



Mangan Katkısının $94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}6\text{BaTiO}_3$ Çok Katmanlı Piezoelektrik Seramiklerin Elektriksel Yorulma Davranışına Etkisi

Mert GÜL^{1,2}, A. Baturay GÖKÇEYREK³, Mevlüt GÜRBÜZ⁴, Ayşe Gül TOKTAŞ^{2,3},
Taner KAVAS¹, Aydın DOĞAN^{2,3}

¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bil. Ve Müh. Bölümü, 03200 Afyonkarahisar.

²Nanotech İleri Tek. Malz. Elk-Elkt. Sis. San. Tic. Ltd. Şti., Eskişehir

³Eskişehir Teknik Üniversitesi, Malzeme Bil. Ve Müh. Bölümü, Tepebaşı, Eskişehir

⁴Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Makine Müh. Bölümü, Samsun

Sorumlu Yazar / Corresponding Author

Mert Gül
mertggg@gmail.com

Makale Bilgisi / Article Info

Sunulma / Received : 29.05.2020

Düzeltilme / Revised : 19.08.2020

Kabul / Accepted : 19.08.2020

Destekleyen Kuruluş / Funding Agency

Afyon Kocatepe Üniv. BAP Birimi

Proje No: 17.FEN.BİL.71 ve

Eskişehir Teknik Üniv. BAP Birimi

Proje No: 1705F199 ve 1605F333

Anahtar Kelimeler

Kurşunsuz
piezoelektrik
çok katmanlı
elektriksel yorulma
mangan

Keywords

Lead-free
piezoelectric
multilayer
electrical fatigue
manganese

Özet

Piezoelektrik çok katmanlı seramikler eyleyici uygulamalarında yüksek mekanik dayanım ve deplasman özellikleri nedeniyle kullanılmaktadırlar. Bu uygulamalarda çok fazla elektriksel çevrime maruz kalan malzemelerin elektriksel tepkileri, çevrim sayısına bağlı olarak düşmektedir. Buna elektriksel yorulma denmektedir. Eyleyici olarak kullanılacak olan malzemelerin yorulma davranışının belirlenmesi ve mümkünse dayanımının artırılması gerekmektedir. Eyleyici uygulamalarında genellikle kurşun içerikli PZT tabanlı malzemeler kullanılmaktadır. Kurşunsuz piezoelektrik malzemeler ise kapasitör uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Toksik etkileri sebebiyle RoHs standartları gereği kurşun içerikli malzemelerin tüm endüstriyel ürünlerde sınırlandırılması istenmektedir. Bu sebeple tüm dünyada kurşunsuz piezoelektrik malzemeler geliştirilmektedir. Eyleyici uygulamalarında kullanılmak üzere geliştirilen kompozisyonlardan bir tanesi de $94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}6\text{BaTiO}_3$ kısaca NBT-6BT kompozisyonudur. Bu çalışmada kurşunsuz NBT-6BT kompozisyonuna Mangan ilavesi yapılmış, çok katmanlı seramik üretilmiş ve katkısız NBT-6BT kompozisyonu ile karşılaştırılmıştır. Bu sayede Mangan katkısının NBT-6BT çok katmanlı seramiklerin elektriksel yorulma davranışlarına etkisi araştırılmıştır. Kurşunsuz çok katmanlı seramikler su çözelti sistemiyle ve gümüş-paladyum (Ag-Pd) elektrot kullanılarak 1115-1120°C sinterleme sıcaklığı ve 2-4-6 saat olmak üzere farklı sinterleme sürelerinde sinterlenerek üretilmiştir. Mangan katkısının kalıcı polarizasyon değerini artırdığı, histeris eğrisinin kareselliğindeki bozulma oranını düşürdüğü belirlenmiştir.

