

УДК 537.9

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ШПИНЕЛИ И ПЕРОВСКИТА

© 2014 г. М.В. Таланов¹, Л.А. Шилкина¹, В.М. Таланов²,
Н.П. Шабельская², Л.А. Резниченко¹

Поступила 23.07.2014

По керамической технологии изготовлены магнитоэлектрические композиты $0,6(\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4)/0,4((\text{Na}, \text{Li}, \text{Sr})\text{NbO}_3+\text{MnO}_2)$. Изучено влияние температуры спекания композитов на их фазовый состав, структуру и плотность (рентгеновскую, измеренную и относительную). Определено, что оптимальной температурой спекания композитов является 1200 °С. Установлено, что полученные композиты являются двухфазными (перовскит и шпинель) системами. Показано, что модуляция структуры шпинели более четко проявляется при низких температурах спекания (1180 °С), в то время как модуляция структуры перовскита – при высоких (1220 °С). Сделано предположение, что обнаруженные модуляции структуры перовскита и шпинели могут быть связаны с упорядоченными протяженными дефектами типа плоскостей кристаллографического сдвига, уплотняющими и упрочняющими структуру. Об этом свидетельствуют половины ячеек в длине волны модуляции (32,5 ячеек для фазы перовскита и 35,5 ячеек для фазы шпинели). Исчезновение модуляции в фазе шпинели при приближении к оптимальной температуре спекания может быть связано с формированием более совершенной кристаллической структуры. Обнаружено, что при повышении температуры спекания (≥ 1200 °С) наблюдается исчезновение примесной фазы (фазы пироклора) и изменение фазового состава перовскита ($\text{P} + \text{Пск} \rightarrow \text{P}$).

Ключевые слова: композит, перовскит, шпинель, кристаллографический сдвиг, керамика.

ВВЕДЕНИЕ

Сосуществование и взаимное влияние магнитной и электрической подсистем в магнитоэлектрических (МЭ) материалах позволяет использовать их при создании различных преобразователей, при этом появляется принципиальная возможность управления магнитными характеристиками путем вариации электрического поля и наоборот. Однако в настоящее время практически нет однофазных материалов, которые имели бы величины МЭ-коэффициентов, обеспечивающих практические приложения.

В результате в физике и химии твердого тела начало формироваться новое направление – создание и исследование материалов-композитов с МЭ-свойствами, в которых совмещены сегне-

тоэлектрическая (СЭ) и магнитная подсистемы благодаря образованию гетерофазной структуры, сочетающей СЭ и магнитные компоненты. Преимуществом данного подхода является возможность выбора по отдельности магнитных и СЭ-фаз, а также способа их соединения в одном материале (например, в виде слоев [1], смесей и др.).

Для создания композита с высокими МЭ-коэффициентами необходимо выполнение нескольких условий: магнитные и СЭ-компоненты материала должны иметь высокие значения соответственно магнитострикционных и пьезоэлектрических параметров, невысокие значения проводимости, развитый механический контакт между фазами. Состав композита должен отвечать оптимальному соотношению содержания магнитной и СЭ-фаз.

Широкое распространение получили МЭ-композиты с магнитными и сегнетоэлектрическими компонентами со структурой шпинели и перовскита, соответственно [2; 3]. Однако остаются малоизученными вопросы взаимного влияния друг на друга весьма различных по структуре и свойствам фаз, целевой оптимизации составов и способов получения композитов с высокими МЭ-коэффициентами.

¹ Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета (Research Institute of Physics, Southern Federal University), 334090, Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194.

² Южно-Российский государственный политехнический университет (South-Russian State Polytechnic University), 346428, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132; e-mail: mvtalanov@sfedu.ru

В данной работе представлены результаты исследований, направленных на поиск и создание новых композитов со структурой шпинели и перовскита с высокими значениями МЭ-коэффициентов. В качестве магнитной составляющей был выбран твердый раствор (ТР) состава $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на основе шпинелей NiFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 , характеризующийся высокими значениями сопротивления и магнито-стрикционных коэффициентов. Выбор соотношения NiFe_2O_4 и ZnFe_2O_4 был сделан на основе результатов работ [4; 5], в которых при изучении композитов составов $0,9\text{BaTiO}_3-0,1\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3-\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ было показано, что максимальные значения МЭ-коэффициента наблюдаются при $x = 0,7-0,8$. В качестве СЭ составляющей выступили бессвинцовые перовскитовые твердые растворы (ТР) на основе системы $(\text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_3$, отличающиеся относительно высокими пьезоэлектрической активностью и температурой Кюри.

