

11,12

Тетрагональные нанокристаллические фазы в оксидах Re_2O_3

© И.М. Шмытько, В.В. Кедров

Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипяна РАН,
Черноголовка, Россия

E-mail: shim@issp.ac.ru

Поступила в Редакцию 7 июля 2022 г.

В окончательной редакции 7 июля 2022 г.

Принята к публикации 27 июля 2022г.

Проведены рентгеновские дифрактометрические исследования структурного состояния простых редкоземельных оксидов Gd_2O_3 , Sm_2O_3 и Eu_2O_3 , синтезированных разными методами, на первых этапах кристаллообразования. Обнаружено, что первой кристаллической фазой этих соединений в нанокристаллическом состоянии является не известная кубическая модификация с пространственной группой симметрии $S.G. Ia-3 (206)$, а тетрагональные фазы, пространственные группы которых не установлены в силу малого количества сильных рефлексов в наносостоянии. Показано также, что такие же тетрагональные фазы образуются в промышленных порошках этих соединений, подвергнутых длительному хранению.

Ключевые слова: синтез Re_2O_3 , глицин-нитратный метод, нанокристаллическое состояние, рентген-дифракционные методы исследования, фазовые переходы.

DOI: 10.21883/FTT.2022.12.53658.427

1. Введение

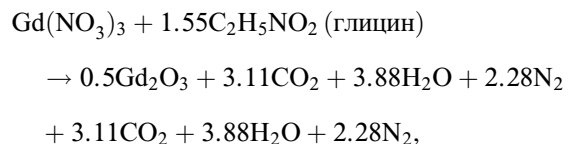
В настоящее время большое внимание уделяется изучению структурного состояния и фазовых трансформаций наносистем при изменении размера кристаллитов. Интересными в этом отношении являются простые и сложные оксиды, а также фториды редкоземельных элементов (РЗЭ). Интерес к оксидам и фторидам РЗЭ обусловлен прежде всего тем, что многие из них обладают сцинтилляционными и люминофорными характеристиками [1–13].

Нами ранее были проведены детальные структурные исследования ряда редкоземельных оксидных соединений, синтезированных из аморфного прекурсорного состояния [14–28]. Было показано, что их структура сильно зависит от размера кристаллитов. Так, для соединений $LuVO_3$, $Eu_2(MoO_4)_3$, $ScVO_3$ и $TbVO_3$ [14–16], получаемых из аморфных прекурсоров, осуществляются циклические перестройки структуры с ростом размера кристаллитов. В этих соединениях при нагреве прекурсора первой кристаллизуется не равновесная для этой температуры, а высокотемпературная фаза. При последующих отжигах, сопровождающихся ростом кристаллитов, эта фаза переходит сначала в равновесную низкотемпературную, известную для микрокристаллического состояния, а при дальнейшем повышении температуры отжига переходит снова в высокотемпературную, но теперь уже равновесную. Основной причиной таких циклических структурных перестроек при синтезе сложных оксидов РЗЭ предполагается рост химического потенциала за счет повышенной энергии атомов на поверхности кристаллитов, доля которых растет с уменьшением размера.

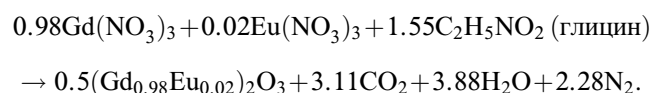
Роль поверхностных атомов также наглядно проявляется при компактировании нанопорошков простых

оксидов РЗЭ появлением при определенных размерах нанокристаллитов дополнительных фаз, исчезающих при последующем росте кристаллитов с повышением температуры отжига [28].

Вышеприведенные структурные эффекты простых и сложных оксидов РЗЭ были получены на образцах, синтезированных простым обменным взаимодействием нитратов $Re(NO_3)_3$ с борной кислотой H_3BO_3 в водной среде. Методов синтеза оксидов РЗЭ известно множество [29–37]. Это и золь–гель [29], полиол [30], пиролиз с распылением в пламени [31,32], лазерная абляция [33], гидротермальный [34,35] и прямое осаждение [36]. Интересный результат был получен нами [37] для образцов оксида гадолиния без легирования (Gd_2O_3) и легированных атомами европия ($Gd_2O_3 : 2\%Eu^{3+}$), полученных в режиме горения глицин-нитратным методом [38,39]. Для этого в случае синтеза Gd_2O_3 в водный раствор нитратных солей гадолиния добавляли глицин в количестве, необходимом для протекания процесса



