УДК 538.911 *Оригинальная статья*

Влияние добавки NiO на фазовый состав и сегнетоэлектрические свойства бессвинцовых керамик на основе ниобата калия натрия

С.В. Торяник[1], Т.С. Ильина[1], Е.А. Скрылева[1], Б.Р. Сенатулин[1], М.И. Воронова[1], А.В. Павленко[2], Д.А. Киселев[1], Ю.Н. Пархоменко[1]

[1]*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС» 119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4, стр. 1*

[2]*ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН» 344006, Россия, Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41*

torianiksofia@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.185

Аннотация: Разработка бессвинцовых пьезоэлектрических материалов, способных заменить токсичный цирконат-титанат свинца, является одной из приоритетных задач современного материаловедения в связи с ужесточением экологических норм и растущим спросом на экологичные высокотемпературные преобразователи. Керамика на основе ниобата калия натрия рассматривается как перспективный кандидат благодаря высокой температуре Кюри, однако её практическое применение ограничено сложностью получения плотных образцов и недостаточно высокими электрофизическими характеристиками, что делает актуальным изучение влияния как замещений в A- и B-позициях перовскитной структуры (ABO_3), так и добавок, способных улучшать спекаемость и модифицировать локальные сегнетоэлектрические свойства. В настоящей работе исследованы три состава $0{,}94(Na_{0{,}54}K_{0{,}46})(Nb_{0{,}9}Ta_{0{,}1})O_3 - 0{,}06LiSbO_3 - xNiO$ (*KNNT-LS-xNiO*), где x = 0, 0,01 и 0,02. Для всесторонней характеризации образцов применён комплекс взаимодополняющих методов – рентгенофазовый анализ с уточнением структуры по методу Ритвельда, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия и силовая микроскопия пьезоотклика. Установлено, что в образцах с $x = 0$ и $x = 0{,}01$ присутствуют неполярные вторичные фазы, тогда как при $x = 0{,}02$ эти фазы полностью подавляются и наблюдается сосуществование полярных фаз $P1m1$ и $P4mm$. Наибольшее содержание сегнетоактивных фаз и максимальное время релаксации индуцированной доменной структуры зафиксированы для образца с наибольшим содержанием *NiO*, что свидетельствует о существенном повышении стабильности остаточной поляризации при оптимальном легировании. Полученные результаты демонстрируют, что целенаправленное сочетание замещений в кристаллической решётке и добавки *NiO* позволяет управлять фазовым составом и релаксационными характеристиками индуцированной доменной структуры, открывая путь к созданию бессвинцовых керамик с улучшенными и воспроизводимыми сегнетоэлектрическими свойствами.

Ключевые слова: ниобат калия натрия, бессвинцовые керамики, атомно-силовая микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгенофазовый анализ

Торяник Софья Витальевна – аспирант 1 года обучения кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, инженер научного проекта лаборатории физики оксидных сегнетоэлектриков, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Ильина Татьяна Сергеевна – к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории физики оксидных сегнетоэлектриков, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Скрылева Елена Александровна – инженер научного проекта лаборатории физики оксидных сегнетоэлектриков, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет

© С.В. Торяник, Т.С. Ильина, Е.А. Скрылева, Б.Р. Сенатулин, М.И. Воронова, А.В. Павленко, Д.А. Киселев, Ю.Н. Пархоменко, 2026

«МИСИС»
Сенатулин Борис Романович – эксперт научного проекта лаборатории физики оксидных сегнетоэлектриков, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Воронова Марина Игоревна – эксперт научного проекта лаборатории физики оксидных сегнетоэлектриков, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Павленко Анатолий Владимирович – д.ф.-м.н., заведующий лабораторией наноразмерных активных сред и материалов, ФГБУН «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН»
Киселев Дмитрий Александрович – к.ф.-м.н., заведующий кафедрой материаловедения полупроводников и диэлектриков, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Пархоменко Юрий Николаевич – д.ф.-м.н., научный руководитель, профессор кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Original paper

The effect of NiO doping on the phase composition and ferroelectric properties of lead-free ceramics based on sodium and potassium niobate

S.V. Torianik[1], T.S. Ilina[1], E.A. Skryleva[1], B.R. Senatulin[1], M.I. Voronova[1], A.V. Pavlenko[2], D.A. Kiselev[1], Yu.N. Parkhomenko[1]
[1]*University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia*
[2]*Federal Research Center Southern Scientific Center of the RAS, Rostov-on-Don, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.185

Abstract: The development of lead-free piezoelectric materials capable of replacing the alternative lead zirconate titanate is a priority in modern materials science due to stricter environmental regulations and the growing demand for environmentally friendly, high-temperature transducers. Potassium sodium niobate-based ceramics offer potential as a promising candidates due to their high Curie temperature. However, their practical application is characterized by a dense structure and unclear electrophysical properties. This requires targeted study of both transformations in the A- and B-positions of the perovskite structure (ABO_3) and additives capable of improving sinterability and modifying local ferroelectric properties. In this work, three compositions $0{,}94(Na_{0,54}K_{0,46})(Nb_{0,9}Ta_{0,1})O_3 - 0{,}06LiSbO_3 - xNiO$ (*KNNT-LS-xNiO*), where x = 0, 0,01 and 0,02, were investigated. For all additional characterization of the samples, a set of complementary methods was used: X-ray diffraction analysis with structure refinement by the Rietveld method, X-ray photoelectron spectroscopy, atomic force microscopy and piezoresponse force microscopy. It was found that the non-polar secondary tetragonal phase P4/mbm (potassium-tungsten bronze structure) is present in samples with x = 0 and x = 0,01, whereas at x = 0,02 this phase is completely controlled, and the coexistence of the polar phases $P1m1$ and $P4mm$ is observed. The highest content of ferroelectric phases and the longest relaxation time of the induced domain structure were recorded for the sample with the highest *NiO* content, indicating increased stability of residual polarization with minimal doping. The obtained results show that a targeted combination of substitutions in the crystal lattice and the introduction of *NiO* additive makes it possible to control the phase composition and relaxation functions of the induced domain structure, opening the way to the creation of lead-free ceramics with improved and reproducible ferroelectric phenomena.