Effect of Manganese Additive on Electrical Fatigue Behavior of $94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}6\text{BaTiO}_3$ Multilayer Piezoelectric Ceramics

Abstract

Piezoelectric multilayer ceramics are used in actuator applications related to high mechanical strength and actuating performances. In these applications, the electrical response of materials decreases depending on the number of applied cycles. This is called electrical fatigue. Fatigue behavior of the materials must be determined if possible fatigue strength increased to be used as actuators. PZT based materials with lead content are generally used in actuator applications. Lead-free piezoelectric materials are frequently used in capacitor applications. Due to its toxic effects, it is desirable to limit lead containing materials in all industrial products as required by RoHs standards. Therefore, lead-free piezoelectric materials are being developed all over the world. One of the compositions developed for use in actuator applications is $94(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}6\text{BaTiO}_3$, in short NBT-6BT. In this study, manganese was added to lead free NBT-6BT composition, multilayer ceramics were produced and compared with NBT-6BT multilayer ceramics. Thus, the effect of manganese additive on the electrical fatigue behaviour of NBT-6BT multilayer ceramics was investigated. Lead-free multilayer ceramics were produced with water-based tape casting slurry system and Ag-Pd electrode by sintering at 1115C-1120°C sintering temperature and 2-4-6 hours at different sintering times. It has been observed that manganese additive increases the permanent polarization value, decreases the deformation ratio of squareness of hysteresis.

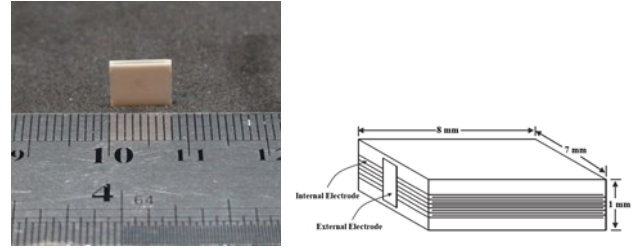
1. GİRİŞ

Piezelektrik seramikler uydu sistemlerinden havacılığa, otomotivden, savunma sanayi ve medikal sektöre kadar birçok sektörde kullanılmaktadır. Sensör ve eyleyici olarak kullanılabilen piezelektrik malzemeler sonar sistemlerden, ultrasonik görüntülemeye, dizel injeksiyon valflerinden titreşim sönümlenme uygulamalarına kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir. Genellikle PZT (Kurşun-zirkonat titanat) tabanlı, yığın (bulk) halde üretimi yapılan ve kullanılan piezelektrik malzemelerin yüksek mekanik rijitlik ve deplasman göstermesi gerektiren durumlarda çok katmanlı seramiklere ihtiyaç duyulmuştur^[1]. Çok katmanlı seramikler 10-300 mikron kalınlığındaki katmanlara sahip çok sayıda katmanın elektrotlanması, üstüste getirilmesi, sinterlenmesi ve sonrasında kutuplanması ile oluşturulmaktadır. Eyleyici uygulamalarında kullanılan piezelektrik malzemelerin elektriksel çevrim sayısına göre elektriksel özelliklerinde düşüş meydana gelmektedir. Buna elektriksel yorulma denmektedir^[2]. Eyleyici uygulamalarında elektriksel yorulma davranışı yüksek veya tahmin edilebilir malzemeler geliştirilerek ürün kayıpları belirlenebilir. Kurşun içerikli PZT tabanlı malzemelerin yorulma davranışları uzun yıllardır araştırılmaktadır. Ancak 1990 lı yıllardan bu yana geliştirilen kurşunsuz piezelektrik eyleyicilerin yorulma davranışları literatürde yerini yeni yeni almaya başlamışlardır^[3]. Eyleyici performansları bakımından öne çıkan kurşunsuz kompozisyonlardan bir tanesi de güçlü piezelektrik özellikler sergileyen $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ kompozisyonunun BaTiO_3 katı çözeltilisi ile modifiye edilmiş olan ve kısaca NBT-6BT olarak belirtilen morfortropik faz sınırındaki $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}6\text{BaTiO}_3$ kompozisyonudur^[4]. NBT-6BT kompozisyonu da PZT'de olduğu gibi çeşitli katkılarla modifiye edilebilmektedir. Bu katkılar KNN^[5], BKT^[6] gibi üçlü oluşturulan sistemler olduğu gibi MnO_2 ^[7], CuO ^[8], La_2O_3 ^[9], Nb_2O_5 ^[10], Ta_2O_5 ^[11], B_2O_3 ^[12] gibi oksidik katkılar da olabilmektedir. Bu katkılar verici katkı özellikte olabildiği gibi alıcı katkı olarak da yer alabilir. Alıcı katkılar ABO₃ perovskit latis yapısında B-yerleşimine girer. Bu durumda domain sınırları zor hareket eder ve malzeme sert karakter kazanır. Mangan atomu, ortamdaki kısmi oksijen basıncına bağlı olarak (+2), (+3) ve (+4) değerlik alabilen çok değerlikli bir atomdur. Normal ortam koşullarında ise genellikle B-yerleşimine girerek alıcı katkı olarak NBT-BT latis sisteminde (+2) ve (+3) değerlikli olarak kendisine yer bulur. Ayrıca mangan atomu, titanyum atomunun yerine B-yerleşimine gidiği durumda oksijen boşluğu oluşturur ve bu sebeple polikristal malzemelerde tane büyümesine sebep olur^[13]. Tek kristal malzemelerde de sızıntı akımını iyileştirdiğine yönelik bilgiler mevcuttur^[14]. MnO_2 katkılanmış ve performans özellikleri ölçülmüş NBT-6BT çok katmanlı seramik üretilmiş olsa da; MnO_2 katkısının etkisinin ve yapısal özelliklere etkisinin detaylıca incelenmediği gözlenmiştir^[15].

