

КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ СВЯЗИ ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ – ФАЗОВОЕ НАПОЛНЕНИЕ – ЗЕРЕННАЯ СТРУКТУРА – МАКРООТКЛИКИ В СЕГНЕТОЖЕСТКИХ ПЬЕЗОКЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ PZT-СИСТЕМЫ

И.Н. Андриюшина, ст. науч. сотр. НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, канд. физ.-мат. наук, futur6@mail.ru

К.П. Андриюшин, науч. сотр. НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, канд. физ.-мат. наук, futur6@mail.ru

Л.А. Шилкина, науч. сотр. НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, lid-shilkina@yandex.ru

С.И. Дудкина, науч. сотр. НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, s.i.dudkina@yandex.ru

А.В. Нагаенко, науч. сотр. Научно-конструкторское Бюро «Пьезоприбор», г. Ростов-на-Дону, канд. техн. наук, lesastro@mail.ru

И.А. Вербенко, дир. НИИ физики ЮФУ, г. Ростов-на-Дону, д-р физ.-мат. наук, ilich001@yandex.ru

Л.А. Резниченко зав. отд, проф. НИИ физики ЮФУ, д-р физ.-мат. наук, lareznichenko@sfnedu.ru

Исследованы структура, микроструктура, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства двух сегнетожестких материалов на основе системы $PbTiO_3 - PbZrO_3$ (PZT) – ПКР-13, ПКР-80, полученные по обычной керамической технологии. Выявлены в них корреляционные связи между элементным составом, фазовым наполнением, зеренной структурой и макрооткликами. Показана возможность изготовления разработанных сегнетожестких материалов без использования метода горячего прессования с параметрами, позволяющими их применять в частотно-селективных устройствах в качестве фильтров с варьируемой шириной полосы пропускания.

Ключевые слова: кристаллическая структура, зеренная структура, керамика, твердые растворы, жидкие фазы, сегнетожесткость, цирконат титанат свинца, частотно-селективные устройства.

CORRELATIONS: ELEMENTAL COMPOSITION – PHASE FILLING – STRUCTURE OF GRAIN – MACRO-RESPONSES IN HARD FERROELECTRIC PIEZOCERAMICS ON THE BASE OF THE PZT-SYSTEM

I.N. Andryushina, Senior Researcher, Research institute of physics, Rostov-on-Don, Doctor of Physics and Mathematics, futur6@mail.ru

K.P. Andryushin, Researcher, Research institute of physics, Rostov-on-Don, Doctor of Physics and Mathematics, futur6@mail.ru

L.A. Shilkina, Researcher, Research institute of physics, Rostov-on-Don, lid-shilkina@yandex.ru

S.I. Dudkina, Researcher, Research institute of physics, Rostov-on-Don, s.i.dudkina@yandex.ru

A.V. Nagaenko, Researcher, Scientific design-engineering office «Piezopribor» esastro@mail.ru

I.A. Verbenko, Director, Research institute of physics, Rostov-on-Don, Ph. D. of Physics and Mathematics, ilich001@yandex.ru

L.A. Reznichenko, Head of Department, Research institute of physics, Rostov-on-Don, Ph. D. of Physics and Mathematics, lareznichenko@sfnedu.ru

The structure, microstructure, dielectric and piezoelectric properties of two ferroelectric materials based on the $PbTiO_3-PbZrO_3$ (PZT) – RCP-13, PKR-80 system, obtained by conventional ceramic technology are studied. Correlation relations between elemental composition, phase filling, structure of grain, and macro-responses are revealed in them. It is shown that it is possible to fabricate the developed hard ferroelectric materials without using the hot pressing method with parameters that allow them to be used in frequency-selective devices as filters with variable bandwidth.

Keywords: crystal structure, structure of grain, ceramics, solid solutions, liquid phases, ferrofluidity, zirconate lead titanate, frequency-selective devices.

