

ТВЪРДОФАЗОВ СИНТЕЗ НА МИНЕРАЛИ ОТ ГРУПАТА НА ПЕРОВСКИТА И СРОДНИ НА ТЯХ СЪЕДИНЕНИЯ

Л. Бозаджиев, Г. Георгиев

Университет "Проф. д-р Асен Златаров", 8010 Бургас

РЕЗЮМЕ. Чрез твърдофазовия синтез в температурния интервал от 900 до 1500 °C от вещества с квалификация р. и р. а. са синтезирани перовскити и сродни на тях съединения. Технологичната схема на получаването им включва: смилане и хомогенизация на изходните вещества; пресуване; температурна обработка за синтез на перовскитите; смилане и хомогенизация; пресуване и изпичане. Операцията по смилане и изпичане се повтаря двукратно или трикратно до пълното превръщане на масите в съответните перовскити. С компютърна програма са индексирани дифрактограмите на синтезираните перовскити и са уточнени параметрите на елементарните им клетки.

SOLID – PHASE SYNTHESIS OF MINERALS OF THE GROUP OF THE PEROVSKITE AND RELATED COMPOUNDS

L. Bozadjiev, G. Georgiev

University "Prof. dr. Asen Zlatarov", 8010 Bourgas

ABSTRACT. By solid phase synthesis in the temperature interval from 900 – 1500 °C from substances with qualification p. and p. a. perovskites and related compounds are synthesized. The technological scheme for their preparation involves: milling and homogenization of starting materials; pressing; temperature treatment for preparation of the perovskites; milling and homogenization; pressing and firing. The milling and firing operation is repeated double or triple until the entire transformation of the masses to the certain perovskites. With a computer program the diffractograms of the synthesized perovskites are indexed and the elementary cell parameters are specified.

Въведение

Минералите от перовскитовата група имат обща формула $A_2B_2O_6$, където A – Ca, Na, Ce и други редкоземни елементи, а B – Ti и Nb (Костов, 1993). Главни представители на перовскитите са перовскит $CaTiO_3$, таусонит $SrTiO_3$, лунштадит $NaNbO_3$ и лопарит $NaCeTi_2O_6$. Титанатите, ниобатите, цирконатите и станатите на алкалоземните елементи – Ca, Mg, Ba, Sr, както и техните твърди разтвори са подходящи за изготвяне на кондензатори (Герасимов и др., 2003). Общата им формула $A_2B_2O_6$, съответства на тази на минералите от перовскитовата група (A – алкалоземен елемент, а B - Ti, Nb, Zr и Sn). Някои от тези съединения, като $BaTiO_3$, притежават сегнетоелектрични свойства. Такива сегнетоелектрични материали са напр. $PbTiO_3$, $PbZrO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$, $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$, $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$.

Калциевият титанат $CaTiO_3$ е известен в природата като минерала перовскит (Костов, 1993). Той кристализира в ромбичната сингония, пространствената му група е $Pcmn$, а параметрите на елементарната му клетка са a_0 0,537 nm, b_0 0,764 nm, c_0 0,544 nm. Структурата на синтетичния перовскит е моноклинна (Othmer, 1969), псевдокубична с a_0 0,765 nm, b_0 0,765 nm, c_0 0,765 nm и β 90,6 °. Zelezny et al. (2002) считат, че той притежава три полиморфни модификации – кубична $Pm\bar{3}m$; a_0 0,3822 nm (над 1580 °C); тетрагонална (1380 – 1580 °C) и ромбична $Pcmn$. Характерните междуплоскостни разстояния за $CaTiO_3$ (Костов, 1993) са (в nm): 0,270 – 0,191 – 0,272 – 0,155.

Барииевият титанат $BaTiO_3$ притежава четири полиморфни модификации – кубична (над 120° C), тетрагонална (5 - 120° C), ромбична (-90 – 5° C) и тригонална (под -90° C) (Герасимов и др., 2003). Според (Hahn and Wondratschek, 1994) пространствените групи и параметрите на елементарните клетки на тези модификации на $BaTiO_3$ са: $Pm\bar{3}m$ и a_0 0,402 nm (за кубична структура); $P4mm$ и a_0 0,399 nm, c_0 0,404 nm (за тетрагонална); $Amm2$ и a_0 0,802 nm, b_0 0,401 nm c_0 0,802 nm (за ромбична) и $R\bar{3}m$ и a_0 0,566 nm, c_0 0,712 nm (за тригонална).

