НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2005, том 41, № 1, с. 93–100

УДК 621.315.592:54-185

ОКИСЛЕНИЕ ВОССТАНОВЛЕННОЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ КЕРАМИКИ ТИТАНАТА БАРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИТТРИЕМ

© 2005 г. О. И. Вьюнов, Л. Л. Коваленко, А. Г. Белоус, В. Н. Беляков

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского

Национальной академии наук Украины, Киев

Поступила в редакцию 27.02.2004 г.

Изучено изменение микроструктуры при окислении восстановленной формы легированного иттрием титаната бария ($Ba_{1-x}Y_x^{\cdot}Ti_{1-x}^{4+}Ti_x^{3+}O_3$). Образцы спекали при $p_{O_2} \approx 10^{-4}$ Па и окисляли при высоких температурах (1150 и 1350°C) на воздухе. При окислении в зависимости от концентрации иттрия выделялась фаза $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ или фазы $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ и $Y_2Ti_2O_7$. Образующиеся при окислении фазы ответственны за рост электросопротивления поверхностного слоя зерен керамики.

ВВЕДЕНИЕ

Легированный донорными добавками и спеченный на воздухе поликристаллический титанат бария в узком диапазоне концентраций добавки становится полупроводником и проявляет важное для практики свойство – положительный температурный коэффициент сопротивления (**ПТКС**). Полупроводниковые свойства в титанате бария возникают при частичном замещении бария ионами РЗЭ (Y, La, Nd, ...) [1, 2] или титана ионами V, VI групп (Nb, Ta, Mo, ...) [3, 4]. Полупроводниковая фаза при легировании ионами РЗЭ, например иттрия, может быть представлена химической формулой $Ba_{1-x}Y_x^{\cdot}Ti_{1-x}^{4+}Ti_x^{3+}O_3$ [5] (здесь и далее по тексту используются обозначения, предложенные Крегером [6]: в частности, $Y^{\cdot}$ обозначает избыточный положительный заряд (1+) иттрия в позиции бария, а $V_{Ti}^{''''}$ – отрицательный заряд (4–) вакансии титана). В процессе охлаждения после спекания границы зерен керамики окисляются и образуется окисленная форма титаната бария, обладающая диэлектрическими свойствами и содержащая катионные вакансии, которые компенсируют избыточный заряд донорной добавки [7]. В [8] на основе компьютерного моделирования процессов легирования (atomistic simulation stady) показано, что энергия образования дефекта $Y_{Ba}^{\cdot} + V_{Ti}^{''''}$ (4.35 эВ) меньше энергии образования дефекта $Y_{Ba}^{\cdot} + V_{Ba}^{''}$ (7.23 эВ). Поэтому окисленная форма легированного иттрием титаната бария может быть представлена в виде $Ba_{1-x}Y_x^{\cdot}Ti_{1-x/4}^{4+}(V_{Ti}^{''''})_{x/4}O_3$ [7].

Для формирования ПТКС важную роль играют процессы окисления границ зерен, протекающие при спекании и последующем охлаждении на воздухе. Исследовать эти процессы рентгеновским методом сложно, поскольку уровень легирования титаната бария иттрием составляет доли процента и окисляются обычно только поверхностные слои зерен. С целью выяснения процессов, протекающих на границе зерен, в ряде работ изучали процессы окисления восстановленной формы титаната бария в мелкодисперсном виде [7]. В случае мелкодисперсных порошков существенно увеличивается поверхность окисления, что приводит к увеличению концентрации фаз, образующихся при окислении, и позволяет использовать рентгеновский метод для их идентификации. Известно [9], что при синтезе в восстановительной среде область существования твердых растворов замещения ионов бария ионами РЗЭ существенно шире по сравнению с синтезом на воздухе. Поэтому, исследуя титанат бария после окисления, можно получить информацию о фазах, которые образуются на границах зерен при малых концентрациях РЗЭ (при которых синтезированные на воздухе образцы обладают ПТКС-эффектом) и больших концентрациях РЗЭ (при которых синтезированные на воздухе образцы являются диэлектриками, а ПТКС-эффект отсутствует). Такой подход был использован авторами [7] для изучения изменений микроструктуры при окислении восстановленной формы титаната бария, легированного лантаном.

Целью данной работы было изучение изменений микроструктуры, которые происходят при окислении восстановленной формы легированно-

