

УДК 54.165; 539.24

СИНТЕЗ, МИКРОСТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



©2024 г. Г. М. Калева^{1, *}, Е. Д. Политова¹, С. А. Иванов²,
А. В. Мосунов², С. Ю. Стефанович², Н. В. Садовская³

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

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

³Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: galina_kaleva@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2024 г.

После доработки 10.07.2024 г.

Принята к публикации 11.07.2024 г.

Методом твердофазного синтеза получены однофазные керамические образцы новых составов $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-xSrZrO_3$ ($x = 0-0.15$), модифицированные добавкой 2 мас. % ZnO, и изучены их кристаллическая структура, микроструктура, диэлектрические и нелинейные оптические свойства. В модифицированных образцах установлено формирование фазы со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой. Выявлено уменьшение среднего размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния) от 91 до 54 нм. Сегнетоэлектрические фазовые переходы подтверждены методом диэлектрической спектроскопии. Выявлено понижение температуры фазовых переходов и ослабление нелинейных оптических свойств по мере увеличения содержания цирконата стронция в образцах.

Ключевые слова: ниобат калия-натрия, структура перовскита, рентгендифракционный анализ, микроструктура, диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X24060134, EDN: MRSKWD

ВВЕДЕНИЕ

Электрокалорическое охлаждение – высокоэффективное, экологически безопасное и низкобюджетное – в настоящее время рассматривается в качестве вспомогательной альтернативной технологии для охлаждения и генерации энергии для микроэлектромеханических и микроэлектронных систем [1–3]. Электрокалорическое охлаждение основано на электрокалорическом эффекте (ЭКЭ), заключающемся в изменении температуры сегнетоэлектрического материала под влиянием электрического поля в адиабатических условиях [4, 5]. Исследование керамик различных структурных типов в плане проявления ЭКЭ показало, что именно керамические материалы со структурой перовскита, в частности свинецсодержащие, характеризуются лучшими электрокалорическими свойствами вследствие наличия морфотропной фазовой границы и полярных нанобластей [6–14].

Однако актуальные проблемы экологии в современном мире и новые требования экологической безопасности к применяемым технологиям и материалам инициировали поиск и создание альтернативных, экологически безопасных не содержащих свинец, сегнетоэлектриков и пьезоэлектриков с функциональными параметрами, сравнимыми с характеристиками применяемых свинецсодержащих материалов.

В настоящее время к числу активно исследуемых бессвинцовых керамик относятся составы на основе ниобата калия-натрия $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ (KNN), титаната натрия-висмута $(Na_{0.5}Bi_{0.5})TiO_3$, ниобата стронция-бария $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_6$, титаната бария $BaTiO_3$, ниобата натрия $NaNbO_3$, феррита висмута $BiFeO_3$ и другие [15–18].

Одним из наиболее перспективных кандидатов, способных заменить свинецсодержащую функциональную керамику, является ниобат калия-натрия $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ (KNN) – сегнетоэлектрик с

достаточно высоким значением температуры Кюри $T_C \sim 700$ К, значительно превышающим область применения пьезокерамик, содержащих свинец (ниже ~ 450 К) [19]. Следует отметить, что состав KNN принадлежит области морфотропной фазовой границы между двумя ромбическими фазами крайних составов – KNbO_3 и NaNbO_3 . Именно керамика на основе $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ демонстрирует значительный ЭКЭ, приемлемые для практического применения пьезоэлектрические коэффициенты и высокие значения поляризации [20]. Установлено, что состав KNN характеризуется ромбической кристаллической структурой типа перовскита при комнатной температуре и претерпевает два фазовых перехода при высоких температурах: при 473 К ромбическая фаза трансформируется в тетрагональную, при 693 К тетрагональная фаза переходит в кубическую. Среди твердых растворов ниобата калия-натрия с соединениями со структурой перовскита высокие значения электрокалорического отклика были выявлены в твердых растворах $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--SrZrO}_3$ [21, 22].

Соединения $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ и SrZrO_3 характеризуются ромбической и кубической структурами соответственно. Частичное замещение ниобата калия-натрия на цирконат стронция создает разупорядочение в кристаллической структуре, приводящее к формированию релаксорных твердых растворов на основе сегнетоэлектрика KNN, что способствует проявлению электрокалорического эффекта. Установлено, что температура сегнетоэлектрического фазового перехода (температура Кюри) понижается по мере увеличения x в твердых растворах $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--}x\text{SrZrO}_3$. Кроме того, указанные твердые растворы характеризуются высокой диэлектрической проницаемостью и меньшими потерями в сравнении с KNN в широком температурном диапазоне [21, 22].

Следует отметить, что введение оксидных добавок в небольшом количестве сверх стехиометрии является одним из наиболее эффективных подходов к оптимизации функциональных свойств оксидных материалов, в частности, обеспечивает интенсификацию процесса фазообразования, сохранение стехиометрии состава, формирование оптимальной микроструктуры и улучшение свойств керамики [23].

