

УДК 546.0554-31544.016.2

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗ ПЕРОВСКИТА И ПИРОХЛОРА ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ФЕРРОНИОБАТА СВИНЦА

© 2020 г. А. А. Гусев^{1, *}, И. П. Раевский², В. П. Исупов¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО Российской академии наук,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128 Россия

²Научно-исследовательский институт физики и физический факультет Южного федерального университета,
пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

*e-mail: gusev@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.06.2019 г.

После доработки 19.03.2020 г.

Принята к публикации 08.04.2020 г.

Исследовано влияние механической активации при синтезе феррониобата свинца на формирование фаз перовскита и пироклора как в процессе механохимического синтеза, так и в процессе последующего обжига. Показано, что в процессе механической активации сначала образуется структура перовскита, а затем в ходе спекания образцов начинает дополнительно образовываться структура пироклора. При повышении температуры обжига до 650–750°C снова образуется структура перовскита. Дается объяснение данному процессу.

Ключевые слова: механическая активация, механохимический синтез, феррониобат свинца, кристаллическая структура, перовскит, пироклор, спекание, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0002337X20090080

ВВЕДЕНИЕ

Влияние механической активации и последующего обжига на фазовый состав исследовано на примере синтеза феррониобата свинца. Феррониобат свинца $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ (PFN) относится к мультиферроикам — материалам, сочетающим в себе электрическую и магнитную подсистемы. Они привлекают к себе большое внимание из-за возможности создания устройств памяти, запись на которые производится электрическим полем, а считывание — магнитным [1, 2]. PFN является также перспективной основой для создания керамических конденсаторных, пьезоэлектрических, пироэлектрических и позисторных материалов [3–8]. PFN и материалы на его основе должны иметь структуру типа перовскита, а появление в процессе синтеза примесных фаз со структурой типа пироклора приводит к ухудшению их характеристик [6, 9].

Формирование структуры PFN в процессе классического твердофазного “термического” синтеза (обжиг смеси исходных реагентов в печи) начинается с образования структуры типа пироклора. При увеличении температуры обжига начинает образовываться фаза перовскита, и постепенно она становится преобладающей [9]. Однако для многих соединений не удается довести эту реакцию в твердой фазе до конца и получить соответ-

ствующие перовскиты без примеси фазы пироклора [9, 10].

При использовании механохимического синтеза процесс образования структур идет несколько иначе [11–16]. Сначала в процессе механической активации начинает формироваться структура перовскита. В “мягких”, неинтенсивных режимах активации при невысокой скорости шаров, характерной для шаровых и вибромельниц, она может и не образовываться [12, 15]. В этих мельницах ускорение шаров и сила их взаимодействия с материалом значительно меньше, чем в планетарно-центробежной мельнице, а время обработки — часы и даже десятки часов. А чем в более интенсивном, “жестком” режиме работает мельница, тем за более короткое время формируется структура перовскита.

Такие условия характерны для планетарно-центробежных мельниц. Скорость отрыва шаров от стенок барабанов 5–8 м/с, шары получают очень большое ускорение 20–60g в зависимости от условий работы мельницы. При активации керамических порошков их температура достигает 150°C, при обработке металлических систем шары и материалы нагреваются до температуры более 600°C, а в месте контакта температуры еще выше. Время обработки материала до появления нужной фазы — минуты. Причиной этому могут являться высокие температуры и давления, воз-

никающие при ударном воздействии мелющих шаров на материал в месте их контакта. Переход при высоком давлении более рыхлой структуры пироклора $A_2B_2O_6$ в более плотную структуру перовскита ABO_3 используется для синтеза перовскитов, не образующихся при атмосферном давлении [17, 18]. При обжиге механоактивированных образцов, обладающих структурой перовскита, начинает появляться вторая фаза со структурой пироклора. Ее количество достигает максимума, а затем уменьшается. При температуре 650–800°C в зависимости от условий механической активации окончательно формируется структура перовскита. Это характерно для синтеза PFN [13, 14] и ряда других соединений, например цирконата-титаната свинца [15]. Объяснение данного явления в литературе отсутствует.