Целью данной работы явилось установление закономерностей формирования структуры бессвинцовых композитов состава $0,6(\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4)/0,4((\text{Na}, \text{Li}, \text{Sr})\text{NbO}_3 + \text{MnO}_2)$, полученных при различных технологических регламентах.

ОБЪЕКТЫ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Исследуемые в работе композиты были изготовлены из смесей предварительно полученных материалов со структурами шпинели и перовскита. Синтез шпинели состава $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ осуществлялся по обычной керамической технологии. Для интенсификации процесса синтеза в состав образцов вводили хлорид калия марки “хч”. Синтез проводился по методике [6] при температуре 900°C в течение 5 ч. По окончании процесса синтеза образцы размалывали до размера зерен не более $0,3\text{ мкм}$ и отмывали от хлорида калия дистиллированной водой. Синтез перовскита на основе $(\text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_3$ осуществлялся в две стадии при температурах $(850-870)^\circ\text{C}$ в течение 6 ч на каждой стадии. Исходные компоненты композита имеют следующие структурные характеристики: $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$, кубическая симметрия, параметр ячейки $a = 8,372\text{ Å}$, $\frac{1}{8}V = 73,35\text{ Å}^3$; $(\text{Na}, \text{Li}, \text{Sr})\text{NbO}_3 + \text{MnO}_2$ – смесь фаз: ромбической (Р) с моноклинной (М) приведенной ячейкой и ромбоэдрической (Рэ) приблизительно в равных количествах. Параметры М-ячейки: $a = 3,912\text{ Å}$, $b = 3,876\text{ Å}$, $\beta = 90,78^\circ$, $V = 59,32\text{ Å}^3$, параметры Рэ-ячейки: $a = 3,907\text{ Å}$, $\alpha = 89,17^\circ$, $V = 59,58\text{ Å}^3$ (при $T_{\text{сп}} = 1200^\circ\text{C}$). Исходные вещества отвешивали с точностью до $0,1\text{ мг}$, гомогенизировали в агатовой ступке, помещали в алундовый тигель и подвергали

термообработке при температуре 900°C в течение 2 ч. Спекание серии проб с целью определения оптимальных условий получения образцов проводилось при температурах $1110, 1150, 1180, 1200$ и 1220°C с выдержкой в течение 2 ч.

Рентгендифракционные исследования выполнялись на приборе ДРОН 3,0 ($\text{Co}_{K\alpha}$ -излучение). Измеренная плотность $\rho_{\text{изм}}$ определялась методом гидростатического взвешивания в октане. Расчет рентгеновской плотности $\rho_{\text{рентг}}$ производили по формуле $\rho_{\text{рентг}} = 1,66 \frac{M}{V}$, где M – масса формульной единицы в граммах, V – объем перовскитной ячейки в Å^3 . Относительную плотность $\rho_{\text{отн}}$, % рассчитывали по формуле $\rho_{\text{изм}} / \rho_{\text{рентг}} \cdot 100$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведена зависимость $\rho_{\text{изм}}$ от $T_{\text{сп}}$, свидетельствующая о сильном влиянии $T_{\text{сп}}$ на $\rho_{\text{изм}}$

($\frac{\rho_{\text{max}} - \rho_{\text{min}}}{\rho_{\text{min}}} \approx 12\%$, где ρ_{max} – максимальное,

ρ_{min} – минимальные значения $\rho_{\text{изм}}$, достигаемые при изменении $T_{\text{сп}}$). Замедление роста и “насыщение” зависимости $\rho_{\text{изм}}(T_{\text{сп}})$ при $T_{\text{сп}} = 1180^\circ\text{C}$, возможно, связано с приближением к температуре плавления образца ($T_{\text{сп}} = 1250^\circ\text{C}$). Максимальное значение $\rho_{\text{отн}}$ ($95,6\%$) достигается при $T_{\text{сп}} = 1200^\circ\text{C}$.

