

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un Lietišķās Ķīmijas fakultāte

Ilze SMELTERE
Doktora studiju programmas „Materiālzinātne” doktorante

**BEZSVINA SEGNETOELEKTRISKĀ
KERAMIKA UZ SĀRMU METĀLU
NIOBĀTU BĀZES**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji
Dr. habil. phys., profesors
M.KNITE
Dr. habil.phys.
A. ŠTERNBERGS

Rīga 2013

Smeltere I. Bezsvina segnetoelektriskā keramika uz sārnu metālu niobātu bāzes. Promocijas darba kopsavilkums.-R.:RTU, 2012.- 27. lpp.

Iespiests saskaņā ar Tehniskās Fizikas institūta 2013. gada 17. janvāra lēmumu, protokols Nr.1



Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā «Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai»

**PROMOCIJAS DARBS
IZVIRZĪTS INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA
IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ**

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2013. gada 5. jūnijā plkst. 14⁰⁰ Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Āzenes ielā 14/24, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE OPONENTI:

Vadošā pētniece, Dr.sc.ing. Dagnija Loča
Rīgas Tehniskā universitāte, Rīgas Biomateriālu Inovācijas un Attīstības centrs

Vadošā pētniece, Dr.sc.ing. Ruta Švinka
Riga Technical University, Institute of Silicate Materials

Profesors, Dr.phys. Juras Banys
Vilnius University, Laboratory of Phase Transitions Dielectric Spectroscopy

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskās universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Ilze Smeltere

Datums

PATEICĪBA

Vēlos izteikt pateicību promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem profesoram Dr.habil.phys. Mārim Knitem un Dr.habil.phys. Andrim Šternbergam.

Liels paldies maniem kolēģiem CFI Sintēzes un tehnoloģijas laboratorijā – Maijai Antonovai, Annai Kalvānei un Mārim Līviņam un, protams, arī kolēģiem Segnetoelektriķu nodaļā. Vēlos izteikt paldies kolēģiem no Krakovas Pedagoģiskās univeristātes Fizikas institūta Polijā, sevišķi Dr.phys. Barbarai Garbarz-Glos.

Vissirsnīgākais paldies maniem vecākiem un brāļa ģimenei par atbalstu un ticību maniem spēkiem. Par to pašu vēlos pateikties arī saviem draugiem.

Par finansiālo atbalstu izsaku pateicību Eiropas Sociālo fondu projektiem «Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai», kā arī “Jauno zinātnieku grupas multidisciplinārs pētījums biomateriālu tehnoloģiju izstrādei” un L'ORÉAL Latvijas stipendijas "Sievietēm zinātnē" ar UNESCO Latvijas Nacionālās komisijas un Latvijas Zinātņu akadēmijas atbalstu.

SATURS

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS	6
Tēmas aktualitāte	6
Problēmas būtība un aktualitāte	6
Darba mērķis un uzdevumi	6
Darba aprobācija	7
DARBA SATURS	8
Literatūras apskats	8
Eksperimentālā daļa	9
Rezultāti un to izvērtējums	10
KNN keramikas sintēze	10
Tīras KNN keramikas raksturojums	11
KNN ar oksīdu piedevu	12
$(K_{0,5}Na_{0,5})Nb_{1-x}Sb_xO_3$	14
$(1-x)(K_{0,5}Na_{0,5})Nb_{1-y}Sb_yO_3-xBaTiO_3$	17
SECINĀJUMI	21
AIZSTĀVAMĀS TĒZES	22
Publikāciju saraksts	24
Pilna teksta tēzes konferenču rakstu krājumos	25
Latvijas Republikas patents	25
Dalība konferencēs	25

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Segnetoelektriskās keramikas izmantošana dažādās ierīcēs tika uzsākta tikai 20. gadsimta 40. gados. Kopš tā laika šajā jomā ir notikusi milzu attīstība. Ir sintezēta dažāda sastāva keramika, ir veikta tās modificēšana, lai materiāla īpašības piemērotu konkrētam izmantošanas mērķim. 1952. gadā pirmo reizi kā segnetoelektrisks materiāls minēts svina cirkonāta titanāts PZT, kas uzrāda augstas elektromehāniskās īpašības, un līdz šim šis materiāls ir dominējis pjezoelektriskās keramikas tirgū. Tomēr svins ir toksisks, līdz ar to ir sevišķi jādomā par pjezoelektrisko elementu uzglabāšanu pēc lietošanas beigām, turklāt svins ir viegli gaistošs un nonāk apkārtējā vidē keramikas izgatavošanas procesa laikā. Eiropas Savienībā izdotas direktīvas, kas ierobežo toksisko elementu izmantošanu elektriskajās ierīcēs un aparātos. Neskatoties uz lielo pieejamās literatūras klāstu par bezsvina keramikas izgatavošanu un izpēti, ir skaidrs, ka šajā jomā vēl jāiegulda vēl liels darbs, lai varētu kaut daļēji aizstāt svina saturošo keramiku.

Sārnu metālu niobātu materiāli ir viena no perspektīvām bezsvina segnetoelektriskās keramikas klasēm. Liela priekšrocība sārnu metālu niobātu keramikai, salīdzinot ar citiem līdzīgiem perovskīta tipa bezsvina materiāliem, ir samērā augstās Kirī temperatūras – ap 400°C. Kālija nātrija niobāta KNN keramiku raksturo arī augstākas pjezoelektriskās īpašības, salīdzinot ar citu bezsvina keramiku. Galvenā problēma, ar ko saskaras KNN izgatavošanas laikā ir tā, ka ir grūti iegūt pilnīgi blīvu keramiku. Segnetoelektriskās keramikas īpašības ir lielā mērā atkarīgs no tās blīvuma, un ir daudz pētnieku un tehnologu, kas meklē iespējas uzlabot keramikas blīvuma parametrus, jo īpaši bezsvina keramikas gadījumā. Rūpniecībā ir ļoti svarīgas produkta ražošanas izmaksas. Dažādas jaunas metodes vai iekārtas, ar kurām varētu izgatavot blīvāku kālija nātrija niobāta (KNN) keramiku, piemēram, dzirkstelzīlādes plazmas saķepināšana (*spark plasma sintering*) vai kondensatora izlādes saķepināšana (*capacitor discharge sintering*), ir dārgas. Strādājot ar tradicionālo keramikas izgatavošanas metodi, procesa izmaksas ir stipri zemākas. Tradicionālā keramikas izgatavošanas metode ir svarīga ne tikai no rūpnieciskā viedokļa, bet arī no materiāla izpētes puses.

Problēmas būtība un aktualitāte

Neskatoties uz to, ka ir pieejams plašs klāsts ar bezsvina segnetoelektriskajiem materiāliem, tomēr tie īpašību ziņā vēl aizvien atpaliek no svina saturošajiem. Galvenais šo materiālu trūkums ir to mazais blīvums, salīdzinot ar svina saturošu keramiku, un grūtības iegūt ļoti blīvas keramikas veidā ar tradicionālo keramikas saķepšanas metodi.

Darba mērķis un uzdevumi

Darba mērķis ir izgatavot blīvu segnetoelektrisko keramiku uz sārnu metālu niobātu bāzes ar tradicionālo keramikas izgatavošanas tehnoloģiju ar nolūku uzlabot dielektriskās, segnetoelektriskās un pjezoelektriskās īpašības.

Atbilstoši darba mērķim, tika izvirzīti darba uzdevumi:

- vadoties pēc literatūras datiem par segnetoelektriskas keramikas izgatavošanu un modificēšanu, izstrādāt blīvus keramiskos materiālus uz sārnu metālu niobātu bāzes;
- pētīt cieto šķīdumu ķīmisko sintēzes procesu;
- veikt materiālu struktūras pētījumus;
- veikt dielektrisko, segnetoelektrisko, pjezoelektrisko īpašību mērījumus;
- iegūto rezultātu, analīze un likumsakarību noskaidrošana.

Darba aprobācija

Par promocijas darba zinātniskiem sasniegumiem un galvenajiem rezultātiem ziņots 24 starptautiskās un vietējās zinātniskās konferencēs, ir publicētas 10 SCI publikācijas un 3 raksti pilna teksta konferenču rakstu krājumos un saņemts viens Latvijas Republikas patents.

DARBA SATURS

Literatūras apskats

Pjezoelektriskie un segnetoelektriskie materiāli pieder pie „viedo” materiālu klases, tie maina fizikālo parametru vērtības atkarībā no ārējās iedarbības [1]. Ilgu laiku pjezoelektrisko keramiku tirgū ir dominējis svina cirkonāta titanāts PZT, tomēr tā sastāvā ir augsts toksiskā svina saturs (līdz pat 60 svara %). Pēdējos gados tas radījis pastiprinātu interesi par bezsvina segnetoelektriskajiem materiāliem, ar kuriem vismaz daļēji varētu aizstāt svina saturošos savienojumus [2].

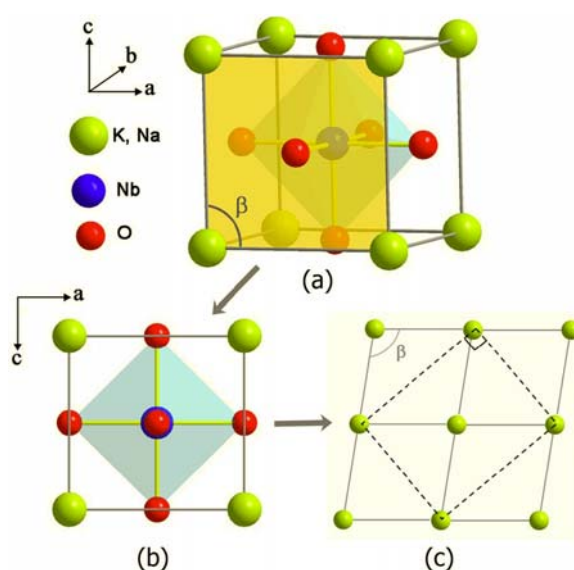
Sārnu metālu niobātu keramikas fizikālās īpašības var tikt mainītas diezgan plašās robežās atkarībā no sastāva [3-5]. Morfotropās fāžu robežas ietekme uz materiāla īpašībām ir novērota jau PZT gadījumā [6] un līdzīgi par perspektīvāko atzīta kālija nātrija niobāta KNN kompozīcija ar K/Na attiecību 50/50, kas atrodas tuvu morfotropai fāžu robežai. Kālija nātrija niobāts pieder perovskītu klasei; ABO_3 elementāršūna, kā parādīts 1. att., ir ar monoklīnu simetriju un režģa parametriem $a_m=c_m>b_m$, leņķis β ir nedaudz lielāks par 90° [7].