Yapılan bu çalışmada katkısız NBT-BT ve Manganoksit katkılı NBT-BT döküm çamurları su tabanlı süspansiyon olarak üretilmiş ve şerit dökümü yapılmıştır. Sonrasında ise oluşturulan şeritler Ag-Pd elektrot ile elektrotlanarak katmanlanmış olup, farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlenmiştir. Üretilen çok katmanlı kurşunsuz seramiklerin elektriksel yorulma davranışları incelenmiş ve karşılaştırılmıştır.

2. YÖNTEM

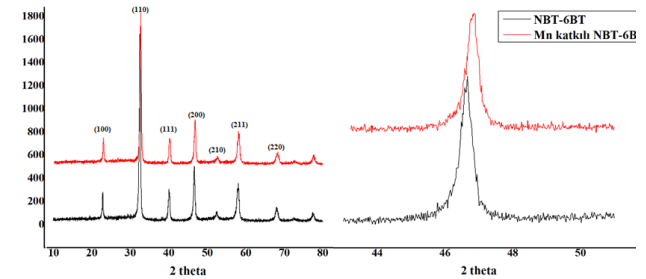
Bu çalışmada Na_2CO_3 (Carlo Erba %99,5), Bi_2O_3 (ABCR %99), BaCO_3 (Carlo Erba %99), TiO_2 (Fopol Chemicals %99.9) and MnO_2 (Merck %90) oksitler NBT-BT+ 0.3wt%MnO₂ ve NBT-BT oluşturacak şekilde uygun stokiyometrilere 24 saat boyunca öğütülmüş ve karıştırılmışlardır. Öğütme sonrasında üretilen karışımlar, döner kurutucuda kurutulmuş ve 925°C sıcaklıkta 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. Kalsinasyon sonrasında öğütülmüş ve Rigaku Miniflex 600 cihazında XRD faz analizleri yapılmıştır. Kalsinasyon sonrasında elde edilen toz karışımı 24 saat boyunca dağıtıcı ortamında öğütülmüş ve tane boyutu ölçülmüştür. Şerit döküm çamuru hazırlamak üzere bağlayıcı, saf su, plastikleştirici, köpük giderici polimer malzemeler ve elde edilen NBT-BT toz karışımları 24 saat boyunca karıştırılmışlardır. KEKO şerit döküm cihazında 50-60 mikrometre kalınlığında dökülen şeritler daha sonra 70-30 gümüş-paladyum pasta ile elektrotlanmışlardır. Elektrotlanan şeritler 60°C sıcaklıkta 50 Bar basınçla üstüste getirilmişlerdir. Katmanlamadan sonra elde edilen ham seramikler kesilerek, 15MPa basınçta 50°C'de 3 dakika boyunca soğuk izostatik preslenmişlerdir. Ham ve yoğun hale getirilmiş olan seramikler 1115-1120°C sıcaklıklarda 2-4-6 saat boyunca sinterlenmişlerdir. Elde edilen seramiklerin boyut ve kalınlıklarının gösterildiği Şekil 1 aşağıda verilmiştir. Sinterleme sonrası yüzey işlemleri ve gümüş terminasyon elektrotu yapılan seramikler 60°C'de 5 dakika boyunca polarize edilmişlerdir. Elektriksel ölçümleri HP Kazanç-Faz analizöründe yapılan çok katmanlı seramiklerin yorulma ölçümleri ise 100N dinamik kuvvet altında, 50 Hz frekansta Aixact TF Analyzer 2000 ferroelektrik test cihazında yapılmıştır.