Keywords: potassium-sodium niobate, lead-free ceramics, atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray phase analysis.

Sofia V. Torianik – 1st year postgraduate student, Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, University of Science and Technology MISIS, ORCID: 0009-0001-7753-9907
Tatiana S. Ilina – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics, University of Science and Technology MISIS, ORCID: 0000-0002-1641-1731
Elena A. Skryleva – Engineer of the scientific project, Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics, University of Science and Technology MISIS, ORCID: 0000-0002-9588-4456
Boris R. Senatulin – Expert in the scientific project, Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics, University of Science and Technology MISIS, ORCID: 0000-0001-8293-6221

Marina I. Voronova – Expert in the scientific project, Laboratory of Physics of Oxide Ferroelectrics, University of Science and Technology MISIS, ORCID: 0000-0003-0233-7902
Anatoliy V. Pavlenko – Dr. Sc., Head of the Laboratory of Nanoscale Active Media and Materials, Federal Research Centre The Southern Scientific Centre of the RAS, ORCID: 0000-0002-4257-2950
Dmitry A. Kiselev – Ph. D., Head of the Department of Materials Science of Semiconductors and Dielectrics, University of Science and Technology MISIS, ORCID: 0000-0003-1047-3007
Yurii N. Parkhomenko – Dr. Sc., Scientific supervisor, Professor, Department of Semiconductor and Dielectric Materials Science, University of Science and Technology MISIS, ORCID: 0000-0002-1970-9867

Поступила в редакцию/received: 24.07.2026; после рецензирования/revised: 29.08.2026; принята/accepted: 30.08.2026.

1. Введение

Бессвинцовая пьезоэлектрическая керамика на основе ниобата калия натрия (KNN) в настоящее время рассматривается как одна из наиболее перспективных альтернатив традиционным свинецсодержащим материалам, в частности цирконату-титанату свинца [1, 2]. Интерес к этим материалам обусловлен как ужесточением экологических норм (директивы Европейского союза Restriction of Hazardous Substances и Waste from Electrical and Electronic Equipment), так и необходимостью создания экологичных высокоэффективных преобразователей для электроники, работающих в широком температурном интервале [2, 3]. Керамики на основе $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ (KNN) обладают высокой температурой Кюри ($T_C > 400$°C) и относительно большими значениями пьезоэлектрического модуля, что делает их привлекательными для использования в датчиках, актуаторах и высокочастотных устройствах [1, 4]. Однако практическое применение чистого KNN сдерживается рядом проблем: сложностью получения плотных образцов из-за летучести щелочных элементов (Na, K) при высокотемпературном спекании, а также недостаточно высокими, по сравнению с цирконат-титанатом свинца, электрофизическими характеристиками [1, 5].

Для преодоления этих ограничений активно применяются различные стратегии модифицирования состава. Значительное улучшение функциональных свойств достигается за счёт легирования как в А-позиции (например, Li^+, La^{3+}), так и в В-позиции (Sb^{5+}, Ta^{5+}, Ti^{4+} и т.д.) перовскитной структуры ABO_3 [1, 6, 7], а также введением акцепторных и донорных допантов. Такие замещения позволяют смещать полиморфные фазовые границы, формировать релаксорное состояние и, как следствие, увеличивать пьезоэлектрический отклик [1, 6]. Параллельно с этим широкое распространение получило использование легкоплавких добавок [8]. Введение оксидов переходных металлов (CuO, NiO, MnO_2) или фторидов снижает температуру спекания, подавляет испарение щелочных металлов и способствует получению более плотной и однородной микроструктуры, что напрямую влияет на повышение плотности керамик и воспроизводимости

электрофизических свойств [8, 9]. При этом важно отметить, что выбор конкретной добавки и её концентрации требует тщательной оптимизации, поскольку избыточное легирование может приводить к образованию вторичных фаз и ухудшению пьезоэлектрических параметров [1, 8, 10].

Несмотря на огромное количество публикаций, посвящённых керамикам KNN, исследования в этой области сохраняют высокую актуальность [1, 6, 11]. До сих пор ведутся активные поиски оптимальных составов и режимов обработки, позволяющих достичь уровня свойств, полностью конкурентоспособного с лучшими свинецсодержащими аналогами. Особый интерес представляет комплексное изучение влияния каждого компонента на кристаллическую структуру, микроструктуру и локальные сегнетоэлектрические свойства, поскольку именно понимание физических механизмов, лежащих в основе высоких сегнетоэлектрических характеристик, является ключом к целенаправленному синтезу новых материалов [1, 12]. В последние годы значительное внимание уделяется также исследованию доменной динамики и процессов переключения поляризации, которые определяют макроскопический пьезоэффект [12]. В частности, методы силовой микроскопии пьезоотклика (СМП) позволяют визуализировать доменную структуру и изучать её эволюцию под действием внешнего электрического поля, что даёт уникальную информацию о локальных механизмах переключения поляризации [12, 13].

