

УДК 546.82'87'43'32/621.316.723.2:[621.316.825.2]

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (BaTiO₃)_{1-x}(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃)_x

© 2012 г. Т. А. Плутенко, О. И. Вьюнов, А. Г. Белоус

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, Киев
e-mail: vyunov@ionc.kiev.ua

Поступила в редакцию 06.03.2012 г.

Твердые растворы (BaTiO₃)_{1-x}(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃)_x, в которых проявляется эффект положительного температурного коэффициента сопротивления, приготовлены с использованием BaTiO₃, предварительно синтезированного методом оксалатного соосаждения. Установлено, что с увеличением значения x максимум диэлектрической проницаемости смещается в сторону высоких температур (выше 120°C). Исследовано влияние содержания K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ на микроструктуру твердых растворов (BaTiO₃)_{1-x}(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃)_x. Обнаружено, что с увеличением x в материалах возрастают максимальные и минимальные значения сопротивления в области положительного температурного коэффициента сопротивления. Показано, что в материалах, синтезированных с применением приготовленного оксалатным методом титаната бария, значения температур Кюри и температур проявления эффекта положительного температурного коэффициента сопротивления выше, а минимальные значения сопротивлений ниже, чем у материалов, синтезированных методом твердофазных реакций.

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы системы BaTiO₃–PbTiO₃, характеризующиеся эффектом положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС), широко используются для изготовления ограничителей тока, саморегулирующихся нагревателей и т.д. [1]. Эффект ПТКС заключается в резком увеличении сопротивления выше температуры Кюри ($t > 120^\circ\text{C}$) [2, 3]. Однако свинецсодержащие материалы токсичны и способны накапливаться в организме человека, что приводит к различным заболеваниям (анемии, энцефалопатии, почечной недостаточности) [4–8]. Поэтому растет интерес к исследованию бессвинцовых материалов, в которых эффект ПТКС проявляется при $t > 120^\circ\text{C}$ [9–11].

В [12] показано, что в твердых растворах системы BaTiO₃–K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃, спеченных в восстановительной атмосфере с последующим отжигом на воздухе, эффект ПТКС проявляется при температурах выше 140°C. Спекание керамики (BaTiO₃)_{1-x}(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃)_x проводилось в температурном интервале 1280–1300°C [13, 14]. При этом наблюдались значительные потери калия и висмута, что ухудшало воспроизводимость свойств и приводило к понижению температуры Кюри в твердых растворах [15, 16].

Температура спекания у чистого титаната бария ниже, чем у титаната висмута-калия [17, 18]. Поэтому для снижения температуры спекания твердых растворов системы BaTiO₃–K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ необходимо уменьшить температуру образования титаната бария. С целью снижения температуры

образования часто используются методы синтеза из растворов, такие как золь–гель [19, 20], гидротермальный [21] и оксалатный [22–25]. Известно, что метод оксалатного соосаждения (ОС) позволяет получить порошки BaTiO₃ с высокой дисперсностью и стехиометричностью, которые спекаются при более низких температурах по сравнению с порошками, полученными методом твердофазных реакций (ТР).

Цель данной работы — исследование эффекта ПТКС в твердых растворах (BaTiO₃)_{1-x}(K_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃)_x, синтезированных с использованием предварительно приготовленного оксалатным методом BaTiO₃.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления BaTiO₃ методом ОС использовали TiCl₄, BaCl₂ и H₂C₂O₄ квалификации “х.ч.”. Водные растворы BaCl₂ и TiCl₄ смешивали, после чего при непрерывном перемешивании добавляли в раствор щавелевую кислоту. Раствор доводили до кипения и оставляли на 2 ч отстаиваться. Далее белый осадок BaTiO(C₂O₄)₂ · 4H₂O отфильтровывали и тщательно промывали дистиллированной водой. Осадок сушили при 150°C в течение 2 ч. BaTiO₃ получали прокаливанием BaTiO(C₂O₄)₂ при $t \geq 800^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

На втором этапе синтеза для получения твердых растворов к приготовленному BaTiO₃ добавляли K₂CO₃, Bi₂O₃, TiO₂ квалификации “ос.ч.”. Полученные порошки смешивали в течение 4 ч в присутствии этанола в шаровой мельнице. Обжиг

образцов проводили в температурном интервале 800–870°C в течение 4 ч.

Для выяснения влияния метода синтеза на электрофизические свойства твердые растворы $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$ также получали методом ТР с использованием в качестве исходных реагентов K_2CO_3 , Bi_2O_3 , TiO_2 и BaCO_3 квалификации “ос.ч.”. Порошки перемешивали в течение 4 ч в присутствии этанола в шаровой мельнице. Высушенные при 100–120°C порошки просеивали через капроновое сито. Образцы обжигали при 900–1100°C в течение 4 ч.

