

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ

¹Сидорова О.В., ¹Алешина Л.А., ²Калинкин А.М.

¹ФГБОУ ВПО «Петрозаводский государственный университет»,
Петрозаводск, e-mail: solvak@yandex.ru;

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева,
Кольский научный центр РАН, Апатиты, e-mail: kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

С помощью методов рентгеноструктурного анализа исследована кристаллическая структура титаната стронция до и после механоактивации на воздухе и в атмосфере углекислого газа. Показано, что исходный образец титаната стронция относится к структуре перовскита с пространственной группой симметрии Pm3m. Образцы титаната стронция, механоактивированные в течение 20 минут на воздухе и в атмосфере углекислого газа, являются трёхфазными, состоят из кубической SrTiO₃, ромбической SrCO₃ и тетрагональной TiO₂ фаз. Анализ уширения пиков фазы SrTiO₃, проведённый с использованием метода аппроксимации, показал, что при механоактивации в атмосфере углекислого газа кристаллиты деформируются быстрее, а измельчаются медленнее, по сравнению с механоактивацией на воздухе. Содержание аморфной компоненты проявляется на рентгенограммах механоактивированных образцов только в виде возрастания фона.

Ключевые слова: титанат стронция, механоактивация, полнопрофильный анализ

THE INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE STRUCTURAL STATE OF STRONTIUM TITANATE

¹Sidorova O.V., ¹Aleshina L.A., ²Kalinkin A.M.

¹Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, e-mail: solvak@yandex.ru;

²The I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral
Raw Materials of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences,
Apatity, e-mail: kalinkin@chemy.kolasc.net.ru

The crystal structure of strontium titanate before and after mechanical activation in air and carbon dioxide atmosphere was studied by X-ray analysis. It was shown that the initial sample of strontium titanate has a perovskite structure with Pm3m space group symmetry. Mechanically activated samples of SrTiO₃ for 20 minutes in air and in carbon dioxide atmosphere are three-phase ones, composed of cubic SrTiO₃, orthorhombic SrCO₃ and tetragonal TiO₂ phases. Analysis of peak broadening of phase of SrTiO₃ was carried out using an approximation method. It was shown that crystallites deformed faster and crushed slower in case of mechanical activation in carbon dioxide atmosphere compared with mechanical activation in air. The content of amorphous component on X-ray pattern of mechanically activated samples is manifested only in the increasing background.

Keywords: strontium titanate, mechanical activation, full-profile analysis

Титанат стронция (SrTiO₃) со структурой типа перовскита широко используется как компонент при изготовлении сегнетоэлектрической керамики и как нелинейный диэлектрический материал.

Керамика на основе твердых растворов титаната бария-стронция (Ba_{1-x}Sr_xTiO₃) является одним из наиболее перспективных пироэлектрических материалов, исследуемых в области сегнетоэлектрического материаловедения [6]. Высокие диэлектрические характеристики таких керамик и возможность управлять их параметрами с помощью внешних воздействий (в частности, электрическим полем) обуславливают их широкое использование в элементах памяти, конденсаторах, технике СВЧ [6].

Как нелинейный диэлектрический материал титанат стронция обладает высокой

термической и химической стабильностью, низким коэффициентом теплового расширения, большой диэлектрической проницаемостью, низкими диэлектрическими потерями, высоким нелинейным оптическим коэффициентом. Практическое применение его сильно зависит от фазы, морфологии, размера частиц, кристаллических дефектов, свойств поверхности и т.д., что в конечном итоге зависит от способа и условий его приготовления [13].

В настоящей статье исследовано влияние механоактивации (МА) на воздухе и в атмосфере углекислого газа на структуру порошковых образцов титаната стронция, предоставленных институтом химии и технологии редких элементов и минерального сырья (ИХТРЭМС, Апатиты).

Методика приготовления образцов и эксперимента

SrTiO_3 был синтезирован из SrCO_3 и диоксида титана со структурой рутила (реактивы – химически чистые «хч»). Перед проведением синтеза SrCO_3 высушивали при 200°C 24 ч, диоксид титана прокаливали при 600°C 12 ч. Синтез проводили механикохимическим методом [1]. Стехиометрическую смесь карбоната и диоксида титана подвергали совместной обработке в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 при центробежном факторе 40 g в течение 5 минут. В барабан помещали 200 г стальных шаров диаметром 5 мм и 20 г смеси. Для минимизации намола (тонкодисперсного железа за счет самоистирания материала мельницы) применяли предварительную футеровку барабанов и шаров, а также периодическое принудительное перемешивание загрузки по методике [3]. Обработанный в мельнице материал прессовали в таблетки и прокаливали при 1250°C в течение 4 ч. Для обеспечения полноты протекания синтеза операцию прокаливания с предварительным тщательным растиранием в ступке повторяли четырехкратно.

Образцы измельчались на воздухе и в атмосфере углекислого газа при атмосферном давлении в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 20 минут.