В качестве модифицирующей добавки нами выбрана добавка оксида цинка ввиду того, что ZnO является многофункциональным материалом благодаря его уникальным физическим и химическим

свойствам. Особое значение имеет тот факт, что оксид цинка отличается пьезоэлектрическими и пироэлектрическими свойствами, а также высокой химической стабильностью и высоким значением коэффициента электромеханической связи [24].

Целью данной работы являлось получение методом твердофазного синтеза керамических образцов новых перспективных составов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--}x\text{SrZrO}_3$ ($x = 0\text{--}0.15$), модифицированных добавкой ZnO, и изучение их кристаллической структуры, микроструктуры, диэлектрических и нелинейных оптических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Керамические образцы $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{--}x\text{SrZrO}_3$ (KNN–SZ) ($x = 0, 0.05, 0.075, 0.10, 0.125, 0.15$) получены методом твердофазного синтеза двукратным отжигом. В качестве исходных реактивов использовали карбонаты K_2CO_3 (“х.ч.”), Na_2CO_3 (“ч.д.а.”), SrCO_3 (“ч.д.а.”), а также оксиды Nb_2O_5 (“ос.ч.”) и ZrO_2 (“ос.ч.”). Гомогенизированные стехиометрические смеси прессовали и отжигали в интервале температур 1173–1533 К с промежуточными перетирами в среде этилового спирта. Керамические образцы KNN–SZ синтезировали при $T_1 = 1173$ К (4 ч). После первого отжига в шихту вводили сверх стехиометрии 2 мас. % ZnO (“ос.ч.”). Спекание осуществляли при температуре $T_2 = 1533$ К (6 ч). Следует отметить, что время спекания однофазных образцов KNN–SZ без добавки ZnO составляло 8 ч при указанной температуре, что может свидетельствовать об интенсификации процесса фазообразования при введении добавки оксида цинка.

Фазовый состав и структуру керамических образцов изучали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (Rigaku Smartlab SE, CuK_α -излучение, шаг $0.02^\circ\text{--}0.05^\circ$, выдержка 1–10 с, интервал 2θ $5^\circ\text{--}80^\circ$). Инструментальные поправки были сделаны с помощью NIST-корундового стандарта.

Поскольку рентгендифракционный метод оказывается весьма чувствительным к размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) (кристаллитам), для описания тонкой структуры необходим тщательный анализ данных порошковой дифракции. В данной работе средние размеры ОКР обсуждаются с помощью использования взвешенной по объему функции распределения кристаллитов по размерам $G(L)$ [25–28], которая может быть интерпретирована как плотность вероятности нахождения кристаллита предполагаемого размера в

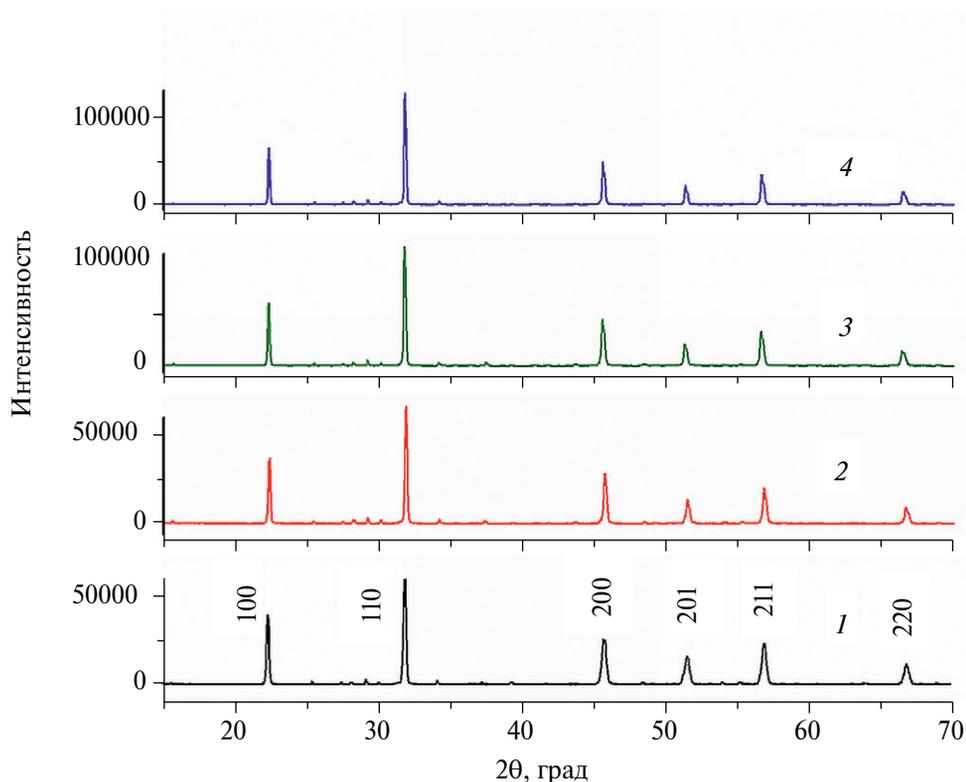


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{SrZrO}_3$, модифицированных ZnO, с $x = 0.05$ (1), 0.075 (2), 0.125 (3), 0.15 (4).

