

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ $GdFeO_3$ МЕТОДОМ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ

©2016 М. М. Гимаздинова<sup>1</sup>, Е. А. Тугова<sup>1,2</sup>, М. В. Томкович<sup>2</sup>, В. И. Попков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр., 26, 190013 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: vadim.i.popkov@gmail.com

Поступила в редакцию 11.08.2016 г.

**Аннотация.** Методом глицин-нитратного синтеза получены нанокристаллы ромбического ортоферрита гадолиния ( $o$ - $GdFeO_3$ ) со средними размерами кристаллитов от  $10 \pm 1$  до  $49 \pm 5$  нм, меняющимися в зависимости от соотношения глицина и нитратов в реакционной смеси ( $G/N$ ). Показано, что смещение соотношения  $G/N$  от стехиометрического значения (0.56) в сторону избытка глицина или нитратов приводит к снижению температуры в зоне реакции и как следствие к формированию нанокристаллов  $o$ - $GdFeO_3$  с меньшими размерами и образованию рентгеноаморфных продуктов горения. Установлено, что наряду с изменением температуры горения происходит изменение относительного количества и состава газообразных продуктов реакции, что приводит к формированию микроструктуры с различными размерами пор.

**Ключевые слова:** ортоферрит гадолиния, нанокристаллы, глицин-нитратный синтез.

### ВВЕДЕНИЕ

Получение нанокристаллических перовскито-подобных ортоферритов редкоземельных элементов (РЗЭ), а также твердых растворов и композиционных материалов на их основе, в настоящее время является одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений исследований наук о материалах [1—7]. Интерес к указанному классу неорганических веществ во многом связан с возможностью практического применения присущих ортоферритам РЗЭ практически важных свойств в области хранения данных, газовых сенсоров, топливных ячеек, фотокатализаторов и др. [8—13].

Одним из типичных представителей этого класса соединений является ортоферрит гадолиния, который рассматривается в качестве родоначальника одноименной структурной группы соединений  $GdFeO_3$ -типа (пространственная группа  $Pbnm$ ) [14, 15]. Нанокристаллы ортоферрита гадолиния проявляют высокую фотокаталитическую активность в видимой и ближней УФ области излучения [16, 17], обладают магнитным упорядочением и высокой коэрцитивной силой [18—20]. Нанопорошки  $GdFeO_3$  могут быть получены с помощью метода соосаждения [21], гидротермального син-

теза [22], золь-гель технологии [23] и других методов [1, 24].

Однако склонность к быстрой агломерации в растворах получаемых таким образом наночастиц, которая в целом присуща большинству известных нанообъектов, является одной из основных сложностей на пути к их практическому применению. В последнее время в этом плане активно развивается метод растворного горения, и, в частности, глицин-нитратный синтез, который позволяет получать оксидные вещества в форме пористых пенообразных композиций, которые в силу своей микроструктуры лишены недостатков изометрических порошкообразных наночастиц. Этот метод уже успешно применен на практике при синтезе нанокристаллов ортоферритов различных редкоземельных элементов [25—29], в том числе и  $GdFeO_3$  [30]. Однако до сих пор остается неизученным влияние состава исходной реакционной смеси на процесс формирования нанокристаллов  $GdFeO_3$ , их размер и микроструктуру получаемой композиции. В этой связи особый интерес представляет влияние исходных условий синтеза и состава реагентов на направление и характер физико-химических процессов, сопровождающих формирование нанокристаллов ортоферрита гадолиния.

В данной работе исследованы особенности формирования нанокристаллического ортоферрита гадолиния в условиях самораспространяющейся волны глицин-нитратного горения и установлены основные закономерности протекания этого процесса.

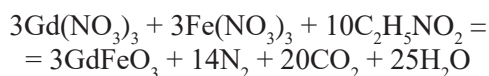
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Композиции на основе нанокристаллов ортоферрита гадолиния были получены методом глицин-нитратного горения. В качестве исходных реагентов были использованы нитраты железа (III) и гадолиния — Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (х. ч.) и Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (х. ч.) — которые были взяты в стехиометрическом соотношении, и глицин — H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH (х. ч.) — количество которого по отношению к нитратам металлов варьировалось в диапазоне параметра *G/N* от 0.2 до 1.2. Значение параметра *G/N* определялось по формуле:

$$G / N = \frac{n_{Gly}}{n'_{NO_3} + n''_{NO_3}}$$

где *n<sub>Gly</sub>* — количество молей глицина; *n'<sub>NO<sub>3</sub></sub>*

— количество молей нитрат-групп из нитрата железа (III); *n''<sub>NO<sub>3</sub></sub>*



Согласно представленному уравнению стехиометрическому протеканию реакции соответствует соотношение *G/N* = 0.56.

Элементный состав образцов определялся методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (*Shimadzu EDX-8000*).

Качественный и количественный рентгенофазовый состав образцов определялся методом рентгеновской дифрактометрии (*Shimadzu XRD-7000*) с использованием порошковой базы данных ICDD PDF-2 и метода Ритвельда. Средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) определялся на основании уширения линий рент-

геновской дифракции с использованием модифицированной формулы Шеррера:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{(\beta_o - \beta_i) \cdot \cos(\theta)}$$

где *D* — средний размер кристаллитов; *k* — фактор формы кристаллитов; *λ* — длина волны рентгеновского излучения; *β<sub>o</sub>* — экспериментальное уширение линий рентгеновской дифракции; *β<sub>i</sub>* — инструментальное уширение линий рентгеновской дифракции, *θ* — угол Брэгга.

Микроструктура полученных композиций определялась с помощью сканирующей электронной микроскопии (*FEI Quanta 200*).

