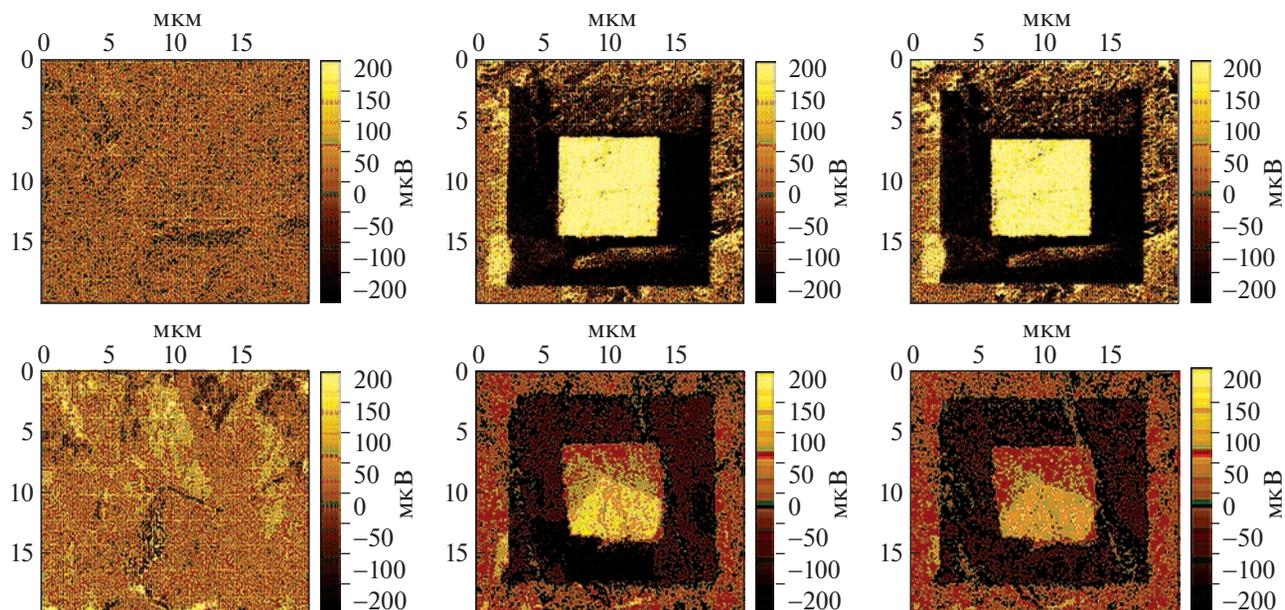


Рис. 5. Изображения доменной структуры керамики NBT-BT-KNN, допированной ZnO, с $x = 0.05$, $y = 0$ (1 строка) и $x = 0.05$, $y = 0.025$ (2 строка): исходная доменная структура (1 столбец), индуцированная доменная структура сразу после поляризации постоянным напряжением ± 30 В (темные домены: -30 В, светлые домены: $+30$ В) (2 столбец), индуцированная доменная структура спустя 2 ч после поляризации образцов керамики (3 столбец).

мание существующую известную корреляцию величин диэлектрической проницаемости при комнатной температуре и пьезоэлектрического коэффициента d_{33} [33].

Доменную структуру керамики исследовали методом силовой микроскопии пьезоотклика с помощью атомно-силового микроскопа. На рис. 5 представлены изображения доменной структуры керамики NBT-BT-KNN, допированной ZnO, с различными значениями y . Изученные образцы характеризуются макродоменной структурой с размером доменов ~ 0.5 мкм. Экспериментально установлено, что с увеличением концентрации KNN происходит незначительное изменение доменной структуры исследуемой керамики. Следует отметить, что керамика хорошо поляризуется постоянным напряжением ± 30 В, что существенно в свете перспектив ее практического применения.

Для образцов NBT-BT-KNN, допированных оксидами ZnO и GeO₂, в режиме спектроскопии переключения поляризации получены остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса, подтверждающие переключение СЭ-поляризации (рис. 6). Значения коэрцитивных напряжений исследуемых образцов лежат в пределах $V_C = \pm 11$ В.

Установлено, что в керамике с увеличением концентрации KNN уменьшается величина сигнала пьезоэлектрического отклика, что отражено на рис. 6, изображающем остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса при сравнении

размеров петель по вертикальной шкале.

С помощью программного обеспечения Gwyddion была произведена оценка величины остаточной поляризации (ΔPR) в пределах индуцированной доменной структуры. Величину ΔPR определяли по высоте “ступени” между положительной и отрицательной заполяризованными областями. Установлено, что с увеличением кон-

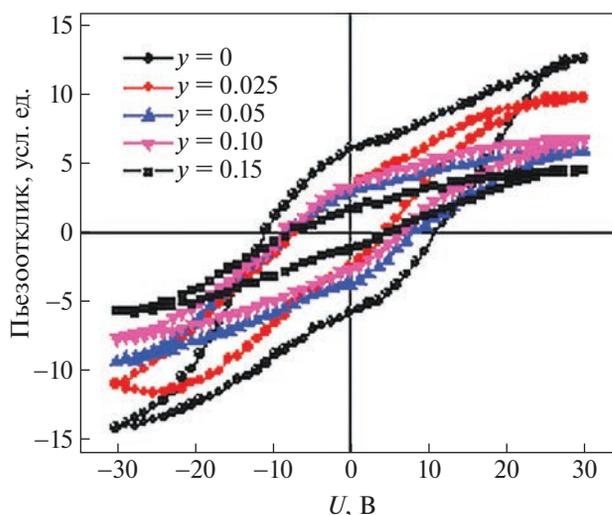


Рис. 6. Остаточные петли пьезоэлектрического гистерезиса керамики NBT-BT-KNN, допированной ZnO, с $x = 0.05$, $y = 0, 0.025, 0.05, 0.10, 0.15$; U – напряжение.