Рентгеновские дифракционные картины были получены на установке ДРОН-6 в Cu-K_α излучении. Монохроматором служил кристалл пиролитического графита.

Сканирование рентгеновской дифракционной картины производилось в автоматическом режиме в интервале углов 2θ от 2° до 145° с шагом $0,02^\circ$ в области максимумов и с шагом $0,2^\circ$ в области фона. Для уточнения структурных характеристик образцов и профильных параметров рентгенограмм использовался метод полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов, реализованный в программном комплексе PDWin [5].

Структура и свойства титаната стронция

Титанат стронция – кристалл с химической формулой SrTiO_3 . При комнатной температуре SrTiO_3 кристаллизуется в кубической структуре типа перовскита ABO_3 (пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) с периодом решетки $a = 3,904 \text{ \AA}$ и плотностью $\rho = 5,12 \text{ г/см}^3$ (объем элементарной ячейки $V = 59,3(5) \text{ \AA}^3$, число формульных единиц на элементарную ячейку $Z = 1$) [9].

На рис. 1, а показана элементарная ячейка кубической фазы титаната стронция (рис. 1, а) [7]. Шесть атомов кислорода O образуют вокруг атома титана Ti октаэдр (рис. 1, а), в то время как каждый из атомов Sr окружен четырьмя TiO_6 октаэдрами. Таким образом, каждый атом стронция Sr координируется 12 атомами кислорода O. Координационный полиэдр атомов стронция Sr представляет собой кубооктаэдр, в котором расстояния Sr–O и O–O составляют $2,761 \text{ \AA}$ (рис. 1, б).

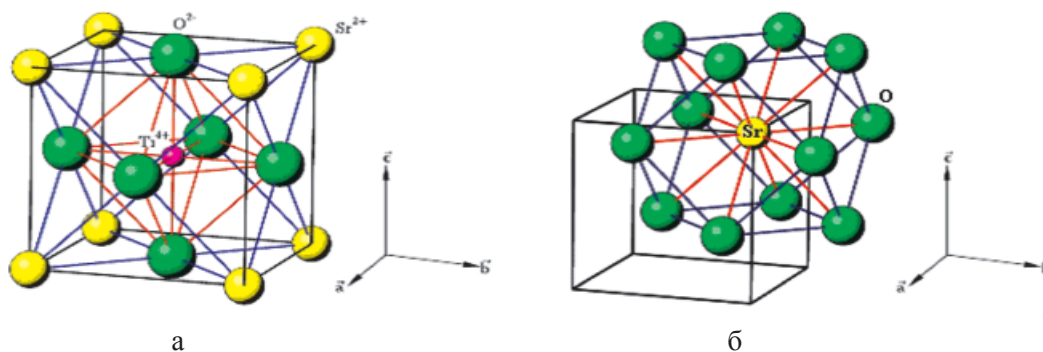


Рис. 1.

а – элементарная ячейка SrTiO_3 ; б – координационный полиэдр атомов $\text{Sr}^a \text{SrTiO}_3$

При охлаждении титаната стронция ниже температуры $T = 105\text{--}110 \text{ K}$ происходит структурный фазовый переход в тетрагональную (пр. гр. I4/mcm) структуру из-за разворота соседних кислородных октаэдров на углы равные 2° во взаимно противоположных направлениях. Ниже температуры $T = 100 \text{ K}$ происходит двой-

никование (образование областей с различной ориентацией кристаллической структуры). Двойники, параллельные друг другу в направлении $[011]$, с шириной $10\text{--}50 \text{ мкм}$ являются сегнетоэлектрическими доменами (области однородной спонтанной поляризации). В диапазоне температур $T = 55\text{--}35 \text{ K}$ происходит

переход в орторомбическую фазу (пр. гр. $\text{Ima}2$) и при температуре ниже 10 К в ромбоэдрическую [9]. На рис. 2 представлены элементарные ячейки тетрагональной и орторомбической фаз титаната стронция.

В табл. 1 представлены кристаллографические характеристики полиморфов титаната стронция.

Как следует из табл. 1, во всех фазах все атомы находятся в частных положениях (x/a , y/b , z/c) соответствующих пространственных групп.

