

Н.И. СТЕБЛЕВСКАЯ, М.В. БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ, М.А. МЕДКОВ

Преимущества экстракционно-пиролитического синтеза функциональных материалов

Обсуждаются возможности и преимущества экстракционно-пиролитического метода получения важных в практическом отношении функциональных материалов: люминофоров, магнитных, каталитически активных и биомедицинских, в том числе нанодисперсных, за счет снижения длительности и температуры процесса. Метод также дает возможность введения в композиционный материал модифицирующих его физико-химические свойства допирующих элементов в любых соотношениях. Несомненное преимущество метода – возможность комбинировать его с другими, например с плазменно-электролитическим, что позволяет направленно формировать на подложках различной природы и форм тонкие неорганические слои нужного химического состава и практического назначения.

Ключевые слова: экстракционно-пиролитический метод, материалы и нанокompозиты, функциональные свойства.

Advantages of the extraction-pyrolytic synthesis of functional materials. N.I. STEBLEVSKAYA, M.V. BELOBELETSKAYA, M.A. MEDKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The paper considers possibilities and advantages of the extraction-pyrolytic method for obtaining functional materials: luminophores, magnetic, catalytically effective and biomedical materials, including nanodispersed ones, due to decrease of the temperature of the process and its duration. Possibility to add various amounts of doping elements to the composition material that can modify its physico-chemical properties is another advantage of the extraction-pyrolytic method. The undoubted advantage of the method for preparation of multi-layer functional coatings consists in possibility to combine it with other ones, e.g. the plasma-electrolytic method, which makes it possible directionally form thin inorganic layers of the necessary chemical composition and practical purpose on substrates of various nature and forms.

Key words: extraction-pyrolytic method, materials and nanocomposites, functional properties.

Выбор методов синтеза материалов различного назначения в виде тонких пленок на подложках или объемных керамических образцов влияет на состав, структуру, размеры частиц материала, а также определяет его функциональные свойства и технологичность процесса его получения.

Разработано большое количество методов и способов получения функциональных материалов, в том числе наноразмерных [2–4, 8, 10, 11, 14, 15, 18, 22–24, 26–28, 31]. Высокодисперсные порошковые материалы синтезируют методами твердофазных и газофазных химических реакций, золь-гель, криохимической и вакуум-сублимационной технологии, осаждением и соосаждением из растворов, термической диссоциацией или пиролизом солей низкомолекулярных органических кислот. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки при получении конкретных функциональных материалов того или иного назначения.

*СТЕБЛЕВСКАЯ Надежда Ивановна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, БЕЛОБЕЛЕЦКАЯ Маргарита Витальевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МЕДКОВ Михаил Азарьевич – доктор химических наук, заведующий лабораторией (Институт химии ДВО РАН, Владивосток).

*E-mail: steblevskaya@ich.dvo.ru

Традиционным методом получения сложнооксидных материалов функциональной электроники, в частности магнитных, сегнетоэлектрических материалов, высокотемпературных сверхпроводников, является твердофазный синтез [1, 8, 23, 28–31]. Керамический метод заключается в многократном измельчении и спекании реагентов, как правило исходных оксидов или карбонатов металлов, при высоких температурах для достижения их полного твердофазного взаимодействия. Из-за довольно больших размеров частиц и неоднородности смешения реагентов скорость химических реакций незначительна, что требует длительной обработки реагентов. В процессе синтеза возможно образование вторичных фаз за счет высоких температур синтеза, а также внесение загрязнений от материалов оборудования. Вследствие этого возникает химическая и гранулометрическая неоднородность, что приводит к невоспроизводимости функциональных свойств (например, электрических и магнитных) полученных материалов [3, 4, 6, 18, 29, 31]. Все это относится к существенным недостаткам твердофазного синтеза.

Достижение однородности химического, фазового состава и однородного морфологического строения синтезированных продуктов – условие, определяющее высокие показатели функциональных оксидных материалов РЗЭ и изделий на их основе. Для улучшения однородности продукта процессы синтеза проводят другими методами – золь-гель, криохимическим, гидротермальным и т.д. [4, 11, 14, 15, 18, 22, 23]. Эти методы в некоторой степени исключают неудобства керамического метода, поскольку компоненты, смешанные на молекулярном уровне, оказывают наименьшее влияние на скорость и полноту последующей твердофазной реакции. Однако применяемые растворные методы не универсальны. Методы получения наноразмерных порошков и тонкопленочных материалов различного функционального назначения, модифицированных РЗЭ, осаждением из газовой фазы требуют использования, а значит, предварительного синтеза летучих молекулярных комплексных соединений металлов [7, 9, 19] и специального оборудования.