Целью данной работы является исследование особенностей формирования фаз со структурами перовскита и пироклора при различных условиях механохимического синтеза образцов PFN различного состава и последующего обжига. Так как ранее было установлено, что при температурах спекания $t_s \geq 900^\circ\text{C}$ на поверхности образцов PFN начинают образовываться различные неперовскитные фазы [13, 14, 16], в данной работе использовались $t_s \leq 800^\circ\text{C}$.

Рассмотрены три различных способа синтеза. В первом способе активируются сразу три оксида — железа, ниобия и свинца. Во втором сначала активируются оксиды железа и ниобия, а затем добавляется оксид свинца, и активация продолжается. В третьем способе в исходную смесь оксидов вводился карбонат лития для уменьшения электропроводности керамики [3, 4, 7, 8] и затем осуществлялась активация.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовались Nb_2O_5 , Fe_2O_3 и PbO . Nb_2O_5 квалификации “ч.” являлся смесью двух фаз: орторомбической (основная фаза), пр. гр. $Pbam$ и моноклинной, пр. гр. $P2_1$. Fe_2O_3 марки “ч. д. а.” был ромбоэдрическим, пр. гр. $R\bar{3}c$. PbO “ч. д. а.” являлся орторомбическим, пр. гр. $Pbcm$ с примесью тетрагональной модификации Pb_3O_4 ($P42/mbc$). Li_2CO_3 квалификации “ч.” был моноклинным (пр. гр. $C2/c$). Для компенсации потерь свинца при спекании [6, 14] во все составы вводился избыток PbO сверх стехиометрии в количестве 3 мас. %.

Гранулометрический состав исходных реагентов определяли на лазерном анализаторе частиц Micro Sizer 201A. Размер частиц и их весовое содержание в исходных продуктах распределяются следующим образом: частицы размером 5–50 мкм составляют 60–70%, 50–100 мкм — 40–30%. Влияние изменения размера частиц на конечный продукт в

данном случае не исследовалось. Однако известно, что при помоле на высокоэнергетической планетарно-центробежной мельнице на начальной стадии процесса происходит интенсивное измельчение исходного продукта, в результате чего средний размер частиц через несколько минут активации составляет 1–3 мкм [19].

Смеси порошков активировались в планетарно-центробежной мельнице АГО-2 в стальных барабанах объемом 200 мл в воздушной атмосфере при ускорении шаров 40g. Для активации использовали стальные шары диаметром 8 мм, их общая масса составляла 200 г, отношение массы вещества к массе шаров 1 : 20. Для предотвращения намолла железа с шаров и стенок барабанов (может достигать 1–2 мас. %) проводили футеровку шаров и барабанов в процессе предварительной активации материала в течение нескольких секунд, затем удаляли этот материал из барабанов. При этом на стенках барабанов и шарах остается налипший материал, который предотвращает дальнейший намол железа. В этом случае намол железа составляет сотые доли процента [20].

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных реагентов, образующихся продуктов активации до и после термической обработки проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 (CuK_α -излучение, схема фокусировки по Брэггу–Брентано), а также на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия). Расчет содержания фаз перовскита и пироклора осуществлялся с помощью программы PowderCell 2.4. Точность расчетов, выдаваемая программой, имела один знак после запятой. Мы округляли величину до целого значения. Однако при расчете соотношения фаз по двум главным интегральным интенсивностям рефлексов, измеряемым другими программами (например, Origin), погрешность достигала 2%. Полагаем, что это реальная величина погрешности.

Взвешивание осуществлялось на весах UW 220N фирмы SHIMATZU с точностью 0.001 г, геометрические размеры образцов определялись с помощью микрометра с точностью 0.01 мм. Фотографии образцов получены на сканирующем электронном микроскопе TM-1000 фирмы HITACHI.

Из механически активированных порошков прессовались образцы в виде таблеток диаметром 10 и толщиной около 2 мм. Образцы прессовались на гидравлическом прессе с усилием 1 ГПа без использования пластификатора. Обжиг образцов осуществлялся в печи ПВК-1,4-8. Скорость нагрева печи до температуры 600°C была равной 20°C/мин, а выше 600°C — 10°C/мин. При всех заданных температурах образцы обжигались в течение 2 ч. Охлаждение образцов проходило вместе с печью после ее выключения.