В данной работе проведено систематическое исследование трёх составов керамик на основе системы $KNNT-LS$: $0{,}94(Na_{0,54}K_{0,46})(Nb_{0,9}Ta_{0,1})O_3$ – $0{,}06\,LiSbO_3$; $0{,}94(Na_{0,54}K_{0,46})(Nb_{0,9}Ta_{0,1})O_3$ – $0{,}06\,LiSbO_3$ – 0,01% NiO; $0{,}94(Na_{0,54}K_{0,46})(Nb_{0,9}Ta_{0,1})O_3$ – $0{,}06\,LiSbO_3$ – 0,02% NiO. Выбор состава обусловлен тем, что совместное замещение на А-позиции (Li^+) и В-позиции (Ta^{5+}, Sb^{5+}) позволяет эффективно сместить полиморфную фазовую границу в область комнатной температуры и тем самым усилить пьезоэлектрический отклик, как это было показано в ряде работ [1, 6]. Оксид никеля, в свою очередь, выступает в качестве добавки, улучшающей спекание, а также может оказывать влияние на электрофизические свойства за счёт изменения концентрации кислородных вакансий и зарядового состояния ионов никеля [8, 9]. Полученные результаты позволили установить корреляции между составом, кристаллической структурой, микроструктурой и локальным пьезоэлектрическим откликом, а также оценить влияние малых добавок NiO на свойства керамик. Это даёт возможность оптимизировать состав для практических применений в области пьезоэлектроники, где требуются высокие пьезомодули, температурная стабильность и низкая стоимость материалов.

2. Экспериментальная часть

Образцы керамики KNN были получены методом твердофазного синтеза. В качестве исходных материалов использовались $NaHCO_3$, $KHCO_3$, Li_2CO_3, Nb_2O_5, Ta_2O_5, Sb_2O_5, NiO. Образцы $0{,}94(Na_{0,54}K_{0,46})(Nb_{0,9}Ta_{0,1})O_3 - 0{,}06\ LiSbO_3 + x\,\%\ NiO$ синтезировались в течение 5 часов; 1,5 часов; 1,5 часов при температурах 950°C; 1140°C; 1120°C соответственно для $x = 0$; 0,01; 0,02 ($KNNT-LS$, $KNNT-LS$ +0,01 NiO, $KNNT-LS$ +0,02 NiO).

Исследования методом рентгеновской дифракции выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07 с использованием монохроматизированного $CuK\alpha$-излучения. Обработка спектров проводилась методом Ритвельда с использованием программы FullProf [14].

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопит (РФЭС) проводили на спектрометре PHI5000 VersaProbeII XPS. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое $AlK\alpha$ излучение ($hv = 1486{,}6$ эВ) мощностью 50 Вт. Образцы керамик скалывали на воздухе непосредственно перед загрузкой в спектрометр. Диаметр области анализа составлял 100 или 200 мкм. Информацию об элементном составе получали по обзорным спектрам, которые снимали при энергии пропускания 117,4 эВ с шагом 1,0 эВ. Атомные концентрации определяли по измеренным интегральным интенсивностям фотоэлектронных линий обзорных спектров методом факторов относительной элементной чувствительности, значения которых содержатся в банке данных программного обеспечения MultiPak 9.6.0. Информацию о химическом состоянии элементов определяли по спектрам высокого разрешения (ВР). Спектры ВР снимали при энергии пропускания 23,5 эВ с шагом в 0,2 эВ. Аппроксимацию спектров выполняли нелинейным методом наименьших квадратов с использованием функции Гаусса-Лоренца. Калибровка шкалы энергий связи E_{link} проведена по $Au4f$ – 83,96 эВ и $Cu2p3$ – 932,62 эВ. Коррекцию шкалы E_{link} проводили по спектру углерода $C1s$ 284,9 эВ.

Исследование «as-grown» и индуцированной доменной структуры проведены с помощью атомно-силового микроскопа Ntegra Prima, NT-MDT Spectrum Instruments в режиме СМП с использованием кантилеверов NSG10Pt (NT-MDT SI, Россия), амплитуда переменного напряжения 5 В, частота 27 кГц.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены дифрактограммы и штрих-диаграммы для фаз, используемых для описания суммарного экспериментального спектра для образцов керамик $KNNT-LS$, $KNNT-LS$ –0,01 NiO и $KNNT-LS$ –0,02 NiO

методом Ритвельда.

Результаты демонстрируют наличие вторичных неполярных фаз $P4/mbm$ и $Fm\bar{3}m$ в образце $KNNT-LS$. В образце $KNNT-LS+0{,}01\,NiO$ присутствует одна неполярная вторичная фаза $P4/mbm$. В образце $KNNT-LS+0{,}02\,NiO$ вторичные фазы отсутствуют, при этом наблюдается наличие двух полярных фаз: моноклинной $P1m1$ и тетрагональной $P4mm$.