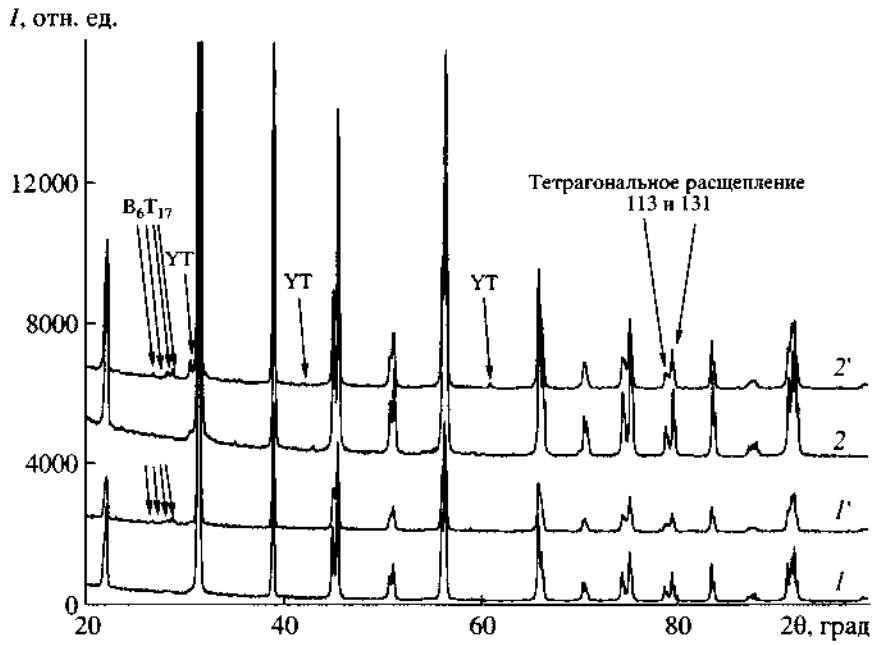

Рис. 1. Дифрактограммы титаната бария, легированного иттрием, номинального состава $Ba_{0.99}Y_{0.01}Ti^{4+}_{0.99}Ti^{3+}_{0.01}O_3$ (*1*, *1'*) и $Ba_{0.975}Y_{0.025}Ti^{4+}_{0.975}Ti^{3+}_{0.025}O_3$ (*2*, *2'*) после отжига в восстановительной атмосфере ($p_{O_2} = 10^{-4}$ Па) (*1*, *2*) и после окисления на воздухе в течение 20 ч при 1150°C (*1'*, *2'*): B_6T_{17} – $Ba_6Ti_{17}O_{40}$, YT – $Y_2Ti_2O_7$.

го иттрием титаната бария ($Ba_{1-x}Y^{\cdot}_xTi^{4+}_{1-x}Ti^{3+}_xO_3$), и проведение импедансных исследований, позволяющих судить о процессах, протекающих на границах зерен при синтезе ПТКС-материалов на основе титаната бария.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Керамические образцы титаната $Ba_{1-x}Y^{\cdot}_xTi^{4+}_{1-x}Ti^{3+}_xO_3$ получали твердофазным синтезом. Исходные реагенты $BaCO_3$, TiO_2, Y_2O_3 квалификации "ос. ч.", взятые в необходимых соотношениях, смешивали в агатовой шаровой мельнице. Смеси гранулировали с введением 10%-ного водного раствора поливинилового спирта, прессовали в таблетки диаметром 10 и толщиной ≈2 мм при 150 МПа и спекали в восстановительной атмосфере ($p_{O_2} = 10^{-4}$ Па) при 1400°C. При этих условиях предел растворимости иттрия в подрешетке бария достигает 4 ат. % [9], в то время как при отжиге на воздухе не превышает 1.5 ат.% [10]. Для исследования процессов окисления выбрали образцы с $x = 0.01$ (меньше предела растворимости иттрия в подрешетке бария при синтезе на воздухе) и с $x = 0.025$ (больше предела растворимости иттрия в подрешетке бария при синтезе на воздухе, но меньше предела растворимости при $p_{O_2} = 10^{-4}$ Па). Соотношение катионов, измеренное с помощью WDS-микроанализа в зернах твердых растворов, хорошо соответствовало номинальному составу образцов. Для окисления использовали образцы, спеченные в виде таблеток и в виде порошка, который получали размолом таблеток с последующим просеиванием через капроновое сито с размером отверстий ≈40 мкм. Окисление проводили при 1150 и 1350°C в течение 20 и 1 ч соответственно. Рентгеновские исследования осуществляли на порошках, а электронно-микроскопические – на таблетках. Фазы, образующиеся в процессе окисления, исследовали с помощью дифрактометра ДРОН-4-07 (CuK_α-излучение; 40 кВ, 20 мА).

Диэлектрические характеристики в диапазоне СВЧ (1 ГГц) измеряли на образцах диаметром 1 и высотой 1 мм с использованием коаксиальной линии. Расчет диэлектрической проницаемости проводили по методике, изложенной в [11]. Для проведения импедансных исследований в диапазоне 100 Гц – 1 МГц использовали анализатор импеданса PGSTAT-30 (Solartron), а в диапазоне 50 кГц – 35 МГц – измеритель добротности ВМ-560. Определение электрической эквивалентной схемы проводили с помощью компьютерной программы Frequency Responce Analyser 4.7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны дифрактограммы образцов номинального состава $Ba_{0.99}Y_{0.01}Ti^{4+}_{0.99}Ti^{3+}_{0.01}O_3$ и $Ba_{0.975}Y_{0.025}Ti^{4+}_{0.975}Ti^{3+}_{0.025}O_3$ после спекания в восстановительной атмосфере (p_{O_2} = 10^{-4} Па) и после окисления на воздухе в течение 20 ч при 1150°C. До и после окисления образцы имеют тетрагональное искажение (пр. гр. $P4mm$ [12]).

