

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
КРИСТАЛЛОВ

УДК 544.344.015.3

МИКРОСТРУКТУРА ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ $Ln_{1-x}Ln'_xMnO_3$
($Ln = Eu, Tb$; $Ln' = Y, Ho$) В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА
ОТ РОМБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ К ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ© 2012 г. Л. Д. Исхакова, В. Ю. Иванов*, А. А. Мухин*, А. М. Балбашов**,
С. В. Лаврищев, А. С. Орехов***Научный центр волоконной оптики РАН, Москва
E-mail: ldisk@fo.gpi.ru

*Институт общей физики РАН, Москва

**Московский энергетический институт

***Институт кристаллографии РАН, Москва

Поступила в редакцию 05.07.2011 г.

Методом бестигельной зонной плавки выращены кристаллы мультиферроиков $Ln_{1-x}Ln'_xMnO_3$ ($Ln = Eu, Tb$; $Ln' = Y, Ho$) с составами в области концентрационного перехода от ромбической структуры к гексагональной. С использованием сканирующего микроскопа показано существование в кристаллических булях регулярной слоистой структуры из чередующихся слоев ромбической и гексагональной фаз, типичной для материалов, полученных направленной кристаллизацией эвтектических композитов. Определены локальный химический и фазовый составы и параметры элементарных ячеек сосуществующих фаз. Охарактеризованы микростроение и морфология слоистых структур для разных условий роста кристаллов. Методом EBSD определена взаимная ориентация кристаллографических осей ромбической и гексагональной фаз в соседних слоях. Особенности ориентации рассмотрены с точки зрения кристаллического строения обеих фаз.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время ведутся интенсивные исследования манганитов редкоземельных элементов (РЗЭ) $LnMnO_3$ (Ln – катион РЗЭ) как базовых соединений для создания не только магниторезистивных, но и мультиферроэлектрических материалов, имеющих важное прикладное значение [1–9]. Совмещение в одной системе магнитных и сегнетоэлектрических свойств открывает принципиальную возможность для создания элементов магнитоэлектрической памяти, датчиков магнитного поля, электрических компонентов, управляемых магнитным полем. Это стимулировало поиск новых соединений данного класса – замещенных манганитов $Ln_{1-x}Ln'_xMnO_3$ [8–11]. Известно, что в зависимости от ионного радиуса РЗЭ манганиты кристаллизуются или в структуре типа перовскита с ромбической решеткой для $Ln = La-Dy$ [2, 3], или в гексагональной структуре для $Ln = Ho-Lu, Sc, Y$ [5–7]. В смешанных манганитах $Ln_{1-x}Ln'_xMnO_3$ в зависимости от состава и размеров катионов РЗЭ происходит стабилизация ромбической или гексагональной фазы, и при определенных условиях могут сосуществовать фазы с сильно различающейся структурой. Кристаллы ромбических $LnMnO_3$ имеют искаженную структуру перовскита, в которой связанные по вершинам $[MnO_6]$ -октаэдры образуют трехмер-

ный каркас [2]; находящиеся в нем катионы РЗЭ имеют координационное число 8. Структура гексагонального $YMnO_3$ не принадлежит к перовскитовому ряду и имеет псевдослоистый характер [7], в ней катионы марганца, окруженные атомами кислорода по мотиву тригональной бипирамиды, образуют слои, между которыми, сочленяясь по вершинам и ребрам, расположены два типа независимых $[YO_7]$ -полиэдров.

Недавно в кристаллах $Eu_{0.5}Y_{0.5}MnO_3$ спектроскопическими и рентгеновскими методами было найдено микроструктурное фазовое расслоение с образованием чередующихся полос из ромбической и гексагональной фаз [12]. Это явление наблюдалось и в кристаллах $Eu_{0.4}Y_{0.6}MnO_3$ [13]. Учитывая интерес к изучению физико-химических свойств замещенных мультиферроиков и возможность их практического применения, цель данной работы состояла в исследовании особенностей микроструктурного фазового расслоения в соединениях $Ln_{1-x}Ln'_xMnO_3$ ($Ln = Eu, Tb$; $Ln' = Y, Ho$).

