

УДК 54-165/546.88:543.456

О.М.Суслов, Д.О.Дурилін, О.В.Овчар, А.Г.Білоус

СИНТЕЗ ТА НЕЛІНІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$

Одержано полікристалічні нелінійні матеріали на основі твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ANT) зі структурою перовскіту, вивчено хімічні перетворення при їх твердофазному синтезі. Встановлено вплив легкоплавких домішок Zn_2TiO_4 та ZnV_2O_4 на температуру спікання кераміки ANT, її фазовий склад і мікроструктуру. Вперше, за рахунок введення легкоплавких домішок Zn_2TiO_4 і ZnV_2O_4 у склад ANT, при спіканні на повітрі отримано однофазну щільну кераміку з високим рівнем діелектричних властивостей ($\epsilon \sim 400\text{—}470$, $\text{tg}\delta \sim 10^{-2}$). Знайдено, що у випадку 1—2 % мас. Zn_2TiO_4 величина відносного коефіцієнту нелінійності n_R матеріалу досягає $\sim 10\%$ при відносно невисокій напруженості поля ($E = 3 \cdot 10^6$ В/м).

ВСТУП. Розвиток сучасної техніки зумовлює пошук та дослідження нових багатофункціональних матеріалів з високим рівнем властивостей. Зокрема, для техніки зв'язку необхідні нові нелінійні діелектричні матеріали, електрофізичні властивості яких можна змінювати електричним полем, які б поєднували високі значення діелектричної проникності ($\epsilon \gg 1$) та низькі діелектричні втрати ($\text{tg}\delta \ll 1$) у надвисокочастотному діапазоні (> 1 ГГц) [1, 2]. Такі матеріали можуть бути створені на основі сегнетоелектриків або сегнетоелектричних твердих розчинів, наприклад титанату барію–стронцію $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$. Останні характеризуються високими значеннями діелектричної проникності ($\epsilon \sim 2000\text{—}3000$), високим коефіцієнтом нелінійності ($n_R \sim 50\text{—}55$, де $n_R = (\epsilon(0) - \epsilon(E)) / \epsilon(E) \cdot 100\%$ та $\epsilon(0)$, $\epsilon(E)$ — діелектрична проникність відповідно у відсутності та в присутності зовнішнього поля) і, на сьогоднішній день, знаходять застосування в техніці [1]. Проте для твердих розчинів $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$ характерні високі величини діелектричних втрат у надвисокочастотному діапазоні ($\text{tg}\delta \sim 10^{-1}$), що суттєво обмежує їх використання, особливо в якості плівкових матеріалів.

Тому актуальною проблемою є пошук нових сегнетоелектриків з низькою величиною діелектричних втрат у надвисокочастотному діапазоні поряд зі збереженням високих значень ϵ та n_R . Значний потенціал при розробці нелінійних матеріалів з низькими втратами демонст-

рують тверді розчини ніобату–танталату аргентуму $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ANT) зі структурою перовскіту [2–4]. Вони утворюються у всьому концентраційному інтервалі співвідношень ніобію і танталу та характеризуються наявністю декількох фазових переходів при температурах, близьких до кімнатної [2, 5]. Відсутність низькочастотної дисперсії (залежності діелектричної проникності від частоти) в сегнетоелектричному ANT приводить до унікального поєднання в ньому високих значень діелектричної проникності (200—500) та низьких діелектричних втрат ($\text{tg}\delta \sim 10^{-3}\text{—}10^{-4}$) у радіочастотному діапазоні [6, 7].

Проте створення об'ємних та плівкових матеріалів на основі ANT пов'язане з рядом проблем. Головною з них є термічний розклад $\text{Ag}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$, який спостерігається при температурах нижчих за температуру спікання кераміки. Термічний розклад ANT супроводжується утворенням металічного срібла, що призводить до значного погіршення функціональних властивостей матеріалу. Запобігти цьому можна, зокрема, при використанні під час спікання кисневої атмосфери з високим парціальним тиском кисню [2, 3], що вимагає використання складного і дорогого обладнання. Альтернативним вирішенням цієї проблеми може бути розробка методів отримання полікристалічного ANT при значно нижчих температурах, наприклад за рахунок введення в склад матеріалу легкоплавких домішок, які не повинні погіршувати електрофізичні властивості матеріалу. При виборі таких

домішок необхідно враховувати їх температуру плавлення, що повинна бути нижчою або близькою до температури спікання АНТ. Виходячи з наведених вимог, в якості легкоплавких домішок використовували Zn_2TiO_4 та ZnB_2O_4 .