Таким образом, актуальной является проблема разработки новых эффективных, малозатратных универсальных методов, обеспечивающих получение функциональных материалов с высокими физическими параметрами, в том числе наноразмерных.

Именно поэтому одним из важных направлений современных исследований функциональных материалов является разработка и совершенствование конкретных методик их получения. В этом отношении перспективными по сравнению с высокотемпературными методами твердофазного синтеза являются так называемые методы «мягкой химии», или растворные – золь-гель и экстракционно-пиролитический [16, 17, 20, 21]. В последнем случае возможно получение различных форм простых и сложных по составу композитов, в том числе наноразмерных, как в виде объемных порошков, так и в виде тонкопленочных покрытий на различных подложках при низкотемпературном термоллизе органических экстрактов. При этом проводится экстракция целевых компонентов в требуемых соотношениях из одного и того же или разных водных растворов и разложение полученных после удаления избытка экстрагента паст или нанесенных на подложку экстрактов путем лазерной, плазменной или термической обработки.

Ниже обсуждаются возможности и преимущества применения экстракционно-пиролитического метода для получения материалов с полезными функциональными свойствами.

Экспериментальные методы и методики исследования

Известные в литературе и проведенные нами экспериментальные исследования показали, что для получения насыщенных по металлу экстрактов с целью дальнейшего использования их для синтеза функциональных материалов экстракционно-пиролитическим методом может успешно использоваться экстракция металлов анионообменными, хелатообразующими, катионообменными и нейтральными экстрагентами в бензоле и гексане из водных растворов в присутствии неорганических и органических соединений. Для

поддерживания необходимого значения pH водной фазы применяли NH_4OH . Экстракцию осуществляли при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ с интенсивным перемешиванием фаз при помощи механического встряхивателя Shaker-358S при соотношении органической и водной фаз, равном 1 : 1. Водные растворы в течение 30 мин контактировали с равной по объему органической фазой.

Содержание металлов в водной и органической фазах контролировали фотоколориметрическим, атомно-абсорбционным, рентгенофлуоресцентным и рентгенорадиометрическим методами анализа.

Для синтеза композитов насыщенную металлом органическую фазу отделяли, отгоняли растворитель при температуре $30\text{--}60^\circ\text{C}$. Полученные прекурсоры подвергали пиролизу при оптимальной для каждого композита температуре в интервале $600\text{--}900^\circ\text{C}$ в муфельной печи. Для синтеза нанокompозитов на основе смешанных оксидов металлов перед отгонкой растворителя смешивали насыщенные экстракты металлов в требуемых соотношениях. Для получения прекурсоров наноразмерных пленок оксидов металлов на различных подложках насыщенные экстракты соответствующих металлов наносили на подложки, многократно чередуя смачивание с последующим подсушиванием при температуре $50\text{--}70^\circ\text{C}$. После удаления растворителя полученные прекурсоры подвергали пиролизу при температуре $350\text{--}800^\circ\text{C}$.

SEM-изображения и морфологию полученных образцов нанокompозитов исследовали при помощи электронного сканирующего микроскопа высокого разрешения Hitachi S-5500 и атомно-силового микроскопа производства ЗАО NT-MDT (г. Зеленоград). Рентгенографическое исследование соединений проводили, как при порошковом методе. Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре ДРОН-2,0 в CuK_α -излучении. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции при 300 К регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5000.

Магнитные характеристики мультиферроиков измеряли на магнитометре SQUID MPMS 7 при температуре $2\text{--}300\text{ K}$. Кривые нормального намагничивания нанокompозитов записывали на автоматизированном вибромагнитометре: исходный порошкообразный материал помещали в кварцевый контейнер и подвергали воздействию постоянного магнитного поля в интервале до 900 Э. Каталитические испытания образцов проводили на универсальной установке проточного типа VI-CATflow4.2(A). Фазовый состав образцов покрытий на подложках разной природы определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α -излучении по стандартной методике. Идентификация соединений, входящих в состав исследуемых образцов, выполнена в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка данных PDF-2. Элементный состав и морфологию модифицированных покрытий исследовали при помощи микронного рентгеноспектрального анализатора JXA-8100 Electron Probe Microanalyzer (Япония) (РСА).