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Поликристаллические образцы манганитов $Ln_{1-x}Ln'_xMnO_3$ ($Ln = Eu, Tb$; $Ln' = Y, Ho$) синтезированы твердофазным методом с использовани-

ем особо чистых оксидов РЗЭ и марганца. Последний был превращен в Mn_3O_4 прокаливанием при $1200^\circ C$. Величины x в изученных образцах были выбраны вблизи границ фазового перехода от ромбической структуры к гексагональной и составляли: $x = 0.5-0.6$ для $Eu_{1-x}Y_xMnO_3$, $Eu_{1-x}Ho_xMnO_3$ и $x = 0.2-0.3$ для $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$. Смеси оксидов с рассчитанным составом прокаливали при $1200^\circ C$, прессовали в цилиндрические стержни диаметром 10 мм и прокаливали на воздухе при $1400^\circ C$ в течение 10 ч. Объемные кристаллические были $Ln_{1-x}Ln'_xMnO_3$ ($Ln = Eu, Tb$; $Ln' = Y, Ho$) выращены методом бестигельной зонной плавки с радиационным (световым) нагревом на установках зонной плавки УРН-2-3П [14] в потоке аргона или на воздухе со скоростью 1–20 мм/ч с использованием в качестве затравок поликристаллических заготовок этого же состава или ориентированных вдоль [100] кристаллов ромбического манганита лантана-стронция $Ln_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$. Трудной проблемой при выращивании кристаллов манганитов является предотвращение образования трещин в их объеме, обусловленного возникающими в процессе роста кристалла большими напряжениями. Для получения кристаллов высокого качества следовало проводить процесс со скоростями не более 3–5 мм/ч.

Рентгенографическое исследование образцов выполнено на дифрактометре ДРОН-4-13 (CuK_{α} -излучение, графитовый монохроматор). Малые объемы образцов из отдельных участков выращенных кристаллов исследованы с помощью высокочувствительной камеры Гинье Huber G670 ($CuK_{\alpha 1}$ -излучение, графитовый монохроматор).

Изучение химического состава, микроструктуры и морфологии образцов проводили с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) Quanta 200 3D (FEI) и JSM 5910-LV (JEOL) с аналитической системой INCA (Oxford Instruments) с приставками ENERGY для энергодисперсионного микроанализа (EDS) и CRYSTAL для исследований методом дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD). Для выявления микроструктурного расслоения предварительно анализировались изображения в Z-контрасте в режиме отраженных электронов, затем методом EDS устанавливался химический состав различных участков кристалла. Идентификация кристаллических фаз, построение пространственных карт распределения фаз, определение взаимной ориентации кристаллографических осей ромбической и гексагональной фаз в соседних слоях выполнены методом EBSD. Перед исследованием образцы подвергались сначала механической, затем химической полировке.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Данные о фазовом составе образцов и уточненные параметры их элементарных ячеек приведены в табл. 1. Из нее видно, что для трех типов изученных твердых растворов: $Eu_{1-x}Y_xMnO_3$, $Eu_{1-x}Ho_xMnO_3$ и $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$ получены кристаллы с расслоением на ромбическую (пр. гр. $Pbnm$) и гексагональную (пр. гр. $P6_3cm$) фазы. Величина x , при которой становится устойчивой гексагональная структура, снижается с уменьшением ионного радиуса РЗЭ от европия к тербию с $x = 0.5-0.6$ для $Eu_{1-x}Y_xMnO_3$ и до $x = 0.2-0.3$ для $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$. Далее состав двухфазных образцов обозначается условно по валовому составу, рассчитанному из исходной загрузки компонентов. В двухфазных образцах, полученных для кристаллов с близкими величинами x в валовом составе, параметры элементарных ячеек как ромбических, так и гексагональных фаз соответственно близки по величине.