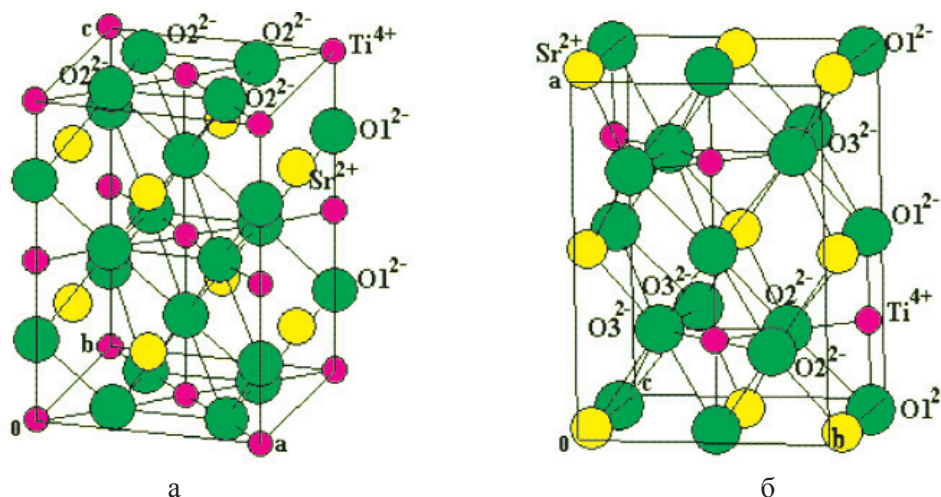


Рис. 2. Элементарные ячейки полиморфных модификаций титаната стронция: а – тетрагональная фаза; б – орторомбическая фаза

Таблица 1

Периоды элементарной ячейки (a , b , c), углы (α , β , γ), число формульных единиц на элементарную ячейку (Z), объём элементарной ячейки V , плотность ρ и координаты атомов в элементарных ячейках трёх полиморфных модификаций титаната стронция [8, 11–12]

Модификация SrTiO_3	1 [11]			2 [12]			3 [8]		
Пр. гр. сим.	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$			I4/mcm			$\text{Ima}2$		
Сингония	Кубическая			Тетрагональная			Ромбическая		
Периоды и углы	$a = 3,9046 \text{ \AA}$			$a = 5,507 \text{ \AA}$, $c = 7,796 \text{ \AA}$			$a = 7,8341 \text{ \AA}$, $b = 5,5036 \text{ \AA}$, $c = 5,5043 \text{ \AA}$		
Z	1			4			4		
$V, \text{ \AA}^3$	59,53			236,43			237,32		
$\rho, \text{ г/см}^3$	5,120			5,121			5,127		
Атом	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Sr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,5000	0,2500	0,5000	0,5000	0,2508
Ti	0,5000	0,5000	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2500	0,00044	0,25224
O1	0,0000	0,5000	0,5000	0,0000	0,0000	0,2500	0,5000	0,0000	0,2460
O2				0,2412	0,7412	0,0000	0,2500	0,2247	0,9715
O3							0,7500	0,2246	0,5222

Результаты уточнения структурных характеристик исследуемых образцов титаната стронция

Анализ рентгенограммы исходного титаната стронция методом Ритвельда показал, что исследуемый образец является кубическим SrTiO_3 . Уточненное значение

периода элементарной ячейки составило $a = 3,905(1) \text{ \AA}$ и совпадает с литературными данными [11]. Графический результат уточнения представлен на рис. 3.

Уточнённые изотропные тепловые параметры B_{iso} и расстояния Sr–O и Ti–O в сравнении с литературными данными [11] приведены в табл. 2.

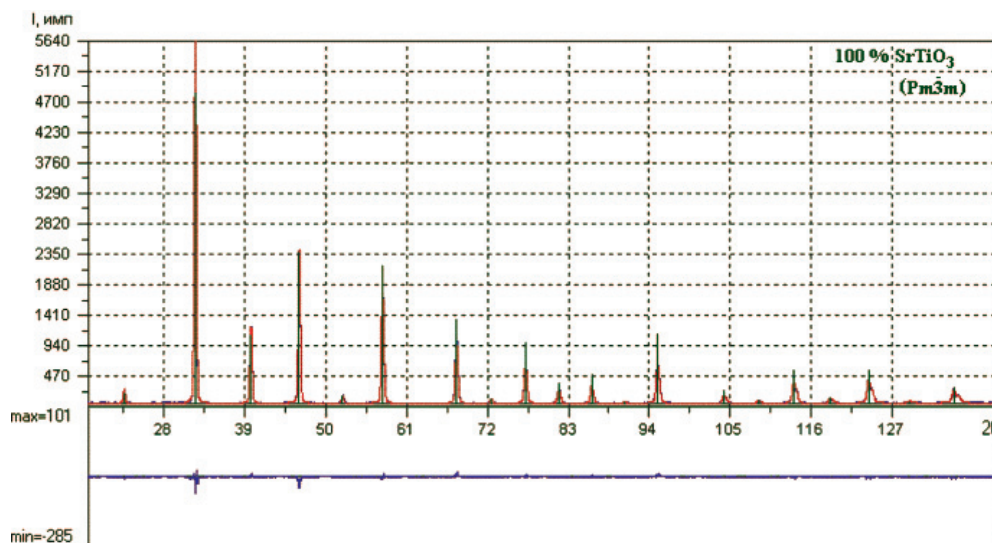


Рис. 3. Диффрактограммы исходного образца SrTiO_3 — (вверху); разностная кривая — (внизу), значения профильного и брэгговского R-факторов: $R_{\text{wp}} = 5,19\%$, $R_p = 3,89\%$