Результаты и их обсуждение

Возможности экстракционно-пиролитического метода продемонстрированы на примере получения однородных высокотемпературных сверхпроводников различного состава, например $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ и $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_x$, некоторых магнитных материалов с ультрадисперсной структурой, сегнетоэлектриков различного состава, активных материалов для литиевых источников тока и твердых электролитов [17, 20–22].

С помощью экспериментальных исследований нами установлены некоторые закономерности экстракционно-пиролитического метода синтеза. Выбор экстракционных систем в экстракционно-пиролитическом методе оказывает существенное влияние на температуру процесса и состав продуктов пиролиза экстрактов, а значит, и на полезные функциональные свойства материалов.

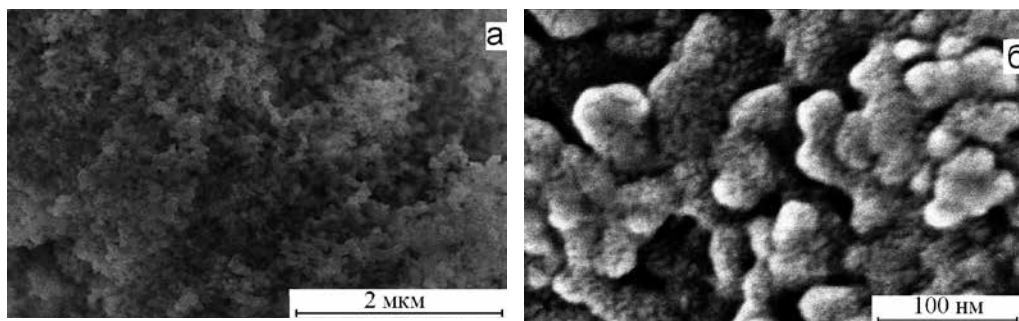


Рис. 1. Микрофотография образца $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 \cdot \text{Eu}^{2+}$

Кроме того, использование в процессе термолиза экстрагентов с теми или иными функциональными группами позволяет получить различные продукты. При этом в условиях разных температур пиролизом одних и тех же прекурсоров можно получить отличающиеся друг от друга по составу, а значит и по свойствам, композиты.

Образцы нанодисперсных материалов после пиролиза представляют собой агломераты, размеры которых 100–500 нм (рис. 1а). После разрушения агломератов диспергированием в этиловом спирте или ацетоне размеры частиц в образцах по данным атомно-силовой микроскопии находятся в пределах 5–100 нм (рис. 1б) в зависимости от типа соединения. На рис. 1 для примера приведена микрофотография образца фосфата $\text{Eu}(\text{PO}_3)_3 \cdot \text{Eu}^{2+}$.

Наиболее наглядно влияние состава экстрактов продемонстрировано в проявлении полиморфизма наноразмерных оксидных соединений висмута, получаемых из разных экстрактов в одних и тех же условиях пиролиза, что может иметь существенное значение при получении висмутсодержащих оксидных материалов, например висмутсодержащих высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Пиролиз насыщенных экстрактов висмута с триалкилбензиламмонийхлоридом и ацетилацетоном приводит к образованию силленита Bi_2O_3 , а при 600 °С образуется $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$. Из экстрактов с триалкилбензиламмонийтиоцианатом (ТАБАТ) при 700 °С получено две фазы, одна из которых идентифицирована как $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, вторая же оказалась неизвестной фазой, изоструктурной соединению $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{20}$. В чистом виде вторая фаза Bi_xO_y получена при пиролизе прекурсора BiCl_3 + метилгексилкетон при 700 °С. Дифрактограмма этой фазы проиндексирована в кубической сингонии с параметром $a = 10,27\text{Å}$. При этом не происходит характерной для BiCl_3 сублимации и в случае с ТАБАТ образования Bi_2S_3 [12, 25].

