

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $ZrTiO_4$

© 2021 г. А. К. Бачина^{a,*}, О. В. Альмяшева^b, Д. П. Данилович^c, В. И. Попков^a

^a Российская академия наук, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021, Россия

^b Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, 197376, Россия

^c Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 190013, Россия

*e-mail: a.k.bachina@gmail.com

Поступила в редакцию 20.06.2020 г.

После доработки 15.12.2020 г.

Принята к публикации 16.12.2020 г.

Расхождения в данных фазовых диаграмм системы ZrO_2 – TiO_2 в отношении структуры и области существования титаната циркония особенно в низкотемпературном диапазоне побудило исследование процессов его формирования. В настоящей работе методом соосаждения с последующей термообработкой на воздухе синтезированы нанокристаллы $ZrTiO_4$ со структурой скрутинита (α - PbO_2). Фазообразование исследовано в диапазоне температур от 25 до 1100°C методами синхронного термического анализа, высокотемпературной дифрактометрии и электронной микроскопии. Установлено, что кристаллизация $ZrTiO_4$ происходит выше 700°C после полного удаления воды. Спеканием нанопорошка при температуре 1200°C в течение 5 ч получена нанокерамика на основе $ZrTiO_4$, теплофизические свойства которой исследованы методами лазерной вспышки и термомеханического анализа. Показаны высокие теплофизические свойства ($\alpha = 0.138$ – 0.187 мм²/с, $\lambda = 5.446$ – 11.512 В/(м К) и низкий коэффициент термического расширения ($СТЕ = (3.45$ – $7.38) \times 10^{-6}$ К⁻¹) керамики для области температур от 25 до 800°C, что делает полученную нанокерамику перспективной в качестве материала для создания термобарьерных покрытий.

Ключевые слова: титанат циркония, фазовая диаграмма, нанокристаллы, нанокерамика, теплопроводность, температуропроводность, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0044453721080057

Материалы на основе титана циркония представляют значительный интерес в связи с широкой областью практического использования [1–31]. Так, например, $ZrTiO_4$ может быть востребован в качестве материала для резистивных газовых датчиков [1], компонентов гидрофильных ультрафильтрационных мембран [2–4], катализаторов и носителей катализаторов [5–9]. В литературе показана перспективность использования функциональных материалов на основе титаната циркония для оптики [10–14], медицины [15, 16], микроэлектроники [17, 18] и других направлений техники и технологии [19–29]. Титанат циркония имеет значительный потенциал и в качестве конструкционного материала для использования в областях, связанных с сопротивлением тепловому удару (термостойкостью) [19, 26, 30], но исследований, посвященных изучению термомеханических характеристик в зависимости от структурного состояния $ZrTiO_4$, практически нет [19, 26, 31].

Кроме того, несмотря на то, что фазообразование в системе ZrO_2 – TiO_2 изучается довольно давно [32–38], но и в настоящее время сведения о фазовых равновесиях, представленные в литературе не в полной мере согласованы (рис. 1), в частности это касается состава и структуры соединения, впервые обозначенного на фазовой диаграмме Ф.Н. Brown и др. [34] (рис. 1б). Так на рис. 1 видно, что в [36] авторы фиксируют не только соединение $ZrTiO_4$ (рис. 1б), но фазовую область высокотемпературной неупорядоченной фазы $ZrTiO_4$ и новое соединение с упорядоченным расположением катионов, которое согласуется с формулой $ZrTi_2O_6$, стабильное при температуре ниже 1200°C (рис. 1в). Также в [36] отмечали возможность образования сверхструктурного соединения $Zr_5Ti_7O_{24}$ в системе TiO_2 – ZrO_2 . Авторы [37] выявили две упорядоченные фазы с различным составом, который зависит от температуры (рис. 1г). Они также уточнили температурные диапазоны существования неупорядоченной и двух упорядо-