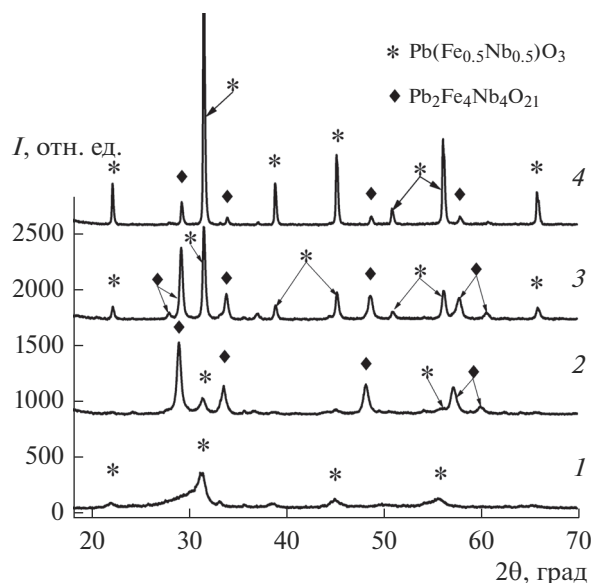


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных по способу 1 при времени механической активации 15 мин: 1 – после активации, 2–4 – после обжига при 500, 600, 800°C соответственно.

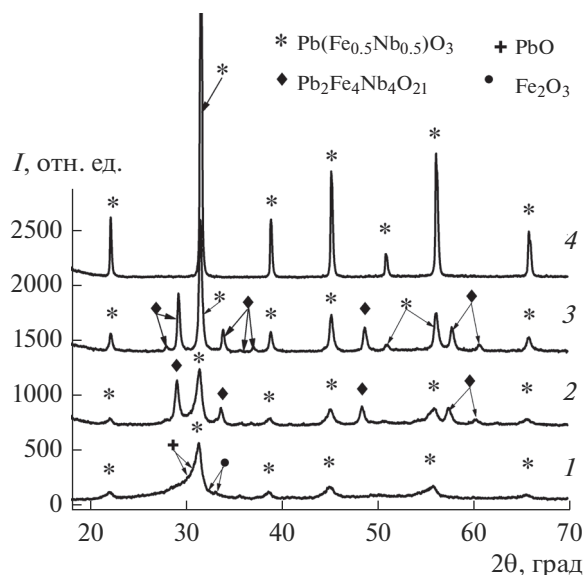


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных по способу 2 при времени механической активации 15 мин: 1 – после активации, 2–4 – после обжига при 500, 600, 800°C соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как указывалось выше, механохимический синтез феррониобата свинца был проведен тремя способами.

Способ 1. Оксиды Nb_2O_5 , Fe_2O_3 и PbO в стехиометрическом соотношении измельчали в ступке и активировали в мельнице в течение 15 мин. Как видно из дифрактограммы 1 на рис. 1, активированный порошок сильно аморфизован, начинается зарождение фазы $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ со структурой перовскита, фаза со структурой пироклора отсутствует. После обжига спрессованных образцов при 400°C сохраняется примерно такое же соотношение фаз. Но после обжига образцов при 500°C (дифрактограмма 2) соотношение фаз резко меняется. Преобладающей становится фаза со структурой пироклора, а количество фазы перовскита составляет всего 17%. После обжига образцов при 600°C (дифрактограмма 3) количество фазы перовскита составляет 43%, а после обжига при 800°C (дифрактограмма 4) – 84%. Отметим, что при данных условиях механической активации PFN без примеси фазы пироклора не был получен даже при дальнейшем повышении температуры обжига вплоть до 1100°C.