Качественный химический состав полученных образцов и наличие сорбированных на поверхности веществ определялись методом ИК Фурье-спектроскопии (*ФСМ-1202*), проводимой в режиме поглощения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные композиции, согласно данным элементного анализа, в пределах погрешности использованного метода соответствуют заложенному по синтезу соотношению Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равному 50:50 % мольн. (табл. 1). При этом их фазовый состав (рис. 1) меняется с изменением соотношения *G/N* в исходном растворе. При существенном избытке нитратов в реакционной смеси (*G/N* = 0.2) по отношению к стехиометрическому составу происходит формирование рентгеноаморфного продукта. При увеличении соотношения *G/N* на дифрактограммах фиксируются рентгеновские рефлексы, отвечающие ромбическому ортоферриту гадолиния *o*-GdFeO<sub>3</sub> (JCPDS # 47-0067),

**Таблица 1.** Химический состав продуктов глицин-нитратного горения

G/N	Химический состав (Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), % мол.	
	по анализу	по синтезу
0.2	51.2:48.8	50:50
0.4	50.7:49.3	
0.56	49.7:50.3	
0.8	51.0:49.0	
1.0	50.4:49.6	
1.2	50.7:49.3	

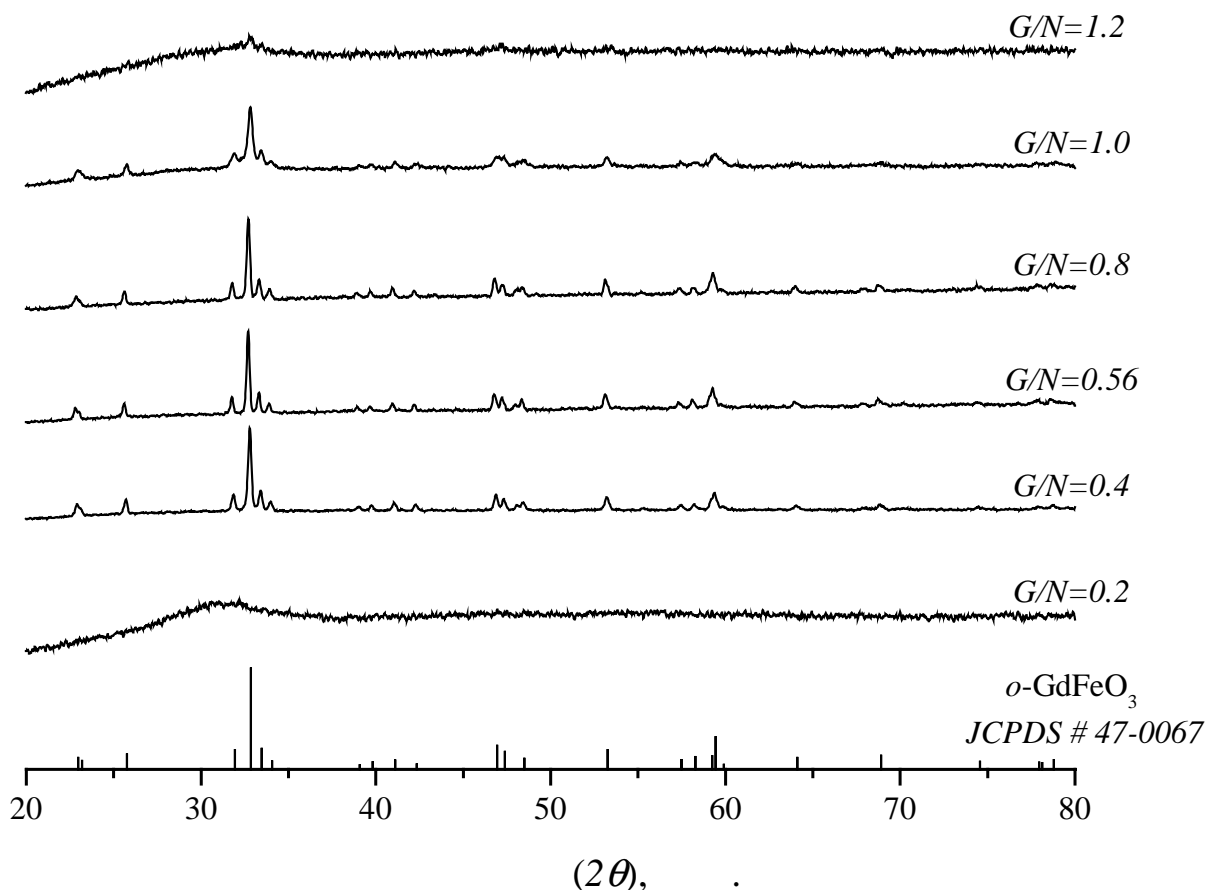


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы продуктов глицин-нитратного горения, полученных при различном соотношении  $G/N$

интенсивность и уширение которых заметно меняются при изменении соотношения  $G/N$  от 0.4 до 1.0. В области существенного избытка глицина ( $G/N = 1.2$ ) продуктом горения является практически рентгеноаморфная композиция, в которой присутствует следовое количество  $o\text{-GdFeO}_3$ .

