

УДК 546.831+541.4

В.М. ПОГИБКО, В.В. ПРИСЕДСКИЙ, В.Г. ВЕРЕЩАК

МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОКСАЛАТНОГО ПРЕКУРСОРА
 $BaZrO_3$ Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины, г. Донецк,
Донецкий национальный технический университет

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Методами ДТА, ТГ, РФА, ИК-спектроскопии и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии изучен механизм термического разложения оксалатного прекурсора $BaZrO_3$ – гидрата триоксалатометацирконата бария $Ba[Zr(C_2O_4)_3] \cdot 3,3H_2O$. Показано, что разложение протекает по нескольким параллельным механизмам, что приводит к его фазовой сегрегации и разделению процесса синтеза перовскитовой фазы на низко- и высокотемпературную части.

Значительный интерес представляет использование смешанных карбацидокомплексов в качестве прекурсоров в синтезе материалов на основе сложных оксидов. Классическим примером является синтез высокочистого $BaTiO_3$ из тетрагидрата диоксалатометатитаната бария $Ba[TiO(C_2O_4)_2] \times 4H_2O$ [1]. Цирконат бария также привлекает внимание как компонент твердых растворов $BaTiO_3$ – $BaZrO_3$, перспективных как релаксаторные материалы, не содержащие свинец [2]. Оксалатный метод позволяет получать нанокристаллические порошки перовскитовых оксидов [3–6].

Преимущество оксалатного метода полагают в том, что ионы металлов, которые должны войти в состав синтезируемого соединения, находятся в прекурсор в необходимом стехиометрическом соотношении на предельном уровне смещения – атомно-молекулярном. Предложены многие схемы последовательных превращений при термоллизе оксалатных прекурсоров титанатов и цирконатов, предполагающие сохранение заданного соотношения металлов на атомном уровне. Однако они не могут объяснить многие экспериментально наблюдаемые особенности синтеза. Так, считают [7,8], что при синтезе титаната бария образуются промежуточные соединения $Ba[TiO(CO)_2]$, $BaTiO_5$, $Ba[TiO_3(CO)]$, $Ba_2Ti_2O_5(CO_3)$, существование которых экспериментально не доказано, а структуру в ряде случаев трудно объяснить.

Однозначной идентификации методами структурного анализа многих промежуточных продуктов термического разложения прекурсоров препятствует их аморфное состояние. В этой ситуации природа таких фаз как «оксикарбонат» $Ba_2Ti_2O_5(CO_3)$ стала объектом многих гипотез.

© В.М. Погибко, В.В. Приседский, В.Г. Верещак, 2010

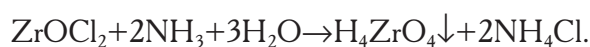
Детальные исследования методами трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ) высокого разрешения, ТЭМ с энергетическим фильтром и спектроскопии энергетических потерь выявили в промежуточном продукте разложения ТООБ сегрегацию на фазы, богатые титаном и барием [9]. В предыдущих сообщениях нами показано, что термолиз оксалатных прекурсоров титанатов бария [4] и стронция [5] ведет к фазовой сегрегации и протекает по нескольким параллельным механизмам.

Опубликованные исследования термического разложения оксалатных прекурсоров цирконата бария немногочисленны. Сообщается о стадийной дегидратации оксалатоцирконатов бария, но дается лишь суммарная недетализированная схема синтеза цирконата бария [10,11].

Цель работы – изучение механизма термического разложения оксалатного прекурсора цирконата бария на основе результатов гравиметрического (ТГ) и дифференциально-термического (ДТА) анализов, рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС).

Экспериментальная часть

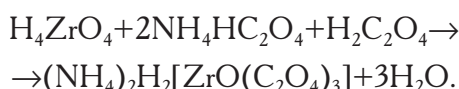
На первой стадии синтеза осаждали гидроксид циркония из растворов оксихлорида циркония (1,0–1,5 М) водным раствором аммиака (4,4–4,5 М):



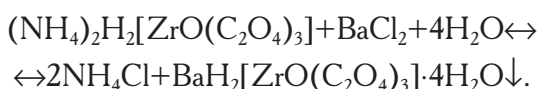
Полученный влажный осадок, содержащий 80–85% воды, отмывали от электролита дистиллированной водой в слое на воронке Бюхнера под вакуумом до отсутствия ионов Cl^- (по пробе с

AgNO₃).