На состав сосуществующих фаз и их количественные соотношения большое влияние оказывают условия роста кристалла (атмосфера, скорость роста и др.). Так, в случае $Tb_{1-x}Y_xMnO_3$ рост в инертной атмосфере дает возможность получить однофазные кристаллы с гексагональной структурой при меньшем содержании иттрия, чем при проведении процесса на воздухе [15]. Стабилизация гексагональной модификации в атмосфере аргона и ромбической в атмосфере с кислородом установлена для кристаллов $DyMnO_3$ в [6]. Наиболее сложный фазовый состав имеют участки кристаллов вблизи их поверхности. Например, на поверхности кристалла $Tb_{0.7}Y_{0.3}MnO_3$ обнаружены две фазы, в то время как в его сердцевине присутствует только гексагональная фаза (таблица).

На изображениях поперечных и продольных сечений изученных кристаллов (СЭМ, режим отраженных электронов с идентификацией фаз методом EBSD) присутствовали чередующиеся полосы ромбической и гексагональной фаз (рис. 1). Темные полосы на микрофотографиях в Z-контрасте соответствуют обогащенной иттрием гексагональной фазе, а светлые полосы – обогащенной европием ромбической фазе. В $Eu_{0.4}Ho_{0.6}MnO_3$, наоборот, светлые полосы соответствуют обогащенной гольмием гексагональной фазе с большим атомным номером, чем у европия. В кристаллах $Eu_{0.5}Y_{0.5}MnO_3$ в ромбической фазе величина $x_{ромб}$ изменяется в пределах 0.48–0.54, а в гексагональной фазе $x_{гекс} = 0.67-0.74$; при этом в кристаллах имеются участки с составом, мало отличающимся от стехиометрии $Eu_{0.5}Y_{0.5}MnO_3$. В кристаллах $Eu_{0.4}Y_{0.6}MnO_3$ $x_{ромб} = 0.56-0.63$ и $x_{гекс} = 0.69-0.75$. В случае $Eu_{0.4}Ho_{0.6}MnO_3$ $x_{ромб} = 0.58-0.60$ и $x_{гекс} = 0.73-0.75$, а для $Tb_{0.7}Y_{0.3}MnO_3$ $x_{ромб} = 0.28-0.31$ и $x_{гекс} = 0.39-0.41$.

Рентгенометрические данные для кристаллов $Ln_{(1-x)}Ln'_xMnO_3$ ($Ln = Eu, Tb; Ln' = Y, Ho$)

