

БЕССВИНЦОВОЕ СЕГНЕТОПЬЕЗОМАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: РЕТРОСПЕКТИВА – СОВРЕМЕННОСТЬ – ПРОГНОЗЫ

Л.А. Резниченко, проф. Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, д-р физ.-мат. наук

И.А. Вербенко, сотр. Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета, канд. физ.-мат. наук

В работе представлены результаты более чем 40-летней деятельности отдела активных материалов, направленной на исследование свойств твердых растворов на основе ниобатов щелочных металлов и создание на их базе экологически безопасных сегнетопьезокерамических материалов (СПКМ) для широкого спектра применений. Проводится анализ динамики ретроспективы разработок в области бессвинцовых СПКМ в России и в мире. Выделены вероятные будущие направления развития.

Ключевые слова: сегнетоэлектричество, керамика, экологическая безопасность, новые технологии, ниобаты щелочных металлов.

Введение. Основой большинства современных сегнетопьезокерамических материалов (СПКМ), используемых в производстве, в настоящее время являются твердые растворы (ТР) свинецсодержащих сложных оксидов (система цинкониобат – титанат свинца PbTiO_3 – PbZrO_3 (ЦТС), система магнониобат – титанат свинца $\text{Pb}(\text{Nb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3})\text{O}_3$ – PbTiO_3 (PMN-PT) и др.). Наиболее распространенная технология их изготовления включает твердофазный синтез и спекание при высоких температурах. В связи с необходимостью перехода к экологически чистым методам производства СПКМ и изделий из них становится актуальной задача разработки новых, не содержащих свинец материалов – аналогов ЦТС [1, 2]. В НИИ физики ЮФУ уже более 40 лет ведется работа по поиску, изучению и созданию таких материалов на основе не содержащих свинец ТР, в том числе, с участием ниобатов щелочных металлов (НЩМ) [3]. Основные направления и результаты указанной деятельности приведены в табл. 1.

Проведены комплексные исследования более 100 *n*-компонентных систем (более 4 тыс. составов). Установлена специфическая морфология фазовых диаграмм названных систем, включающая огромное многообразие полиморфных и морфотропных фазовых превращений различной природы; выявлены некоторые особенности состав–структура–свойства–применение; установлены закономерности изменения физических свойств при изо- и гетеро-валентных замещениях ионов; показана возможность управления электрофизическими параметрами ТР вариацией условий их структурообразования. Все это позволило разработать ряд новых бессвинцовых СПКМ и технологий их получения, защищенных более 80-ю охранными документами на способы синтеза, горячего прессования, оптимизации составов засыпок, выявления микроструктуры ниобатных сегнетокерамик; на пьезоэлектрические керамические материалы для высокочастотных преобразователей различного назначения; на высокочувствительные материалы; на стеклокерамические материалы; на позисторные материалы; на высокотемпературные сегнетопьезоэлектрические материалы; на полупроводниковый материал; на конденсаторные материалы; на материал для сегнетоэлектрических подложек; на материал для источников высокого напряжения; на электретные материалы; на пироэлектрические материалы; на материалы для низко- и среднечастотных применений.

подавляющая часть разработанных материалов относится к ТР систем на основе ниобатов натрия, лития и калия, что объясняется уникальностью их свойств, принципиально отличных от свинецсодержащих материалов. Основной «достопримечательностью» таких объектов является наличие у многих из них уникального набора параметров: экс-

Таблица 1

Перспективные направления работ по созданию бессвинцовых экологически чистых сегнетопьезоэлектрических керамических материалов