При окислении в течение 20 ч при 1150°C объемные образцы становились светлыми только в поверхностном слое, что указывало на окисление, которое сопровождается переходом $Ti^{3+} \longrightarrow Ti^{4+}$, в то время как внутри таблетка была темного цвета, соответствующего восстановленной форме. В объеме таблетки были однофазными, в то время как их поверхность была многофазной. Кроме перовскитной фазы, появлялась фаза $Y_2Ti_2O_7$ со структурой пирохлора (пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (227) [13]) и моноклинная фаза $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ (пр. гр. $C2/c$ (15) [14]).

Для выяснения влияния содержания иттрия на температуру фазового перехода из спонтанно поляризованного в неполяризованное состояние были проведены электрофизические исследования нелегированного титаната бария ($BaTiO_3$), а также образцов $Ba_{0.99}Y_{0.01}Ti^{4+}_{0.99}Ti^{3+}_{0.01}O_3$ и $Ba_{0.975}Y_{0.025}Ti^{4+}_{0.975}Ti^{3+}_{0.025}O_3$ в СВЧ-диапазоне (1 ГГц), в котором проводимость не оказывает существенного влияния на свойства (рис. 2). Сравнение кривых на рис. 2а показывает, что ε_{max} для нелегированного $BaTiO_3$, спеченного в восстановительной атмосфере, смещен в направлении низких температур и размыт по сравнению с образцом, окисленным на воздухе. Это может быть связано с появлением деформаций кристаллической решетки при образовании анионных вакансий и частичным восстановлением титана $Ti^{4+} \longrightarrow Ti^{3+}$ соответственно [15]. Процессы появления анионных вакансий и частичного восстановления титана в нелегированном титанате бария взаимосвязаны.

Легирование $BaTiO_3$ иттрием приводит к дополнительному размытию пика $\varepsilon(t)$ как для образцов, спеченных в восстановительной атмосфере (рис. 2, кривые *1*, *2*), так и после окисления (кривые *1'*, *2'*), что характерно для несегнетоэлектрических примесей в сегнетоэлектрической фазе [16]. Однако в отличие от нелегированного $BaTiO_3$ температуры пиков для легированных образцов практически совпадает (кривые *1* и *1'*, *2* и *2'*). Это указывает на то, что размытие пика $\varepsilon(t)$ происходит преимущественно за счет частичного восстановления титана, которое связано с внедрением ионов иттрия в подрешетку бария и с последующим понижением заряда подрешетки титана.

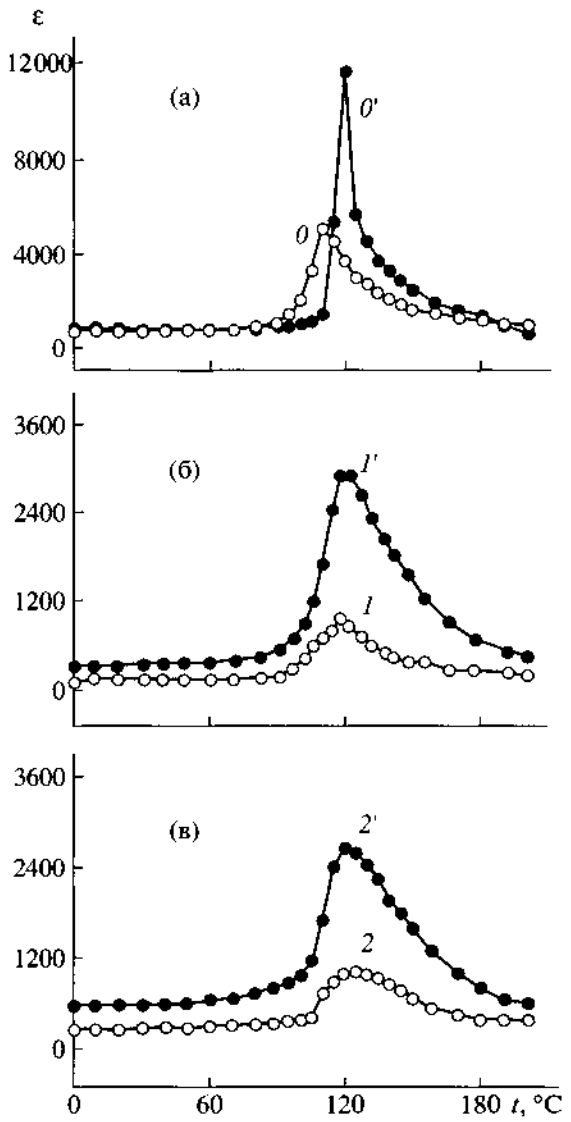

Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости керамических образцов $BaTiO_3$ (а), $Ba_{0.99}Y_{0.01}Ti^{4+}_{0.99}Ti^{3+}_{0.01}O_3$ (б) и $Ba_{0.975}Y_{0.025}Ti^{4+}_{0.975}Ti^{3+}_{0.025}O_3$ (в) после отжига в восстановительной атмосфере (p_{O_2} = 10^{-4} Па) (0, *1*, *2*) и после окисления на воздухе в течение 20 ч при 1150°C (0', *1'*, *2'*) (частота измерения 1 ГГц).

