

PACS numbers: 68.37.Lp, 77.22.Gm, 77.84.Dy, 81.05.Je, 81.07.Wx, 81.40.Tv

## Бесвинцовый наноструктурный пьезокерамический материал на основе $(\text{K}, \text{Na})\text{NbO}_3$

Л. Г. Гусакова, В. М. Погибко, Н. А. Спиридонов, В. М. Ищук,  
Н. Г. Кисель

НТЦ «Реактивелектрон» НАН України,  
ул. Бакинских комиссаров, 17<sup>а</sup>,  
83049 Донецк, Украина

Исследовано влияние условий синтеза и спекания на микроструктуру и электрофизические свойства бесвинцовой пьезокерамики на основе твердого раствора ниобата калия–натрия состава  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ . Предложен способ синтеза  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ , который позволяет интенсифицировать диффузионные процессы твердофазного взаимодействия исходных компонентов при пониженных температурах и открывает возможность для управления размером частиц синтезируемого порошка. Получена высокочувствительная наноструктурная бесвинцовая пьезокерамика с температурой Кюри  $400^\circ\text{C}$  и пьезочувствительностью  $g_{33}$ , которая почти в 4 раза превосходит пьезочувствительность лучших пьезоэлектрических материалов на основе ЦТС.

Досліджено вплив умов синтезу та спікання на мікроструктуру й електрофізичні властивості безолів'яної п'езокераміки на основі твердого розчину ніобату калію–натрію  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ . Запропоновано спосіб синтезу  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ , який уможливило інтенсифікувати дифузійні процеси твердофазної взаємодії вихідних компонентів при знижених температурах і відкриває можливість для керування розміром частинок порошку, що синтезується. Одержано високочутливу наноструктурну безолів'яну п'езокераміку з температурою Кюрі  $400^\circ\text{C}$  і п'езочутливістю  $g_{33}$ , яка майже в 4 рази перевищує п'езочутливість кращих п'езоелектричних матеріалів на основі ЦТО.

Influence of the synthesis and sintering conditions on the microstructure and electrophysical properties of lead-free  $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based piezoelectric ceramics is investigated. Synthesis method, which makes possible to reduce synthesis temperature and regulate particles' size in synthesized powder, is developed. Nanostructure lead-free piezoelectric ceramics with the Curie point  $T_C = 400^\circ\text{C}$  is obtained. Piezoelectric sensitivity  $g_{33}$  of the obtained ceramics almost four times exceeds the sensitivity of the best PZT-based ceramics.

**Ключевые слова:** бессвинцовая пьезокерамика, ниобат калия–натрия, синтез, спекание, прекурсор, легирование.

*(Получено 18 октября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Пьезокерамические материалы широко используются в различных областях техники: радиоэлектронике, телефонии, гидроакустике, атомной энергетике, автоматике, приборостроении, космической и авиационной технике, медицине и т.д. Наибольшее распространение среди них получила пьезоэлектрическая керамика на основе твердого раствора цирконата–титаната свинца (ЦТС). Однако из-за содержания высокотоксичного компонента — свинца, она не отвечает современным нормам экологической безопасности. Поэтому в последние годы резко возрос интерес к изучению бессвинцовых оксидных систем, среди которых система твердых растворов ниобата калия–натрия  $(\text{K, Na})\text{NbO}_3$  (KNN) считается одной из наиболее перспективных [1, 2]. Пьезокерамика на основе KNN проявляет целый ряд ценных свойств, к которым, прежде всего, относятся высокая точка Кюри ( $\cong 400^\circ\text{C}$ ) и сочетание низкого значения диэлектрической проницаемости со сравнительно высокими значениями пьезоэлектрических модулей. Однако, в целом, по уровню свойств она уступает ЦТС-керамике. Тем не менее, наблюдается тенденция к повышению электрофизических характеристик KNN-керамики, благодаря использованию горячего прессования, легирования оксидами различных металлов, в том числе Li, Ta, Cu, Mn и др. [3–5].