Функциональные группы промышленно выпускаемых СПКМ (по ОСТ 110444-87, Россия)		Промышленные материалы	Базовые характеристики основ разрабатываемых СПКМ	Направления работ	Ожидаемые результаты
№ п/п	Наименование	Шифры			
I	Высокочувствительные материалы, работающие в режиме приема и/или излучения	ТБ-1 ЦТСНВ-1 ЦТС-19	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 1040 \div 3550$; $\text{tg} \delta \cdot 10^2 = 1,6$; $K_p > 0,3$; $d_{31} > 50$ пКл/Н; $g_{31} > 5$ мВ/мН	Повышение пьезопараметров, снижение Q_M	Приближение по параметрам к промышленным материалам при более высоких V_R , T_K , меньшей ρ
I-1	Материалы для УЛЗ сдвиговых колебаний	ЦТС-36	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 < 800$; $K_p > 0,3 \div 0,5$		
II	Материалы, работающие в режиме приема и/или излучения в условиях сильных электрических полей и/или механических напряжений	ТБК-3 ЦТС-23 ЦТС-24 ЦБТС-3	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 380 \div 1240$; $K_p > 0,2$; $d_{31} = 30 \div 60$ пКл/Н; $V_R > 5$ км/с; $Q_M = 250 \div 3000$; $\rho < 4,5$ г/см ³	Уменьшение $\text{tg} \delta$, повышение Q_M , d_{jg} , K_{jg}	Приближение к промышленным материалам при меньшей ρ
III-1	Материалы, обладающие повышенной стабильностью частотных характеристик для ЧСУ на объемных (планарной моде (3-1), растяжения-сжатия по толщине (3-2)) и поверхностных акустических волнах (3-3) в интервале температур от -60 до $+85$ °С	ЦТС-22 ЦТС-35	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 120 \div 490$; $\text{tg} \delta \cdot 10^2 = 1,6$; $K_p \sim 0,3$; $d_{31} = 12 \div 30$ пКл/Н; $V_R = 4,8 \div 5,9$ км/с; $Q_M = 1000 \div 4000$; $\rho < 4,5$ г/см ³	Расширение диапазонов значений ε_{jg} , K_{jg}	Получение материалов с лучшей температурной стабильностью резонансной частоты по сравнению с промышленными материалами
III-2		ЦТС-35			
III-3		ЦТС-35У ЦТС-33			
IV	Материалы, работающие при температуре 250 °С и выше, с повышенной стабильностью пьезоэлектрических характеристик в заданном интервале температур и/или механических напряжений	ЦТС-21 ЦТС-26 ТнаВ-1	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 = 50 \div 1070$; $\text{tg} \delta \cdot 10^2 = 0,1 \div 2,0$; $K_p = 0 \div 0,42$; $d_{31} = 0 \div 60$ пКл/Н; $d_{33}/d_{31} \rightarrow \infty$; $T_K > 1470$ К; $Q_M = 4 \div 3000$	Повышение d_{jg} , K_{jg}	Получение материалов с более широким диапазоном рабочих температур при большей V_R и меньшей ρ
V	Давление к ОСТ 110444-87. Материалы с низкой диэлектрической проницаемостью и высоким пирокэффициентом для высокочастотных преобразователей и пироприемников	ПКР-3 ПКР-10 ПКР-11 ПКР-20	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 < 100 \div 300$; $K_p = 0,15 \div 0,30$; $d_{31} = 6 \div 15$ пКл/Н; $V_R > 5,5$ км/с; $Q_M = 30 \div 1000$; $\gamma \cdot 10^4$ Кл/м ² К	Повышение K_{jg} , пироккоэффициента γ	Приближение к промышленным материалам, но при более высокой V_R и меньшей ρ

тремально низкой диэлектрической проницаемости, высокой скорости звука при широком спектре механической добротности (от единиц до тысяч) и низкого удельного веса (меньше $4,5 \text{ г/см}^3$). Это позволило развить на основе таких материалов новое направление физического приборостроения: акустоэлектронику, использующую как ультразвуковые волны высокочастотного диапазона, так и гиперзвуковые (от 10 МГц до 1,5 ГГц) объемные и поверхностные волны. Тот факт, что упомянутые материалы имеют в 1,5 раза удельный вес меньше, чем все известные Pb-содержащие СПКМ, позволило использовать их в устройствах, где весовые характеристики являются решающими, в том числе, стало возможным производить из них легкие миниатюрные датчики, применяемые в различного рода устройствах контроля динамических конструкций (летательных аппаратов). С ультравысокими температурами точки Кюри и бесконечной анизотропией пьезосвойств некоторых из них связана разработка дефектоскопов и толщиномеров для неразрушающего контроля качества горячего проката, а также экспертно-диагностических систем оценки состояния оборудования различных энергетических комплексов (в том числе, атомных реакторов) [4]. Несмотря на очевидные достоинства, эта группа бессвинцовых СПКМ (табл. 2) заняла лишь очень узкий сегмент пьезотехнических приложений [5] и не смогла заменить известные промышленные Pb-содержащие аналоги, так как их пьезоэлектрические параметры не достигли уровня соответствующих свойств ЦТС-материалов.