Elementu difūzijas pētījumi sārnu metālu niobātos apstiprina, ka sārnu Na^+ un K^+ joni difundē Nb_2O_5 . Produkta slānī, kas izveidojies reakcijas rezultātā, rentgenstaru difrakcijas analīze uzrāda vairāku starpsavienojumu klātbūtni: $Na_2Nb_4O_{11}$, $K_4Nb_6O_{17}$, $K_6Nb_{10,88}O_{30}$, $K_{5,75}Nb_{10,85}O_{30}$. Konstatēts, ka Na^+ joni difundē Nb_2O_5 ātrāk kā K^+ joni, tas skaidrojams ar jonu rādiusu izmēriem, kas Na^+ ir 1,39 Å, savukārt K^+ – 1,64 Å. [8].

Keramikas modifēšana ir labi zināms veids, kā ietekmēt, uzlabot vai mainīt gala produkta īpašības. Modificēt segnetoelektrisko keramiku var:

- mazos daudzumos pievienojot saķepšanu veicinošas piedevas oksīdu veidā virs stehiometrijas,
- aizvietojo ar A- vai B-apakšrežģa katjonus ar tādas pašas vērtības un līdzīgu jonu rādiusu katjoniem,
- aizvietojo ar A- vai B-apakšrežģa katjonus ar zemākas vai augstākas vērtības katjoniem.

KNN keramika ir piemērota svina saturošās pjezokeramikas aizvietošanai augstfrekvences dielektriķu ierīcēs [9-11]. Cietie šķīdumi uz KNN bāzes varētu būt potenciāls implantu materiāls, jo elektriskais lādiņš veicina osteogēzi un šūnu



1. att. Šūnas uzbūve: a) $(K,Na)NbO_3$ elementāršūna; b) elementāršūnas projekcija b ass virzienā; c) elementāršūnas projekcija, bez Nb un O atomiem [7]

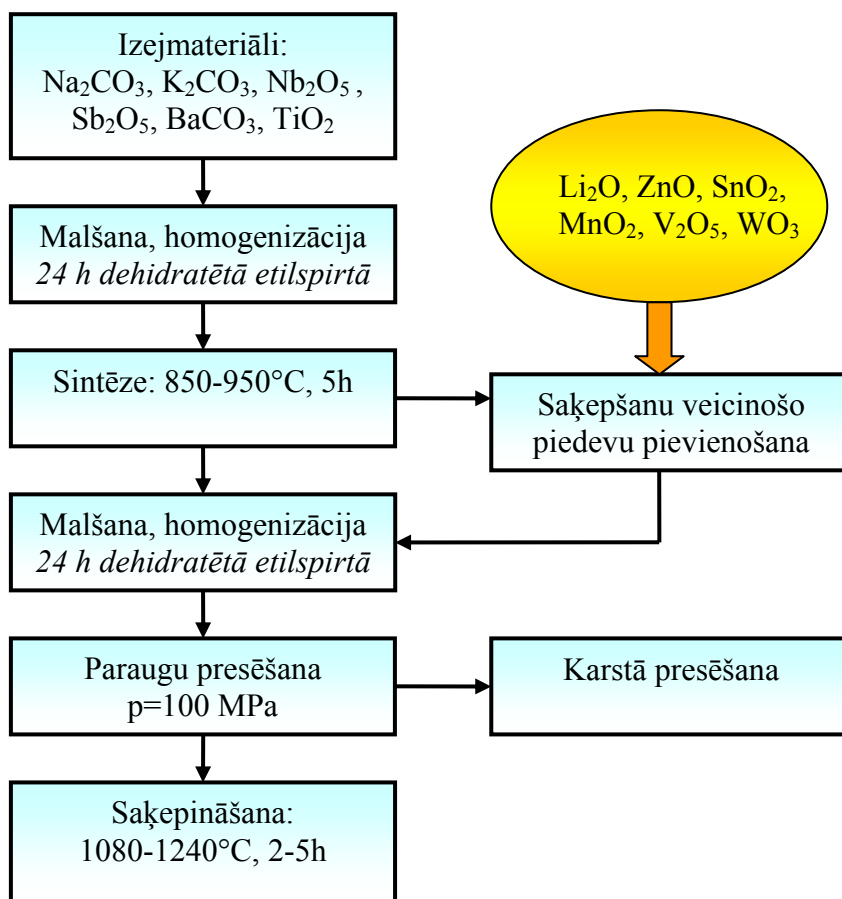
proliferāciju uz materiāla virsmas, kas var palīdzēt kaula reģenerācijas procesā. Pārbaudes rāda, ka KNN citotoksicitāte ir neliela, šūnas labi aug uz paraugiem [12].

Eksperimentālā daļa

KNN keramika tika izgatavota ar tradicionālo keramikas izgatavošanas tehnoloģiju. Par izejmateriāliem ņemti augstas tīrības pakāpes oksīdi un karbonāti. Tika izgatavoti tīri $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ (KNN) un modificēti keramikas paraugi. Modificēšana notika vairākos veidos:

1. Dažādus oksīdus (Li_2O , ZnO , SnO_2 , MnO_2 , V_2O_5 , WO_3) izmantojot kā saķepšanu veicinošos aģentus, pievienojot pēc KNN sintēzes 1 sv% apmērā.
2. Aizvietojo B puses kristālrežģa atomus (Nb^{5+} ar Sb^{5+}).
3. Veidojot cietos šķīdumus no aizvietotajiem KNN ar $BaTiO_3$ (BT).

Bezsvina segnetoelektriska keramikas uz kālija nātrija niobāta bāzes iegūšanas procesa tehnoloģiskā shēma attēlota 2. attēlā.



2. att. Keramikas izgatavošanas procesa tehnoloģiskā shēma

Diferenciāli skenējošās kalorimetrijas (DSC) un termogravimetrijas (TG) analīzes tika veiktas silīcija karbīda SiC krāsniņā temperatūru intervālā no istabas temperatūras līdz $1200^{\circ}C$ ar ātrumu $20^{\circ}C/min$ (NETZSCH STA 449 F3 Jupiter[®]). Sintēzes kinētikas mērījumiem tika izmantota formulai $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ atbilstoša masa, kas sasnēta 1 g apmērā un mazos korunda tūģelīšos sintezēta 400° , 450° , 500° , 550° , 600° , $650^{\circ}C$ temperatūrā, izturot 5, 7, 10, 15, 20, 30 min. Sintēzes iznākumu

novērtē ar parametru α , kas ir izreaģējušās vielas daudzums laikā. Keramisko pulveru saķepšanas procesa pētījumiem izmantots augsttemperatūras mikroskops (EMO-1750-30-K). Temperatūras celšanas ātrums eksperimenta laikā 80°C/min līdz 500°C, 15°C/min no 500 līdz 1450°C.

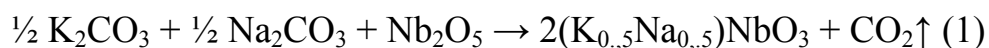
Saķepināto keramikas paraugu blīvumu nosaka ar Arhimēda metodi. Paraugu kristālstruktūras pētījumi pie istabas temperatūras veikti ar rentgendifrakcijas metodi (X'Pert Pro MPD). Mikrostruktūras pētīšanai izmanto skenējošo elektronmikroskopu SEM (Mira/Tescan). Materiāla mehāniskās konstantes – Junga modulis E , bīdes modulis G un Puasona koeficients ν tika mērīti ar ultraskaņas metodi (UZP-1 INCO-VERITAS).

Dielektriskajiem mērījumiem uz parauga plakanparalēlajām virsmām tika uznesti un termiski iededzināti pie 700÷750°C sudraba vai zelta elektrodi. Dielektrisko parametru (dielektriskās caurlaidības ϵ un dielektrisko zudumu leņķa tangensa $\tan\delta$) temperatūras un frekvenču atkarība tika uzņemta, izmantojot RLC tiltu HP4194A. Polarizācijas histerēzes $P(E)$ mērījumi tika veikti izmantojot Soijera-Tauera metodi. Pjezoelektriskie parametri tika noteikti ar rezonanses-antirezonanses metodi polarizētiem paraugiem.

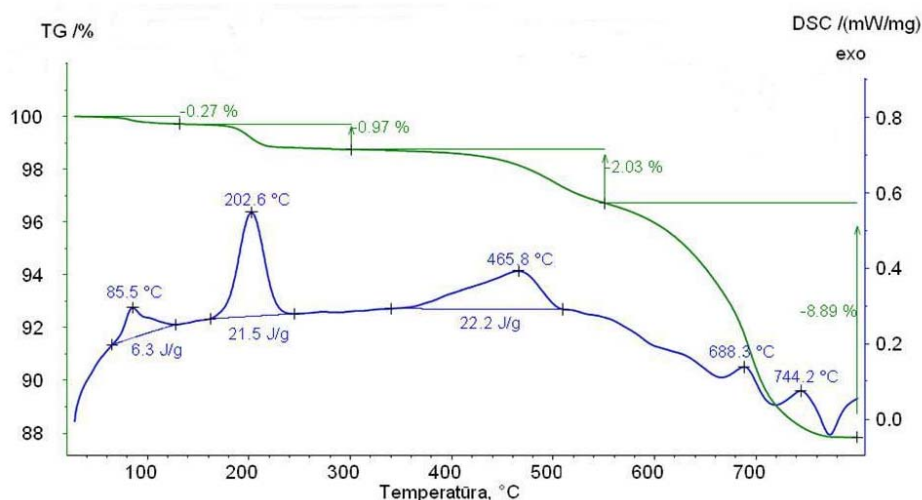
Rezultāti un to izvērtējums

KNN keramikas sintēze

KNN keramikas paraugi tika izgatavoti ar tradicionālo keramikas izgatavošanas tehnoloģiju, vispirms sintezējot $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ cietfāžu reakcijas ceļā:



Diferenciāli skenējošās kalorimetrijas analīze ataino savienojuma veidošanos. Endotermiskās reakcijas pie zemākām temperatūrām var skaidrot ar absorbētā (85°C) un saistītā ūdens (200°C) iztvaikošanu (3. att.). Endotermiskā reakcija virs 460°C saistāma ar reakciju sākumu, kad, sadaloties karbonātiem, notiek strukturālās pārmaiņas, izdalās CO_2 . Tālāk seko reakcijas pie ~690° un 745°C, kas atbilst niobija oksīda polimorfajām pārvērtībām un sārmu metālu niobātu veidošanās procesa noslēgumam.