После спекания в восстановительной атмосфере в образцах титаната бария, легированного иттрием, анионные вакансии не образуются или образуются в значительно меньших количествах по сравнению с нелегированным титанатам бария [17], поэтому максимум $\varepsilon(t)$ не смещается.

Полученные результаты показывают, что в восстановленной форме легированного иттрием титаната бария происходит компенсация избыточного заряда иттрия электронами за счет час-

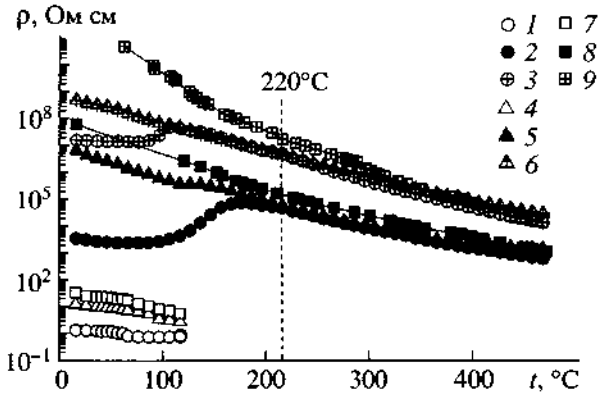

Рис. 3. Температурные зависимости удельного электросопротивления образцов $Ba_{0.99}Y_{0.01}Ti^{4+}_{0.99}Ti^{3+}_{0.01}O_3$ (*1–3*), $Ba_{0.975}Y_{0.025}Ti^{4+}_{0.975}Ti^{3+}_{0.025}O_3$ (*4–6*) и $Ba_{0.96}Y_{0.04}Ti^{4+}_{0.96}Ti^{3+}_{0.04}O_3$ (*7–9*) после отжига в восстановительной атмосфере ($p_{O_2} = 10^{-4}$ Па) (*1*, *4*, *7*) и после окисления на воздухе при 1150 (*2*, *5*, *8*) и 1350°C (*3*, *6*, *9*).

тичного перехода $Ti^{4+} \longrightarrow Ti^{3+}$. Когда восстановленная форма $Ba_{1-x}Y^{\cdot}_xTi^{4+}_{1-x}Ti^{3+}_xO_3$ подвергается термообработке в окислительных условиях, компенсация заряда происходит за счет образования вакансий в подрешетке титана с выделением обогащенной титаном фазы:

$$Ba_{1-x}Y_xTi^{4+}_{1-x}Ti^{3+}_xO_3 + \frac{x}{4}O_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \frac{x}{y}Ba_{1-x}Y_xTi^{4+}_{1-x/4}(V^{''''}_{Ti})_{x/4}O_3 + \frac{x}{44}Ba_6Ti_{17}O_{40},$$

где $y = x\left(1 - \frac{3}{22}x\right)$.

Такой механизм компенсации заряда наблюдается в образцах, легированных малым количеством иттрия (не превышающим предела растворимости иттрия в условиях окисления).

Если количество иттрия превышает предел растворимости, то при окислении, кроме фазы $Ba_6Ti_{17}O_{40}$, дополнительно выделяется фаза $Y_2Ti_2O_7$ и процесс окисления можно представить в виде:

$$Ba_{1-(x+x_c)}Y_{x+x_c}Ti^{4+}_{1-(x+x_c)}Ti^{3+}_{x+x_c}O_3 + \frac{x+x_c}{4}O_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (1-z)\frac{x_c}{y}Ba_{1-x_c}Y_{x_c}Ti^{4+}_{1-x_c/4}(V^{''''}_{Ti})_{x_c/4}O_3 +$$

$$+ \frac{x_c}{44}Ba_6Ti_{17}O_{40} + \frac{z}{2}Y_2Ti_2O_7,$$

где $y = x_c\left(1 - \frac{3}{22}x_c\right)$; $z = x/(1-x_c)$.

Температурные зависимости удельного электросопротивления материалов, синтезированных в вакууме, а также после окисления при высокой температуре на воздухе приведены на рис. 3. Удельное электросопротивление образцов, спеченных в восстановительной атмосфере, уменьшается с ростом температуры. После окисления на $\rho(t)$ появляются участки, характеризующиеся эффектом ПТКС.

Известно, что результаты исследования комплексного импеданса и комплексного электрического модуля в широком частотном диапазоне легированного титаната бария, в котором проявляется эффект ПТКС, указывают на наличие зерен с полупроводниковыми свойствами, высокоомной границы зерен и их внешнего слоя с более высоким сопротивлением по сравнению с объемом зерен [18–20]. Это можно представить эквивалентной электрической схемой, состоящей из трех последовательно соединенных параллельных *RC*-элементов [20].