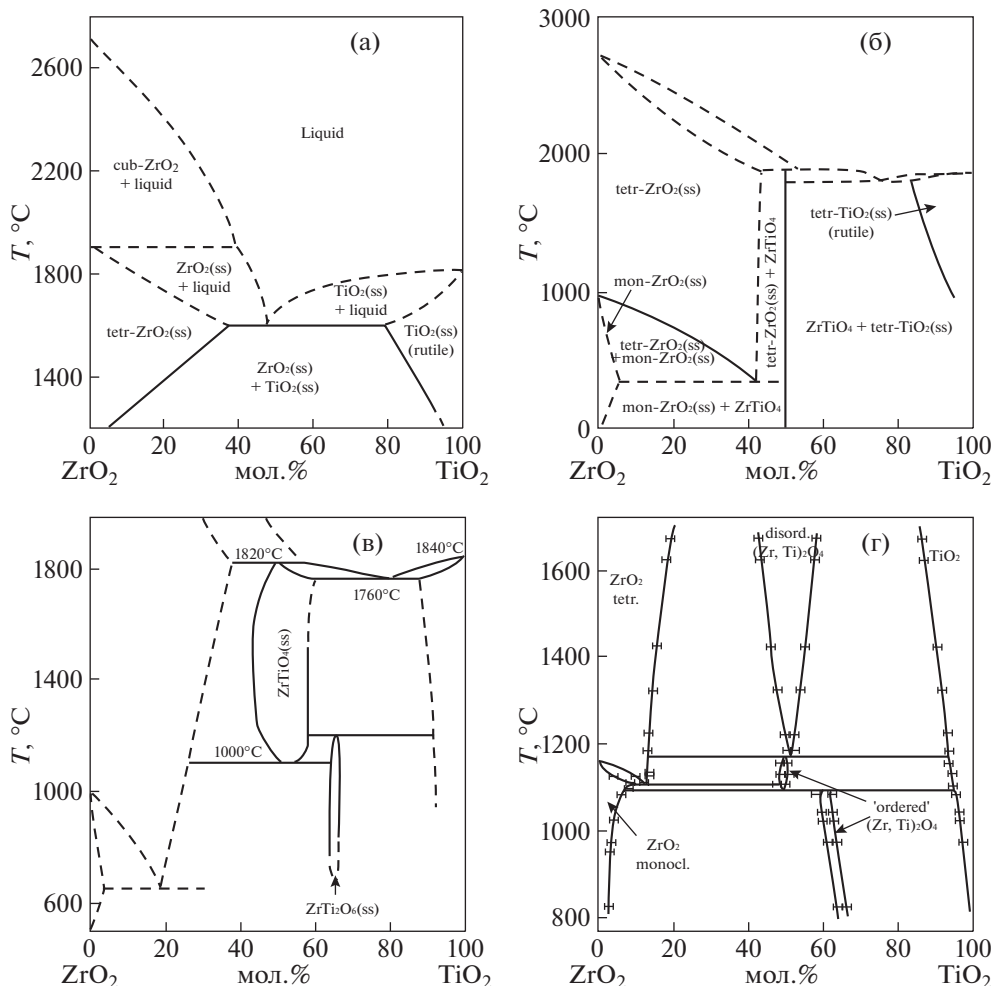


Рис. 1. Фазовые диаграммы ZrO_2 - TiO_2 при атмосферном давлении, приведенные в работах Н. Sowman and А. Andrews (1951) [1] – а, Brown and Duwez (1954) [2] – б, McHale and Roth (1986) [3] – в, and U. Troitzsch and D. Ellis (2005) [4] – г.

ченных фаз, но в отличие от [36], не обнаружили двухфазного поля сосуществующих упорядоченных и неупорядоченных фаз. Помимо несогласованности данных, представленных на фазовых диаграммах, следует отметить, что практически все исследования посвящены анализу фазовых равновесий в области высоких температур. Исследований поведения компонентов рассматриваемой системы в низкотемпературной области, а также исследований учитывающих размер частиц компонентов крайне мало.