а в случае синтеза $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ в водные растворы нитратных солей гадолиния и европия, взятые в мольном отношении 98 : 2, добавляли глицин в количестве, необходимом для протекания процесса



Глицин брали с 20%-избытком от стехиометрического количества. После испарения воды реакцию горе-

ния инициировали нагреванием смеси. По завершении процесса горения полученный высокодисперсный нанокристаллический продукт содержал примеси углерода, для удаления которого продукт подвергали отжигу на воздухе при 700°C в течение 0.5 h. В результате была получена серия образцов, отличающихся температурой и временем синтеза. Наиболее интересный результат был получен при температуре печи, равной 650°C , и времени синтеза, равном 20 min. Суть этого результата отображена на рис. 1 и 2 и заключается в установлении наличия новой наноскопической тетрагональной фазы, предшествующей образованию известной для всех оксидов кубической модификации Re_2O_3 .

На рис. 1 показаны спектры образца $\text{Gd}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Eu}^{3+}$, синтезированного при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение 20 min. Спектр 1 относится к состоянию, образованному непосредственно после синтеза. Такой спектр соответствует наносостоянию известной кубической фазы с пространственной группой симметрии S.G. Ia-3. Спектр 2 описывает состояние образца через год выдержки при комнатной температуре на воздухе. Такой спектр соответствует тетрагональной фазе с параметрами решетки $a = b = 11.900 \text{ \AA}$, $c = 11.307 \text{ \AA}$, $V = 1601 \text{ \AA}^3$. Тетрагональная фаза является термодинамически равновесной, что подтверждается переходом образца обратно в исходную наноскопическую кубическую фазу при повышении температуры отжига до 400°C .

В случае получения Gd_2O_3 без легирования европием при тех же условиях синтеза получается двухфазное состояние из тетрагональной и кубической наноскопических фаз, см. спектр 2 на рис. 2. Отжиг такого образца при температуре 650°C сопровождается исчезновением тетрагональной фазы при сохранении кубической.

Возникает естественный вопрос: „Образование тетрагональной фазы на начальных этапах синтеза Gd_2O_3 обусловлено глицин-нитратным методом в режиме го-

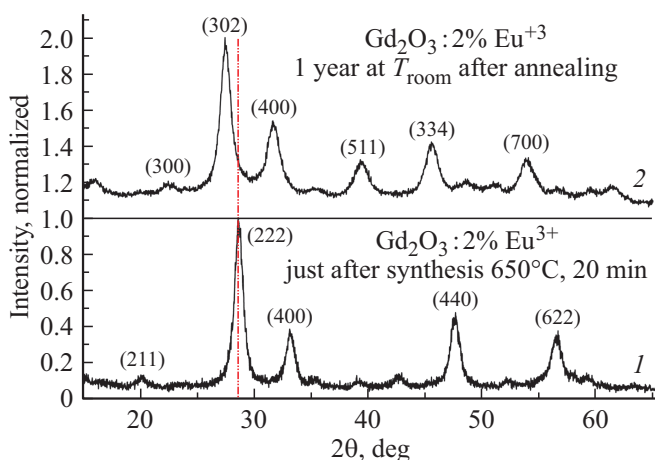


Рис. 1. Дифракционные спектры структурного состояния синтезированного образца $\text{Gd}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Eu}^{3+}$, полученного при температуре синтеза 650°C и времени синтеза 20 min: 1 — сразу после синтеза; 2 — через год.