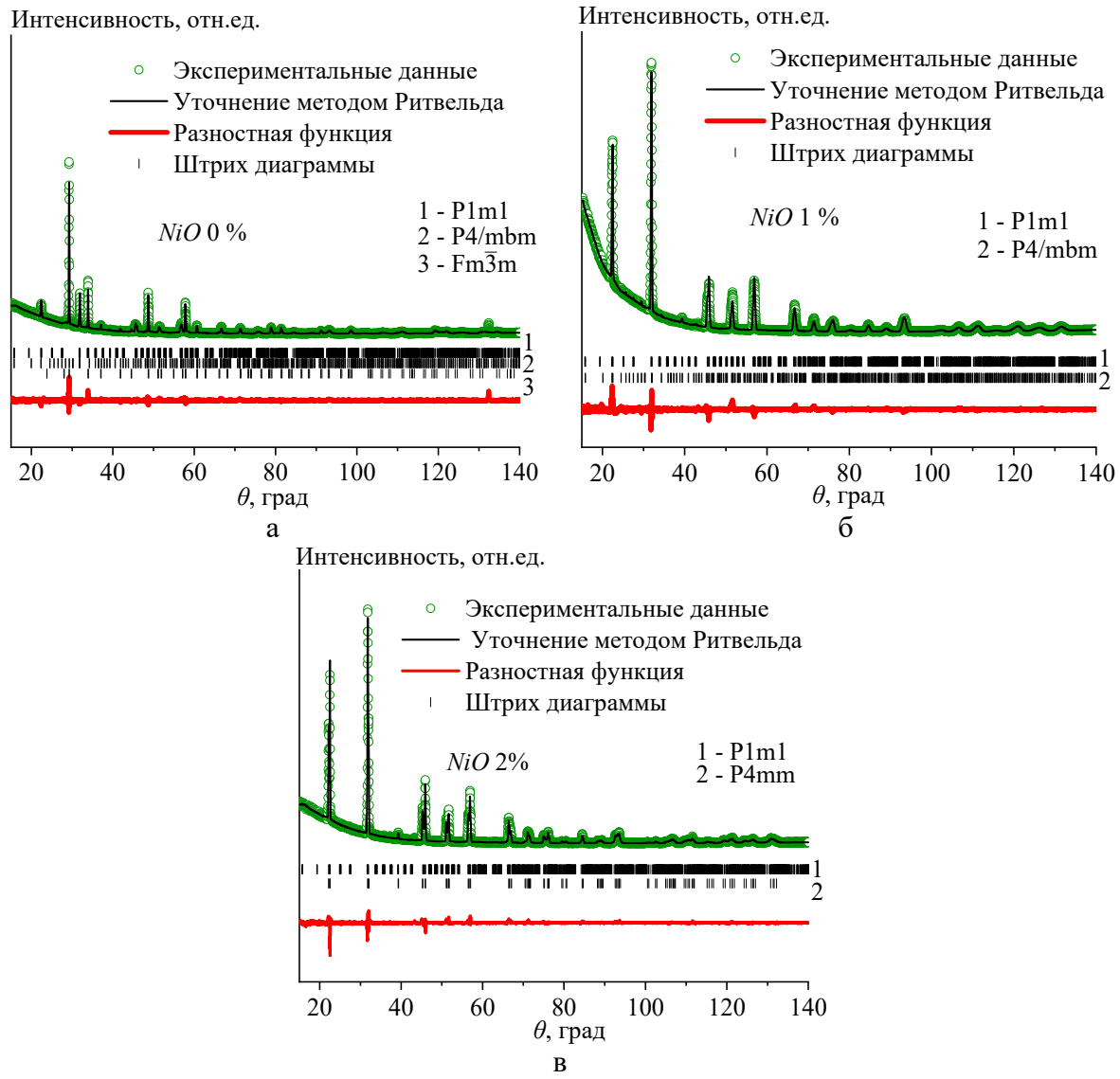

Рис. 1. Дифрактограммы, модельные спектры, полученные методом Ритвельда, и штрих-диаграммы фаз для образцов $KNNT-LS$ (а), $KNNT-LS+0{,}01\,NiO$ (б) и $KNNT-LS+0{,}02\,NiO$ (в).

Образцы керамик были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. На рис. 2 представлены спектры $K\ 2p$ образцов $KNNT-LS$ (а) и $KNNT-LS+0{,}02\,NiO$ (б).

Спектры $K\ 2p$ содержат основной дублет 1-1’ с энергией связи пика

$K\ 2p_{3/2}$ 291,3 эВ от атомов калия в структуре перовскита и дополнительный дублет 2-2'с энергией связи в области 292,2-292,9 эВ.

Концентрации калия $K1$ и $K2$, соответствующие дублетам 1-1' и 2-2', рассчитывали по общей концентрации калия, умноженной на долю дублета 1-1' в первом случае и на долю дублета 2-2' во втором. Для образца $KNNT-LS$ получены значения концентраций 68% $K1$ и 32% $K2$, для образца $KNNT-LS+0{,}02\,NiO$ наблюдается наличие только одного дублета $K\ 2p$ – $K1$.

Таблица 1. Пространственная группа симметрии (ПГС) и параметры кристаллической структуры образцов $KNNT-LS$, $KNNT-LS+0{,}01\,NiO$ и $KNNT-LS+0{,}02\,NiO$, полученные методом Ритвельда.

Образец	*ПГС*	V, %	a, Å	b, Å	c, Å	V_{cell}, Å^3	*R-факторы*			GOF
							R_p	R_{wp}	R_e	
$KNNT-LS$	$P1m1$	32,28	7,97	7,90	7,94	499,92	7,31	11,1	6,09	1,80
	$P4/mbm$	1,95	12,57	12,57	3,97	627,28				
	$Fm\bar{3}m$	65,77	10,57	10,57	10,57	1180,93				
$KNNT-LS$ 1% NiO	$P1m1$	95,97	7,97	7,90	7,92	498,73	4,13	6,33	3,61	1,70
	$P4/mbm$	4,03	12,49	12,49	3,98	620,84				
$KNNT-LS$ 2% NiO	$P1m1$	39,19	7,80	7,90	7,95	502,57	6,16	8,76	5,97	1,50
	$P4mm$	60,81	3,95	3,95	4,01	62,56				