Гидроксид циркония полностью растворяется в щавелевокислых растворах лишь при образовании трехлигандного комплекса [12]:

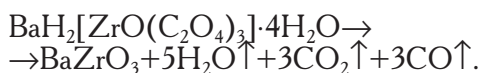


Величину pH поддерживали на уровне 3,5–4,5 с помощью раствора аммиака. В отфильтрованный раствор оксалатного комплекса – дигидротриоксалатоортоцирконата аммония – приливали при температуре 80°C и интенсивном перемешивании 1,5 М раствор хлорида бария:



Эта реакция обратима, ее константа равновесия зависит от pH среды. Отличие примененного способа синтеза прекурсора от метода Клабо или Меркера [1] заключается в возможности точного регулирования pH осаждения в широком диапазоне его значений, что, следовательно, позволяет управлять константой равновесия реакции.

Полученный после фильтрации осадок отмывали на вакуумном фильтре дистиллированной водой до отсутствия хлорид-ионов. Отмытый осадок подвергали вакуумной сушке при T=100°C и ΔP=0,7 кГ/см². В результате полной термодеструкции оксалатный прекурсор превращается в цирконат бария:



Измерение потери массы в этой реакции позволило заключить, что в результате частичной дегидратации после вакуумной сушки синтезированный прекурсор имеет состав Ba[Zr(C₂O₄)₃] × 3,36H₂O – гидрат триоксалатоцирконата бария (ТОЦ).

РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном Cu K_α излучении. ИК-спектры снимали на спектрометре Bruker Tenzor № 27. Термический анализ (ДТА и ТГ) проводили на дериватографе Paulic-Paulic-Erdei. Рентгенофлуоресцентные спектры снимали на приборе СПРУТ-В, в качестве эталона использовали порошок циркония чистотой 99,99% и ZrO₂ реактивной квалификации ОСЧ 5-3.

Результаты и обсуждение

Результаты дифференциально-термического и термогравиметрического анализов оксалатного прекурсора BaZrO₃ (ТОЦ) при двух скоростях нагрева показаны на рис. 1. Отчетливые перегибы на кривых ТГ (обозначенные буквами А–Ж), позволяют разделить процесс термического разложения на шесть стадий. Стадии АБ, БВ, а так-

же начальная часть стадии ВГ сопровождаются эндотермическими эффектами, а при 625 и 885°C наблюдаются экзотермические эффекты.

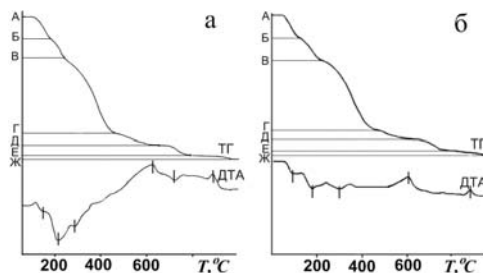


Рис. 1. ДТА и ТГ гидрата триоксалатометацрконата бария Ba[ZrO(C₂O₄)₃]·3,36H₂O. Скорость нагрева, °C/мин: а – 10; б – 5

Обращает на себя внимание заметное различие более низкотемпературной (АГ, 100–450°C) и высокотемпературной (ГЖ, 450–1100°C) частей процесса. Если низкотемпературная часть отличается большими скоростями потери массы и эндотермическими эффектами, свидетельствующими о доминировании процессов разрыва связей, характерных для реакций разложения, то вторая, высокотемпературная часть протекает замедленно, растягивается на значительные интервалы температур, чем напоминает скорее диффузионно контролируемые твердофазные реакции синтеза.