Кроме того, для реализации достаточно высоких параметров таких бессвинцовых материалов чаще всего требуется использование метода горячего прессования (ГП) (спекания в условиях извне приложенного давления [6]). Несмотря на преимущества этого метода (экспрессность, универсальность, управление микроструктурой), использование ГП сопряжено с применением дорогостоящей алундовой оснастки, которая обеспечивает небольшое время эксплуатации. Таким образом, использование технологии ГП целесообразно лишь в условиях штучного и мелкосерийного производства. В прошедшие годы спрос на подобные материалы определялся развитием высокотехнологичных отраслей производства и, прежде всего, оборонной промышленности, что позволяло пользоваться практически любыми дорогостоящими методами для достижения нужных параметров. На современном же этапе развития сфера внедрения электротехнических новинок все более смещается в область разработки бытовой техники. Этот процесс требует новых подходов и в материаловедческом направлении. Вместо требований, определяющих оптимум свойств только в высокочастотном диапазоне, на первый план выходит необходимость увеличения пьезосвойств вообще и, в том числе, в средней и низкочастотной областях. При этом резко ужесточаются требования к экологической безопасности производства и себестоимости продукции. Заметим, что хотя в процессе эксплуатации керамики ЦТС практически безвредны, их производство и утилизация требуют больших денежных вложений на соблюдение техники безопасности работ и тщательного контроля.

Опираясь на необходимость переориентации индустрии СПКМ в сложившейся экономической ситуации, нами ранее была сформулирована задача по разработке бессвинцовых материалов, отвечающих потребностям основных направлений современной промышленности [8]. Важнейшим этапом работы в указанном направлении является разработка относительно недорогих (рис. 1) бессвинцовых СПКМ, способных составить конкуренцию ТР системы ЦТС в классических областях применения сегнетоэлектриков.

Для реализации этих планов наиболее подходящей является система $\text{NaNbO}_3 - \text{KNbO}_3$, в которой потенциально возможна реализация наиболее высоких пьезоэлектрических параметров [9,10,11]. ТР этой системы используются преимущественно в СВЧ-технике, для применения в которой требуется максимально возможная плотность, мелкая зеренная структура, низкая пористость керамик. По этой причине именно к ТР $\text{NaNbO}_3 - \text{KNbO}_3$ впервые в пьезотехнической промышленности был применен метод ГП. Однако для широкого ис-

