

УДК 544.015.4;537.226.4

## ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕРМОБАРИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

© 2019 г. В. В. Ефремов<sup>1, \*</sup>, М. Н. Палатников<sup>1</sup>, Ю. В. Радюш<sup>2</sup>, О. Б. Щербина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – Обособленное подразделение ФИЦ “Кольский научный центр Российской академии наук”, Россия, 184209 Мурманская обл., Апатиты, Академгородок, 26а

<sup>2</sup>Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, Беларусь, 220072 Минск, ул. П. Бровки, 19

\*e-mail: efremov@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 14.06.2018 г.

После доработки 20.11.2018 г.

Принята к публикации 10.12.2018 г.

Методом импеданс-спектроскопии исследованы электрические характеристики и фазовые состояния серии сегнетоэлектрических твердых растворов  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y = 0.1–0.5$ ) со структурой перовскита, полученных методом термобарического синтеза при высоких давлениях и температуре. Обнаружены аномалии на зависимостях  $\epsilon'(T)$  и  $\sigma_{sv}(T)$ , связанные с фазовыми переходами в образцах. Выявлено, что увеличение концентрации Ta приводит к снижению температуры Кюри. Определены значения статической удельной проводимости в зависимости от температуры, энthalпии активации носителей заряда. Обнаружено, что  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_3$  является высокотемпературным суперионом. Обсуждаются возможные механизмы обнаруженных явлений.

**Ключевые слова:** импеданс-спектроскопия, сегнетоэлектрики, фазовые переходы, удельная проводимость

**DOI:** 10.1134/S0002337X19050038

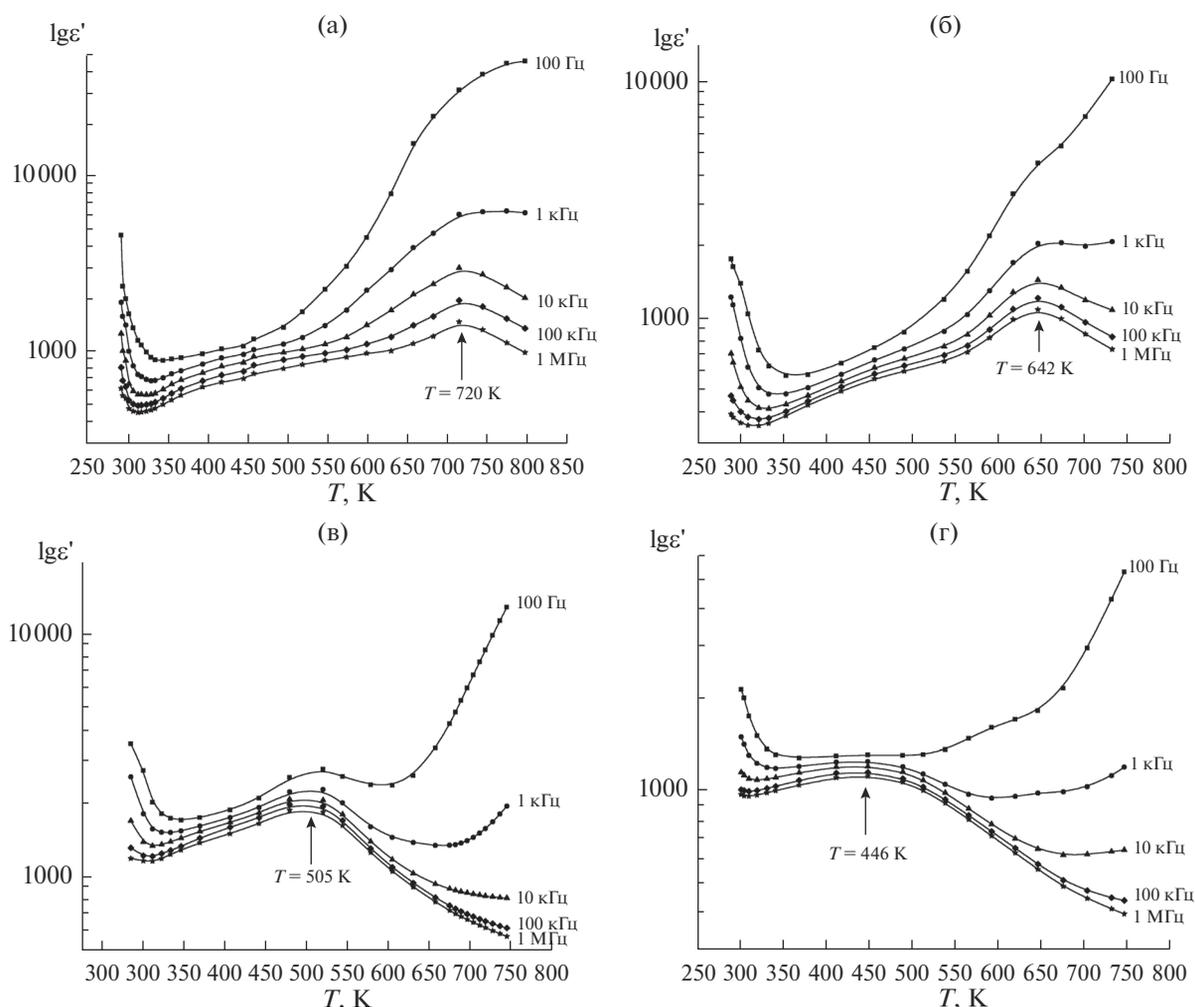
### ВВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрическая (СЭ) керамика привлекает внимание исследователей и разработчиков в различных областях науки и техники в связи с постоянно расширяющимися возможностями ее применения. Одними из важнейших СЭ со структурой кислородно-октаэдрического типа являются сложные оксиды со структурой перовскита на основе твердых растворов (ТР) ниобатов-танталатов натрия-лития, которые к тому же не содержат свинец, поэтому их промышленное производство в большей степени удовлетворяет современным экологическим требованиям [1–7]. В них наблюдаются температурные и концентрационные фазовые переходы (ФП), в том числе сегнето- и антисегнетоэлектрической природы [2–7]. ФП сопровождаются изменением характера упорядоченных искажений кристаллической решетки, связанных с кристаллохимическими особенностями исходных соединений и эффектом напряжения межатомных связей, обусловленным несоответствием размеров катионов объемам занимаемых ими полиэдров [5]. Так, в СЭ ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  на осно-