В технологии люминофоров на основе РЗЭ применяются методы твердофазного синтеза, которые являются многостадийными: требуется предварительное измельчение прекурсоров. Кроме того, процесс проводится при высокой температуре и довольно длительное время. Для получения, например, катодолуминофора на основе оксида иттрия и оксидов активатора европия и соактиваторов тербия и празеодима, как правило, приготавливают смесь, содержащую данные оксиды, добавляют к этой смеси минерализаторы на основе карбоната щелочного металла и серы и прокалывают полученную предварительно измельченную шихту при температуре 1050–1150 °С в течение 3–4 ч*. Нанолуминофоры, излучающие в широком диапазоне длин волн видимого света (использующиеся, например, в качестве источников белого света для лечения онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии [11]), содержащие ионы Eu^{2+} , чаще всего получают именно твердофазным синтезом при температуре более 1000 °С в восстановительной атмосфере или в две стадии, восстанавливая при такой же температуре с использованием восстановителей и после дополнительного размола полученный твердофазным или золь-гель

* Fujino S. [JP]. Fluorescent lamp including fixed non-luminescent material: пат. 5614783 USA, МПК С 09 К 11/02, Н 01J 61/38; заявл. 31.01.1995; опубли. 03.25.1997. – [https:// www.uspto.gov](https://www.uspto.gov)

методами люминофор, содержащий ион Eu^{3+} [2]. Однако приготовление Eu^{2+} -содержащих материалов на воздухе, как и без специальных реагентов-восстановителей, предпочтительнее, чем создание специальной восстановительной атмосферы. Кроме того, важным является также уменьшение числа стадий и снижение температуры синтеза таких материалов, так как это дает возможность получения наноразмерных форм [17, 21, 22].

Экстракционно-пиролитический метод позволяет оптимизировать методы получения люминофоров, в том числе нанодисперсных, за счет снижения длительности процесса до 1–2 ч и температуры синтеза до 550–700 °С. При этом, изменяя состав экстрактов и смешивая насыщенные экстракты разных редкоземельных элементов, можно получать люминофоры на основе оксидов, оксисульфидов, фосфатов, политанталатов, полиниобатов, содержащих два металла активатора и соактиватора и более. Люминесцентные характеристики полученных образцов люминофоров разного состава оценивали по спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции при 300 К, которые регистрировали в идентичных условиях. На рис. 2 приведены спектры люминесценции нанодисперсных политанталатов европия разного состава (EuTa_3O_9 (1), $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ (2) и $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (3)), полученных при температуре пиролиза 900 °С.

Одно из значительных преимуществ экстракционно-пиролитического метода – возможность введения в композиционный материал модифицирующих добавок в любых количествах. Поскольку добавки вводятся в виде экстрактов на стадии их смешивания, получаемые прекурсоры и готовые продукты отличаются большой степенью однородности, что немаловажно для реализации их практических функциональных свойств. Такой технологический подход эффективен при синтезе различных оксидных систем, которые могут быть использованы в виде многофункциональных материалов, обладающих сочетанием электрических, диэлектрических, сегнетоэлектрических, магнитных и других свойств. Открытие возможности

управлять электрическими свойствами с помощью магнитных полей во «фрустрированных магнетиках» RMnO_3 , RMn_2O_5 , RFeO_3 (R – редкоземельный элемент) с конкурирующими магнитными взаимодействиями между спинами показало, что магнитное упорядочение может стимулировать ферроэлектричество [6, 23, 29, 30]. При этом физические свойства таких систем широко варьируют в зависимости от применяемых методов и условий синтеза [6]. Низкотемпературным одностадийным пиролизом смешанных в стехиометрическом соотношении экстрактов получены наноразмерные ферриты висмута и европия состава $\text{Bi}_{0,775}\text{Eu}_{0,225}\text{O}_{1,5}$, EuFeO_3 и $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, манганиты тербия TbMnO_3 и TbMn_2O_5 и лантана LaMnO_3 , в том числе допированные модифицирующими добавками $\text{Tb}_{0,8}\text{Ag}_{0,2}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$, где $x = 0,1; 0,15; 0,185$. Ранее указанные магнитоактивные материалы, как правило, получали высокотемпературным твердофазным синтезом при многочасовом обжиге прекурсоров или многостадийным многочасовым золь-гель методом [6, 23, 29, 30]. Кроме того, некоторые из полученных экстракционно-пиролитическим методом мультиферроиков показали важные в практическом отношении магнитные свойства. Образец EuFeO_3 при комнатной температуре (300 К) обладает значительной величиной коэрцитивной силы, которая достигает 2068 Э, и высокой намагниченностью, равной $\sim 0,35$ э.м.е. / г (рис. 3). Полученные наноразмерные сложнооксидные композиты тербия, марганца и се-