Значения средних размеров кристаллитов, определенные на основании уширения линий рентгеновской дифракции ортоферрита гадолиния, в зависимости от соотношения  $G/N$  приведены на рис. 2. Согласно этим данным зависимость средних размеров кристаллитов  $o\text{-GdFeO}_3$  от соотношения глицина и нитратов исходной смеси имеет ярко выраженный максимум в области стехиометрического соотношения  $G/N = 0.56$ . Как было ранее показано в работе [26] подобный ход зависимости связан с характером изменения температуры горения глицин-нитратной смеси, максимум которой также приходится на стехиометрическое соотношение  $G/N$ . Снижение температуры горения при переходе в область избытка глицина или нитратов приводит к закономерному снижению среднего размера нанокристаллитов формирующихся ортоферрита

гадолиния. При достижении крайних значений глицин-нитратного соотношения ( $G/N = 0.2$  и  $G/N = 1.2$ ) в результате горения происходит формирование преимущественно рентгеноаморфных продуктов.

Несмотря на однофазный состав полученных композиций по данным рентгеновской дифрактометрии, на их поверхности и в объеме содержится заметное количество примесных веществ — результата взаимодействия газообразных и твердофазных продуктов горения, о чем свидетельствуют результаты Фурье ИК спектроскопии (рис. 3, табл. 2). Согласно полученным данным основной продукт синтеза — ортоферрит гадолиния — присутствует во всех полученных образцах за исключением  $G/N = 0.2$ , на что указывает наличие полосы поглощения с максимумом при  $556\text{ см}^{-1}$ , отвечающей деформационному колебанию связи Fe-O в кислородном октаэдре  $[\text{FeO}_6]$  ортоферрита. Однако помимо  $o\text{-GdFeO}_3$  в полученных образцах также присутствует ряд примесных веществ, которые можно разделить на три группы, согласно природе их происхождения:

1. *непрореагировавшие реагенты* — две основные полосы поглощения с максимумами при 834 и 1386  $cm^{-1}$ , отвечающие соответственно симметричным деформационным и валентным колебаниям связей N-O в нитрат группе ( $\delta_s$  и  $\nu_s$ ), свидетельствуют о наличии в образцах с  $G/N = 0.2—0.4$  и 1.0—1.2 непрореагировавших нитратов;

2. *газообразные вещества, сорбировавшиеся на поверхности продуктов горения* — наличие характерных широких и интенсивных полос поглощения с максимумами при 1619 ( $\delta$ ) и 3430  $cm^{-1}$  ( $\nu_s$ ,  $\nu_{as}$ ) свидетельствует о наличии во всех образцах сорбированных молекул  $H_2O$ , а полосы поглощения

при 2054 и 2200  $cm^{-1}$  указывают на результат сорбции молекул CO твердофазными продуктами горения в случаях избытка глицина в реакционной смеси ( $G/N = 1.0—1.2$ );

3. *продукты химического взаимодействия газообразных и твердофазных продуктов горения* — ряд полос поглощения с максимумами при 994—1122, 1410—1416 и 1489—1579  $cm^{-1}$  соответствуют валентным симметричным и асимметричным колебаниям связей C-O в карбонат-группах  $CO_3^{2-}$ , различная координация которых к катионам  $Gd^{3+}$  и  $Fe^{3+}$  приводит к расщеплению указанных полос поглощения.

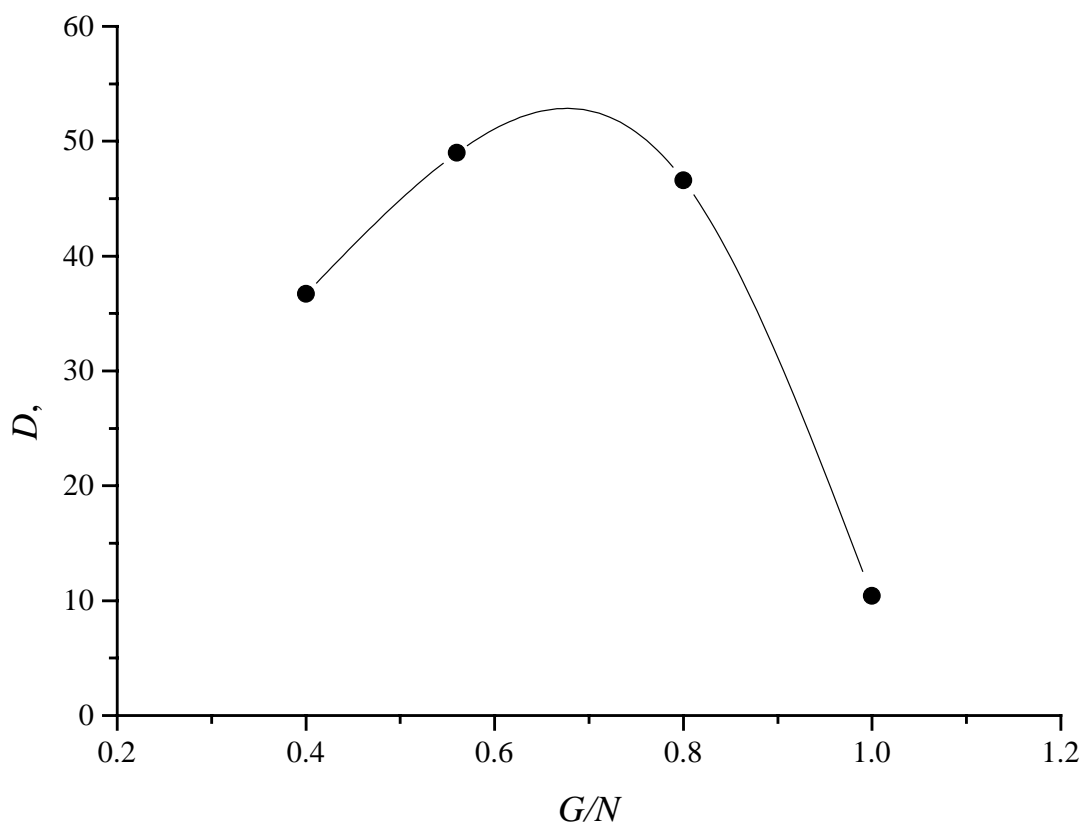


Рис. 2. Средние размеры кристаллитов  $\alpha$ - $GdFeO_3$  в зависимости от соотношения  $G/N$  в реакционной смеси

Помимо указанных основных полос практически на всех ИК спектрах присутствуют малоинтенсивные полосы поглощения при 2346—2365 и 2856—2928  $cm^{-1}$ , отвечающие колебаниям связи C-O в углекислом газе воздуха ( $CO_2$ ), появление которого на спектрах связано с проведением съемки спектров в воздушной атмосфере.