Валовый состав кристалла	Сингония*	Параметры элементарной ячейки, Å			$V, \text{Å}^3$
		a	b	c	
$EuMnO_3$	<i>O</i>	5.338(2)	5.849(2)	7.455(3)	232.7
$Eu_{0.9}Y_{0.1}MnO_3$	<i>O</i>	5.336(2)	5.862(2)	7.438(3)	232.7
$Eu_{0.8}Y_{0.2}MnO_3$	<i>O</i>	5.331(2)	5.867(2)	7.431(2)	232.4
$Eu_{0.7}Y_{0.3}MnO_3$	<i>O</i>	5.321(3)	5.858(3)	7.415(4)	231.2
$Eu_{0.5}Y_{0.5}MnO_3$	<i>O</i>	5.3002(10)	5.8499(7)	7.4025(10)	229.5
	<i>H</i>	6.212(3)		11.342(4)	379.0
$Eu_{0.5}Y_{0.5}MnO_3$	<i>O</i>	5.2994(4)	5.8509(5)	7.4026(7)	229.6
$Eu_{0.4}Y_{0.6}MnO_3$	<i>O</i>	5.2939(9)	5.8391(11)	7.3960(14)	228.6
	<i>H</i>	6.2141(21)		11.345(3)	379.4
$Eu_{0.25}Y_{0.75}MnO_3$	<i>H</i>	6.1955(9)		11.419(3)	379.6
$Eu_{0.4}Ho_{0.6}MnO_3$	<i>O</i>	5.277(1)	5.8408(8)	7.384(2)	227.5
	<i>H</i>	6.1743(9)		11.363(2)	375.2
$Tb_{0.8}Y_{0.2}MnO_3$	<i>O</i>	5.293(2)	5.845(2)	7.394(2)	228.8
$Tb_{0.8}Y_{0.2}MnO_3$ (Ar)	<i>O</i>	5.2317(4)	5.8047(5)	7.3875(6)	224.3
	<i>H</i>	6.198(3)		11.415(1)	371.4
$Tb_{0.7}Y_{0.3}MnO_3$ (периферия)	<i>O</i>	5.289(2)	5.841(2)	7.390(2)	223.0
	<i>H</i>	6.185(6)		11.440(7)	379.0
$Tb_{0.7}Y_{0.3}MnO_3$ (сердцевина)	<i>H</i>	6.192(4)		11.42(2)	379.0
$Tb_{0.6}Y_{0.4}MnO_3$	<i>H</i>	6.180(1)		11.446(5)	378.6
$Tb_{0.6}Y_{0.4}MnO_3$	<i>O</i>	6.182(3)	5.854(3)	11.442(8)	378.6
		5.287(2)		7.391(3)	227.9
$Tb_{0.6}Y_{0.4}MnO_3$	<i>H</i>	6.184(2)		11.447(7)	379.1
$Tb_{0.5}Y_{0.5}MnO_3$ (Ar)	<i>H</i>	6.180(1)		11.441(5)	378.4

* *O* – ромбическая, пр. гр. $Pbnm$; *H* – гексагональная, пр. гр. $P6_3cm$.

Микроструктура трех типов изученных кристаллов $Ln_{1-x}Ln'_xMnO_3$ – типичная для полосчатых структур эвтектик с направленной кристаллизацией (НКЭ) [16, 17]. Для систем с манганитами это явление ранее детально не исследовалось.

Морфологические особенности кристаллических буль показаны на рис. 1 и 2. Для образцов $Eu_{0.5}Y_{0.5}MnO_3$ и $Eu_{0.4}Y_{0.6}MnO_3$ характерно достаточно регулярное расположение полос (рис. 1а, 1б). В поперечном сечении кристаллов $Eu_{0.4}Y_{0.6}MnO_3$ чередующиеся полосы, как правило, ориентированы вдоль одного из диаметров. На фоне полосчатой структуры имелись концентрические кольца из обогащенной иттрием гексагональной фазы (рис. 1б). В кристаллах $Eu_{0.4}Ho_{0.6}MnO_3$ наблюдались домены с нерегулярным расположением полос (рис. 1г). Изменения в ориентации полос и их отклонение от преимущественного направления, в особенности на периферийных участках кристаллов, наблюдались даже при малых скоростях роста (рис. 2а). В кристаллах $Eu_{1-x}Ln'_xMnO_3$ реализовались протяженные однофазные области. Как видно из рис. 2б, на примере кристалла с ва-

ловым составом $Eu_{0.5}Y_{0.5}MnO_3$ показана однофазная область, состав которой практически совпадает со стехиометрией $Eu_{0.5}Y_{0.5}MnO_3$.

Период полосчатой структуры λ [16, 17], определяемый суммой ширины двух смежных слоев разных фаз (рис. 1а), изменялся в пределах 10–40 мкм; при этом наиболее характерны участки с λ 15–20 мкм. Величины λ и толщина полос каждой из фаз зависели от скорости роста, участка кристалла и его состава. На рис. 2в, 2г на примере $Eu_{0.4}Y_{0.6}MnO_3$ показано, что величина λ увеличивается с уменьшением скорости роста. Периферийные зоны кристалла $Tb_{0.7}Y_{0.3}MnO_3$ содержали ~20% гексагональной фазы с λ ~ 5–10 мкм. Центральная часть кристалла $Tb_{0.8}Y_{0.2}MnO_3$ содержала менее 10% этой фазы, она представляет собой либо очень тонкие полосы, либо присутствует в виде отдельных включений.