Обожженные порошки, приготовленные методами ОС и ТР, прессовали с использованием поливинилового спирта в таблетки (диаметром 10 и толщиной 2 мм) при давлении 150 МПа. Спекание проводили в потоке смеси газов $\text{N}_2 + \text{H}_2$ (99.5 : 0.5) в температурном интервале 1100–1240°C с последующим окислением на воздухе при 700°C. Скорости нагрева и охлаждения для всех образцов составляли 300°C/ч. На поверхность образцов наносили алюминиевые электроды.

Содержание калия в керамических образцах определяли методом пламенной фотометрии с использованием спектрофотометра Рхе Unicom SP9 в пламени воздух + ацетилен. Содержание висмута определяли с помощью трилонометрического титрования с использованием ксиленолового оранжевого в качестве индикатора.

Фазовый состав изучали методом РФА с использованием DRON-4-07 (CuK_α -излучение; 40 кВ, 20 мА). Структурные параметры определяли с помощью полнопрофильного рентгеновского анализа Ритвельда. Дифрактограммы получали в диапазоне $2\theta = 10^\circ\text{--}150^\circ$ с размером шага $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ и временем съемки 10 с на точку. В качестве внешних стандартов использовали SiO_2 (для 2θ) и Al_2O_3 NIST SRM1976 (для интенсивности).

Температурную зависимость электрического сопротивления образцов измеряли в диапазоне от 20 до 500°C. Данные импедансометрических исследований получали с помощью 1260 Impedance/Gain-phase Analyzer (Solartron Analytical) в диапазоне от 1 Гц до 1 МГц. Компоненты эквивалентной схемы идентифицировали с использованием программного обеспечения ZView (Scribner Associates).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термообработки титанил оксалата бария $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при разных температурах показали, что однофазный кристаллический титанат бария образуется при температурах выше 800°C (рис. 1).

При добавлении K_2CO_3 , Bi_2O_3 и TiO_2 к синтезированному оксалатным методом BaTiO_3 образуются твердые растворы $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$.

На рис. 2 показана дифрактограмма твердого раствора $\text{Ba}_{0.9}\text{K}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$.

Согласно РФА, температуры образования твердых растворов $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$, синтезированных методами ТР и ОС, отличаются. К примеру, образование однофазного твердого раствора с $x = 0.1$ происходит при температурах выше 1000°C в случае синтеза методом ТР и около 850°C при синтезе методом ОС, что может быть связано с понижением температуры образования промежуточной фазы синтеза BaTiO_3 .

На рис. 3а приведены зависимости относительной плотности керамических образцов $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$, синтезированных разными методами, от температуры спекания. На рис. 3б показано, что температурный интервал спекания порошков, синтезированных методом ОС, составляет 1100–1200°C, в то время как порошки, синтезированные методом ТР, спекаются в области 1210–1290°C. Понижение температур спекания образцов, синтезированных методом ОС, может быть связано с уменьшением размера частиц BaTiO_3 , предварительно приготовленных методом ОС [22–25]. При этом высокая активность порошка приводит к уменьшению температуры спекания.

С использованием методов пламенной фотометрии и трилонометрического титрования установлено, что в материалах $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$ с $x = 0.1, 0.2$ и 0.3 , синтезированных методом ОС, потери висмута при спекании незначительны и равны 0.1, 0.4 и 0.6 мас. %, а потери калия составляют 7.6, 11.4 и 19 мас. % соответственно. В то же время материалы, синтезированные методом ТР, теряют соответственно 2, 2.6, 3.5 мас. % висмута и 16, 22 и 28 мас. % калия. Уменьшение потерь летучих компонентов при спекании в случае синтеза методом ОС можно объяснить понижением температуры спекания керамики (рис. 3).

С целью определения температуры фазового перехода в твердых растворах было проведено исследование диэлектрической проницаемости (ϵ) в широком диапазоне температур и частот. Температура фазового перехода соответствует максимуму диэлектрической проницаемости на зависимости $\epsilon(T)$ (рис. 4а). Как видно, с ростом x температура фазового перехода в твердых растворах $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$ увеличивается. Это связано с тем, что температура Кюри в $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ выше, чем в BaTiO_3 [12]. На рис. 4б показано, что значения температур Кюри материалов, синтезированных методом ОС, выше, чем у материалов, синтезированных методом ТР, что можно объяс-