В отличие от ЦТС, система KNN менее технологична из-за естественной тенденции формирования вторичных фаз в процессе синтеза, очень узкого (около  $50^\circ\text{C}$ ) температурного интервала спекания и высокой летучести оксидов щелочных металлов. Это существенно усложняет получение высокоплотной керамики стехиометрического состава, вследствие чего уровень и воспроизводимость свойств становятся неудовлетворительными. Поэтому в настоящее время выполняются исследования по устранению отмеченных недостатков. Они обусловлены, в частности, несовершенством традиционной керамической технологии, которая является наиболее распространенным способом получения KNN-керамики, в основе которого лежит прямое взаимодействие порошкообразных смесей исходных реагентов в виде оксидов и карбонатов соответствующих металлов при нагревании (метод твердофазного синтеза).

Известно [6], что синтез является той необходимой стадией традиционной керамической технологии получения пьезокерамики, на которой из исходных компонентов формируются фазы, являющиеся носителями пьезоэлектрических свойств. От характеристик

синтезированного порошка (химического и фазового состава, размера частиц) во многом зависит механизм протекания последующих процессов получения материала, в частности, механизм компактирования (формования) и спекания, что, в конечном итоге, влияет на его пьезоэлектрические свойства.

Целью данной работы является исследование влияния условий синтеза и спекания на микроструктурные и электрофизические свойства пьезокерамики на основе твердого раствора ниобата калия–натрия состава (K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)NbO<sub>3</sub>.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для синтеза KNN-материала состава (K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)NbO<sub>3</sub> чистого и легированного использовали смесь порошков двух компонентов — пентаоксида ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в виде α-модификации (марка «чда», производство «Аджиномото», Япония) и прекурсора, представляющего собой низкоплавкую промежуточную оксидную систему, которая включает все элементы сегнетоэлектрической KNN-фазы. Прекурсор предварительно синтезировали керамическим методом при температуре 950°C, используя Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и карбонаты K и Na реактивной квалификации. Полученную смесь порошков прекурсора и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> гомогенизировали с применением механоактивационного помола. Затем полученную активированную порошковую смесь подвергали термообработке при 930–940°C. После термообработки порошок измельчали, применяя вновь механоактивационный помол.

Удельную поверхность исходных и термообработанных порошков определяли методом БЭТ. Эффективный диаметр частиц порошка определяли, исходя из соотношения:  $d_{\text{ср}} = 6/(\rho S_{\text{уд}})$ , где  $\rho$  — плотность порошка (г/м<sup>3</sup>),  $S_{\text{уд}}$  — удельная поверхность (м<sup>2</sup>/г).

В качестве легирующего элемента использовали Mn (который выбирали, исходя из кристаллохимических соображений).

Порошок для спекания формовали (компактировали) в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм методом одноосного прессования при удельном давлении 100–500 МПа. Пресспорошок для формования готовили с использованием нетрадиционной связки.

Спекание керамических образцов выполняли в интервале температур 950–1150°C в течение 1–2 часов.

Качество спеченной керамики контролировали путем определения геометрической плотности, а также кажущейся плотности и пористости методом гидростатического взвешивания согласно ОСТ 473.4-81.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре ДРОН-3 с использованием отфильтрованного CuK<sub>α</sub>-излучения.

Микроскопические исследования выполняли методом просвечи-

вающей электронной микроскопии (ПЭМ) (микроскоп JEM-200) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп JSM-6490LV фирмы JEOL, Япония).

Диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь в слабых электрических полях измеряли на частоте 1 кГц. Пьезоэлектрические параметры измеряли резонансным методом в соответствии с ОСТ 11044–87 «Материалы пьезокерамические. Технические условия». Пьезомодуль  $d_{33}$  определяли статическим методом в соответствии с тем же стандартом.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты исследований, полученный низкоплавкий прекурсор, по данным РФА, представляет собой смесь твердого раствора с ромбической структурой типа перовскита ( $a = 5,605 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,629 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,932 \text{ \AA}$ ) и незначительного количества фазы  $(\text{Na,K})_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ . Морфология частиц порошка прекурсора и исходного порошка  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  представлена на рис. 1, а, б соответственно.