На рисунке 2 приведены дифрактограммы исследуемых композитов при $T_{\text{сп}} = 1180, 1200$ и 1220°C . При $T_{\text{сп}} = 1180^\circ\text{C}$ дифрактограмма, кроме рефлексов $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и твердых растворов на основе системы $(\text{Na}, \text{Li})\text{NbO}_3$, содержит очень слабую ($I/I_1 = 4$, где I – относительная интенсивность сильного рефлекса примесной фазы, I_1 – относительная интенсивность самой сильной линии на рентгено-

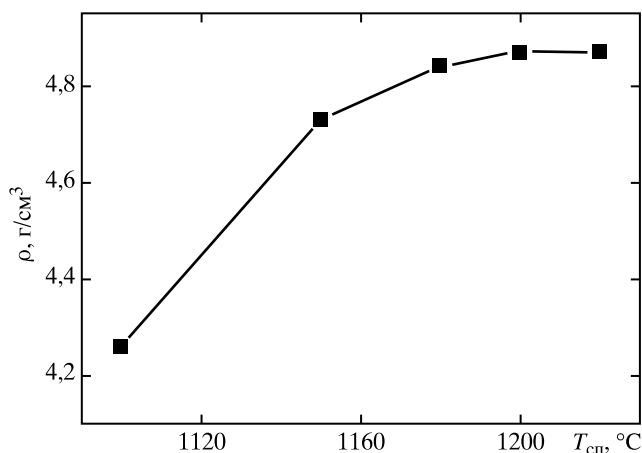


Рис. 1. Зависимость экспериментальной плотности исследуемого композита от $T_{\text{сп}}$

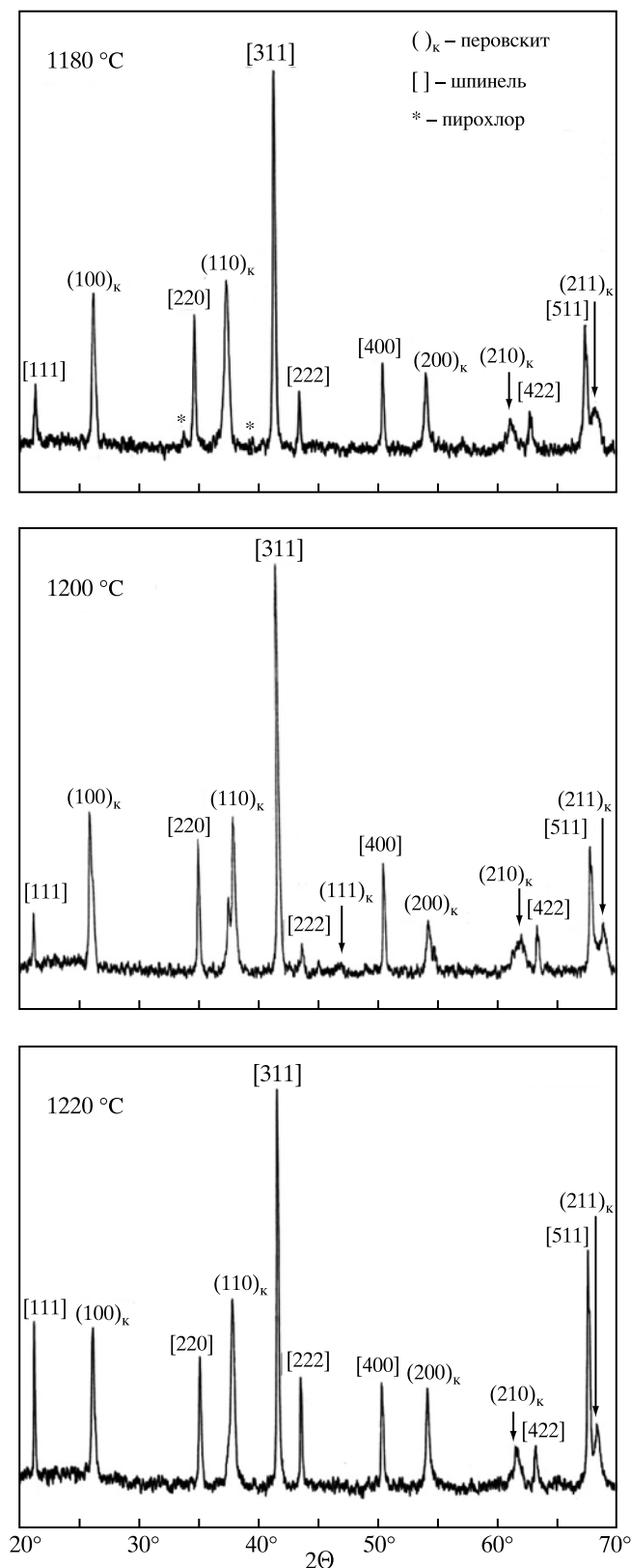


Рис. 2. Дифрактограммы композитов при разных температурах спекания в интервале углов $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$ (в квадратных скобках обозначены линии шпинели, в круглых – линии перовскита)