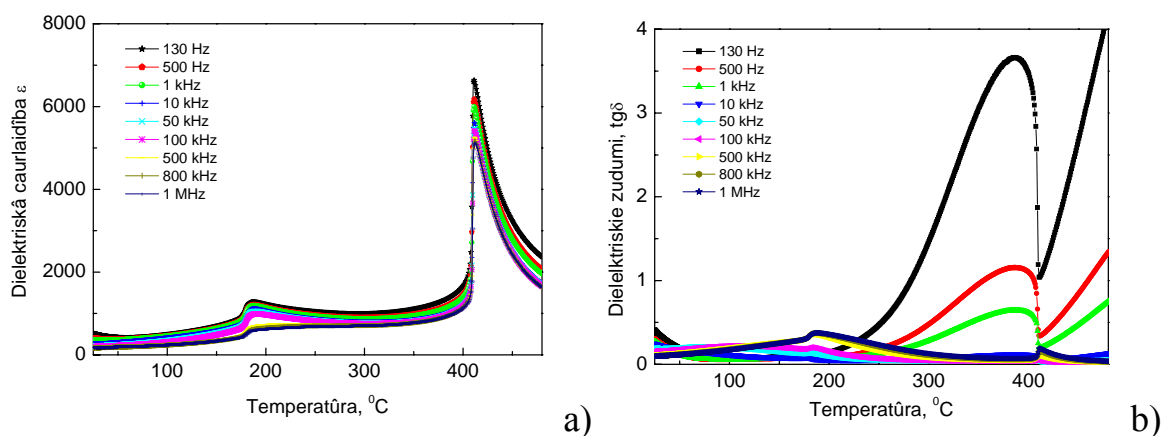


3. att. DSC un TG analīzes rezultāti $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$

No termogravimetrijas (TG) līknes redzams, ka sākot no 400°C sākas nepārtraukti masas zudumi, kas saistīti ar CO_2 iztvaikošanu. Masas sintēzes kinētikas aprēķini veikti, lai precizētu DSC datus. Galvenais parametrs, kas novērtē sintēzes iznākumu ir α , kas ir izreaģējušās vielas daudzums laikā. Pie 400°C izreaģējušās daļas daudzums α sastāda nedaudz virs 10 %, pie 450°C α ir jau aptuveni 4 reizes lielāks. Pie 650°C pēc 30 min izturēšanas laika reakcija ir notikusi pilnībā. Reakcija strauji notiek pirmajās minūtēs, jo tās ātrums ir atkarīgs no reaģentu koncentrācijas: vienlaicīgi ar izejvielu koncentrācijas samazināšanos, samazinās reakcijas ātrums. Rentgendifrakcijas analīze uzrāda, ka perovskīta fāze ar nelielu starpsavienojumu klātbūtni izveidojusies pie 650°C pēc 30 min.

Tīras KNN keramikas raksturojums

Tīra KNN teorētiskais blīvums ir $4,51 \text{ g/cm}^3$. Gaisā saņemītam KNN blīvums sasniedz 93%. Tīram KNN dielektriskās caurlaidības koeficients ϵ maksimālo vērtību sasniedz pie temperatūras 410°C, pie kuras notiek fāžu pāreja no segnetoelektriskās tetragonālās uz paraelektrisko kubisko fāzi. KNN notiek vēl viena fāžu pāreja T_{O-T} , pāreja no monoklīnas un tetragonālu pie 193°C (4.att.).

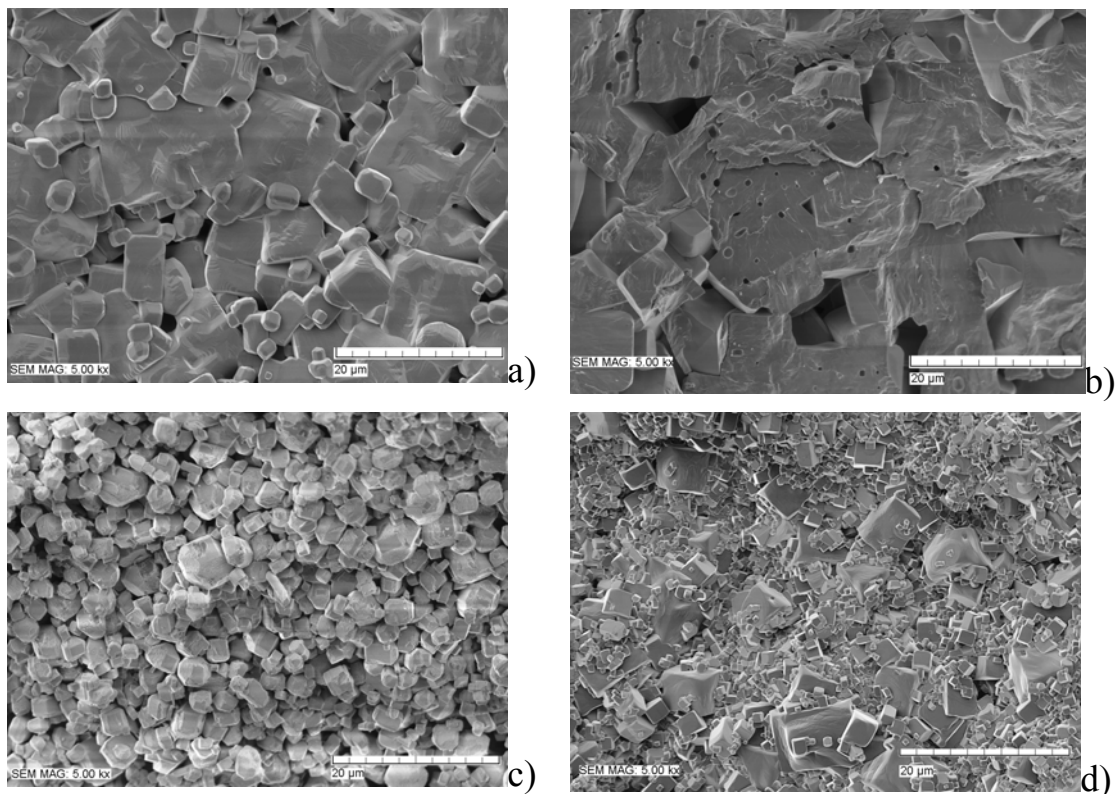


4. att. Dielektriskās caurlaidības ϵ un dielektrisko zudumu $tg\delta$ atkarība no temperatūras un frekvences

KNN ar oksīdu piedevu

Optimālo saķepšanas temperatūru nosaka pēc parauga sarukuma pakāpes, blīvuma, dielektriskajiem mērījumiem; tīram KNN tā ir 1170°C. Oksīdu piedevas veicina saķepšanu pie zemākām temperatūrām un tā notiek pie 1100°-1130°C. Rentgendifrakcijas analīze liecina, ka, modificējot kompozīciju ar oksīdu piedevām 1 svara % apmērā, veidojas vienfāzīgs materiāls, sekundārās fāzes klātbūtne nav konstatēta, arī šūnas parametri mainās minimāli.

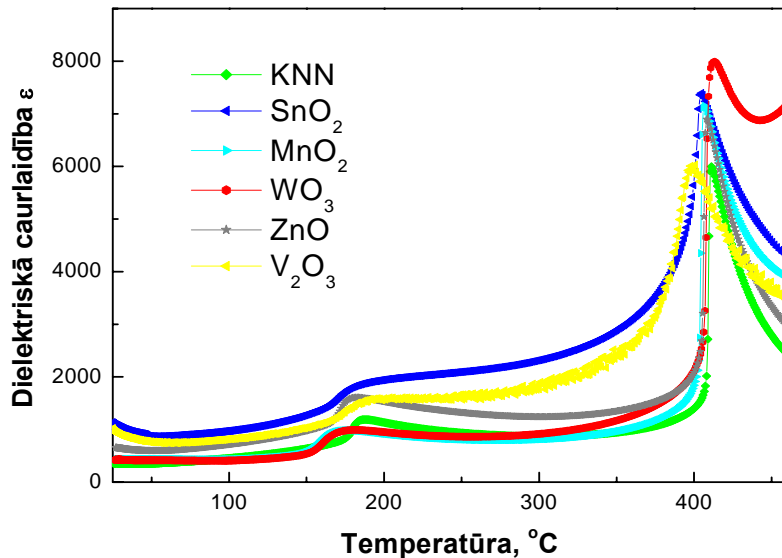
Tīra KNN struktūra ir neviendabīga, ir bimodāls graudu lielumu sadalījums. Uz lielu graudu robežām izvietojušies mazāki graudi, novērojama arī poru un tukšumu klātbūtne. Oksīdu piedeva 1 sv.% apmērā ievērojami ietekmē struktūras veidošanos (5.att.).



5.att. SEM mikrostruktūras analīze palielinājums 5 000x: a) tīram KNN, b) KNN+Li₂O; c) KNN+V₂O₅; d) KNN+MnO₂

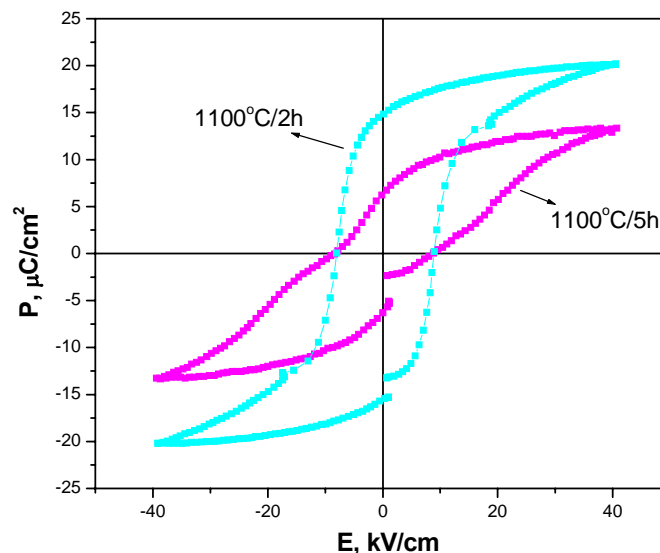
Kubiska vai taisnstūrveida graudu forma ar skaidri izteiktām graudu robežām novērojama visiem paraugiem, izņemot tos, kur par saķepšanu veicinošu piedevu izmantoti V₂O₅ un WO₃. MnO₂ pievienošana ierobežo graudu augšanu, veidojas diezgan viendabīga mikrostruktūra ar 1 – 4 μm lieliem graudiem. Keramikai ar V₂O₅ un WO₃ graudi ir ar neregulāru formu un lielākā palielinājumā redzams, ka graudam ir slāpaina struktūra.