Таблица 2

Основные свойства некоторых бессвинцовых СПКМ, разработанных в НИИ физики ЮФУ

Мате- риалы	Параметры							Области применения	
	Традиционные						Специфические		
	$T_K,$ °C	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	K_p	$d_{31},$ пКл/Н	$g_{31},$ мВм/Н	Q_M			$V_R,$ км/с
ПКР–34	420	460	0,42	45	10,0	150	5,4	$K_{15} \sim 0,6;$ $\text{tg} \delta \cdot 10^2 (E = 50 \text{ В/см}) = 2,5$	Высокочастотные акусто-электри- ческие преобразо- ватели
ПКР–35	370	120	0,22	12	10,5	1000	5,9	$V_s = 3,45 \text{ км/с};$ $K_s = 0,16;$ $\alpha_p = 1,3 \text{ дБ/см};$ $(f \text{ МГц});$ $\text{TKЗ} \cdot 10^6 \cdot \text{K}^{-1}$	Устройства на поверхностных акустических волнах
ПКР–90	335	100	0,30	15	16,9	245	6,0	$ d_{31} / \sqrt{\epsilon_{33}^T / \epsilon_0} = 1,5 \text{ пКл/Н}$	Высокочувстви- тельные акселе- рометры, дефек- тоскопы, прибо- ры медицинской диагностики
ПКР–61	Более 1200	48	0	0	0	400	5,2	$T_{\text{раб. пред.}} > 950^\circ\text{C};$ $K_t = 0,29;$ $d_{33} = 14;$ $K_t / K_p \rightarrow \infty;$ $d_{33} / d_{31} \rightarrow \infty$	Высокотемпера- турные датчики давления
ПКР–92	320	2700	0,2	189	7,3	360	5,5		Низко- и средне- частотные преоб- разователи
ПКР-100	—	2020	—	—	—	1060	4,7		Низкочастотные преобразователи
ПКР-101	—	1090	0,43	84	203	50	4,3	$ d_{31} / \sqrt{\epsilon_{33}^T / \epsilon_0} = 6,1 \text{ пКл/Н};$ $g_{31} = 20,9 \text{ мВ} \cdot \text{м/Н};$ $z = 19,4 \text{ mrayl}$	Среднечастотные радиоэлектрон- ные устройства, работающие в режиме приема
ПКР-102	—	120	0,2	10	45	550	5,8	$g_{33} = 42,6 \text{ мВ} \cdot \text{м/Н};$ $z = 25,7 \text{ mrayl}$	Высокочастотные преобразователи
ПКР-103	—	150	0,2	10	47	750	5,6	$ d_{31} / \sqrt{\epsilon_{33}^T / \epsilon_0} = 6,1 \text{ пКл/Н};$ $g_{31} = 20,9 \text{ мВ} \cdot \text{м/Н};$ $z = 19,4 \text{ mrayl}$	Высокочастотные преобразователи, работающие в силовых режимах

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	Ia																	VIIa
1 (H)	H	IIa											IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	He
2 (Li)	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3 (Na)	Na	Mg	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb		VIII		IIb	IIIb	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4 (K)	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5 (Rb)	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6 (Cs)	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7 (Fr)	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
Lanthanoids			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71		
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinoids			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

	Cost	< 500€/kg	> 500; <1000€/kg	>1000€/kg
	Toxicity	not toxic	slightly toxic	toxic

Рис. 1. Распределение химических элементов по степени токсичности и стоимости [7]

пользования материалов системы необходим переход к обычной керамической технологии (ОКТ). Но, в случае с НЦМ, этому препятствует ряд технологических трудностей, связанных с их спецификой: гидролиз исходных веществ в процессе синтеза, узкий интервал оптимальных температур синтеза и спекания, повышенная реакционная способность реагентов, высокая летучесть ЦМ при относительно невысоких температурах и, как результат перечисленных явлений, низкая экспериментальная плотность и высокая электропроводность керамик при повышенных температурах.

За последние годы в ряде зарубежных журналов появились работы, направленные на решение поставленной задачи.

Анализ статистических данных, полученных при обработке иностранных научных, технических и прочих литературных источников при использовании специализированных (www.scirus.com, www.scopus.com, <http://ru.espacenet.com>) и неспециализированных (www.yandex.ru, www.google.ru) электронных поисковых систем, позволил выявить ряд закономерностей, проиллюстрированных на рис. 2 и 3.

На рис. 2 и 3 представлены диаграммы, иллюстрирующие рост интереса к бессвинцовым СПКМ. Видно, что общее количество публикаций наиболее резко возросло в период с 2007 по 2009 г., а в настоящий момент наблюдается резкое насыщение. При этом следует отметить, что количество упоминаний в центральной печати и патентной литературе на нынешнем этапе продолжает устойчиво расти. Такая динамика характерна для новых технологий на стадии внедрения в промышленное производство, что позволяет говорить о перспективности работ, направленных на расширение ассортимента бессвинцовых СПКМ.