В современном материаловедении прослеживается тенденция к использованию для получения предкерамических материалов помимо методов твердофазного синтеза [29, 34–44], методов, относящихся к разряду “мягкой химии” [1, 6, 8, 12, 39, 40], приводящих к уменьшению размеров кристаллитов, что, как следствие, зачастую, способствует понижению температуры формирования керамики и изменению характеристик материала.

Таким образом, целью данной работы является исследование процесса формирования и структуры

нанокристаллического титана циркония в диапазоне температур 25–1000°C, а также изучение его теплофизических и термомеханических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение образцов

В качестве исходных реактивов использовали $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (“х.ч.”, ТУ 6-09-3677-74), $TiCl_4$ (“ос.ч.”, ТУ 6-09-2118-77), NH_4OH (ГОСТ 24147-80) и дистиллированную воду (ГОСТ 6709-72).

Для исследования образования нанокристаллического $ZrTiO_4$ композит на основе гидроксидов титана и циркония был приготовлен совместным осаждением растворов $ZrOCl_2$ и H_2TiCl_6 . Заданное соотношение катионов Zr^{4+} к Ti^{4+} в растворе составляло 1 : 1. Осадок промывали и фильтровали до отрицательной реакции на ионы хлора (Cl^-) по методу Мора. Затем осадок сушили при 90°C на воздухе.

Для исследования теплофизических свойств нанокристаллического $ZrTiO_4$ приготовленный композит спекали при 1200°C в течение 4 ч на воздухе. Затем спеченный порошок прессовали в таблетку и снова спекали при 1200°C в течение 1 ч с получением однофазной нанокерамики $ZrTiO_4$.

Характеризация

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА)

Микроструктуру и элементный состав образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN VEGA3, оснащенного энергодисперсионным спектрометром.

Дифференциальный термический анализ/термогравиметрический анализ (ДТА–ТГА)

Синхронный дифференциальный термический и термогравиметрический анализ проводили на приборе NETZSCH STA 449F3. Измерения проводились от 25°C до 1200°C в потоке аргона (120 мл/мин) со скоростью 10 К/мин .

Высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия

Рентгеновские дифрактограммы были получены на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), оборудованном высокотемпературной приставкой Anton Paar НТК 1200. Чтобы идентифицировать кристаллические фазы в системе $\text{TiO}_2\text{–ZrO}_2$, измерения были выполнены в диапазоне углов Брэгга (2θ) от 19 до 40° (т.е. в диапазоне самых сильных рефлексов кристаллических фаз диоксида циркония, диоксида титана и титаната циркония) со скоростью сканирования 2 К/мин . Высокотемпературная съемка дифрактограмм проводилась при комнатной температуре, а затем в диапазоне от 100 до 1100°C с шагом 100°C со скоростью нагрева 30 К/мин и продолжительностью выдержки при каждой температуре 15 мин . Измерения проводились в конце каждой выдержки, таким образом, продолжительность выдержки на каждом шаге составила около 30 мин .

Порошковая рентгеновская дифрактометрия

Прецизионная съемка рентгеновской дифрактограммы полученного $ZrTiO_4$ проводилась на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ в диапазоне углов Брегга (2θ) от 5 до 55° с шагом 0.01° и скоростью сканирования $0.1^\circ/\text{мин}$. Уточнение параметров решетки, расчет среднего размера кристаллитов и количественный фазовый анализ были выполнены методом Ритвельда с использованием программы SmartLab Studio II.

Термомеханический анализ (ТМА)

Измерение полного термического расширения нанокерамики $ZrTiO_4$ проводили на анализаторе Shimadzu ТМА-60 в интервале температур $10\text{–}1000^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 10 К/мин на воздухе.