анализируемом образце, взятого с весом, пропорциональным его объему.

Интенсивность выбранного для анализа отражения измеряли методом пошагового сканирования с переменным шагом (в зависимости от интенсивности отражений) для всех протестированных образцов; измерения проводились до -2.5° и $+2.5^\circ$ (2θ) от максимального значения интенсивности пика. Процедура определения функции распределения кристаллитов по размерам подробно описана в работе [29].

Метод генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения применяли для констатации нецентросимметричности строения получаемой при синтезе керамики, а также для обнаружения возможных переходов из нецентросимметричного состояния в центросимметричное, где сигнал ГВГ либо отсутствует, либо значительно ослаблен. Исследования ГВГ проводили по классическому “порошковому” методу Курца и Перри [30]. В качестве источника излучения использовался алюмоиттриевый гранат: Nd-лазер (твердотельный лазер, в котором в качестве активной среды применяется алюмо-иттриевый гранат, легированный ионами

неодима) Minilite-1 с длиной волны $\lambda_\omega = 1.064$ мкм, работающий в режиме модуляции добротности с частотой повторения 10 Гц, мощностью импульса около 0.1 МВт и длительностью около 3 нс. Измеряемый сигнал ГВГ лазерного излучения $q = \lambda_{2\omega} / \lambda_{2\omega}$ (SiO_2), где $\lambda_{2\omega}$ (SiO_2) – интенсивность ГВГ лазерного излучения мелкого порошка кварца $\alpha\text{-SiO}_2$, используемого в качестве репера при измерениях ГВГ на порошках, пропорционален величине спонтанной поляризации P_s : $q \sim P_s^2$ [30].

Диэлектрические свойства керамики изучали методом диэлектрической спектроскопии (мост переменного тока LCR-meter Agilent 4284 A (Япония), 1 В) на воздухе в интервале температур 300–1000 К на переменном токе в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц. Электроды на образцы (толщина и диаметр образцов составляли 1–1.4 и 8–9 мм соответственно) 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).