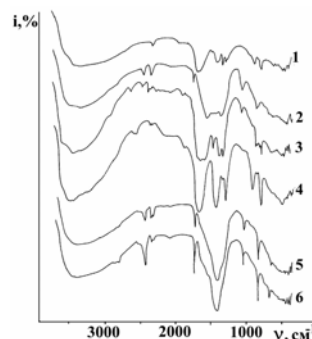


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – ZrOC₂O₄; 2 – Ba[ZrO(CO₃)₂]; 3 – Ba[ZrO(C₂O₄)CO₃]; 4 – прекурсора Ba[ZrO(C₂O₄)₃]·3,36H₂O; продуктов термолитиза Ba[ZrO(C₂O₄)₃] при температуре °C: 5 – 430; 6 – 620°C

На рис. 2 ИК-спектры Ba[ZrO(C₂O₄)₃] × 3,36H₂O и продуктов его термического разложения сопоставлены для более наглядной интерпретации со спектрами специально синтезированных ZrOC₂O₄, Ba[ZrO(CO₃)₂], Ba[ZrO(C₂O₄)CO₃]. Отнесение наблюдаемых групповых полос поглощения представлено в табл. 1. При 430°C (в конце низкотемпературной части процесса) в продукте термолитиза исчезают полосы поглощения оксалат-ионов при 1650, 1310 и 990 см⁻¹ и видны неперекрывающиеся полосы карбонат-ионов при 1750 и 1080 см⁻¹. При 1450 см⁻¹ видна сильная

Отнесение групповых частот колебаний в спектрах ЦОБ и продуктов его термического разложения [12–15]

Атомная группа	Частота, см ⁻¹	Моды колебаний
C ₂ O ₄ ²⁻	750–990	две низкочастотные валентные
	1100–1600	три высокочастотные валентные
	1310–1320	деформационная
	1640–1650	валентная в цепочке C ₂ в C ₂ O ₄ ²⁻
CO ₃ ²⁻	860–1080	две низкочастотные валентные
	1410–1450	высокочастотная валентная
	1700–1750	валентная группы CO
Перовскиты ABO ₃	180–210	валентные колебания A–O
	410–450	низкочастотные деформационные B–O
	920–1010	низкочастотные валентные B–O
	1050–1200	высокочастотные деформационные B–O
	1420–1480	высокочастотные валентные B–O

полоса поглощения, соответствующая валентному колебанию Zr–O в октаэдре ZrO₆.

Подобный характер ИК-спектра не изменяется при дальнейшем повышении температуры до 620°C. Таким образом, уже по окончании этапа АГ процесса термоллиза в образце не остается оксалат-ионов, появляется цирконатная перовскитовая фаза и остаются карбонат-ионы.

Этот вывод подтверждается и результатами рентгеновских исследований (рис. 3).

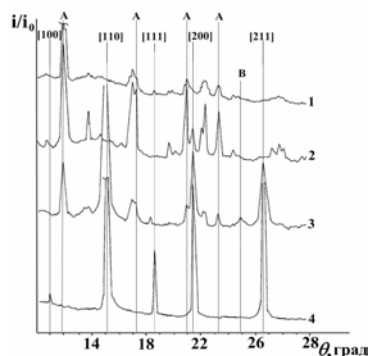


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы продуктов термоллиза Ba[Zr(C₂O₄)₃] при температуре, °С: 1 – 430; 2 – 620; 3 – 750; 4 – 1100. Для линий перовскита показаны индексы Миллера, А – линии ромбоэдрического BaCO₃, В – линии ZrO₂

При 430°C отмечены дифракционные пики

α-BaCO₃, при 620°C они усиливаются и появляются слабые отражения от перовскитовой фазы, при 750°C пики перовскита доминируют на дифрактограмме, но остаются достаточно сильные пики α-BaCO₃ и заметны дифракционные отражения от α-ZrO₂. Рентгеновски однофазный перовскит BaZrO₃ фиксируется на дифрактограмме уже при 1100°C.