Мета даної роботи — дослідження умов утворення твердих розчинів ніобату–танталату аргентуму $Ag(Nb_{1-x}Ta_x)O_3$ та впливу легкоплавких домішок Zn_2TiO_4 та ZnB_2O_4 на фазовий склад, мікроструктуру та електрофізичні властивості полікристалічних матеріалів на основі АНТ, отриманих в атмосфері повітря.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Досліджені в роботі матеріали на основі твердих розчинів $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ ($0.55 \geq x \geq 0.35$), а також легкоплавкі добавки Zn_2TiO_4 , ZnB_2O_4 отримували методом твердофазного синтезу. В якості вихідних реагентів використовували Ag_2O , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ZnO , TiO_2 , B_2O_3 кваліфікації ос.ч. Відповідні кількості вихідних реагентів гомогенізували у вібромліній в середовищі бідистильованої води (у випадку ZnB_2O_4 — в ацетоні) протягом 6–8 год. Синтез АНТ проводили в два етапи: спочатку отримували подвійний оксид $(Nb,Ta)_2O_5$ при $1200^\circ C$. Це було зроблено для досягнення рівномірного розподілу катіонів у підґратці В. Отриманий подвійний оксид змішували з Ag_2O та піддавали термообробці в діапазоні температур $600\text{—}1300^\circ C$ (1–4 год) в алундових тиглях. Легкоплавкі добавки Zn_2TiO_4 та ZnB_2O_4 синтезували окремо при 1150 та $600^\circ C$ відповідно і додавали в кількості 1–5 % мас. порошок $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ після його термообробки. Отриману таким чином шихту знову гомогенізували у вібромліній, змішували з 5 %-м розчином полівінілового спирту і пресували в заготовки. Полікристалічні матеріали на основі АНТ спікали при $1000\text{—}1200^\circ C$ протягом 2–4 год.

Фазовий склад синтезованих матеріалів вивчали методом рентгенофазового аналізу (РФА) на дифрактометрі ДРОН–4-07 (CuK_α -випромінювання, дискретний режим з регулюванням кроку до $\pm 0.01^\circ$; експозиція в кожній точці 5 с). Дослідження мікроструктури одержаних полікристалічних матеріалів проводили за допомогою скануючого електронного мікроскопа (JSM 5800, JEOL, Токуо, Япон), обладнаного детектором EDS. Вимірювання діелектричних характеристик (ϵ , $tg\delta$) проводили в широкому частот-

ному діапазоні за допомогою Q-метрів, аналізатора імпедансу Solartron SL 1260 та Network Analyser PNA-L Agilent N5230A.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Одержані в ході проведених досліджень дані РФА вказують на те, що утворення твердих розчинів $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ ($0.55 \geq x \geq 0.35$) починається при відносно низьких температурах синтезу ($300\text{—}400^\circ C$), за рахунок взаємодії оксидів $(Nb,Ta)_2O_5$ та Ag_2O . Цей процес завершується при $600^\circ C$ (рис. 1). Паралельно з цією реакцією відбувається утво-

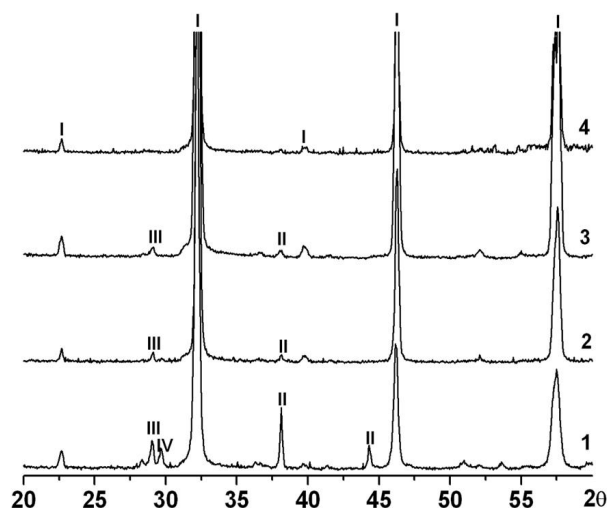
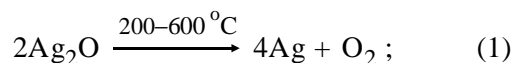
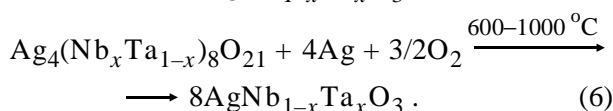
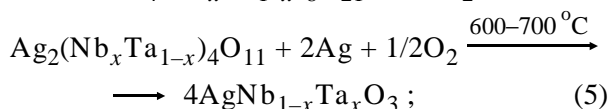
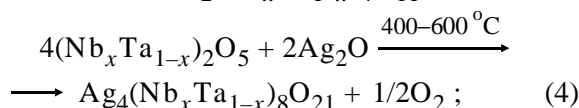
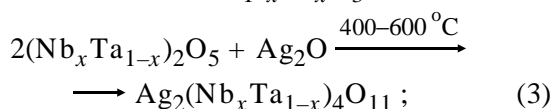
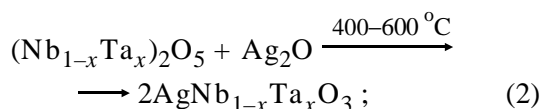