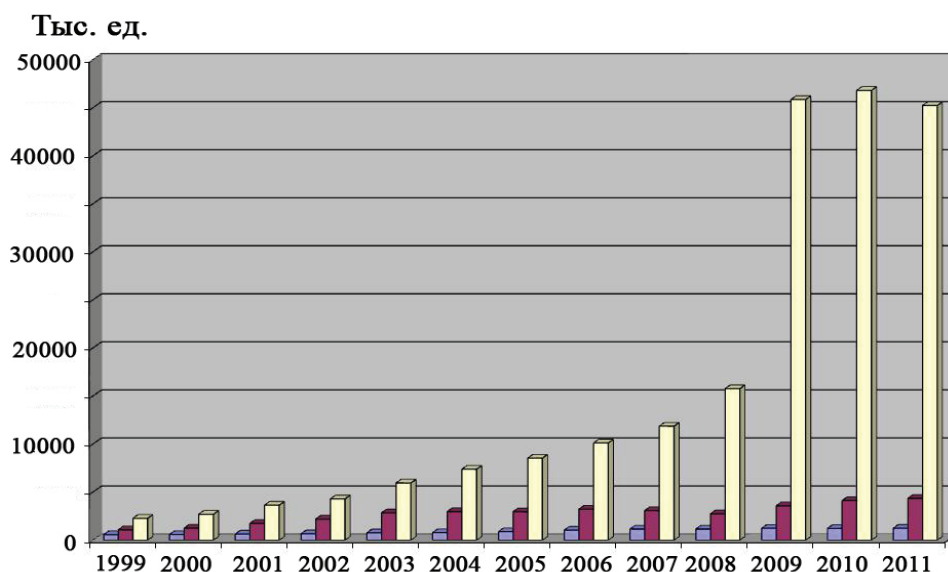


Рис. 2. Динамика роста упоминаний бессвинцовой керамики в печатных источниках:
 ■ — статьи в ведущих мировых журналах; ■ — техническая и патентная документация;
 ■ — общее количество упоминаний в печатных источниках (по нашим данным)

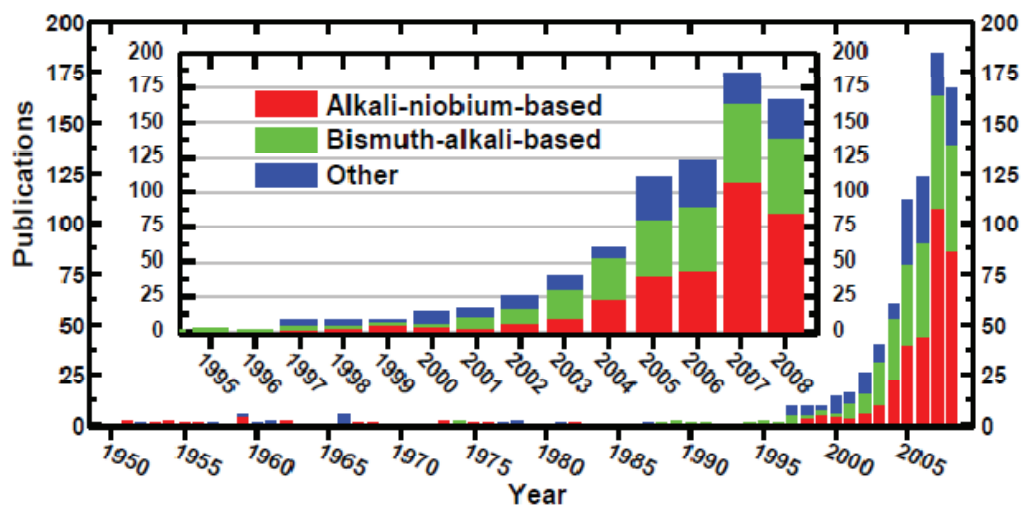


Рис. 3. Динамика роста упоминаний бессвинцовой керамики в центральной печати по данным [7]