Результаты РФА продуктов термообработки показали, что в реакционной смеси прекурсора и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  уже при  $850^\circ\text{C}$  образуется KNN-фаза с хорошо сформированной орторомбической структурой перовскита, тогда как в случае традиционного способа [5] орторомбическая структура при этой температуре только начинает формироваться. Образование однофазного продукта (чистого и легированного Mn) в виде фазы перовскита с параметрами орторомбической решетки  $a = 5,651 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,680 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,948 \text{ \AA}$  завершается при  $950\text{--}1000^\circ\text{C}$ . На рисунке 2, а представлены электронные микрофотографии (ПЭМ) KNN-порошка, синтезированного при  $950^\circ\text{C}$ , в сравнении с порошком, полученным по традиционной технологии при  $1100^\circ\text{C}$  (рис. 2, б). В таблице 1 представлены размерные характеристики KNN-порошка, а также характеристики порошков прекурсора

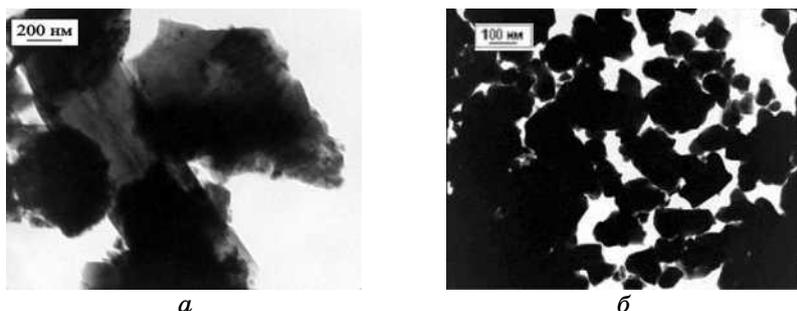
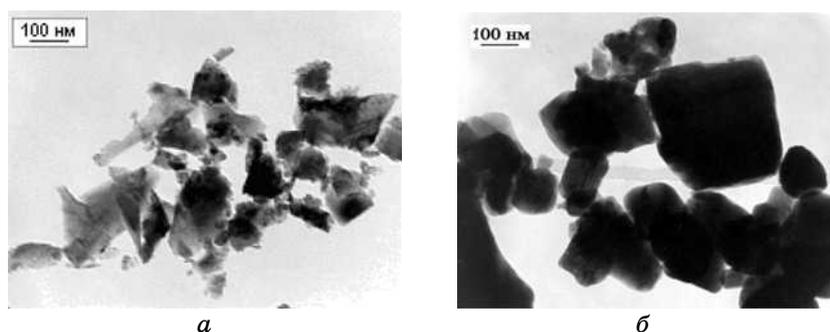


Рис. 1. Электронные микрофотографии (ПЭМ) порошка прекурсора (а) и порошка  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (б).



**Рис. 2.** Электронные микрофотографии (ПЭМ) порошка KNN, синтезированного при 950°C новым способом (через прекурсор) (а) и при 1100°C традиционным способом (б).

**ТАБЛИЦА 1.** Условия синтеза и характеристика порошков системы KNN.

Состав порошка	Условия термообработки		Метод измерения			
	Температура, °С	Время, ч	Метод БЭТ		Метод ПЭМ	Метод ОКР
			$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_{ср}$ , мкм	$d_{ср}$ , мкм	$d_{ОКР}$ , нм
(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> )NbO <sub>3</sub> (традиционный способ синтеза)	1100	1	1,86	0,70	0,80	23,4
(K <sub>0,5</sub> Na <sub>0,5</sub> )NbO <sub>3</sub> (разработанный способ синтеза)	950	1	3,60	0,38	0,41	32,0
Прекурсор	950	1	1,66	0,8	0,85	45,2
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> «чда», производство «Аджиномото», Япония	—	—	—	—	0,40	30,1

ра и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Как следует из полученных данных, микроразмерные частицы KNN-порошка состоят из наноструктурных элементов — кристаллитов, которые определяются при рентгенофазовом анализе как области когерентного рассеяния (ОКР).

Использование механоактивационного помола синтезированного KNN-порошка, также как и механической активации смесей твердых реагентов прекурсора и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ведет к образованию в них механических напряжений, что сопровождается выделением тепла, образованием разного рода дефектов, разрушением, диспергированием и

пластической деформацией частиц. Добавление в механическую порошкообразную смесь ПАВ способствует снижению прочности адгезии частиц (эффект Ребиндера), ускоряет разрушение агломератов частиц, повышая тем самым степень диспергирования порошка.