Şekil 1. Üretilen çok katmanlı seramik ve şematik görünümü

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

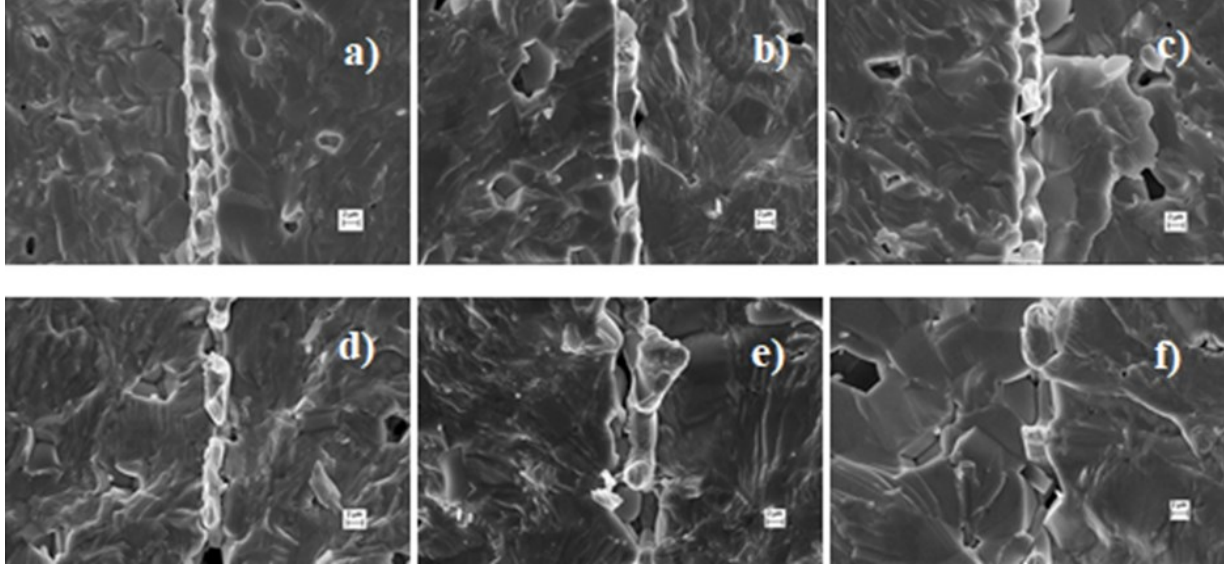
Kalsine edilen toz kompozisyonlarının oda sıcaklığında 20-80° arasındaki XRD grafiği Şekil 2.'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere Mn ilave edilmiş NBT-BT toz kompozisyonunda 45°-54° arasındaki piklerde sağa doğru kayma gözlenmektedir. Bunun nedeni mangan atomunun latis içerisinde titanyum atomunun yerine geçerek latisin c-aksında küçülmeye sebep olmasıdır^[16].



Şekil 2. NBT-6BT ve mangan katkılı NBT-BT faz desenleri

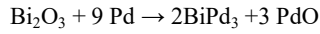
Çok katmanlı seramik üretiminde en temel noktalardan bir tanesi metal tabanlı elektrot ve seramik arasındaki arayüz oluşumudur. İki malzeme arasında ısı genleşme farklılığı bulunmaktadır. Bu ısı genleşme farklılığı sinterleme esnasında malzemelerin delaminasyon hatalarına ve çatlaklara sebep olmaktadır. Bu da çok katmanlı seramiğin güvenilirliğini zedelemektedir.

Çok katmanlı seramikler, sinterleme sıcaklık ve süresinin eniyileştirilmesinin en yüksek kalıcı polarizasyon ve en az polarizasyon kaybının sağlanması sebebiyle 1115°C'de 2-4 ve 6 saat süre boyunca sinterlenmişlerdir. Bu nedenle seramik-elektrot arayüzlerinin incelenmesi sinterleme koşullarına bağlı olarak yapılmış ve Şekil 3.'te verilmektedir.