В последнее время в мировом производстве функциональных материалов достигнут важный технологический предел использования традиционных керамических и композиционных сред, свойства которых организуют и конструируют таким образом, чтобы они могли удовлетворить конкретному назначению (исполняемой функции) контролируемым образом. Одним из современных трендов становится направление, связанное с интеллектуализацией элементной базы, то есть с переходом к конкурентоспособным материалам третьего поколения, способным преобразовывать один вид энергии в другой, самодиагностировать свой статус, противодействовать внешним факторам и адаптироваться к ним после оценки характера оказываемых воздействий и собственного состояния (активные, или интеллектуальные материалы). Поскольку на современном этапе развития космических технологий, предъявляются жесткие требования к рабочим характеристикам используемым в них материалам, предпринимаются активные попытки разработать новые материалы, в том числе, с высокой стабильностью резонансной частоты, применяющиеся в частотно-селективных устройствах в качестве фильтров с варьируемой шириной полосы пропускания. Анализ литературы показал, что в качестве основ таких материалов выступают сегнетожесткие (СЖ) гетероструктуры – многофазные твердые растворы (ТР) на основе системы $PbTiO_3-PbZrO_3$ (PZT) (важнейшие требования, предъявляемые к ним – высокая стабильность резонансной частоты (минимальные значения $(\delta f_0/f_T)$), что широко используется в авиационно-космической технике в устройствах дальней космической связи для выделения и усиления слабого сигнала).

Принимая во внимание, что разработка нового поколения высокоэффективных сегнетопьезоэлектрических керамических материалов (СПКМ) и совершенствование технологий их производства непосредственно связаны с решением фундаментальной проблемы материаловедения сегнетоэлектриков: определением закономерностей формирования физических свойств СПКМ и возможностей управления ими с помощью внешних воздействий, актуальным представляется проведение исследований, направленных на выявление корреляционных связей между элементным составом, фазовым наполнением, зеренной структурой и макрооткликами в группе СЖ материалов (ПКР-13, ПКР-80), ранее получаемых только методом горячего прессования.

Объекты исследования, методы получения образцов

В качестве объектов исследования выступили материалы ПКР-13 (1), ПКР-80 (2), разработанные в НИИ физики ЮФУ [1].

Образцы получены по обычной керамической технологии (ОКТ), включающей двухстадийный твердофазный синтез и спекание без применения извне приложенного давления (технологические регламенты см. в табл. 1). Оптимальные температуры синтеза выбирали минимальными, но достаточными для образования беспримесного конечного продукта. Это облегчает помол и способствует высокой активности свинецсодержащих оксидных порошков в процессе их тепловой обработки. Для спекания использовались специальные силитовые печи с мощной футеровкой из шамотового кирпича, обеспечивающего достаточное теплосбережение.

Таблица 1

Режимы синтеза и спекания материалов типа ПКР

Материал	Температура и продолжительность обжига шихты на 1-й и 2-й стадии				Температура спекания	Время изотермической выдержки
	T ₁ , К	T ₁ , час	T ₂ , К	τ ₂ , час	T _{сп} , К	τ _{сп} , час
(1)					1493	2
(2)	1123	6	1143	6	1433	2

Режим спекания: до 500 °С – скорость нагрева 75 град./час. (здесь выжигается связка – поливиниловый спирт, ПВС); от 500 до 1000 °С – ~300 град./час. и выше 1000 °С до температуры спекания – ~75 град./час. Время выдержки при максимальной температуре для пробных заготовок 1,5 часа. Далее следует естественное, медленное охлаждение в течение ~20 часов вместе с печью до температуры окружающей среды. Весь цикл спекания составляет одни сутки. Оценка качества получаемого керамического спека проведена по достигнутой относительной плотности керамики ρ_{отн}.

Поисковые измерительные образцы изготавливали в виде дисков (Ø10 × 1 мм или Ø10 × 0,5 мм) с серебросодержащими электродами.

Поляризация образцов производилась в жидком диэлектрике – четыреххлористом угле-роде (ССl₄) при напряженности электрического поля (4–5) кВ/мм в течение 1 мин.

Методы исследования

Рентгенографические исследования объектов (1), (2) выполнялись методом порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3 с использованием Со_{Kα} излучения. Параметры ячейки рассчитывались по стандартной методике, ошибка измерения параметров составляла: Δa=Δb=Δc=±0.003 Å, ΔV=±0.05 Å³, где a, b, c – параметры, V – объем тетрагональной (Т) ячейки, δ – однородный параметр деформации, рассчитанный по формуле для Т-фазы 2/3(c/a-1).