Таким образом установлено, что помимо основного процесса — формирования ортоферрита гадолиния — в ходе глицин-нитратного синтеза также протекают физико-химические процессы, связанные с взаимодействием газообразных и твердофаз-

ных продуктов горения. Причем наибольшее количество примесных веществ наблюдается в случаях существенного отклонения соотношения  $G/N$  от стехиометрического значения. Так в области избытка глицина ( $G/N = 1.0—1.2$ ) в образцах присутствует значительное количество сорбированной воды, монооксида углерода и продуктов карбонатизации оксидов гадолиния и железа (III). В то время как для области избытка нитратов ( $G/N = 0.2—0.4$ ) характерно наличие значительного количества непрореагировавших нитратов, сорбированной на поверхности образцов воды и продуктов карбонатизации.

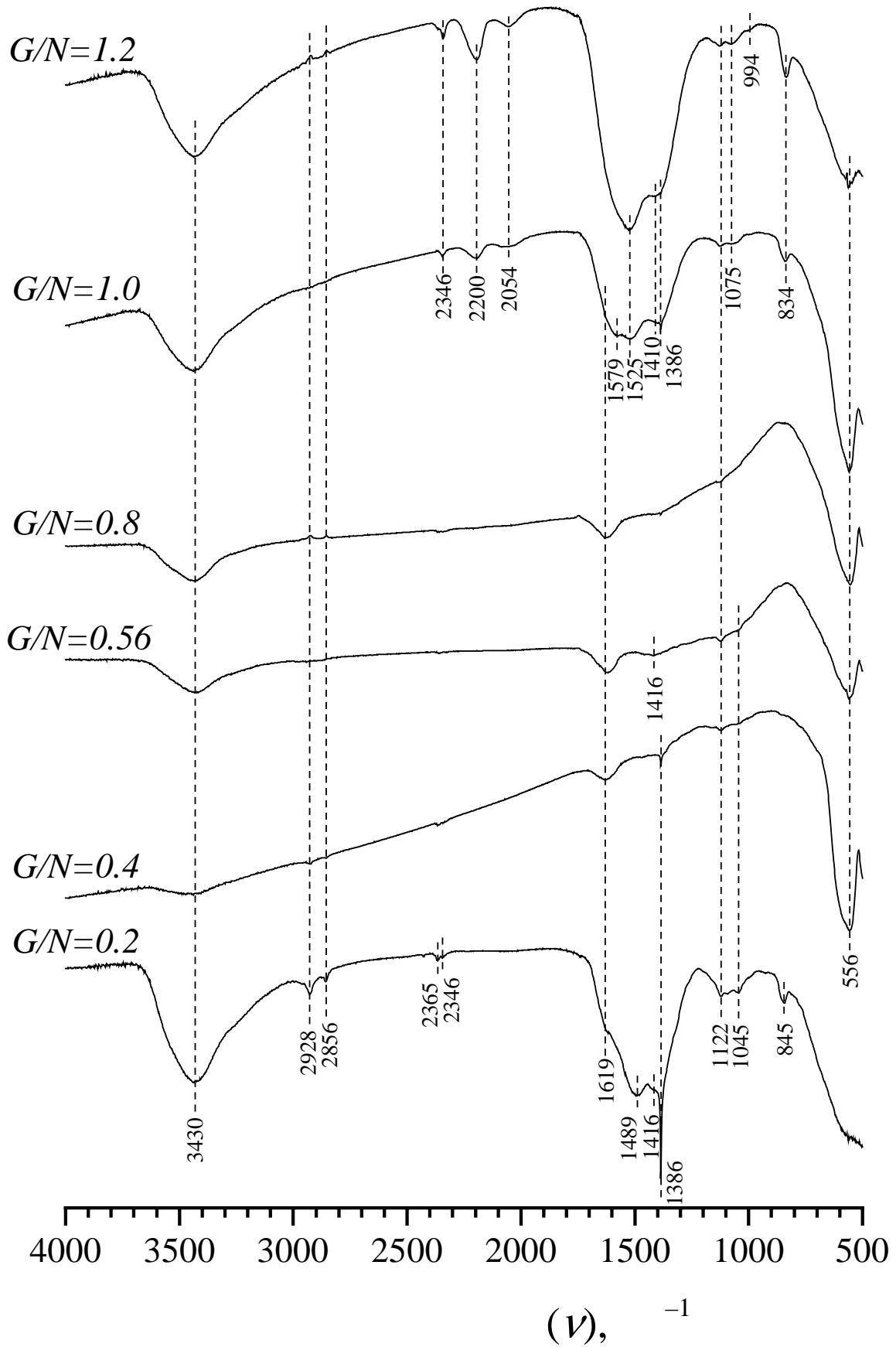


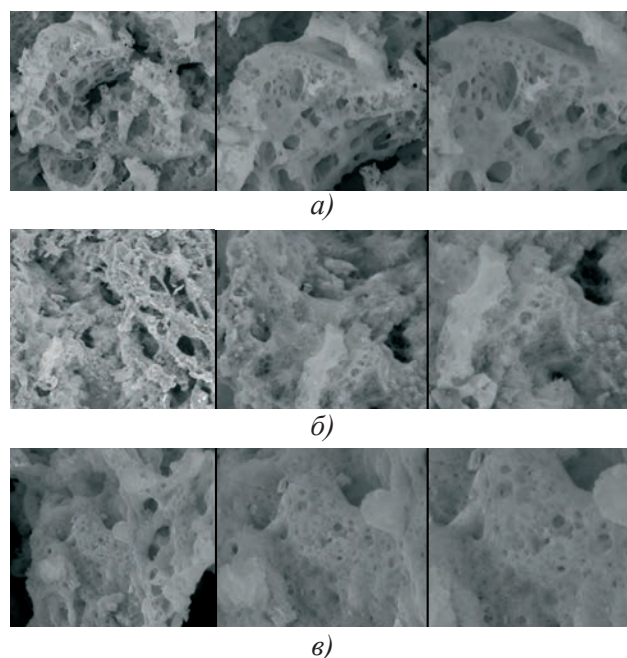
Рис. 3. ИК спектры продуктов глицин-нитратного горения, полученных при различном соотношении  $G/N$



**Таблица 2.** Основные полосы ИК спектров образцов

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Описание полосы	Отнесение	Вещество
3430	br, s	$\nu_s(\text{H}_2\text{O}), \nu_{as}(\text{H}_2\text{O})$	сорбированная H <sub>2</sub> O
1619	br, m	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	
2856—2928 2346—2365	w	$\nu_{as}(\text{CO}_2)$	CO <sub>2</sub> из атмосферы
2200	br, m	$\nu(\text{CO})$	сорбированный на поверхности CO
2054	w	$\nu(\text{CO})$	
1489—1579	br, m	$\nu_{as}(\text{CO}_3^{2-})$ расщ.	координированные к Gd <sup>3+</sup> и Fe <sup>3+</sup> карбонат-группы
1410—1416	br, s	$\nu_{as}(\text{CO}_3^{2-})$	
994—1122	br, w	$\nu_s(\text{CO}_3^{2-})$ расщ.	
1386	sh, s	$\nu_s(\text{NO}_3^-)$	непрореагировавшие нитрат-группы
834	br, m	$\delta_s(\text{NO}_3^-)$	
556	br, s	$\nu(\text{FeO}_6)$	ортоферрит гадолиния GdFeO <sub>3</sub>