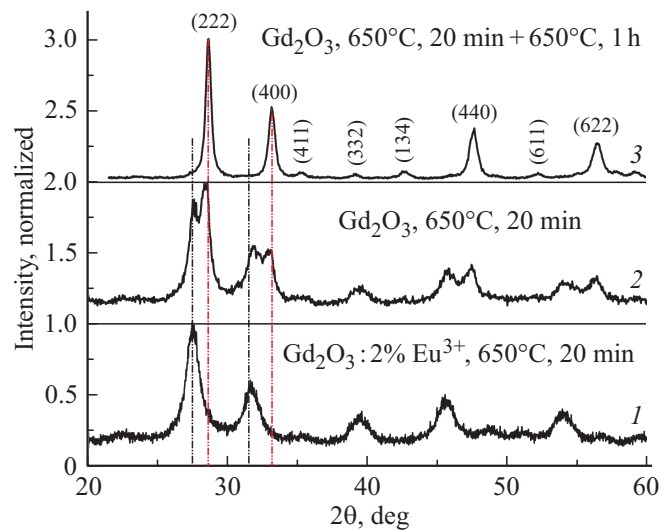


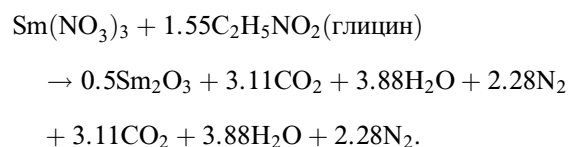
Рис. 2. Дифракционные спектры образцов Gd_2O_3 и $\text{Gd}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Eu}^{3+}$, полученные при температуре синтеза, равной 650°C , и времени синтеза, равном 20 min: 1 — $\text{Gd}_2\text{O}_3 : 2\% \text{Eu}^{3+}$ после длительной выдержки образца при комнатной температуре; 2 — спектр образца Gd_2O_3 , полученный сразу после синтеза. 3 — спектр образца, представленного спектром 2, после отжига при температуре 650°C в течение 1-го часа.

рения или это общее состояние оксидов РЗЭ на первых этапах образования кристаллических фаз независимо от метода синтеза? Ответу на этот вопрос и посвящено настоящее исследование.

2. Образцы и техника эксперимента

Были исследованы 4 типа нанообразцов.

Первый тип — это образцы оксида самария Sm_2O_3 . Они были получены в режиме горения глицин-нитратным методом [38, 39]. Для этого в водный раствор нитратных солей самария добавляли глицин в количестве, необходимом для протекания процесса



Количество глицина брали с 20% избытком от стехиометрического количества. После испарения воды реакцию горения полученного продукта инициировали помещением прекурсора в печь с заданной температурой синтеза. Температура синтеза составляла $\sim 300^\circ\text{C}$, время синтеза составляло 20 min.

Второй тип образцов — это готовые промышленные порошки оксида самария Sm_2O_3 и оксида гадолиния Gd_2O_3 . Порошок оксида гадолиния имел чистоту ОСЧ и был изготовлен на заводе „Гиредмет“ в 2000 г. по

ТУ № 48-4-524-90. Порошок оксида самария также был изготовлен на заводе „Гиредмет“ в 2006 г.

Третий тип — это образцы Eu_2O_3 , полученные в наносо­стоянии методом золь–гель. Для этой цели исходный ОСЧ-порошок Eu_2O_3 смешивался с селитрой (NH_4NO_3) и нагревался до температуры образования прозрачного раствора-расплава. Далее раствор-расплав быстро нагревался до $700\text{--}1100^\circ\text{C}$, что приводило к образованию значительного количества газообразных продуктов и твердого продукта — прекурсора. Далее прекурсор отжигался в печи при температуре $300\text{--}500^\circ\text{C}$ в течение нескольких десятков минут. В результате получался нанопро­дукт, который и исследовался рентген-дифракционными методами.

Четвертый тип — это образцы Eu_2O_3 , полученные в наносо­стоянии в режиме горения системы $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 + \text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ (этиленгликоль). Для проведения этого синтеза в водный раствор азотнокислого европия, содержащий 10 mmol соли, добавляли 1.10 g (17.7 mmol) этиленгликоля и полученный раствор осторожно нагревали до полного испарения воды. Продолжение нагревания твердого осадка приводило к его воспламенению и образованию нанопорошка Eu_2O_3 , содержащего примесь углерода.

Структурное состояние образцов регистрировалось на рентгеновском дифрактометре D500 (Siemens) с использованием схемы Брэгга–Брентано. Использовалось монокроматизированное выходным графитовым монохроматором $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Температурные изменения осуществлялись в лабораторной печи SNOL-6.7/1300 и характеризовались последовательными изотермическими отжигами на воздухе в течение от 0.2 до 2 h в каждой температурной точке в зависимости от изменения структуры в предыдущем отжиге. При этом температурный интервал между последовательными отжигами составлял $25\text{--}100^\circ\text{C}$.

3. Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 3 показаны спектры образца Sm_2O_3 , синтезированного в режиме горения глицин-нитратным методом. Спектр 1 относится к образцу, сначала отожженному при температуре 200°C , а затем при 300°C в течение 2 h. При этих отжигках спектры совпадали со спектром исходного состояния сразу после синтеза. Спектр 2 относится к тому же образцу, дополнительно отожженному при температуре 350°C в течение тех же 2 h. Видно заметное перемещение пика самого сильного рефлекса в сторону больших углов. Спектр 3 отображает состояние образца, отожженного при температуре 400°C . Положение пиков всех сильных рефлексов в этом случае соответствует известной кубической модификации Sm_2O_3 , что подтверждается спектром 4, который отображает состояние образца после последовательных

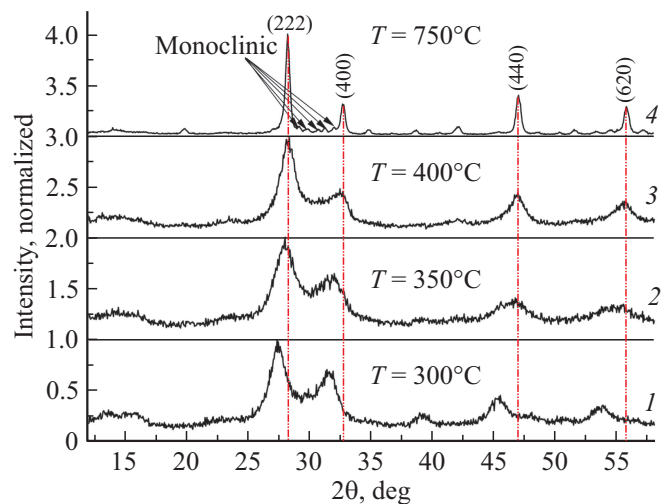


Рис. 3. Температурные изменения дифракционных спектров образца Sm_2O_3 , синтезированного глицин-нитратным методом.

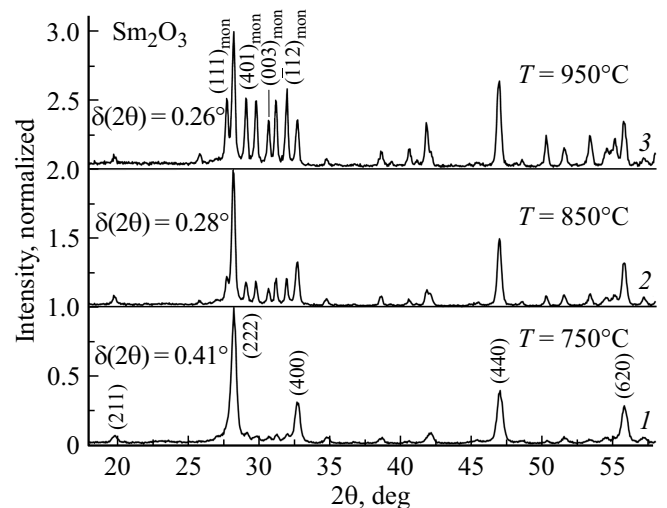


Рис. 4. Последовательность изменения дифракционных спектров при трансформации образца Sm_2O_3 из кубической в моноклинную модификации.

отжигов через каждые 50°C до начала образования моноклинной модификации, при температуре 750°C .

Дальнейший отжиг образца приводит к постепенному переходу кубической модификации в известную моноклинную фазу, см. рис. 4. На рисунке приведены полуширины рефлекса (222) для трех температур отжига 750 , 850 и 950°C . Поскольку полуширина рефлекса в наносо­стоянии отображает средний размер кристаллитов, уменьшение полуширины рефлексов с увеличением температуры отжига означает увеличение их среднего размера. Из рисунка видно, что в то время как доля моноклинной фазы растет, полуширина рефлекса (222) падает, а центр тяжести рефлекса при этом сохраняется. Последнее означает, что первые трансформации в моноклинную фазу при более низких температурах испытыва-