ве ниобата натрия наблюдаются концентрационные и температурные ФП, в том числе связанные с изменением типа дипольного упорядочения, морфотропные области сосуществования фаз с различающимися упорядоченными искажениями перовскитной структуры [2, 3, 5].

Синтез СЭ ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Ta}_y\text{Nb}_{1-y}\text{O}_3$  при высоких давлениях и температурах позволяет повысить степень микрооднородности и увеличить диапазон взаимной растворимости компонентов [4, 6, 7]. Так, в условиях синтеза при высоких давлениях область существования ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  на основе  $\text{NaNbO}_3$  со структурой перовскита существенно расширяется (до  $x = 0.25$ ) по сравнению с условиями синтеза при нормальном давлении ( $x \leq 0.16$ ) [4–7].

В настоящей работе методом импеданс-спектроскопии впервые исследованы электрические характеристики и фазовые состояния серии СЭ ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y = 0.1–0.5$ ) со структурой перовскита, полученных методом термобарического синтеза при высоких давлениях и температурах.



**Рис. 1.** Температурные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_3$  (а),  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_3$  (б),  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_3$  (в),  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  (г).

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез керамических СЭ ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y = 0.1-0.5$ ) осуществлялся последовательно: синтез при атмосферном давлении (по обычной керамической технологии) и термобарический синтез при высоком давлении. Синтез под высоким давлением проводили на прессовой установке ДО 138А при  $P = 6$  ГПа и  $T = 1400-1800$  К. Время синтеза составляло 3 мин. Более детально условия синтеза описаны в работах [6, 7].

Для изучения диэлектрических свойств и проводимости исследовали дисперсию комплексного импеданса в диапазоне частот  $0.1-10^7$  Гц в режиме ступенчатого нагрева (геометрия плоского конденсатора, электроды Pt), с помощью Solartron-1260. Методика обработки данных позволила корректно разделить вклады различных физико-химических процессов [8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе исследована дисперсия комплексного импеданса  $Z^*(\omega)$  СЭ ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y = 0.1-0.5$ ) в интервале температур (от комнатной до  $\sim 800$  К), включающем область СЭ ФП. Для каждого из исследуемых образцов было проведено несколько непрерывных циклов (до восьми) нагрев-охлаждение. По измеренным  $Z$  и  $\varphi$  рассчитаны значения комплексной диэлектрической проницаемости, температурные зависимости реальных частей которых приведены на рис. 1.