Однако состав и количество образующихся в ходе глицин-нитратного горения газов влияет не только на химический состав продуктов этого процесса, но также оказывает влияние и на их микроструктуру. На рис. 4 приведены микрофотографии продуктов глицин-нитратного синтеза ортоферрита гадолиния, проведенного при соотношении  $G/N$  равном 0.2 (рис. 4а), 0.56 (рис. 4б) и 1.2 (рис. 4в). Согласно полученным данным независимо от соотношения  $G/N$  полученные образцы имеют пористую пенообразную микроструктуру. Однако пористость полученных образцов снижается в ряду значений  $G/N$  0.2 → 1.2 → 0.56, как это следует из данных рис. 4. Таким образом наименьшей пористостью обладает образец, полученный при наиболее высокой температуре горения и с наиболее высокими значениями средних размеров нанокристаллов GdFeO<sub>3</sub>. При этом большая пористость образцов, полученных при избытке глицина или нитратов, по-видимому, связана с увеличением удельного количества выделяющихся газообразных продуктов горения по отношению к твердофазному продукту.



**Рис. 4.** Результаты сканирующей электронной микроскопии образцов, полученных при различном соотношении  $G/N$ :

*a* —  $G/N = 0.2$ ; *б* —  $G/N = 0.56$ ; *в* —  $G/N = 1.2$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы была показана принципиальная возможность получения нанокристаллов ромбического ортоферрита гадолиния со средними размерами, изменяющимися в широком диапазоне значений — от  $10 \pm 1$  до  $49 \pm 5$  нм — в зависимости от условий синтеза. Установлено, что образование нанокристаллов  $o$ - $GdFeO_3$  с максимальными размерами кристаллитов происходит при значениях  $G/N$ , близких к стехиометрическому. Показано, что на процесс формирования нанокристаллов ортоферрита гадолиния определяющее влияние оказывает соотношение глицина и нитратов в исходной смеси ( $G/N$ ). В зависимости от указанного соотношения  $G/N$  параллельно с образованием нанокристаллов  $o$ - $GdFeO_3$  происходят сателлитные процессы сорбции водяного пара и монооксида углерода, а также химическое взаимодействие углекислого газа с твердофазными продуктами горения. Пенообразная пористая микроструктура полученных образцов также коррелирует с составом исходной реакционной смеси и как следствие с количеством и химическим составом газообразных продуктов глицин-нитратного горения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00345)