Способ 2. Сначала в течение 15 мин активировались оксиды ниобия и железа, взятые в стехиометрическом соотношении. Через каждые 5 мин активации процесс останавливался, порошок извлекался из барабанов для того, чтобы соскоблить со стенок налипший продукт в случае его образования, перемешивался, вновь помещался в бараба-

ны, и активация продолжалась. Таким образом порошки, например карбонаты, налипшие на стенки барабанов и не подвергшиеся активации, возвращались в процесс. Затем в барабаны был добавлен оксид свинца, и активация продолжалась еще 15 мин по вышеописанному сценарию. Как видно из дифрактограмм на рис. 2, в этом случае процесс формирования фазы перовскита идет значительно эффективнее. Уже после механической активации структура перовскита более явно выражена (дифрактограмма 1), хотя отчетливо видны и зоны, обогащенные оксидами исходных реагентов, т.е. компоненты прореагировали между собой не полностью и часть из них находится в аморфизованном состоянии. После обжига образцов при 500°C (дифрактограмма 2) преобладает структура перовскита (54%), после обжига при 600°C (дифрактограмма 3) содержание перовскита увеличилось до 63%, а при температуре 800°C (дифрактограмма 4) получен беспримесный PFN.

Способ 3. Допирование PFN литием проводилось сверх стехиометрии. Количество добавки Li_2CO_3 (0.5 мас. %) было выбрано на основе результатов исследований свойств допированной литием керамики PFN [3, 7, 8]. Три одинаковые навески порошков были усреднены в ступке (рис. 3), а затем проактивированы в течение 5, 15 и 25 мин. Через каждые 5 мин активации порошок извлекался из барабанов, налипший на стенки барабанов порошок соскабливался и перемешивался с активированным, а затем возвращался в барабаны, и активация продолжалась. Как видно из дифрактограммы 2, после 5 мин активации все ис-

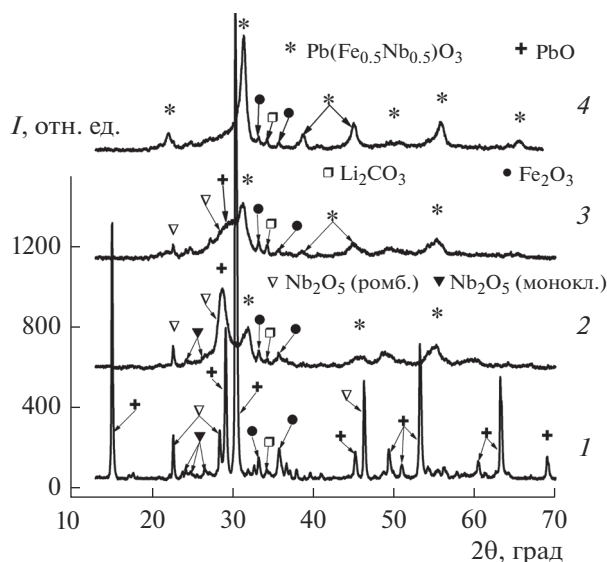


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, полученных по способу 3 при различной длительности механической активации: 1 — исходный состав, 2–4 — образцы после активации в течение 5 (2), 15 (3), 25 мин (4).

ходные реагенты значительно аморфизованы, начинается синтез перовскитной фазы PFN, присутствует большое количество исходных реагентов. После 15 мин активации (дифрактограмма 3) изменения структуры в обрабатываемом продукте выражены заметно ярче. После 25 мин активации (дифрактограмма 4) получается практически однофазный PFN со структурой перовскита. Однако в нем еще сохраняются непрореагировавшие до конца оксиды свинца и ниобия (аморфное плечо перед основным рефлексом PFN), а также оксид железа и карбонат лития. То есть при данных временах активации наряду с синтезом PFN формируются зоны с различными структурами, обедненными (либо обогащенными) исходными компонентами, поскольку перемешивание еще не идеально и поэтому синтез идет не до конца. Рефлексы, соответствующие структуре пироксена, на дифрактограммах отсутствуют.

Заметные изменения в структуре образцов появляются после их обжига при 500°C (рис. 4). При этом наряду с существующей фазой $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ происходит образование также фазы кубического пироксена $\text{Pb}_2\text{Fe}_4\text{Nb}_4\text{O}_{21}$, т.е. на начальной стадии процесса спекания с увеличением скорости диффузии из еще не прореагировавших компонентов начинает формироваться фаза пироксена — более рыхлая, чем фаза перовскита. Это соответствует классическому режиму спекания. Поскольку в процессе механической активации получают пересыщенные твердые растворы, часть фазы перовскита при нагреве также может распадаться, в результате чего ее количество уменьшается. Однако, как будет показано ниже, при повышенных тем-