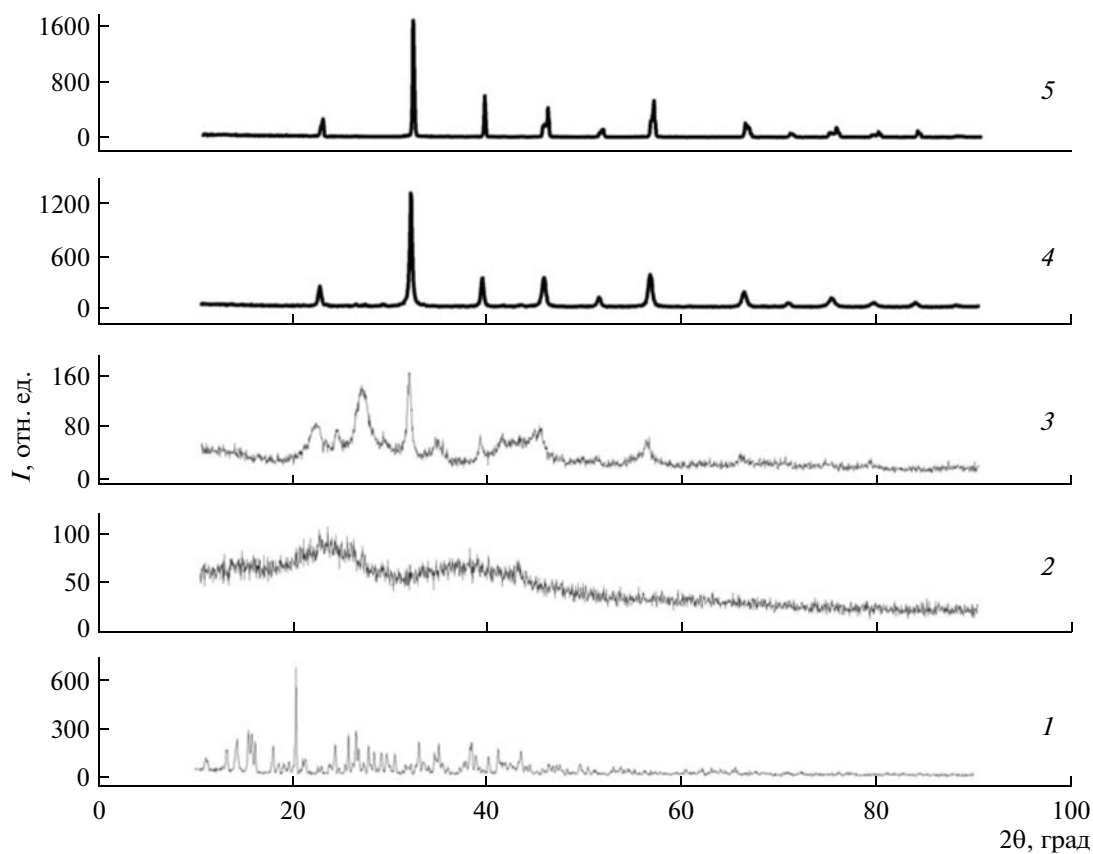


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ до (1) и после термообработки в течение 2 ч при 250 (2), 550 (3), 800 (4), 900°C (5).

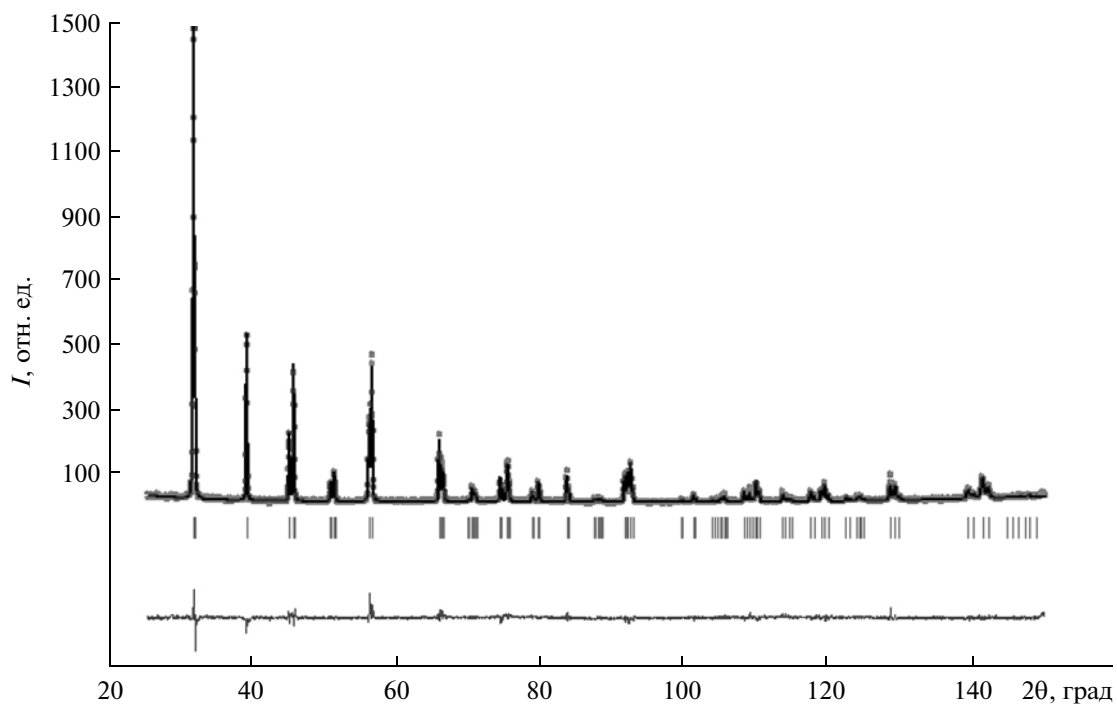


Рис. 2. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) дифрактограммы при комнатных температурах твердого раствора $\text{Ba}_{0.9}\text{K}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$, синтезированного методом ОС (вертикальные линии указывают положения пиков).