Таблица 2

Изотропные тепловые параметры B_{iso} и расстояния Sr–O и Ti–O, приведённые в литературе [11] и рассчитанные для исходного образца

Атом	B_{iso} [11], $\text{\AA}^2$	B_{iso} , $\text{\AA}^2$
Sr	0,3350	0,5119
Ti	0,1786	0,3039
O	1,0000	0,5278
Пары атомов	r , $\text{\AA}$	r , $\text{\AA}$
Sr–O	2,761(1)	2,761(1)
Ti–O	1,952(3)	1,952(4)

На рентгенограммах механоактивированных образцов титаната стронция интенсивность отражений уменьшается, ширина отражений увеличивается, причём в атмосфере CO_2 процесс выражен отчётливее, чем в воздушной атмосфере (рис. 4). Аналогичный эффект наблюдался в [4] при исследовании механоактивации образцов перовскита (CaTiO_3) на воздухе и в атмосфере углекислого газа. Отличие дифракционных картин механоактивированных образцов SrTiO_3 и CaTiO_3 [4] от таковых для исходных проявляется, кроме того, в возросшем уровне диффузного рассеяния.

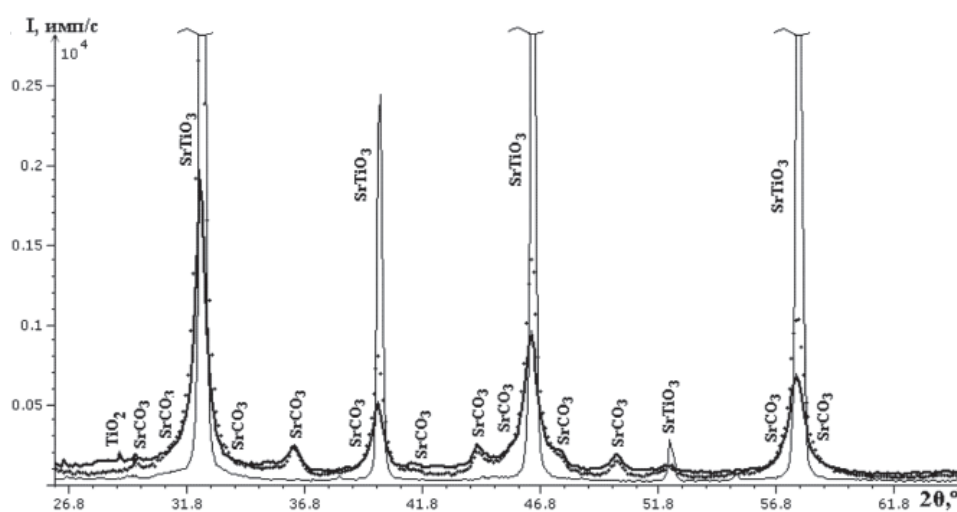


Рис. 4. Области рентгенограмм кристаллического титаната стронция SrTiO_3 —, механоактивированного на воздухе — + + +, механоактивированного в CO_2 — — —. Пики на кривых ограничены по интенсивности

Анализ уширения пиков фазы SrTiO_3 проведён с использованием метода аппроксимации [2]. Для определения размеров кристаллитов и величины микронапряжений использовали функции Коши и Гаусса. В первом случае ширина линий β связана с размером кристаллитов D и величиной микродеформаций ε соотношением

$$\beta \cos \theta = \lambda/D + 4\varepsilon \sin \theta,$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции.

Во втором случае размер кристаллитов D и величина микродеформаций ε находят из соотношения

$$(\beta \cos \theta)^2 = (\lambda/D)^2 + (4\varepsilon \sin \theta)^2.$$

Истинная ширина β находилась как разность между шириной механоактивированного образца w' и исходного образца w и приведена в табл. 3.

Таблица 3

Значения истинной ширины β и ширин линий w и w' исследуемых образцов

hkl	$2\theta, ^\circ$	Исходный	МА на воздухе		МА в CO_2	
		$w, ^\circ$	$w', ^\circ$	β , рад.	$w', ^\circ$	β , рад.
011	32,3	0,152	0,508	0,006	0,522	0,006
111	39,9	0,177	0,521	0,006	0,535	0,006
002	46,4	0,184	0,575	0,007	0,640	0,008
112	57,7	0,180	0,630	0,008	0,703	0,009

Размеры кристаллитов D и величины микродеформаций ε находились из графика на рис. 5 и приведены в табл. 4.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при механоактивации в атмосфере CO_2 кристаллиты SrTiO_3 деформи-

руются быстрее, а измельчаются медленнее по сравнению с механоактивацией на воздухе. Такая же закономерность прослеживается для механической обработки титаната кальция CaTiO_3 в воздушной среде и в углекислом газе [4].