Dielektriskās caurlaidības ϵ atkarība no temperatūras pie frekvences 1 kHz ir atainota 6. attēlā.



6. att. Dielektriskās caurlaidības ϵ atkarība no temperatūras pie frekvences 1 kHz

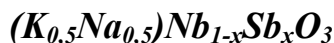
KNN keramikas īpašības ir lielā mērā atkarīgas no izgatavošanas apstākļiem. Tika iegūts interesants rezultāts, izvērtējot parauga KNN+MnO₂ segnetoelektriskās īpašības atkarībā no saķepšanas ilguma (7. att.). Paraugam, kas izturēts dotajā temperatūrā 5 h, novēro ieliekumu, kas norāda uz antisegetoelektriķiem raksturīgo dubulthisterēzes cilpas veidošanos. KNN sastāv vienādā daudzumā no segnetoelektriska kālija niobāta KNbO₃ un antisegetoelektriska nātrija niobāta NaNbO₃. KN iztvaikošanas temperatūra ir zemāka kā NN un iespējams, ka pēc ilgākas izturēšanas NN keramikas sastāvā paliek pārsvarā, kas izraisa novēroto efektu.



7. att. P-E histerēzes cilpas KNN+MnO₂ paraugiem atkarībā no saķepināšanas ilguma

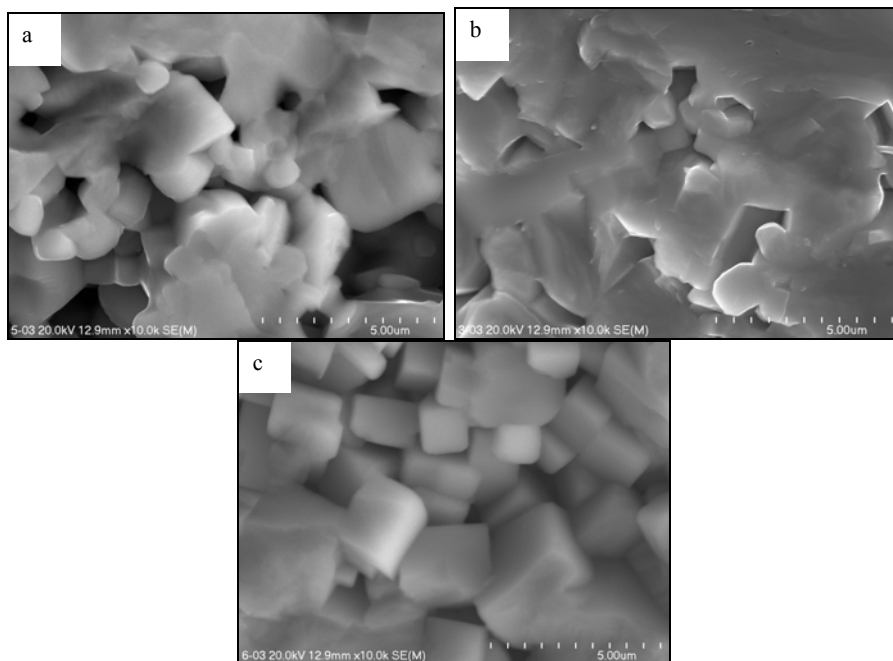
Izvērtējot pjezoelektriskās īpašības, secināts, ka tīram KNN pjezoelektriskais koeficients $d_{33} = 80$ pC/N, kas ir saskaņā ar literatūras datiem. MnO₂ piedeva palielina d_{33} līdz 110 pC/N, k_p palielinās no 0,3 līdz 0,38, Q_m no 60 līdz 190. Iemesls pjezoelektrisko parametru vērtību pieaugumam, pirmkārt, ir tas, ka MnO₂ piedeva veicina viendabīgākas mikrostrukturā izveidošanos. Ievadot KNN kompozīcijā

mangāna dioksīdu MnO_2 , temperatūras ietekmē saķepšanas laikā tas pārvēršas par Mn_3O_4 , kas ir saliktais oksīds jeb $\text{MnO}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$, šajā savienojumā mangānam ir divas vērtības Mn^{2+} un Mn^{3+} . Mn^{2+} jonu rādiuss ir $0,67 \text{ \AA}$, savukārt Mn^{3+} tas ir $0,58 \text{ \AA}$, tas nozīmē, ka Mn joniem ievietojoties B-apakšrežģī, veidojas kristālrežģa defekti un dažādo vērtību dēļ skābekļa vakances, kas ierobežo domēnu sienu kustību. Mn joni un skābekļa vakances, veido defektu dipolus, kas mēdz izkārtoties polarizācijas virzienā, izraisot lokālo lauku rašanos.



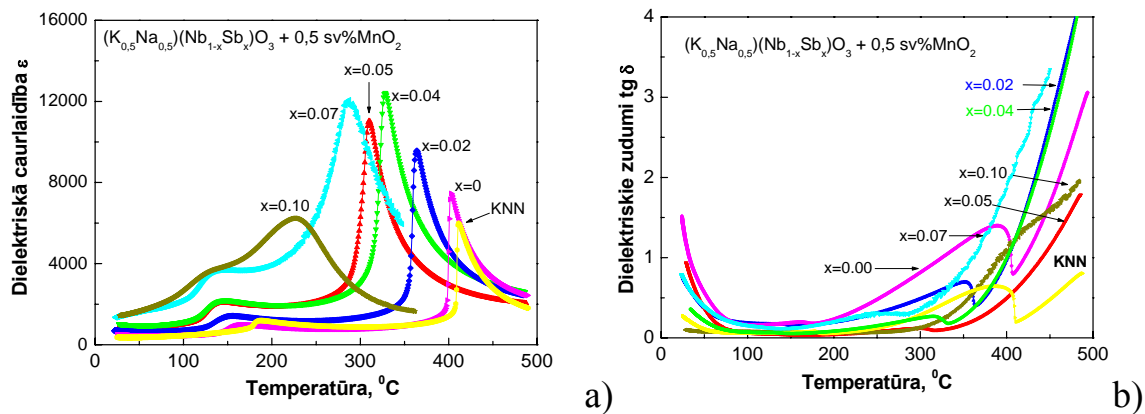
Aizvietojojot B-apakšrežģa Nb^{5+} ar Sb^{5+} un kā saķepšanu veicinošu piedevu izmantojot MnO_2 , iegūta augsta blīvuma keramika.

Keramikas parauga mikrostruktūra ir atkarīga ne tikai no izgatavošanas apstākļiem, bet arī no ķīmiskā sastāva. Sb^{5+} ietekme uz keramikas mikrostruktūru atkarībā no aizvietošanas pakāpes pie vienas saķepšanas temperatūras ir attēlota 8. att. Pie lielāka Sb^{5+} satura keramika ir blīvāka, ar vienmērīgāku graudu lielumu sadalījumu.



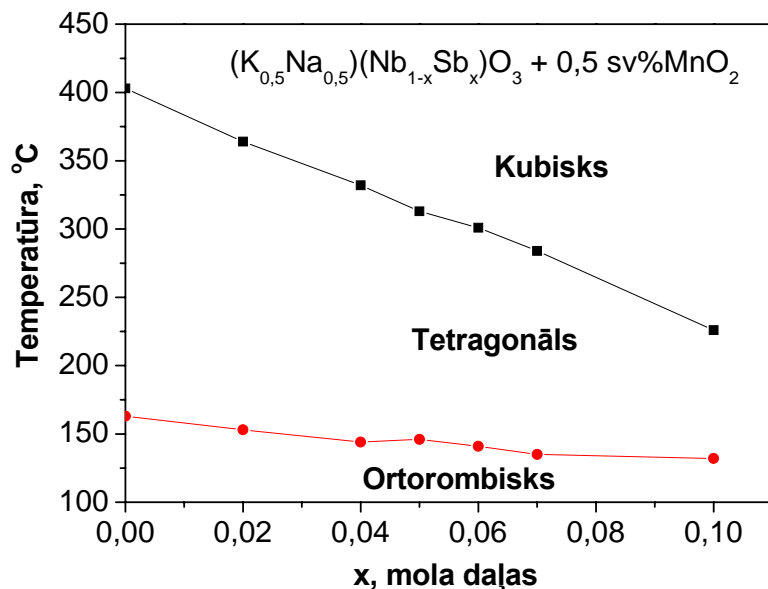
8. att. Sb^{5+} ietekme uz keramikas mikrostruktūru saķepinātu pie 1130°C : a) $x=0,04$; b) $x=0,05$; c) $x=0,06$

Novērtējot Nb^{5+} aizvietošanas ar Sb^{5+} ietekmi uz materiāla dielektrisko uzvedību, redzams, ka palielinot antimona daudzumu kompozīcijā, dielektriskās caurlaidības ϵ vērtība pieaug, vienlaikus fāžu pārejas temperatūra T_C kļūst zemāka (9.att.).



9. att. Dielektriskās caurlaidības ϵ (a) un dielektrisko zudumu $\text{tg } \delta$ (b) atkarība no temperatūras pie frekvences 1 kHz

Uzskatāmāk fāžu pāreju temperatūras izmaiņas atkarībā no Sb^{5+} daudzuma KNN sastāvā attēlotas nākamajā attēlā (10.att.)



10. att. Fāžu pāreju temperatūras atkarībā no Sb^{5+} daudzuma KNN sastāvā

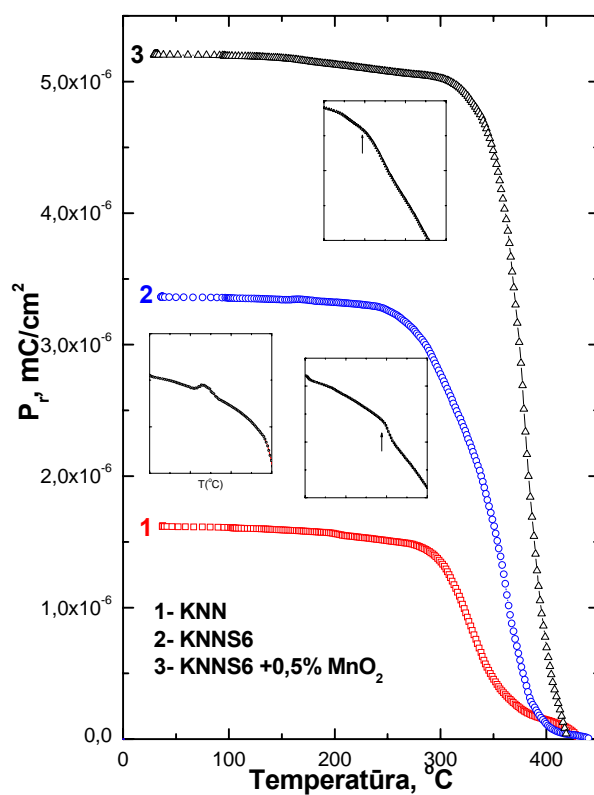
Tīram KNN fāžu pāreja no segnetoelektriskas uz paraelektrisku ir izteikta un asa, kā tas ir klasiskam segnetoelektriķim. B-apakšrežģa aizvietošana ar Sb^{5+} perovskīta elementāršūnā kļūst par iemeslu tam, ka veidojas izplūdusi fāžu pāreja.