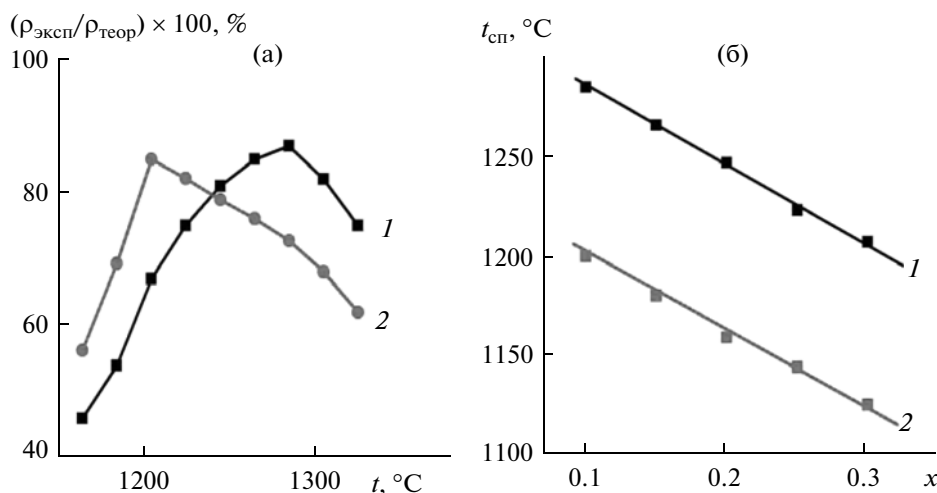


Рис. 3. Температурные зависимости относительной плотности керамических образцов $\text{Ba}_{0.9}\text{Na}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$, синтезированных методом ТР (1) и методом ОС (2) (а), и зависимости температуры спекания твердых растворов $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$, синтезированных методами ТР (1) и ОС (2), от x (б).

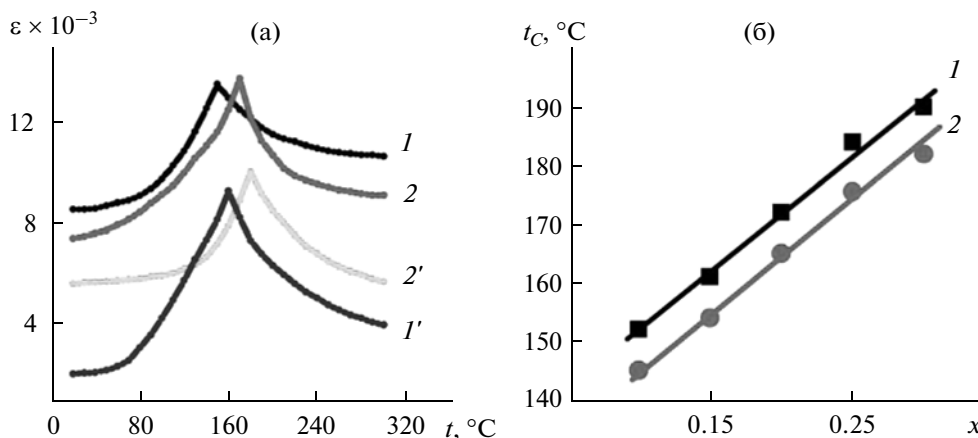


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости твердых растворов $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$ с $x = 0.1$ (1, 1'), 0.2 (2, 2'), синтезированных методами ТР (1, 2) и ОС (1', 2') ($f = 100$ кГц) (а) и зависимости температуры Кюри твердых растворов $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$ от x при их синтезе методами ОС (1) и ТР (2) (б).

нить меньшими потерями калия и висмута при спекании.

Температурные зависимости удельного сопротивления для твердых растворов, синтезированных разными методами, показаны на рис. 5а. Все образцы характеризуются полупроводниковыми свойствами и проявляют эффект ПТКС. Температуры проявления эффекта ПТКС выше у материалов, синтезированных методом ОС (рис. 5а, кривые 1' и 2'). Как видно, с увеличением содержания $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ сопротивление материала растет. На рис. 5б показаны зависимости максимального и минимального значений удельного сопротивления от x . Увеличение максимальных значений сопротивления может быть связано с возрастанием потенциального барьера на грани-

цах зерен [26]. Из рис. 5б видно, что максимальное значение сопротивления твердых растворов $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$, синтезированных методами ТР и ОС, практически не отличается, в то время как минимальное значение удельного сопротивления у материалов, синтезированных методом ОС, ниже (рис. 5б).