На рис. 4. показаны диаграммы, иллюстрирующие долевое участие стран мира в работах по созданию и исследованию бессвинцовых СПКМ. Видно, что если в 1999–2003 гг. лидерами в этом направлении являлись страны Евросоюза, традиционно вкладывающие большие средства на развитие фундаментальной науки, то с 2004 г. наибольшую активность проявляли технологически развитые азиатские страны (Япония, а затем Китай), уделяющие внимание, в первую очередь, практическому применению научных разработок. Подобный характер изменения диаграмм свидетельствует о росте интереса к бес-

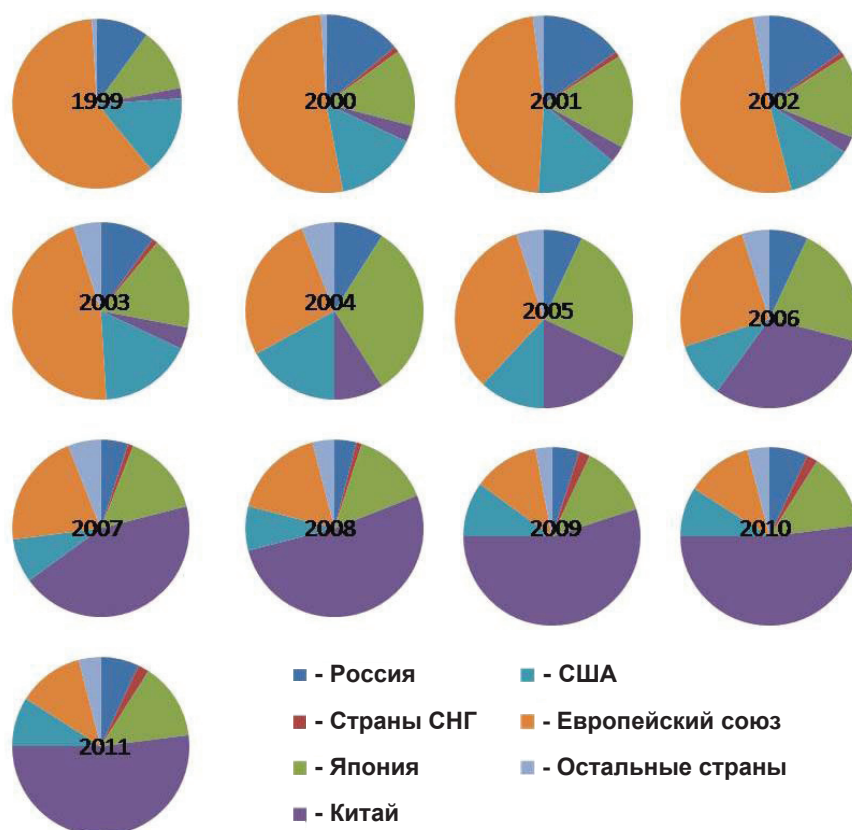


Рис. 4. Динамика долевого участия различных стран мира в работах по созданию и исследованию бессвинцовых СПКМ

свинцовым СПКМ, прежде всего, с точки зрения их промышленного использования. Российский сегмент на диаграммах, относительно большой в 1999–2002 гг., существенно сократился на фоне стремительного роста количества публикаций в 2004–2009 гг., что, с одной стороны, свидетельствует о существовании значительного научного задела, а с другой, об общеизвестных Российских проблемах, в том числе, на стадии внедрения разработок.

Общей бедой «бессвинцового направления» является стремление к сильному усложнению химического состава, что и понятно, так как, по существу, необходимо сблизить параметры принципиально разных групп материалов (ситуация напоминает рецепт «супа из топора»). В работах [28–30], например, описаны попытки получить необходимые свойства за счет построения многокомпонентных систем. В работах [31, 32] рассмотрено использование довольно экзотических методов получения НЩМ: топохимическое текстурирование и синтез в плазменном разряде. Данные приведенных выше работ довольно противоречивы и, кроме того, лучшие из приведенных результатов получены с использованием трудоемких сложных методик, которые могут рассматриваться лишь как лабораторные, что также вполне естественно и свидетельствует о поиске путей решения проблемы бессвинцовых СПКМ в рамках более современных стратегий синтеза СПКМ-материалов (табл. 3).