Novēroti maksimumi uz $\epsilon(T)$ līknes pie mazām frekvencēm, kas var liecināt par strukturālām pārmaiņām starp ortorombiskajām fāzēm vai arī rotācijas fāžu pāreja – niobija skābekļa oktaedra $[a^-b^+a^-]$ pagriešanās.

Iegūtie rezultāti ir raksturīgi cieto šķīdumu kompleksajiem savienojumiem, kuros tādas pašas vērtības joni aizvieto atbilstošos kristalogrāfiskā režģa jonus [12]. Svešie joni, kuriem, neskatoties uz vienādo vērtību, ir dažādi jonu rādiusi, deformē kristālrežģi. Fāžu pāreja nenotiek pie vienas konkrētas temperatūras, bet gan temperatūru intervālā un tiek saukta par izplūdušu fāžu pāreju. B-apakšrežģa Nb^{5+} aizvietošana ar Sb^{5+} izraisa nesakārtotību šajā apakšrežģī, lai gan tas neizmaina materiāla lādiņa stāvokli, jo aizvietošana notiek ar izovalentu jonu. Tomēr Sb^{5+} jonam ir mazāks rādiuss nekā Nb^{5+} jonam un jonu sadalījuma neviendabība cietā

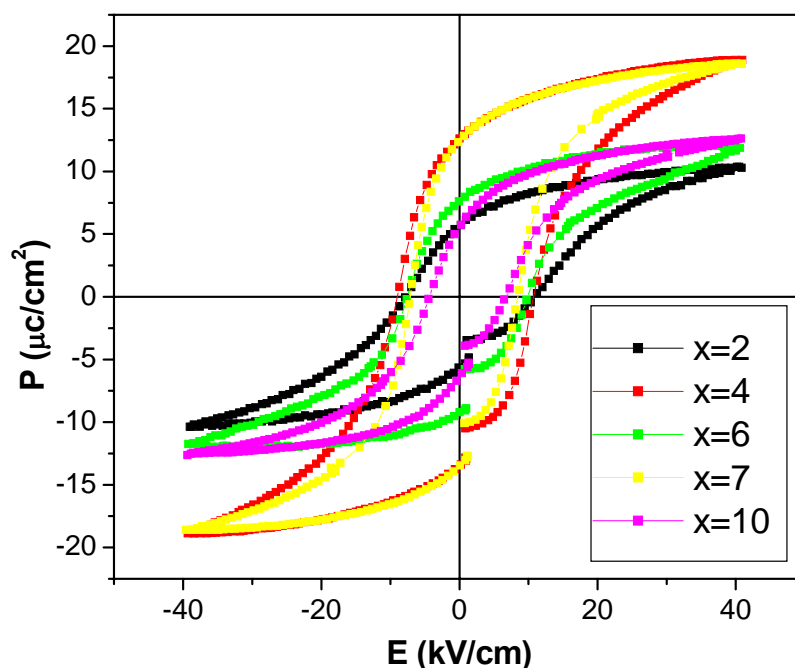
šķīduma tilpumā var radīt iekšējos spriegumus, kas veicina polāro apgabalu veidošanos. Turklāt Sb^{5+} jonu rādiuss ir mazāks nekā Nb^{5+} , tomēr tas ir ar lielāku Paulinga elektronegativitāti, attiecīgi 2,02 un 1,6, tāpēc antimons veido stiprāku kovalento saiti ar skābekļa anjoniem. Šie apstākļi kopā ir atbildīgi par dielektrisko un arī segnetoelektrisko īpašību uzlabošanu.

Paliekošās polarizācijas P_r atkarība no temperatūras, noteikta piroelektrisko mērījumu rezultātā ir attēlota 11. att. Gan tikai Sb, gan Sb un MnO_2 piedeva ievērojami palielina paliekošās polarizācijas vērtību P_r . $P_r(T)$ atkarība lokālas anomālijas veidā uzrāda fāžu pāreju no segnetoelektriskas uz paraelektrisku. Šīs temperatūras sakrīt ar novērotajām fāžu pārejām uz dielektriskās caurlaidības $\epsilon(T)$ līknēm. Jāpiemin, ka P_r vērtība KNNS6 un KNNS6+0,5%MnO₂ paraugiem ir lielāka par nulli līdz temperatūrai, kas pārsniedz T_C , norādot uz iespējamu polāro reģionu eksistenci virs strukturālās fāžu pārejas temperatūras.



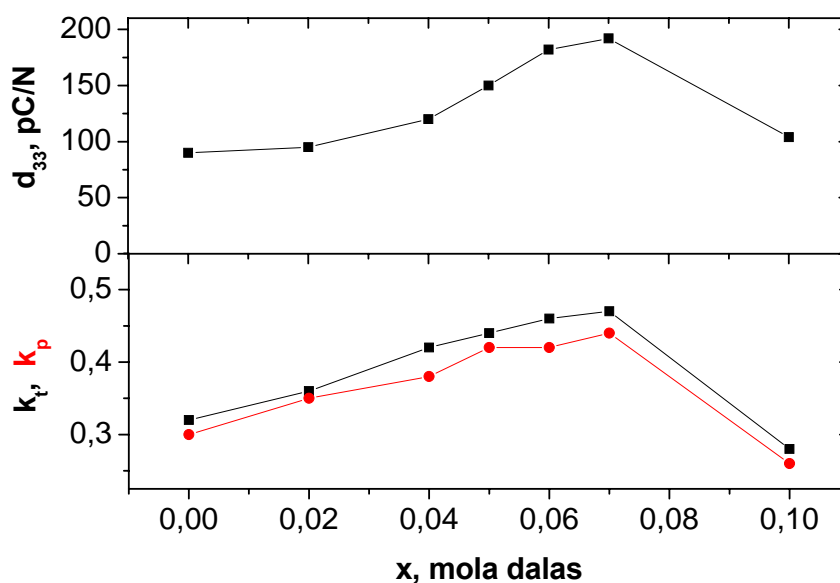
11. att. P_r atkarība no temperatūras

Visi keramikas paraugi, kur Nb^{5+} tika daļēji aizvietots ar Sb^{5+} uzrāda labas segnetoelektriskās īpašības (12. att.). Koercitīvais lauks E_C nepārsniedz 10 kV/cm, kas nozīmē, ka tie ir viegli polarizējami. Paliekošās polarizācijas P_r vērtības dažādām kompozīcijām ir atšķirīgas un lielākās vērtības P_r sasniedz tiem paraugiem, kuri uzrādīja visaugstāko ϵ_{max} vērtību.

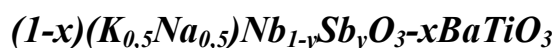


12. att. P-E histerēzes cilpas

Paraugi $(K_{0,5}Na_{0,5})Nb_{1-x}Sb_xO_3$ ($x = 0,02 \div 0,07$) uzrāda teicamas pjezoelektriskās īpašības: pjezoelektriskais koeficients $d_{33} = 92 \div 192 \text{ pC/N}$, elektromehāniskais plaknes un biezuma koeficients $k_p = 0,32 \div 0,46$ un $k_t = 0,34 \div 0,48$ (13.att.).



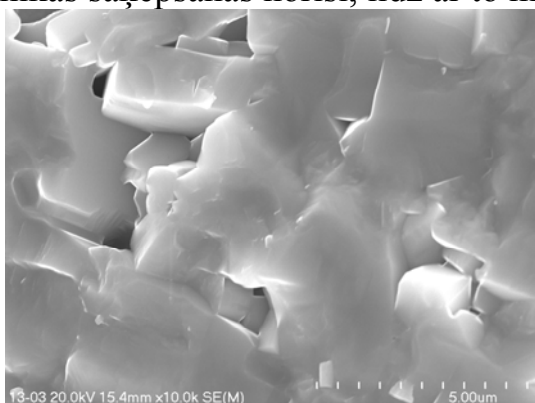
13. att. Pjezoelektrisko parametru atkarība no Sb^{5+} daudzuma



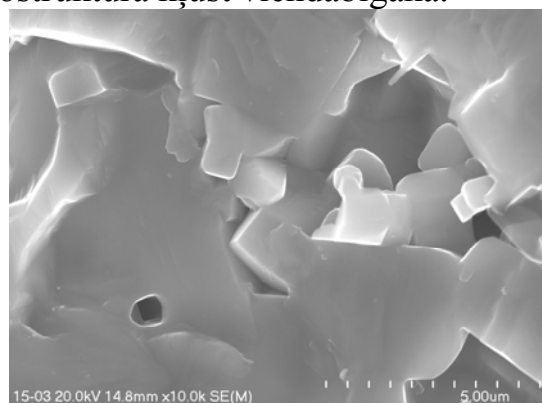
Saliktais cietais šķīdums $(1-x)(K_{0,5}Na_{0,5})Nb_{1-y}Sb_yO_3-xBaTiO_3$ ($x=0,01; 0,015; 0,02; 0,04; y=0,04; 0,07$) (KNNSy%-xBT) iegūts cietfāžu sintēzes ceļā, veidojot homogēnu vienfāzīgu cieto šķīdumu. Pievienojot $BaTiO_3$, kristālstruktūra mainās no monoklīnas uz tetragonālu KNNS4 gadījumā un no tetragonālas uz kubisku pie $x=0,04$ KNNS7 gadījumā. Režģa parametri mainās, atkarībā no bārija titanāta

daudzuma kompozīcijā, tāpat no Nb^{5+} aizvietošanas pakāpes ar Sb^{5+} . Šīs izmaiņas saistītas ar dažādu valences jonu ievietošanos kristālrežģī un to rādusiem atšķirībām. A-apakšrežģa jonu rādusiem: K^{1+} - 1,64 Å, Na^{1+} - 1,39 Å, Ba^{2+} - 1,61 Å, B-apakšrežģa jonu rādusiem: Nb^{5+} - 0,64 Å, Sb^{5+} - 0,60 Å, Ti^{4+} - 0,605 Å.