Измерения теплопроводности

Теплопроводность (λ) нанокерамики $ZrTiO_4$ рассчитывалась по формуле [1]:

$$\lambda = \alpha c_p \rho, \quad (1)$$

где α – коэффициент температуропроводности, c_p – удельная теплоемкость, ρ – плотность. Температуропроводность измеряли методом лазерной вспышки на приборе NETZSCH LFA 457 в диапазоне температур $25\text{–}800^\circ\text{C}$ в токе азота (N_2). Удельная теплоемкость рассчитывалась по уравнению, приведенному в [42]. Плотность нанокерамики $ZrTiO_4$ измерялась по принципу Архимеда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Химический и фазовый состав, а также параметры решетки образцов, полученных совместным осаждением и отжигом при 1200°C , исследовали с помощью СЭМ в сочетании с ЭДС и рентгеновской дифрактометрией. Результаты исследования представлены в таблице 1. По данным анализа ЭДС полученные образцы не содержат химических примесей, а соотношение катионов близко к эквимольному.

Термический анализ методами ДТА–ТГА (рис. 2) и высокотемпературной дифрактометрии (рис. 3), выполненный на образце, приготовленном путем соосаждения, показал, что образец является аморфным и кристаллизуется при температуре около 700°C . На кривой ДТА проявляются эндотермические эффекты в диапазоне $25\text{–}625^\circ\text{C}$, сопровождающиеся значительной потерей массы за счет процессов дегидратации (рис. 2). При более высоких температурах на кривой ДТА наблюдается экзотермический эффект в диапазоне $700\text{–}750^\circ\text{C}$ с максимумом при 716°C . Вероятно, этот экзотермический эффект вызван кристаллизацией $ZrTiO_4$. Предположение о кристаллизации $ZrTiO_4$ в диапазоне $700\text{–}750^\circ\text{C}$ было подтверждено измерениями высокотемпературной дифракции, в которых на дифрактограмме, полученной при 700°C , виден широкий пик, который можно отнести к рефлексу (111) ромбической структуры титаната циркония (рис. 3а). Согласно кривой ТГА, полная потеря массы образцом заканчивается одновременно с окончанием экзотермического эффекта.

Таким образом, можно предположить, что вся потеря массы связана с удалением различных видов воды (физически и химически сорбирован-

Таблица 1. Состав образцов и параметры элементарной решетки

Образец	Химический состав (РСМА), мол. %		Фазовый состав (дифрактометрия), мол. %	Параметры решетки (уточнение по Ритвельду), Å
	TiO ₂	ZrO ₂		
Исходный образец	48.5 ± 0.8	51.5 ± 0.8	аморфный	–
Нанокерамика (1200°C, 5 ч)	46.5 ± 0.8	53.5 ± 0.8	ZrTiO ₄ (<i>Pbcn</i>) следы of <i>m</i> -ZrO ₂	<i>a</i> = 4.8135(8) <i>b</i> = 5.4495(5) <i>c</i> = 5.0310(7)

ной на поверхности аморфного композита TiO₂–ZrO₂ и входящей в его структуру). Общая потеря массы составила 12.88%, что позволило рассчитать и отнести химическую формулу TiO₂ · ZrO₂ · 1.67H₂O к аморфному прекурсор на основе диоксида титана и циркония. На основании анализа площади под кривой ДТГА было рассчитано количество потерянной воды на каждом этапе дегидратации и предложена следующая схема дегидратации:

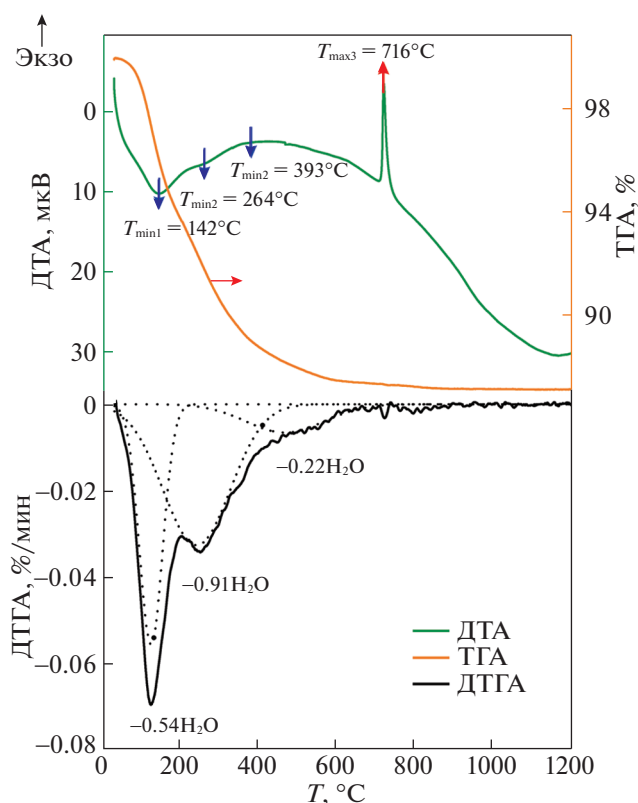
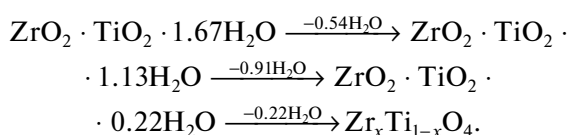