Механизм образования KNN-фазы с использованием прекурсора можно интерпретировать следующим образом. В процессе термообработки при 930–940°C реакционной смеси, состоящей из  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и прекурсора, элементы перовскитовой кристаллической структуры последнего характеризуются высокой подвижностью. При этом ионы щелочных металлов (K, Na), имеющие значительно более высокую подвижность, чем  $\text{Nb}^{5+}$ , диффундируют в объём частицы  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , образуя твёрдый раствор. Концентрация ионов щелочных металлов будет возрастать в пределах объёма частицы  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  до тех пор, пока не будет достигнута концентрация насыщения и переход в область кристаллизации разрешённой фазы, т.е.  $(\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5})\text{NbO}_3$ . Процесс выделения новой фазы из твёрдого раствора зависит как от скорости образования зародышей, так и от скорости их последующего роста. В рамках теории топохимических реакций [7] можно получить уравнение для оценки размера кристаллитов KNN-фазы со структурой перовскита в зависимости от исходного размера частиц  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Если на поверхности частицы  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  возникает единственное ядро перовскитовой фазы, то при выбранном нами составе прекурсора отношение размеров частиц перовскита и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  равно 1,42. Из экспериментальных данных ОКР синтезированной KNN-фазы со структурой перовскита и данных ПЭМ для размеров исходных частиц  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  следует, что площадь активных центров нуклеации перовскитовой фазы равна  $S^* = 900 \text{ нм}^2$ . С учетом найденного соотношения и влияния температуры синтеза  $T$ , получена зависимость размера кристаллитов  $d_{\text{кр}}$  KNN-фазы от исходного размера частиц  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в интервале  $d_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = 17\text{--}100 \text{ нм}$ :

$$d_{\text{кр}} = 1,675 \cdot 10^{-3} T \left( \frac{S^* d_{\text{Nb}_2\text{O}_5}}{\pi} \right)^{1/3}$$

и при исходном размере частиц  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  меньше 17 нм:

$$d_{\text{кр}} = 1,675 \cdot 10^{-3} d_{\text{Nb}_2\text{O}_5} T .$$

Анализ полученных уравнений показывает, что реально управлять размерами кристаллитов можно только в пределах от 10 до 50 нм.

Таким образом, образование новой фазы в исследуемой системе можно рассматривать с позиции её формирования на частицах порошка  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , размер которых будет определять размер образующейся фазы. Следовательно, появляется реальная возможность управлять размером частиц KNN-фазы за счёт изменения размера

частиц тугоплавкого «покрываемого» компонента — Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

С ростом дисперсности усиливается взаимодействие между частицами порошка, которое ведет к их агломерации [8]. При компактировании (в частности, прессовании) такие порошки образуют, так называемые, каркасные структуры, которые противостоят уплотнению порошка. Использование для приготовления пресспорошка на основе KNN поверхностно-активных веществ (ПАВ) (наряду со связующими компонентами), способствует снижению прочности жестких и мягких агломератов частиц, что значительно облегчает их разрушение. Это позволяет повысить максимальное давление прессования керамических порошков [9], в том числе и KNN-порошков, в 5–6 раз, обеспечив при этом остаточную пористость спрессованных образцов на уровне 30–35 об.%. Величина остаточной пористости является важным параметром процесса спекания порошкового материала, особенно нанодисперсного. При ее увеличении свыше 35–40 об.% в спекаемом материале, вследствие коалесценции, образуются макропоры, что ведет к снижению электрофизических свойств пьезокерамики.

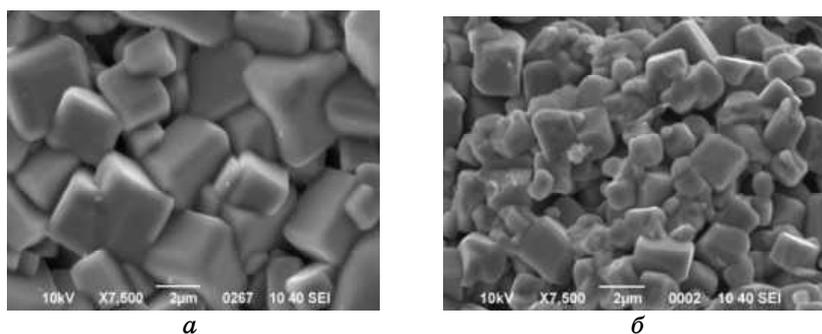
С использованием разработанного способа прессования были изготовлены образцы в виде прессовок с остаточной пористостью 35 об.%, что приблизительно в 1,5 раза меньше, чем при традиционном способе прессования.