Полученные данные могут быть проанализированы в виде четырех типов частотных зависимостей: комплексного импеданса (Z^*), комплексного адмиттанса (Y^*), комплексной диэлектрической проницаемости (ε^*) и комплексного электрического модуля (M^*) [18–22]. Комплексные величины находятся во взаимосвязи:

$$M^* = 1/\varepsilon^* = i\omega C_0 Z^* = i\omega C_0(1/Y^*).$$

Результаты частотных исследований позисторных материалов обычно представляют в виде зависимостей $Z'' = f(Z')$. Данное представление удобно для определения эквивалентной схемы. Для анализа результаты исследований комплексного импеданса также представляют в виде частотных зависимостей мнимых частей Z'' и M''. Для параллельной *RC*-цепочки частотные зависимости мнимых Z'' и M'' описываются уравнениями [18–22]:

$$Z'' = R\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}, \quad (1)$$

$$M'' = \frac{\varepsilon_0}{C}\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2}, \quad (2)$$

где $\omega = 2\pi f$ (f – частота, Гц), ε_0 – диэлектрическая проницаемость, равная 8.854×10^{-14} Ф/см.

Уравнения (1), (2) показывают, что характер изменения Z'' чувствителен к изменению электросопротивления (в данном случае сопротивление границы зерна), а на характер изменения M'' влияет емкость в *RC*-цепи эквивалентной электрической схемы (в данном случае емкость объема зерна и поверхностного слоя) [18–20].

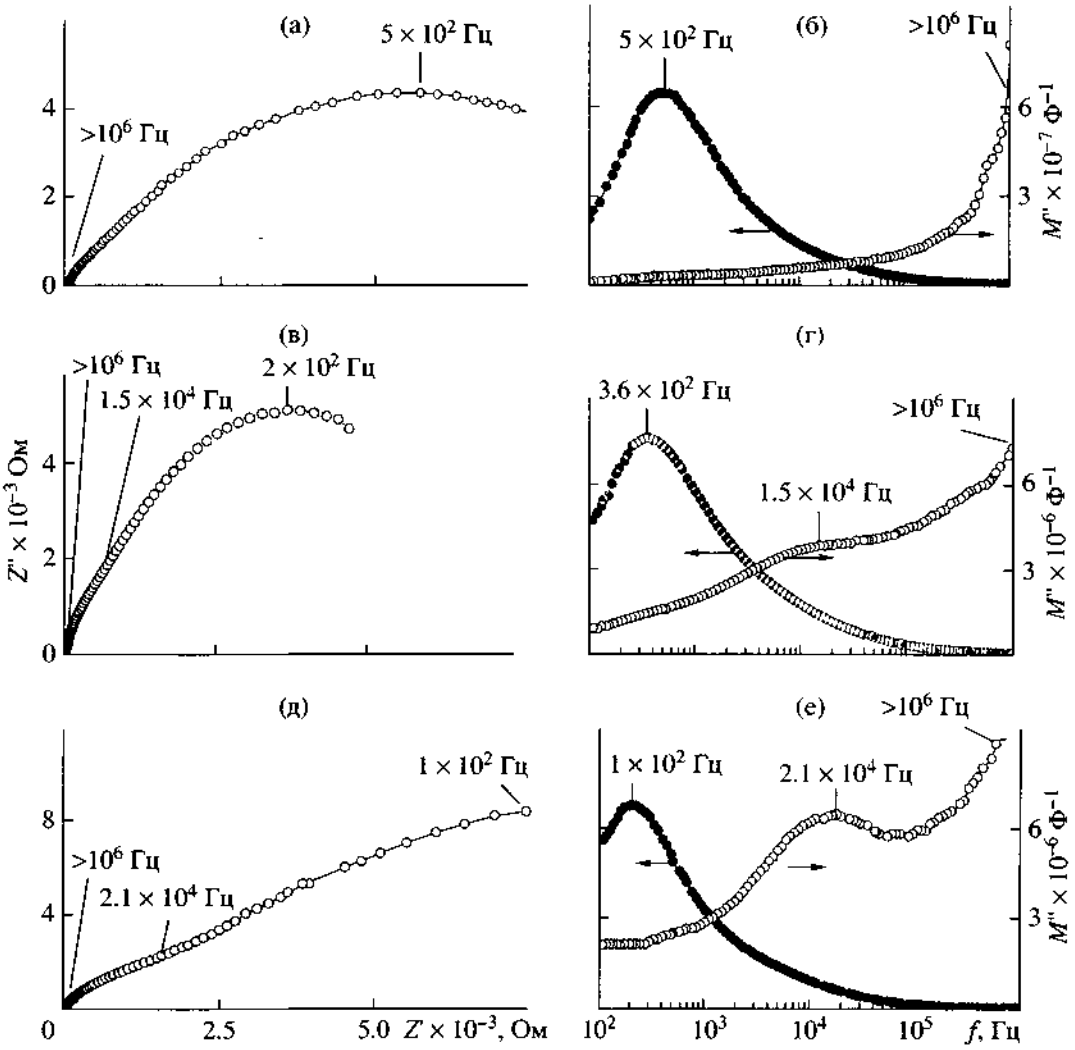

Рис. 4. Диаграммы Найквиста (а, в, д) и частотные зависимости мнимой части импеданса Z'' и электрического модуля M'' (б, г, е) образцов $Ba_{0.99}Y_{0.01}Ti^{4+}_{0.99}Ti^{3+}_{0.01}O_3$ (а, б), $Ba_{0.975}Y_{0.025}Ti^{4+}_{0.975}Ti^{3+}_{0.025}O_3$ (в, г) и $Ba_{0.96}Y_{0.04}Ti^{4+}_{0.96}Ti^{3+}_{0.04}O_3$ (д, е) после окисления на воздухе при 1150°C ($t_{изм}$ = 220°C).