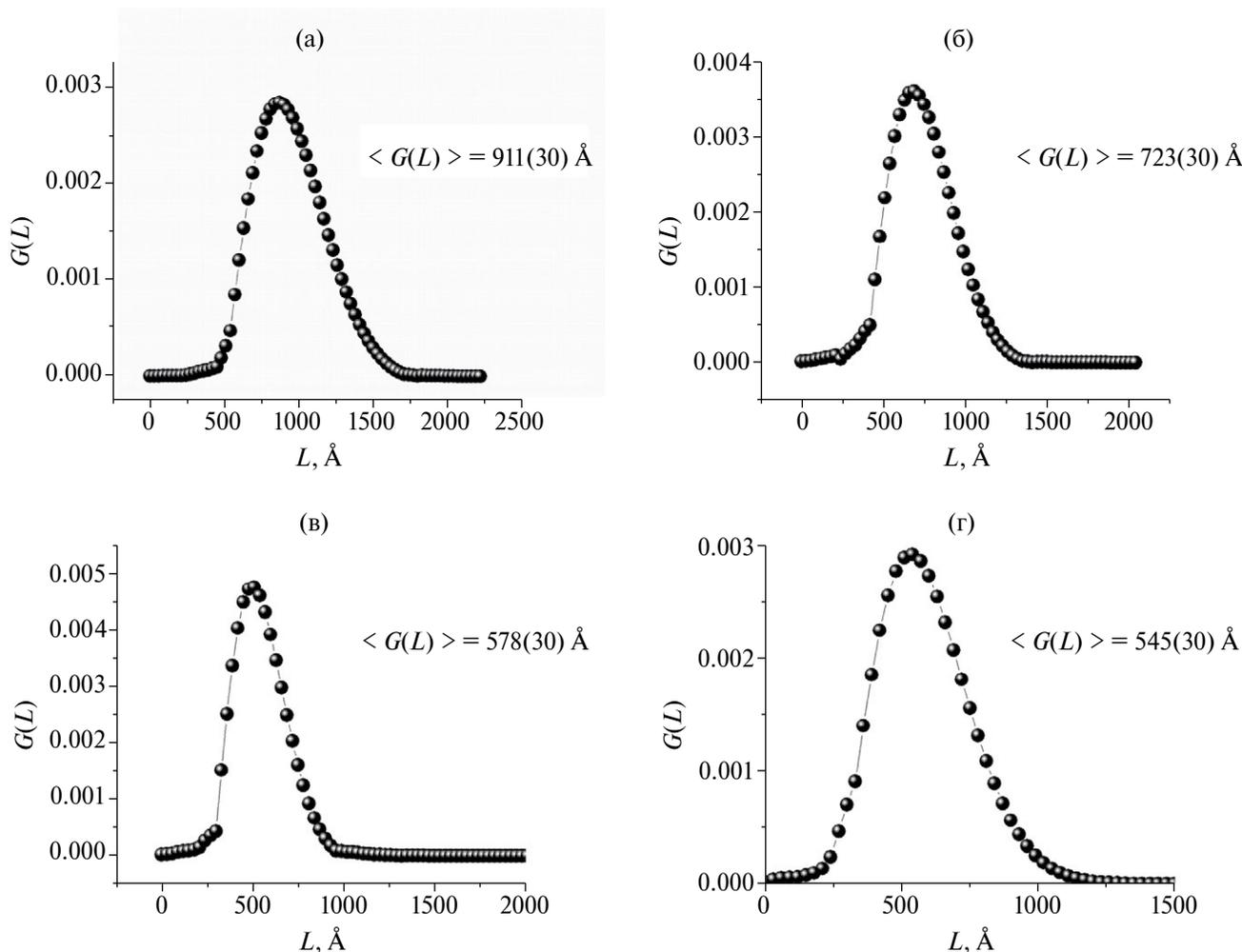


Рис. 2. Кривые распределения ОКР для образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{SrZrO}_3$, модифицированных ZnO , с $x = 0$ (а), 0.075 (б), 0.125 (в), 0.15 (г); рассчитанный средний размер кристаллитов изменяется от 911 \AA (а) до 723 \AA (б), 554 \AA (в) и 545 \AA (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, в изученных образцах в процессе отжига при температуре $T_1 = 1173 \text{ K}$ (4 ч) наблюдается формирование основной фазы со структурой перовскита. В результате спекания образцов KNN–SZ, модифицированных добавкой ZnO , при температуре $T_2 = 1533 \text{ K}$ (6 ч) получены однофазные образцы, характеризующиеся ромбической кристаллической структурой типа перовскита при $x = 0$ и псевдокубической кристаллической структурой типа перовскита при $x = 0.05, 0.075, 0.10, 0.125, 0.15$. На рис. 1 представлены дифрактограммы образцов KNN–SZ.

Чтобы оценить распределение кристаллитов по размерам для полученных керамических образцов был выполнен анализ профиля линии выбранных

дифракционных пиков. Протестированные рентгенограммы образцов содержали удобные отражения 100 (рис. 1). Следует также отметить, что оценка геометрической формы кристаллитов (близкой к изометрической) дополнительно была проведена с использованием рефлексов, возникающих вследствие дифракции вдоль основных кристаллографических направлений. В случае всех исследованных составов асимметрии изученных низкоугловых рефлексов не наблюдалось. Это позволило сделать вывод, что вклад в их уширение не связан с влиянием микронапряжений и определяется только размером ОКР.

Взвешенные по объему функции распределения кристаллитов по размерам $G(L)$ вдоль [100] приведены на рис. 2. Характерной особенностью всех полученных распределений по размерам является