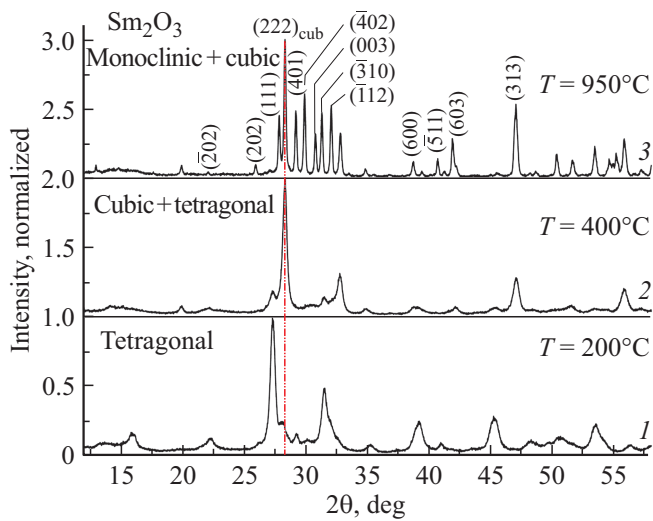


Рис. 5. Дифракционные спектры порошка Sm_2O_3 „из банки“ для разных температур отжига одного и того же образца. Спектр 1 — это спектр исходного состояния порошка. Спектр 2 отображает структурное состояние порошка после последовательных отжигов через каждые $50^\circ C$ в течение 2 h в каждой температурной точке. Спектр 3 отображает частичный переход в моноклинную модификацию кубической фазы.

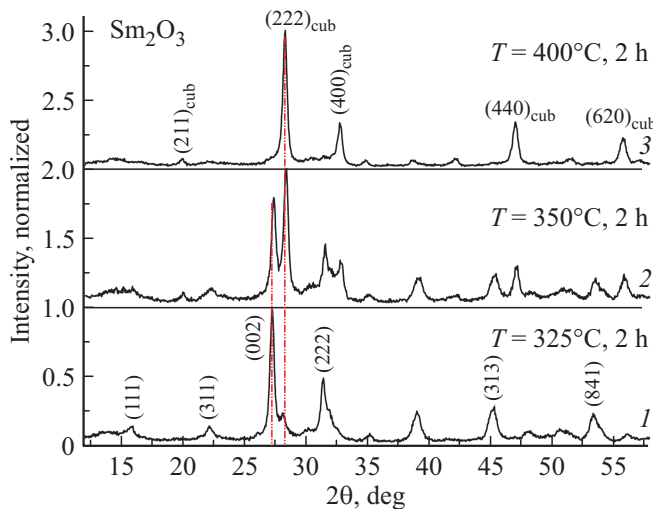


Рис. 6. Дифракционные спектры порошка Sm_2O_3 „из банки“ вблизи фазового перехода из тетрагональной фазы в традиционную кубическую.

ют кристаллиты минимального диаметра. По мере роста температуры отжига в моноклинную фазу переходят и более крупные кристаллиты. Такое поведение перехода “кубическая фаза → моноклинная фаза”, соответствует фазовому переходу первого рода. Таким образом, из рис. 3 и 4 можно вывести заключение, что как для Gd_2O_3 , так и для Sm_2O_3 образованию кубической модификации в нанокристаллическом состоянии предшествует образование более низкосимметричной фазы.

Последнее следует из большого количества рефлексов для этой фазы и сдвига рефлексов в малоугловую часть спектра по отношению к рефлексам кубической фазы, отображенное на спектрах 1 и 3 на рис. 3. Симметрия этой фазы будет установлена ниже по тексту.

Новые неожиданные результаты для Sm_2O_3 были получены на образцах „из банки“. Как описано в разделе 2, порошок оксида самария был изготовлен на заводе „Гиредмет“ в 2006 г. На рис. 5 и 6 показаны дифракционные спектры исходного состояния порошка и их трансформация при последующих отжигах. Обращает внимание несовпадение исходного спектра со спектром кубической фазы, образующейся при отжиге порошка при $T = 400^\circ C$. Нахождение симметрии параметров ячейки было проведено с использованием программы Tgeor90. Были определены следующие параметры: симметрия тетрагональная, $a = b = 15.9767 \text{ \AA}$, $c = 6.5716 \text{ \AA}$, $V = 1677.4 \text{ \AA}^3$. Индексы рефлексов этой фазы приведены на рис. 6, спектр 1. Полученный результат однозначно показывает существование новой неизвестной ранее тетрагональной фазы как для Gd_2O_3 , так и для Sm_2O_3 .