грамме) линию посторонней фазы, предположительно пирохлора. Повышение $T_{\text{сп}}$ до 1200°C и 1220°C приводит к исчезновению линий примесной фазы и повышению интенсивности рефлексов фазы шпинели. Последнее связано с приближением к оптимальной $T_{\text{сп}}$ фазе шпинели, при которой формируется более совершенная кристаллическая структура. Таким образом, на основании анализа рентгенографических данных и результатов измерения $\rho_{\text{изм}}$ выбрана оптимальная $T_{\text{сп}} = 1200^\circ\text{C}$.

На рисунке 3 показаны рентгеновские линии $(200)_\text{к}$ и $(220)_\text{к}$ перовскитной фазы композита, а на рисунке 4 – линии 400 и 440 шпинели. Из рисунка 3 видно, что для дифрактограмм фазы перовскита характерно сильное диффузное рассеяние, которое искажает профили линий, особенно $(220)_\text{к}$. Это не позволяет однозначно установить фазовый состав перовскита в композите. При $T_{\text{сп}} = 1180^\circ\text{C}$ твердый раствор представляет собой смесь Р (с приведенной М-ячейкой) и псевдокубической (Пск, не Рэ) фаз. Последняя при $T_{\text{сп}} = 1200$ и 1220°C исчезает, при этом присутствие малого количества Рэ-фазы не исключается.

В таблице 1 приведены параметры элементарной ячейки фазы шпинели и М-ячейки фазы перовскита, входящих в состав композита, и плотности керамических образцов: измеренная, рентгеновская, относительная. Видно, что при повышении $T_{\text{сп}}$ до 1220°C объем ячейки в обоих случаях уменьшается и приближается к значениям в исходных компонентах.

На рисунке 3 также видно, что рядом с линиями $(200)_\text{к}$ расположены слабые сателлиты, свидетельствующие о модуляции структуры (на рис. 3 обозначены c^- и c^+ со стороны меньших и больших углов θ , соответственно). Длина волны модуляции Λ , рассчитанная по положению сателлита c^- относительно основного пика 200, равна $127 \text{ \AA}$, что соответствует 32,5 ячейки. Расчет проводился по формуле $\Lambda = \left(\frac{1}{d_{200}} - \frac{1}{d_c} \right)^{-1}$ [7]. Половины ячеек в длине волны модуляции структуры перовскита говорят о том, что причиной модуляции могут быть упорядоченные протяженные дефекты типа плоскостей кристаллографического сдвига. В [8; 9] на примере Ti- и Nb-содержащих соединений было показано, что наличие в структуре материала ионов с переменной валентностью может способствовать возникновению точечных дефектов – анионных вакансий. Последние элиминируются путем сдвига одной части структуры относительно другой вдоль определенного кристаллографического направления, образуя протяженные дефекты-плоскости кристаллографического сдвига, которые можно

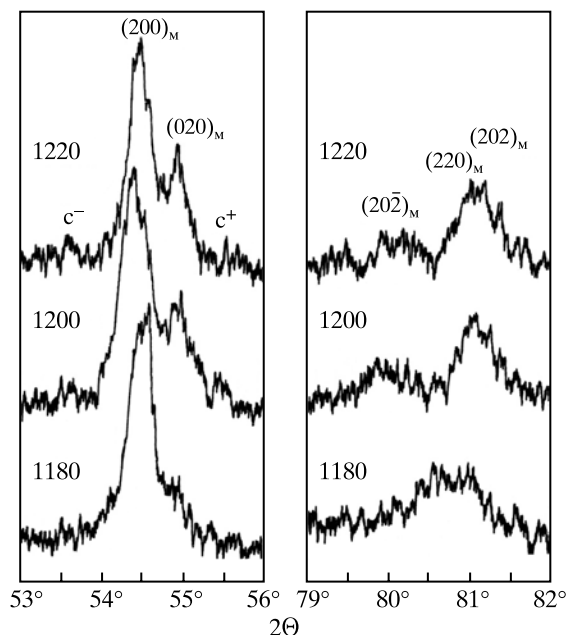


Рис. 3. Дифракционные отражения $(200)_k$ и $(220)_k$ перовскита, входящего в состав композита, при разных температурах спекания

рассматривать как трансляционные модуляции исходной структуры [10].

