

УДК 621.315.592:54–185

ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ИОНОВ БАРИЯ В BaTiO_3 НА СВОЙСТВА ПОЗИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$, ГДЕ М – Ca, Sr, Pb

© 2003 г. А. Г. Белоус*, О. И. Вьюнов*, Л. Л. Коваленко*,
В. Бускалья (V. Buscaglia)**, М. Вивиани (M. Viviani)**, П. Нанни (P. Nanni)***

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, Киев, Украина

**Итальянский национальный совет по исследованиям, Генуя,
Италия (ICFAM Italian National Research Council, Genova, Italy)

***Университет Генуи, Италия (DICheP, Fac. Engineering, University of Genova, Italy)

Поступила в редакцию 03.04.2002 г.

Исследован один из возможных путей получения мелкозернистой позисторной керамики с низким сопротивлением на основе твердых растворов титаната бария, который базируется на использовании частичного изовалентного замещения в катионных подрешетках. Показано, что размер зерен позисторной керамики коррелирует с соотношением радиусов ионов $R_{\text{Ba}^{2+}}/R_{\text{M}^{2+}}$, где М – Ca, Sr, Pb:

меньший размер зерен соответствует большим значениям $R_{\text{Ba}^{2+}}/R_{\text{M}^{2+}}$. Найдено, что изовалентные замещения приводят к сужению концентрационного интервала “донорной” добавки (иттрия), в пределах которого формируется позисторная керамика. Экспериментальные данные согласуются с термодинамическими расчетами в предположении, что одна из фаз твердого раствора – $\text{Y}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$, на существование которой указывает присутствие центров $\text{Y}^{3+}-\text{Ti}^{3+}$ в керамике, обнаруженное методом ЭПР. Использование комплексного изовалентного замещения (например, одновременного замещения ионов Ba^{2+} ионами Sr^{2+} и Pb^{2+}) позволяет получить мелкозернистую позисторную керамику с низким сопротивлением с сохранением температуры фазового перехода.

ВВЕДЕНИЕ

Позисторная керамика на основе BaTiO_3 , характеризующаяся положительным температурным коэффициентом сопротивления, широко используется в саморегулирующихся нагревателях, регуляторах тока, а также в качестве элементов защиты электронных схем и т.д. Позисторная керамика с низким сопротивлением представляет особый интерес. Однако в ней наблюдается значительный нежелательный варисторный эффект (30–50 Ом) из-за большого размера зерен.

Большой научный и практический интерес вызывает исследование позисторных материалов, характерной особенностью которых является значительное повышение удельного сопротивления в небольшом интервале температур. Позисторные материалы на основе BaTiO_3 синтезируют, используя гетеровалянтные замещения бария некоторыми РЗЭ или титана элементами V и VI групп [1, 2]. Воспроизводимые параметры материалов получают при использовании добавок в различных концентрациях. Такими добавками являются РЗЭ со средним ионным радиусом: например Y, Dy, Ho [3].

Как правило, позисторная керамика на основе легированного BaTiO_3 характеризуется большими размерами зерен [4]. С размером зерен обычно связывают величину изменения удельного сопротивления от приложенного электрического поля (варисторный эффект), который для таких материалов нежелателен. Изовалентные замещения в твердых растворах на основе титаната бария приводят к изменению температуры позисторного эффекта (например, при замещении бария стронцием температурный интервал позисторного эффекта сдвигается в область низких температур, а при замещении свинцом – в область высоких температур) [5, 6].

В то же время большой научный и практический интерес представляет синтез позисторной керамики на основе титаната бария с малым варисторным эффектом и заданной температурой позисторного эффекта. Вероятно, этого можно достичь, проводя сложное изовалентное замещение, т.е. когда ионы бария одновременно замещаются различными изовалентными ионами.