Рис. 2. ДТА-, ТГА-, ДТГА-кривые нагрева образца, показывающие потерю воды и кристаллизацию ZrTiO₄ в интервале 25–750°C.

Предположительно, вода, входящая в структуру аморфного прекурсора на основе диоксида титана и циркония, оказывает на него стабилизирующее действие и препятствует кристаллизации.

Рентгеновские дифрактограммы, полученные при высокотемпературных измерениях, анализировали методом Ритвельда, результаты измерений и анализа показаны на рисунке 3б, в. Согласно анализу, образец остается аморфным до 600°C. При 700°C около 86 мол. % аморфной фазы расходуется и одновременно появляются нанокристаллы ZrTiO₄ размером 13 ± 1 нм. Дальнейшее нагревание не приводит к появлению каких-либо дополнительных пиков на дифрактограммах, что означает, что кристаллизуется и существует исключительно фаза ZrTiO₄ при нагревании в диапазоне температур 700–1100°C. Стоит отметить, что при 800 и 900°C обнаруживаются следы аморфной фазы, выше 1000°C наблюдается только нанокристаллический ZrTiO₄ со средним размером кристаллитов 18 ± 1 нм. Во всем исследованном температурном диапазоне средний размер кристаллитов увеличивается с 13 ± 1 до 18 ± 1 нм. Наиболее заметный рост кристаллитов происходит при наличии в системе аморфной фазы, а именно при 700–900°C. Выше 900°C средний размер кристаллитов меняется незначительно. Аналогичное явление незначительного роста кристаллитов наблюдалось в [14], где авторы получили нанокристаллический ZrTiO₄ путем отжига при 1100°C в течение 4 ч. Авторы предположили, что характер роста кристаллитов можно объяснить дефектами структуры. Однако для чистого диоксида титана и диоксида циркония наблюдается обратная ситуация. Как показано, например, в [43, 44], когда температура достигает 700–800°C, наблюдается резкий рост кристаллитов. Для выяснения процессов, происходящих с кристаллитами ZrTiO₄ при нагревании, требуются дополнительные исследования. Природа кристаллизации ZrTiO₄, выявленная методами высокотемпературной дифракции и ДТА-ТГА, позволяет предположить, что процесс происходит очень быстро.

Изменение параметров решетки при нагревании показано на рис. 3в. Начальные значения параметров решетки, координат атомов и простран-