В качестве исходных параметров элементарных ячеек при идентификации фаз использовались данные, полученные ранее при рентгенографическом исследовании (таблица). Во всех исследованных образцах в пределах самих полос фазы надежно идентифицировались.

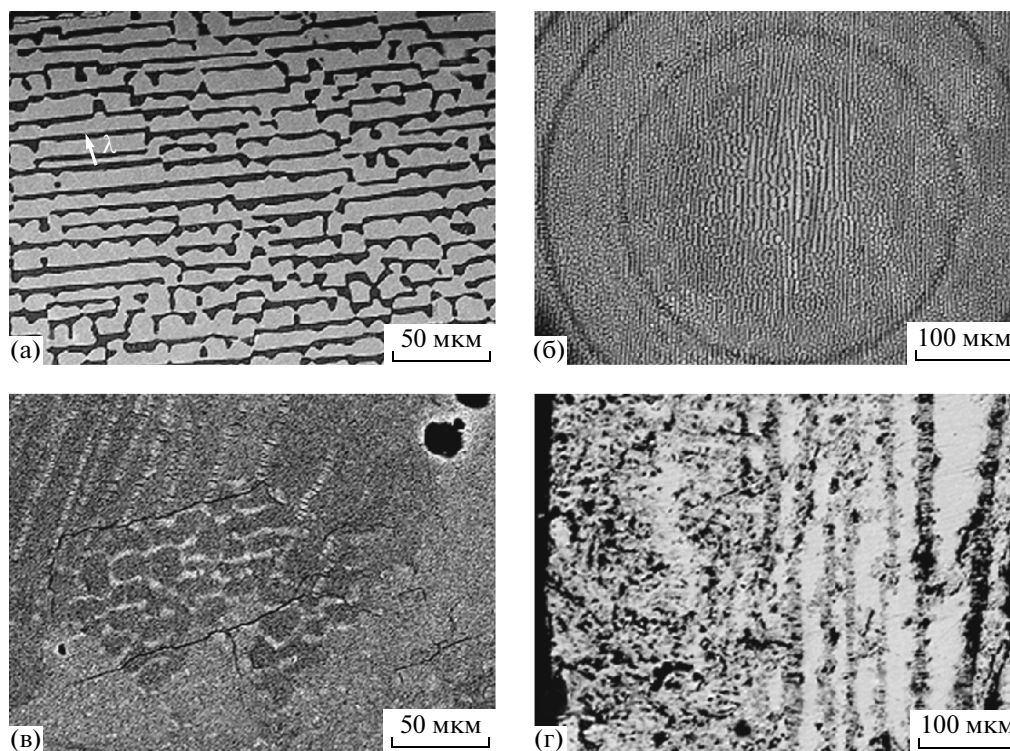


Рис. 1. Микрофотографии полосчатых структур для поперечных сечений в режиме отраженных электронов в Z-контрасте: а – $\text{Eu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnO}_3$; б – $\text{Eu}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{MnO}_3$; в – $\text{Eu}_{0.4}\text{Ho}_{0.6}\text{MnO}_3$; г – $\text{Tb}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnO}_3$.