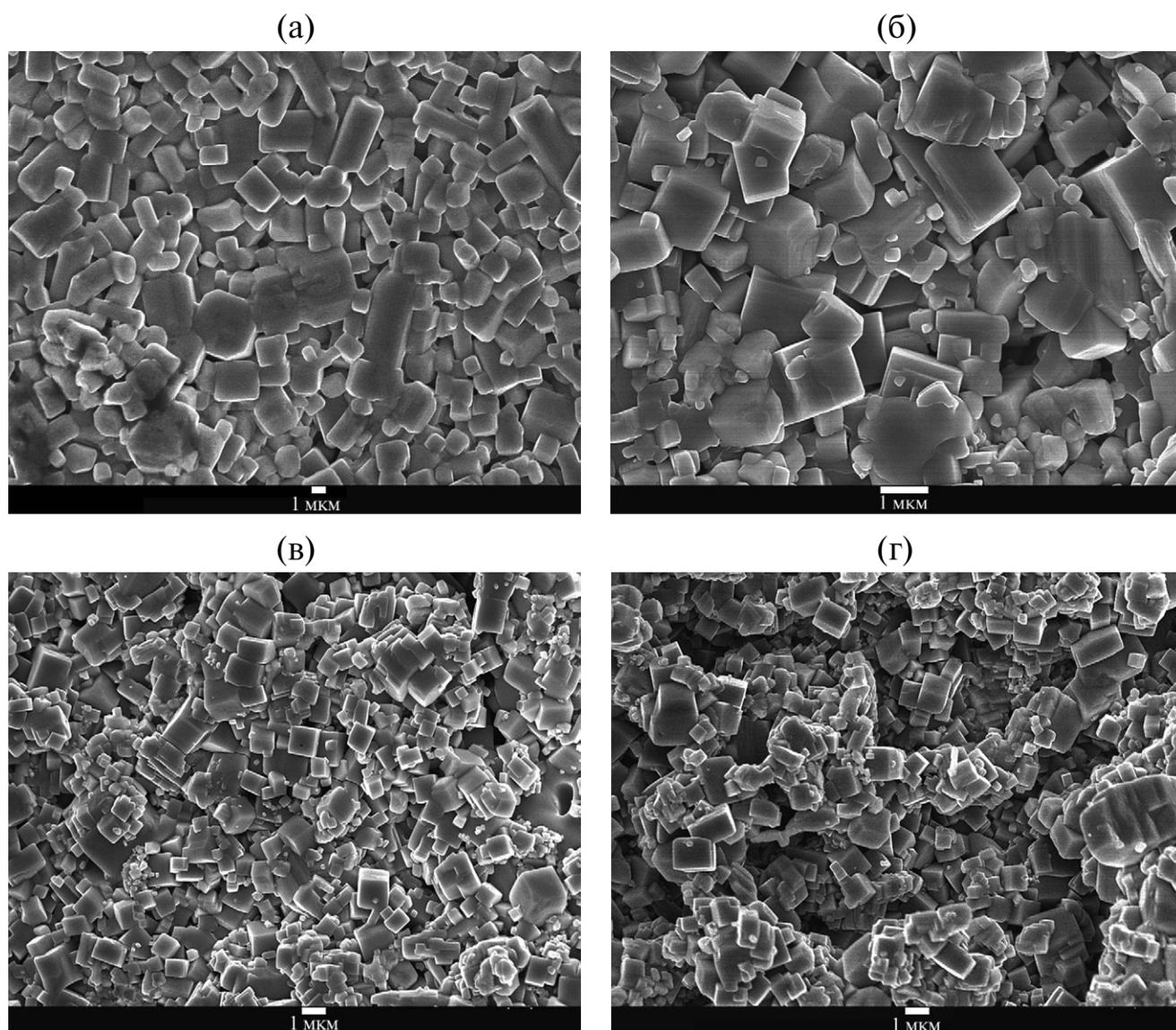


Рис. 3. Микроструктура образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{SrZrO}_3$, модифицированных ZnO, с $x = 0$ (а), 0.075 (б), 0.125 (в) и 0.15 (г).

их унимодальность с отсутствием заметного вклада предельно малых кристаллитов. В большинстве случаев такое распределение можно объяснить сходным механизмом образования частиц в процессе твердофазного синтеза и оптимальным режимом кристаллизации. Вместе с тем, увеличение содержания цирконата стронция в образцах приводит к заметному уменьшению среднего размера ОКР от 911 Å (а) до 723 Å (б), 554 Å (в) и 545 Å (г).

Микроструктуру образцов KNN–SZ исследовали методом растровой электронной микроскопии высокого разрешения. Установлено, что образцы состоят преимущественно из зерен кубической формы (рис. 3). Форма кристаллитов из рентгендифракционного анализа определялась

по трем рефлексам: 100, 110 и 111. Этого было недостаточно, чтобы сделать вывод о форме кристаллитов. Однако полученные размеры вдоль этих направлений позволяют предположить изометричность формы исследованных кристаллитов, что согласуется с данными электронной микроскопии. Изученные образцы характеризуются плотной упаковкой зерен. Уплотнение образцов, полученных с использованием добавки оксида цинка, оценивали по результатам измерения усадки. Выявлено увеличение усадки образцов, модифицированных ZnO, на ~10–15% в сравнении с немодифицированными образцами. Керамика базового состава ниобата калия-натрия состоит из зерен размером ~2–5 мкм (рис.