На температурных зависимостях  $\varepsilon'(T)$  (рис. 1) обнаруживаются аномалии в виде максимумов. Гладкие и размытые максимумы в высокотемпературной области связаны с тем, что образец претерпевает СЭ ФП предположительно II рода (рис. 1). С увеличением в СЭ ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$  концентрации Та температура Кюри закономерно снижается.

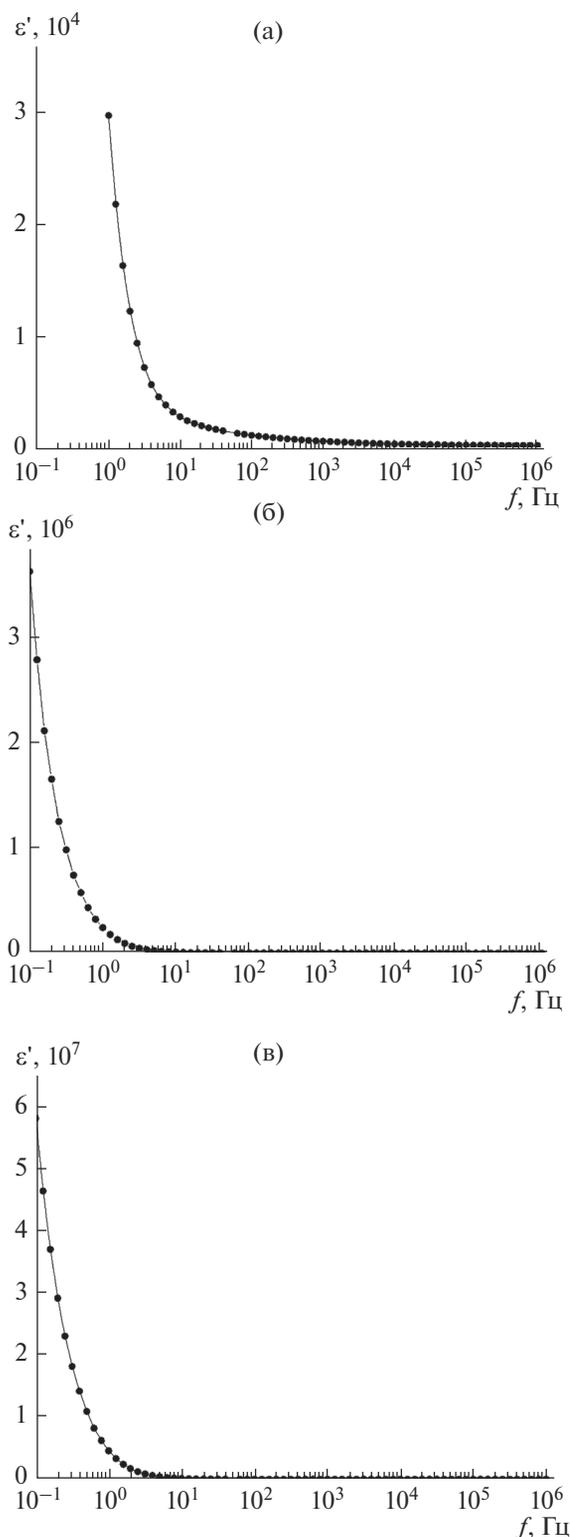
При комнатной температуре у СЭ ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y = 0.1-0.5$ ) также обнаруживаются аномалии в виде резкого падения реальной части диэлектрической проницаемости. Учитывая, что образцы подвергались непрерывному циклу нагрев–охлаждение, маловероятно, что данная аномалия связана с наличием в образце адсорбированной воды. Тем более что с каждым новым циклом измерения почти всегда наблюдалось увеличение глубины дисперсии  $\epsilon'$  (рис. 2).

Учитывая, что электропроводность вносит вклад в диэлектрический отклик [9, 10], подобное поведение должно проявиться и в диаграммах комплексного импеданса. Действительно, на  $Z''Z'$ -диаграммах наблюдается падение электропроводности с увеличением температуры (рис. 3).

Кристаллическая решетка соединений на основе ниобата натрия характеризуется упорядоченными искажениями, коллективными смещениями анионов и катионов. Тип упорядоченных искажений меняется при изменении температуры, приводя к ФП. Известно, что ниобат натрия при различных температурах испытывает шесть ФП, т.е. может находиться в семи основных фазовых состояниях [11–15].