Обнаружение тетрагональной фазы сразу при промышленном синтезе Sm_2O_3 поставило перед нами вопрос: „А в промышленном синтезе других редкоземельных оксидов образование таких фаз тоже возможно?“ Для подтверждения такого предположения был снят дифракционный спектр для Gd_2O_3 „из банки“, приготовленный по той же технологии, что и Sm_2O_3 в 2000 г. Результат показан на рис. 7. Интенсивные рефлексы черного цвета — это отражения порошка „из банки“. Спектр серого цвета — это спектр тетрагональной фазы, полученной глицин-нитратным методом и показанной на спектре 2 рис. 1. Налицо двухфазное состояние из тетрагональной и кубической фаз для промышленного порошка Gd_2O_3 „из банки“. Таким образом, можно сделать предположение о существовании

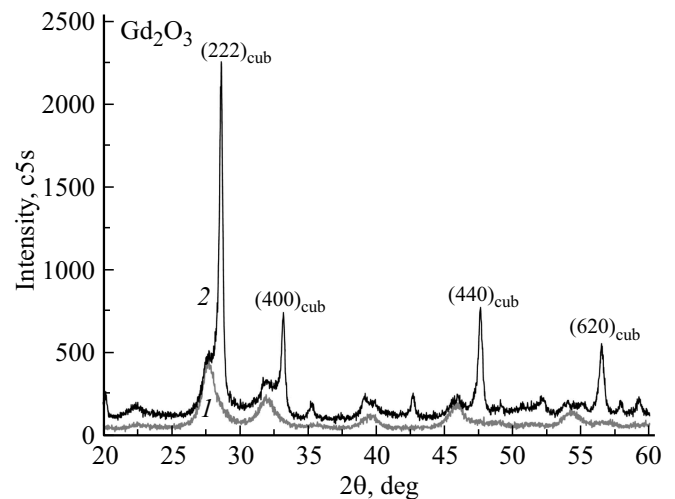


Рис. 7. Дифракционные спектры Gd_2O_3 .

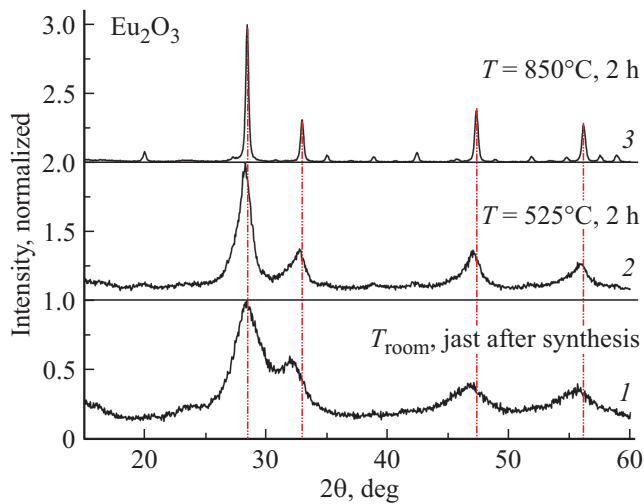


Рис. 8. Дифракционные спектры нанопорошка Eu_2O_3 , полученных глицин-нитратным методом: 1 — сразу после синтеза; 2 — после последовательных отжига до $T = 525^\circ\text{C}$; 3 — после последовательных отжига до $T = 850^\circ\text{C}$.

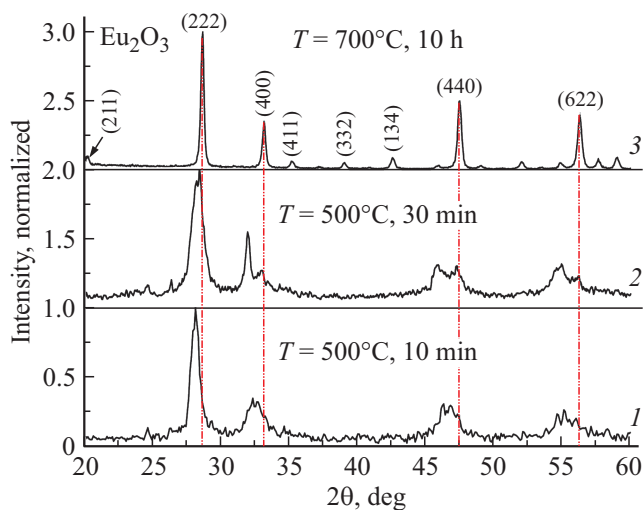


Рис. 9. Дифракционные спектры нанопорошка Eu_2O_3 , полученных sol-gel методом. (1) — после отжига исходного аморфного прекурсора при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 10 min; (2) — двухфазное состояние после последующего отжига при $T = 500^\circ\text{C}$ в течение 20 min; (3) — после последующего отжига при $T = 700^\circ\text{C}$ в течение 10 h.

тетрагональной фазы для многих простых оксидов РЗМ в наносостоянии.

Для подтверждения такого предположения были осуществлены дополнительные эксперименты на нанопорошках Eu_2O_3 , полученных глицин-нитратным методом и методом золь-гель, см. раздел 2. Результаты представлены на рис. 8 и 9.