Определение измеренной (ρ_{изм.}) плотности образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания, где в качестве жидкой среды использовали октан, плотность рассчитывали по формуле ρ_{изм.}=(ρ_{окт}·m₁)/(m₂-m₃+m₄), где ρ_{окт} – плотность октана, m₁ – масса сухой заготовки, m₂ – масса заготовки, насыщенной октаном, m₃ – масса насыщенной заготовки, взвешенной в октане с подвесом, m₄ – масса подвеса для заготовки. Расчет рентгеновской плотности (ρ_{рентг.}) производили по формуле: ρ_{рентг.}=1.66·M/V, где M – вес формульной единицы в граммах, V – объем перовскитной ячейки в Å. Относительную плотность (ρ_{отн.}) рассчитывали по формуле (ρ_{изм.}/ρ_{рентг.})·100%.

Для исследования микроструктуры сколов образцов использовали сканирующий электронный микроскоп JSM – 6390L (Япония) с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Разрешение микроскопа до 1,2 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ (изображение во вторичных электронах), пределы ускоряющего напряжения – от 0,5 до 30 кВ, увеличение от ×10 до ×1000000, ток пучка до 200 нА.

Измерения диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических (упругих) характеристик проводились при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 11 04487 (определялись T_к – температура Кюри, K_р – коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний, ε₃₃T/ε₀ – относительная диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов, QM – механическая добротность, |d₃₁| – пьезомодуль, |g₃₁| – пьезоэлектрический коэффициент (пьезочувствительность), δf₀/f_г – изменение резонансной частоты).

Экспериментальные результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал, что все образцы содержат очень малое количество ZrO_2 (относительная интенсивность сильной линии не превышает 2%), кристаллизуются в структуре типа перовскита и имеют тетрагональную (Т) симметрию.

На рис. 1 представлены фрагменты рентгенограмм материалов (1), (2), включающие дифракционные отражения 111, 002 и 200. Видно, что отражение 002 состава (1) расщепляется на два пика, при этом отражение 200 остается одиночным. Аналогичный эффект наблюдался нами при исследовании ТР системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ [2, 3] и свидетельствует о том, что в ТР сосуществуют две Т фазы, немного отличающиеся параметром c . Состав (2), в отличие от состава (1), является однофазным. Повышение фона между отражениями 002 и 200 может быть связано с присутствием в образцах кластеров моноклинной фазы, являющейся промежуточной фазой при фазовом Т → ромбоэдрическом переходе [4–6].

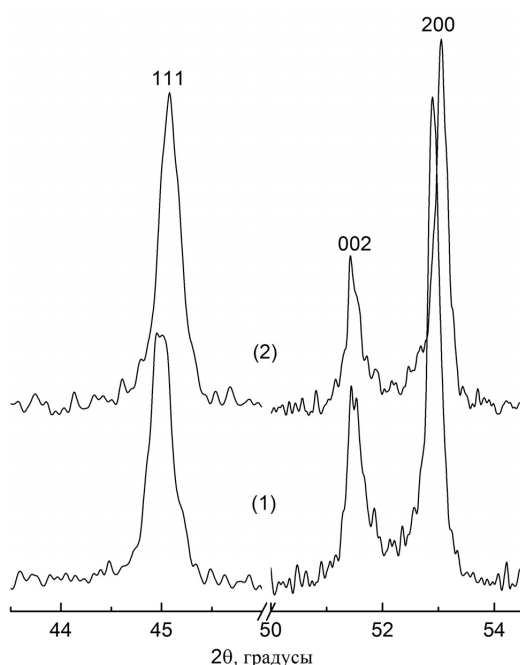


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм твердых растворов (материалов) (1), (2), включающие дифракционные отражения 111, 002 и 200

В табл. 2. приведены параметры Т ячейки и плотности керамик: экспериментальная, рентгеновская и относительная. Как видно из данных таблицы, повышение температуры спекания не привело к существенному повышению плотности керамики и практически не изменило параметры ячейки (расхождения находятся в пределах ошибки измерения). В то же время, несмотря на близкие структурные параметры и плотности керамик, материалы (1) и (2) отличаются фазовым состоянием: первый состоит из двух – Т фаз, а второй – однофазный, поэтому можно ожидать отличие как в керамических характеристиках (микроструктура), так и сегнетопьезо-свойствах этих материалов.