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что  $\text{NaNbO}_3$  при комнатной температуре является гетерогенной системой как в фазовом, так и в доменном отношении [15]. В работе [15] установлено, что в области существования  $R$ -фазы имеются две промежуточные фазы –  $R_1$  и  $R_2$ . При повышении температуры  $R$ -фаза переходит в  $R_1$ -фазу. Этот переход является переходом I рода. Фаза  $R_1$  переходит в  $R_2$ -фазу. Также в  $\text{NaNbO}_3$  обнаружен ряд дополнительных фазовых переходов ( $Q-Q_1-Q_2$ ) выше температуры ФП в  $N$ -фазу [16–18]. Однако природа фаз  $Q$ ,  $Q_1$  и  $Q_2$  неизвестна.

Соответственно, можно сделать предположение, что данная аномалия в области комнатной температуры может быть связана с одним из следующих ФП:  $P \leftrightarrow R_1$ ,  $N \leftrightarrow Q$  или  $P \leftrightarrow Q$ . Однако в работе [19] было установлено, что  $\text{NaNbO}_3$  претерпевает ФП  $N \leftrightarrow Q$  в области температур 310 К. Таким образом, более вероятно, что данная аномалия, выявленная на зависимости  $\epsilon'(T)$  вблизи комнатной температуры, связана с ФП  $N \leftrightarrow Q$ . Поскольку ТР на основе ниобата натрия чувствительны к структурной неоднородности, то температуры ФП могут сильно изменяться в образцах с одинаковой концентрацией компонентов, но разным генезисом. Так, авторы [20, 21] делают вывод, что увеличение концентрации Li в ниобате натрия стабилизирует  $Q$ -фазу, которая сосуществует с  $P$ -фазой. Дальнейшее увеличение кон-



**Рис. 2.** Частотные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости СЭ ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_3$  при комнатной температуре: а – второй цикл нагрев–охлаждение, б – третий цикл нагрев–охлаждение, в – четвертый цикл нагрев–охлаждение.