Şekil 3. 1115°C'de sinterlenmiş NBT-BT çok katmanlı seramiklerin SEM görüntüleri a-c) 2-4-6 saat boyunca sinterlenmiş NBT-BT numuneleri d-f) 2-4-6 saat boyunca sinterlenmiş Mangan katkılı NBT-BT numuneleri

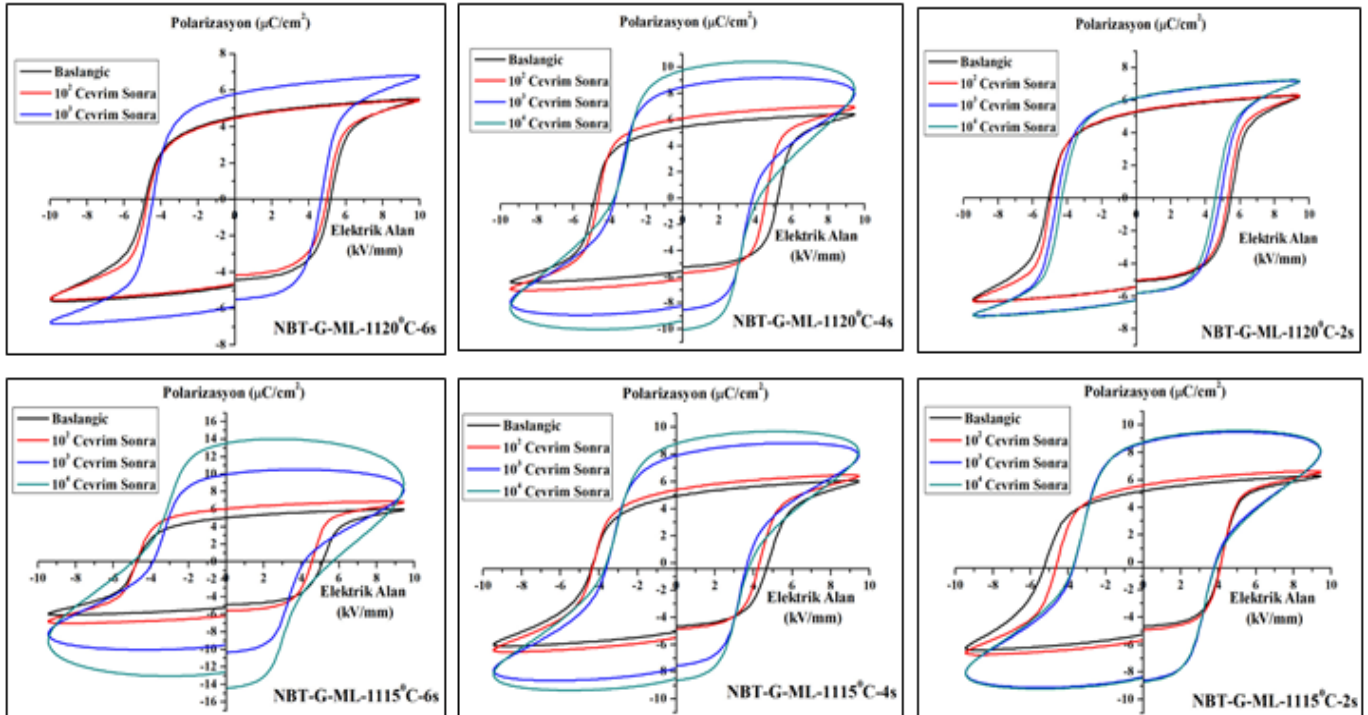
Şekil 3.'ten görüldüğü üzere çok katmanlı seramiklerin farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlendiği durumlarda farklı elektrot-seramik arayüz oluşumları görülebilmektedir. Bu oluşumlar ısı genleşme farklılıklarından dolayı ise çok katmanlı seramiklerde hataların oluşmasına ve kalıcı polarizasyon değerlerinin düşmesine neden olabileceği belirtilmiştir^[17]. Ayrıca bizmut içeren kompozisyonlarda paladyum içeren elektrot malzemelerin aşağıda belirtilen reaksiyonu gerçekleştirerek BiPd₃ oluşturduğundan bahsedilmiştir^[18].



(1)

Ancak gerçekleşen reaksiyonun ortamda fazla bizmut olduğu durumlarda gerçekleştiği belirtilmiştir^[19]. Bu çalışmada üretilen kompozisyonun stokiometrik olarak hesaplandığı, genellikle sinterlemeye yardımcı olması için kullanılan fazla bizmut içermediği bilinmektedir.