Таусонитът $SrTiO_3$ кристализира в кубичната сингония като пространствената му група е $Pm\bar{3}m$, а параметърът на елементарната му клетка е a_0 0,3905 nm (Костов, 1993). Според Sánchez et al. (2001) под 150 K $SrTiO_3$ има тетрагонална структура $I4/mcm$ с a_0 0,388 nm и c_0 0,392 nm. Неговите междуплоскостни разстояния са (Костов, 1993) са (в nm): 0,276 – 0,195 – 0,159 – 0,225.

Македонитът $PbTiO_3$ е тетрагонален под 490 °C (Герасимов и др., 2003), а над тази температура кристализира в кубичната сингония. Matsubara et al. (1989) считат, че този преход става между 520 – 630 °C, а пространствената му група и параметрите на елементарната клетка са $I4/mcm$ и a_0 0,3899 nm, c_0 0,4154 nm. Междуплоскостните разстояния (Костов, 1993) са (в nm): 0,284 – 0,276 – 0,390 – 0,230.

Стронциевият ниобат $SrNbO_3$ е ромбичен (Peng and Irvine, 1998), пространствената му група е $P2_{1}2_{1}2_{1}$, а параметрите на елементарната му клетка са a_0 0,5688 nm, b_0 0,6682 nm и c_0 0,8057 nm.

CaSnO_3 , SrSnO_3 и BaSnO_3 кристализират в кубичната сингония (Михеев, 1957). Пространствената им група е $\text{Pm}3\text{m}$, а параметрите на елементарните им клетки са (в нм): a_0 0,3928 нм (CaSnO_3), a_0 0,4033 нм (SrSnO_3) и a_0 0,4108 нм (BaSnO_3). PbSnO_3 притежава и тетрагонална структура, където a_0 0,8738 нм и c_0 0,6613 нм. Според Миркин (1961) междууплоскостните разстояния на CaSnO_3 са (в нм): 0,390 (45) – 0,280 (100) – 0,236 (40) – 0,197 (35).

Съединенията от типа AZrO_3 (A - Ca, Sr, Pb или Ba) кристализират в кубичната сингония (Михеев, 1957) с пространствени групи $\text{Pm}3\text{m}$ и параметри на елементарните клетки (в нм): a_0 0,3998 нм (CaZrO_3), a_0 0,4088 нм (SrZrO_3), a_0 0,3898 нм (PbZrO_3) и a_0 0,4185 нм (BaZrO_3). Според Бережной (1970) CaZrO_3 е моноклинен (псевдокубичен) с параметри на елементарната клетка a_0 0,4003 нм, b_0 0,3997 нм, c_0 0,4003 нм и β 91,7°.

SrZrO_3 кристализира в ромбичната сингония (Beckers and Sanchez, 1996) с пространствена група Pnma и a_0 0,5814 нм, b_0 0,8196 нм, c_0 0,5792 нм. Според (Миркин, 1961) междууплоскостните разстояния за SrZrO_3 са (в нм): 0,290 (100) – 0,204 (40) – 0,145 (30) – 0,109 (27)..

PbZrO_3 е ромбичен до ~ 200°C (Hann et al., 1989), над която става тригонален, а над 232°C – кубичен. Tennery (1966) установява, че до 210°C PbZrO_3 е ромбичен, между 210 – 220°C – тетрагонален, между 220 – 235°C – тригонален, а над 235°C – кубичен. Други автори (Kamba et al., 2002) сочат, че над ~ 508°C той кристализира в кубичната сингония – O_h^1 , а под тази температура в ромбичната – D_{2h}^9 . Според (Pastor and Condrate, 1973) под 505°C PbZrO_3 е в ромбична сингония и пространствената му група е C_{2v}^8 – $\text{Pba}2$, а над тази температура тя е O_h^1 – $\text{Pm}3\text{m}$. Параметрите на елементарната клетка на ромбичния PbZrO_3 (Chatto-padhyay et al., 1998) са: a_0 0,5884 нм, b_0 1,1768 нм, c_0 0,822 нм.