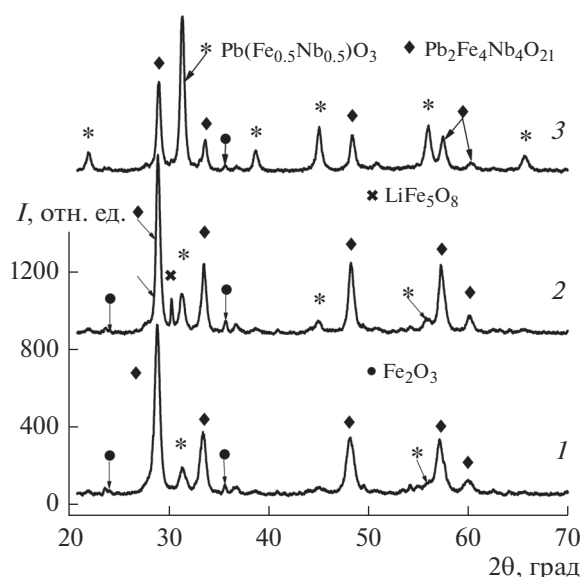


Рис. 4. Дифрактограммы образцов, полученных по способу 3 при длительности механической активации 5 (1), 15 (2), 25 мин (3), после обжига при 500°C.

пературах спекания фаза пироксена начинает переходить в более плотную фазу перовскита, причем чем тщательнее были перемешаны исходные продукты, тем при меньших температурах происходит такой переход. Количество фазы перовскита у образца, активированного в течение 5 мин (дифрактограмма 1), составляет 10%, у образца, активированного 15 мин (дифрактограмма 2), оно возрастает до 22%, а после 25 мин (дифрактограмма 3) доля фазы перовскита составляет уже 57%. Из дифрактограмм образцов, обожженных при 600°C (рис. 5), видно, что соотношение фаз еще больше меняется в пользу перовскита, т.е. увеличивается вклад диффузионных процессов в формирование структуры. Количество фазы перовскита у образца, активированного 5 мин (дифрактограмма 1), составляет уже 19%, а у образца, активированного 25 мин, — 82% (дифрактограмма 3).

На рис. 6 представлены фотографии поверхности образцов, обожженных при 600°C. По данным РФА, у образцов, активированных в течение 5 мин (рис. 5, дифрактограмма 1), преобладает фаза пироксена, а у образцов, активированных 25 мин, — фаза перовскита (рис. 5, дифрактограмма 3). Внешне образцы отличаются только тем, что у образца, активированного 5 мин (рис. 6а), на поверхности больше пор и они большего размера. Плотность этого образца — 5.48 г/см³, а образца, активированного в течение 25 мин, — 6.25 г/см³ (рис. 6б). Зеренная структура на поверхности образцов еще не сформирована.

На рис. 7 представлено изменение содержания фазы перовскита при синтезе PFN, допированного литием, в зависимости от условий механиче-

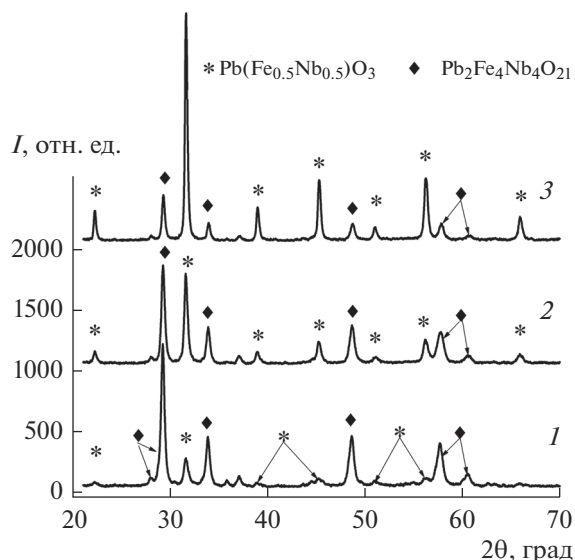


Рис. 5. Дифрактограммы образцов, полученных по способу 3 при длительности механической активации 5 (1), 15 (2), 25 мин (3), после обжига при 600°C.