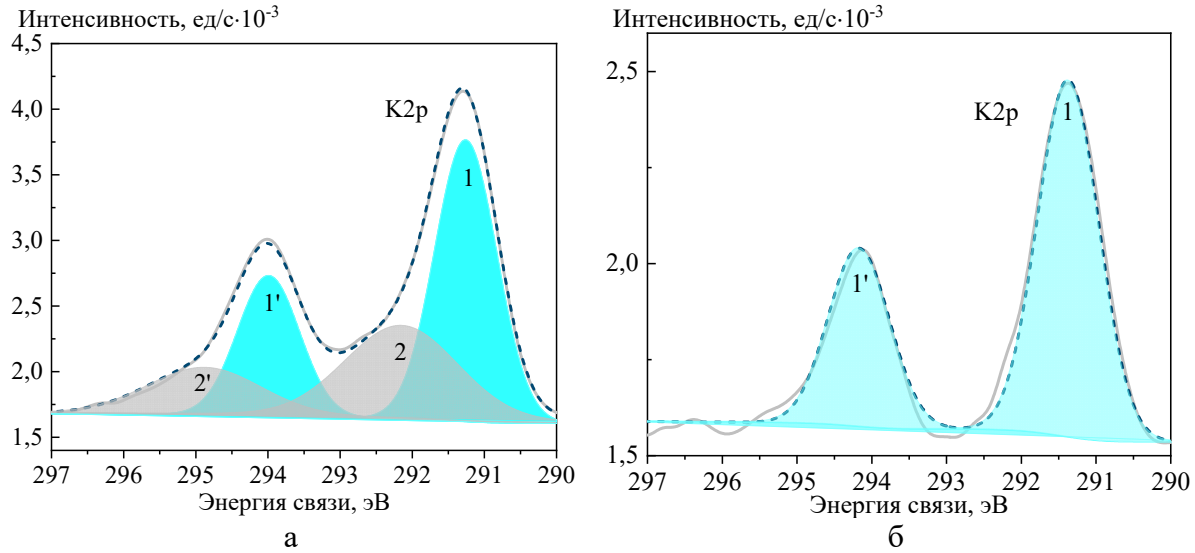

Рис. 2. Спектры $K\ 2p$ образцов керамик $KNNT-LS$ (а) и $KNNT-LS+0{,}02\,NiO$ (б).

В более ранних исследованиях керамик на основе KNN методом РФЭС было показано, что спектр $K\ 2p$ является структурно-чувствительным индикатором сегнетоэлектрических свойств. Сравнительный анализ концентрации $K2$ и данных о содержании

неполярных фаз показал корреляцию между этими параметрами. Самые низкие значения $K2$ получены на образцах с высоким содержанием сегнетоэлектрической фазы и наоборот, что позволило установить принадлежность дублета 1-1’ ионам калия в А позициях перовскита, а дублета 2-2’ вторичной фазе [15, 16, 17].

Для образца $KNNT-LS+0{,}02\,NiO$ второй дублет калия $K2$ отсутствует, что согласуется с результатами дифрактометрических исследований и подтверждает принадлежность К2 к вторичной фазе.

Далее сегнетоэлектрические свойства керамик исследованы методом силовой микроскопии пьезоотклика. На рис. 3 изображена исходная доменная структура керамик $KNNT-LS+x\,\%\,NiO$, размер сканирования 15×15 мкм^2. Эффект переключения поляризации изучен путем создания индуцированной постоянным напряжением ±30 В доменной структуры «box-in-box». Кроме того, на СМП изображениях наблюдаются области с нулевым контрастом, что соответствует несегнетоактивной фазе, при этом можно заметить почти полное отсутствие таких областей в случае образца $KNNT-LS+0{,}02\,NiO$.

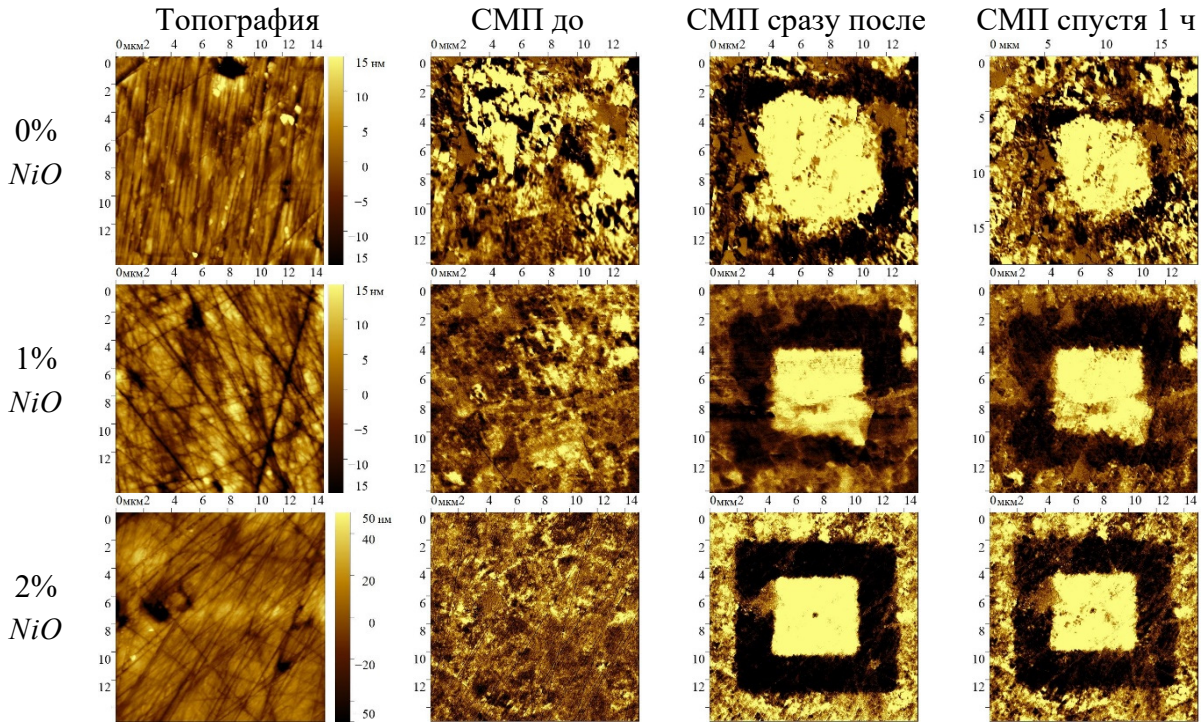

Рис. 3. Изображения топографии (первый столбец), исходной (второй столбец), индуцированной доменной структуры сразу после поляризации (третий столбец) и спустя 1 час после поляризации ±30 В (четвертый столбец) образцов $KNNT-LS$, $KNNT-LS+0{,}01\,NiO$ и $KNNT-LS+0{,}02\,NiO$.