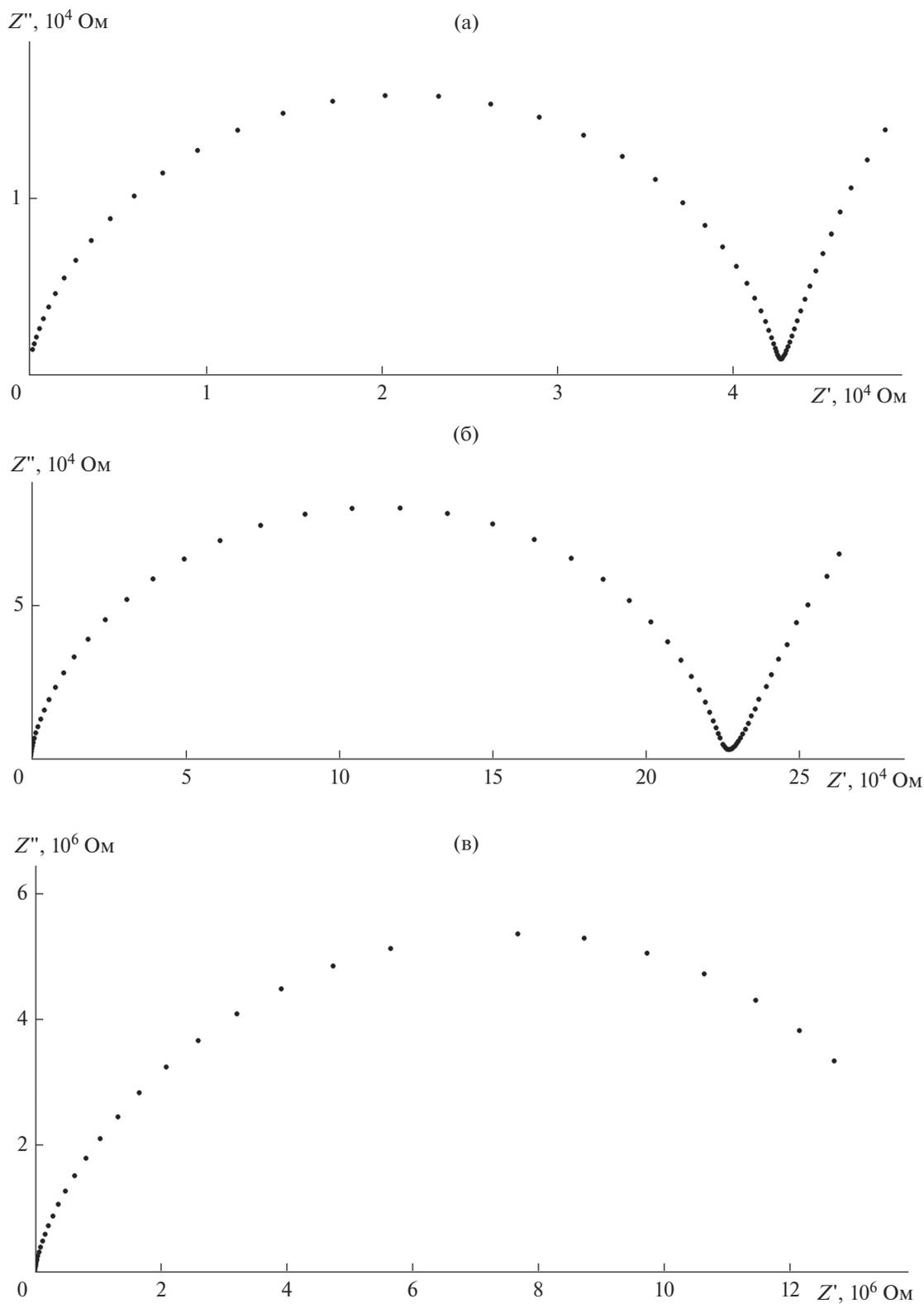
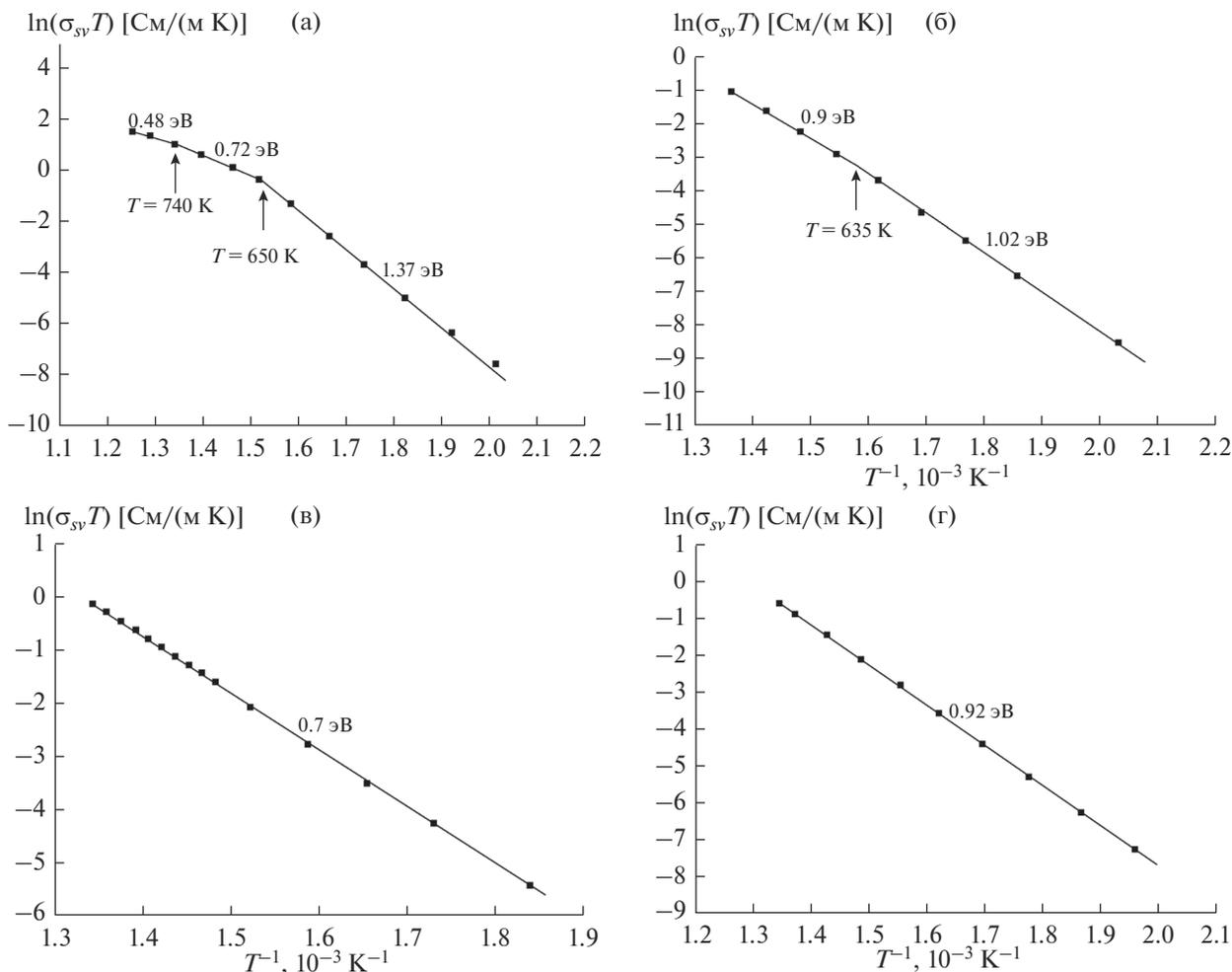