Поэтому целью данной работы был синтез и исследование свойств позисторных материалов

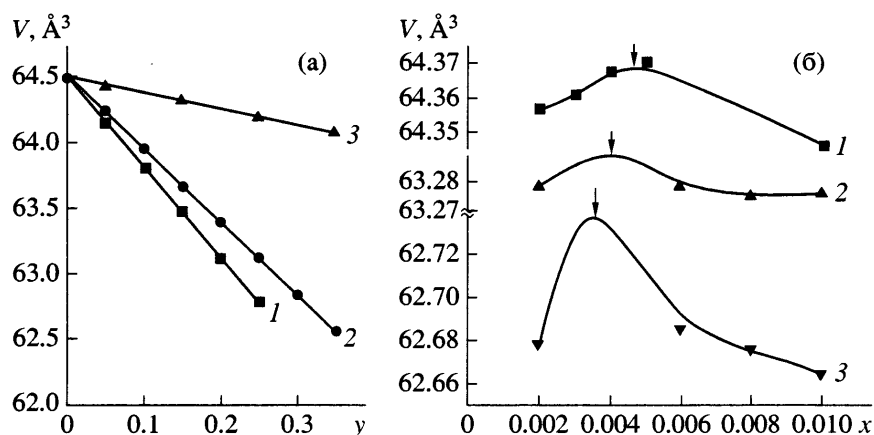


Рис. 1. Зависимости объема элементарной ячейки от содержания изо- и гетеровалентного ионов в твердых растворах $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{M}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$: а – $x = 0.004$, М – Ca (1), Sr (2), Pb (3); б – $y = 0$ (1), 0.15 (2), 0.25 (3), М – Ca.

на основе титаната бария с изовалентными замещениями бария на кальций, стронций и свинец.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных реагентов использовали BaCO_3 , TiO_2 , Y_2O_3 , (“ос.ч.”) и CaCO_3 , SrCO_3 , PbTiO_3 (“х.ч.”). Синтез проводили методом твердофазных реакций. Образцы прессовали в виде дисков диаметром 10 и толщиной 3 мм, затем спекали при температурах 1320–1360°C. Для снижения испарения свинца из образцов термообработку проводили в закрытом тигле с засыпкой, состоящей из смеси оксидов PbO и TiO_2 . Фазовые превращения изучали методом термогравиметрии на приборе Q-1000 ОД-102. Продукты идентифицировали по дифрактограммам порошков, снятым на рентгеновской установке ДРОН-3М (CuK_α -излучение). Электроды наносили путем вжигания алюминиевой пасты. Электрофизические свойства измеряли в широком интервале температур и напряженностей электрического поля. Размеры кристаллитов керамики определяли с помощью рентгеновского микроанализатора JСХА Superprobe 733 (JEOL, Япония), при этом образцы предварительно подвергали термохимическому травлению. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре JES-3NS-X на частоте 9.4 ГГц при 20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены зависимости объема элементарной ячейки от содержания изовалентных ионов в твердых растворах $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ca}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$, $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ и $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Pb}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$. Как видно, в твердом растворе $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ca}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ наблюдается линейное уменьшение объема с увеличением y . Эти результаты согласуются с данными [7], согласно которым образование твердого раствора $(\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ ограничивается значением

$y = 0.25$. В $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ независимо от содержания донорной добавки в пределах $0 \leq x \leq 0.006$ образуется непрерывный ряд твердых растворов, что согласуется с результатами для $(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)\text{TiO}_3$ [8]. В $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Pb}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ также образуется непрерывный ряд твердых растворов до $y = 0.35$, при этом не наблюдается дискретных изменений параметров, описанных в [8], что, вероятно, связано с влиянием гетеровалентного замещения.