Експеримент

На основата на вещества с чистота р. и р. а. – оксиди и карбонати чрез твърдофазов синтез са получени минерали от перовскитовата група и сродни на тях минерали с общ формула $\text{A}_{2-x}\text{B}_2\text{O}_6$, където A – Ca, Ba, Sr и Pb, а B – Ti, Nb, Zr и Sn. Изходните вещества са взети в количества, съответстващи на стехиометричните формули на съответните перовски.

Технологията на получаване на перовскитите включва: смилане на масите → пресуване → синтез на перовските → смилане и хомогенизация → пресуване → изпичане. Синтезът на перовскитите се осъществява в температурния интервал от 900 до 1300°C, а изпичането им от 1200 до 1500°C.

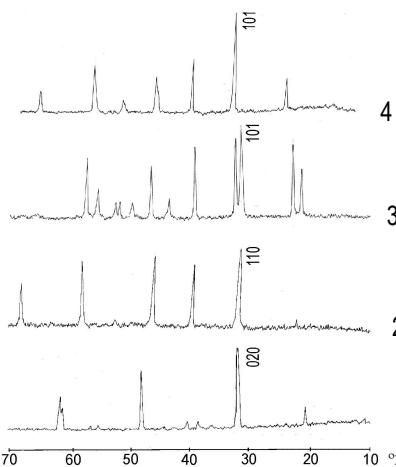
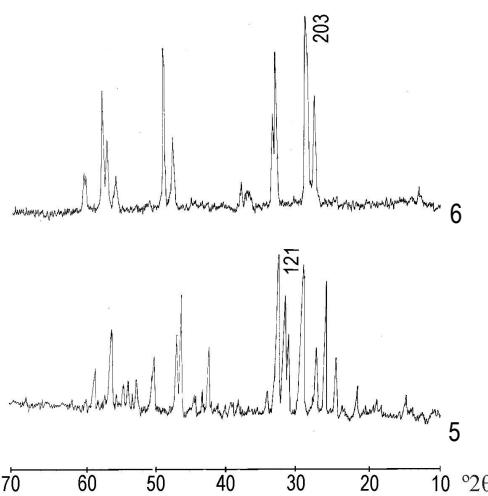
Рецептният състав и температурата на изпичане ($T_{изп.}$) на изследваните перовски се дава в табл. 1. Дифрактограмите на титанатите, ниобатите, станатите и цирконатите са представени на фиг. 1 ÷ 4, а резултатите от рентгено-структурните изследвания – в табл. 2 ÷ 15..

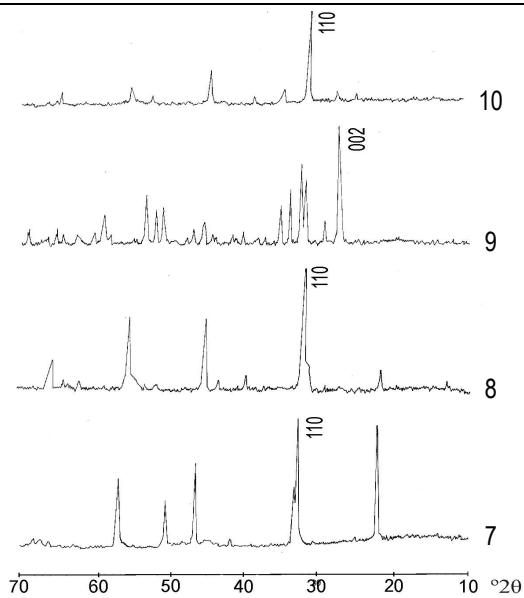
Таблица 1.