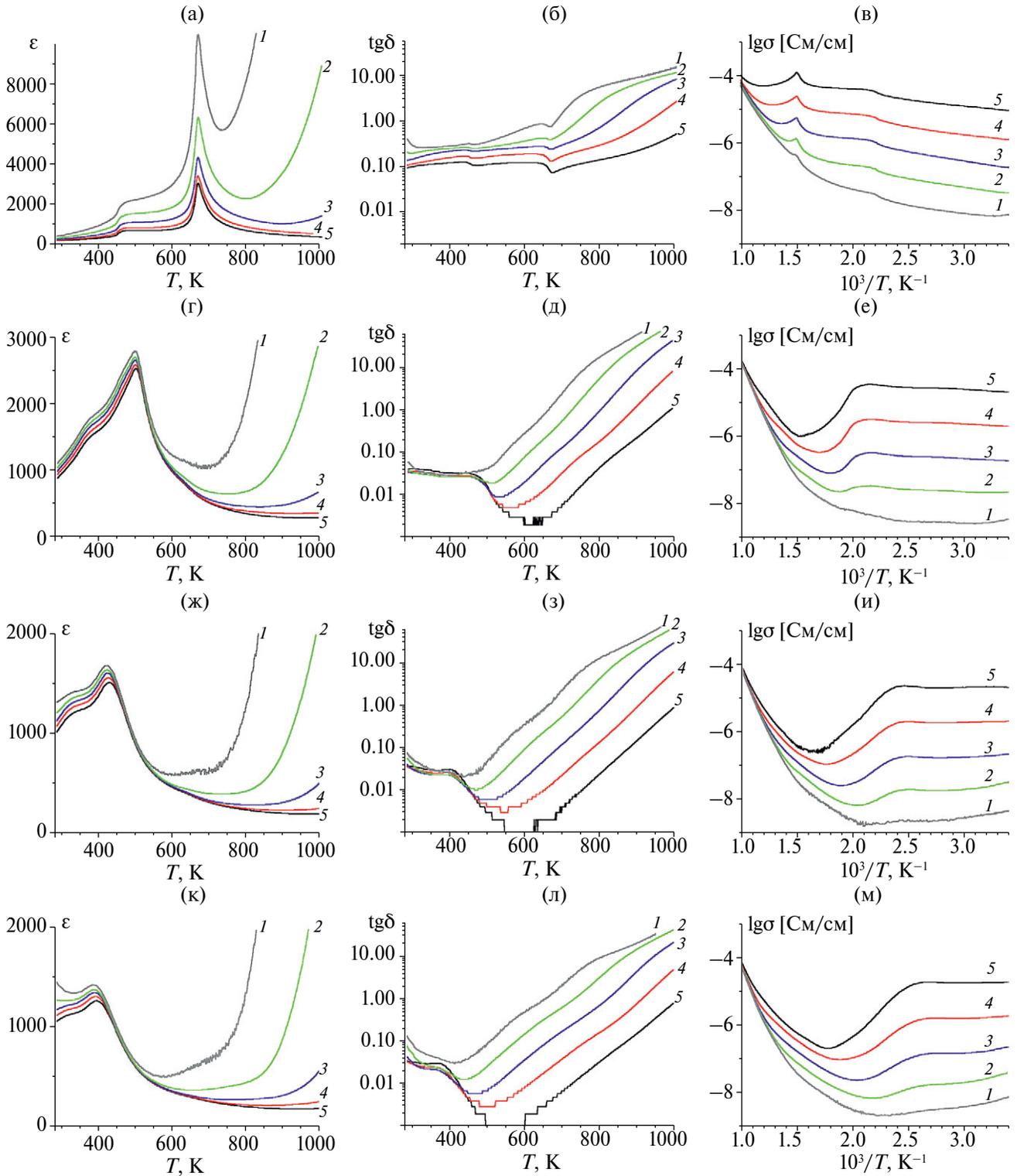


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$, диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ и электропроводности $\text{lg}\sigma(1/T)$ образцов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\text{SrZrO}_3$, модифицированных ZnO , с $x = 0.0$ (а–в), 0.05 (г–е), 0.075 (ж–и), 0.125 (к–м), измеренные на частотах $f = 1$ (1), 10 (2), 100 (3), 300 кГц (4), 1 МГц (5).

3а). Заметное различие размеров ОКР и кристаллитов, по-видимому, обусловлено блочной структурой кристаллитов.

В керамике с низким содержанием SrZrO_3 ($x = 0.05$ и 0.75) размер зерен варьируется от менее 1 мкм (небольшой объем мелкозернистой фракции) до 2–3 мкм (основная фракция) (рис. 3б). При более высоком содержании SrZrO_3 ($x = 0.125$ и 0.75) микроструктура становится более однородной, при этом средний размер зерен уменьшается и составляет ~1 мкм (рис. 3в и 3г) соответственно.

Нелинейные оптические свойства образцов были изучены методом ГВГ лазерного излучения. Как и предполагалось, все синтезированные образцы принадлежат к полярному классу веществ. Изученные образцы характеризуются наличием сигнала ГВГ лазерного излучения, пропорционального величине спонтанной поляризации, в широком температурном интервале, при этом интенсивность сигнала ГВГ $q = I_{2\omega}/I_{2\omega}(\text{SiO}_2)$ образца $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, модифицированного ZnO , при комнатной температуре составляет 2500. По мере увеличения содержания второго компонента SrZrO_3 наблюдается последовательное снижение интенсивности сигнала ГВГ до 1300 в образцах с $x = 0.05$; 450 – с $x = 0.075$ и 220–250 – с $x = 0.10$ – 0.15 . Падение интенсивности сигнала ГВГ в образцах с ростом x обусловлено увеличением содержания SrZrO_3 , являющегося centrosymmetричным перовскитом, а также уменьшением среднего размера зерен, что находит отражение на представленных микрофотографиях поверхности образцов, поскольку интенсивность сигнала ГВГ снижается с уменьшением размеров зерен в образцах близкого состава. Как показано в [30], интенсивность сигнала ГВГ порошков квадратично растет с размером образующих их частиц, поэтому даже небольшое, на 30–50%, уменьшение размера зерна керамики приводит к его двукратному и более падению.