Анализ показанных на рис. 2 фрагментов микроструктур двух анализируемых материалов выявил принципиальную разницу в характере их зерненного строения: мелкозернистость и плотноупакованность кристаллитов в (1) и формирование гигантских, хаотически размещенных и окаймленных толстыми межкристаллитными прослойками зерен в (2). Причина

наблюдаемого, несомненно, связана со спецификой качественно-количественного элементного состава каждого из материалов, обуславливающей, в определенной мере, их фазовые состояния и характер протекающих рекристаллизационных процессов. Так, присутствие в составе химических композиций и в (1), и в (2) заметного количества ионов марганца обуславливает их СЖ [7] – достаточно высокие δ , Q_m , низкие $\text{tg}\delta$ [8]. Это же определяет и формирование мелкозернистой структуры в (1) и в других сегнетоактивных материалах этой группы [9]. Дополнительным фактором, сдерживающим рост зерен в (1), является его более сложный, чем в (2), фазовый состав. Сосуществование в (1) двух Т-искаженных кристаллических структур с близкими параметрами элементарных ячеек (рис. 1) и варьируемым в процессе синтеза и спекания материала их количественным соотношением, на фоне которого протекают рекристаллизационные процессы, благоприятствует неоднородности состава композиции и связанной с ней возможности одновременного возникновения нескольких центров рекристаллизации с последующим ростом мелких зерен. С межфазными взаимодействиями в процессе тепловой обработки исследуемых сред может быть связано и возникновение эффекта Хэдвалла – повышение реакционной [10] (в нашем случае – рекристаллизационной) активности в результате (и/или) в процессе таких взаимодействий, что также способствует одномоментному возникновению множества центров рекристаллизации, обедненных композиционной массой, что генерирует формирование измельченного зеренного ландшафта. Заметим, что этот случай фазового расслоения ни в коей мере не адекватен таковому в морфотропной области, МО, где сосуществуют разносимметричные структуры: с одной стороны, уже исчезающая, с другой, – только возникающая [11, 12]. Это определяет минимум δ в МО и, как следствие, максимум \bar{D} (средний размер зерен) в силу существующей обратной связи между этими характеристиками [13].

Таблица 2

Параметры тетрагональной ячейки, экспериментальная, рентгеновская и относительная плотности керамик составов (1), (2)

Состав	$T_{сп}$, °C	a , Å	c , Å	c/a	δ	$V \text{ Å}^3$	$\rho_{эксп}$, г/см ³	$\rho_{рентг}$, Г/см ³	$\rho_{отн}$, %
(1)	1493	4.028	4.132	1.026	0.017	67.04	7.69	8.08	95.17
			4.125	1.024					
(2)	1433	4.019	4.131	1.028	0.018	66.41	7.64	8.10	94.31

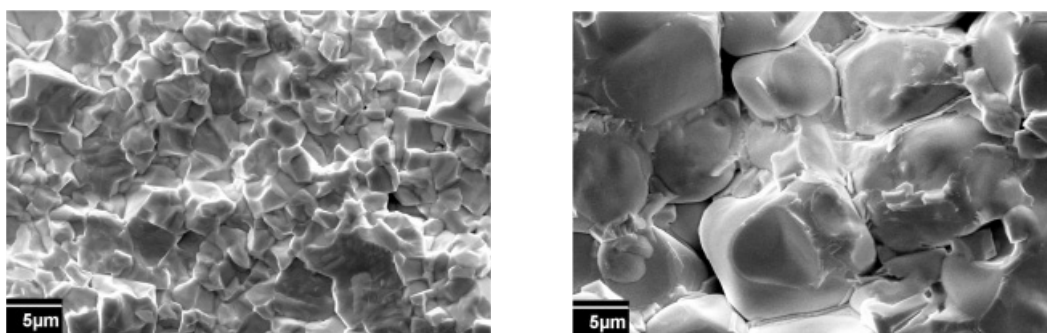


Рис. 2. Микроструктура керамик состава (1) – слева, (2) – справа

В случае же материала (2), относящегося также к семейству СЖ материалов из-за реализации в нем свойственных этой группе электрофизических параметров, как мы увидели, формируется весьма крупнозернистая картина. Это, на наш взгляд, является результатом присутствия в составе (2) кремния, образующего жидкие фазы (ЖФ) [14], в свою очередь, способствующие стремительному росту зерен из-за облегчения массопереноса, поверхностной диффузии. Это предположение представляется разумным и подтверждается резким снижением температуры спекания, $T_{сп}$ в (2) по сравнению с $T_{сп}$ в (1), что свидетельствует об изменении характера рекристаллизационных процессов: от твердофазного в (1) к процессу с участием ЖФ в (2) [15].