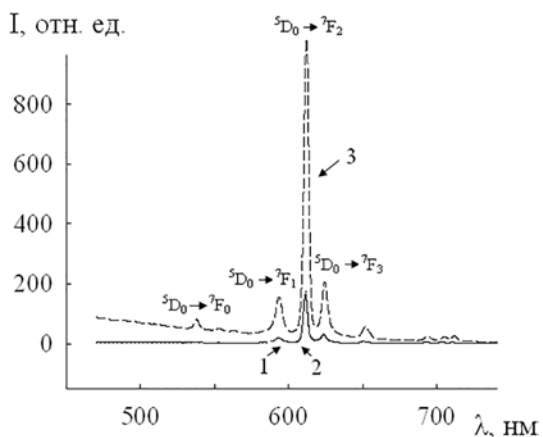


Рис. 2. Спектры люминесценции EuTa_3O_9 (1), $\text{EuTa}_5\text{O}_{14}$ (2) и $\text{EuTa}_7\text{O}_{19}$ (3) $\lambda_{\text{ex}} = 402$ нм (300 К), полученных при температуре пиролиза 900 °С

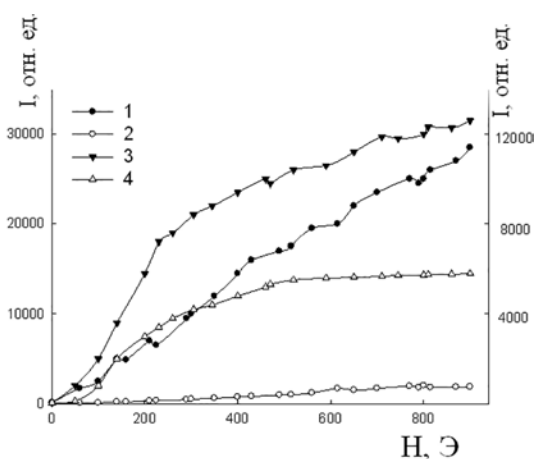


Рис. 3. Намагничивание соединений $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (1, 2) и EuFeO_3 (3, 4) в постоянном магнитном поле до $H = 900$ Э при комнатной температуре. 1, 3 – полная, 2, 4 – остаточная намагниченность; 1 у.е. = $1,2 \cdot 10^{-9}$ А/м²

ным, чем наиболее распространенные сейчас методы химического газофазного осаждения или выращивания эпитаксиальных пленок методом погружения подложки в расплав, что особенно важно для сложного и дорогого процесса нанесения покрытий на тонкие волокна. Нами показана возможность формирования при температуре 800–900 °С покрытий из высокотемпературной кубической модификации двуокиси циркония (рис. 4) с использованием экстракционно-пиролитического метода на композиционных материалах, основным компонентом которых являются керамические армирующие волокна SiC, предназначенные для использования в конструкциях, работающих при высоких температурах, в то время как золь-гель методом при температуре 1000 °С на этом же карбидокремниевом волокне получают покрытия из смеси двух модификаций двуокиси циркония: моноклинной и тетрагональной [5].

На подложках различной природы (аморфной двуокиси кремния, оксиде алюминия, кварце и керамзите) сформированы экстракционно-пиролитическим методом покрытия оксидных и сложнооксидных наноконкомпозитов металлов. В частности, получены каталитически активные в реакции конверсии СО наноконкомпозиты $\text{Pt} + \text{Eu}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{Pt}/\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые испытаны в качестве катализаторов конверсии СО в двигателе вну-

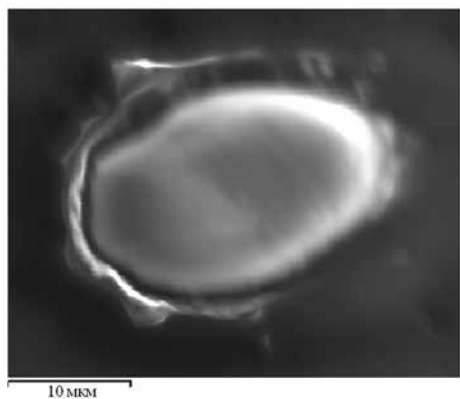


Рис. 4. Эллипсовидное поперечное сечение волокна с покрытием ZrO_2 (сканирующий микроскоп)

требра относятся к сложным магнитным структурам с наличием при разных температурах обменного взаимодействия типа ферромагнетик–антиферромагнетик. Соединение $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ также отличается высокой намагниченностью, причем повышение содержания калия в составе образцов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ приводит к увеличению намагниченности.