На основе полученных изображений были построены релаксационные кривые (см. рис. 4), каждая точка на графике равна разнице сигналов

пьезоотклика между положительно и отрицательно поляризованными областями. Установлено, что с увеличением концентрации NiO от 0 до 2% наблюдается увеличение времени релаксации индуцированной доменной структуры.

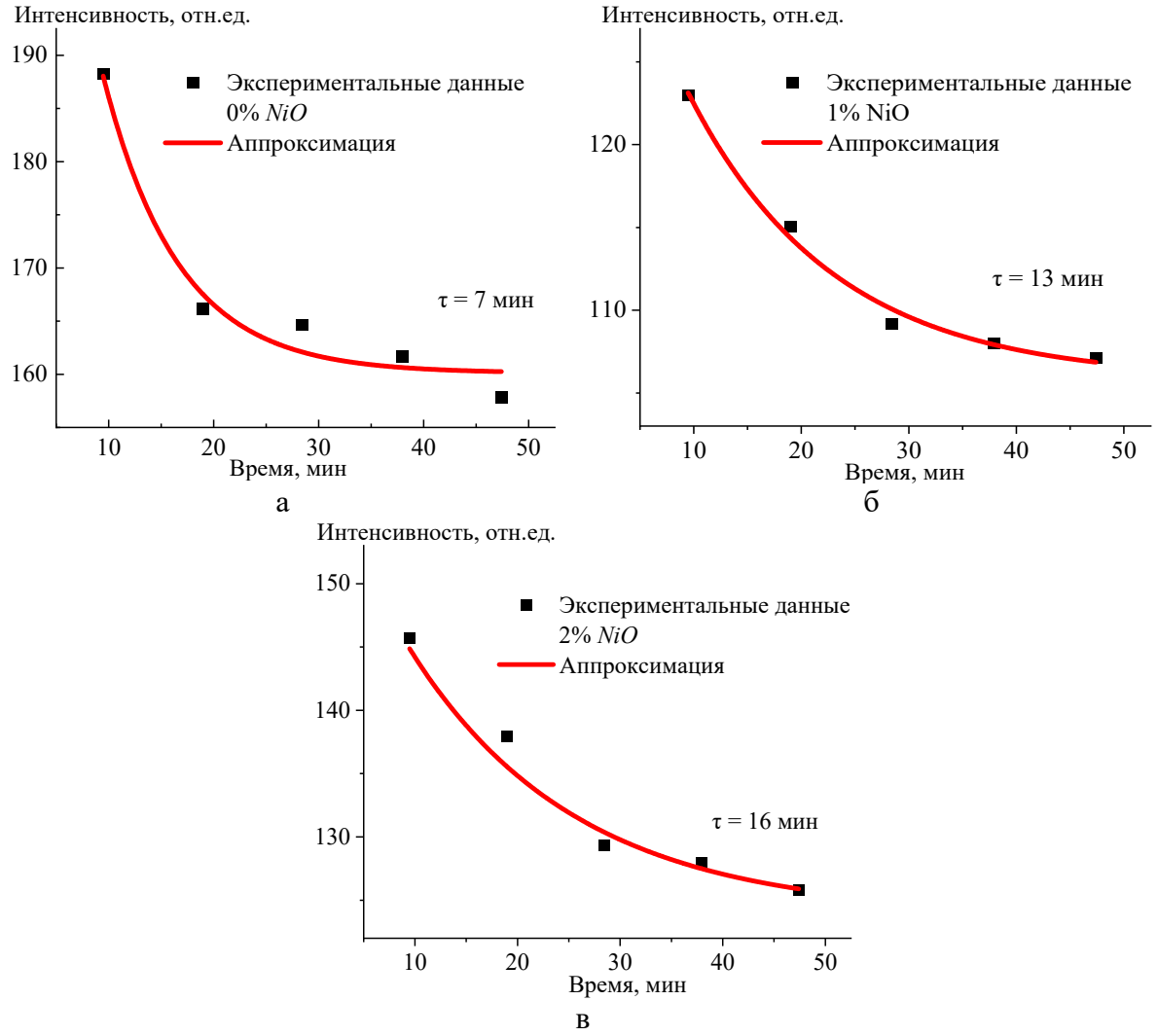

Рис. 4. Кривые релаксации сигнала пьезоотклика для образцов $KNNT-LS$ (а), $KNNT-LS+0{,}01\ NiO$ (б) и $KNNT-LS+0{,}02\ NiO$ (в).

6. Заключение

В настоящей работе на примере трёх составов системы $0{,}94(Na_{0,54}K_{0,46})(Nb_{0,9}Ta_{0,1})O_3 - 0{,}06\,LiSbO_3 - xNiO$, где $x = 0$, 1 и 2 мас.%, продемонстрирована определяющая роль добавки NiO в формировании фазового состава и локальных сегнетоэлектрических свойств бессвинцовой керамики на основе ниобата калия натрия. Установлено, что присутствие даже малого количества NiO существенно влияет на фазовый состав керамик: если при $x = 0$ и 0,01 в образцах содержится неполярная тетрагональная фаза $P4/mbm$ со структурой калиево-вольфрамовой бронзы,

то увеличение концентрации добавки до 2% приводит к её полному исчезновению и наличию только полярных фаз $P1m1$ и $P4mm$.