Рецептен състав на перовскитите

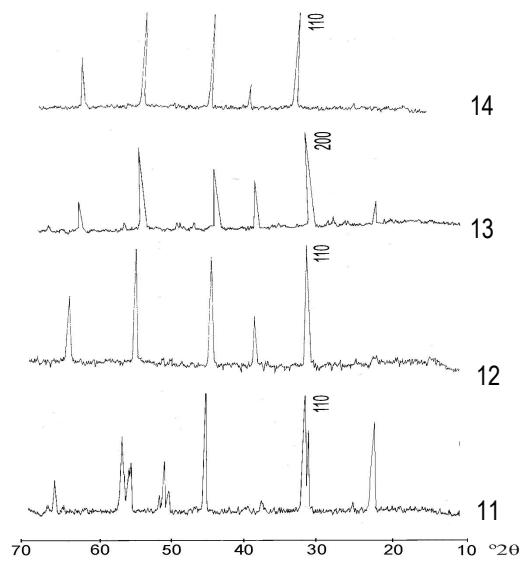
Формула	Оксиди	Състав, мас. %	$T_{изп.}$, °C
CaTiO_3	CaO	41,24	1350
	TiO_2	58,76	
SrTiO_3	SrO	56,47	1350

	TiO_2	43,53	
PbTiO_3	PbO	73,64	1200
	TiO_2	26,36	
BaTiO_3	BaO	65,75	1350
	TiO_2	34,25	
SrNbO_3	SrO	43,86	1350
	Nb_2O_5	56,26	
PbNbO_3	PbO	62,68	1200
	Nb_2O_5	37,32	
CaSnO_3	CaO	27,12	1500
	SnO_2	72,88	
SrSnO_3	SrO	40,74	1300
	SnO_2	59,26	
PbSnO_3	PbO	59,69	1100
	SnO_2	40,31	
BaSnO_3	BaO	50,43	1300
	SnO_2	49,57	
CaZrO_3	CaO	31,28	1500
	ZrO_2	68,72	
SrZrO_3	SrO	45,68	1500
	ZrO_2	54,32	
PbZrO_3	PbO	64,43	1200
	ZrO_2	35,57	
BaZrO_3	BaO	55,44	1500
	ZrO_2	44,56	

Фиг. 1. Дифрактограми на CaTiO_3 (1), SrTiO_3 (2), PbTiO_3 (3) и BaTiO_3 (4)Фиг. 2. Дифрактограми на SrNbO_3 (5) и PbNbO_3 (6)



Фиг. 3. Дифрактограми на CaSnO₃ (7), SrSnO₃ (8), PbSnO₃ (9) и BaSnO₃ (10)



Фиг. 4. Дифрактограми на CaZrO₃ (11), SrZrO₃ (12), PbZrO₃ (13) и BaZrO₃ (14)

Таблица 2.

Перовският CaTiO₃

°2θ°	d, nm	I/I ₀	h k l
23,05	3,8586	20	1 1 0
33,20	2,7128	100	0 2 0
38,99	2,3101	8	1 2 1
40,61	2,2216	8	0 2 2
47,38	1,9188	57	2 2 0
58,82	1,5700	22	1 3 2
59,18	1,5613	33	0 2 4
69,35	1,3551	15	2 2 4

Таусонит SrTiO₃

°2θ°	d, nm	I/I ₀	h k l
22,60	3,9344	11	1 0 0
32,30	2,7716	100	1 1 0
39,86	2,2617	61	1 1 1
46,44	1,9552	78	2 0 0
57,80	1,5952	70	2 1 1
67,72	1,3837	42	2 2 0

Таблица 4.

Македонит PbTiO₃

°2θ°	d, nm	I/I ₀	h k l
21,18	4,1949	43	0 0 1
22,66	3,9241	72	1 0 0
31,42	2,8472	100	1 0 1
32,40	2,7633	76	1 1 0
39,24	2,2959	72	1 1 1
43,40	2,0850	18	0 0 2
46,44	1,9554	45	2 0 0
49,52	1,8407	14	1 0 2
51,64	1,7700	15	2 0 1
52,40	1,7461	14	2 1 0
55,30	1,6613	24	1 1 2
57,16	1,6115	52	2 1 1

Таблица 5.