Еще более перспективным является использование экстракционно-пиролитического метода для формирования многослойных функциональных композитов. Этот метод позволяет направленно формировать на подложках различной природы и форм тонкие неорганические слои нужного химического состава и практического назначения. Высокая технологичность метода может сделать его более предпочтитель-

ным, чем наиболее распространенные сейчас методы химического газофазного осаждения или выращивания эпитаксиальных пленок методом погружения подложки в расплав, что особенно важно для сложного и дорогого процесса нанесения покрытий на тонкие волокна. Нами показана возможность формирования при температуре 800–900 °С покрытий из высокотемпературной кубической модификации двуокиси циркония (рис. 4) с использованием экстракционно-пиролитического метода на композиционных материалах, основным компонентом которых являются керамические армирующие волокна SiC, предназначенные для использования в конструкциях, работающих при высоких температурах, в то время как золь-гель методом при температуре 1000 °С на этом же карбидокремниевом волокне получают покрытия из смеси двух модификаций двуокиси циркония: моноклинной и тетрагональной [5].

Несомненным преимуществом экстракционно-пиролитического метода при получении многослойных функциональных покрытий является возможность комбинировать его

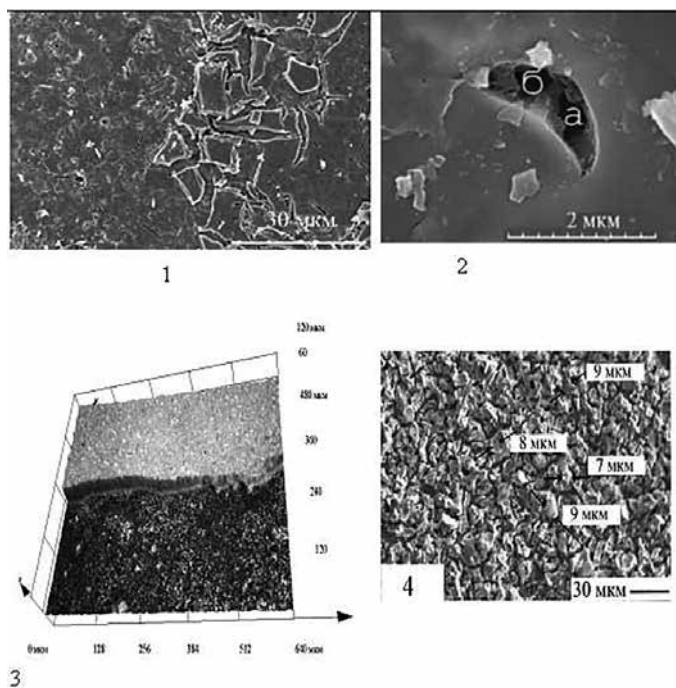


Рис. 5. Поверхность (1) и поры (2, а, б) ПЭО-покрытий после нанесения Ta-содержащей пасты и отжига: 1, 2 – сформированы в электролите $\text{NH}_4[\text{TaF}_6]$ +ПЭГ; 3 – скол при резке образца, модифицированного оксидом тантала кальцийфосфатного покрытия, 4 – кальцийфосфатные покрытия с танталом

с другими методами формирования покрытий, что позволяет синтезировать большое число различных по своим функциональным свойствам материалов. Одним из таких методов является метод плазменно-электролитического оксидирования, который дает возможность формировать покрытия из оксидов металлов на титане и его сплавах, тантале, стали, вентильных и неventильных металлах [13]. Суть метода – электрохимическое анодное или переменнотокое анодно-катодное формирование оксидных слоев на металлах в условиях, которые позволяют синтезировать в составе формируемых оксидных слоев соединения на основе компонентов электролита и, соответственно, подбирая состав электролита, направленно влиять на состав покрытий. Исследованы состав и строение покрытий, сформированных плазменно-электролитическим методом и дополнительно модифицированных экстракционно-пиролитическим методом путем нанесения на подложку органического экстракта, содержащего необходимый для улучшения свойств компонент, с последующим низкотемпературным отжигом. Сочетанием методов экстракционно-пиролитического и плазменно-электролитического оксидирования получены комбинированные слоистые покрытия с развитым рельефом сложного химического состава, содержащие мультиферроик EuFeO_3 и люминофоры оксисульфидов РЗЭ, оксиды титана и тантала, а также фосфаты кальция и стронция (рис. 5). Последние могут проявлять свойства, присущие как оксидам тантала, так и фосфатам кальция, и перспективны для биомедицинского применения.