Üretilen NBT-6BT çok katmanlı seramiklerin çevrim sayısına bağlı olarak elektriksel histeris döngülerinin farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerine bağlı olarak değişimleri Şekil 4.'te verilmiştir. Yapılan ölçümlerde çok katmanlı seramiklerin doygunluk sınırına ulaşmaları sağlanmıştır.



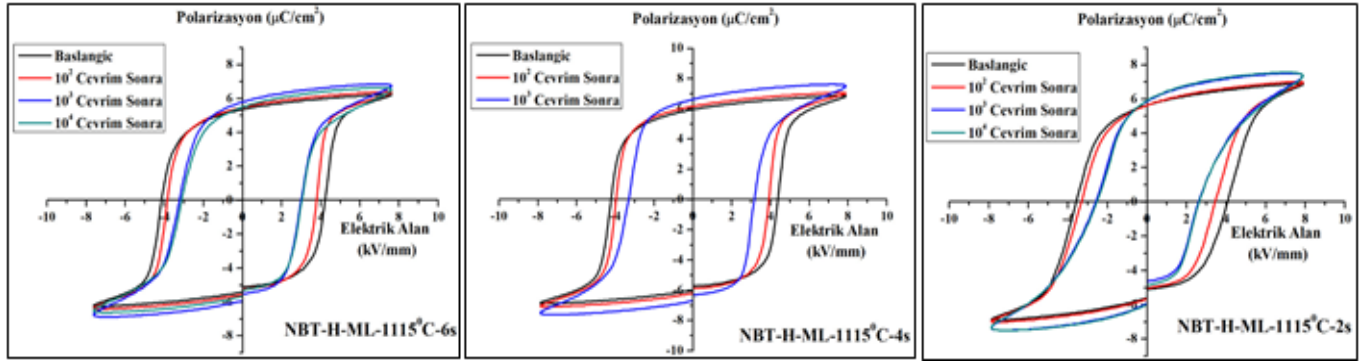
Şekil 4. NBT-6BT kompozisyonunun farklı sinterleme sıcaklık ve sürelerinde histeris döngülerinin çevrim sayısına bağlı değişimleri

Çevrim sayısı arttıkça piezoelektrik malzemelerde kalıcı polarizasyon değerlerinin düşmesi beklenmektedir. Ancak çok katmanlı seramiklerde mekanik yük altında yapılan ölçümlerde 180° olmayan domainlerin duvarları daha aktif hale gelmekte, böylece kalıcı polarizasyon değeri artmaktadır. Bu fenomen ise **uyanış fenomeni** olarak adlandırılmıştır^[20]. Histeris eğrileri incelendiğinde çevrim sayısına bağlı olarak kalıcı polarizasyon değerleri artmakta ve uyanış fenomeni olarak adlandırılan fenomene uygun davranış sergilediği görülmektedir.

Katkısız NBT-6BT çok katmanlı seramiklerin sinterleme sıcaklık ve sürelerine bağlı olarak histeris döngülerinde ise farklılıklar mevcuttur. Tüm sinterleme sıcaklık ve sürelerinde farklı değerler ve döngü şekilleri görülmektedir. Elektrot ve seramik arasındaki ısıl genişleme

farklılıklarından ötürü histeris döngülerinin şekillerinde belirgin farklılıklar gözlenmektedir. Katkısız olarak üretilen NBT-6BT çok katmanlı seramiklerin kalıcı polarizasyon değerleri 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ civarındadır. 10³ çevrim sayısından sonra ise kalıcı polarizasyon değerleri daha yüksek değerlere çıkmakta, fakat çevrim sayısına bağlı olarak histeris eğrisinin kareselliği ciddi şekilde bozulmaktadır. Bunun nedeni ise çevrim sayısına bağlı olarak uygulanan elektrik voltajdan ötürü çok katmanlı seramiğin piezoelektrik özelliklerindeki bozulmadır.