На рисунке 4 видно, что дифрактограмма шпинели, в отличие от перовскита, характеризуется четкими, узкими линиями, что говорит о хорошо сформированной структуре. На дифрактограмме образца, полученного при $T_{\text{сп}}=1180^\circ\text{C}$, рядом с линией 440 со стороны меньших углов θ хорошо видны сателлиты, обозначенные на рисунке c_1^- и c_2^- , которым соответствуют длины волн модуляции $\Lambda_1 = 421 \text{ \AA}$ (35,5 ячеек), $\Lambda_2 = 210 \text{ \AA}$, $\Lambda_2 = \frac{1}{2}\Lambda_1$.

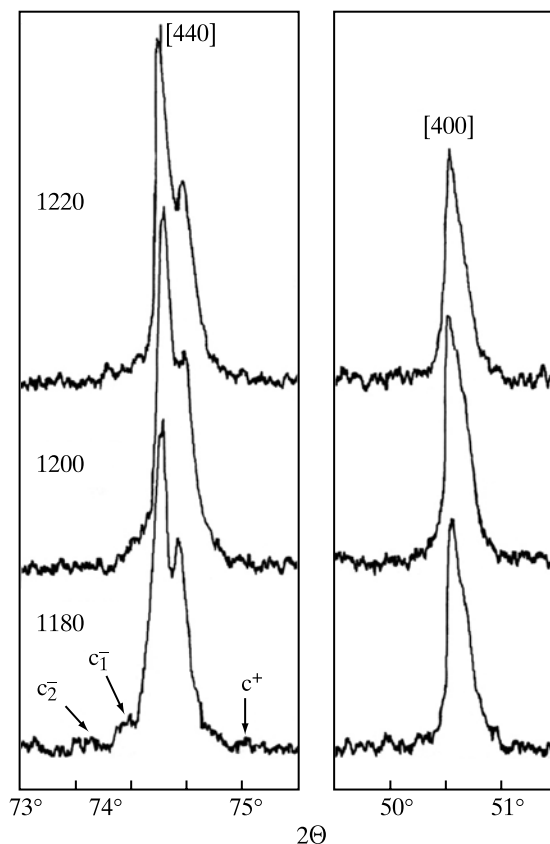


Рис. 4. Дифракционные отражения 400 и 440 шпинели, входящей в состав композита, при разных температурах спекания. При $T_{\text{сп}}=1180^\circ\text{C}$ у основания линии 440 со стороны меньших углов четко видны диффузные максимумы – сателлиты c_1^- и c_2^-

Отметим, что модуляция структуры шпинели более четко проявляется при низких $T_{\text{сп}}$, в то время как модуляция структуры перовскита – при высоких $T_{\text{сп}}$. Это можно объяснить следующим. В состав

Таблица 1. Структурная характеристика фаз, входящих в состав композита, и плотности керамических образцов: измеренная, рентгеновская, относительная

$T_{\text{сп}}, ^\circ\text{C}$	Состав, I/I_1 отн. ед.	Симметрия	Параметры моноклинной ячейки перовскита				$\rho_{\text{рентг. моно. фазы}}, \text{г/см}^3$	Параметры кубической ячейки шпинели		$\rho_{\text{рентг. куб. фазы}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{рентг. комп.}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{изм. комп.}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{отн. комп.}}, \%$
			$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$\beta, \text{угл. град.}$	$V, \text{\AA}^3$		$a, \text{\AA}$	$\frac{1}{8}V, \text{\AA}^3$				
1180	100-шпин. 38-перовск. 4-пирохл.	Куб Р+Пск	3,913 3,915	3,883	90,67	59,45 60,01	4,521	8,380	73,55	5,367	5,085	4,84	95,18
1200	100-шпин. 38-перовск.	Куб Р	3,914	3,880	90,76	59,44	4,543	8,379	73,53	5,369	5,094	4,87	95,60
1220	100-шпин. 47-перовск.	Куб Р	3,912	3,878	90,70	59,34	4,551	8,375	73,44	5,376	5,101	4,87	95,48