Из уравнений (1), (2) следует, что

$$\omega_{max} = \frac{1}{RC}, \quad (3)$$

$$Z''_{max} = \frac{R}{2}, \quad (4)$$

$$M''_{max} = \frac{\varepsilon_0}{2C}. \quad (5)$$

Уравнения (3)–(5) показывают, что смещение пиков Z''_{max} и M''_{max} в зависимости от частоты связано с изменением как емкости, так и сопротивления в соответствующей RC-цепи эквивалентной электрической схемы. Необходимо подчеркнуть, что Z''_{max} и M''_{max} являются только различными формами представления экспериментальных данных и взаимосвязаны:

$$M'' = \frac{\varepsilon_0 Z''}{C R}. \quad (6)$$

В данной работе сравнительные импедансные исследования проводили при температуре 220°C, где отсутствовало влияние ПТКС-эффекта, на что указывают результаты измерений удельного электросопротивления восстановленных и окисленных образцов (см. рис. 3). На рис. 4, 5 представлены диаграммы Найквиста (Nyquist) $Z'' = f(Z')$ и частотные зависимости Z'' и M'' для образцов номинального состава $Ba_{0.99}Y_{0.01}Ti^{4+}_{0.99}Ti^{3+}_{0.01}O_3$ (I), $Ba_{0.975}Y_{0.025}Ti^{4+}_{0.975}Ti^{3+}_{0.025}O_3$ (II) и $Ba_{0.96}Y_{0.04}Ti^{4+}_{0.96}Ti^{3+}_{0.04}O_3$ (III) после окисления на