Результаты количественных расчетов составов продуктов термического разложения ТОЦ из данных термогравиметрии с учетом результатов РФА и ИК-спектроскопии представлены в табл. 2 и 3. Эти результаты подтверждены также данными рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Как и в предыдущих работах [4,5], для удобства определения составов продуктов по величине потери массы при разложении рассчитывали приведенную массу M_{пр} – массу образца прекурсора или продуктов распада, соответствующую одному молю конечного продукта синтеза – цирконата бария. Сопоставление величины M_{пр} с молярными массами предполагаемых продуктов разложения позволяло наглядно анализировать возможные механизмы термического распада. При термодеструкции оксалатных прекурсоров в твердой фазе могут образоваться оксалаты, карбонаты, их оксипроизводные и оксиды, а в газовой фазе – вода, окись и закись углерода. Поэтому можно предположить, что в продуктах термодеструкции могут присутствовать соединения, представленные

Таблица 2

Составы промежуточных продуктов термического разложения Ba[Zr(C₂O₄)₃]-3,36H₂O при скорости нагрева 10°C/мин

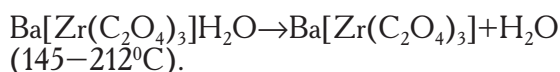
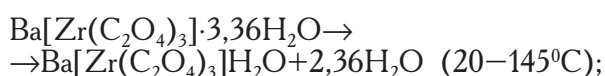
Точка на ТГ	T, °C	Δm, мг	m, мг	M _{пр}	Состав
А	20	0	204	553,1	Ba[Zr(C ₂ O ₄) ₃]-3,36H ₂ O
Б	152	15,4	188,6	511,4	Ba[Zr(C ₂ O ₄) ₃]-1,044H ₂ O
В	216	29,3	174,7	473,5	0,32Ba[Zr(C ₂ O ₄) ₃]+0,68Ba[Zr(C ₂ O ₄) ₂ CO ₃]
Г	455	83,8	120,2	325,8	α-BaCO ₃ +0,762 ZrO ₂ (ам.)+0,119Zr ₂ O ₃ CO ₃
Д	654	90,8	113,1	306,9	0,371BaZrO ₃ +0,6296-BaCO ₃ +0,391α-ZrO ₂ +0,05095Zr ₄ O ₇ CO ₃
Е	860	98,7	105,3	286,1	0,741BaZrO ₃ +0,259в-BaCO ₃ +0,259β-ZrO ₂
Ж	1055	102,0	102,0	276,55	BaZrO ₃

Составы промежуточных продуктов термического разложения Ba[Zr(C₂O₄)₃]·3,36H₂O при скорости нагрева 5°С/мин

Точка на ТГ	T, °C	Δm, мг	m, мг	M _{тп}	Состав
А	20	0	196	553,1	Ba[Zr(C ₂ O ₄) ₃]3,36H ₂ O
Б	145	14,7	181,3	511,5	Ba[Zr(C ₂ O ₄) ₃]1,048H ₂ O
В	212	31,2	164,8	465,0	0,014Ba[Zr(C ₂ O ₄) ₃]+0,986Ba[Zr(C ₂ O ₄) ₂ CO ₃]
Г	450	77,9	118,1	326,7	α-BaCO ₃ +0,721ZrO ₂ (ам)+0,1395Zr ₂ O ₃ CO ₃
Δ	635	83,5	112,5	311,0	0,286BaZrO ₃ +0,714α-BaCO ₃ +0,435α-ZrO ₂ +0,06975 Zr ₄ O ₇ CO ₃
Е	845	91,7	102,3	288,7	0,709BaZrO ₃ +0,291β-BaCO ₃ +0,291β-ZrO ₂
Ж	1040	96,0	100,0	276,55	BaZrO ₃

в табл. 4.

Из результатов термогравиметрии видно, что удаление воды из образца протекает в две стадии, АБ и БВ:



Этот вывод соответствует результатам структурных исследований [10,11], согласно которым молекулы воды в триоксалатоцирконатах ЦЦЗЭ (Me) по-разному координируются между и внутри слоев, образованных полиэдрами ZrO₈ и MeO₈.