Очевидно, что, несмотря на достаточно стремительное развитие современной технологии изготовления бессвинцовых керамик, совершенствование электротехнических устройств

Таблица 3

Стратегии синтеза сегнетопьезокерамических материалов

Характеристики	Стратегия синтеза					Самостоятельная
	Физико-химическая	Технологическая	Композиционная	Наноразмерная	Мета-стратегия	
Период главенствования, годы	1950-1970	1970-1990	1990-2010	2004—по настоящее время	2010—по настоящее время	Будущее
Основная решаемая задача	Достижение максимальной пьезоактивности	Разнообразие свойств в пределах одной химической композиции, управление свойствами за счет технологии изготовления, форсирование методов промышленного производства [12]	Создание мультифункциональных материалов с сочетанием свойств, не реализуемым моно-материалами [13]	Снижение минимального эффективного объема материала (миниатюризация пьезотехники) [14]	Создание сред, обладающих электромагнитными свойствами, не встречающимися в природе [15]	Создание адаптивных материалов с саморегулируемыми свойствами
Объекты	Сегнетоэлектрические соединения (BaTiO ₃ и др.) Бинарные и трехкомпонентные ТР на основе ЦТС	Многокомпонентные системы ТР с многомерными морфотропными областями [16]	Композиционные материалы, пористые керамики, многослойные структуры, статистические смеси	Низкоразмерные структуры, нанокристаллы, тонкие пленки [17]	Метаматериалы	Сложно упорядоченные на наноразмерном уровне материалы
Прорывные технологии	ОКТ	Горячее прессование [18], мокрые методы синтеза	Послойное спекание, «кошпикерное» литье, «контралловая» технология [19]	Топохимическое текстурирование, химические методы синтеза [20], вакуумное термическое распыление, CVD — процесс, PVD — процесс [21]	Создание искусственных композиционных структур со сложным, контролируемым, регулируемым строением [22], а также структур с дальним порядком, но без периодичности свойств (икосаэдрические фазы, квазикристаллы) [23]	Атомарное конструирование, концепция самоорганизации химических систем [24; 25]
Способ оптимизации свойств	Физико-химический анализ	Применение методов управления реакционной способностью твердых веществ [23]	Использование структур с различным типом связности, контроль явлений на границах раздела фаз [26]	Контроль структуры материала на наноразмерном уровне	Поиск точного соотношения резонансных свойств и строения пьезокомпозиата [27, 28]	—

требует поиска принципиально новых подходов к их созданию. При этом наиболее перспективными могут стать:

- наносегнетоэлектрики, полученные за счет искусственного формирования структуры путем послойной сборки;
- метаматериалы, построенные на упорядоченных структурах квантовых нитей и точек [26, 27];
- композиционные структуры, построенные на основе концепции самоорганизации химических систем [23, 24].