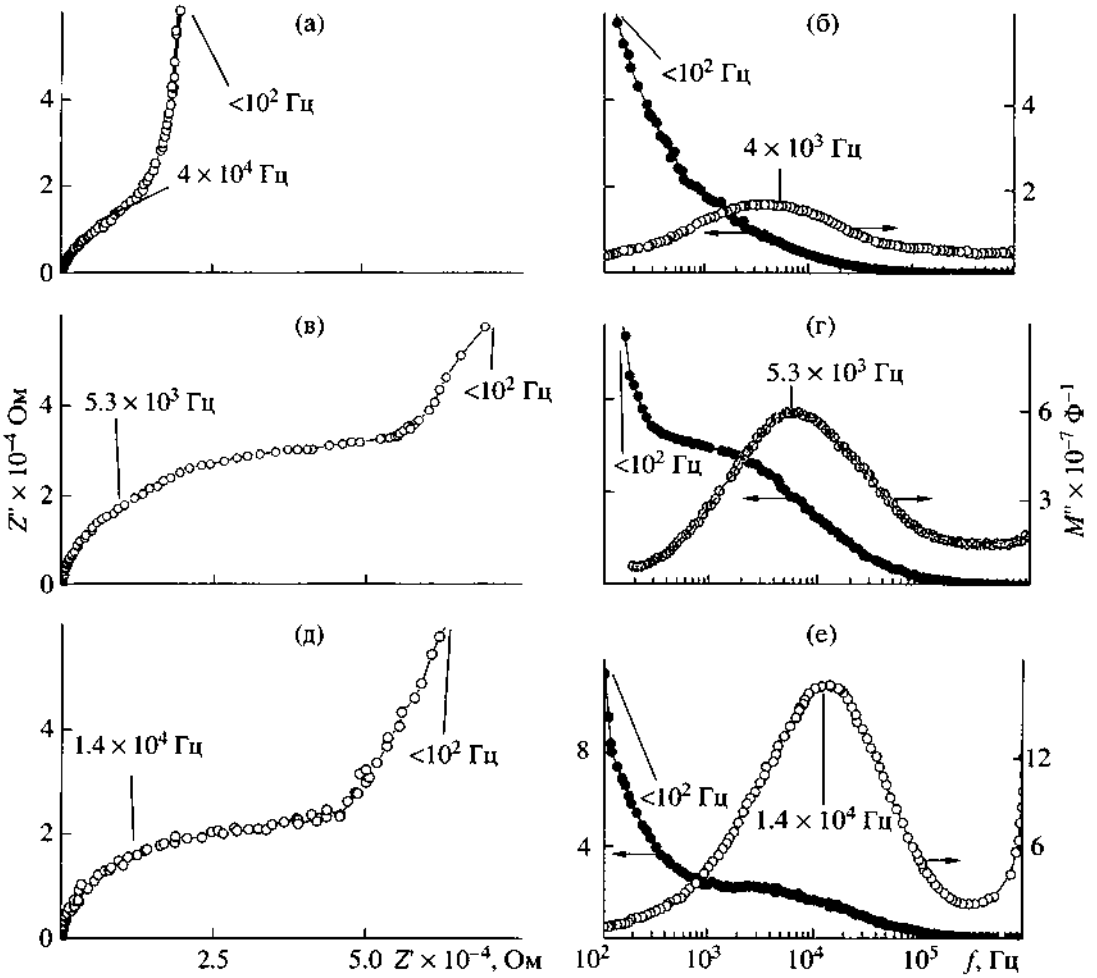

Рис. 5. Диаграммы Найквиста (а, в, д) и частотные зависимости мнимой части импеданса Z'' и электрического модуля M'' (б, г, е) образцов $Ba_{0.99}Y_{0.01}Ti^{4+}_{0.99}Ti^{3+}_{0.01}O_3$ (а, б), $Ba_{0.975}Y_{0.025}Ti^{4+}_{0.975}Ti^{3+}_{0.025}O_3$ (в, г) и $Ba_{0.96}Y_{0.04}Ti^{4+}_{0.96}Ti^{3+}_{0.04}O_3$ (д, е) после окисления на воздухе при 1350°C ($t_{изм}$ = 220°C).

воздухе при различных температурах, а в таблице – характеристики наблюдаемых пиков. Следует заметить, что реальные зависимости на диаграммах Найквиста отклоняются от идеальных полукругов, что можно учесть, используя элементы постоянной фазы (**ЭПФ**). ЭПФ часто используется для представления диффузионных областей и определяется двумя параметрами – Q и n, в соответствии с формулой $Z = Z_0/(i\omega)^n$. Если $n = 1$, то ЭПФ эквивалентен конденсатору с емкостью Q. Если $n < 1$, это говорит о зависимости емкости от частоты, т.е. о дисперсии [23].

На зависимостях $Z''(f)$ для образцов (I, II, III) после окисления при 1150°C наблюдается один пик при 5×10^2 Гц, 4×10^2 Гц, 1×10^2 Гц соответственно (рис. 4б, 4г, 4е), который описывает изменение электрофизических свойств границ зерен, имеющих диэлектрический характер. На кривых $M''(f)$ для образцов I–III наблюдается значительный рост M'', в области $f > 10^6$ Гц находится максимум, описывающий полупроводниковые свойства самих зерен (рис. 4б). В то же время, при увеличении концентрации иттрия на кривых $M''(f)$ появляются дополнительные аномалии при частотах 1.5×10^4 и 2.1×10^4 Гц (рис. 4г, 4е соответственно), которые связаны с изменением электрофизических свойств поверхностного слоя зерна.

Аналогичные закономерности наблюдаются для Z'' и M'' у образцов после окисления на воздухе при 1350°C (рис. 5). Процессы окисления в этом случае проходят быстрее по сравнению с окислением при 1150°C, поэтому граница зерна становится более высокоомной, что проявляется в смещении пика $Z''(f)$ в направлении низких частот (рис. 5), также изменяются свойства поверхностного слоя – его сопротивление растет, емкость уменьшается (таблица).

Таким образом, при окислении легированного титаната бария с увеличением концентрации иттрия значительно растет электросопротивление

Характеристики пиков на диаграммах Найквиста керамики на основе титаната бария после окисления на воздухе при 1150 и 1350°C

Состав	f_{max}, Гц	R, кОм ($R \approx 2Z''_{max}$)	Q, нФ ($Q \approx \frac{1}{\omega_{max}R}$)	n	f_{max}, Гц	Q, нФ ($Q \approx \frac{1}{2\omega''_{max}}$)	R, кОм ($R \approx \frac{1}{\omega_{max}Q}$)	n	f_{max}, Гц	$R_{общ}$, кОм
	$Z''(f)$ (граница зерна)				$M''(f)$ (поверхностный слой зерна)				$M''(f)$ (объем зерна)	
1150°C										
$Ba_{0.99}Y_{0.01}Ti^{4+}_{0.99}Ti^{3+}_{0.01}O_3$	500	8.0	30	0.87	–	–	–	–	$>10^6$	8.0
$Ba_{0.975}Y_{0.025}Ti^{4+}_{0.975}Ti^{3+}_{0.025}O_3$	360	8.6	29	0.78	15000	4.6	0.5	0.89	$>10^6$	9.1
$Ba_{0.96}Y_{0.04}Ti^{4+}_{0.96}Ti^{3+}_{0.04}O_3$	100	10.1	27	0.77	21000	2.8	1.1	0.89	$>10^6$	11.2
1350°C										
$Ba_{0.99}Y_{0.01}Ti^{4+}_{0.99}Ti^{3+}_{0.01}O_3$	$<10^2$	630	5.2	0.94	3800	2.8	11	0.90	$>10^6$	830
$Ba_{0.975}Y_{0.025}Ti^{4+}_{0.975}Ti^{3+}_{0.025}O_3$	$<10^2$	890	4.8	0.92	5300	0.5	53	0.87	$>10^6$	970
$Ba_{0.96}Y_{0.04}Ti^{4+}_{0.96}Ti^{3+}_{0.04}O_3$	$<10^2$	1700	4.6	0.90	14000	0.1	85	0.77	$>10^6$	2270