Ранее нами показано, что при малых концентрациях гетеровалентных ионов зависимость объема перовскитной ячейки $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ от содержания Y^{3+} проходит через максимум [9]. Рост этого параметра можно объяснить присутствием ионов Ti^{3+} , подтвержденным ЭПР-исследованиями [10], радиус которых больше радиуса ионов Ti^{4+} , что позволяет записать исследуемые твердые растворы в виде $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)(\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+})\text{O}_3$ [11]. С увеличением степени гетеровалентного замещения объем элементарной ячейки уменьшается из-за снижения концентрации ионов Ti^{3+} , а также благодаря гетеровалентному замещению бария иттрием, который имеет меньший ионный радиус. Как показали исследования, рост степени изовалентного замещения бария кальцием приводит к смещению максимума на зависимость объема элементарной ячейки в сторону меньших концентраций гетеровалентной добавки (рис. 1б), что может указывать на уменьшение концентрационного интервала (x) донорной добавки, в пределах которого образуются твердые растворы замещения.

В $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ca}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$, $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ и $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Pb}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ повышение степени изовалентного замещения до $y = 0.20$, 0.15 и 0.10 соответственно практически не влияет на величину удельного сопротивления при комнатной температуре ($\rho_{20^\circ\text{C}}$). Дальнейшее повышение степени изова-

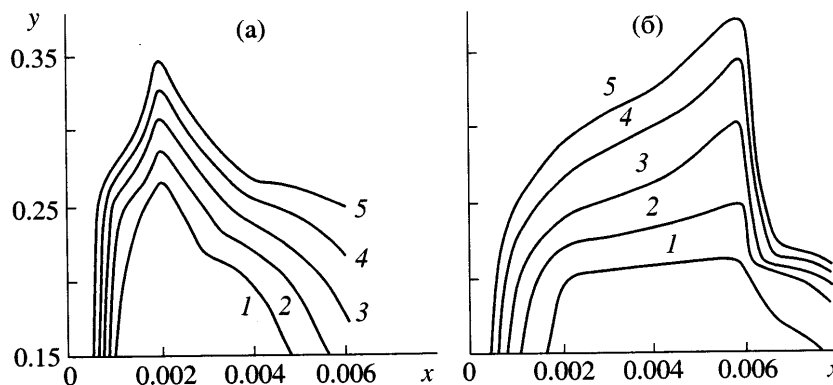


Рис. 2. Изолинии удельного сопротивления образцов $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ca}_y\text{Y}_y)\text{TiO}_3$ (а) и $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_y)\text{TiO}_3$ (б) в зависимости от степени гетеро- (x) и изовалентного замещения (y): а – при $\rho = 2000$ (1), 4000 (2), 6000 (3), 8000 (4), 10000 Ом см (5); б – при $\rho = 500$ (1), 1000 (2), 1500 (3), 2000 (4), 2500 Ом см (5).

лентного замещения приводит к росту $\rho_{20^\circ\text{C}}$. Изолинии удельного сопротивления при 20°C позисторной керамики на основе твердых растворов метатитаната бария с изовалентными замещениями в подрешетке бария представлены на рис. 2. Как видно, повышение степени изовалентного замещения приводит к сужению концентрационной области иттрия (x), в пределах которой возникают позисторные свойства.

Для объяснения наблюдаемых зависимостей был проведен термодинамический расчет концентрационного интервала существования позисторных твердых растворов при разных температурах. При термодинамическом расчете использовали методы, предложенные в [12, 13]. Концентрационные пределы (x) изоморфной смесимости в зависимости от температуры синтеза связаны уравнением Беккера [12]:

$$T = -\frac{1-2x}{\ln[x/(1-x)]} \frac{Q}{R}, \quad (1)$$

где Q – энергия смешивания фаз, R – универсальная газовая постоянная.

Энергия смешивания в случае кристаллических фаз, когда отдельные фазы имеют близкие степень ионности и параметры элементарной ячейки, может быть представлена в виде [13]:

$$Q = cmnZ_1Z_2\left(\frac{\Delta a}{x_1a_1 + x_2a_2}\right)^2, \quad (2)$$

где c – эмпирический параметр, m – число атомов в формульной единице ABO_3 , n – координационное число в позиции замещения, Z_1 и Z_2 – формальные ионные заряды замещающего и замещаемого катионов соответственно, a_i – параметры элементарных ячеек отдельных фаз.