Заключение

Таким образом, экстракционно-пиролитический метод является перспективным и имеет существенные преимущества при использовании для получения различных материалов с практически важными функциональными свойствами. Принципиальная его

особенность – использование экстракционных систем и получение материалов непосредственно из экстрагирующихся комплексов, минуя стадию реэкстракции соединений металлов в водную фазу и последующего синтеза целевых продуктов. Благодаря эффективности экстракционных процессов с точки зрения глубины разделения веществ, высокой производительности, высокой степени автоматизации технологических систем очистка целевых компонентов возможна на стадии получения прекурсоров – экстрактов и экстрагируемых соединений, что обеспечивает чистоту конечных продуктов. Получаемые экстракты, в том числе при использовании различных экстрагентов, легко смешиваются. Экстрагируемые соединения не кристаллизуются при выделении, это позволяет получать однородную или однофазную пасту – важнейшее технологическое преимущество. Термическое разложение экстрагируемых соединений в мягких условиях ведет к образованию наноразмерных порошков или наноструктурированных пленок и покрытий, что обеспечивает особые физические и/или физико-химические свойства широкого спектра материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бандуркин Г.А., Чудинова Н.Н., Лысанова Г.В., Крутько В.А., Палкина К.К., Комова М.Г. Фосфаты тяжелых редкоземельных элементов: наноструктурирование в процессе их образования при твердофазном синтезе // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51, № 9. С. 1566–1575.
2. Глорье Б., Жюбера В., Орлова А.И., Канунов А.Е., Гарсия А., Палье К., Оленева Т.А. Люминофоры на основе фосфатов кальция и стронция со структурой $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, активированных Eu^{2+} и Sm^{3+} // Неорган. материалы. 2013. Т. 49, № 1. С. 52–58.
3. Журавлев В.Д., Бамбуров В.Г., Ермакова Л.А., Лобачевская Н.И. Синтез функциональных материалов в реакциях горения // Ядерная физика и инжиниринг. 2014. Т. 5, № 6. С. 505–511.
4. Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 7. С. 651–685.
5. Зима Т.М., Бакланова Н.И., Беляева Е.И., Ляхов Н.З. Особенности формирования покрытий ZrO_2 и $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ на карбидокремниевом волокне // Неорган. материалы. 2006. Т. 42, № 6. С. 716–723.
6. Камилов И.К., Гамзатов А.Г., Батдалов А.Б., Манкевич А.С., Корсаков И. Е. Теплоемкость и магнитокалорические свойства манганитов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ // Физика твердого тела. 2010. Т. 52, № 4. С. 735–739.
7. Козюхин С.А., Файрушин А.Р., Воронков Э.Н. Свойства аморфных пленок халькогенидов мышьяка, модифицированных комплексными соединениями редкоземельных элементов // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39, № 8. С. 1012–1016.
8. Крутько В.А., Комова М.Г., Попов А.В., Новикова С.А., Ярославцев А.Б. Синтез ИК-люминофоров на основе германатобората $\text{Gd}_{14}\text{Ge}_2\text{B}_6\text{O}_{34}$ // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61, № 2. С. 153–159.
9. Малкерова И.П., Алиханян А.С., Фомина И.Г., Доброхотова Ж.В. Термодинамические характеристики биядерных комплексов пивалатов европия $\text{Eu}_2(\text{Piv})_6$ и $[\text{Eu}_2(\text{Piv})_6 \cdot (\text{Phen})_2]$ // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 1. С. 56–58.
10. Мартынов А.Г., Быков А.В., Горбунова Ю.Г., Ходан А.Н., Цивадзе А.Ю. Новые гибридные материалы на основе наноструктурированного оксигидроксида алюминия и бис-(тетра-15-краун-5-фталоцианината) тербия (III) // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54, № 2. С. 144–151.
11. Пальцев М.А., Киселёв В.И., Свешников П.Г. Нанотехнологии в медицине // Вестн. РАН. 2009. Т. 79, № 7. С. 627–642.
12. Полювянный И.Р., Адланов А.Д., Батырбекова С.А. Висмут. Алма-Ата: Наука, 1989. 313 с.
13. Руднев В.С. Многофазные анодные слои и перспективы их применения // Защита металлов. 2008. Т. 44, № 3. С. 283–292.
14. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 365 с.
15. Смирнова К.А., Фомичев В.В., Дробот Д.В., Никишина Е.Е. Получение наноразмерных пентаоксидов ниобия и тантала методом сверхкритического флюидного антисольвентного осаждения // Тонкие хим. технологии. 2015. Т. 10, № 1. С. 76–82.
16. Стеблевская Н.И., Медков М.А., Белобелецкая М.В. Люминофоры и защитные покрытия на основе оксидов и оксисульфидов РЗЭ, полученные экстракционно-пиролитическим методом // Хим. технология. 2013. Т. 14, № 2. С. 65–70.
17. Стеблевская Н.И., Медков М.А. Низкотемпературный экстракционно-пиролитический синтез наноразмерных композитов на основе оксидов металлов // Рос. нанотехнологии. 2010. № 1/2. С. 33–38.
18. Стороженко П.А., Гусейнов Ш.Л., Малашин С.И. Нанодисперсные порошки: методы получения и способы практического применения // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 1/2. С. 27–39.