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми суміші $(Nb,Ta)_2O_5$ — Ag_2O після термообробки при температурах 600 (1), 800 (2), 1000 (3), $1100^\circ C$ (4): I — АНТ, II — $Ag_2(Nb,Ta)_4O_{11}$, III — $Ag_2(Nb,Ta)_4O_{11}$, IV — $Ag_4(Nb,Ta)_8O_{21}$.

рення двох проміжних фаз $Ag_2(Nb,Ta)_4O_{11}$ та $Ag_4(Nb,Ta)_8O_{21}$. В той же час термообробка АНТ навіть при низьких температурах ($T \geq 200^\circ C$) супроводжується розкладом вихідного оксиду Ag_2O з утворенням металічного срібла, що, як було зазначено в роботі [2], значно уповільнює утворення АНТ. В результаті в інтервалі температур $600\text{—}1100^\circ C$ реакція утворення АНТ проходить з участю проміжних фаз $Ag_2(Nb,Ta)_4O_{11}$, $Ag_4(Nb,Ta)_8O_{21}$ та металічного срібла (рис. 1). Однофазні тверді розчини $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ було отримано тільки після термообробки при $1100^\circ C$. Згідно з даними РФА, послідовність твердофазного синтезу АНТ можна представити у вигляді реакцій:





Однофазні порошки ANT, синтезовані при 1100 °С, були використані для одержання полікристалічних матеріалів, спікання яких проводили на повітрі в інтервалі температур 1100—1200 °С. Проте, як показали наші дослідження, незалежно від температури спікання щільна кераміка ANT у цьому випадку не утворюється. Спечені на повітрі зразки характеризуються високою пористістю (до 20 %) і містять декілька додаткових кристалічних фаз: $Ag_2(Nb,Ta)_4O_{11}$, $Ag_4(Nb,Ta)_8O_{21}$, $Ag_8(Nb,Ta)_{29}O_{69}$ та металічне срібло (рис. 2). Термічний розклад твердих розчинів $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ стає помітним вже при $T > 1100$ °С, що не дозволяє отримувати на повітрі однофазний матеріал, який не містить металічного срібла. Підвищення температури спікання до 1200 °С не приводить до збільшення густини, а супроводжується сегрегацією срібла на поверхні

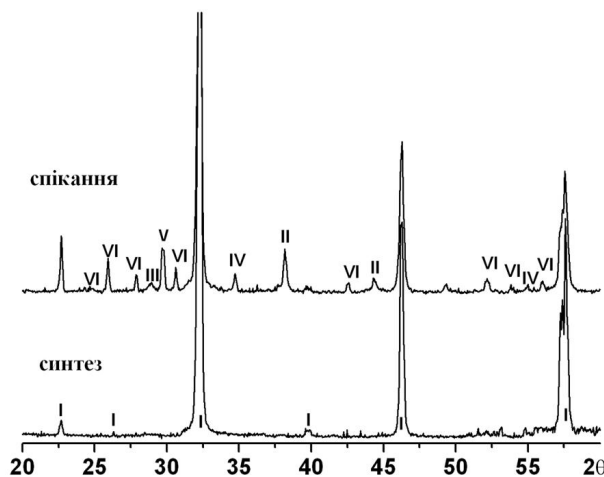
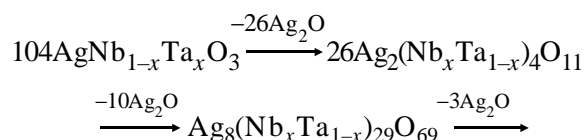