ской активации и температуры обжига образцов. После обжига при 650°C образцов, активированных в течение 5 и 15 мин, фаза пирохлора еще сохраняется. В образцах, активированных 25 мин, присутствует уже только фаза перовскита. Образцы, обожженные при 700 и 800°C, при всех временах активации имеют структуру перовскита (фаза $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$).

Какие же механизмы могут оказывать влияние на формирование структур в описанных процессах?

В процессе механической активации происходят перемешивание исходных реактивов, их совместное измельчение и синтез продуктов. Сначала эти продукты довольно сильно аморфизованы, а затем происходит их кристаллизация. При механохимическом синтезе [6, 9–12] всегда сначала образуется структура перовскита, возникающая при интенсивном давлении шаров на порошок. Образование продуктов реакции при механоактивации порошков можно объяснить некоторыми закономерностями.

1. Рост давления приводит к образованию твердого раствора с более плотной атомной упаковкой. Если координационные числа (КЧ) компонентов различны, то более устойчивы твердые растворы с большими КЧ. В перовските есть катионы с КЧ = 12, в пирохлоре – с КЧ = 8. Т.е. в данном случае при механической активации должен преимущественно формироваться перовскит.

2. Распределение атомов в кристаллической структуре соответствует одной из 230 пространственных групп симметрии. При прочих равных условиях структуры с более высокой симметрией образуются чаще. Структура перовскита имеет

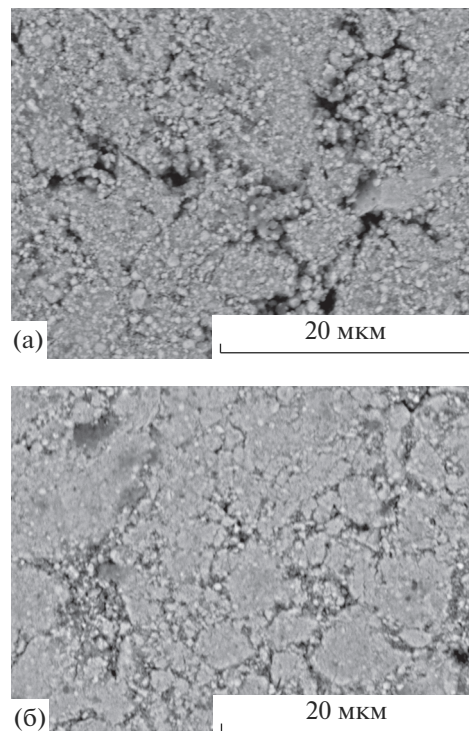


Рис. 6. Микрофотографии образцов, полученных по способу 3 при длительности механической активации 5 (а), 25 мин (б), после обжига при температуре 600°C.

более высокую симметрию, чем структура пирохлора (при этом условия синтеза одинаковы), поэтому она образуется в первую очередь.

3. Еще одна закономерность заключается в стремлении атомов или молекул заполнить пространство не только наиболее симметрично, но и

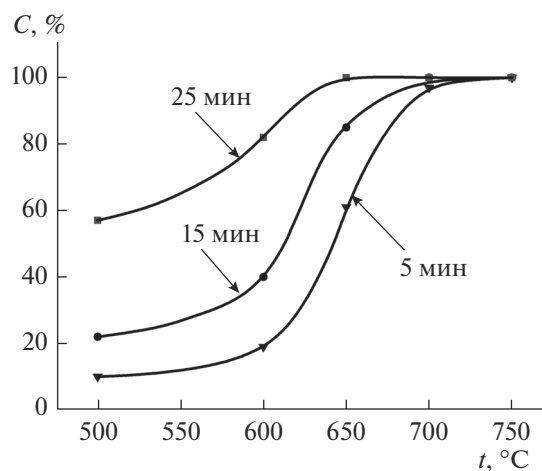


Рис. 7. Содержание фазы перовскита в образцах, полученных по способу 3 при различной длительности механической активации, в зависимости от температуры обжига.

наиболее плотно. То есть особенностью механически стимулированных переходов является то, что в результате перестройки решетки возникают более плотные фазы. Повышение же температуры стимулирует обычно переход из более плотной структуры в менее плотную [21].