На рис. 8 показаны дифракционные спектры нанопорошка Eu_2O_3 , полученного глицин-нитратным методом. Динамика изменения полуширины и центров тяжести рефлексов с температурой отжига дает основание

утверждать о получении наносостояния из двух фаз, размер кристаллитов которых не превышает нескольких нанометров. Повышение температуры отжига приводит к постепенному переходу фазы с большим периодом решетки в фазу, которая при высокотемпературном отжиге соответствует известной кубической модификации с пространственной группой симметрии $Ia-3$ (206) и параметром решетки $a = 10.859 \text{ \AA}$. К сожалению, размытый характер рефлексов не позволяет сделать какого либо заключения о симметрии новой фазы.

Дополнительно были осуществлены эксперименты на нанопорошках Eu_2O_3 , полученных методом золь-гель, см. раздел 2. Результаты эксперимента представлены на рис. 9. Наглядно видно, что на первых этапах кристаллизации образуется фаза, отличная от традиционной кубической структуры. Сдвиг рефлексов этой фазы в малоугловую область дифракции указывает на больший ее объем, нежели у кубической фазы. Видно также наличие, хотя и слабых, дополнительных рефлексов в области $35\text{--}45 \text{ deg}$, что дает нам основание констатировать отличие этой фазы от фазы с кубической симметрией. К сожалению, очень небольшое количество сильных рефлексов не позволяет определить симметрию и параметры решетки этой фазы. По аналогии с результатами Gd_2O_3 и Sm_2O_3 можно только предположить, что симметрия этой фазы также тетрагональная.

Подводя итоги представленных результатов, обратим внимание на то, что обнаруженный нами тетрагональные фазы в Gd_2O_3 , Sm_2O_3 и Eu_2O_3 не зависят от метода синтеза. Они образуются на первых этапах кристаллизации из исходных прекурсоров и трансформируются при нагревании в известную кубическую модификацию с пространственной симметрией $S.G. Ia-3$. По этой причине они являются термодинамически равновесными. Можно предположить, что не только для исследованных Gd_2O_3 , Sm_2O_3 и Eu_2O_3 в нанодисперсном состоянии образуются тетрагональные фазовые состояния, но они могут также образовываться и в других простых оксидах РЗМ.