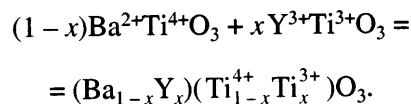
Проведенный согласно уравнениям (1), (2) расчет приводит к заниженным значениям пределов существования твердых растворов

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)(\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+})\text{O}_3$ по сравнению с экспериментально установленными. Это связано с тем, что уравнения (1), (2) применимы для случая статистического распределения ионов Y^{3+} и Ti^{3+} в зернах поликристаллического образца. Однако, как показали ЭПР-исследования, ионы Y^{3+} и Ti^{3+} не являются статистически распределенными, а образуют ассоциаты типа $\text{Y}^{3+}\text{--Ti}^{3+}$ [11]. В этом случае, когда при образовании твердых растворов возникают ассоциаты, например $\text{Y}^{3+}\text{--Ti}^{3+}$, энергия смешивания рассчитывается согласно выражению [13]:

$$Q = (kc)mnZ_1Z_2\left(\frac{(r_1+r_2)-(r_3+r_4)}{x_1(r_1+r_2)+x_2(r_3+r_4)+2r_0}\right)^2, \quad (3)$$

где k – количество элементарных замещений в одном акте образования твердого раствора, r_i – ионные радиусы катионов в перовскитных фазах типа $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{II}}\text{O}_3$ и $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_3$, образующих твердый раствор $(\text{A}^{\text{I}}\text{A}^{\text{III}})(\text{B}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}})\text{O}_3$, r_0 – ионный радиус кислорода.

При расчете учитывали, что твердые растворы $(\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x)(\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+})\text{O}_3$ можно рассматривать как результат взаимодействия перовскитных фаз $\text{Ba}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ и $\text{Y}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$:



Это основывалось на результатах исследования фазовых превращений, которые имеют место при синтезе, а также результатах ЭПР-исследований, указывающих на то, что наличие обнаруженных примесных центров $\text{Y}^{3+}\text{--Ti}^{3+}$ в позисторном материале можно объяснить участием перовскитной фазы $\text{Y}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$ в образовании позисторных материалов [14]. Позисторный твердый раствор $(\text{Ba}_{1-x-y}^{2+}\text{M}_y^{2+}\text{Y}_x^{3+})(\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+})\text{O}_3$, где M – Ca, Sr,

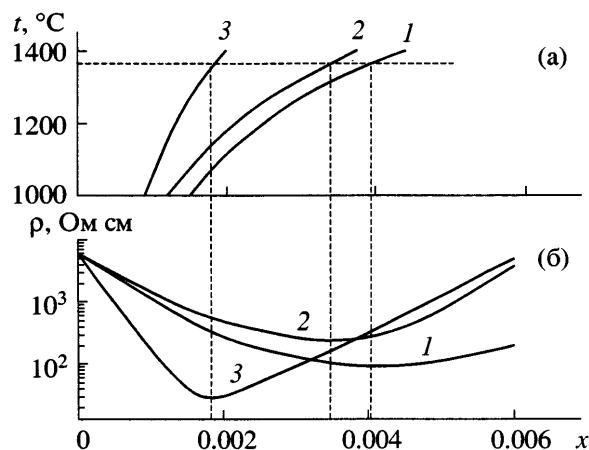


Рис. 3. Расчетные пределы существования твердых растворов замещения (а) и экспериментальные зависимости удельного сопротивления от x (б) позисторной керамики $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ca}_y)\text{TiO}_3$ при $y = 0$ (1), 0.05 (2), 0.2 (3); $t_{\text{спек}} = 1360^\circ\text{C}$.