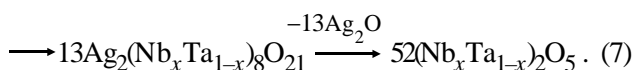
Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми суміші $(Nb,Ta)_2O_5 - Ag_2O$ після синтезу при 1100 °С та спікання полікристалічного матеріалу при 1200 °С: I – ANT, II – Ag, III – $Ag_4(Nb,Ta)_8O_{21}$, IV – $Ag_2(Nb,Ta)_4O_{11}$, V – $Nb_xTa_{1-x}2O_5$, VI – $Ag_8(Nb_xTa_{1-x})_{29}O_{69}$.

зразків у вигляді візуально помітних макровключень розміром до сотень мікрон. Присутність металічного срібла в спечених на повітрі зразках ANT суттєво знижує питомий опір матеріалу, що супроводжується значним погіршенням його функціональних властивостей (таблиця). На основі проведеного РФА встановлено, що тверді розчини $AgNb_{1-x}Ta_xO_3$ ($0.55 \geq x \geq 0.35$) при спіканні на повітрі розкладаються за схемою, що узгоджується з даними роботи [2]:



Діелектричні та нелінійні властивості полікристалічних ANT

Склад	$T_{СП},$ °С/Г	$\rho,$ г/см ³	ϵ (на 1 МГц)	$tg\delta \cdot 10^{-3}$ (на 1 МГц)	$tg\delta \cdot 10^{-2}$ (на 10 ГГц)	$n_R, \%$ (на 1 МГц)
$AgNb_{0.65}Ta_{0.35}O_3$	1200/4	5.1	—	—	—	—
$AgNb_{0.65}Ta_{0.35}O_3 + 5 \%$ мас. Zn_2TiO_4	1050/4	6.5	390	5.1	—	—
$AgNb_{0.65}Ta_{0.35}O_3 + 5 \%$ мас. ZnB_2O_4	1050/4	6.8	420	3.7	—	—
$AgNb_{0.65}Ta_{0.35}O_3 + 1 \%$ мас. ZnB_2O_4	1100/4	7.0	475	2.7	3.3	3
$AgNb_{0.65}Ta_{0.35}O_3 + 1 \%$ мас. Zn_2TiO_4	1100/4	6.9	400	4.1	2.8	9
$AgNb_{0.55}Ta_{0.45}O_3 + 1 \%$ мас. Zn_2TiO_4	1100/4	7.1	483	2.6	3.2	4
$AgNb_{0.5}Ta_{0.5}O_3 + 1 \%$ мас. Zn_2TiO_4	1100/4	7.2	478	2.8	2.7	7



Крім того, можна зробити висновок, що отримати щільну однофазну кераміку АНТ на повітрі практично неможливо. Тому необхідні інші підходи до синтезу та спікання твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$, які б дозволили одержувати матеріали з високим рівнем функціональних властивостей, зокрема нелінійних.

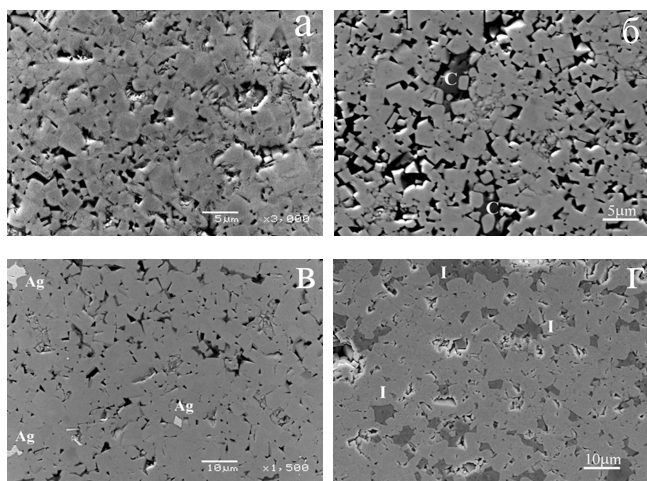


Рис. 3. SEM-мікрофотографії шліфів полікристалічних матеріалів $\text{Ag}(\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_3$, легованих 1 % мас. (а,б) борату цинку ZnB_2O_4 (а,б) та 5 % мас. (б,г) титанату цинку Zn_2TiO_4 (б,г), спечених при 1050°C : І — $\text{ZnTi}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_8$; С — $\text{Zn}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$.