На стадии БВ одновременно происходит разложение первой из трех оксалат-групп:



Таблица 4

Возможные промежуточные продукты термического распада Ba[Zr(C₂O₄)₃]·3,36H₂O

Соединение	Молярная масса, г/моль
Ba[Zr(C ₂ O ₄) ₃]H ₂ O	510,625
Ba[Zr(C ₂ O ₄) ₃]	492,610
Ba[Zr(C ₂ O ₄) ₂ CO ₃]	464,599
Ba[ZrO(C ₂ O ₄) ₂]	410,593
Ba[ZrO(C ₂ O ₄)CO ₃]	392,578
BaC ₂ O ₄ +½Zr ₂ O ₃ CO ₃	370,584
Ba[ZrO(CO ₃) ₂] или (BaCO ₃ +ZrOCO ₃)	364,567
Ba[ZrO ₂ C ₂ O ₄] или (BaO+ZrOC ₂ O ₄)	348,578
BaCO ₃ +½Zr ₂ O ₃ CO ₃	342,573
BaCO ₃ +¼Zr ₄ O ₇ CO ₃	331,570
Ba[ZrO ₂ CO ₃] или BaCO ₃ +ZrO ₂	320,558
BaZrO ₃	276,548

Стадия ВГ (215–450°С) охватывает большую часть потери массы ТОЦ в результате удаления или превращения групп лигандов. Как оксалат-ионы, так и образующиеся при их распаде карбонат-ионы координированы ковалентными свя-

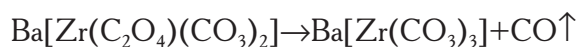
зями через атомы кислорода, образуя однотипные цепочки Zr–O–C–. Поэтому вероятности распада координированных ионов C₂O₄²⁻ и CO₃²⁻ сопоставимы, что создает условия для протекания разложения ТОЦ по нескольким параллельным реакциям.



или



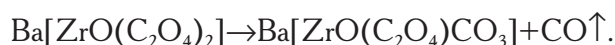
Термическое разложение Ba[Zr(C₂O₄)(CO₃)₂] происходит по двум параллельным реакциям:



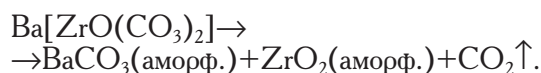
или



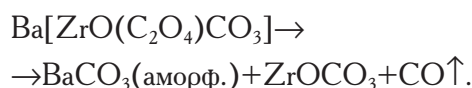
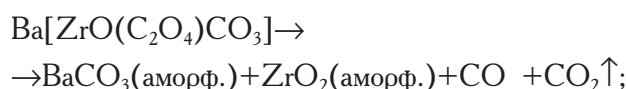
Такой же продукт даст разложение промежуточного Ba[ZrO(C₂O₄)₂]:



Дальнейший распад Ba[Zr(CO₃)₃] приводит к образованию BaCO₃ и ZrO₂:



Ba[ZrO(C₂O₄)CO₃], образовавшийся по второй реакции, в свою очередь также распадается по двум реакциям:



Именно на этой стадии происходит сегрегация на барий и цирконий содержащие фазы. С химической точки зрения принципиальное отличие состоит в том, что теперь CO_3^{2-} — единственный источник летучих продуктов в дальнейшем разложении — находится не в ковалентно координированном состоянии, а входит в ионную кристаллическую решетку. С этим связано резкое замедление дальнейшего протекания процесса термического распада.

В точке Г кривой ТГ весь барий по данным гравиметрии, рентгенографии и ИКС находится в виде карбоната, а цирконий более чем на 70% находится в виде ZrO_2 . Раствор после выщелачивания образца имеет $\text{pH}=7,5$. Значение pH указывает на то, что в продукте распада отсутствует свободный оксид бария. Приведенная масса продукта разложения ТОЦ в точке Г составляет $M_{\text{пр}}=325,8$ г/моль. Это значение находится между приведенными массами ($\text{BaCO}_3+\text{ZrO}_2$) и ($\text{BaCO}_3+\text{SZr}_2\text{O}_3\text{CO}_3$), что свидетельствует о возможности потери CO_2 за счет дальнейшего разложения оксикарбонатов:



и далее:



Существование подобных оксикарбонатов циркония, аналогичных оксикарбонатам титана [6], установлено экспериментально [16].