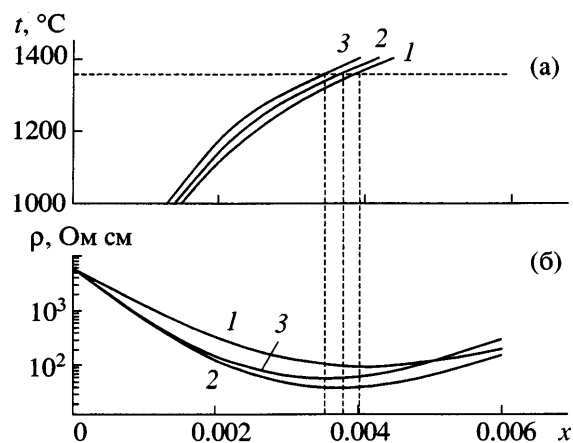


Рис. 4. Расчетные пределы существования твердых растворов замещения (а) и экспериментальные зависимости удельного сопротивления от x (б) позисторной керамики $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Sr}_y)\text{TiO}_3$ при $y = 0$ (1), 0.05 (2), 0.3 (3); $t_{\text{спек}} = 1360^\circ\text{C}$.

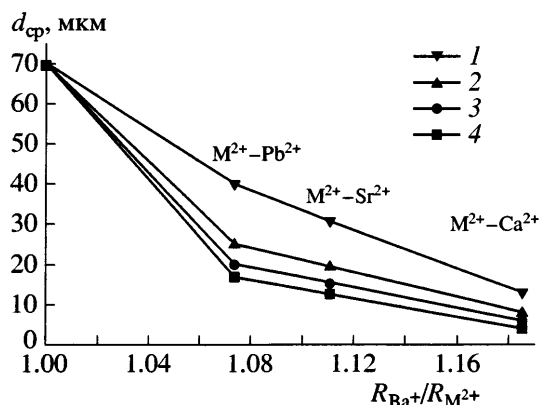
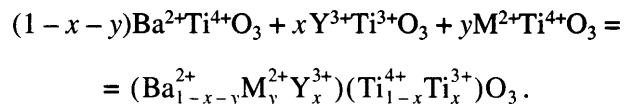


Рис. 5. Зависимости среднего размера зерен от соотношения радиусов катионов в подрешетке бария позисторной керамики $(\text{Ba}_{0.996-y}\text{M}_y\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$, где M – Ca, Sr, Pb, при $y = 0.05$ (1), 0.15 (2), 0.25 (3), 0.35 (4); $t_{\text{спек}} = 1360^\circ\text{C}$.

Pb, при расчете рассматривался как результат взаимодействия трех фаз с перовскитной структурой:



На присутствие промежуточных фаз $\text{Ba}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ и $\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ указывают результаты исследования фазовых превращений, которые имеют место при синтезе позисторных материалов типа $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{M}_y^{2+}\text{Y}_x^{3+})(\text{Ti}_{1-x}^{4+}\text{Ti}_x^{3+})\text{O}_3$. О возможном существовании фазы $\text{Y}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$ судили по наличию сигналов примесных центров $\text{Y}^{3+}-\text{Ti}^{3+}$ в спектрах ЭПР позисторной керамики.

В соответствии с результатами расчетов, согласно выражениям (1), (3), повышение содержания кальция в керамике, спеченной при 1360°C , уменьшает концентрационный интервал иттрия, в котором образуются позисторные твердые растворы $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ca}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ от $x = 0.004$ при $y = 0$ до $x = 0.0018$ при $y = 0.2$ (рис. 3). Расчет пределов существования твердых растворов замещения $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ca}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$, спеченных при 1360°C (рис. 3а), совпадает с минимумом экспериментальных значений удельного сопротивления от концентрации иттрия (x) (рис. 3б), соответствующей области твердых растворов. Эти результаты указывают на хорошее согласование расчетных и экспериментальных данных.