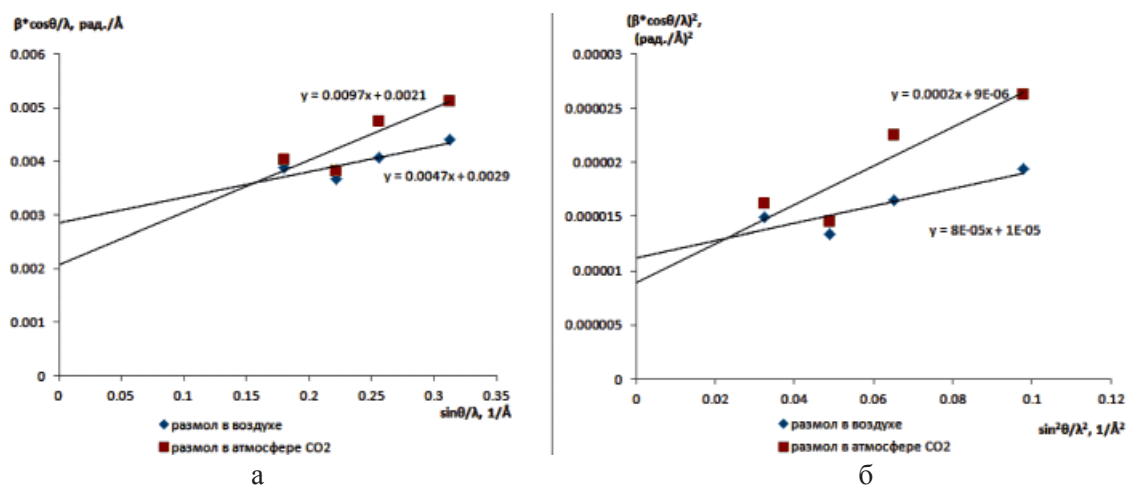


Рис. 5. Хэлловская зависимость:
а – по Коши; б – по Гауссу

Таблица 4

Размеры кристаллитов и величины микродеформаций для образцов, механоактивированных на воздухе и в атмосфере углекислого газа

	МА на воздухе		МА в CO_2	
	По Коши	По Гауссу	По Коши	По Гауссу
$D, \text{\AA}$	345	316	476	333
ε	0,001	0,002	0,002	0,004

Кроме того, в отличие от рентгенограмм перовскита, механоактивированного в сопоставимых условиях [4], на рентгенограммах механоактивированных образцов титаната стронция присутствуют дополнительные отражения. Нужно отметить, что очень слабый уширенный основной рефлекс CaCO_3 (104) появляется на рентгенограммах перовскита только после механоактивации в течение 50 мин [4].

На рентгенограммах механоактивированных образцов SrTiO_3 присутствуют рефлексы трёх фаз: кубической фазы титаната стронция SrTiO_3 , фазы карбоната стронция

SrCO_3 и фазы TiO_2 со структурой типа рутила (рис. 4).

Были рассчитаны концентрации фаз (C) и уточнены значения периодов элементарных ячеек фаз SrTiO_3 и SrCO_3 в случае трёхфазной модели для механоактивированных образцов, соответствующие данные приведены в табл. 5. Периоды решётки фазы TiO_2 – литературные данные из [14]: $a = 4,508 \text{ \AA}$ и $c = 3,027 \text{ \AA}$. Количество фазы TiO_2 получилось равным 7% в обоих механоактивированных образцах, при этом ширина линий данной фазы в 6 раз выше, чем для фаз SrTiO_3 и SrCO_3 .

Таблица 5

Периоды и объём (V) элементарных ячеек, концентрации (C) фаз SrTiO_3 и SrCO_3 для образцов SrTiO_3 , механоактивированных в течение 20 минут на воздухе и в атмосфере углекислого газа, в сравнении с литературными данными [10], R_{wp} , R_p – профильный и брэгговский R-факторы

	SrTiO_3 исходный	SrCO_3 [10]	МА на воздухе		МА в CO_2	
			SrTiO_3	SrCO_3	SrTiO_3	SrCO_3
$a, \text{ \AA}$	3,905(1)	5,090(2)	3,909(1)	5,065(6)	3,909(2)	5,052(6)
$b, \text{ \AA}$	–	8,358(2)	–	8,465(1)	–	8,456(1)
$c, \text{ \AA}$	–	5,997(4)	–	6,018(7)	–	6,023(7)
$V, \text{ \AA}^3$	59,5	255,1	59,7	258,0(9)	59,7	257,3(9)
$C, \%$	–	–	82	11	78	15
$R_{wp}, \%$	5,19	3,10	3,71		3,81	
$R_p, \%$	3,89	3,10	2,89		2,96	

Из табл. 5 следует, что при механической обработке образца на воздухе и в атмосфере углекислого газа период элементарной ячейки фазы SrTiO_3 увеличивается по сравнению с таковым для исходного образца. В механоактивированных образцах для фазы SrCO_3 период элементарной ячейки a ниже, а периоды b и c выше по сравнению с данными, приведёнными в литературе [10]. В образце, механоактивированном в атмосфере CO_2 , периоды

элементарной ячейки a и b уменьшаются, период c увеличивается, по сравнению с соответствующими данными для образца, механоактивированном на воздухе. Концентрация фазы SrCO_3 выше на 4 % при МА в атмосфере CO_2 .