При измерении диэлектрических характеристик синтезированных образцов выявлены характерные для систем на основе KNN фазовые сегнетоэлектрические переходы, проявляющиеся в виде ступеньки диэлектрической проницаемости вблизи ~450 К и пика при $T_{max} \sim 650$ К при $x = 0$ (рис. 4) [20–26]. С ростом концентрации SrZrO_3 как “низкотемпературные”, так и “высокотемпературные” аномалии ϵ монотонно уменьшаются и смещаются в область низких температур. Соответствующие фазовым переходам аномалии диэлектрических потерь и электропроводности также смещаются в область низких температур

(рис. 4). Таким образом, при повышении содержания SrZrO_3 наблюдается понижение температуры “низкотемпературного” фазового перехода до значений ~400, 350 и 300 К и температуры фазового перехода из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу (температуры Кюри T_C) до ~500, 450 и 400 К в образцах с $x = 0.05$, 0.075 и 0.10 – 0.15 соответственно (рис. 4).

Электропроводность модифицированных образцов при различных значениях x изменяется незначительно. Энергия активации, рассчитанная из температурных зависимостей электропроводности в высокотемпературной области (900 К и выше), в модифицированных образцах монотонно повышается в пределах 1.5–1.7 эВ при увеличении x от 0.05 до 0.15.

Ступенчатый вид температурной зависимости $\text{tg}\delta(T)$ вблизи 600 К обусловлен ограничением предела разрешения измерительного прибора, составляющего 0.001 по $\text{tg}\delta$. Учитывая, что температурные зависимости $\text{tg}\delta(T)$ представлены в логарифмическом масштабе, линии, соединяющие экспериментальные точки, носят ступенчатый характер.

Сравнительный анализ влияния SrZrO_3 и BaZrO_3 [29] на фазовые переходы в исследуемых твердых растворах, их диэлектрические и нелинейные оптические свойства позволил определить общие тенденции в характере такого влияния, а именно: при увеличении содержания вторых компонентов температура сегнетоэлектрического перехода понижается при одновременном размытии самого превращения. Кроме того, выявленные “низкотемпературные” и “высокотемпературные” аномалии диэлектрической проницаемости ϵ монотонно уменьшаются и смещаются в низкотемпературную область с ростом концентрации SrZrO_3 и BaZrO_3 [29]. Следует отметить также ослабление эффекта ГВГ в обоих твердых растворах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы однофазные керамические образцы новых составов $(1-x)(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - x\text{SrZrO}_3$ ($x = 0$ – 0.15), модифицированные добавкой оксида ZnO , со структурой перовскита с псевдокубической элементарной ячейкой. Выявлено, что введение сверхстехиометрической добавки оксида цинка интенсифицирует процесс фазообразования и способствует уплотнению керамики. Наряду с формированием более мелкозернистой микроструктуры при увеличении содержания

SrZrO₃ в керамике выявлено уменьшение среднего размера ОКР от 91 до 54 нм, рассчитанного с использованием взвешенной по объему функции распределения кристаллитов по размерам.

Сегнетоэлектрические фазовые переходы подтверждены методом диэлектрической спектроскопии. Выявлено понижение температуры сегнетоэлектрического фазового перехода при одновременном размытии самого превращения по мере увеличения содержания цирконата стронция