Повышение степени изовалентного замещения бария стронцием меньше влияет (по сравнению с кальцием) на концентрационный интервал иттрия, в пределах которого образуется позисторный твердый раствор $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ (рис. 4), что также хорошо согласуется с экспериментальными данными.

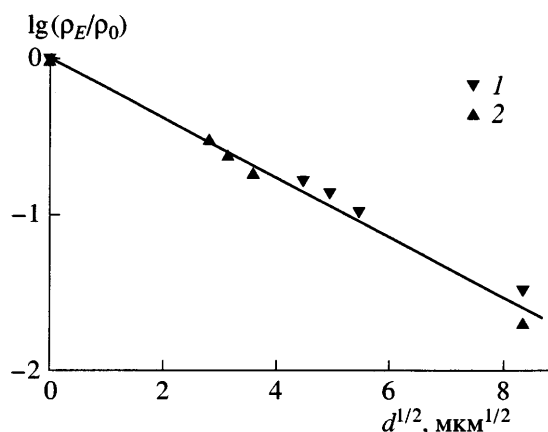


Рис. 6. Зависимости нормированного удельного сопротивления керамики $(\text{Ba}_{0.996-y}\text{Ca}_y\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (1), $(\text{Ba}_{0.996-y}\text{Sr}_y\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (2) от размера зерен; $t_{\text{пзм}} = 300^\circ\text{C}$.

Частичное изовалентное замещение ионов бария ионами кальция, стронция и свинца в $(\text{Ba}_{0.996-y}\text{M}_y\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$, где $\text{M} - \text{Ca, Sr, Pb}$, приводит к уменьшению среднего размера зерен керамики (рис. 5). Характер зависимости размера зерен от степени изовалентного замещения качественно сохраняется при изменении содержания добавки иттрия. Следует отметить, что размер зерен керамики уменьшается тем сильнее, чем больше отношение ионных радиусов $\text{Ba}^{2+} : \text{M}^{2+}$.

Величина варисторного эффекта, присутствие которого в позисторной керамике часто нежелательно, рассчитывали согласно выражению [15]

$$K = -\frac{\ln(\rho_{E_1}/\rho_{E_2})}{E_1 - E_2} 100\%,$$

где ρ_{E_1} и ρ_{E_2} – удельное сопротивление при напряженности электрического поля E_1 и E_2 (В/мм) соответственно.

Проведенные исследования показали, что величина варисторного эффекта снижается по мере уменьшения среднего размера зерен керамики (рис. 6). Это можно объяснить тем, что поскольку границы зерен имеют высокое удельное сопротивление в отличие от объема зерен, который характеризуется полупроводниковыми свойствами, приложенное к позисторной керамике напряжение в основном распределяется на границах зерен, которых в мелкозернистой керамике значительно больше. Следовательно, проводя частичное изовалентное замещение в подрешетке бария, можно существенно уменьшить варисторный эффект. Однако при этом наблюдается смещение температурного интервала, в котором проявляется позисторный эффект [6], что не всегда допустимо. Поэтому представлялось интересным изучение влияния сложных изовалентных замещений в подрешетке бария на электрофизические свойства позисторной керамики.