BaTiO₃

°2θ°	d, nm	I/I ₀	h k l
22,36	3,1729	32	0 0 1
31,60	2,8289	100	1 0 1
39,00	2,3075	55	1 1 1
44,94	2,0171	25	0 0 2
45,42	1,9950	38	2 0 0
51,22	1,7820	16	2 0 1
56,36	1,6310	48	2 1 1
66,01	1,4142	22	2 0 2

Таблица 6.

SrNbO₃

°2θ°	d, nm	I/I ₀	h k l
13,12	6,7482	18	0 1 0
15,12	5,8598	7	1 0 0
17,06	5,1975	19	0 1 1
20,67	4,2972	18	1 1 0
21,96	4,0476	12	0 0 2
22,90	3,8836	24	1 1 1
25,40	3,5067	40	0 1 2
26,78	3,3290	85	0 2 0
27,82	3,2069	44	1 0 2
29,33	3,0453	97	0 2 1
29,62	3,0160	39	1 1 2
31,14	2,8722	50	1 2 0
31,56	2,8349	74	2 0 0
32,40	2,7633	100	1 2 1
33,56	2,6704	17	2 0 1
33,84	2,6489	9	0 0 3
34,84	2,5752	7	0 2 2
37,24	2,4145	14	1 0 3
38,07	2,3638	10	2 0 2
38,30	2,3501	12	1 2 2
39,24	2,2959	9	1 1 3
40,40	2,2327	10	0 3 0

Таблица 3.

41,08	2,1621	46	2 2 0
42,80	2,1129	18	0 2 3
43,76	2,0687	14	1 3 0
44,00	2,0580	15	2 2 1
46,08	1,9698	79	1 2 3
46,70	1,9451	53	0 3 2
48,86	1,8640	37	2 1 3
50,46	1,8086	26	3 1 0
52,72	1,7348	24	0 2 4
53,36	1,7154	15	3 0 2
54,02	1,6960	25	2 2 3
54,72	1,6760	21	0 4 0
55,80	1,6461	17	2 2 0
56,78	1,6200	52	1 2 3
57,48	1,6019	14	1 4 0
57,80	1,5938	10	2 3 1
58,60	1,5735	11	1 4 1
59,16	1,5603	30	0 1 5

Таблица 7.

$PbNbO_3$

$^{\circ}2\theta^{\circ}$	d, nm	I/I ₀	h k l
14,00	6,3203	13	1 0 1
25,28	3,5254	8	0 0 8
28,24	3,1574	59	2 0 2
29,38	3,0375	100	2 0 3
33,68	2,6588	84	2 0 6
37,28	2,4099	10	2 1 2
37,80	2,3779	10	2 0 8
47,58	1,9090	41	3 0 7
48,94	1,8595	90	2 2 1
51,10	1,7859	9	3 1 1
56,16	1,6364	22	3 1 7
57,98	1,5893	68	4 0 3
58,40	1,5788	41	4 0 4
60,54	1,5280	23	3 0 9

Таблица 8.

$CaSnO_3$

$^{\circ}2\theta^{\circ}$	d, nm	I/I ₀	h k l
22,76	3,9037	90	1 0 0
32,30	2,7692	100	1 1 0
40,08	2,2477	11	1 1 1
46,14	1,9656	68	2 0 0
51,95	1,7598	34	2 1 0
57,22	1,6086	48	2 1 1
67,22	1,3915	19	2 0 0

Таблица 9.

$SrSnO_3$

$^{\circ}2\theta^{\circ}$	d, nm	I/I ₀	h k l
22,16	4,0080	21	1 0 0
31,52	2,8359	100	1 1 0
38,18	2,3551	14	1 1 1
45,07	2,0102	63	2 0 0
55,94	1,6423	65	2 1 1
65,52	1,4238	29	2 2 0

Таблица 10.