Исследования микроструктуры твердых растворов системы $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ показали, что содержание $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ и метод синтеза оказывают значительное влияние на размер зерен. Обнаружено, что с увеличением x размер зерен спеченной керамики в материалах, синтезированных методами ТР и ОС, уменьшается (рис. 6). Уменьшение размера зерна ведет к увеличению общего числа диэлектрических границ зерен. По-

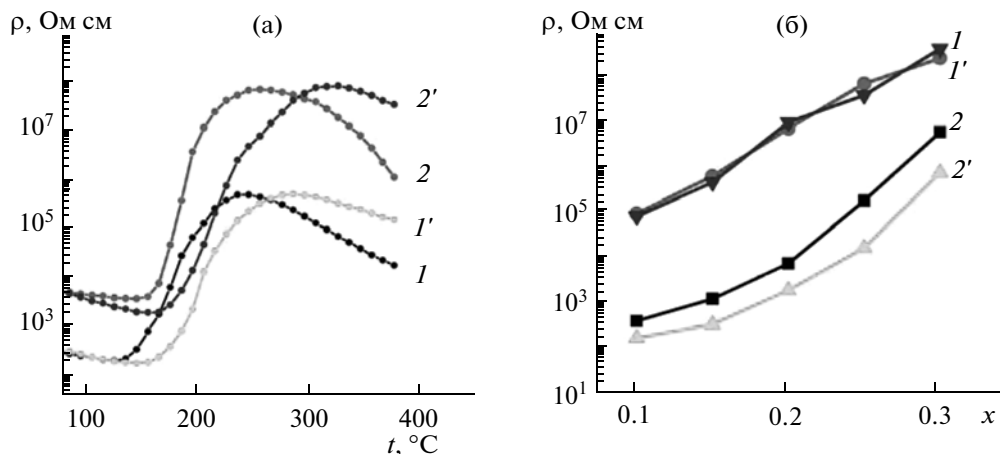


Рис. 5. Температурные зависимости удельного сопротивления твердых растворов $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$, с $x = 0.1$ (1, 1'), 0.2 (2, 2'), синтезированных методами ТР (1, 2) и ОС (1', 2') (а), и зависимости максимального (1, 1') и минимального (2, 2') значений удельного сопротивления твердых растворов от x при их синтезе методами ТР (1, 2) и ОС (1', 2') (б).

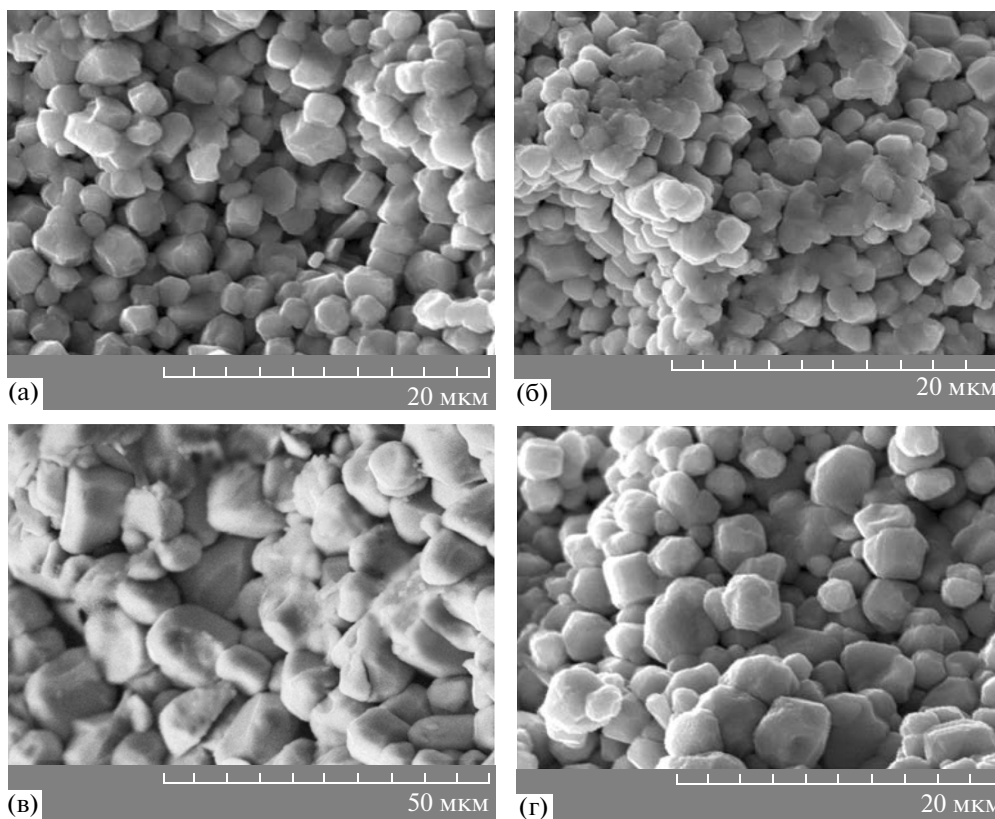


Рис. 6. Микрофотографии твердых растворов $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$ с $x = 0.1$ (а, в) и 0.2 (б, г), синтезированных методом ТР (а, б) и ОС (в, г).