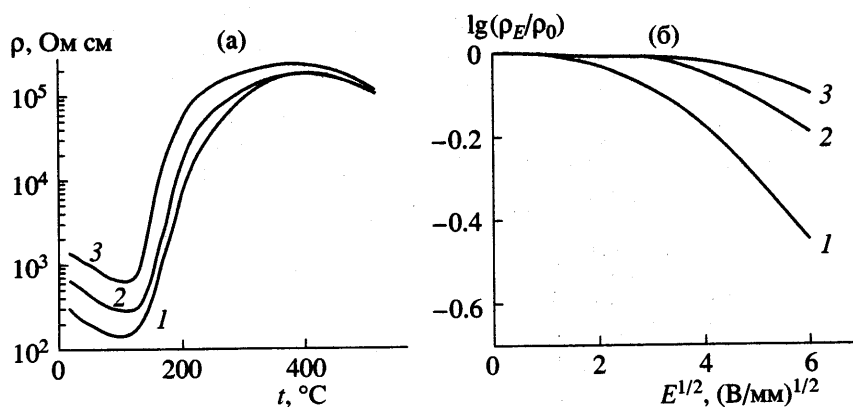


Рис. 7. Температурные зависимости удельного сопротивления (а) и зависимость нормированного удельного сопротивления от приложенного электрического поля (б) керамики $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (1), $(\text{Ba}_{0.718}\text{Ca}_{0.05}\text{Sr}_{0.01}\text{Pb}_{0.13}\text{Y}_{0.002})\text{TiO}_3$ (2), $(\text{Ba}_{0.546}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.15}\text{Pb}_{0.2}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (3).

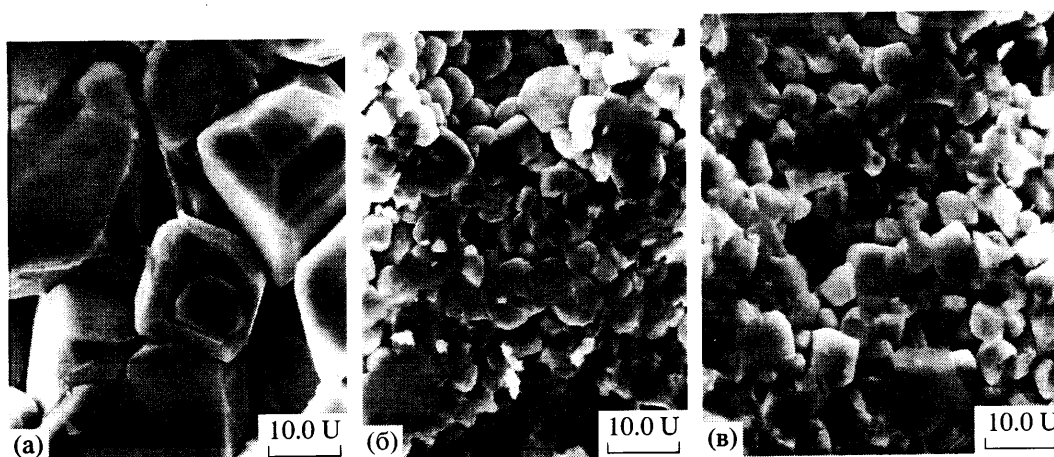


Рис. 8. Фотографии микроструктуры позисторной керамики $(\text{Ba}_{0.996}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (а), $(\text{Ba}_{0.718}\text{Ca}_{0.05}\text{Sr}_{0.01}\text{Pb}_{0.13}\text{Y}_{0.002})\text{TiO}_3$ (б), $(\text{Ba}_{0.546}\text{Ca}_{0.1}\text{Sr}_{0.15}\text{Pb}_{0.2}\text{Y}_{0.004})\text{TiO}_3$ (в); $\times 1000$.

Проведенные исследования показали, что одновременное замещение ионов бария ионами кальция, стронция и свинца, взятых в соотношении, при котором температура фазового перехода не изменяется (рис. 7а), обеспечивает получение мелкозернистой керамики (рис. 8). На рис. 7б представлены зависимости нормированного удельного сопротивления ρ_E/ρ_0 керамики, в которой проводилось сложное изовалентное замещение в подрешетке бария, от напряженности электрического поля E (ρ_E и ρ_0 – удельное сопротивление при $E > 0$ и при $E = 0$ соответственно). Представленные зависимости хорошо коррелируют с размерами зерен керамик: меньший варисторный эффект наблюдается в мелкозернистой керамике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что повышение степени изовалентного замещения в титанате бария приводит к уменьшению концентрационной области донорной примеси иттрия, в пределах которой возникают позисторные свойства. Эти результаты хорошо согласуются с термодинамическими расчетами границ существования позисторных твердых растворов $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{M}_y^{2+}\text{Y}_x^{3+})(\text{Ti}_{1-x}\text{Ti}_x^{3+})\text{O}_3$, которые рассматривались как результат взаимодействия трех фаз с перовскитной структурой: $\text{Ba}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$, $\text{Y}^{3+}\text{Ti}^{3+}\text{O}_3$, $\text{M}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$ ($\text{M} - \text{Ca}, \text{Sr}$).