$PbSnO_3$

$^{\circ}2\theta^{\circ}$	d, nm	I/I ₀	h k l
14,34	6,1712	7	1 1 0
19,72	4,4930	8	1 1 1
24,50	3,6302	7	2 0 1
27,02	3,3971	100	0 0 2
28,90	3,0867	22	2 2 0
31,98	2,7961	60	2 2 1
32,56	2,7476	71	3 1 0
33,92	2,6405	49	2 0 2
35,16	2,5502	35	3 1 1
37,20	2,4149	8	3 2 0
40,02	2,2510	13	2 2 2
40,98	2,2004	7	0 0 3
41,40	2,1791	10	4 0 0
43,66	2,0714	8	4 0 1
44,14	2,0500	11	3 3 0
46,48	1,9528	15	4 2 0
47,42	1,9155	8	2 1 3
51,02	1,7885	32	2 2 3
51,86	1,7615	30	3 0 3
53,25	1,7190	43	3 1 3
54,58	1,6828	6	4 2 2
58,86	1,5676	35	5 2 1
60,00	1,5405	12	4 4 0
62,02	1,4951	10	5 3 0
63,98	1,4539	10	6 0 0
64,84	1,4367	16	3 0 4
64,96	1,4343	11	6 1 0
66,94	1,3966	8	4 4 2
68,52	1,3682	15	4 3 3

Таблица 11.

$BaSnO_3$

$^{\circ}2\theta^{\circ}$	d, nm	I/I ₀	h k l
30,90	2,8914	100	1 1 0
38,10	2,3599	9	1 1 1
44,12	2,0508	36	2 0 0
54,72	1,6760	9	2 1 1
64,16	1,4507	16	2 2 0

Таблица 12.

$CaZrO_3$

$^{\circ}2\theta^{\circ}$	d, nm	I/I ₀	h k l
22,30	3,9831	89	0 1 0
31,30	2,8553	66	1 1 0
31,74	2,8167	100	0 1 1
39,50	2,2794	7	1 1 1
45,38	1,9960	95	0 2 0
50,46	1,8070	20	1 0 2
50,95	1,7908	43	1 1 2
51,68	1,7672	17	1 0 2
55,60	1,6515	42	1 1 2
55,94	1,6423	38	1 2 1
56,55	1,6260	34	1 2 1
56,82	1,6189	62	2 1 1
64,82	1,4371	9	2 0 2
65,94	1,4154	30	0 2 2
67,02	1,3952	9	2 0 2

Таблица 13.

$SrZrO_3$

$^{\circ}2\theta^{\circ}$	d, nm	I/I ₀	h k l
21,84	4,0660	17	1 0 0
31,10	2,8732	100	1 1 0
38,36	2,3445	46	1 1 1
44,42	2,0377	90	2 0 0
50,55	1,7908	98	2 1 0
64,48	1,4439	56	2 2 0
68,66	1,3658	10	2 2 1

Таблица 14.

 $PbZrO_3$

$^{\circ}2\theta^{\circ}$	d, nm	I/I ₀	h k l
21,50	4,1295	26	0 0 2
30,66	2,9134	100	2 0 0
38,30	2,3480	47	2 0 2
43,80	2,0651	59	0 0 4
47,06	1,9293	8	3 0 1
54,14	1,6926	81	2 0 4
57,20	1,6091	9	3 0 3
63,16	1,4708	30	4 0 0
67,80	1,3810	10	4 0 2

Таблица 15.

 $BaZrO_3$

$^{\circ}2\theta^{\circ}$	d, nm	I/I ₀	h k l
21,40	4,1486	18	1 0 1
30,32	2,9453	100	1 1 0
37,24	2,4124	22	1 1 1
43,40	2,0832	89	2 0 0
48,70	1,8681	6	2 1 0
53,70	1,7054	94	2 1 1
62,76	1,4792	48	2 2 0

Дискусия

По твърдофазов път в температурния интервал от 900 до 1500 °C от вещества с квалификация р. и р. а. са синтезирани перовскити и сродни на тях съединения. Индексирането на дифрактограмите на получените титанати, ниобати, станати и цирконати се извърши с помощта на компютърна програма (Фиг. 1 ÷ 4 и табл. 2 ÷ 15), а идентифицирането им – чрез еталонни дифрактограми по ASTM.