Рис. 3. Диаграммы комплексного импеданса СЭ ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_3$ : а – 294, б – 300, в – 315 К.



**Рис. 4.** Температурные зависимости статической удельной проводимости СЭ ТР:  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_3$  (а),  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_3$  (б),  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_3$  (в),  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  (г).

центрации Li превращают исследуемую систему в однофазную со структурой, характерной для Q-фазы. Однако для подтверждения данного вывода требуются дальнейшие исследования.

Диаграммы импеданса для каждого образца исследованном температурном диапазоне были качественно подобны (рис. 3). При экстраполяции дуги полуокружностей до пересечения с осью абсцисс были определены значения реальной части импеданса, обусловленной объемной ионной проводимостью образца. Частоту  $\omega_{\max}$ , соответствующую максимуму на дугах окружностей, связывают с наиболее вероятным временем релаксации  $\tau$  соотношением  $\omega_{\max}\tau = 1$ .

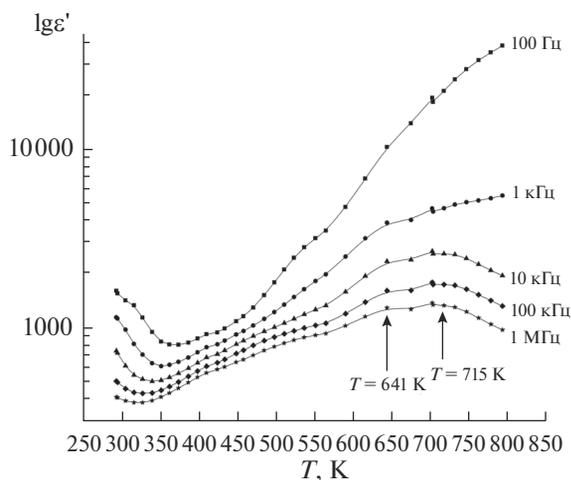
В области низких частот наблюдается релаксационный процесс, характеризующий электрические свойства приконтактных областей исследуемой керамики. Наличие этих низкочастотных релаксационных процессов является следствием образования двойного электрического слоя вблизи электродов, поскольку релаксация процесса

ионной миграции протекает достаточно медленно, этот вклад в импедансе доминирует при низких частотах.

Из анализа полученных диаграмм импеданса (в приближении  $\omega \rightarrow 0$ ) были рассчитаны значения удельной статической проводимости  $\sigma_{sv}$  (рис. 4), характеризующие процесс ионного транспорта в объеме образца. Как видно из рис. 4, зависимость  $\sigma_{sv}(T)$  удовлетворяет закону Аррениуса

$$\sigma T = A_0 \exp\left(-\frac{H_a}{kT}\right).$$

На зависимостях  $\sigma_{sv}(T)$  для СЭ ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_3$  обнаруживаются изломы с изменениями величин энтальпий активации носителей заряда (рис. 4а, 4б). Температуры, при которых наблюдаются изломы, совпадают с температурами, при которых наблюдаются аномалии реальной части диэлектрической проницаемости (см. рис. 1 и 5), и связаны с тем, что образцы претерпевают СЭ ФП. Для СЭ ТР



**Рис. 5.** Температурные зависимости реальной части диэлектрической проницаемости СЭ ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_3$  (пятый цикл нагрев–охлаждение).

$\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  (рис. 4в, 4г) не наблюдаются изломы с изменением величины энтальпий активации носителей заряда. Это связано с тем, что для этих образцов СЭ ФП наблюдается при более низких температурах, а с помощью используемого нами оборудования вследствие слишком низкой проводимости в данном температурном диапазоне не представлялось возможным построить температурную зависимость удельной статической проводимости.