Низкая интенсивность линий ромбического $\alpha\text{-BaCO}_3$ и отсутствие линий ZrO_2 на дифрактограмме продуктов распада при 620°C указывает на то, что на этой стадии эти вещества находятся преимущественно в рентгеноаморфном состоянии. Не исключено и частичное образование аморфной перовскитовой фазы. Термический распад комплексного соединения прекурсора сменяется реакцией синтеза перовскитовой фазы.

На второй, растянутой по температуре части (ГЖ) процесса термообработки ТОЦ выделяются две волны более быстрой потери массы (рис. 1). На стадии ГД, при сравнительно низких температурах происходит быстрое образование перовскитовой фазы — кристаллического цирконата бария:



Значительная скорость реакции объясняется малым размером частиц. Содержание BaZrO_3 при 650°C (точка Д) при разных скоростях нагрева составляет 27 и 39%. Повышение температуры еще на $\sim 200^\circ\text{C}$ (на стадии ДЕ) приводит к увеличению выхода BaZrO_3 только до 70–74%, т.е. примерно на столько же, как и в предыдущем

200-градусном интервале. Однако и на этой стадии, в области $700\text{--}750^\circ\text{C}$ наблюдается заметное ускорение термолитиза (рис. 1).

РФА (рис. 3) показывает, что до 750°C происходят фазовые переходы: $\alpha\text{-BaCO}_3 \rightarrow \beta\text{-BaCO}_3$ (ромбический \rightarrow гексагональный) и $\alpha\text{-ZrO}_2 \rightarrow \beta\text{-ZrO}_2$ (моноклинный \rightarrow тетрагональный). Известно, что вблизи температуры фазовых переходов кристаллическая решетка теряет устойчивость, что приводит к резкому увеличению химической активности твердого вещества. Именно этим обстоятельством можно объяснить ускорение реакции синтеза перовскита при $700\text{--}750^\circ\text{C}$.

Особенно значительным выглядит снижение температуры фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в ZrO_2 , который обычно происходит при 1172°C . Понижение температуры фазового перехода связано с дисперсным состоянием вещества. Согласно [17] размер частиц с пониженной температурой перехода можно оценить по уравнению:

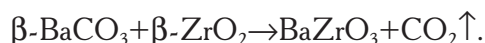
$$d = 3\pi / [4(1 - T_{f(d)}/T_f)k_\infty],$$

где $T_{f(d)}$ и T_f — температуры фазового перехода для кристалла размером d и бесконечного кристалла соответственно, k_f — волновое число собственных колебаний атомной цепочки —Zr—O—Zr—O— для бесконечного кристалла:

$$k_\infty = (6\pi^2 N_A / V_M)^{1/3},$$

где V_M — молярный объем кристалла. Оценочный размер частиц разложения прекурсора при 750°C лежит в нанодиапазоне: для BaCO_3 — 5 нм, а ZrO_2 — 2,5 нм.

На стадии ДЕ в продукте термолитиза остаются, кроме BaZrO_3 , только BaCO_3 и ZrO_2 . Уже после первой, низкотемпературной волны ускоренного образования перовскитовой фазы, при 650°C BaCO_3 находится, судя по РФА, в кристаллическом состоянии. Рост зерен BaCO_3 и ZrO_2 приводит к снижению их химической активности и снижает дальнейшую скорость твердофазного синтеза перовскитовой фазы. В результате полный синтез цирконата бария (стадия ЕЖ) завершается выше 1000°C :