В табл. 6. приведены значения уточнённого изотропного теплового параметра (B_{iso}) для фазы SrTiO_3 . Координаты атомов зафиксированы пространственной группой симметрии.

Таблица 6

Изотропный тепловой параметр B_{iso} для фазы SrTiO_3 в случае трёхфазной модели

	SrTiO_3 исходный	МА на воздухе	МА в CO_2
Элемент	$B_{iso} \text{ \AA}^2$	$B_{iso} \text{ \AA}^2$	$B_{iso} \text{ \AA}^2$
Sr	0,5119	0,3574(1)	0,3891(1)
Ti	0,3039	0,1562(2)	0,1901(9)
O	0,5278	0,5084(3)	0,3041(7)

Для фазы SrCO_3 уточнялись и координаты атомов, и тепловой параметр (B_{iso}), значения

которых в сравнении с литературными данными приведены в табл. 7.

Таблица 7

Базис элементарной ячейки SrCO_3 и изотропный тепловой параметр B_{iso} для случая трехфазной модели, фиксированные симметрии координаты x/a_{Sr} , x/a_{C} , x/a_{O1} равны 0,25

Элемент		SrCO_3 [10]	МА на воздухе	МА в CO_2
Sr	y/b	0,4160(1)	0,4147(6)	0,4165(4)
	z/c	0,7569(3)	0,7505(3)	0,7518(8)
	$B_{\text{iso}} \text{ \AA}^2$	0,5080(1)	0,5902(1)	0,5785(5)
C	y/b	0,7601(1)	0,7601(1)	0,7601(1)
	z/c	-0,0821 (2)	-0,0821(1)	0,0791(2)
	$B_{\text{iso}} \text{ \AA}^2$	0,59201(9)	2,5400(4)	3,9985(5)
O1	y/b	0,9119(9)	0,9084(7)	0,9089(8)
	z/c	-0,0946(16)	-0,0962(3)	-0,0918(3)
	$B_{\text{iso}} \text{ \AA}^2$	0,913(88)	2,5003(8)	2,3030(6)
O2	x/a	0,4694(8)	0,4728(5)	0,4837(6)
	y/b	0,6821(5)	0,6774(4)	0,6742(4)
	z/c	-0,0839(1)	-0,0835(4)	-0,0787(1)
	$B_{\text{iso}} \text{ \AA}^2$	0,7971(2)	0,6455(1)	0,6004(4)

Расстояния между атомами Sr–O и C–O для фазы SrCO_3 в механоактивированных

образцах указаны на рис. 6 в сравнении с литературными данными [10].

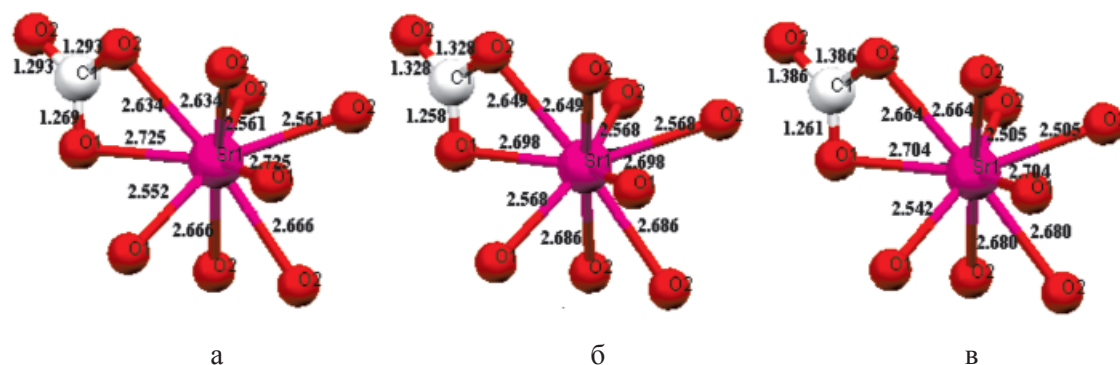


Рис. 6. Ближайшее окружение атомов Sr и C:
а – [10]; б – МА 20 мин на воздухе; в – МА 20 мин в CO_2

В табл. 8 представлены межатомные расстояния для фазы SrCO_3 , рассчитанные по литературным данным [10], в сравнении с их уточнёнными значениями для механоактивированных образцов.

Из табл. 8 следует, что для образца, размолотого в атмосфере CO_2 , в координа-

онном многограннике стронция расстояния $(\text{Sr})^3-(\text{O1})^1$ и ${}^b(\text{Sr})^3-(\text{O2})^7$ уменьшаются, а расстояния ${}^b(\text{Sr})^3-(\text{O1})^2$ и ${}^b(\text{Sr})^3-(\text{O2})^2$ увеличиваются по сравнению с таковыми для образца, размолотого на воздухе. Расстояния C–O увеличиваются при размолоте в CO_2 по сравнению с таковыми при размолоте на воздухе.