поверхностного слоя зерен, что, по-видимому, связано с образованием фаз $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ и $Y_2Ti_2O_7$, которые обнаружены методом рентгенофазового анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Окисление титаната бария, легированного малыми концентрациями иттрия, происходит с выделением фазы $Ba_6Ti_{17}O_{40}$. Окисление титаната бария, легированного большими концентрациями иттрия, происходит с выделением фаз $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ и $Y_2Ti_2O_7$. Окисление восстановленной формы легированного титаната бария приводит к росту электросопротивления поверхностного слоя зерен. усиливающемуся с увеличением концентрации донорной примеси (иттрия) и температуры окисления, что может быть связано с образованием при окислении $Ba_6Ti_{17}O_{40}$ и $Y_2Ti_2O_7$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Saburi O.* Properties of Semiconductive Barium Titanates // J. Phys. Soc. Jpn. 1959. V. 14. P. 1159–1174.
2. *Tennery V.J., Cook R.L.* Investigation of Rare-Earth Doped Barium Titanate // J. Am. Ceram. Soc. 1961. V. 44. № 4. P. 187–193.
3. *Ротенберг Б.А., Данилюк Ю.Л.* О природе полупроводниковых свойств титаната бария с добавками // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1967. Т. 31. № 11. С. 1824–1827.
4. *Belous A.G., V'yunov O.I., Khomenko B.S.* Microstructure and Semiconducting Properties of Barium Titanate Containing Heterovalent Substituents on the Titanium Site // Inorg. Mater. 1998. V. 34. № 6. P. 725–729.
5. Полупроводники на основе титаната бария: Пер. с яп. Реута И.Б. М.: Энергоиздат, 1982. 325 с.
6. *Крегер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
7. *Makovec D., Drofenik M.* Microstructural Changes during the Reduction/Reoxidation Process in Donor-Doped $BaTiO_3$ Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. № 10. P. 2593–2599.
8. *Buskaglia M.T., Buskaglia V., Viviani M., Nanni P.* Atomistic Simulation of Dopant Incorporation in Barium Titanate // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. № 2. P. 412.
9. *Костикова Г.П., Костиков Ю.П.* Химические процессы при легировании оксидов. Санкт-Петербург, 1997. 156 с.
10. *Zhi J., Chen A., Zhi Y. et al.* Incorporation of Yttrium in Barium Titanate Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 5. P. 1345–1348.
11. *Белоус А.Г.* Выявление и исследование некоторых сегнето- и антисегнетоэлектрических окислов металлов и оценка перспективности их использования в СВЧ-технике: Дис. ... канд. техн. наук. М., 1978. 150 с.

12. *Evans H.T.* An X-Ray Diffraction Study of Tetragonal Barium Titanate // Acta Crystallogr. 1961. № 14. P. 1019–1026.
13. *Kato M., Kubo T.* Solid State Reaction in the System of Y_2O_3–TiO_2 // J. Chem. Soc. Jpn. 1967. V. 70. № 6. P. 840–843.
14. *Negas T., Roth R. S., Parker H. S., Minor D.* Subsolidus Phase Relations in the $BaTiO_3$ –TiO_2 System // J. Solid Stale Chem. 1981. V. 9. P. 287–307.
15. *Lines M. E., Glass A. M.* Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford: Clarendon Press, 2001. P. 112.
16. *Окадзаки К.* Технология керамических диэлектриков. М.: Энергия, 1976. С. 156–161.
17. *Iton J., Park D-C, Ohashi N. et al.* Oxygen Defects Related to Electrical Properties of La-Doped $BaTiO_3$ // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. V. 41 Part 1. № 6A. P. 3798–3803.
18. *Sinclair D.C., Morrison F.D., West A.R.* Applications of Combined Impedance and Electric Modulus Spectroscopy to Characterise Electroceramics // Int. Ceram. 2000. V. 2. P. 33–37.
19. *Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R.* An Alternative Explanation for the Origin of the Resistivity Anomaly in La-Doped $BaTiO_3$ // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. № 2. P. 474–476.
20. *Morrison F.D., Sinclair D.C., West A.R.* Characterization of Lanthanum-Doped Barium Titanate Ceramics Using Impedance Spectroscopy // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. № 3. P. 531–538.
21. *Jonker G.H.* Some Accepts of Semiconducting Barium Titanate // Solid-State Electron. 1964. V. 7. P. 895–903.
22. *Dutta P.K., Alim M.A.* The AC Electrical Behavior of Hydrothermally Synthesized Barium Titanate Ceramics // Jpn. J. Appl. Phys. 1996. Part 1. V. 35. № 12. P. 6145–6152.
23. *Macdonald J. R.* Impedance Spectroscopy. N.Y.: John Wiley & Sons, 1987. P. 27.