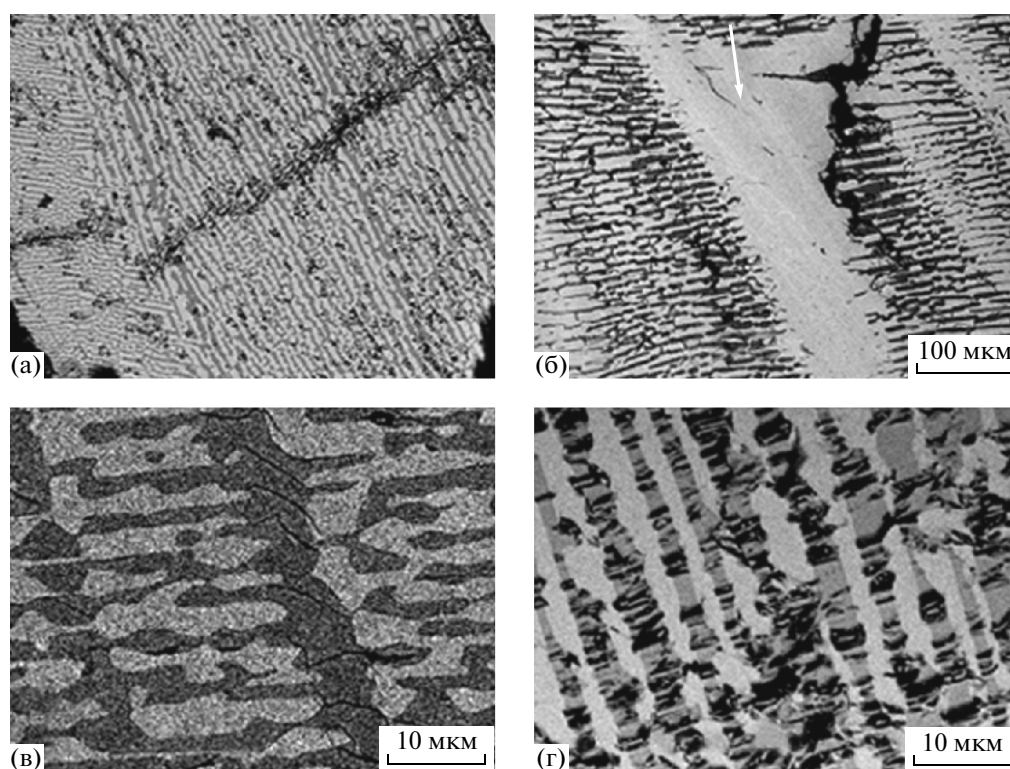


Рис. 2. Микрофотографии $\text{Ln}_{1-x}\text{Ln}'_x\text{MnO}_3$: а – домены с различным расположением полос и микротрещины в $\text{Eu}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{MnO}_3$; б – однофазная область (показана стрелкой) в $\text{Eu}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{MnO}_3$; толщина полос в $\text{Eu}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{MnO}_3$ при скорости роста в 1 мм/ч (в) и 5 мм/ч (г).

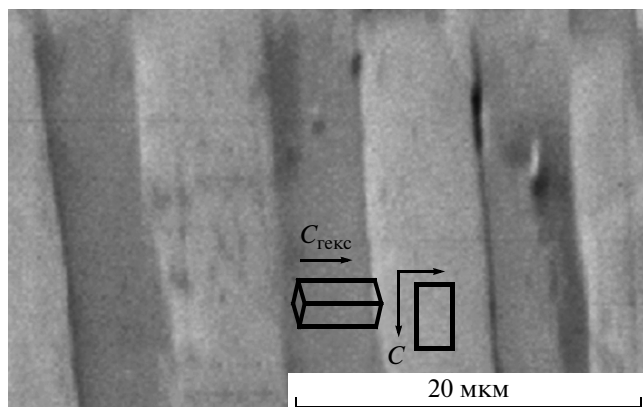


Рис. 3. Взаимная ориентация кристаллографических осей гексагональной и ромбической фаз в $\text{Eu}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{MnO}_3$.