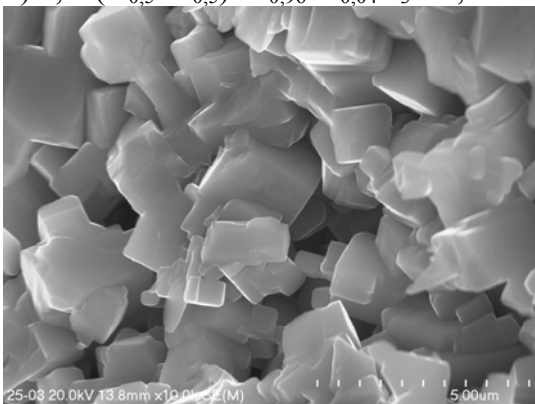
Kā iepriekš noskaidrots, keramisko materiālu mikrostruktūra ir ļoti atkarīga no to veidojošā sastāva. Pie 1 mol% BT daudzuma lūzums paraugā notiek nevis pa graudu robežām, bet gan pa tilpumu, kas liecina par labu keramikas saķepšanu. Par keramikas kvalitāti liecina arī sasniegtie blīvumi, piemēram, KNNS4-1BT $\rho=4,51 \text{ g/cm}^3$ (98% no teorētiskā blīvuma). Graudiem ir taisnstūrains forma, kas raksturīga KNN keramikai. Redzams, ka saķepšanas laikā bijusi šķidrās fāzes klātbūtne. Mangāna dioksīda pievienošana kompozīcijai, kā jau iepriekš novērots, veicina keramikas saķepšanas norisi, līdz ar to mikrostruktūra kļūst viendabīgāka.



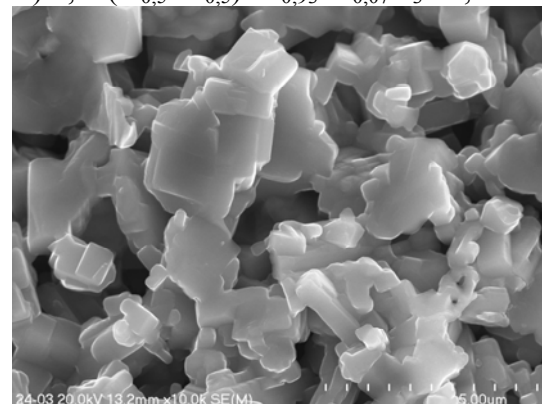
a) $0,99(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{Nb}_{0,96}\text{Sb}_{0,04}\text{O}_3 - 0,01\text{BT}$



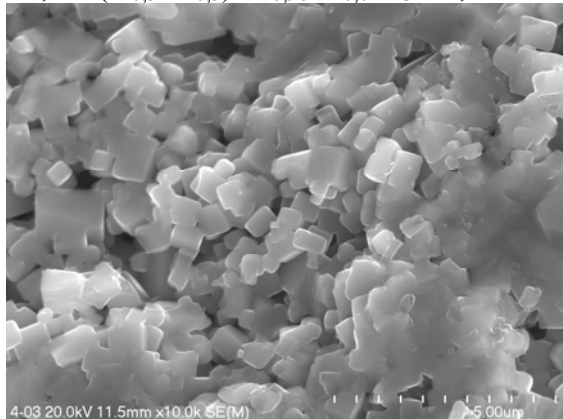
b) $0,99(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{Nb}_{0,93}\text{Sb}_{0,07}\text{O}_3 - 0,01\text{BT}$



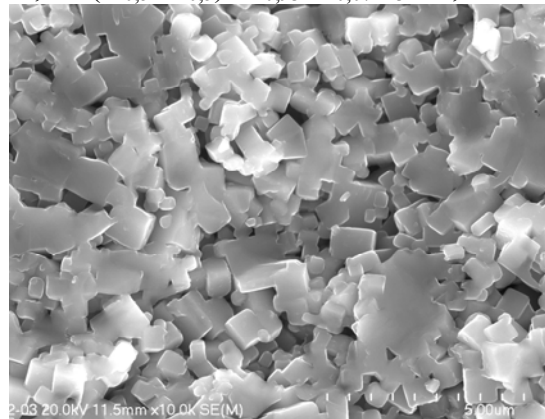
$0,985(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{Nb}_{0,96}\text{Sb}_{0,04}\text{O}_3 - 0,015\text{BT}$



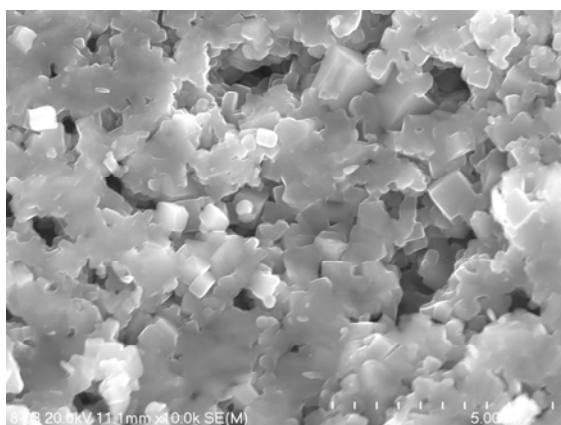
$0,985(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{Nb}_{0,93}\text{Sb}_{0,07}\text{O}_3 - 0,015\text{BT}$



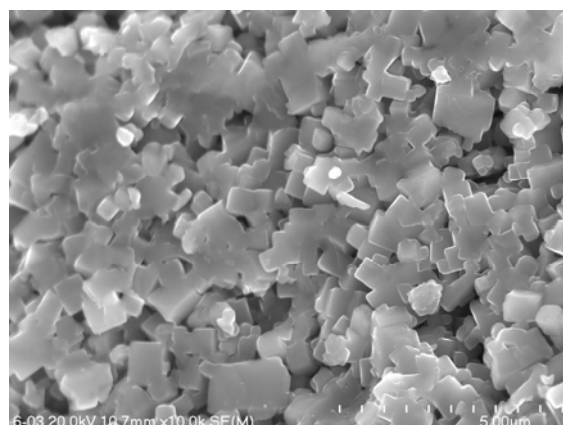
c) $0,98(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{Nb}_{0,96}\text{Sb}_{0,04}\text{O}_3 - 0,02\text{BaTiO}_3$



d) $0,98(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{Nb}_{0,93}\text{Sb}_{0,07}\text{O}_3 - 0,02\text{BaTiO}_3$



e) $0,96(K_{0,5}Na_{0,5})Nb_{0,96}Sb_{0,04}O_3-0,04BaTiO_3$

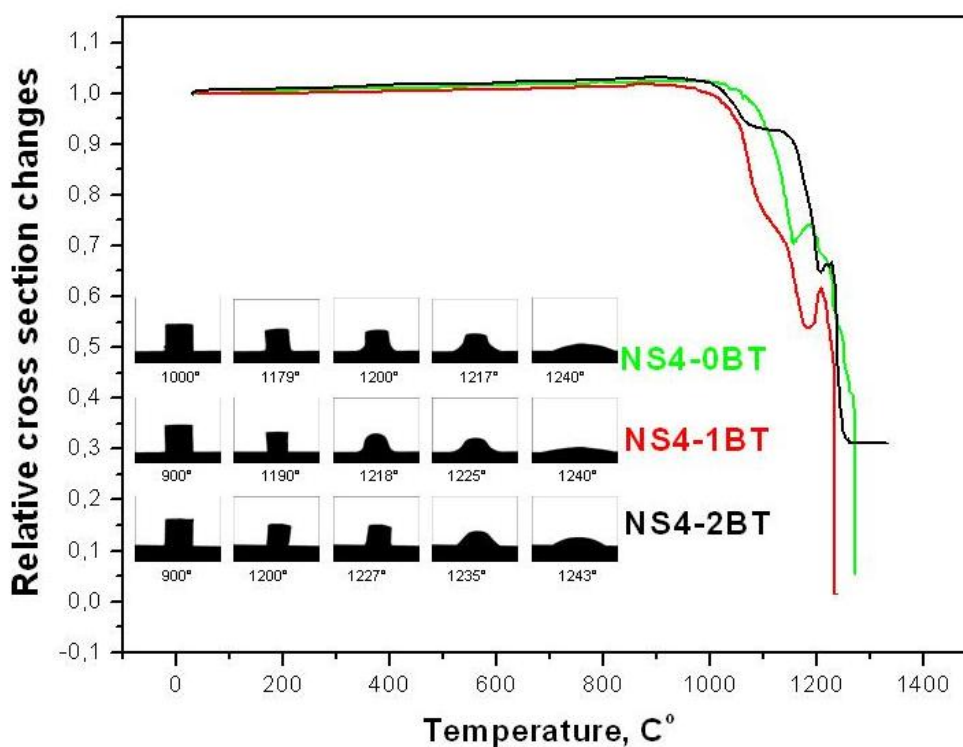


f) $0,96(K_{0,5}Na_{0,5})Nb_{0,93}Sb_{0,07}O_3-0,04BaTiO_3$

14. att. SEM mikrostruktūra $(1-y)(K_{0,5}Na_{0,5})Nb_{1-x}Sb_xO_3-yBaTiO_3+0,5\text{ sv}\% MnO_2$ keramikai

Elektronu zondēšanas mikro analīzes rezultāti (*Electron probe micro-analyzer EPMA*) rāda, ka iegūtie cietie šķīdumi uz aizvietota kālija nātrija niobāta un bārija titanāta bāzes, neskatoties uz komplekso sastāvu, ir viendabīgi. Materiālu veidojošie elementi ir vienmērīgi izvietoti pa polikristāliskā parauga virsmu lauzumā.

No augsttemperatūras mikroskopijas datiem, redzams, ka, neskatoties uz bārija titanāta pievienošanu sākotnējai kompozīcijai, keramikas saķepšanas temperatūru intervāls ir diezgan šaurs (15. att.). Tomēr no līknēm redzams, ka jau 1 svara % $BaTiO_3$ izmaina saķepšanas procesa norisi. Uz līknes ir redzams plato, kas nav novērojams ne tīram KNN, ne modificētam ar MnO_2 vai WO_3 , ne arī aizvietotam ar Sb_2O_5 . $BaTiO_3$ saķepšanas temperatūra ir krietni augstāka kā ar Sb^{5+} aizvietotā KNN saķepšanas temperatūra, tāpēc šī pleca veidošanās varētu būt skaidrojama ar to, ka BT ierosina saķepšanas sākšanos pie augstākām temperatūrām.