шпинели входят ионы с более стабильным валентным состоянием (Ni^{2+} и Zn^{2+}), а железо, учитывая, что объем ячейки с ростом $T_{\text{сп}}$ уменьшается, вероятно, остается в трехвалентном состоянии. Поэтому исчезновение модуляции в фазе шпинели при повышении $T_{\text{сп}}$ может быть связано с формированием более совершенной кристаллической структуры при приближении к оптимальной $T_{\text{сп}}$. Фаза перовскита содержит ион с переменной валентностью Nb^{5+} , который с ростом температуры восстанавливается с образованием кислородных вакансий. Последние по мере их накопления упорядочиваются и исключаются путем кристаллографического сдвига. В [11] показано, что в устойчивой высокотемпературной модификации $\alpha\text{-Nb}_2\text{O}_5$ основного структурообразующего реагента фазы перовскита с ростом температуры увеличивается плотность протяженных дефектов – плоскостей кристаллографического сдвига, упрочняющих структуру.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом:

- разработана технология получения беспримесных композитов состава $0,6(\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4)/0,4(\text{Na, Li, Sr})\text{NbO}_3+\text{MnO}_2$;
- установлена зависимость фазового состава и структуры изучаемого композита от $T_{\text{сп}}$ и определена оптимальная $T_{\text{сп}}$ (1200 °C);
- показано, что модуляция структуры шпинели более четко проявляется при низких $T_{\text{сп}}$ (1180 °C), в то время как модуляция структуры перовскита – при высоких $T_{\text{сп}}$ (1220 °C). Кроме того, при повышении $T_{\text{сп}}$ (≥ 1200 °C) наблюдается исчезновение примесной фазы и изменение фазового состава перовскита ($\text{P} + \text{Пск} \rightarrow \text{P}$);
- сделано предположение, что обнаруженные модуляции структуры перовскита и шпинели могут быть связаны с упорядоченными протяженными дефектами типа плоскостей кристаллографического сдвига, уплотняющими и упрочняющими структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мухортов В.М., Головки Ю.И., Бирюков С.В., Масычев С.И., Широков В.Б., Анохин А.В. 2013. Гетероструктуры, многослойники и сверхрешетки нелинейных диэлектриков – новая континуальная среда для микроэлектроники нового поколения. *Вестник Южного научного центра*. 9 (юбилейный выпуск): 37–48.
2. Zheng H., Wang J., Lofland S.E., Ma Z., Mohaddes-Ardabili L., Zhao T., Salamanca-Riba L., Shinde S.R., Ogale S.B., Bai F., Viehland D., Jia Y., Schlom D.G., Wuttig M., Roytburd A., Ramesh R. 2004. Multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ Nanostructures. *Science*. 303: 661–663.
3. Eerenstein W., Mathur N.D., Scott J.F. 2006. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*. 442: 759–765.
4. Upadhyay S.K., Reddy V.R. 2013. Study of $0.9\text{BaTiO}_3\text{-}0.1\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magneto-electric composite ceramics. *J. Appl. Phys.* 113: 114107(1–4).
5. Srinivasan G., Rasmussen E.T., Hayes R. 2003. Magnetoelectric effects in ferrite-lead zirconate titanate layered composites: The influence of zinc substitution in ferrites. *Phys. Rev. B*. 67: 014418 (1–10).
6. Таланов В.М., Шабельская Н.П. Патент на способ получения шпинелей на основе феррита-хромита цинка. С1 2257953 RU В 01 J 23/86. 37/04. Опубл. 10.08.2005. Бюл. № 22.
7. Гинье А. 1961. *Рентгенография кристаллов*. М., Физматлит: 604 с.
8. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Титов С.В., Разумовская О.Н. 2003. Фазы Магнели в Ti-содержащих сложных оксидах и их твердых растворах. *Кристаллография*. 48 (3): 421–427.
9. Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Гагарина Е.С., Юзюк Ю.И., Разумовская О.Н., Козинкин А.В. Кристаллографический сдвиг в ниобиевых оксидах различного состава. *Кристаллография*. 49 (5): 909–916.
10. Рао Ч.Н.Р., Гопалакришнан Дж. 1990. *Новые направления в химии*. Новосибирск, Наука: 520 с.
11. Резниченко Л.А., Ахназарова В.В., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Дудкина С.И. 2009. Инварный эффект в $n\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\alpha_{\text{в.т.}}\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\gamma_{\text{в.т.}}\text{-Nb}_2\text{O}_5$. *Кристаллография*. 54 (3): 493–502.