Таким образом, термическое разложение оксалатного прекурсора цирконата бария — гидрата триоксалатоцирконата бария — в политермическом режиме протекает по нескольким параллельным механизмам и приводит к фазовой сегрегации прекурсора. Синтез перовскитовой фазы начинается при значительно более низких температурах, чем по традиционной керамической технологии, однако полное завершение синтеза может затягиваться до значительно более высоких температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clabaugh W.S., Swiggard E.M., Gilchrist R. Preparation of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate for Conversion to Barium Titanate of High Purity // J. Res. Natl. Bur. Std. – 1956. – Vol.56. – № 5. – P.289-291.
2. Dash M.S., Bera J., Ghosh S. Study on phase formation and sintering kinetics of BaTi_{0.6}Zr_{0.4}O₃ powder synthesized through modified chemical route // Alloys and Compounds. – 2007. – Vol.430. – P.212-216.
3. Рагуля А.В., Василькив О.О., Скороход В.В. Синтез и спекание нано-кристаллического порошка титаната бария в неизотермических условиях. I. Управление дисперсностью титаната бария в процессе его синтеза из титанил-оксалата бария // Порошковая металлургия. – 1997. – № 3/4. – С.59–65.
4. Погибко В.М., Приседский В.В., Сидак И.Л. Исследование механизмов термического распада оксалатного прекурсора титаната бария // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. – № 1. – С.110-115.
5. Погибко В.М., Приседский В.В. Механизм термической деструкции титанил-оксалата стронция // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хімічні технології. – 2008. – Вып.137. – № 11. – С.40-44.
6. Механизм термического разложения титанил-оксалата / В.М. Погибко, В.В. Приседский, И.Л. Сидак, В.Г. Верещак // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Хімія і хімічні технології. Донецьк: ДонНТУ. – 2010. – Вып.162. – № 14. – С.48-52.
7. Gallagher P.K., Schrey F. Thermal decomposition of some substituted barium titanil oxalates and its effect on the semiconductional properties of the doped materials // J. Amer. Ceram. Soc. – 1963. – Vol.46. – № 12. – P.567-573.
8. Simplified chemical route for the synthesis of barium titanil oxalate (BTO) / Potdar H.S., Deshpande S.B., Deshpande A.S., Kholam Y.B., Patil A.J., Pradhan S.D., Date S.K. // International J. of Inorganic Materials. – 2001. – № 3. – P.613-623.
9. Barium titanate via thermal decomposition of Ba,Ti – precursor complexes: The nature of the intermediate phases / Ischenko V., Pippel E., Kufferstein R. et al. // Solid State Sciences. – 2007. – Vol.9. – P.21-26.
10. Gavilan E., Audebrand N., Jeanneau E. A new series of mixed oxalates MM'(C₂O₄)₃(H₂O)₃·nH₂O based on eight-fold coordinated metals // Solid State Sci. – 2007. – № 9. – P.985-999.
11. New alkaline earth-zirconium oxalates M₂Zr(C₂O₄)₄·nH₂O / B. Chapelet-Arab, G. Novogrocki, F. Abraham, S. Grandjean // J. Solid State Chem. – 2004. – Vol.177. – P.4269-4281.
12. Лимарь Т.Ф., Азарова Е.М. Об условиях образования цирконил-оксалата аммония в водных растворах // Журн. неорг. химии. – 1965. – Т.10. – № 2. – С.398-402.
13. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.
14. К вопросу получения гидроксида титана из сульфата титанила и аммония / Лимарь Т.Ф., Иванова Л.В., Чердиченко И.Ф., и др. // Разработка и получение материалов для электронной техники. – М.: НИИТЭХИМ, 1983. – С.28-35.
15. Trautmann Thomas, Falter Claus. Lattice dynamics, dielectric properties and structural instabilities of SrTiO₃ and BaTiO₃ // J. Phys.: Condens. Matter, 2004. – Vol.16. – P.5955-5977
16. Блюменталь У.Б. Химия циркония. – М.: Иностранная литература, 1962. – 342 с.
17. Петров Ю.И. Физика малых частиц. – М.: Наука, 1982. – 369 с.

Поступила в редакцию 27.09.2010