Mangan katkılı NBT-6BT çok katmanlı seramiklerin uygulanan elektrik voltaja bağlı histeris döngüleri ve çevrim sayısına bağlı histeris eğrilerindeki deformasyon belirlenmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. Mangan katkılı 1115°C’de farklı sürelerde sinterlenmiş NBT-6BT çok katmanlı seramiklerin histeris döngülerinin çevrim sayısına bağlı değişimi

Sinterleme sıcaklık ve süresine de bağlı olmakla birlikte Mn katkılı NBT-6BT çok katmanlı seramiklerin kalıcı polarizasyon değerleri 6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ seviyesindedir. En iyi karesellik 1115C-4 saat sinterlenen numunelerde görülmesine rağmen, 10³ çevrim sonunda numunelerde elektriksel bozulma yaşanmıştır. Mn katkılı NBT-6BT seramikler koersif elektrik alan değerlerinde daha fazla düşüş göstermektedir. Bununla birlikte histeris eğrilerinin kareselliklerindeki bozulmanın katkısız NBT-6BT çok katmanlı seramiklere oranla daha az olduğu görülmektedir.

4. SONUÇ

NBT-6BT ve Mn katkılı NBT-6BT çok katmanlı piezoelektrik seramiklerin histeris eğrileri incelendiğinde çevrim sayısına bağlı olarak kalıcı polarizasyon değerleri artmakta ve uyanış fenomeni olarak adlandırılan fenomene uygun davranış sergilediği görülmektedir. Bu çalışmada Katkısız NBT-6BT ve Mn katkılı NBT-6BT çok katmanlı seramikler başarıyla üretilmiştir. Kalıcı polarizasyon değerleri mangan katkısıyla birlikte 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ değerinden 6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ seviyesine çıkartılmıştır. Ayrıca çevrim sayısına bağlı olarak mangan katkısıyla birlikte histeris eğrisinin kareselliğinin bozulma oranı da düşmüştür. Koersif elektrik alan değerlerinde ise daha fazla düşüş meydana gelmiştir. Çok katmanlı seramikler 10³ bazılarının ise 10⁴ çevrime kadar elektriksel bozulma meydana gelmediği görülmüştür. Ayrıca çok katmanlı seramiklerin üretiminde sinterleme sıcaklık ve süresinin iç elektrot-seramik arayüzünde minimum hataya sebebiyet verecek, en yüksek polarizasyon değerlerini sağlayacak ve istenilen çevrim sayısında yolculu göstererek şekilde eniyileştirilmesinin gerekte olduğu görülmüştür.

- Bu çalışmada Katkısız NBT-6BT ve Mn katkılı NBT-6BT çok katmanlı seramikler başarıyla üretilmiştir.
- Kalıcı polarizasyon değerleri mangan katkısıyla birlikte 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ değerinden 6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ seviyesine çıkartılmıştır.
- Ayrıca çevrim sayısına bağlı olarak mangan katkısıyla birlikte histeris eğrisinin kareselliğinin bozulma oranı da düşmüştür.

Teşekkür

Bu çalışma 17.FEN.BİL.71 nolu Afyon Kocatepe Üniversitesi BAPK, 1705F199 and 1605F333 Anadolu Üniversitesi BAPK tarafından desteklenmiştir. Deneysel çalışmalardaki yardımlarından ötürü Nebahat Bıyıklı’ya, Ali Bıyıklı, Görkem Hatipoğlu, Hakan Güleç, İrem Panta, Yiğitalp Okumuş ve Enes Düden’e teşekkürler. Ayrıca SEM and XRD analizlerindeki yardımlarından ötürü Serhat Tıkız’a, Hakan Şahin’e (Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM) ve Salih Akyürekli’ye (Süleyman Demirel Üniversitesi) teşekkürler. Bunun yanında değerli yorumlarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Metin Özgül’e teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] K. Uchino, S. Takahashi, “Multilayer Ceramic Actuators”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1 (5) 698- 705 (1996).
- [2] D. Lupascu, *Fatigue in Ferroelectric Ceramics and Related Issues*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2004).
- [3] Y.A. Genenko, J. Glaum, M.J. Hoffmann, K. Albe, “Mechanisms of aging and fatigue in ferroelectrics”, *Materials Science and Engineering B*, **192**, 52–82 (2015).
- [4] T. Takenaka, K.I. Maruyama, K. Sakata, “(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **30** (9S) 2236–2239 (1991).
- [5] W. Jo, T. Granzow, E. Aulbach, J. Rödel, D. Damjanovic, “Origin of the large strain response in (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-modified (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-BaTiO₃ lead-free piezoceramics”, *Journal of Applied Physics* **105**, 094102 (2009).