Спекание порошков с предварительным их компактированием является определяющей стадией в формировании конечной микроструктуры пьезокерамики. Как показано в работе [10], в процессе получения пьезокерамического материала наряду с ростом зерна от 0,4–0,7 мкм в керамическом порошке до 2–4 мкм в керамике, наблюдается увеличение размеров кристаллитов с 23–30 до 37–42 нм соответственно.

Микроструктура легированной марганцем KNN-керамики, полученной по традиционной технологии и новым способом, представлена на рис. 3, а, б соответственно.

Как следует из рис. 3, зерна керамики имеют морфологию, близкую к кубической, хаотично расположены. При этом зерна керамики, полученной новым способом, более мелкие, чем в случае традиционной технологии.

Электрофизические характеристики пьезокерамики на основе твердого раствора (K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)NbO<sub>3</sub> (KNN) представлены в табл. 2, из которой следует, что легирующая добавка Mn проявляет интересную особенность: повышает пьезомодуль  $d_{33}$  как сегнетомягкая добавка, но при этом уменьшает диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  и значения тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  как сегнетожесткая добавка [5]. Примечательно, что этот эффект проявляется сильнее в случае пьезокерамики, полученной новым способом и характеризующейся меньшим размером зерна.



**Рис. 3.** Микроструктура KNN-керамики, полученной по традиционной технологии (а) и разработанным способом (через прекурсор) (б), по данным РЭМ. Температура спекания 1100 и 1050°C соответственно.

**ТАБЛИЦА 2.** Электрофизические характеристики пьезокерамики на основе  $(K_{0,5}Na_{0,5})NbO_3$ .

Состав материала	$\epsilon_{33}/\epsilon_0$ (1 кГц)	$\text{tg}\delta, \%$ (1 кГц)	$d_{31},$ пКл/Н	$K_r$	$d_{33},$ пКл/Н	$g_{33},$ мВ·м·Н <sup>-1</sup>	$V_{зв.},$ м/с	$T_c,$ °С	$\rho,$ г/см <sup>3</sup>
Бесвинцовая пьезокерамика (традиционная керамическая технология)									
KNN	250	5,66	27	0,31	160	72	3890	405	4,14
KNN + Mn	182	2,13	13	0,15	300	186	3488	410	4,29
Бесвинцовая пьезокерамика (разработанный способ)									
KNN + Mn	174	2,10	16	0,14	340	220	3518	400	4,29
Свинцоводержащая пьезокерамика									
ЦТСС <sub>r</sub> -9 сегнетомягкий	2000±200	≤ 2,00	≥ 200	≥ 0,65	≥ 600	35–50	2200	≥ 265	≥ 7,5
ЦТСС <sub>r</sub> -3 сегнетожесткий	1400±140	≤ 0,55	≥ 140	≥ 0,55	270–350	35–50	2900	290	≥ 7,5

Очевидно, сегнетомягкие и донорные свойства марганца могут проявиться при замещении марганцем ионов в узлах А кристаллической решетки перовскита  $ABO_3$ , когда степень окисления Mn равняется +2. При степени окисления марганца +4 и выше, наиболее вероятно, (исходя из кристаллохимических соображений) замещение ионов ниобия в узлах В. Из-за малости ионного радиуса возможно также внедрение  $Mn^{4+}$  в междоузлие.

Анализ результатов электрофизических измерений показывает, что полученная величина пьезоэлектрического модуля  $d_{33}$  (340 мВ·м/Н) превосходит значения зарубежных аналогов [11], а пьезочувствительность  $g_{33}$  почти в 4 раза превосходит пьезочувствительность лучших пьезоэлектрических материалов на основе ЦТС [11].

Полученные результаты имеют важное практическое значение.