4. Заключение

Экспериментально показано, что на первых этапах кристаллизации Gd_2O_3 , Sm_2O_3 и Eu_2O_3 из прекурсорного состояния первыми в наносостоянии образуются тетрагональные фазы. Они являются термодинамически равновесными и при дальнейшем высокотемпературном отжиге трансформируются в известную кубическую модификацию. Сделано предположение, что такие же фазы могут образовываться и в других простых оксидах РЗМ.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю благодарность Е.А. Кудренко за помощь в синтезе аморфных прекурсоров Eu_2O_3 методом золь-гель.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Z. Wei, L. Sun, C. Liao, J. Yin, X. Jiang, C. Yan, S. Lü. *J. Phys. Chem. B* **106**, 22, 10610 (2002).
- [2] H. Giesber, J. Ballato, W. Pennington, J. Kolis. *J. Inf. Sci.* **149**, 1–3, 61 (2003).
- [3] H. Giesber, J. Ballato, G. Chumanov, J. Kolis, M. Dejneka. *J. Appl. Phys.* **93**, 11, 8987 (2003).
- [4] T. Kim, S. Kang. *Mater. Res. Bull.* **40**, 11, 1945 (2005).
- [5] J. Lin, Y. Huang, J. Zhang, X. Ding, S. Qi, C. Tang. *Mater. Lett.* **61**, 7, 1596 (2007).
- [6] L. Chen, Y. Jiang, S. Chen, G. Zhang, C. Wang, G. Li. *J. Lumin.* **128**, 12, 2048 (2008).
- [7] J. Dexpert-Ghys, R. Mauricot, B. Caillier, P. Guillot, T. Beaudette, G. Jia, P. Tanner, B. Cheng. *J. Phys. Chem. C* **114**, 14, 6681 (2010).
- [8] J. Li, Y. Wang, B. Liu. *J. Lumin.* **130**, 7, 981 (2010).
- [9] A. Szczeszak, S. Lis, V. Nagirnyi. *J. Rare Earths* **29**, 12, 1142 (2011).
- [10] Z. Yang, D. Yan, K. Zhu, Z. Song, X. Yu, D. Zhou, Z. Yin. *J. Mater. Lett.* **65**, 8, 1245 (2011).
- [11] A. Szczeszak, T. Grzyb, S. Lis, R. Wiglusz. *J. Dalton Trans.* **41**, 19, 5824 (2012).
- [12] S. Choi, B.-Y. Park, H.-K. Jung. *J. Lumin.* **131**, 7, 1460 (2011).
- [13] C.R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol. *J. Alloys. Compd.* **275–277**, 669 (1998).
- [14] I.M. Shmytko, G.K. Strukova, E.A. Kudrenko. *Crystallogr. Rep.* **51**, Suppl. 1, S163 (2006).
- [15] И.М. Шмытько. *ФТТ* **61**, 2, 340 (2019).
- [16] И.М. Шмытько. *ФТТ* **61**, 11, 2210 (2019).
- [17] Е.А. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. *ФТТ* **50**, 5, 924 (2008).
- [18] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова, Н.В. Класен. *ФТТ* **50**, 6, 1108 (2008).
- [19] И.М. Шмытько, Е.А. Кудренко, Г.К. Струкова. *ФТТ* **51**, 9, 1834 (2009).
- [20] I. Shmytko, G. Strukova, E. Kudrenko. *Acta Cryst. A* **66**, S230 (2010).
- [21] И.М. Шмытько, И.Н. Кирякин, Г.Н. Струкова. *ФТТ* **53**, 2, 353 (2011).
- [22] I. Shmytko. *Acta Cryst. A* **67**, S533 (2011).
- [23] V.V. Kedrov, I.M. Shmytko, S.Z. Shmurak, E.A. Kudrenko, N.V. Klassen. *J. Mater. Res.* **27**, 16, 2117 (2012).
- [24] И.М. Шмытько, И.Н. Кирякин, Г.Н. Струкова. *ФТТ* **55**, 7, 1364 (2013); *ФТТ* **55**, 7, 1369 (2013).
- [25] Е.А. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. *ФТТ* **50**, 5, 924 (2008).
- [26] Е.А. Кудренко, И.М. Шмытько, Г.К. Струкова. *Acta Cryst. A* **64**, S427 (2008).
- [27] I.M. Shmytko, E.A. Kudrenko, G.K. Strukova, V.V. Kedrov, N.V. Klassen. *Z. Kristallogr.* **27** (Suppl.), 211 (2008).
- [28] И.М. Шмытько, Г.П. Ганеева, А.С. Аронин. *ФТТ* **57**, 1, 129 (2015).
- [29] A.G. Murillo, A.M. Ramírez, F.C. Romo, M.G. Hernández, M.D. Crespo. *Mater. Lett.* **04**, 7, 034 (2009).
- [30] A. Müller, O. Heim, M. Panneerselvam, M. Willert-Porada. *Res. Bull.* **40**, 12, 2153 (2005).
- [31] F. Mangiarini, R. Naccache, A. Speghini, M. Bettinelli, F. Vetrone, J.A. Capobianco. *Mater. Res. Bull.* **45**, 8, 927 (2010).
- [32] Y. Iwako, Y. Akimoto, M. Omiya, T. Ueda, T. Yokomori. *J. Lumin.* **130**, 8, 1470 (2010).
- [33] G. Ledoux, D. Aman, C. Dujardin, K. Masenelli-Varlot. *Nanotechnology* **20**, 44, 445605 (2009).
- [34] G. Liu, G. Hong, J. Wang, X. Dong. *J. Alloys Compd.* **432**, 1–2, 200 (2007).
- [35] Kyung-Hee Lee, Yun-Jeong Bae, Song-Ho Bayeon. *Bull. Korean Chem. Soc.* **29**, 11, 2161 (2008).
- [36] R. Bazzi, M.A. Flores-Gonzalez, C. Louis, K. Lebbou, C. Dujardin, A. Brenier, W. Zhang, O. Tillement, E. Bernstein, P. Perriat. *J. Lumin.* **102**, 5, 445 (2003).
- [37] И.М. Шмытько, В.В. Кедров. *ФТТ* **64**, 8, 1069 (2022).
- [38] K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani. *Solid State Mater. Sci.* **6**, 6, 507 (2002).
- [39] K.C. Patil, M.S. Hegde, T. Rattan, S.T. Aruna. *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications*. World Scientific, New Jersey (2008). 364 pp.

Редактор Е.В. Толстякова