Кроме того, для СЭ ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_3$  в области температур  $\sim 650$  К (рис. 4а) обнаруживается еще один излом на зависимости  $\sigma_{\text{ст}}(T)$ , не связанный, как излом при  $\sim 720$  К, с основной аномалией на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 1а и 4а). Действительно, в этой области температур аномалий на зависимостях  $\epsilon'(T)$  СЭ ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_3$  не наблюдается (рис. 1а). В ходе измерений на пятом цикле нагрев–охлаждение на температурной зависимости реальной части диэлектрической проницаемости в данной области температур все же наблюдались аномалии (рис. 5). По всей видимости, данная аномалия электрофизических свойств связана с тем, что образец претерпевает структурный ФП  $P \leftrightarrow R$ , который в соединениях на основе ниобата натрия происходит при  $\sim 620\text{--}640$  К [11–15].

Сравнивая данные по  $\sigma_{\text{ст}}(T)$  и  $\epsilon'(T)$ , можно видеть некоторые различия в величине температуры СЭ ФП. Это может быть связано не только с методическими погрешностями измерений и обработкой данных, но и с изменением свойств СЭ ТР при длительных высокотемпературных отжигах. Так, к примеру, в работе [19] авторы наблюдали схожие результаты при измерениях теплоемкости

$C_p(T)$  и коэффициента теплового расширения  $\alpha(T)$  керамических образцов ниобата натрия-лития.

Для всех образцов по температурным зависимостям статической удельной проводимости в исследованном температурном интервале были установлены величины энтальпии активации  $H_a$  носителей заряда (рис. 4). Величины  $H_a$  для образцов  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_3$  и  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.8}\text{O}_3$  в СЭ-фазе превышают 1 эВ (см. рис. 4а, 4б), что характерно для объемной ионной проводимости. Для двух образцов с большей концентрацией тантала ( $y = 0.4$  и  $0.5$ ) величины  $H_a$  для СЭ-фазы установить не удалось вследствие низкой проводимости в данном температурном диапазоне и особенностей используемого оборудования.

Выше температуры СЭ ФП  $H_a < 1$  эВ. Особенно сильное уменьшение  $H_a$  выше  $740$  К наблюдается для СЭ ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_3$ :  $H_a \approx 0.48$  эВ, что характерно для суперионной проводимости [5]. Данный образец к тому же обладает достаточно высокой электропроводностью при  $T > 740$  К (рис. 4а). Сопоставляя данные по электропроводности и энтальпии активации носителей заряда, можно предположить, что ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_3$  переходит в состояние с суперионной проводимостью, что хорошо соотносится с данными работ [5, 6]. Геометрические условия для ионного транспорта в соединениях типа  $\text{ABO}_3$  наиболее благоприятны для А-катионов, и суперионная проводимость в СЭ ТР  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$  со структурой перовскита может осуществляться только ионами лития малого радиуса [5].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследованы электрические характеристики и фазовые состояния серии СЭ ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_y\text{Ta}_{1-y}\text{O}_3$  ( $y = 0.1\text{--}0.5$ ) со структурой перовскита, полученных методом термобарического синтеза при высоком давлении. Установлено, что образцы претерпевают СЭ ФП предположительно II рода, при этом с увеличением концентрации Та температура Кюри закономерно снижается.