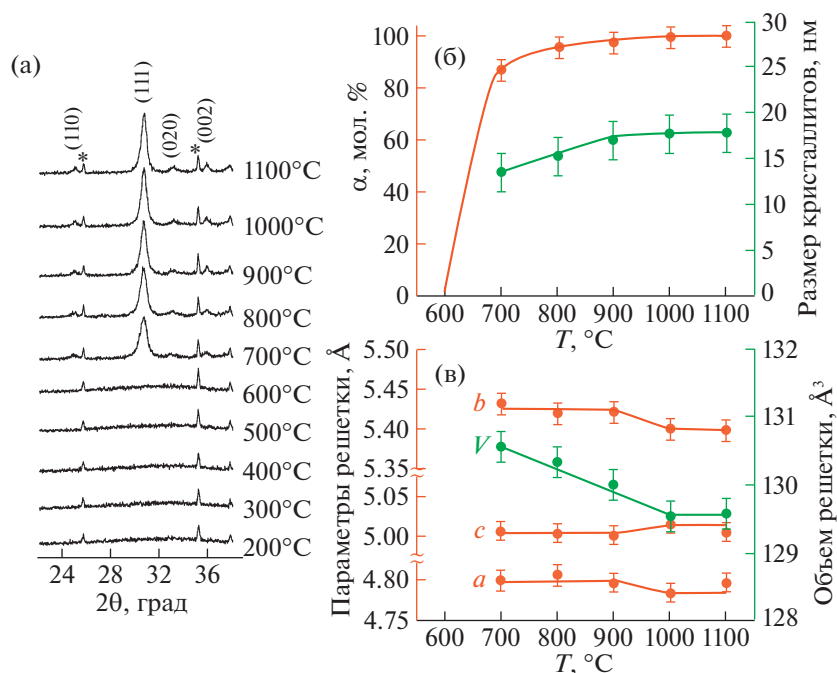


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы, полученные при нагревании образца (а), мольная доля и размер кристаллитов $ZrTiO_4$ в зависимости от температуры (б), параметры решетки $ZrTiO_4$ в зависимости от температуры (в).

ственная группа были взяты из совпадающих эталонных дифрактограмм, рассчитанных из базы данных ICSD. Ромбическая структура с пространственной группой $Pbcn$ была использована в качестве исходной модели для уточнения. По уточненным параметрам решетки фаза, кристаллизующаяся при 700–900°C, представляет собой высокотемпературный неупорядоченный титанат циркония в метастабильном состоянии. При повышении температуры наблюдается падение параметров решетки, что указывает на атомную перестройку из-за упорядочения структуры. Как показано на рисунке 1г, между 1060 и 1180°C находится фазовое поле упорядоченной фазы $Zr_xTi_{1-x}O_4$. Таким образом, упорядочение структуры титаната циркония выше 1000°C свидетельствует о том, что система стремится к равновесию и высокотемпературный неупорядоченный $ZrTiO_4$ переходит в упорядоченный $Zr_xTi_{1-x}O_4$. Результаты комплексного термического анализа показывают, что на стадии соосаждения формируются преднуклеационные кластеры со структурой, близкой к высокотемпературной неупорядоченной структуре $ZrTiO_4$ и определяют дальнейшие процессы фазообразования.

Керамический образец для ТМА был приготовлен с помощью термической обработки исходного аморфного композита на основе диоксидов титана и циркония при 1200°C в течение 4 ч, который затем был спрессован в форму таблетки и спечен при 1200°C в течение 1 ч. По данным РФА (рис. 4) образец, полученный для ТМА, со-

стоит из высокотемпературной неупорядоченной фазы $ZrTiO_4$ ($Pbcn$: $a = 4.8135 \text{ \AA}$, $b = 5.4495 \text{ \AA}$, $c = 5.0310 \text{ \AA}$). Было также обнаружено следовое количество (около 1.5 мас. %) $m\text{-}ZrO_2$, что может быть объяснено избытком циркония, обнаруженным с помощью анализа данных РСМА. Средний размер кристаллитов в полученном керамическом образце $ZrTiO_4$ составляет $48 \pm 1 \text{ нм}$.

Анализ изображений СЭМ, показанных на рис. 5, свидетельствует, что образец состоит из сферических частиц со средним размером 200–350 нм, спеченных в агломераты микронного размера. Прессование в таблетку с последующим отжигом при 1200°C в течение 1 ч не приводит к заметному изменению микроструктуры (рис. 5). Таким образом, полученный в данной работе образец представляет собой нанокерамику.