Калциев, стронциев, оловен и барийев титанат

$CaTiO_3$, перовскит (d, nm): 0,270 – 0,191 – 0,156 (08 – 0091); Pcmn; a_0 0,537 nm, b_0 0,764, c_0 0,544 nm (Табл. 2).

$SrTiO_3$, таусонит (d, nm): 0,283 – 0,231 – 0,200 (05 – 0626); Pm3m; a_0 0,391 (Табл. 3).

$PbTiO_3$, македонит (d, nm): 0,390 – 0,284 – 0,276 (06 – 0452); I4/mcm; a_0 0,390 nm, c_0 0,415 nm (Табл. 4).

$BaTiO_3$ (d, nm): 0,283 - 0,231 – 0,200 (05 – 0626); P4mm; a_0 0,399 nm, c_0 0,404 nm (Табл. 5).

Стронциев и оловен ниобат

$SrNbO_3$ (d, nm): 0,305 – 0,277 – 0,294 (28 – 1247); P2₁2₁2₁; a_0 0,569 nm, b_0 0,668, c_0 0,806 nm (Табл. 6).

$PbNbO_3$ (d, nm): 0,306 – 0,267 – 0,315 (43 – 0960); P3m1; a_0 0,747 nm, c_0 2,835 nm (Табл. 7).

Калциев, стронциев, оловен и барийев станат

$CaSnO_3$ (d, nm): 0,279 – 0,394 – 0,198 (31 – 0312); Pm3m; a_0 0,393 nm (Табл. 8).

$SrSnO_3$ (d, nm): 0,285 – 0,165 – 0,202 (22 – 1442); Pm3m; a_0 0,403 nm (Табл. 9).

$PbSnO_3$ (d, nm): 0,325 – 0,281 – 0,266 (04 – 0550); I4/mcm; a_0 0,874 nm, c_0 0,661 nm (Табл. 10).

$BaSnO_3$ (d, nm): 0,291 – 0,168 – 0,206 (15 – 0780); Pm3m; a_0 0,411 nm (Табл. 11).

Калциев, стронциев, оловен и барийев цирконат

$CaZrO_3$ (d, nm): 0,283 – 0,201 – 0,401 (35 – 0790); Pm3m; a_0 0,399 nm (Табл. 12).

$SrZrO_3$ (d, nm): 0,291 – 0,290 – 0,205 (44 – 0161); Pm3m; a_0 0,409 nm (Табл. 13).

$PbZrO_3$ (d, nm): 0,293 – 0,294 – 0,170 (35 – 0739); Pm3m; a_0 0,390 nm (Табл. 14).

$BaZrO_3$ (d, nm): 0,297 – 0,171 – 0,210 (06 – 0399); Pm3m; a_0 0,419 nm (Табл. 15).

Структурата на перовскита $CaTiO_3$ е псевдоизометрична. В нея всеки калциев атом е обкръжен от 12 кислородни атома, а титановите атоми – от 6 кислородни атома. От кристалохимична гледна точка, вземайки в предвид размерите на ионите изграждащи структурата, критерии за устойчивост на перовскитовата структура за синтезираните съединения от типа ABO_3 е в границите от 0,8 до 1,1. Вижда се, че синтезираните от нас перовскити с обща формула ABO_3 (Табл. 16) имат стабилна перовскитова структура.

Таблица 16.

Критерии за устойчивост (t) на перовскитовата структура

ABO_3	t	ABO_3	t
$CaTiO_3$	0.86	$CaSnO_3$	0.82
$SrTiO_3$	0.93	$SrSnO_3$	0.89
$PbTiO_3$	0.96	$PbSnO_3$	0.91
$CaTiO_3$	1.04	$CaSnO_3$	0.98
$SrNbO_3$	0.92	$CaZrO_3$	0.77
$PbNbO_3$	0.93	$SrZrO_3$	0.84
		$PbZrO_3$	0.85
		$CaZrO_3$	0.93

Заключение

По твърдофазов път са получени минерали от групата на перовскита и сродни на тях съединения. Синтезираните минерали са идентифицирани посредством рентгеноструктурния анализ. Чрез програмен комплекс са индексирани дифрактограмите на перовскитите и са уточнени параметрите на елементарните им клетки..