Бессвинцовая пьезокерамика с высокой пьезочувствительностью в сочетании с высокой степенью экологической безопасности является особенно перспективной для применения в медицинской диагностической технике. Кроме того, она с успехом может применяться в приборах для неразрушающего контроля легких сплавов на основе Al, Mg, Ti и др., в составе высокотемпературных датчиков, благодаря высокой температуре Кюри ( $\cong 400^\circ\text{C}$ ), а также в высокочастотных преобразователях и других технических устройствах.

#### 4. ВЫВОДЫ

Исследованы условия синтеза и спекания пьезокерамического материала на основе ниобата калия–натрия (K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)NbO<sub>3</sub>. Предложен способ синтеза материала, в котором в качестве исходного сырья используется смесь порошков двух компонентов — пентаоксида ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и прекурсора, который представляет собой низкоплавкую (950°C) промежуточную оксидную систему со структурой перовскита, содержащую ионы K, Na и Nb.

Установлено, что использование в качестве одного из исходных компонентов низкоплавкого прекурсора позволяет интенсифицировать диффузионные процессы твердофазного синтеза (K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)NbO<sub>3</sub> при пониженных температурах, способствуя тем самым получению более мелкодисперсного однофазного синтезированного порошка активного к спеканию. Кроме того, появляется возможность для управления размером частиц (кристаллитов) синтезируемого порошка (K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)NbO<sub>3</sub> за счёт изменения размера частиц пентаоксида ниобия Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В рамках теории топохимических реакций получены уравнения для оценки размера кристаллитов фазы (K<sub>0,5</sub>Na<sub>0,5</sub>)NbO<sub>3</sub> в зависимости от исходного размера частиц Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Найдены составы ПАВ, обеспечивающие максимальные эффекты при механоактивационном помоле смеси исходных компонентов и синтезированного порошка, повышая степень дисперсности синтезированного порошка и качество спрессованных заготовок. Найдены оптимальные условия спекания образцов.

Показано, что легирующая добавка Mn повышает плотность спеченной керамики и является эффективной добавкой для повышения пьезочувствительности  $g_{33}$ . Она уменьшает  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$ , но почти в 2 раза, по сравнению с нелегированной пьезокерамикой, увеличивает пьезомодуль  $d_{33}$  и пьезочувствительность  $g_{33}$ . Причем, полученная новым способом более мелкозернистая легированная Mn пьезокерамика характеризуется пониженным значением  $\epsilon$  и более высоким значением  $d_{33}$ , по сравнению с пьезокерамикой, изготовленной традиционным методом. Полученные значения пьезомодуля  $d_{33}$  превосходят значения зарубежных аналогов, а пьезочувствительность  $g_{33}$  почти в 4 раза превосходит пьезочувствительность лучших об-

разцов ЦТС-материалов.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. E. Ringgaard and T. Wurlitzer, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**: 2701 (2005).
2. M. Matsubara, T. Yamaguchi, and W. Sakamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, No. 5: 1190 (2005).
3. E. Hollenstein, M. Davis, D. Damjanovic, and N. Setter, *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 1829 (2005).
4. H. Takao, Y. Saito, Y. Aoki, and K. Horibuchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, No. 6: 1951 (2006).
5. Л. Г. Гусакова, Н. А. Спиридонов, Д. В. Кузенко, Н. Г. Кисель, В. М. Ищук, *Наукові праці ДонНТУ. Сер: Хімія і хімічна технологія*, **5**, № 163: 86 (2010).
6. Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе, *Пьезоэлектрическая керамика* (Москва: Мир: 1974).
7. А. Я. Розовский, *Кинетика топохимических реакций* (Москва: Химия: 1974).
8. П. Ф. Овчинников, Н. Н. Круглицкий, Н. В. Михайлов, *Реология тиксотропных систем* (Киев: Наукова думка: 1972).
9. Л. Г. Гусакова, Н. А. Спиридонов, В. М. Погибко, Т. Е. Константинова, А. В. Горох, Г. К. Волкова, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **2**, вып. 4: 1269 (2004).
10. Л. Г. Гусакова, Н. А. Спиридонов, В. М. Погибко, Т. Е. Константинова, Н. А. Спиридонов, *Тр. Первой международной конференции «Наноструктурные материалы — 2008»* (Минск: Белорусская наука: 2008).
11. Y. Saito, H. Takao, T. Tan, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**: 84 (2004).