Данные рентгенофазового анализа согласуются с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: содержание несегнетоактивной фазы в исследуемых керамиках коррелирует с интенсивностью дополнительного дублета (292,2 эВ) в спектрах калия K 2p, что подтверждает принадлежность данного дублета вторичной фазе.

Сопоставление данных о фазовом составе с параметрами релаксации индуцированной доменной структуры показало, что образец с максимальной долей NiO ($x = 0{,}02$) характеризуется не только наибольшим содержанием полярных фаз, но и значительно более длительным временем релаксации, что свидетельствует о повышении стабильности поляризованного состояния. Оптимальное легирование позволяет не только устранить нежелательную неполярную фазу в образцах, но и улучшить стабильность поляризованного состояния, что критически важно для практических применений бессвинцовых материалов данного класса.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что комплексное замещение в A- и B-позициях перовскитной структуры ABO_3 в сочетании с контролируемым введением добавки NiO является эффективным инструментом управления фазовым составом и релаксационными характеристиками индуцированной доменной структуры.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект № FSME-2024-0001). Работы по синтезу керамических образцов выполнены в рамках государственного задания ЮНЦ РАН (№ 125011400232-3).

Библиографический список:

1. **Lv, X.** Emerging new phase boundary in potassium sodium niobate based ceramics / X. Lv, J. Zhu, D. Xiao et al. // Chemical Society Reviews. – 2020. – V. 49. – I. 3. – P. 671-707. DOI: 10.1039/c9cs00432g.
2. **Zhang, N.** Lead-free (K,Na)NbO_3-based materials: preparation techniques and piezoelectricity / N. Zhang, T. Zheng, J. Wu // ACS Omega. – 2020. – V. 5. – I. 7. – P. 3099-3107. DOI: 10.1021/acsomega.9b03658.
3. **Chi, W.** Significantly enhanced mechanical quality factor with favorable piezoelectricity in $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-based ceramics / W. Chi, X. Zhou, J. Zou et al. // Journal of Materials Science. – 2022. – V. 57. – I. 43. – P. 20285-20298. DOI: 10.1007/s10853-022-07901-6.
4. **Serrazina, R.** Flash sintered potassium sodium niobate: high performance piezoelectric ceramics at low thermal budget processing / R. Serrazina, A. Tkach, L. Pereira et al. // Materials. – 2022. – V. 15. – I. 19. – Art. № 6603. – 8 p. DOI: 10.3390/ma15196603.
5. **Wei, N.** Low temperature sintering of (K,Na,Li)NbO_3-$BaZrO_3$-(Bi,Na)TiO_3 ceramics with enhanced dielectric and piezoelectric properties / N. Wei, T. Karaki, T. Fujii // Japanese Journal of Applied Physics. – 2020. – V. 59. – № SP. – Art. № SPPD02. – 6 p. DOI: 10.35848/1347-4065/aba73b.
6. **Piah, H.M.A.** Potassium sodium niobate (KNN) lead-free piezoceramics: a review of phase boundary engineering based on KNN materials / H.M.A. Piah, M.W.A. Rashid, U.A.-A. Azlan, M.A.M. Hatta // AIMS Materials Science. – 2023. – V. 10. – I. 5. – P. 835-861. DOI: 10.3934/matersci.2023045.
7. **Montero-Tavera, C.** Study of the structural, ferroelectric, dielectric, and pyroelectric properties of the $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ system doped with Li^+, La^{3+}, and Ti^{4+} / C. Montero-Tavera, M.D. Durruthy-Rodríguez, F.D. Cortés-Vega, J. M. Yañez-Limón // Journal of Advanced Ceramics. – 2020. – V. 9. – I. 3. – P. 329-338. DOI:

10.1007/s40145-020-0372-y.
8. **Yu, Y.** Review of sintering aids in lead-free (K,Na)NbO_3-based ceramics / Y. Yu, T. Zheng, N. Zhang, J. Wu // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2022. – V. 69. – I. 11. – P. 3003-3012. DOI: 10.1109/TUFFC.2022.3152412.
9. **Delshad Chermahini, M.** Effect of NiO sintering aid on the electrical properties of KNN-lst lead-free piezoceramics / M. Delshad Chermahini // Advanced Ceramics Progress. – 2024. – V. 10. – I. 1. – P. 44-48. DOI: 10.30501/acp.2023.414402.1130.
10. **Iacomini, A.** Processing optimization and toxicological evaluation of «lead-free» piezoceramics: a KNN-based case study / A. Iacomini, J.A. Tamayo-Ramos, C. Rumbo et al. // Materials. – 2021. – V. 14. – I. 15. – Art. № 4337. – 13 p. DOI: 10.3390/ma14154337.
11. **Panda, P.K.** High strain lead-free piezo ceramics for sensor and actuator applications: a review / P.K. Panda, B. Sahoo, T.S. Thejas // Sensors International. – 2020. – V. 4. – Art. № 100226. – 11 p. DOI: 10.1016/j.sintl.2022.100226.
12. **Zhang, M.H.** Determination of polarization states in (K,Na)NbO_3 lead-free piezoelectric crystal / M.H. Zhang, C. Hu, Z. Zhou et al. // Journal of Advanced Ceramics. – 2020. – V. 9. – I. 2. – P. 204-209. DOI: 10.1007/s40145-020-0360-2.
13. **Xing, J.** Potassium sodium niobate based lead-free ceramic for high-frequency ultrasound transducer applications / J. Xing, L. Jiang, C. Zhao et al. // Journal of Materiomics. – 2020. – V. 6. – I. 3. – P. 513-522. DOI: 10.1016/j.jmat.2020.03.007.
14. FullProf Suite. Crystallographic tools for diffraction. – Режим доступа: https://www.ill.eu/sites/fullprof. – 22.07.2026.
15. **Ilina, T.S.** Structural and compositional indicators of ferroelectric properties of KNN ceramics / T.S. Ilina, E.A. Skryleva, A.Yu. Ermakov et al. // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – I. 22. – Part B. – P. 36206-36217. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.08.301.
16. **Ilina, T.S.** Study of the structure and ferroelectric properties of 1% barium doped KNN-based ceramics using combined analytical methods / T.S. Ilina, E.A. Skryleva, D.A. Kiselev et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2025. – V. 205. – Art № 112802. – 10 p. DOI: 10.1016/j.jpcs.2025.112802.
17. **Skryleva, E.A.** Origin of chemical shifts in K 2p x-ray photoelectron spectra / E.A. Skryleva, B.R. Senatulin, T.S. Ilina et al. // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 2026. – V. 44. – I. 1. – Art № 013201. – 10 p. DOI: 10.1116/6.0004936.