Полученные результаты подтверждают перспективы использования таких модифицированных материалов на основе ниобата калия-натрия в качестве новых бессвинцовых экологически безопасных.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена 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 в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Valant M.* Electrocaloric Materials for Future Solid-State Refrigeration Technologies // *Progr. Mater. Sci.* 2012. V. 57. P. 980–1009. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.02.001>
2. *Bai Y., Han X., Ding K., Qiao L.* Electrocaloric Refrigeration Cycles with Large Cooling Capacity in Barium Titanate Ceramics near Room Temperature // *Energy Technol.* 2017. V. 5. P. 703–707. <https://doi.org/10.1002/ente.201600456>
3. *Ozbolt M., Kitanovski A., Tusek J., Poredos A.* Electrocaloric Refrigeration: Thermodynamics, State of the Art and Future Perspectives // *Int. J. Refrig.* 2014. V. 40. P. 174–188. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2013.11.007>
4. *Lu S.-G., Zhang Q.* Electrocaloric Materials for Solid-State Refrigeration // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 1983–1987. <https://doi.org/10.1002/adma.200802902>
5. *Axelsson A.-K., Goupil F. Le, Valant M., Alford N.M.* Electrocaloric Effect in Lead-Free Aurivillius Relaxor Ferroelectric Ceramics // *Acta Mater.* 2017. V. 124. P. 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.001>
6. *Weyland F., Acosta M., Koruza J., Breckner P., Rödel J., Novak N.* Criticality: Concept to Enhance the Piezoelectric and Electrocaloric Properties of Ferroelectrics // *Adv. Funct. Mater.* 2016. V. 26. P. 7326–7333. <https://doi.org/10.1002/adfm.201602368>
7. *Mischenko A.S., Zhang Q., Scott J.F., Whatmore R.W., Mathur N.D.* Giant Electrocaloric Effect in Thin-Film PbZr_{0.95}Ti_{0.05}O₃ // *Science.* 2006. V. 311. P. 1270–1271. <https://doi.org/10.1126/science.1123811>
8. *Suchaneck G., Gerlach G.* Lead-Free Relaxor Ferroelectrics for Electrocaloric Cooling // *Mater. Today: Proceed.* 2016. V. 3. P. 622–631. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.100>
9. *Grünebohm A., Ma Y.B., Marathe M., Xu B.X., Albe K., Kalcher C., Meyer K.C., Shvartsman V.V., Lupascu D.C., Ederer C.* Origins of the Inverse Electrocaloric Effect // *Energy Technol.* 2018. V. 6. P. 1491–1511. <https://doi.org/10.1002/ente.201800166>
10. *Samantaray K.S., Amin R., Rini E., Bhaumik I., Mekki A., Harrabi K., Sen S.* Defect Dipole Induced Improved Electrocaloric Effect in Modified NBT-6BT Lead-Free Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 903. P. 163837. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163837>
11. *Luo L., Jiang X., Zhang Y., Li K.* Electrocaloric Effect and Pyroelectric Energy Harvesting of (0.94-x) Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃-x0.06BaTiO₃-xSrTiO₃ Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. P. 2803–2812. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.047>
12. *Srikanth K., Vaish R.* Enhanced Electrocaloric, Pyroelectric and Energy Storage Performance of BaCe_xTi_{1-x}O₃ Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. P. 3927–3933. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.058>
13. *Kimmel A., Gindele O., Duffy D., Cohen R.* Giant Electrocaloric Effect at the Antiferroelectric-to-Ferroelectric Phase Boundary in Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 115. P. 023902. <https://doi.org/10.1063/1.5096592>
14. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment // *Offic. J. Eur. Union L* 37. 2003. V. 46. P. 19–23. <http://data.europa.eu/eli/dir/2002/95/oj>
15. *Yang Z., Du H., Jin L. and Poelman D.* High-Performance Lead-Free Bulk Ceramics for Electrical Energy Storage Applications: Design Strategies and Challenges // *J. Mater. Chem. A.* 2021. V. 9. P. 18026–18085. <https://doi.org/10.1039/d1ta04504k>
16. *Wu J.* Perovskite Lead-Free Piezoelectric Ceramics // *J. Appl. Phys.* 2020. V. 127 P. 190901. <https://doi.org/10.1063/5.0006261>
17. *Panda P.K.* Review: Environmental Friendly Lead-Free Piezoelectric Materials // *J. Mater. Sci.* 2009. V. 44. P. 5049–5062. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3643-0>

18. 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.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03061.x>
19. Bernard J., Bencan A., Rojac T., Holc J., Malic B., Kosec M. Low Temperature Sintering of $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. P. 2409–2411. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02447.x>
20. Kumar R., Singh S. Enhanced Electrocaloric Effect in Lead-Free $0.9(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-0.1Sr(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$ Ferroelectric Nanocrystalline Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 723. P. 589–594.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.252>
21. Liu Z., Fan H., Lei S., Ren X., Long C. Duplex Structure in $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-SrZrO_3$ Ceramics with Temperature-Stable Dielectric Properties // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. P. 115–123.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.024>
22. Kumar R., Singh S. Enhanced Electrocaloric Response and Energy-Storage Properties in Lead-Free $(1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-xSrZrO_3$ Nanocrystalline Ceramics // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 764. P. 289–294.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.083>
23. 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.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2019.1569984>
24. Kołodziejczak-Radzimska A. and Jesionowski T. Zinc Oxide—from Synthesis to Application: A Review // *Materials.* 2014. V. 7. P. 2833–2881.
<https://doi.org/10.3390/ma7042833>
25. Louër D., Weigel D., Louboutin R. Méthode Directe de Correction des Profils de Raies de Diffraction des Rayons X. I. Méthode Numérique de Déconvolution // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1969. V. 25. P. 335–338.
<https://doi.org/10.1107/s0567739469000556>
26. Louboutin R., Louër D. Méthode Directe de Correction des Profils de Raies de Diffraction des Rayons X. III. Sur la Recherche de la Solution Optimale Lors de la Déconvolution // *Acta Crystallogr., Sect. A.* 1972. V. 28. P. 396–400. <https://doi.org/10.1107/S056773947200107X>
27. Le Bail A., Louër D. Smoothing and Validity of Crystallite-Size Distributions from X-ray Line-Profile Analysis // *J. Appl. Crystallogr.* 1978. V. 11. P. 50–55.
<https://doi.org/10.1107/S0021889878012662>
28. Zhurov V.V., Ivanov S.A. PROFIT Computer Program for Processing Powder Diffraction Data on an IBM PC with a Graphic User Interface // *Crystallogr. Rep.* 1997. V. 42. P. 202–206.
29. Калева Г. М., Политова Е. Д., Иванов С. А., Мосунов А. В., Стефанович С. Ю., Садовская Н. В. Синтез, структура, диэлектрические и нелинейные оптические свойства керамики системы $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3-BaZrO_3$ // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 2. С. 208–215.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23020082>
30. Kurtz S.K., Perry T.T. A Powder Technique for the Evaluation of Nonlinear Optical Materials // *J. Appl. Phys.* 1968. V. 39. № 8. P. 3798–3813.
<https://doi.org/10.1109/JQE.1968.1075108>