PREPARATION AND STRUCTURE OF MAGNETOELECTRIC COMPOSITES BASED ON SPINEL AND PEROVSKITE

M.V. Talanov, L.A. Shilkina, V.M. Talanov,
N.P. Shabelskaya, L.A. Reznichenko

Magnetoelectric composites of $0.6(\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4)/0.4(\text{Na, Li, Sr})\text{NbO}_3+\text{MnO}_2$ are prepared by conventional ceramic technology. The effect of composites' sintering temperature on their phase composition, structure, and density (X-ray, measured and relative) is studied. It has been determined that the optimum sintering temperature of the composites is 1200 °C and that the obtained composites are two phase systems

(perovskite and spinel). It has been indicated that the modulation of spinel structure is more accurate and distinct at low sintering temperatures (1180 °C), while the modulation of perovskite structure – at high temperatures (1220 °C). It is suggested that the detected modulation of the perovskite and spinel structures may be associated with ordered extended defects such as crystallographic shear planes, sealing and reinforcing the structure. This is evidenced by half of the cells in the wavelength modulation (32.5 cells for the perovskite phase and 35.5 cells for the spinel phase). Disappearance of the spinel phase modulation when approaching the optimum sintering temperature may be due to formation of a more perfect crystalline structure. It has been registered that the increase of composite sintering temperature ($T_{\text{sint}} \geq 1200$ °C) leads to the disappearance of an impurity phase (pyrochlore phase) and the change of perovskite phase composition ($R + \text{Psc} \rightarrow R$).

Key words: composite, perovskite, spinel, crystallographic shear, ceramics.

REFERENCES

1. Mukhortov V.M., Golovko Yu.I., Biryukov S.V., Masychev S.I., Shirokov V.B., Anokhin A.V. 2013. [Heterostructures, multilayers, and superlattices of nonlinear dielectrics – a new continual medium for a new generation of microelectronics]. *Vestnik Yuzhnogo Nauchnogo Tsentra*. 9(Anniversary Issue): 37–48. (In Russian).
2. Zheng H., Wang J., Lofland S.E., Ma Z., Mohaddes-Ardabili L., Zhao T., Salamanca-Riba L., Shinde S.R., Ogale S.B., Bai F., Viehland D., Jia Y., Schlom D.G., Wuttig M., Roytburd A., Ramesh R. 2004. Multiferroic BaTiO₃-CoFe₂O₄ Nanostructures. *Science*. 303: 661–663. (In English).
3. Eerenstein W., Mathur N.D., Scott J.F. 2006. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*. 442: 759–765. (In English).
4. Upadhyay S.K., Reddy V.R. 2013. Study of 0.9BaTiO₃-0.1Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ magneto-electric composite ceramics. *J. Appl. Phys.* 113: 114107 (1–4). (In English).
5. Srinivasan G., Rasmussen E.T., Hayes R. 2003. Magnetoelectric effects in ferrite-lead zirconate titanate layered composites: The influence of zinc substitution in ferrites. *Phys. Rev. B*. 67: 014418 (1–10). (In English).
6. Talanov V.M., Shabelskaya N.P. [A method for producing iron-chromium-nickel spinel, Patent 1 2257953 Russia]. B 01 J 23/86, 37/04. Statement 29.01.2004; Publ.10.08.2005, Bull. N 22. (In Russian).
7. Guinier A. 1961. *Radiocristallographie*. M., “Fizmatlit”: 604 p. (In Russian).
8. Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Titov S.V., Razumovskaya O.N. 2003. Magneli phases in Ti-containing oxides and their solid solutions. *Crystallography Reports*. 48(3): 377–383. (In English).
9. Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Gagarina E.S., Yuzuk Yu.I., Razumovskaya O.N., Kozinkin A.V. 2004. Crystallographic shear in niobium oxides of different compositions. *Crystallography Reports*. 49(5): 909–916. (In English).
10. Rao C.N.R., Gopalakrishnan J. 1990. *New directions in solid state chemistry*. Cambridge, Cambridge University Press: 520 p. (In English).
11. Reznichenko L.A., Akhnazarova V.V., Shilkina L.A., Razumovskaya O.N., Dudkina S.I. 2009. Invar effect in n-Nb₂O₅, α_{ht}-Nb₂O₅, and γ_{lt}-Nb₂O₅. 54(3): 493–502. (In English).