References:

1. Lv X., Zhu J., Xiao D. et al. Emerging new phase boundary in potassium sodium niobate based ceramics, *Chemical Society Reviews*, 2020, vol. 49, issue 3, pp. 671-707. DOI: 10.1039/c9cs00432g.
2. Zhang N., Zheng T., Wu J. Lead-free (K,Na)NbO_3-based materials: preparation techniques and piezoelectricity, *ACS Omega, 2020*, vol. 5, issue 7, pp. 3099-3107. DOI: 10.1021/acsomega.9b03658.
3. Chi W., Zhou X., Zou J. et al. Significantly enhanced mechanical quality factor with favorable piezoelectricity in $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-based ceramics, *Journal of Materials Science*, 2022, vol. 57, issue 43, pp. 20285-20298. DOI: 10.1007/s10853-022-07901-6.
4. Serrazina R., Tkach A., Pereira L. et al. Flash sintered potassium sodium niobate: high performance piezoelectric ceramics at low thermal budget processing, *Materials*, 2022, vol. 15, issue 19, art. no. 6603, 8 p. DOI: 10.3390/ma15196603.
5. Wei N., Karaki T., Fujii T. Low temperature sintering of (K,Na,Li)NbO_3-$BaZrO_3$-(Bi,Na)TiO_3 ceramics with enhanced dielectric and piezoelectric properties, *Japanese Journal of Applied Physics*, 2020, vol. 59, no. SP, art. no. SPPD02, 6 p. DOI: 10.35848/1347-4065/aba73b.
6. Piah H.M.A., Rashid M.W.A., Azlan U.A.-A., Hatta M.A.M. Potassium sodium niobate (KNN) lead-free piezoceramics: A review of phase boundary engineering based on KNN materials, *AIMS Materials Science*, 2023, vol. 10, issue 5, pp. 835-861. DOI: 10.3934/matersci.2023045.
7. Montero-Tavera C., Durruthy-Rodríguez M.D., Cortés-Vega F.D., Yáñez-Limón J.M. Study of the structural, ferroelectric, dielectric, and pyroelectric properties of the $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ system doped with Li^+, La^{3+}, and Ti^{4+}, *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, vol. 9, issue 3, pp. 329-338. DOI: 10.1007/s40145-020-0372-y.
8. Yu Y., Zheng T., Zhang N., Wu J. Review of sintering aids in lead-free (K,Na)NbO_3-based ceramics, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2022, vol. 69, issue 11, pp. 3003-3012. DOI: 10.1109/TUFFC.2022.3152412.
9. Delshad Chermahini M. Effect of NiO sintering aid on the electrical properties of KNN-LST lead-free piezoceramics, *Advanced Ceramics Progress*, 2024, vol. 10, issue 1, pp. 44-48. DOI: 10.30501/acp.2023.414402.1130.

10. Iacomini A., Tamayo-Ramos J.A., Rumbo C. et al. processing optimization and toxicological evaluation of «lead-free» piezoceramics: a KNN-based case study, *Materials*, 2021, vol. 14, issue 15, art. no. 4337, 13 p. DOI: 10.3390/ma14154337.
11. Panda P.K., Sahoo B., Thejas T.S. High strain lead-free piezo ceramics for sensor and actuator applications: a review, *Sensors International*, 2020, vol. 4, art. no. 100226, 11 p. DOI: 10.1016/j.sintl.2022.100226.
12. Zhang M.H., Hu C., Zhou Z. et al. Determination of polarization states in (K,Na)NbO_3 lead-free piezoelectric crystal, Journal of Advanced Ceramics, 2020, vol. 9, issue 2, pp. 204-209. DOI: 10.1007/s40145-020-0360-2.
13. Xing J., Jiang L., Zhao C. et al. Potassium sodium niobate based lead-free ceramic for high-frequency ultrasound transducer applications, *Journal of Materiomics*, 2020, vol. 6, issue 3, pp. 513-522. DOI: 10.1016/j.jmat.2020.03.007.
14. FullProf Suite. Crystallographic tools for diffraction. Available at: https://www.ill.eu/sites/fullprof. (accessed 22.07.2026).
15. Ilina T.S., Skryleva E.A., Ermakov A.Yu. et al. Structural and compositional indicators of ferroelectric properties of KNN ceramics, *Ceramics International*, 2023, vol. 49, issue 22, part B, pp. 36206-36217. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.08.301.
16. Ilina T.S., Skryleva E.A., Kiselev D.A. et al. Study of the structure and ferroelectric properties of 1% barium doped KNN-based ceramics using combined analytical methods, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2025, vol. 205, art. no. 112802, 10 p. DOI: 10.1016/j.jpcs.2025.112802.
17. Skryleva E.A., Senatulin B.R., Ilina T.S.et al. Origin of chemical shifts in K 2p x-ray photoelectron spectra, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2026, vol. 44, issue 1, art no. 013201, 10 p. DOI: 10.1116/6.0004936.