скольку сопротивление границ зерен выше, чем объема зерна, то с уменьшением размера зерен увеличивается общее сопротивление материала, что приводит к росту значений минимальных значений удельного сопротивления (рис. 5б) [27].

Кроме того, из рис. 6 видно, что размер зерен керамических материалов, синтезированных ме-

тодом ОС, больше. Если для керамических образцов $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$ с $x = 0.1$ и 0.2, синтезированных методом ТР, размеры зерен керамики составляют 3.5 и 2 мкм (рис. 6а, 6б), то в случае материалов, синтезированных методом ОС, размеры зерен составляют 10 и 3.6 мкм (рис. 6в, 6г) соответственно. Увеличение размера зерен в случае син-

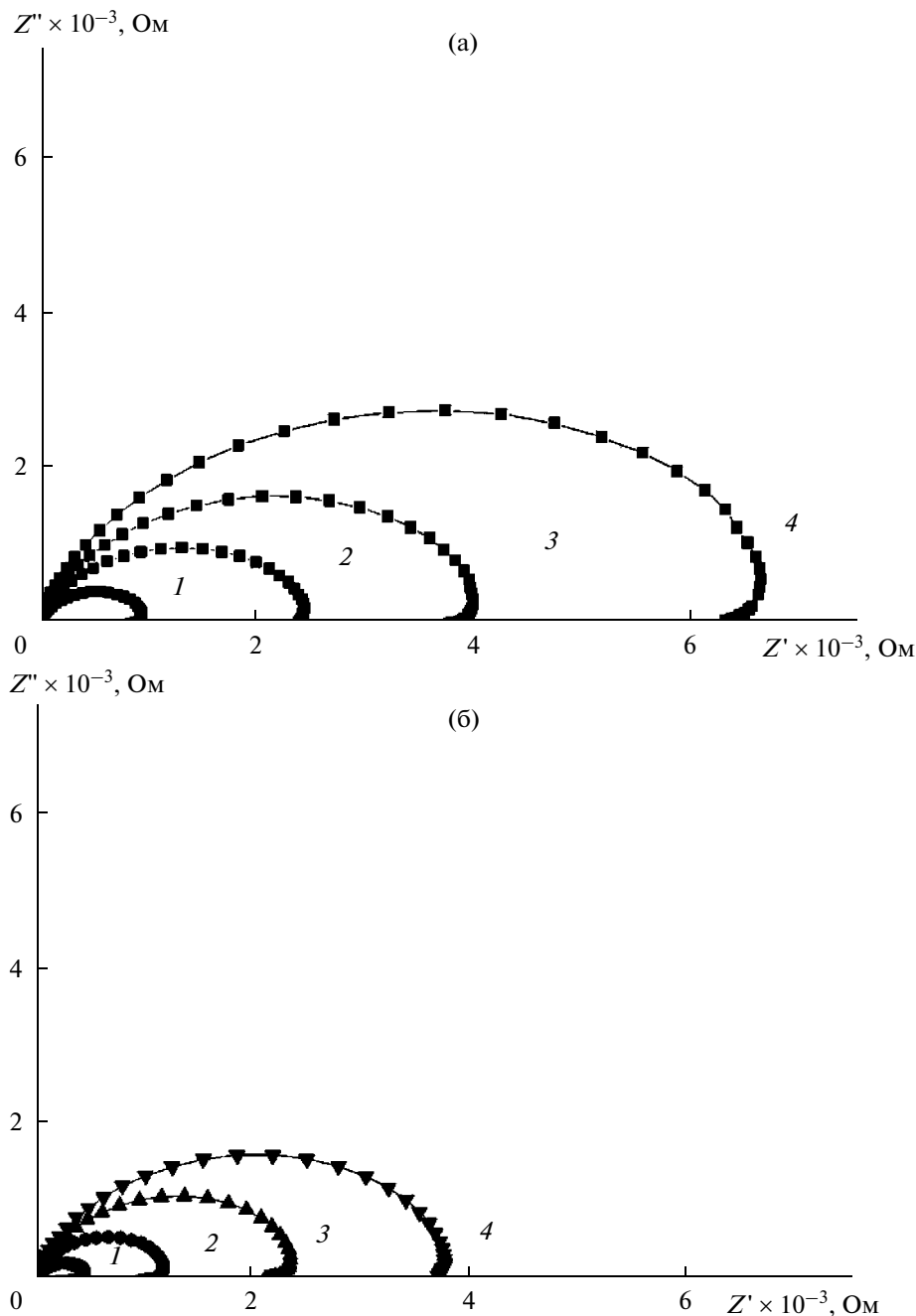


Рис. 7. Диаграммы комплексного импеданса твердого раствора $\text{Ba}_{0.9}\text{K}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$ при 170 (1), 180 (2), 190 (3), 200°C (4), синтезированного методами ТР (а) и ОС (б).

теза методом ОС может быть связано с большей активностью порошка титаната бария, синтезированного методом ОС [22–25]. В этом случае увеличивается скорость переноса вещества при спекании, что способствует образованию зерен керамики больших размеров. Это может быть причиной того, что общее сопротивление материалов, синтезированных методом ОС, ниже.