Список литературы

1. **Directive** 2002/95/ec of the european parliament and of the council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment // Official Journal of the European Union. 2003. № 37.
2. **Cross E.** Lead-free at last // Nature. 2004. V. 432. № 4.
3. **Резниченко Л.А.** Фазовые состояния и свойства пространственно-неоднородных сегнетоактивных сред с различной термодинамической предысторией // Дисс. ... д. ф.-м. н. Ростов-на-Дону. РГУ. 2002.
4. **Трофимов А.И.** Ультразвуковые системы контроля искривлений технологических каналов ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1994.
5. **Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др.** Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Ростов-на-Дону. 1994.
6. **Фесенко Е.Г.** Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат, 1972.
7. **Seifert K.** Lead-Free Piezoelectric Ceramics // Doctor of Engineering Dissertation. Darmstadt. 2010.
8. **Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Шилкина Л.А., Сахненко В.П.** Бессвинцовая пьезоэлектрическая керамика и экологически безопасная технология ее получения // Экология промышленного производства. 2007. № 4.
9. **Ивлиев М.П., Раевский И.П., Резниченко Л.А., Раевская С.И., Сахненко В.П.** Фазовые состояния и особенности диэлектрических свойств твердых растворов ниобатов натрия-калия // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 10.
10. **Раевский И.П., Ивлиев М.П., Резниченко Л.А., Палатников М.П., Балюнис Л.Е., Малицкая М.А.** Кристаллохимические аспекты влияния термодинамической предыстории на вид фазовых диаграмм температура-состав твердых растворов ниобата натрия-лития и ниобата натрия-калия // ЖТФ. 2002. Т. 72. № 6.
11. **Haertling G.E.** Ferroelectric ceramics: History and technology // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82.
12. **Фесенко Е.Г.** Новые пьезокерамические материалы / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ. 1983.
13. **Рыбьянец А.Н., Наседкин А.В., Турик А.В.** Поликристаллические композиционные материалы: концепция конструирования и примеры реализации // Сб. матер. Междунар. науч.-практ. конф. «Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения». М.: МИРЭА. 2003.
14. **Воротиллов К.А., Сигов А.С.** Сегнетоэлектрические запоминающие устройства: перспективные технологии и материалы // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 10.
15. **Слюсар В.** Метаматериалы в антенной технике. История и основные принципы создания // Электроника. Наука, технология и бизнес. 2009. № 7.
16. **Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Дудкина С.И.** Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска. Ростов-на-Дону: Изд-во «Пайк». 1995.
17. **Сигов А.С., Мишина Е.Д., Мухортов В.М.** Тонкие сегнетоэлектрические пленки: получение и перспективы интеграции // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 4.
18. **Окадзаки, К.** Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия. 1976.

19. **Reed J.S.** Principles of ceramic processing // N.-Y.: John Wiley Sons. 1995.
20. **Таланов В.М., Ерейская Г.П.** Методы синтеза наноструктур и наноструктурированных материалов. Новочеркасск: Изд-во ЮРГТУ (НПИ). 2011.
21. **Уильямс Л., Адамс У.** Нанотехнологии без тайн. М.: Эксмо, 2009.
22. **Denz C., Flach S., Kivshar Yu. S.** Nonlinearities in Periodic Structures and Metamaterials // Springer Series in Optical Sciences. 2009. V. 150.
23. **Болдырев В.В.** Управление химическими реакциями в твердой фазе // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 5.
24. **Пригожин И.** Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ., 1960.
25. **Жданов Ю.А.** Исторический метод в химии // Вопросы философии. 1980. № 2.
26. **Lewis J.A.** Colloidal Processing of Ceramics // J. Am. Ceram. Soc., 2000. V. 83. № 10.
27. **Демиховский В.Я., Вугальтер Г.А.** Физика квантовых низкоразмерных структур. М.: Логос, 2000.
28. **Кобаяси Н.** Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007.
29. **Lin Dunmin, Kwok K.W., Lam K.H., Chan H.L.W.** Structure, piezoelectric and ferroelectric properties of Li- and Sb-modified $K_{0,5}Na_{0,5}NbO_3$ lead-free ceramics // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V 40.
30. **Yang Zupei, Chang Yunfei, Wei Lingling.** Phase transitional behavior and electrical properties of lead-free $(K_{0,44}Na_{0,52}Li_{0,04})(Nb_{0,96-x}Ta_xSb_{0,04})O_3$ piezoelectric ceramics // Applied Physics Letters. 2007. V 90.
31. **Yiping Guo, Ken-ichi Kakimoto, Hitoshi Ohsato.** $(Na_{0,5}K_{0,5})NbO_3 - LiNbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics // Materials Letters 2005. V. 59.
32. **Yasuyoshi Saito, Hisaaki Takao, Toshihiko Tani, Tatsuhiko Nonoyama, Kazumasa Takatori, Takahiko Homma, Toshiatsu Nagaya, Masaya Nakamura.** Lead-free piezoceramics // Nature. 2004. V. 432.
33. **Jing-Feng Li, Ke Wang, Bo-Ping Zhang, Li-Min Zhang.** Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained $Na_{0,5}K_{0,5}NbO_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering // J. Am. Ceram. Soc. 2006. V. 89.