Для наиболее точного определения взаимной ориентации осей двух фаз выбран малодефектный образец состава $\text{Eu}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{MnO}_3$, плоскость среза которого отклонялась от кристаллографической плоскости (010) ромбической ячейки на $\sim 5^\circ$, а ось его роста была направлена вдоль оси b элементарной ячейки ромбической фазы. Линейный профиль межзеренной разориентации для этого кристалла показал, что как для ромбической, так и гексагональной фаз величина разориентации не превышала 1.6° . Таким образом, в пределах ошибки эксперимента этот двухфазный образец можно рассматривать как монокристалл. При построении пространственной ориентационной карты с осями прибора были совмещены оси ячейки ромбической фазы (рис. 3). При этом ориентации $(0\bar{1}0)[00\bar{1}]$ ромбической фазы (установка $Pbnm$) соответствуют ориентации $(20\ 16\ \bar{3}6\ \bar{1})[\bar{1}3\ 14\ \bar{1}0]$ гексагональной фазы. Для данного

кристалла приблизительно взаимную ориентацию осей ромбической и гексагональной фаз можно представить как $[010]_{\text{ромб}} \parallel \approx [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{гекс}}$, $[100]_{\text{ромб}} \parallel \approx \approx [0001]_{\text{гекс}}$ и $[001]_{\text{ромб}} \parallel \approx [10\bar{1}0]_{\text{гекс}}$.

В изученных образцах наблюдались в основном два варианта взаимных ориентаций осей двух фаз. В образцах с направлением $[0001]$ гексагональной фазы соотносятся оси X или Y ромбической фазы в соседнем слое. В кристаллах с большей дефектностью в областях, где происходил сдвиг полос или изменение их направления, наблюдалась четко выраженная блочность с независимым изменением ориентации осей обеих фаз. Это показано на рис. 4, где представлены карты пространственной ориентации образца $\text{Eu}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{MnO}_3$, выращенного со скоростью 20 мм/ч.

Совокупность данных, полученных для образцов всех трех составов, показывает, что особенность микроструктур изученных манганитов — это отсутствие жесткого закона взаимных ориентаций ромбической и гексагональной фаз в данных твердых растворах. Таким образом, можно говорить лишь о размерных соответствиях в ориентации фаз. Так, ось Z гексагональной ячейки ($c_{\text{гекс}} = 11.4\text{\AA}$) почти параллельна осям ромбической ячейки, удвоенные величины параметров которых $2a$ ($5.3\text{\AA} \times 2$) или $2b$ ($5.8\text{\AA} \times 2$) близки к $c_{\text{гекс}}$. При этом наибольшее отклонение между осями могло достигать 20° – 25° . Увеличение блочности и разориентации проявлялось в большей степени для гексагональной фазы, когда ее содержание в кристалле было существенно меньше, чем ромбической. Отсутствие строго определенной закономерности во взаимной ориентации в слоях объясняется различием в строении этих двух фаз. Как указывалось выше, в сравниваемых структурах нет аналогичных по строению и геометрическим параметрам фрагментов. В боль-

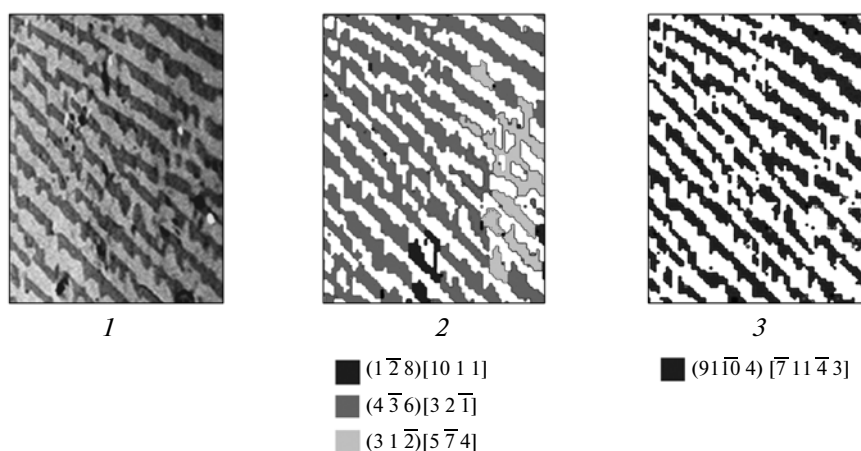


Рис. 4. Пространственная карта ориентации в направлении нормали к поверхности кристалла $\text{Eu}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{MnO}_3$ (20 мм/ч): 1 — исследованный участок образца; карты ориентации для ромбической (2) и гексагональной фаз (3).