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Xu H., Hu X., Zhang L. // *Cryst. Growth Des.*, 2008, vol. 8, № 7, p. 2061.
- Shen H., Xu J., Wu A. // *J. Rare Earths*, 2010, vol. 28, № 3, p. 416.
- Динь В. Т., Миттова В. О., Альмяшева О. В., Миттова И. Я. // *Неорганические материалы*, 2011, т. 47, № 10, с. 1251—1256.
- Нгуен А. Т., Миттова И. Я., Солодухин Д. О., Альмяшева О. В., Миттова В. О., Демидова С. Ю. // *Журнал неорганической химии*, 2014, т. 59, № 2, с. 166—171.
- Lu X., Liu J., Zhu J., Jiang D., Xie J. // *J. Mater. Res.*, 2011, vol. 25, № 1, 104.
- Opuchovic O., Kreiza G., Senvaitiene J., Kazlauskas K., Beganskiene A., Kareiva A. // *Dye. Pigment.*, 2015, vol. 118, p. 176.
- Lomanova N. A., Gusarov V. V. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2013, vol. 4, № 5, p. 696.
- Singh N., Rhee J. Y., Auluck S. // *J. Korean Phys. Soc.*, 2008, vol. 53, № 2, p. 806.
- Hosoya Y., Itagaki Y., Aono H., Sadaoka Y. // *Sensors Actuators B Chem.*, 2005, vol. 108, p. 198.
- Jacob K., Rajitha G., Dasgupta N. // *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, 2012, vol. 19, p. 47.
- Wang W., Li S., Wen Y., Gong M., Zhang L. // *Acta Physico-Chimica*, 2008, vol. 24, № 11, p. 1761.
- Li L., Liu X., Zhang Y., Nuhfer N. T., Barmak K., Salvador P. A., Rohrer G. S. // *Appl. Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, p. 5064.
- Zhou Z., Guo L., Yang H., Liu Q., Ye F. // *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 583, p. 21.
- Geller S. // *J. Chem. Phys.*, 1956, vol. 24, № 6, p. 1236.
- Coppens P., Eibschütz M. // *Acta Crystallogr.*, 1965, vol. 19, p. 524.
- Li X., Duan Z. Q. // *Mater. Lett.*, 2012, vol. 89, p. 262.
- Li L., Wang X., Lan Y., Gu W., Zhang S. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, vol. 52, № 26, p. 9130.
- Eibschütz M., Shtrikman S., Treves D. // *Phys. Rev.*, 1967, vol. 156, № 2, p. 562.
- White R. L. // *J. Appl. Phys.*, 1969, vol. 40, № 3, p. 1061.
- Schmool D., Keller N., Guyot M., Krishnan R., Tessier M. // *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, vol. 195, № 2, p. 291.
- Tugova E. A., Karpov O. N. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2014, vol. 5, № 6, p. 854.
- Tugova E. A., Zvereva I. A. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2013, vol. 4, № 6, p. 851.
- Числова И. В., Матвеева А. А., Волкова А. В., Зверева И. А. // *Физика и химия стекла*, 2011, т. 37, № 6, с. 653—660.
- Mathur S., Shen H., Lecerf N. // *Adv. Mater.*, 2002, vol. 14, № 19, p. 1405.
- Kondakindi R. R., Karan K., Peppley B. A. // *Ceram. Int.*, 2012, vol. 38, № 1, p. 449.
- Попков В. И., Альмяшева О. В. // *Журнал прикладной химии*, 2014, т. 87, № 2, с. 185—189.
- Попков В. И., Альмяшева О. В., Гусаров В. В. // *Журнал прикладной химии*, 2014, т. 87, № 10, с. 1416—1420.
- Petschnig L. L., Fuhrmann G., Schildhammer D., Tribus M., Schottenberger H., Huppertz H. // *Ceram. Int.*, 2015, vol. 42, № 3, p. 4262.
- Ju L., Chen Z., Fang L., Dong W., Zheng F., Shen M. // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, vol. 94, № 10, p. 3418.
- Chavan S. V., Tyagi A. K. // *J. Mater. Res.*, 2005, vol. 20, № 10, p. 2654.

## GLYCINE-NITRATE COMBUSTION SYNTHESIS OF GdFeO<sub>3</sub> NANOCRYSTALS

©2016 M. M. Gimaztdinova<sup>1</sup>, E. A. Tugova<sup>1,2</sup>, M. V. Tomkovich<sup>2</sup>, V. I. Popkov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>St. Petersburg State Technological Institute (technical university), Moskovsky pr., 26,  
190013 Saint-Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Ioffe Physical-Technical Institute of the RAS, Str. Politekhnicheskaya, 26,  
194021 Saint-Petersburg, Russia

e-mail: vadim.i.popkov@gmail.com

Received 11.08.2016

**Abstract.** Direct solution combustion synthesis of oxide nanoparticles has been of great interest in recent years because of its rapidity, simplicity and cost effectiveness. Nanoparticles obtained by mentioned method, as a rule, possess comparatively narrow size distribution and high surface area, which provides the possibility for its industrial and technical use. Investigation of orthoferrites of rare-earth elements is one of the most intensively developing directions of materials science. Gadolinium orthoferrite nanocrystals show high photocatalytic activity in visible and near UV area, possess magnetic order and high coercive force. However, there is a lack of data on influence of initial reactionary mixture on formation process of GdFeO<sub>3</sub> nanocrystals, as well as size and microstructure of the produced composition.

Therefore, the data investigation aims at studying of the formation processes of nanosized perovskite-like GdFeO<sub>3</sub> oxide under direct solution combustion synthesis.

GdFeO<sub>3</sub> nanocrystals have been synthesized by glycine—nitrate combustion method. As starting materials Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O of stoichiometric amounts and H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>COOH which quantity in relation to nitrates of metals varied in the range of G/N parameter from 0.2 to 1.2 are used. The phase composition and sequence of phase transformations of GdFeO<sub>3</sub> are characterized by powder X-ray diffraction (PXRD) using Shimadzu XRD-7000 with monochromatic CuKα radiation (λ = 1.54186 Å). Crystallite sizes of the obtained powders are calculated by the X-ray line broadening technique based on Scherer's formula. The elemental composition and the composition of separate phases are analyzed by means of scanning electron microscopy (SEM) using Quanta 200, coupled with EDAX microprobe analyzer. The IR spectroscopic investigations of samples are carried out on FSM-1202 Fourier-transform spectrometer in the optical range 400—4000 cm<sup>-1</sup>.