Для зниження температури спікання полікристалічних матеріалів на основі твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ ($0.55 \geq x \geq 0.35$) і, тим самим, для запобігання їх термічного розкладу, на наступному етапі роботи було досліджено вплив легкоплавких домішок Zn_2TiO_4 та ZnB_2O_4 на спікання кераміки АНТ, її фазовий склад та мікроструктуру. За результатами проведених досліджень (РФА та скануюча електронна мікроскопія SEM) встановлено, що при введенні 1–2 % мас. домішок спечені на повітрі матеріали є практично однофазними, і містять лише слідові кількості металічного срібла у випадку Zn_2TiO_4 (рис. 3, а,б). Проте збільшення концентрації домішки до 3–5 % мас. приводить до появи незначної кількості додаткових фаз у полікристалічних матеріалах (рис. 3, б,г). При цьому у випадку борату цинку ZnB_2O_4 матеріал містить мікрровключення фази $\text{Zn}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_6$ зі структу-

рою колумбіту, кількість якої збільшується зі зростанням концентрації домішки. З іншого боку, при введенні титанату цинку Zn_2TiO_4 утворюється додаткова фаза $\text{ZnTi}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_8$ з колумбітоподібною структурою іксюліту. Крім того, полікристалічні матеріали також містять слідові кількості металічного срібла. В той же час у ході проведення досліджень було показано, що при додаванні 1–5 % мас. легкоплавких домішок Zn_2TiO_4 або ZnB_2O_4 у склад АНТ температура спікання кераміки на повітрі суттєво (на $100\text{--}200^\circ\text{C}$) знижується. Також встановлено, що на відміну від нелегованих твердих розчинів, незалежно від типу добавки, спечена кераміка не містить продукти розкладу АНТ — $\text{Ag}_2(\text{Nb},\text{Ta})_4\text{O}_{11}$, $\text{Ag}_4(\text{Nb},\text{Ta})_8\text{O}_{21}$ та $\text{Ag}_8(\text{Nb},\text{Ta})_{29}\text{O}_{69}$ (рис. 3).

На основі проведених досліджень електрофізичних властивостей отриманих полікристалічних матеріалів встановлено, що незалежно від типу та концентрації легкоплавкої домішки всі вивчені тверді розчини АНТ при кімнатній температурі демонструють високі значення діелектричної проникності ($\epsilon \sim 400\text{--}500$). При цьому зі збільшенням концентрації танталу спостерігається зміщення фазового переходу в область низьких температур (рис. 4). У випадку $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$, де $x = 0.5$, фазовий перехід спостерігається при температурі, близькій до 0°C (рис. 4). Тобто дані тверді розчини є важливими з точки зору досягнення високих нелінійних характеристик при кімнатній температурі.

У залежності від типу та концентрації до-

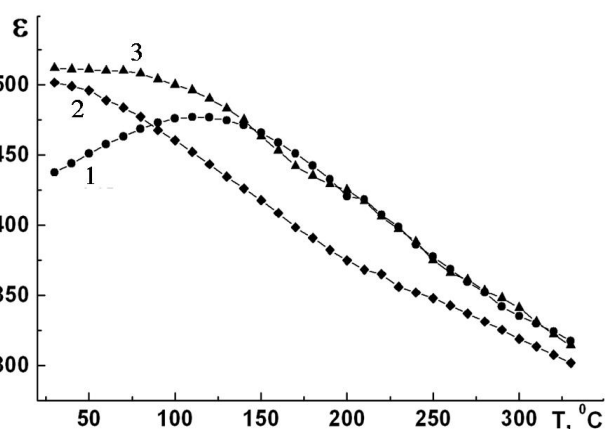


Рис. 4. Температурна залежність діелектричної проникності полікристалічних матеріалів на основі $\text{Ag}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ з 1 % мас. Zn_2TiO_4 (на частоті 1 МГц). $x = 0.65$ (1), 0.5 (2), 0.55 (3).