Как известно [16], макроотклики сегнетоактивных материалов, в том числе, и анализируемых зависят как от состояния кристаллической структуры, так и микроструктуры, что и демонстрирует табл. 3. Так, в (1) с меньшей величиной δ реализуются более высокие значения $\epsilon_{33}T/\epsilon_0$, K_p , d_{ij} . В (2), за счет цементирующего действия ЖФ, реализуются более низкие диэлектрические и механические потери, более высокая механическая добротность (табл. 3).

Таблица 3

Параметры СЖ материалов типа ПКР, полученных по ОКТ

Состав	T_k , К	$\epsilon_{33}T/\epsilon_0$	K_p	$ d_{31} $, пКл/Н	d_{33} , пКл/Н	$ g_{31} $, мВм/Н	$\delta f_0/f_T$, % (99÷373К)	$tg\delta \cdot 10^2$ (E=50 В/см)	Q_m
(1)	607	900	0.36	58	155	7.28	0,20	1.02	2010
(2)	631	682	0.27	37	114	6.13	-0,28	0.61	2446

Реализуемые параметры материалов, полученных по ОКТ (массовой, дешевой, доступной, промышленной) адекватны аналогичным в ГП – объектах [1], что позволяет использовать исследованные материалы в частотно-селективных устройствах в качестве фильтров с варьруемой шириной полосы пропускания.

Заключение

Таким образом, совершенно понятно, что, варьируя элементный состав материалов, их фазовое наполнение, характер зеренного строения, можно управлять эксплуатационными параметрами СЖ материалов в заданном направлении, удовлетворяя потребительский спрос на эти материалы со стороны реального сектора экономики страны.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания (заявки № 3.6371.2017/БЧ, 3.6439.2017/БЧ, по ЮФУ №№ БЧ0110-11/2017-35, БЧ0110-11/2017-36), стипендии Президента РФ № СП-3197.2016.3.и с использованием оборудования Центров коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики и «Высокие технологии» Южного федерального университета.

Список литературы

1. Данцигер А.Я. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник / А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко и др. Ростов-на-Дону: Изд-во АО «Книга», 1994. 30 с.
2. Резниченко Л.А. Фазообразование в приморфотропной области системы $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$, дефектность структуры и электромеханические свойства твердых растворов / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская и др. // ФТТ. 2009. Т. 51. № 5. С. 958–965.
3. Andryushina I.N. The PZT system ($PbTi_xZr_{1-x}O_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): The real phase diagram of solid solutions (Room temperature) (Part 2) / I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina et all // Ceramics International. 2013, vol. 39, № 2, pp. 1285–1292.
4. Noheda B. Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions / B. Noheda // Current Opinion Solid State Mater. Sci. 2002, vol. 6, pp. 27–34.

5. Резниченко Л.А. Фазовая x -Т диаграмма реальных твердых растворов системы $(1-x)$ PbZrO_3 - x PbTiO_3 ($0.37 \leq x \leq 0.57$) / Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, О.Н. Разумовская, Е.А. Ярославцева, С.И. Дудкина, О.А. Демченко, Ю.И. Юрасов, А.А. Есис, И.Н. Андрияшина / ФТТ. 2008. Т. 50. № 8. С. 1469–1475.
6. Andryushina I.N. The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): High temperature x -ray diffraction studies. Complete x -Т phase diagram of real solid solutions (Part 3) / I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, K.P. Andryushin, S.I. Dudkina // *Ceramics International*. 2013, vol. 39, pp. 2889–2901.
7. Резниченко Л.А. Роль марганца в «ужестчении» сегнетоэлектрических материалов / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, С.В. Гавриляченко // Сб-к трудов международной научно-практической конференции «Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения» («Пьезотехника-99»). Ростов-на-Дону, 1999, Т. 1, с. 98–108.
8. Фесенко Е.Г. Новые пьезокерамические материалы / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1983, 156 с.
9. Сахненко В.П. Энергетическая кристаллохимия твердых растворов соединений кислородно-октаэдрического типа и моделирование пьезокерамических материалов / В.П. Сахненко, Н.В. Дергунова, Л.А. Резниченко. Ростов-на-Дону: Изд-во РГПУ, 1999. 322 с.
10. Hedvall J.A., Neuberger J.Z. *anorg. allg. Chem.*, 1922, vol. 49, p. 122.
11. Данцигер А.Я. Многокомпонентные системы сегнетоэлектрических сложных оксидов: физика, кристаллохимия, технология. Аспекты дизайна пьезоэлектрических материалов / А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко и др. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 2001–2002. Т. 1,2. 800 с.
12. Andryushina I.N. The PZT system ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $0.0 \leq x \leq 1.0$): Specific features of recrystallization sintering and microstructures of solid solutions (Part 1) / I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, V.A. Alyoshin, L.A. Shilkina et al. // *Ceramics International*. 2013, vol. 39, pp. 753–761.
13. Резниченко Л.А. Особенности морфотропного фазового перехода в системе $(1-x)$ NaNbO_3 - x PbTiO_3 / Л.А. Резниченко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская и др. // Сб-к трудов Международной научно-практической конференции «Фундаментальные проблемы пьезоэлектроники» («Пьезотехника-95»). Ростов-на-Дону: Изд-во МП «Книга», 1995. Т. 2. С. 13–32.
14. Будников П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. М.: Изд-во литературы по строительству. 3-е испр. и дополн. изд., 1971. 488с.
15. Резниченко Л.А. Жидкая фаза в ниобатах щелочных металлов / Л.А. Резниченко, О.Н. Разумовская, Л.А. Шилкина, В.А. Алешин // Сб-к материалов 7-го Международного семинара по физике сегнетоэлектриков – полупроводников. Ростов-на-Дону: Изд-во МП «Книга», 1996. Вып. 6. С. 149–151.
16. Данцигер А.Я. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска / А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская, Л.А. Резниченко и др. Ростов-на-Дону: Изд-во «Пайк», 1995. 92 с.