19. Фуфлыгин В.Н., Новожилов М.А., Кауль А.Р., Третьяков Ю.Д. Получение пленок фазы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41, № 6. С. 903–910.
20. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитический метод. Получение функциональных оксидных материалов. М.: КомКнига, 2006. 288 с.
21. Холькин А.И., Патрушева Т.Н. Экстракционно-пиролитическому методу 25 лет. Результаты и перспективы // Хим. технология. 2015. Т. 16, № 10. С. 576–584.
22. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. М.: Академкнига, 2006. 309 с.
23. El Bahraoui T., Slimani Tlemçani T., Taibi M., Zaarour H., El Bey A., Belayachi A., Tiburcio Silver A., Schmerber G., El Naggar A.M., Albassam A.A., Lakshminarayana G., Dinia A., Abd-Lefdil M. Characterization of multiferroic $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{FeO}_3$ powders prepared by sol-gel method // Materials Letters. 2016. Vol. 182. P. 151–154.
24. Hirano M., Ishikawa K. Direct synthesis of nanocrystalline GdNbO_4 and GdNbO_4 -based phosphors doped with Eu^{3+} through hydrothermal route // J. Ceram. Soc. Jpn. 2016. Vol. 124, N 1. P. 42–48.
25. Ladzinska-Kulinska H. Thermal properties of thiocyanatothiocarbamido-bismuthates(III) with alkaline elements // Thermochim. Acta. 1979. Vol. 33, N 2. P. 293–300.
26. Lamiri L., Guerbous L., Samah M., Boukerika A., Ouhenia S. Structural, morphological and steady state photoluminescence spectroscopy studies of red Eu^{3+} -doped Y_2O_3 nanophosphors prepared by the sol-gel method // Luminescence. 2015. Vol. 30. P. 1336–1343.
27. Mudra E., Brunckova H., Streckova M., Sopcak T., Sebek M., Durisin J., Girman V., Dusza J. Preparation and characterization of ceramic nanofibers based on lanthanum tantalates // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2016. Vol. 78. P. 322–330.
28. Onoda H., Funamoto T. Synthesis and fluorescence properties of europium-substituted lanthanum orthophosphate and condensed phosphates // Adv. Mater. Phys. and Chem. 2012. Vol. 2, N 1. P. 50–54.
29. Parida S.C., Rakshit S.K., Singh Z. Heat capacities, order-disorder transitions, and thermodynamic properties of rare-earth orthoferrites and rare-earth iron garnets // J. Solid State Chem. 2008. N 181. P. 101–121.
30. Siemons M., Weirich T., Mayer J., Simon U. Preparation of nanosized perovskite-type oxides via polyol method // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. Vol. 630, N 3. P. 2083–2089.
31. Wang J., Chong X.Y., Zhou R., Feng J. Microstructure and thermal properties of RETaO_4 (RE = Nd, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu) as promising thermal barrier coating materials // Scr. Mater. 2017. Vol. 126. P. 24–28.