даткових кристалічних фаз, що присутні в матеріалі, змінюються і його діелектричні властивості (таблиця). У випадку низьких концентрацій домішок (1—2 % мас.) спечені на повітрі матеріали характеризуються високою величиною діелектричної проникності ($\epsilon \sim 400\text{—}470$) та низьким рівнем діелектричних втрат ($\text{tg}\delta = 2\text{—}3 \cdot 10^{-3}$ на частоті 1 МГц). Ці значення добре узгоджуються з даними, отриманими на зразках, спечених у кисневій атмосфері [2]. Крім того, в залежності від типу домішки (1 % мас.), легований АНТ демонструє виражену залежність діелектричної проникності від величини прикладеного поля (таблиця). При цьому у випадку використання Zn_2TiO_4 в якості легуючої домішки відносний коефіцієнт нелінійності n_R досягає 9 % (на частоті 1 МГц), що поряд з низькими втратами вказує на перспективність використання отриманого матеріалу при розробці електрокерованих радіотехнічних компонентів.

При збільшенні кількості домішки до 3—5 % мас. спостерігається майже двократне збільшення діелектричних втрат. Це, вочевидь, пов'язане з присутністю в матеріалі металічного срібла, що не тільки вносить додатковий вклад у діелектричні втрати матеріалу, але і суттєво знижує його питомий опір (до значень $\rho \sim 10^9$ Ом·м), та, як наслідок, його електричну міцність. Згідно з нашими даними, при подачі напруги на зразки кераміки АНТ, легованого 5 % мас. Zn_2TiO_4 або ZnB_2O_4 ($r \sim 10^9$ Ом·м), електричний пробій відбувається при напруженості поля $\sim 1 \cdot 10^6$ В/м. В той же час для АНТ, легованого 1 % мас. Zn_2TiO_4 або ZnB_2O_4 ($\rho \gg 10^{10}$ Ом·м), електричний пробій спостерігається при більш високій напруженості поля ($\geq 3 \cdot 10^6$ В/м).

У ході роботи також встановлено, що домішка борату цинку приводить до отримання матеріалу з дещо вищою діелектричною проникністю, ніж у випадку домішки титанату цинку. Цинквмісні ж додаткові фази ZnNb_2O_6 та $\text{ZnTi}(\text{Nb},\text{Ta})_2\text{O}_8$ зі структурою типу колумбіту характеризуються невисокими значеннями діелектричної проникності ($\epsilon \sim 20\text{—}25$) та низькими діелектричними втратами на високих частотах [8]. Тому присутність їх незначних кількостей як мінімум не повинна приводити до помітного росту діелектричних втрат у композиційному матеріалі. Отже, хімічна взаємодія між основною

фазою АНТ та легкоплавкими домішками не викликає погіршення властивостей отриманого матеріалу.

Як показали результати досліджень синтезованих полікристалічних матеріалів у надвисокочастотному діапазоні (1—10 ГГц), величини їх діелектричних втрат незначною мірою залежать від частоти вимірювань та, в залежності від хімічного складу, змінюються в межах $2\text{—}3 \cdot 10^{-2}$ (рис. 5), що на порядок нижче за відповідні значення для титанатів барію—стронцію, які на сьогоднішній день є найбільш вживаними електрокеруваними матеріалами.

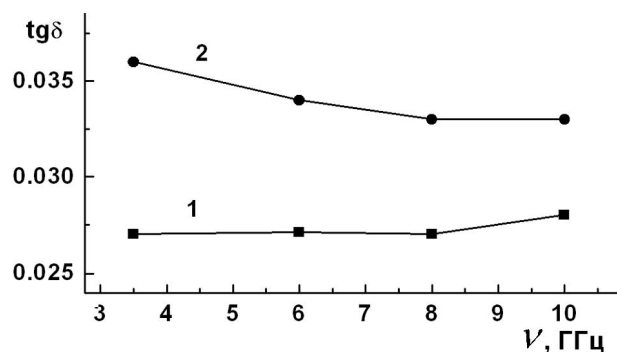


Рис. 5. Частотна залежність діелектричних втрат полікристалічних матеріалів на основі $\text{Ag}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ з 1 % мас. Zn_2TiO_4 . $x = 0.45$ (1), 0.5 (2).

Таким чином, отримані в роботі дані вказують на перспективність використання легкоплавких легуючих добавок для отримання нелінійних матеріалів на основі АНТ з низьким рівнем діелектричних втрат. У той же час можна очікувати, що подальша оптимізація складу і концентрації легуючих домішок дозволить отримувати АНТ з більш високим рівнем діелектричних характеристик.