References

1. Danziger A.Y. (1994) *Vysokoeffektivnye p'ezokeramicheskie materialy. Spravochnik. A.Ya. Dantsiger, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko i dr.* [Highly efficient piezoceramic materials. Reference book. A.Y. Danziger, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko, et al.] *Izd-vo AO «Kniga»* [Publishing house «The Book»]. Rostov-on-Don, 30 p.
2. L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya i dr. (2009) *Fazoobrazovanie v primorfotropnoy oblasti sistemy $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, defektnost' struktury i elektromekhanicheskie svoystva tverdykh rastvorov* [Phase formation in the primorphotropic region of the $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ system, structural defectiveness and electromechanical properties of solid solutions] *FTT [Solid State Physics]*, No. 5, vol. 51, pp. 958–965.
3. Andryushina I.N. (2013) The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): The real phase diagram of solid solutions (Room temperature) (Part 2). Ed. I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina et all. *Ceramics International*, vol. 39, No. 2, pp. 1285–1292.
4. Noheda B. (2002) Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions. Ed. B. Noheda. *Current Opinion Solid State Mater. Sci.*, vol. 6, pp. 27–34.

5. Reznichenko L.A. (2008) *Fazovaya x-T diagramma real'nykh tverdykh rastvorov sistemy (1-kh) PbZrO_{3-x}PbTiO₃ (0.37 ≤ x ≤ 0.57)* [Phase x-T diagram of real solid solutions of the system (1-x) PbZrO_{3-x}PbTiO₃ (0.37 ≤ x ≤ 0.57)]. Ed. L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, O.N. Razumovskaya, E.A. Yaroslavtseva, S.I. Dudkina, O.A. Demchenko, Y.I. Yurasov, A.A. Esis, Andryushina I.N.] *FTT* [Solid State Physics], No. 8, vol. 50, pp. 1469–1475.
6. Andryushina I.N. (2013) The PZT system (PbTi_xZr_{1-x}O₃, 0 ≤ x ≤ 1.0): High temperature x-ray diffraction studies. Complete x-T phase diagram of real solid solutions (Part 3). I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, K.P. Andryushin, S.I. Dudkina. *Ceramics International*, vol. 39, pp. 2889–2901.
7. Reznichenko L.A. (1999) *Rol' margantsa v «uzhestchenii» segnetoelektricheskikh materialov. Pod red. L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, S.V. Gavriyachenko* [The role of manganese in the «depletion» of ferroelectric materials. Ed. L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, S.V. Gavriyachenko] *Sb-k trudov mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Fundamental'nye problemmy p'ezoelektricheskogo priborostroeniya» («P'ezotekhnika-99»)* [Proceedings of the international scientific and practical conference «Fundamental Problems of Piezoelectric Instrumentation» («Piezotekhnika-99»)], Rostov-on-Don, vol. 1, pp. 98–108.
8. Fesenko E.G. (1983) *Novye p'ezokeramicheskie materialy. E.G. Fesenko, A.Ya. Dantsiger, O.N. Razumovskaya* [New piezoceramic materials. Ed. E.G. Fesenko, A.Y. Danziger, O.N. Razumovskaya] *Izd-vo RGU* [RSU Publishing House], Rostov-on-Don, 156 p.