Известно, что в структуре зерна ПТКС-керамики можно выделить несколько областей с разными электрическими свойствами. В частности,

выделяют объем зерна, характеризующийся полупроводниковыми свойствами, диэлектрическую границу зерна и промежуточную область между объемом и границей зерна. Авторами [28–30] разработана методика определения электрических свойств каждой области зерна с использованием данных комплексного импеданса $Z'' = f(Z')$. Результаты исследования материалов системы $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{—BaTiO}_3$ методом комплексного импеданса в виде зависимостей $Z'' = f(Z')$ при разных температурах показаны на рис. 7. С увеличе-

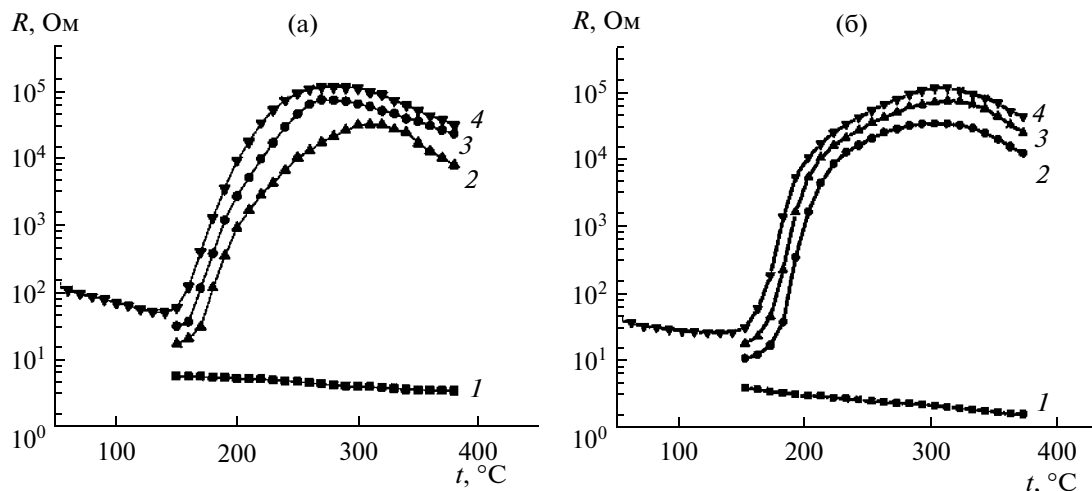


Рис. 8. Температурные зависимости сопротивления объема зерна (1), приграничного слоя (2), границы зерна (3) и полного сопротивления (4) твердого раствора $\text{Ba}_{0.9}\text{K}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{TiO}_3$, синтезированного методами ТР (а) и ОС (б).

нием температуры в области 170–200°C возрастает общее сопротивление материала (Z). Это связано с тем, что в температурной области выше температуры Кюри увеличивается потенциальный барьер на границах зерен.

Результаты анализа для системы $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{—BaTiO}_3$ показали, что в данном материале существует три электрически неоднородные области зерна. Влияние различных областей зерна на эффект ПТКС в твердых растворах $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$, синтезированных разными методами, показано на рис. 8.

В структуре зерен керамических образцов $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$ можно различить сопротивление полупроводникового объема зерна, которое уменьшается с температурой (рис. 8, кривая 1). Кроме того, определены свойства приграничного слоя и диэлектрических границ зерен (рис. 8, кривые 2 и 3). Как видно из рис. 8, свойства границ и приграничных областей зерен образцов, синтезированных разными методами, различаются мало. В то же время сопротивление объема зерна материалов, синтезированных методом ОС, ниже.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Твердые растворы $(\text{BaTiO}_3)_{1-x}(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3)_x$ синтезированы с помощью методов твердофазных реакций (метод ТР) и с применением предварительно синтезированного титаната бария методом оксалатного соосаждения (метод ОС).

Показано, что с увеличением x в материалах возрастают минимальные и максимальные значения удельного сопротивления. Обнаружено, что использование метода ОС позволяет увеличить значения температур Кюри и температур прояв-