ВИСНОВКИ. Вперше досліджено хімічні перетворення при синтезі твердих розчинів $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$. Показана можливість зниження на $100\text{—}200$ °С температури спікання АНТ за рахунок введення в склад матеріалу легкоплавких домішок Zn_2TiO_4 або ZnB_2O_4 . Встановлено, що на повітрі однофазну щільну кераміку АНТ з високим рівнем діелектричних властивостей можна отримати при введенні 1—2 % мас. Zn_2TiO_4 або ZnB_2O_4 . Показано, що в АНТ ($x = 0.35$), легованому 1 % мас. Zn_2TiO_4 , одночасно з достатньо високим значенням діелектричної проник-

ності ($\epsilon \sim 420$) та невисокими діелектричними втратами ($\text{tg}\delta \sim 4 \cdot 10^{-3}$) величина відносного коефіцієнта нелінійності досягає $\sim 10\%$ при відносно невисокій напруженості поля ($E = 3 \cdot 10^6$ В/м, на частоті 1 МГц). Встановлено, що при $x = 0.5$ величина діелектричних втрат у мікрохвильовому діапазоні $\sim 2\text{—}3 \cdot 10^{-2}$, що вказує на перспективність використання розробленого матеріалу в нелінійних мікрохвильових пристроях зв'язку.

РЕЗЮМЕ. Получены нелинейные поликристаллические материалы на основе твердых растворов $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ANT) со структурой перовскита, изучены химические превращения при их твердофазном синтезе. Установлено влияние легкоплавких добавок Zn_2TiO_4 и ZnB_2O_4 на температуру спекания керамики ANT, ее фазовый состав и микроструктуру. Впервые, за счет введения легкоплавких добавок Zn_2TiO_4 и ZnB_2O_4 в состав ANT, при спекании на воздухе получена однофазная плотная керамика с высоким уровнем диэлектрических свойств ($\epsilon \sim 400\text{—}470$, $\text{tg}\delta \sim 10^{-2}$). Найдено, что в случае 1—2 % мас. Zn_2TiO_4 величина относительного коэффициента нелинейности n_R материала достигает 10—15 % при относительно невысокой напряженности поля ($E = 3 \cdot 10^6$ В/м).

SUMMARY. The polycrystalline tunable materials based on solid solutions $\text{AgNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$ (ANT) with pe-

rovskite structure have been obtained and chemical transformations of their solid phase synthesis have been studied. The effect of low-melting additives Zn_2TiO_4 and ZnB_2O_4 on the temperature of sintering of ceramics ANT, its phase composition and microstructure has been determined. First, by introducing a low-melting additive Zn_2TiO_4 and ZnB_2O_4 in ANT, during sintering in air single-phase dense ceramics with high dielectric properties was obtained ($\epsilon \sim 400\text{—}470$, $\text{tg}\delta \sim 10^{-2}$). It was found that in case of 1—2 wt. % Zn_2TiO_4 value of the relative coefficient of tunability n_R of materials achieves $\sim 10\%$ at relatively low field strength ($E = 3 \cdot 10^6$ V/m).

ЛІТЕРАТУРА

1. Tagantsev A.K., Sherman V.O., Astafiev et al. // J. Electroceram. -2003. -**11**, № 1–2. -P. 5—66.
2. Valant M., Axelsson A.K., Alford N. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. -2007. -**27**, № 7. -P. 2549—2560.
3. Valant M., Suvorov D., Meden A. // J. Amer. Ceram. Soc. -1999. -**82**, № 1. -P. 88—93.
4. Zimmermann F., Menesklou W., Ivers-Tiffée E. // J. Eur. Ceram. Soc. -2004. -**24**, № 6. -P. 1811—1814.
5. Valant M., Suvorov D., Meden A. // J. Amer. Ceram. Soc. -1999. -**82**, № 1. -P. 81—87.
6. Volkov A.A., Gorshunov B.P., Komandin G. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. -1995. -**7**, № 4. -P. 785—793.
7. Petzelt J., Kamba S., Buixaderas E. et al. // Ferroelectris. -1999. -**223**, №1. -P. 235—246.
8. Белоус А.Г., Овчар О.В., Крамаренко А.В. та ін. // Неорган. матеріали. -2007. -**43**, № 3. -С. 326—329.