При частичном изовалентном замещении ионов бария на ионы кальция, стронция, свинца средний размер зерен позисторной керамики уменьшается. Это, вероятно, связано с напряжениями в кристаллической решетке, которые возникают в результате изовалентного замещения. Используя одновременное частичное замещение ионов бария различными изовалентными ионами, например кальцием, стронцием, свинцом (сложное изовалентное замещение), можно, не изменяя температурного интервала, в котором наблюдается позисторный эффект, синтезировать низкоомные позисторные материалы с однородной, мелкозернистой структурой и малым варисторным эффектом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прокопало О.И., Гольцов Ю.И., Филиппев В.С. и др. Классификация модификаторов титаната ба-

- рия // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1969. Т. 33. № 7. С. 1157–1160.
2. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Хоменко Б.С., Янчевский О.З. Микроструктура и полупроводниковые свойства титаната бария с гетеровалентными замещениями в подрешетке титана // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. № 6. С. 725–729.
3. Xue L.A., Chen Y., Brook R.J. The Influence of Ionic Radii on the Incorporation of Trivalent Dopants into BaTiO_3 // Mater. Sci. Eng., B. 1988. V. 1. P. 193–201.
4. Koschek G., Kubalek E. Grain-Boundary Characteristics and Their Influence on the Electrical Resistance of Barium Titanate Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1985. V. 68. № 11. P. 582–586.
5. Белоус А.Г., Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л. Синтез и свойства сегнетоэлектрико-полупроводников в системе $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Sr}_y\text{Y}_x)\text{TiO}_3$ // Укр. хим. журн. 1998. Т. 64. № 11. С. 3–7.
6. Kuwabara M., Kumamoto K. PTCR Characteristics in Barium Titanate Ceramics with Curie Points Between 60 and 360°C // J. Am. Ceram. Soc. 1983. V. 66. № 11. P. 214–215.
7. Blanchart P., Balertrieri D., Weber F., Abelard P. Influence of Calcium Addition on the Microstructure and the Electrical Properties at Room Temperature of BaTiO_3 for PTC Thermistors // Silic. Ind. 1994. V. 49. № 1–2. P. 47–52.
8. Вевцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
9. Belous A.G., V'yunov O.I., Yanchevskii O.Z., Kovalenko L.L. Thermodynamic and Experimental Investigation of the Effect of Rare-Earth Ions (Ln^{3+}) Nature on the Posistor Properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x^{3+})\text{TiO}_3$ // Key Eng. Mater. 1997. V. 132–136. Pt. 1. P. 1313–1316.
10. Корниенко С.М., Быков И.П., Быков М.П. и др. Примесные центры в керамике титаната бария, легированной редкоземельными ионами // ФТТ. 1999. Т. 41. № 10. С. 1838.
11. Полупроводники на основе титаната бария: Пер. с яп. / Под ред. Реута И.Б. М.: Энергоиздат, 1982. С. 33–37.
12. Becker R. Über der aufbau binärer ligierungen // Z. Metallkd. 1987. B. 29. № 8. S. 245–250.
13. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 215 с.
14. Glinchuk M.D., Bykov I.P., Kornienko S.M. et al. Influence of Impurities on the Properties of Rare-Earth-Doped Barium-Titanate Ceramics // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. № 4. P. 941–947.
15. Нагао Ф. Полупроводниковая керамика на основе титаната бария: Пат. 47–41153 Япония // Б. И. 1972. № 10.