ления эффекта ПТКС в материалах. При этом сопротивление объема зерна и значения минимального удельного сопротивления у материалов, синтезированных методом ОС, ниже, что объясняется уменьшением общего количества диэлектрических границ зерен из-за увеличения размера зерен керамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окадзаки К. Полупроводники на основе титаната бария. М.: Энергоиздат, 1982. 328 с.
2. Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Белоус А.Г. Получение полупроводниковой керамики на основе титаната бария-свинца с использованием легкоплавких стекол и ее свойства // Неорг. материалы. 2003. Т. 39. № 6. С. 761–768.
3. Heywang W. Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate // J. Am. Ceram. Soc. 1964. V. 47. № 10. P. 484–490.
4. Araki S., Honma T., Yanagihara S., Ushio K. Recovery of Slowed Nerve Conduction Velocity in Lead-Exposed Workers // Int. Arch. Occup. Environ. Health. 1980. V. 46. P. 151–157.
5. Awad E., Karim M., Hamed A., Elhaimi Y., Osman Y. Effects of Exposure to Lead Among Lead Acid Battery Factory Workers in Sudan // Arch. Environ. Health. 1986. V. 41. P. 261–265.
6. Bashir R., Khan D., Saleem M., Zaman K., Malik I. Blood Lead Levels and Anemia in Lead Exposed Workers // J. Pak. Med. Assoc. 1995. V. 45. № 3. P. 64–66.
7. Bernard B., Becker C. Environmental Lead Exposure and the Kidney // Clin. Toxicol. 1988. V. 26. P. 1–34.
8. Carrington C., Sheehan D., Bolger P. Hazard Assessment of Lead // Food Add Contam. 1993. V. 10. № 3. P. 325–335.
9. Shimada T., Touji K., Katsuyama Y. et al. Lead Free PTCR Ceramics and Its Electrical Properties // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. № 13–15. P. 3877–3882.

10. Pu Y., Wei J., Mao Y., Wang J. Positive Temperature Coefficient of Resistivity Behavior of Niobium-Doped $(1 - x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{Bi}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics // J. Alloys Compd. 2010. V. 498. № 2. P. L5–L7.
11. Huo W., Qu Y. Effects of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ on the Curie Temperature and the PTC Effects of BaTiO_3 -Based Positive Temperature Coefficient Ceramics // Sens. Actuators, A. 2006. V. 128. № 2. P. 265–269.
12. Takeda H., Harinaka H., Shiosaki T. et al. Fabrication and Positive Temperature Coefficient of Resistivity Properties of Semiconducting Ceramics Based on the $\text{BaTiO}_3\text{-(Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ System // J. Eur. Ceram. Soc. 2010. V. 30. № 2. P. 555–559.
13. Viviani M., Buscaglia M.T., Buscaglia V. et al. Analysis of Conductivity and PTCR Effect in Er-Doped BaTiO_3 Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. № 6. P. 1221–1225.
14. Vijaya Bhaskar Rao P., Ramana E.V., Bhima Sankaram T. Electrical Properties of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ // J. Alloys Compd. 2009. V. 467. № 1–2. P. 293–298.
15. Hiruma Y., Nagata H., Takenaka T. Thermal Depoling Process and Piezoelectric Properties of Bismuth Sodium Titanate Ceramics // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. № 8. P. 084112.
16. König J., Spreitzer M., Jančar B. et al. The Thermal Decomposition of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. № 9. P. 1695–1701.
17. Viviani M., Buscaglia M.T., Buscaglia V. et al. Analysis of Conductivity and PTCR Effect in Er-Doped BaTiO_3 Ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. № 6. P. 1221–1225.
18. Vijaya Bhaskar Rao P., Ramana E.V., Bhima Sankaram T. Electrical Properties of $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ // J. Alloys Compd. 2009. V. 467. № 1–2. P. 293–298.
19. Tangwiwat S., Milne S. Barium Titanate Sols Prepared by a Diol-Based Sol–Gel Route // J. Non-Cryst. Solids. 2005. V. 351. № 12–13. P. 976–980.
20. Luan W., Gao L., Guo J. Study on Drying Stage of Nanoscale Powder Preparation // Nanostruct. Mater. 1998. V. 10. № 7. P. 1119–1125.
21. Kwon S., Yoon D. Effects of Heat Treatment and Particle Size on the Tetragonality of Nano-Sized Barium Titanate Powder // Ceram. Int. 2007. V. 33. № 7. P. 1357–1362.
22. Fernandez J.F., Duran P., Moure C. Synthesis of Barium Titanate by the Suspension-Coprecipitation Method in Oxalic Acid // J. Mater. Sci. Lett. 1992. V. 11. № 17. P. 1188–1190.
23. Зажигалов В.А., Сидорчук В.В., Халамейда С.В., Кузнецова Л.С. Синтез BaTiO_3 путем механической обработки титанилоксалата бария // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 6. С. 734–739.
24. Malghe Y.S., Gurjar A.V., Dharwadkar S.R. Synthesis of BaTiO_3 Powder from Barium Titanyl Oxalate (BTO) Precursor Employing Microwave Heating Technique // Bull. Mater. Sci. 2004. V. 27. № 3. P. 217–220.
25. Gijp S., Winnubst L., Verweij H. Peroxo-Oxalate Preparation of Doped Barium Titanate // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 5. P. 1175–1180.
26. V'yunov O.I., Plutenko T.O., Belous A.G. PTCR Effect of Solid Solutions Based on the $(1 - x)\text{BaTiO}_3\text{-}x\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ System // Chem. Met. Alloys. 2010. V. 3. P. 120–125.
27. Wang D.Y., Umeya K. Electrical Properties of PTCR Barium Titanate // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 3. P. 669–677.
28. 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.
29. 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.
30. Sinclair D.C., West A.R. Use of Succinic Acid to Test the Stability of PTCR Barium Titanate Ceramics under Reducing Conditions // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. № 1. P. 241–244.