центрации KNN величина остаточной поляризации индуцированной доменной структуры снижается. Максимальные значения ΔPR наблюдаются для образцов с $y = 0$ и $y = 0.025$ в сериях образцов, NBT-ВТ-KNN, допированных оксидами ZnO и GeO₂ соответственно.

Наблюдается общая тенденция в уменьшении как максимального сигнала пьезоотклика, так и величины коэрцитивного напряжения (напряжения, при котором сигнал пьезоотклика равен 0) с увеличением концентрации KNN.

Таким образом, методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы новых составов $(1-x-y)(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{BaTiO}_3-y(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ($x = 0.05$, $y = 0-0.15$), модифицированные добавками оксидов ZnO и GeO₂, и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и локальные пьезоэлектрические свойства. Установлено формирование фазы со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой во всех синтезированных образцах и увеличение объема ячейки в результате частичного комплексного замещения катионов структуры перовскита. Выявлено, что введение сверхстехиометрических добавок оксидов ZnO и GeO₂ интенсифицирует процесс фазообразования, способствует уплотнению керамики и снижению температуры спекания. Результаты исследования полученных образцов и их измерения методами диэлектрической спектроскопии и силовой микроскопии пьезоотклика подтверждают перспективы использования модифицированных материалов на основе титаната натрия-висмута для разработки новых эффективных бессвинцовых материалов с пьезоэлектрическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 21-53-12005) и 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).

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., Park G. // J. Intel. Mat. Sys. Str. 2005. V. 16. P. 799.
3. Sodano H.A., Park G., Inman D.J. // Strain. 2004. V. 40. P. 49.
4. Вевецев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985, 256 с.
5. Zhang Sh.J., Eitel R.E., Randall C.A. et al. // Appl. Phys. Letters. 2005. V. 86. P. 262904.
6. Maeder M.D., Damjanovic D., and Setter N. // J. Electroceram. 2004. V. 13. P. 385.
7. Saito Y., Takao H., Tani I. et al. // Nature. 2004. V. 432. P. 84.
8. Takenaka T., Nagata H., Hiruma Y. et al. // J. Electroceram. 2007. V. 19. P. 259.
9. Takenaka T., Nagata H., and Hiruma Y. // Jpn. J. Appl. Phys. 2008. V. 47. P. 3787.
10. Rödel J., Jo W., Seifert T.P., Anton E.M. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 1153.
11. Panda P.K. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 5049.
12. Bernard J., Bencan A., Rojac T. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 2409.
13. Smolenskii G.A., Isupov V.A., Agranovskaya A.I., Krainik N.N. // Sov. Phys. Solid State. 1961. V. 2. P. 2651.
14. Vakhrushev S.B., Isupov V.A., Kvyatkovsky B.E. et al. // Ferroelectrics. 1985. V. 63. P. 153.
15. Jones G.O., Thomas P.A. // Acta Crystallogr. Sect. B. 2002. V. 58. P. 168.
16. Hiruma Y., Nagata H., Takenaka T. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 084112.
17. Chu B.-J., Chen D.-R., Li G.-R., Jin Q.-R. // J. of the European Ceramic Society. 2002. V. 22. P. 2115.
18. Nagata H., Yoshida M., Makiuchi Y., Takenaka T. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1. 2003. V. 42. 7401.
19. Ringgaard M.E., Wurlitzer T. // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 2701.
20. Zuo R., Fang X., and Ye C. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. P. 092904.
21. Kounga A.B., Zhang S.T., Jo W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 222902.
22. Xiao D.Q., Lin D.M., Zhu J.G., Yu P. // J. Electroceram. 2008. V. 21. P. 34.
23. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al. // J. of Advanced Dielectrics. 2018. V. 8. P. 1850004.
24. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al. // Ferroelectrics. 2019. V. 538. P. 45.
25. Бельшева Т.В., Гатин А.К., Гришин М.В. и др. // Хим. физика. 2015. Т. 34. № 9. С. 56.
26. Громов В.Ф., Герасимов Г.Н., Бельшева Т.В. и др. // Там же. 2018. Т. 37. № 1. С. 76. [Gromov V.F., Gerasimov G.N., Belysheva T.V. et al. // Ibid. 2018. V. 12. № 1. P. 129.]
27. Jones G.O., Thomas P.A. // Acta Crystallogr. Sect. B. 2002. V. 58. P. 168.
28. Dorcet V., Trolliard G., and Boullay P. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 5061.
29. Tan X., Cheng M., Frederick J. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 4091.
30. Shvartsman V.V., Lupascu D.C. // Ibid. V. 95. P. 1.
31. Bernard J., Bencan A., Rojac T. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. P. 2409.
32. Politova E.D., Golubko N.V., Kaleva G.M. et al. // Ferroelectrics. 2019. V. 538 P. 45.
33. Lee H.J., Zhang S.H. Lead-Free Piezoelectrics. N.Y.: Springer, 2012. 291 p.