9. Sakhnenko V.P. (1999) *Energeticheskaya kristalloghimiya tverdykh rastvorov soedineniy kislorodno-oktaedricheskogo tipa i modelirovanie p'ezokeramicheskikh materialov. V.P. Sakhnenko, N.V. Dergunova, L.A. Reznichenko* [Energy crystal chemistry of solid solutions of compounds of oxygen-octahedral type and modeling of piezoceramic materials. Ed. V.P. Sakhnenko, N.V. Dergunova, L.A. Reznichenko] *Izd-vo RGPU* [Publishing House of the Rostov State Pedagogical University], Rostov-on-Don, 322 p.
10. Hedvall J.A., Heuberger J.Z. *Anorg. allg. Chem.*, 1922, vol. 49, p. 122.
11. Danziger A.Y. (2001–2002) *Mnogokomponentnye sistemy segnetoelektricheskikh slozhnykh oksidov: fizika, kristalloghimiya, tekhnologiya. Aspekty dizayna p'ezoelektricheskikh materialov. A.Ya. Dantsiger, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko i dr.* [Multicomponent systems of ferroelectric complex oxides: physics, crystal chemistry, technology. Aspects of the design of piezoelectric materials. A.Y. Danziger, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko, et al.] *Izd-vo RGU* [RSU Publishing House], Rostov-on-Don, vol. 1.2, 800 p.
12. Andryushina I.N. (2013) The PZT system (PbZr_{1-x}Ti_xO₃, 0.0 ≤ x ≤ 1.0): Specific features of recrystallization sintering and microstructures of solid solutions (Part 1). I.N. Andryushina, L.A. Reznichenko, V.A. Alyoshin, L.A. Shilkina et al. *Ceramics International*, vol. 39, pp. 753–761.
13. Reznichenko L.A. (1995) *Osobennosti morfotropnogo fazovogo perekhoda v sisteme (1-x) NaNbO_{3-x}PbTiO₃* [Peculiarities of the morphotropic phase transition in the (1-x) NaNbO_{3-x}PbTiO₃. L.A. Reznichenko, A.Y. Danziger, O.N. Razumovskaya and others] *Sb-k trudov Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Fundamental'nye problemy p'ezoelektroniki» («P'ezotekhnika-95»)* [Proceedings of the International Scientific and Practical Conference «Fundamental Problems of Piezoelectronics» («Piezotekhnika-95»)] *Izd-vo MP «Kniga»* [Publishing house «The Book»], Rostov-on-Don, vol. 2, pp. 13–32.
14. Budnikov P.P. (1971) *Reaktsii v smesyakh tverdykh veshchestv. P.P. Budnikov, A.M. Ginstling* [Reactions in mixtures of solids. Ed. P.P. Budnikov, A.M. Ginstling] *Izd-vo literatury po stroitel'stvu. 3-e ispr. i dopoln. izd.* [Publishing house of literature on construction. 3rd updated and revised edition], Moscow, 488 p.
15. Reznichenko L.A. (1996) *Zhidkaya faza v niobatakh shchelochnykh metallov. Pod red. L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, V.A. Aleshin* [Liquid phase in niobates of alkali metals. Ed. L.A. Reznichenko, O.N. Razumovskaya, L.A. Shilkina, V.A. Alyoshin] *Sb-k materialov 7-go Mezhdunarodnogo seminara po fizike segnetoelektrikov – poluprovodnikov. Izd-vo MP «Kniga»* [Proceedings of the 7th International Seminar on the Physics of Ferroelectrics – Semiconductors. Publishing house «The Book»], Rostov-on-Don, vol. 6, pp. 149–151.
16. Danziger A.Y. (1995) *Vysokoeffektivnye p'ezokeramicheskie materialy. Optimizatsiya poiska. A.Ya. Dantsiger, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko i dr.* [Highly efficient piezoceramic materials. Search optimization. A.Y. Danziger, O.N. Razumovskaya, L.A. Reznichenko et al.] *Izd-vo «Payk»* [«Pike» Publishing House], Rostov-on-Don, 92 p.