Таблица 8

Сравнение межатомных расстояний Sr–O и C–O для фазы SrCO₃, рассчитанных по литературным данным [10], с межатомными расстояниями, рассчитанными по уточненным координатам фазы SrCO₃ для механоактивированных образцов

	SrCO ₃ [10]	SrCO ₃ МА на воздухе	SrCO ₃ МА в CO ₂
Атомы ^a	<i>r</i> , Å	<i>r</i> , Å	<i>r</i> , Å
(Sr) ³ –(O1) ¹	2,552(9)	2,568(8)	2,542(8)
^b (Sr) ³ –(O1) ²	2,725(4)	2,698(1)	2,704(2)
^b (Sr) ³ –(O2) ⁸	2,666(5)	2,686(7)	2,680(1)
^b (Sr) ³ –(O2) ⁷	2,561(6)	2,568(2)	2,505(2)
^b (Sr) ³ –(O2) ²	2,634(5)	2,649(3)	2,664(1)
(C) ³ –(O1) ³	1,269(1)	1,258(8)	1,261(3)
^b (C) ³ –(O2) ³	1,293(6)	1,328(1)	1,386(1)

Пр и м е ч а н и е . ^aЭквивалентные позиции в пространственной группе *Pm3n* пронумерованы от 1 до 8: 1) *x*, *y*, *z*; 2) $-x$, $-y$, $-z$; 3) $1/2 - x$, $1/2 - y$, $1/2 + z$; 4) $1/2 + x$, $1/2 + y$, $1/2 - z$; 5) $1/2 + x$, $-y$, $-z$; 6) $1/2 - x$, *y*, *z*; 7) $-x$, $1/2 + y$, $1/2 - z$; 8) *x*, $1/2 - y$, $1/2 + z$. ^bПриведена только половина расстояний, другая половина связана с зеркальной симметрией.

Заключение

С помощью метода полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов была исследована структура образцов титаната стронция до и после механоактивации на воздухе и в атмосфере углекислого газа в течение 20 минут. Показано, что исходный образец титаната стронция относится к структуре перовскита с пространственной группой симметрии *<<sidorova005.wmf>>*.

Образцы SrTiO₃, механоактивированные в течение 20 минут на воздухе и в атмосфере углекислого газа, являются трёхфазными, состоят из кубической SrTiO₃, ромбической SrCO₃ и тетрагональной TiO₂ фаз. В образце, механоактивированном в атмосфере CO₂, концентрация фазы SrCO₃ выше на 4% по сравнению с образцом, механоактивированным на воздухе.

Анализ уширения пиков фазы SrTiO₃ показал, что при механической обработке на воздухе кристаллиты деформируются медленнее, а уменьшение их размеров происходит более эффективно, чем при механоактивации в атмосфере углекислого газа. Содержание аморфной компоненты проявляется на рентгенограммах механоактивированных образцов только в виде возрастания фона.

Исследования проведены в рамках реализации программы стратегического развития на 2012–2016 годы «Университетский

комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

Список литературы

1. Аввакумов Е.Г., Пушнякова В.А. Механохимический синтез сложных оксидов // Хим. Технологии. – 2002. – № 5. – С. 6–17.
2. Алешина Л.А., Шиврин О.Н. Рентгеновский анализ кристаллов. Теория и результаты дифракционных исследований кристаллов. – Изд-во: Palmarium Academic Publishing, 2012. – 412 с.
3. Зырянов В.В., Сысоев В.Ф., Болдырев В.В., Коростелева Т.В. Способ обработки диэлектрических материалов: А.с. СССР № 1375328 // БИ. 1988. – № 7. – С. 39.
4. Калинин А.М. Механосорбция диоксида углерода перовскитом CaTiO₃. Структурно-химические изменения // Журнал физической химии. – 2008. – Т. 82. – № 2. – С. 331–336.
5. Программа «Уточнение методом Ритвельда» № 2006610292 от 27.03.2006 // Программный комплекс PDWin – 4.0.НПО «Буревестник». – СПб., 2004. – 24 с.
6. Шут В. Н., Сырцов С.Р., Трубловский В.Л. Градиентная керамика титаната бария-стронция, изготовленная методом шликерного литья // Актуальные проблемы физики твердого тела: сборник докладов международной научной конференции (Минск, 20–23 октября 2009 г.). – Минск, 2009. – Т.2. – С. 325–327.
7. APPENDIX A. Crystal Structures; URL:<http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/2004/o.f.goebel/appendix.pdf> (дата обращения: 05.07.2014).
8. Bartkowiak M., Kearley G.J., Yethiraj M. and Mulders A.M. Symmetry of ferroelectric phase of SrTi18O3 determined by ab initio calculations // Phys. Rev. – 2011. – В. 83. – № 6. id. 064102.