шинстве работ, например в [17, 18] по микроструктурам НКЭ в оксидных системах, изучались и рассматривались случаи, когда структуры сосуществующих фаз основаны на принципах плотнейших упаковок и имеют большее размерное соответствие в строении катионных каркасов.

ВЫВОДЫ

Методами СЭМ, РФА и EBSD установлены области кристаллохимической нестабильности для твердых растворов манганитов $Ln_{1-x}Ln'_xMnO_3$ ($Ln = Eu, Tb$; $Ln' = Y, Ho$) с микроструктурным расслоением на ромбическую и гексагональную фазы. Определены составы сосуществующих фаз и параметры их элементарных ячеек.

Показано, что морфологические особенности образцов твердых растворов типичны для кристаллизации эвтектического типа с выделением фаз в виде пластин микронных размеров. В зависимости от условий кристаллизации наблюдались изменения в толщине и направлении полос, образование доменов с нерегулярным расположением полос и выделением одной из фаз. Выявлена зависимость толщины полос от скорости роста кристаллов.

Пространственные карты ориентации ромбической и гексагональной фаз показывают, что в образцах могут реализоваться два типа взаимной ориентации: $[100]_{\text{ромб}} \parallel \approx [0001]_{\text{гекс}}$ или $[010]_{\text{ромб}} \parallel \approx [0001]_{\text{гекс}}$. Области с изменением в направлении полос отличаются блочностью; наибольшая разориентация кристаллов характерна для гексагональной фазы и увеличивается с уменьшением ее доли в образце.

Работа выполнена в рамках проекта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 08-02-91326-IND).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kimura T., Goto T., Shintani H. et al. // Nature. 2003. V. 426. P. 55.
2. Mori T., Kamegashira N., Aoki K. et al. // Mater. Lett. 2002. V. 54. P. 238.
3. Uusi-Esko K., Malm J., Imamura N. et al. // Mater. Chem. Phys. 2008. V. 112. P. 1029.
4. Blasko J., Ritter C., Garcia J. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 62. № 9. P. 5609.
5. Katsufuji T., Masaki M., Machida A. et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 134434.
6. Иванов В.Ю., Мухин А.А., Прохоров А.С. и др. // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 9. С. 1630.
7. Van Aaken B.B., Meetsma A., Palstra Th.T.M. // Acta Cryst. C. 2001. V. 57. P. 230.
8. Noda K., Akaki M., Kikuchi T. et al. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 089905.
9. Hemberger J., Schrettle F., Pimenov A. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 035118.
10. Togunaga M., Yamasaki Y., Onose Y. et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 187202.
11. Yamasaki Y., Miyasaka S., Goto Y. et al. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 184418.
12. Sarma D.D., Budai J., Shenoy G. et al. // Adv. Functional Mater. 2012.
13. Iskhakova L.D., Ivanov V. Yu., Mukhin A.A. et al. // Int. Conf. "Functional Materials" Partenit, Crimea, Ukraine, October 5–10, 2009. Abstr. P. 461.
14. Balbashov A.M., Egorov S.K. // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. P. 498.
15. Иванов В.Ю., Мухин А.А., Прохоров А.С. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91. Вып. 8. С. 424.
16. Куриц В., Зам П.Р. // Направленная кристаллизация эвтектических материалов. М.: Металлургия, 1980. 272 с.
17. LLorca J., Orera V.M. // Progr. Mat. Sci. 2006. V. 51. P. 711.
18. Mazerolles L., Michel D., Hytch M.J. // J. Europ. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 1389.