- [6] Y. Li, W. Chen, Q. Xu, J. Zhou, X. Gu, S. Fang, "Electromechanical and dielectric properties of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}\text{BaTiO}_3$ lead-free ceramics", *Materials Chemistry and Physics* **94** (2) 328–332 (2005).
- [7] X.J. Li, Q. Wang, Q.L. Li, "Effects of MnO_2 addition on microstructure and electrical properties of $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ ceramics", *Journal of Electroceramics*, **20**, 89–94 (2008).
- [8] M. Ehmke, J. Glaum, W. Jo, T. Granzow, J. Rödel, "Stabilization of the Fatigue Resistant Phase by CuO-Addition in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}\text{BaTiO}_3$ ", *Journal of the American Ceramics Society*, **94** (8), 2473–2478 (2011).
- [9] H.D. Li, C.H. Feng, W.L. Yao, "Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{-}\text{BaTiO}_3$ morphotropic-phase-boundary composition", *Materials Letters*, **58** (7) 1194 – 1198 (2004).
- [10] H. Li, J. Kang, F. Guo, Y. Qu, D. Yang, "Effect of the Nb_2O_5 content on electrical properties of lead-free $\text{BaTiO}_3\text{-}\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics", *Ceramics International*, **39** (7) 7589–7593 (2013).
- [11] R. Zuo, C. Ye, X. Fang, J. Li, "Tantalum doped $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ piezoelectric ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, **28** (4) 871–877 (2008).
- [12] M. Ozgul, A. Kucuk, " B_2O_3 doping in $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics", *Ceramics International* **42** (16) 19128-19132 (2016).
- [13] X.Y. Zhou, H.S. Gu, Y. Wang, W.Y. Li, T.S. Zhou, "Piezoelectric properties of Mn-doped $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3$ ceramics", *Materials Letters*, **59** (13) 1649 – 1652 (2005).
- [14] J. Yao, W. Ge, L. Yan, W.T. Reynolds, J. Li, D. Viehland, D.A. Kiselev, A.L. Kholkin, Q. Zhang, H. Luo, "The influence of Mn substitution on the local structure of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ crystals: Increased ferroelectric ordering and coexisting octahedral tilts", *Journal Of Applied Physics* **111**, 064109 (2012).
- [15] M. Guo, X.P. Jiang, K.H. Lam, S. Wang, C.L. Sun, H.L.W. Chan, X.Z. Zhao, "Lead-free multilayer piezoelectric transformer", *Review of Scientific Instruments* **78**, 016105-1-4 (2007).
- [16] E. Erdem, S. Schaab, W. Jo, A. Ozarowski, J. Van Tol, R.-A. Eichel, "High-Frequency EPR Analysis of MnO_2 -Doped $[\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}]\text{TiO}_3\text{-}\text{BaTiO}_3$ Piezoelectric Ceramics – Manganese Oxidation States and Materials ‘Hardening’", *Ferroelectrics*, **428** (1) 116-121 (2012).
- [17] V.Q. Nguyen, J.K. Kang, H.S. Han, H.Y. Lee, S.J. Jeong, C.W. Ahn, I.W. Kim, J.S. Lee, "Bi-based lead-free ceramic multilayer actuators using $\text{AgPd-(Na}_{0.51}\text{K}_{0.47}\text{Li}_{0.02})(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})\text{O}_3$ composite inner electrodes", *Sensors and Actuators A*, **200**, 107–113 (2013).
- [18] S.F. Wang, W. Huebner, "Interaction of Ag/Pd metallization with lead and bismuth oxide-based fluxes in multilayer ceramics capacitors", *Journal of the American Ceramic Society*, **75** (9) 2339-2352 (1992).
- [19] D. Schuetz, W. Krauss, J. Albering, C. Kurta, K. Reichmann, "The chemical interaction of silver–palladium alloy electrodes with bismuth-based piezomaterials", *Journal of the American Ceramic Society*, **93** (4) 1142–1147 (2010).
- [20] G. Yang, Z. Yue, Y. Ji, X. Chu, L. Li, "Improvement of fatigue resistance for multilayer lead zirconate titanate (PZT)-based ceramic actuators by external mechanical loads", *Journal of Applied Physics*, **104**, 126103 (2008).