Плотность соединения $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ равна 8.456 г/см^3 (ASTM, Card 32-522). Соединение $\text{Pb}_2\text{Fe}_4\text{Nb}_4\text{O}_{21}$ со структурой аниондефицитного пироклора имеет плотность 7.567 г/см^3 , оно изоструктурно соединению $\text{Pb}_{1.5}\text{Nb}_2\text{O}_{6.5}$, имеющему плотность 6.76 г/см^3 (72-1492). В соответствии с этим принципом вначале должна формироваться структура перовскита, так как ее плотность выше, чем плотность пироклора.

Все эти явления имеют место при механохимическом синтезе и на начальных этапах спекания образцов PFN. Структура пироклора начинает появляться при температурах, когда обеспечивается достаточная подвижность атомов в диффузионных процессах. Тогда в аморфизованных зонах, в соответствии с классическим твердофазным (“термическим”) синтезом, сначала начинает образовываться “рыхлая” структура пироклора, которая при повышении температуры переходит в более плотную структуру перовскита. Как следует из полученных данных, образование различных структур на начальных этапах синтеза в значительной степени связано не только с закономерностями, описанными выше, но и с качеством активации исходных реагентов и образованием в синтезируемом продукте зон (кластеров), обогащенных или обедненных исходными компонентами. Так, порошки, активированные в течение 25 мин, приобретают более совершенную структуру перовскита по сравнению с образцами, активированными в течение 5 мин. При спекании они быстрее проходят стадию появления структуры пироклора, а стадия возникновения структуры чистого перовскита начинается при значительно более низкой температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прослежено изменение фазового состава при синтезе PFN в ходе механической активации и последующей термической обработки. Показано, что при механической активации формирование фаз со структурой перовскита происходит в соответствии с рядом закономерностей:

1) рост давления должен приводить к образованию структуры с более плотной атомной упаковкой,

2) при прочих равных условиях структуры с более высокой симметрией образуются чаще,

3) атомы или молекулы стремятся заполнить пространство не только наиболее симметрично, но и наиболее плотно.

При последующем обжиге формирование структуры происходит в соответствии с процессом классического твердофазного (“термического”) синтеза (смесь исходных реагентов с последующим их обжигом в печи), который начинается с образования структуры типа пироклора.

Формирование структуры в существенной степени зависит от условий механохимического синтеза. При увеличении времени механической активации в результате более качественного измельчения и перемешивания порошков и начала образования требуемых структур на стадии механохимии формирование структуры перовскита в ходе последующего спекания образцов заканчивается при более низких температурах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-01293_a) и Министерства образования и науки РФ (Государственное задание в области научной деятельности, Южный федеральный университет, 2020 г.), а также в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2016-0015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eerenstein W., Mathur N.D., Scott J.F. Multiferroic and Magnetoelectric Materials // *Nature*. 2006. V. 442. № 7104. P. 759–765. <https://doi.org/10.1038/nature05023>
2. Laguta V.V., Stepanovich V.A., Raevski I.P. et al. Magnetoelectric Effect in Antiferromagnetic Multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ and its Solid Solutions with PbTiO_3 // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2017. V. 95. № 1. P. 014207-1–014207-13. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.014207>
3. Раевский И.П. и др. Фазовые переходы и сегнетоэлектрические свойства феррониобата свинца // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1988. Т. 24. № 2. С. 286–289.
4. Sitalo E.I. et al. Dielectric and Piezoelectric Properties of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ – PbTiO_3 Ceramics from the Morphotropic Phase Boundary Compositional Range // *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Contr.* 2011. V. 58. № 9. P. 1914–1918.
5. Zakharov Yu.N., Raevskaya S.I., Lutokhin A.G. et al. Field-induced Enhancement of Pyroelectric Response of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ – PbTiO_3 and $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ – PbTiO_3 Solid Solution Ceramics // *Ferroelectrics*. 2010. V. 399. № 1. P. 20–26. <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.489850>
6. Raevski I.P., Kubrin S.P., Kovrigina S.A. et al. The Effect of PbO Nonstoichiometry on Dielectric and Semiconductive Properties of $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ -based Ceramics // *Ferroelectrics*. 2010. V. 397. № 1. P. 96–101. <https://doi.org/10.1080/00150193.2010.484738>
7. Болдырев Н.А., Павленко А.В., Резниченко Л.А. и др. Влияние карбоната лития на сегнетоэлектрические характеристики керамики феррониобата свинца //

- Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 1. С. 80.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16010012>
8. *Bochenek D., Kruk P., Skulski R., Wawrzata P.* Multiferroic Ceramics $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ Doped by Li // *J. Electroceram.* 2011. V. 26. № 1. P. 8–11.
<https://doi.org/10.1007/s10832-010-9620-9>
 9. *Kassarjian M. P., Newnham R. E., Biggers J. V.* Sequence of Reactions during Calcining of a Lead-iron Niobate Dielectric Ceramic // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1985. V. 64. № 8. P. 1108–1111.
 10. *Аграновская А.И.* Физико-химическое исследование образования сегнетоэлектриков сложного состава со структурой типа перовскита // *Изв. АН СССР. Сер. физ. наук.* 1960. Т. 24. № 10. С. 1275–1281.
 11. *Стрелецкий А.Н. и др.* Закономерности механохимического синтеза сложных оксидов в системе $\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5$ // *Механохимический синтез в неорганической химии* / Под ред. Аввакумова Е.Г. Новосибирск: Наука, 1991. С. 66–83.
 12. *Gao X.S., Xue J.M., Wang J., Yu T., Shen Z.X.* Sequential Combination of Constituent Oxides in the Synthesis of $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ by Mechanical Activation // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. V. 85. № 3. P. 565–572.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00133.x>
 13. *Gusev A.A., Raevskaya S.I., Raevski I.P. et al.* Electron Microscopy, XRD, Dielectric and Mossbauer Studies of Li-doped $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ Ceramics Sintered from Mechanically Activated Powders // *Ferroelectrics.* 2016. V. 496. P. 250–260.
<https://doi.org/10.1080/00150193.2016.1157752>
 14. *Gusev A.A., Raevski I.P., Avvakumov E.G. et al.* Chapter 2. The Effect of Mechanical Activation on the Synthesis and Properties of Multiferroic Lead Iron Niobate // *Springer Proceedings in Physics. "Advanced Materials – Physics, Mechanics and Applications"*. Cham: Springer International Publishing AG, 2014. V. 152. P. 15–26. ISBN: 978-3319037486.
 15. *Gusev A.A., Avvakumov E.G., Karakchiev L.G., Lyakhov N.Z.* Effect of the Nature of Chemical Reagents on the Formation of Nano-sized Piezoceramics of Lead Zirconate-titanate // *Mater. Manuf. Processes.* 2009. V. 24. P. 1072–1078.
<https://doi.org/10.1080/10426910902975981>
 16. *Gusev A.A., Raevski I.P., Avvakumov E.G., Isupov V.P.* Phase Formation on the Surface of Lead Ferroniobate Depending on the Conditions of Mechanochemical Synthesis and Sintering // *Sci. Sintering.* 2016. V. 48. № 3. P. 283–292.
<https://doi.org/10.2298/SOS1603283G>
 17. *Venevtsev Yu.N.* Ferroelectric Family of Barium Titanate // *Mater. Res. Bull.* 1971. V. 6. № 10. P. 1085–1096.
 18. *Laguta V.V., Stephanovich V.A., Savinov M. et al.* Super-spin Glass Phase and Hierarchy of Interactions in Multiferroic $\text{PbFe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2}\text{O}_3$: an Analog of Ferroelectric Relaxors? // *New J. Phys.* 2014. V. 16. № 11. P. 11304–1–11304–19.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/11/113041>
 19. *Аввакумов Е.Г., Каракчиев Л.Г.* Механохимический синтез как метод получения нанодисперсных частиц оксидных материалов // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2004. Т. 12. С. 287–291.
 20. *Зырянов В.В., Сысоев В.Ф., Болдырев В.В., Коростелева Т.В.* Изобретение SU 1375328 A1 (В 02 С 17/08). 23.02.88. Бюл. № 7.
 21. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Изд. второе перераб. и доп. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.