9. Chapter 2. Strontium titanate; URL: http://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/1643/10/19741_ulsd_re487_10_Chapter2.pdf (дата обращения: 05.07.2014).

10. De Villiers J.P.R. Crystal structures of aragonite, strontianite, and witherite // *American Mineralogist*. – 1971. – Vol. 56. – P. 758–766.

11. Howard S.A., Yau J.K., Anderson H.U. Structural characteristics of Sr_{1-x}Lax TiO₃ + d as a function of oxygen partial pressure at 1400°C // *Journal of Applied Physics*. – 1989. – Vol. 65. – P. 1492–1498.

12. Jauch W. and Palmer A. Anomalous zero-point motion in SrTiO₃: Result from γ-ray diffraction // *Physical Review B. Condensed matter and materials physics, third series*. – 1999. – Vol. 60. – № 5. – P. 2961–2963.

13. Klaytae T., Panthong P., Sarawut Th. Preparation of nanocrystalline strontium titanate (SrTiO₃) powder by sol-gel combustion method // *Scientific Research and Essays*. – 2013. – Vol. 8(1). – P. 32–38.

14. Lacks D.J. and G.R. Gordon. Crystal-structure calculations with distorted ions // *Phys. Rev.* – 1993. – B. 48. – P. 2889–2908.

References

1. Avvakumov E.G., Pushnyakova V.A. *Mekhanokhimicheskiy sintez slozhnykh oksidov* [Mechanochemical synthesis of complex oxides]. *Him. Tekhnologiya*, 2002. no. 5. pp. 6–17.

2. Aleshina L.A., Shvirin O.N. *Rentgenovskiy analiz kristallov. Teoriya i rezultaty difraktsionnykh issledovaniy kristallov*. [X-ray analysis of the crystals. Theory and results of diffraction studies of crystals]. *Palmarium Academic Publishing*, 2012, 412 p.

3. Zhiryanov V.V., Sysoev V.F., Boldyrev V.V., Korostelyova T.V. *Sposob obrabotki dielektricheskikh materialov* [The method for processing dielectric materials]: *A.s. SSSR number 1375328. BI*. 1988. no. 7. pp. 39.

4. Kalinkin A.M. *Mechanosorption of Carbon Dioxide by CaTiO₃ Perovskite: Structure-Chemical Changes*. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2008. V.82. no. 2. pp. 263–268.

5. The program «Refinement by the Rietveld method» no. 2006610292 from 27.03.2006, Program complex PDWin – 4.0.NPO «Burevestnik». SPb. 2004. 24 p.

6. Shut V.N., Syrtsov S.R., Trublovsky V.L. *Gradientnaya keramika titanata bariya-strontsiya, izgotovlennaya metodom*

shlikernogo litya [Gradient ceramic of barium strontium titanate fabricated by slip casting]. *Sbornik dokladov mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii «Actualnye problemy fiziki tverdogo tela»* (Proceedings of the International Scientific Conference «Actual Problems of Solid State Physics», 20–23 October 2009), Minsk. 2009. Vol. 2. pp. 325–327.

7. APPENDIX A. Crystal Structures, Available at: <http://dissertations.ub.rug.nl/FILES/faculties/science/2004/o.f.goebel/appendix.pdf> (accessed 5 June 2014).

8. Bartkowiak M., Kearley G.J., Yethiraj M., and Mulders A.M. *Phys. Rev.* 2011. B 83. no. 6, id. 064102.

9. Chapter 2. Strontium titanate, Available at: http://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/1643/10/19741_ulsd_re487_10_Chapter2.pdf (accessed 5 June 2014).

10. De Villiers J.P.R. *American Mineralogist*. 1971. Vol. 56. pp. 758–766.

11. Howard S.A., Yau J.K., Anderson, H.U. *Journal of Applied Physics*. 1989. Vol. 65. pp. 1492–1498.

12. Jauch W. and Palmer A. *Physical Review B. Condensed matter and materials physics, third series*, V. 60. no. 5. pp. 2961–2963.

13. Klaytae Th., Panthong P., Thoutom S. *Scientific Research and Essays*. 2013. Vol. 8(1). pp. 32–38.

14. Lacks D.J. and Gordon R.G. *Phys. Rev.* 1993. B. 48. pp. 2889–2908.

Рецензенты:

Фофанов А.Д., д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры физики твёрдого тела, ФГБОУ ВПО «Петрозаводский государственный университет», г. Петрозаводск;

Сидоров Н.В., д.ф.-м.н., зав. сектором колебательной спектроскопии и структурных исследований лаборатории материалов электронной техники, ФГБУН «Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И.В. Тананаева» Кольского научного центра Российской академии наук, Мурманская область, г. Апатиты.

Работа поступила в редакцию 05.12.2014.