Обнаружено, что исследуемые СЭ ТР в области комнатной температуры претерпевают ФП, природа которого однозначно не установлена, но предположительно связана с ФП  $N \leftrightarrow Q$ . Определены значения статической удельной проводимости СЭ ТР в зависимости от температуры и энтальпии активации носителей заряда. Обнаружено, что ТР  $\text{Li}_{0.17}\text{Na}_{0.83}\text{Nb}_{0.1}\text{Ta}_{0.9}\text{O}_3$  в высокотемпературной области переходит в состояние с суперионной проводимостью.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00099\18.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hardiman B., Henson R.M., Peeves C.P., Zeyfand R.R.* Hot Pressing of Sodium Lithium Niobate Ceramic with Perovskite-Type Structures // *Ferroelectrics*. 1976. V. 12. P. 157–159.
2. *Резниченко Л.А., Шилкина Л.А.* Исследование морфотропных областей в системе твердых растворов  $\text{NaNbO}_3\text{--LiNbO}_3$  // *Изв. АН СССР, сер. физ.* 1975. Т. 39. № 5. С. 1118–1121.
3. *Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Дудкина С.И., Гагарина Е.С., Бородин А.В.* Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства твердых растворов на основе ниобата натрия // *Неорган. материалы*. 2003. Т. 39. № 2. С. 187–199.
4. *Радюш Ю.В., Олехнович Н.М., Вышатко Н.П., Мороз И.И., Пушкарев А.В., Палатников М.Н.* Структурные фазовые переходы в твердых растворах  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ , синтезированных при высоких давлениях // *Неорган. материалы*. 2004. Т. 40. № 9. С. 1110–1114.
5. *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Калинин В.Т.* Сегнетоэлектрические твердые растворы на основе оксидных соединений ниобия и тантала. Санкт-Петербург: Наука, 2002. С. 304.
6. *Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Ефремов В.В., Громов О.Г., Радюш Ю.В.* Синтез, фазовые состояния и электрофизические свойства твердых растворов высокого давления  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  // *Неорганические материалы*. 2008. Т. 44. № 11. С. 1375–1379.
7. *Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Efremov V.V., Bormanis K.* Dielectric dispersion and ion conductivity in high-pressure  $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$  solid solutions // *Ferroelectrics*. 2009. V. 39. № 1. P. 91–98.
8. *Tsai Y.-T., Whitmore D.H.* Nonlinear Least-Squares Analyses of Complex Impedance and Admittance Data for Solid Electrolytes // *Solid State Ionics* 1982. V. 7. P. 129–139.
9. *Хладик Дж.* Физика электролитов. М.: Мир, 1978. 530 с.
10. *Barsoukov E., Macdonald J.R.* Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Application. New York: Wiley, 2005. P. 595.
11. *Megaw H.D.* The Seven Phases of Sodium Niobate // *Ferroelectrics* 1974. V. 7. P. 87–89.
12. *Lefkowitz J., Lukazewicz K., Megaw H.D.* The High-Temperature Phases of Sodium Niobate and the Nature of Transitions in Pseudosymmetric Structures // *Acta Crystallogz.* 1966. V. 20. P. 670.
13. *Glozer A.M., Megaw H.D.* Studies of the Lattice Parameters and Domains in the Phase Transitions of  $\text{NaNbO}_3$  // *Acta Crystallogz.*, Sect. A. 1973. V. 29. P. 489–495.
14. *Ishida K., Honjo G.* Soft Modes and Superlattice Structures in  $\text{NaNbO}_3$  // *Phys. Soc. Jpn.* 1973. V. 34. P. 1279–1288.
15. *Chen J., Feng D.* TEM Study of Phases and Domains in  $\text{NaNbO}_3$  at Room Temperature // *Phys. Status. Solidi. A*. 1988. V. 109. P. 171–185.
16. *Shiratori Y., Magrez A., Fischer W., Pithan Ch., Waser R.* Temperature-Induced Phase Transitions in Micro-, Submicro-, and Nanocrystalline  $\text{NaNbO}_3$  // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 18493–18502.
17. *Raevski I.P., Reznitchenko L.A., Smotrakov V.G., Er-emkin V.V., Malitskaya M.A., Shilkina L.A., Kuznetsova E.M.* New Data on the Polymorphous Transformations and T-x Phase Diagrams of  $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$  and  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  Solid Solutions // *Ferroelectrics*. 2002. V. 265. P. 129–137.
18. *Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Гагарина Е.С., Раевский И.П., Дулькин Е.А., Кузнецова Е.М., Ахназарова В.В.* Структурные неустойчивости, несоизмерные модуляции, P- и Q-фазы в ниобате натрия в интервале 300–500 К // *Кристаллография*. 2003. Т. 48. С. 493–501.
19. *Горев М.В., Бондарев В.С., Раевская С.И., Флеров И.Н., Малицкая М.А., Раевский И.П.* Теплофизические исследования структурных фазовых переходов в твердом растворе  $\text{Na}_{0.95}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$  // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2016. Т. 80. № 9. С. 1145–1149.
20. *Jimenez R., Sanjuan M.L., Jimenez B.* Stabilization of the Ferroelectric Phase and Relaxor-Like Behaviour in Low Li Content Sodium Niobates // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2004. V. 16. P. 7493.
21. *Yuzyuk Yu.I., Gagarina E., Simon P., Reznitchenko L.A., Hennes L., Thiaudiere D.* Synchrotron X-ray Diffraction and Raman Scattering Investigations of  $(\text{Li}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$  Solid Solutions: Evidence of the Rhombohedral Phase // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 69. P. 144105.