As a result of the data research the principal possibility of synthesis of orthorhombic GdFeO<sub>3</sub> nanocrystals with the average sizes in the wide range of values from 10±1 to 49±5 nm, depending on synthesis conditions, is shown. In addition to a basic reaction, mainly, orthorhombic GdFeO<sub>3</sub> formation, during glycine-nitrate synthesis the physical and chemical processes connected with interaction of gaseous and solid-phase combustion product are also taken place. The greatest number of impurity substances is observed in cases of an essential deviation of G/N ratio from stoichiometric value. The composition and quantity of formed during glycine-nitrate combustion gases influence on the obtained powders microstructure. It is shown that porosity of the received samples decreases as G/N values are changed 0.2 → 1.2 → 0.56.

**Keywords:** yttrium orthoferrite, nanocrystals, glycine-nitrate synthesis.

### REFERENCES

1. Xu H., Hu X., Zhang L. *Cryst. Growth Des.*, 2008, vol. 8, no. 7, p. 2061. DOI: 10.1021/cg800014b. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cg800014b> (accessed 10.06.2008).
2. Shen H., Xu J., Wu A. *J. Rare Earths*, 2010, vol. 28, no. 3, p. 416. DOI: 10.1016/S1002—0721(09)60124—1. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002072109601241> (accessed 20.12.2013).
3. Din V. T., Mittova V. O., Almjasheva O. V., Mittova I. Ya. *Inorg. Mater.*, 2011, vol. 47, no. 10, p. 1251. DOI: 10.1134/S0020168512010050. Available at: <http://link.springer.com/10.1134/S0020168512010050> (accessed 05.02.2014).
4. Nguyen A. T., Mittova I. Ya., Solodukhin D. O., Al'myasheva O.V., Mittova V. O., Demidova S. Yu. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2014, vol. 59, no. 2, p. 40. DOI: 10.1134/



- S0036023614020156. Available at: <http://link.springer.com/10.1134/S0036023614020156> (accessed 08.11.2014).
5. Lu X., Liu J., Zhu J., Jiang D., Xie J. *J. Mater. Res.*, 2011, vol. 25, no. 1, 104. DOI: 10.1557/JMR.2010.0016. Available at: [http://www.journals.cambridge.org/abstract\\_S0884291400005781](http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0884291400005781) (accessed 24.01.2014).
  6. Opuchovic O., Kreiza G., Senvaitiene J., Kazlauskas K., Beganskiene A., Kareiva A. *Dye. Pigment.*, 2015, vol. 118, p. 176. DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.03.017. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143720815000856> (accessed 19.03.2015).
  7. Lomanova N. A., Gusarov V. V. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2013, vol. 4, no. 5, p. 696. Available at: <http://nanojournal.ifmo.ru/en/articles-2/volume4/4-5/chemistry/paper12/> (accessed 30.10.2013).
  8. Singh N., Rhee J. Y., Auluck S. *J. Korean Phys. Soc.*, 2008, vol. 53, no. 2, p. 806. DOI: 10.3938/jkps.53.806. Available at: [http://www.kps.or.kr/jkps/abstract\\_view.asp?articleid=C799ADA5-D2E2-4140-86B0-27447FB4B-D7E](http://www.kps.or.kr/jkps/abstract_view.asp?articleid=C799ADA5-D2E2-4140-86B0-27447FB4B-D7E) (accessed 30.08.2008).
  9. Hosoya Y., Itagaki Y., Aono H., Sadaoka Y. *Sensors Actuators B Chem.*, 2005, vol. 108, p. 198. DOI: 10.1016/j.snb.2004.10.059. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092540050400797X> (accessed 31.01.2014).
  10. Jacob K., Rajitha G., Dasgupta N. *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, 2012, vol. 19, p. 47. Available at: <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/13792> (accessed 28.02.2012).
  11. Wang W., Li S., Wen Y., Gong M., Zhang L. *Acta Physico-Chimica*, 2008, vol. 24, no. 10, p. 1761. DOI: 10.1016/S1872-1508(08)60072-8. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872150808600728> (accessed 20.12.2013).
  12. Li L., Liu X., Zhang Y., Nuhfer N. T., Barmak K., Salvador P. A., Rohrer G. S. *Appl. Mater. Interfaces*, 2013, vol. 5, p. 5064. DOI: 10.1021/am4008837. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am4008837> (accessed 31.01.2014).
  13. Zhou Z., Guo L., Yang H., Liu Q., Ye F. *J. Alloys Compd.*, 2014, vol. 583, p. 21. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.08.129. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838813020057> (accessed 31.12.2013).
  14. Geller S. *J. Chem. Phys.*, 1956, vol. 24, no. 6, p. 1236. DOI: 10.1063/1.1742746. Available at: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/24/6/10.1063/1.1742746> (accessed 07.10.2014).
  15. Coppens P., Eibschütz M. *Acta Crystallogr.*, 1965, vol. 19, p. 524. DOI: 10.1107/S0365110X65003833. Available at: <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?S0365110X65003833> (accessed 01.12.2001).
  16. Li X., Duan Z. *Q. Mater. Lett.*, 2012, vol. 89, p. 262. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.08.140. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X12012748> (accessed 20.01.2014).
  17. Li L., Wang X., Lan Y., Gu W., Zhang S. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, vol. 52, no. 26, p. 9130. DOI: 10.1021/ie400940g. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie400940g> (accessed 19.06.2013).
  18. Eibschütz M., Shtrikman S., Treves D. *Phys. Rev.*, 1967, vol. 156, no. 2, p. 562. DOI: 10.1103/PhysRev.156.562. Available at: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.156.562> (accessed 01.04.2010).
  19. White R. L. *J. Appl. Phys.*, 1969, vol. 40, no. 3, p. 1061. DOI: 10.1063/1.1657530. Available at: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/40/3/10.1063/1.1657530> (accessed 17.11.2003).
  20. Schmool D., Keller N., Guyot M., Krishnan R., Tessier M. *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, vol. 195, no. 2, p. 291. DOI: 10.1016/S0304-8853(99)00102-X. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030488539900102X> (accessed 20.05.1999).
  21. Tugova E. A., Karpov O. N. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2014, vol. 5, no. 6, p. 854. Available at: <http://nanojournal.ifmo.ru/en/articles-2/volume5/5-6/chemistry/paper14/> (accessed 27.11.2014).
  22. Tugova E. A., Zvereva I. A. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2013, vol. 4, no. 6, p. 851. Available at: <http://nanojournal.ifmo.ru/en/articles-2/volume4/4-6/chemistry/paper13/> (accessed 01.12.2013).
  23. Chislova I. V., Matveeva A. A., Volkova A. V., Zvereva I. A. *Glas. Phys. Chem.*, 2011, vol. 37, no. 6, p. 653. DOI: 10.1134/S1087659611060071. Available at: <http://link.springer.com/10.1134/S1087659611060071> (accessed 24.12.2011).
  24. Mathur S., Shen H., Lecerf N. *Adv. Mater.*, 2002, vol. 14, no. 19, p. 1405. DOI: 10.1002/1521-4095(20021002)14:19<1405::AID-ADMA1405>3.0.CO;2-B. Available at: [http://doi.wiley.com/10.1002/1521-4095\(20021002\)14:19<1405::AID-ADMA1405>3.0.CO;2-B](http://doi.wiley.com/10.1002/1521-4095%2820021002%2914%3A19%3C1405%3A%3A%3AID-AD-MA1405%3E3.0.CO%3B2-B) (accessed 31.12.2013).
  25. Kondakindi R. R., Karan K., Peppley B. A. *Ceram. Int.*, 2012, vol. 38, no. 1, p. 449. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.07.026. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884211006651> (accessed 31.12.2013).
  26. Popkov V. I., Almjasheva O. V. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, no. 2, p. 167. DOI: 10.1134/S1070427214020074. Available at: <http://link.springer.com/10.1134/S1070427214020074> (accessed 19.12.2014).
  27. Popkov V. I., Almjasheva O. V., Gusarov V. V. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2014, vol. 87, no. 10, p. 1417. DOI: 10.1134/S1070427214100048. Available at: <http://link.springer.com/10.1134/S1070427214100048> (accessed 23.01.2015).
  28. Petschnig L. L., Fuhrmann G., Schildhammer D., Tribus M., Schottenberger H., Huppertz H. *Ceram. Int.*, 2015, vol. 42, no. 3, p. 4262. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.11.102. Available at: <http://www.sciencedirect.com>