Литература

- Бережной, А. С. 1970. *Многокомпонентные системы окислов*. Киев, Наукова думка, 394 с.
- Герасимов Е., А. Герасимов, А. Атанасов, В. Тошев, Д. Петков, Д. Иванов, Л. Георгиева, Л. Павлова, Н. Дренска, П. Винаров, П. Петров, С. Бъчваров, С. Панова, С. Багаров, С. Сербезов, С. Стефанов, С. Джамбазов, Т. Стойкова, Т. Датскова, Х. Берлинов. 2003. *Технология на керамичните изделия и материали*. С., ИК "Сарасвати", 939 с.
- Костов, И. 1993. *Минералогия*. С., Техника, 733 с.
- Миркин, Л. И. 1961. *Справочник по рентгеноструктурному анализу*. М., Физматгиз, 437 с.
- Михеев, В. И. 1957. *Рентгенометрический определитель минералов*. т.1, Ленинград, Госгеолтехиздат, 429 с.

- Beckers, L., F. Sanchez, J. Schubert, W. Zander, Ch. Buchal. 1996. *Epitaxial growth of Y-doped SrZrO₃ films on MgO by pulsed laser deposition* – In: *J. Appl. Phys.*, 79, 6, p. 3337 - 3339
- Chattopadhyay, S., P. Ayyub, V. R. Palkar, M. S. Multani, S. P. Pai, S. C. Purandare, R. Pinto. 1998. *Dielectric properties of oriented thin films of PbZrO₃ on Si produced by pulsed laser ablation* – In: *Journal of Applied Physics*, 83, 12, 7808 - 7813
- Hahn T., H. Wondratschek. 1994. *Symmetry of crystals*, Introduction to international tables for crystallography, Vol A, Lecture notes provided to the summer school of Gjulechitsa, Bulgaria, 78 p.
- Haun, M. J., T. J. Harvin, M. T. Lanagan, Z. Q Zhuang, S. J. Jang, L. E. Cross. 1989. *Thermodynamic theory of PbZrO₃* – In: *Journal of Applied Physics*, 65, 8, 3173 - 3181
- Kamba, S., E. Buixaderas, T. Ostapchuk, J. Petzelt. 2002. *Ferroelectric soft modes and dynamic central modes near some phase transitions* – In: *Ferroelectrics*, 268, 1, 163 - 169
- Matsubara S., S. Miura, Y. Miyasaka, N. Shohata. 1989. *Preparation of epitaxial ABO₃ perovskite – type oxide thin films on a (100) MgAl₂O₄/Si substrate* – In: *J. Appl. Phys.*, 66, 12, 5826 - 5832
- Othmer K. 1969. *Encyclopedia of chemical technology*, vol 20, 414 p.
- Pastor A. E., R. A. Condron. 1973. *Raman spectrum of PbZrO₃* – In: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 56, 8, 436 - 438
- Peng N., J. T. C. Irvine, A. G. Fitzgerald. 1998. *Synthesis and crystal structure of tilt perovskite Sr_{0.97}NbO₃ during high temperature powder diffraction spectroscopy* – In: *J. Mater. Chem.* 8, 4, p. 1033 - 1038
- Sánchez P., A. Stashans. 2001. *Computational study of structural and electronic properties of superconducting La-doped SrTiO₃* – In: *Philosophical Magazine*, 81, 12, 1963 – 1977
- Tennery, V. J. 1966. *High temperature phase transitions in PbZrO₃* – In: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49, 9, 483 - 486
- Zelezny V., M. F. Limonov, D. Usyat, V. V. Lemanov, J. Petzelt, A. A. Volkov. 2002. *Soft mode behaviour of incipient ferroelectric perovskite CaTiO₃* – In: *Ferroelectrics*, 272, 3, 113 -118

Препоръчана за публикуване от
катедра "Минералогия и петрография", ГПФ