15. att. ATM analīze

Materiāla konstantes – Junga modelis E , bīdes modulis G , Puasona koeficients ν , tika noteiktas ar ultraskaņas metodi. Jaunu materiālu izpētē šīs īpašības ir svarīgi izpētīt, jo tās sniedz informāciju par materiāla mehāniskajām īpašībām, kas ir nozīmīgas ekspluatācijā, tāpat šie koeficienti var kalpot kā uzziņas materiāls par kompozīcijas stiprību un starpatomu saitēm. Lielākais gareņviļņu izplatīšanās ātrums tikai konstatēts paraugam KNNS4-1,5BT ($V_L = 4720,5$ m/s). Arī šķērsviļņu ātrums šim paraugam bija lielākais ($V_T = 2699,6$ m/s). Junga modulis $E = 64,96$ GPa, bīdes modulis $G = 25,86$ GPa, kas ir samērā labs rādītājs, ņemot vērā, ka to blīvumu vērtības nepārsniedz $4,55$ g/cm³.

KNN paraugiem, kuru sastāvā ir 1% BT, pieaug dielektriskās caurlaidības koeficients, pīķi ir nedaudz platāki un novietojas pie zemākām temperatūrām.

Palielinot Ba un Ti daudzumu x , var novērot paplašinātu fāžu pārejas līkni, kas liecina par difūzu fāžu pāreju. Maksimālā dielektriskā caurlaidība ir ievērojami mazāka kā keramikai ar 1 sv.% BT. Arī pie istabas temperatūras ϵ ir nedaudz mazāks, tomēr atšķirība nav tik liela (1. tabula). Tam par iemeslu ir perovskīta šūnas ABO₃ gan A-, gan B- apakšrežģa katjonu nesakārtotība.

1. tabula

Blīvuma un dielektrisko īpašību apkopojums					
<i>Sastāvs</i>	<i>Blīvums</i> <i>g/cm³</i>	<i>Dielektriskā</i> <i>caurlaidība</i> <i>ϵ (ist. T)</i>	<i>Dielektriskie</i> <i>zudumi</i> <i>tgδ</i> <i>(ist. T)</i>	<i>T_{max}</i> <i>(C°)</i>	<i>γ</i>
S4-1BT	4,51	1400	0,043	305	1,34
S4-2BT	4,44	1240	0,652	270	1,45
S4-4BT	4,34	1380	0,727	178	1,73
S7-1BT	4,31	1800	0,100	245	1,39
S7-2BT	4,34	940	0,490	211	1,57
S7-4BT	4,43	1400	0,549	129	1,76

SECINĀJUMI

1. Cietfāžu reakcijas ceļā no oksīdiem un karbonātiem izgatavoti keramikas pulveri uz KNN bāzes.
2. Veikti cietfāžu reakcijas kinētikas pētījumi KNN sastāvam. Secināts, ka reakcijas sākas pie 400°C līdz ar karbonātu sadalīšanos, un perovskīts iegūts pie 650°C.
3. Izgatavoti segnetoelektriskās keramikas paraugi uz kālija nātrija niobāta bāzes KNN, par modificējošām piedevām izmantojot dažādus oksīdus, aizvietojot Nb^{5+} ar Sb^{5+} un veidojot cietos šķīdumus no aizvietotajiem KNN ar bārija titanātu BT.
4. Oksīdu (Li_2O , ZnO , MnO_2 , V_2O_5) pievienošana KNN kompozīcijai pēc sintēzes 1 sv% apmērā samazina keramikas optimālo saķepšanas temperatūru (no 1170°C līdz ~1100°-1120°C), tiek iegūti blīvāki keramikas paraugi, kā rezultātā pieaug materiāla dielektriskā caurlaidība, tajā pašā laikā fāžu pārejas temperatūra nemainās ($T_C=410^\circ\text{C}$).
5. Aizvietojot KNN keramikas B-apakšrežģa katjonu Nb^{5+} ar tādas pašas vērtības katjonu Sb^{5+} , dielektriskā caurlaidība ϵ pieaug, vienlaicīgi fāžu pārejas temperatūra T_C pakāpeniski samazinās, palielinot Sb^{5+} daudzumu sastāvā.
6. Uz KNN bāzes veidotās keramikas segnetoelektriskās īpašības ir noturīgas plašā temperatūru intervālā. Palielējošā polarizācija P_r ir nemainīga līdz ~300°C, tikai pēc tam strauji samazinās līdz nullei.
7. Paraugi $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{Nb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ ($x = 0,02 \div 0,07$) uzrāda teicamas pjezoelektriskās īpašības: pjezoelektriskais koeficients $d_{33} = 92 \div 192\text{pC/N}$, elektromehāniskais plaknes un biezuma koeficients $k_p = 0,32 \div 0,46$ un $k_t = 0,34 \div 0,48$.
8. Cietie šķīdumi ar BT piedevu ievērojami uzlabo materiāla dielektriskās īpašības, dielektriskās caurlaidības koeficients ϵ istabas temperatūrā sasniedz vērtības 1240 ÷ 1800

AIZSTĀVAMĀS TĒZES

1. Temperatūras ietekmē MnO_2 kompozīcijā var mainīt vērtību, tā rezultātā radušies kristālrežģa defekti un skābekļa vakances ierobežo domēnu sienu kustību, par ko visvairāk liecina mehāniskās kvalitātes faktora trīskārtējs pieaugums. Mn joni un skābekļa vakances veido defektu dipolus, kas, izkārtoties polarizācijas virzienā, pastiprina lokālo lauku rašanos, tādējādi veicinot dielektrisko, segnetoelektrisko un pjezoelektrisko īpašību pieaugumu.
2. Sb^{5+} jonam ir lielāka Paulinga elektronegativitāte, tāpēc antimons veido stiprāku kovalento saiti ar skābekļa anjoniem. Aizvietojot Nb^{5+} ar Sb^{5+} kompozīcijā $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ un optimizējot keramikas izgatavošanas tehnoloģiskos parametrus, var iegūt blīvus keramikas paraugus, kam piemīt augstākas dielektriskās caurlaidības ϵ_{max} vērtības, lielāka P_r un pjezoelektriskā koeficienta vērtības nekā literatūrā sastopams šāda veida sastāviem.
3. Izgatavoti jauni KNN keramikas masas sastāvi kur Nb^{5+} daļēji aizvietots ar Sb^{5+} un veidots cietais šķīdums ar BaTiO_3 ; ķīmiskā formula $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})(\text{Nb}_{1-y}\text{Sb}_y)\text{O}_3-x\text{BaTiO}_3$ ($y = 0,04; 0,07; 0 \leq x \leq 0,04$). Rezultātā iegūta blīva keramika ar augstām dielektriskās caurlaidības koeficienta ϵ vērtībām pie istabas temperatūras. Aizstāvēts ar patentu.

Izmantotā literatūra

1. Encyclopedia of smart materials edited by Mel Schwartz. John Wiley & Sons, Inc. 2002
2. Demartin Maeder M., Damjanovic D., Setter N. Lead free piezoelectric materials// J. Electroceram. – 2004. – Vol.13, 385–392.
3. Wang X.X., Or S.W., Lam K.H., et al. Cymbal actuator fabricated using $(\text{Na}_{0.46}\text{K}_{0.46}\text{Li}_{0.08})\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics// J.Electroceram. – 2006. – Vol.16., 385–388.
4. Hagh N.M., Jadidian B., Safari A. Property-processing relationship un lead-free $(\text{K,Na,Li})\text{NbO}_3$ – solid solution system// J.Electroceram. – 2007. – Vol.18., 339–346.
5. Rödel J., Jo W., Seifert K.T.P., Anton E.M., et al. Perspective on the Development of Lead-free Piezoceramics// J. Am. Ceram. Soc. – 2009. – Vol.92(6), 1153–1177.
6. Gebhardt S., Seffner L., Schlenkrich F., Schönecker A. PZT thick films for sensor and actuator applications// J. Eur. Ceram. Soc. – 2007. – Vol.27., 4177–4180.
7. Wang K. Analysis of crystallographic evolution in $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ -based lead-free piezoceramics by x-ray diffraction// Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol.91., 262902.
8. Malic B., Jenko D., Holc J., Rovat M., Kosec M. Synthesis of Sodium Potassium Niobate: A Diffusion Couples Study// J. Am. Ceram. Soc. – 2008. – Vol.91(6), 1916–1922.
9. Muralt P. Piezoelectric Films for Innovations in the Field of MEMS and Biosensors// Springer Series in Materials Science, 1, Volume 114, Piezoelectricity, II, Pages 351-376.
10. Kurihara K., Kondo M. High-strain piezoelectric ceramics and applications to actuators// Ceram. Int. – 2008. – Vol.34., 695–699.
11. Yu S.W., Kuo S.T., Tuan W.H., Tsai Y.Y., Wang S.F. Cytotoxicity and degradation behavior of potassium sodium niobate piezoelectric ceramics// Ceram. Int. – 2012. – Vol.38(4), 2845–2850.
12. Shrout T.R., Eitel R., Randall C., High performance, high temperature perovskite piezoelectric peramics. Piezoelectric materials in devices// Extensive Reviews on Current and Emerging Piezoelectric Materials, Technology, and Applications, Ed. by Neva Setter, Ceramics Laboratory, EPFL, 2002.