com/science/article/pii/S0272884215022014 (accessed 02.12.2015).

29. Ju L., Chen Z., Fang L., Dong W., Zheng F., Shen M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2011, vol. 94, no. 10, p. 3418. DOI: 10.1111/j.1551—2916.2011.04522.x. Available at:

<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1551-2916.2011.04522.x> (accessed 02.05.2011).

30. Chavan S. V., Tyagi A. K. *J. Mater. Res.*, 2005, vol. 20, no. 10, p. 2654. DOI: 10.1557/JMR.2005.0337. Available at: [http://www.journals.cambridge.org/abstract\\_S0884291400094905](http://www.journals.cambridge.org/abstract_S0884291400094905) (accessed 03.03.2011).

---

*Гимазтдинова Мария Маратовна* — бакалавр, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); тел.: +7 (964) 3234086, e-mail: [mar76506803@yandex.ru](mailto:mar76506803@yandex.ru)

*Gimaztdinova Maria M.* — bachelor, St. Petersburg State Technological Institute (technical university); ph.: +7 (964) 3234086, e-mail: [mar76506803@yandex.ru](mailto:mar76506803@yandex.ru)

*Тугова Екатерина Алексеевна* — доцент, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); научный сотрудник, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН; тел.: +7 (911) 2231767, e-mail: [katugova@inbox.ru](mailto:katugova@inbox.ru)

*Tugova Ekaterina A.* — Assistant Professor, St. Petersburg State Technological Institute (technical university); Researcher, Ioffe Institute; ph.: +7 (911) 2231767, e-mail: [katugova@inbox.ru](mailto:katugova@inbox.ru)

*Томкович Мария Вацлавовна* — младший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН; тел.: +7 (911) 9535503, e-mail: [mariya.tom83@gmail.com](mailto:mariya.tom83@gmail.com)

*Tomkovich Maria V.* — Junior Researcher, Ioffe Institute; ph.: +7 (911) 9535503, e-mail: [mariya.tom83@gmail.com](mailto:mariya.tom83@gmail.com)

*Попков Вадим Игоревич* — ассистент, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); младший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН; тел.: +7 (931) 3438151, e-mail: [vadim.i.popkov@gmail.com](mailto:vadim.i.popkov@gmail.com)

*Popkov Vadim I.* — Assistant, St. Petersburg State Technological Institute (technical university); Junior Researcher, Ioffe Institute; ph.: +7 (931) 3438151, e-mail: [vadim.i.popkov@gmail.com](mailto:vadim.i.popkov@gmail.com)