Publikāciju saraksts

1. Смелтере И., Антонова М., Калване А., Борманис К., Ливиньш М. Синтез и диэлектрические свойства твердых растворов модифицированного ниобата натрия и калия// Физика твердого тела – 2012. – Том 54(5), 934–936.
2. Sitko D., Garbarz-Glos B., Smiga W., Smeltere I., Kalvane A., Bormanis K. Characterization of Dielectric Anomaly in Solid Solution Based on BaTiO₃// Ferroelectrics – 2011. – Vol. 424., 1–6.
3. Suchanicz J., Smeltere I., Finder A., Konieczny K., Garbarz-Glos B., Bujakiewicz-Koronska R., Łatas M., Antonova M., Sternberg A., Sokolowski M. Dielectric and Ferroelectric Properties of Lead-Free NKN and NKN-Based Ceramics// Ferroelectrics – 2011. – Vol. 424(1), 53–58.
4. Smeltere I., Antonova M., Livinsh M., Garbarz-Glos B., Zauls V. Synthesis and characterization of lead-free (1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})Nb_{1-y}Sb_yO_{3-x}BaTiO₃// Integrated Ferroelectrics – 2011. – Vol. 123(1), 96–101.
5. Suchanicz J., Finder A., Smeltere I., Konieczny K., Jankowska-Sumara I., Garbarz-Glos B., Sokolowski M., Bujakiewicz-Korońska R., Pytel K., Antonova M., Sternberg A. Dielectric properties of Na_{0.5}K_{0.5}(Nb_{1-x}Sb_x)O₃+0.5MnO₂ ceramics (x=0.04, 0.05 and 0.06)// Integrated Ferroelectrics – 2011. – Vol. 123(1), 102–107.
6. Smeltere I., Bormanis K., Sopit A.V., Burkhanov A.I. Dielectric response in (K_{0.5}Na_{0.5}) (Nb_{1-x}Sb_x)O₃+0.5 mol%MnO₂ ceramics to weak sinusoidal fields of low and infra-low frequencies// Integrated Ferroelectrics – 2011. – Vol. 123(1), 108–112.
7. Smeltere I., Antonova M., Kalvane A., Grigs O., Livinsh M. The effect of dopants on sintering and microstructure of lead-free KNN ceramics// Materials Science (Medžiagotyra) – 2011. – Vol. 17(1), 62–64.
8. Smeltere I., Dambekalne M., Livinsh M., Dunce M., Mishnov A., Zauls V. Sintering of lead-free (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ based solid solution// Integrated Ferroelectrics – 2009. – Vol. 108., 46–56.
9. Dambekalne M., Antonova M., Livinsh M., Kalvane A., Mishnov A., Smeltere I., Krutohvostov R., Bormanis K., Sternberg A. Synthesis and characterization of Sb-substituted (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ piezoelectric ceramics// Integrated Ferroelectrics – 2008. – Vol. 102., 52–61.
10. Smeltere I., Dambekalne M., Livinsh M., Dunce M., Mishnov A. Influence of monoxides addition on sintering of sodium-potassium niobates solid solution// Integrated Ferroelectrics – 2008. – Vol. 102., 69–76.

Pilna teksta tēzes konferenču rakstu krājums

1. Smeltere I., Kalvane A., Livinsh M., Antonova M. Processing and properties of lead-free KNN-based ceramics// ФТТ-2011, Актуальные проблемы физики твердого тела. Сборник докладов международной конференции, Минск – 2011. – 192–194.
2. Smeltere I., Livinsh M., Antonova M., Kalvane A., Garbarz-Glos B. Dielectric properties of modified lead-free ceramics based on alkaline niobates// ФТТ-2011, Актуальные проблемы физики твердого тела. Сборник докладов международной конференции, Минск – 2011. – 304–306.
3. Smeltere I., Dambekalne M., Antonova M., Livinsh M., Kalvane A., Duncce M., Sternberg A.. Synthesis and characterization of substituted $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ lead-free ceramics// ФТТ-2009, Актуальные проблемы физики твердого тела. Сборник докладов международной конференции, Минск – 2009. – 272–274.

Latvijas Republikas patents

I.Smeltere, M.Antonova, A.Kalvane, M.Livinsh. Bezsvina segnetoelektriska keramika uz sārmu metālu niobātu bāzes un tās izgatavošanas paņēmiens. Iesniegts 12.04.2012., apstiprinājums saņemts 20.07.2012. *Pat.*, Nr. 14533.

Dalība konferencēs

1. I.Smeltere, M.Antonova, A.Kalvane, M.Livinsh, M.Duncce, B.Garbarz-Glos, A.Sternberg. The effect of $BaTiO_3$ on the microstructure and dielectric properties of Sb-substituted KNN. ISAF-ECAPD-PFM 2012, 9.07-13.07.2012, Aveiro, Portugal
2. Ilze Smeltere, Maija Antonova, Maris Livinsh, Anna Kalvane, Barbara Garbarz-Glos. The effect of $BaTiO_3$ on dielectric and ferroelectric properties of lead-free ceramics based on KNN. FM&NT 2012, Riga, Latvia
3. Ilze Smeltere, Anna Kalvane, Maris Livinsh, Maija Antonova. Processing and properties of lead-free KNN-based ceramics. SSP-2011 Actual problems of Solid State Physics, October 17 – 22, 2011, Minsk, Belarus.
4. Ilze Smeltere, Anna Kalvane, Maija Antonova, Maris Livinsh. Microstructure and electrical properties of Ta-substituted KNN lead-free ceramics. European Meeting on Ferroelectricity EMF, June 25 – July 2, 2011, Bordeaux, France.
5. Ilze Smeltere, Maija Antonova, Marija Duncce, Maris Livinsh, Barbara Garbarz-Glos, Vismants Zauls. Electrical and mechanical properties of KNN based lead-free ceramics 19.06. – 24.06.2011. ECERs, Stockholm, Sweden.

6. J.Suchanicz, I.Smeltere, A.Finder, K.Konieczny, B.Garbarz-Glos, M.Antonova, A. Sternberg. Dielectric and ferroelectric properties of lead-free NKN and NKN-based ceramics. FMNT 2011, April 5 – 8, 2011, Riga, Latvia.
7. Ilze Smeltere, Maija Antonova, Maris Livinsh, Barbara Garbarz-Glos. Influence of BaTiO₃ on synthesis and structure of lead-free ceramics based on KNN. FMNT 2011, April 5 – 8, 2011, Riga, Latvia.
8. Ilze Smeltere, Maija Antonova, Marija Duce, Maris Livinsh, Barbara Garbarz-Glos, Vismants Zauls. Synthesis and properties of (1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})Nb_{1-y}Sb_yO₃-xBaTiO₃ lead-free solid solutions. Piezo 2011 Electroceramics for End users VI, February 28 – March 2, 2011, Sestriere, Italy.
9. Ilze Smeltere, Maija Antonova, Anna Kalvane, Oskars Grigs, Maris Livinsh. The effect of dopants on sintering and microstructure of lead-free KNN. The 12th International Conference “Advanced Materials and Technologies” and Summer School “European Doctorate in Physics and Chemistry of Advanced Materials”, August 27 – 31, 2010, Palanga, Lithuania.
10. I.Smeltere, A.Kalvane, M.Antonova, M.Livinsh, B.Garbarz-Glos, V.Zauls. Effect of tantalum content on synthesis of lead-free piezoelectric KNN ceramics. LUP I Lithuanian-Ukrainian-Polish Meeting on Ferroelectrics Physics, September 13 – 16, 2010, Vilnius, Lithuania.
11. I.Smeltere, M.Antonova, M.Duce, M.Livinsh, V.Zauls. Effect of MnO₂ and WO₃ addition on sintering and properties of lead-free KNN ceramics. Electroceramics XII. June 12 – 17, 2010, Trondheim, Norway.
12. Ilze Smeltere, Maija Antonova, Maris Livinsh, Barbara Garbarz-Glos, Vismants Zauls. Synthesis and characterization of lead-free (1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})Nb_{1-y}Sb_yO₃-xBaTiO₃ FMNT 2010, March 16 – 19, 2010, Riga, Latvia.
13. Ilze Smeltere, Maija Antonova, Anna Kalvāne, Māris Līviņš, Vismants Zauls. Modificēta KNN cietā šķīduma sintēze un dielektriskās īpašības. LU CFI 26. Zinātniskā konference, 2010. gada 17. – 19. februāris, Rīga, Latvija.
14. I.Smeltere, M.Dambekalne, M.Antonova, M.Livinsh, A.Kalvane, M.Duce, A.Sternberg. Synthesis and characterization of substituted (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free ceramics. IV International Scientific Conference Topical Issues of Solid State Physics. October 20 – 23, 2009, Minsk, Belarus.
15. I.Smeltere, M.Antonova, A.Kalvane, M.Livinsh, M.Duce, V.Zauls. The effect of Sb and Ta substitution on the properties of lead-free KNN ceramics. RTU 50. starptautiskā zinātniskā konference, 2009. gada 16. oktobris, Rīga, Latvija.
16. Ilze Smeltere, Maruta Dambekalne, Maris Livinsh, Marija Duce, Vismants Zauls. Influence of oxide doping on the sintering and properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ solid solution. 11th International Conference – School "Advanced Materials and Technologies, August 27 – 31, 2009, Palanga, Lithuania.

17. Dambekalne M., Antonova M., Livinsh M., Kalvane A., Smeltere I., Mishnov A., Krutohvostov R., and Bormanis K. Production and dielectric properties of modified potassium-sodium niobate solid solutions. ECERS 2009, June 21 – 25, 2009, Krakow, Poland.
18. Ilze Smeltere, Maruta Dambekalne, Maris Livinsh, Marija Duncce, Anatoly Mishnov, Vismants Zauls. Sintering of lead-free $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ based solid solution. FM&NT 2009, March 31 – April 3, 2009, Riga, Latvia.
19. I.Smeltere, M.Dambekalne, M.Antonova, M.Livinsh, A.Kalvane, V.Zauls. Processing and properties of doped $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ ceramics. Piezo 2009, March 1 – 4, 2009, Zakopane Poland.
20. I.Smeltere, M.Dambekalne, M.Livinsh, M.Duncce. Influence of different oxide addition on synthesis and properties of KNN piezoelectric ceramics. RTU 49. starptautiskā zinātniskā konference, 2008. gada 13. – 15. oktobris, Rīga, Latvija.
21. Ilze Smeltere, Maruta Dambekalne, Maris Livinsh, Anatoly Mishnov. $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ piezoelectric ceramics doped with sintering aids of different oxides. Electroceramics XI, September 1 – 4, 2008, Manchester, United Kingdom.
22. Ilze Smeltere, Maruta Dambekalne, Maris Livinsh, Anatoly Mishnov. $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ piezoelectric ceramics doped with sintering aids of different oxides. *MIND Multifunctional & integrated piezoelectric devices*. MIND Internal seminar on „Functional characterization of piezoelectric materials. June 19 – 20, 2008, Ljubljana, Slovenia.
23. Ilze Smeltere, Maruta Dambekalne, Maris Livinsh, Marija Duncce, Anatoly Mishnov. $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ piezoelectric ceramics doped with sintering aids of different oxides. FM&NT, April 1 – 4, 2008, Riga, Latvia.
24. M.Dambekalne, I.Smeltere, M.Līviņš, A.Mišņovs. $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ pjezokeramikas īpašību uzlabošana ar dažādu oksīdu piedevām. LU CFI 30 gadu jubilejai par godu veltīta konference, 2008. gada 20. – 22. februāris, Rīga, Latvija.