Экспериментальные данные по теплофизическим характеристикам синтезированной керамики $ZrTiO_4$ показаны на рис. 6. Хорошо известно, что одной из наиболее перспективных характеристик титаната циркония является его очень низкий коэффициент теплового расширения (КТР). Термомеханический анализ (рис. 6) показывает, что линейное тепловое расширение керамики $ZrTiO_4$ увеличивается с повышением температуры, а наклон остается постоянным, что указывает на отсутствие фазового перехода в температурной области 25–800°C. Коэффициент теплового расширения полученной керамики равен $5.82 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при повышенных температурах, что является относительно низким значением по сравнению с

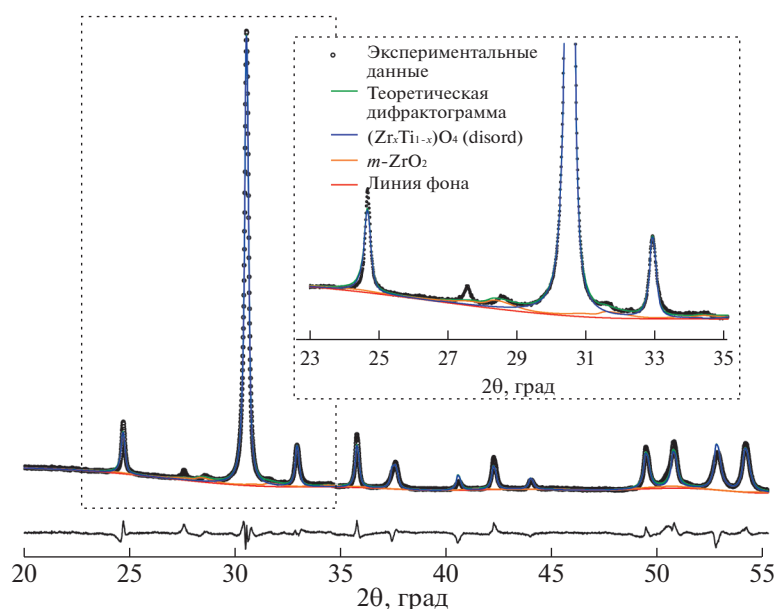


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образца, полученного отжигом при 1200°C в течение 4 ч.

тонкой керамикой на основе $ZrTiO_4$ ($8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), о которой сообщалось ранее [45].

Температуропроводность и теплопроводность — это другие важные теплофизические свойства керамических материалов, которые связаны друг с другом и удельной теплоемкостью в соответствии с уравнением (1). На рис. 6 показано, что коэффициент температуропроводности нанокерамики $ZrTiO_4$ уменьшается с 0.187 до 0.151 $\text{мм}^2/\text{с}$ при повышении температуры с 25 до 800°C, указывая на то, что передача тепла идет преимущественно по фонному механизму. Эти значения температуропроводности существенно ниже, чем у термобарьерных покрытий на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (0.431 $\text{мм}^2/\text{с}$ при комнатной температуре) [46].

Рисунок 6 также показывает, что теплопроводность нанокерамики $ZrTiO_4$ имеет тенденцию к снижению с повышением температуры до 150°C (минимальная теплопроводность достигает 5.446 $\text{Вт}/(\text{м K})$), а затем теплопроводность увеличивается с ростом температуры до 800°C (максимальная теплопроводность электропроводность достигает 11.512 $\text{Вт}/(\text{м K})$). Сложный вид зависимости теплопроводности можно объяснить противоположно направленным характером зависимостей температуропроводности и теплоемкости полученной керамики от температуры. Полученные значения теплопроводности достаточно низкие и в низкотемпературной области (25–500°C) сопоставимы с характеристиками тонкой керамики на основе диоксида циркония, а при более высоких (500–800°C) — с теплопроводностью тонкой керамики на основе оксида алюминия

[47]. Таким образом, полученные теплофизические характеристики исследуемой нанокерамики $ZrTiO_4$ указывают на перспективность ее дальнейшего использования в качестве теплоизолятора для термобарьерных покрытий.

Таким образом, нанокристаллический порошок $ZrTiO_4$ и нанокерамика на его основе были успешно синтезированы методом соосаждения с последующей термообработкой. Анализ процесса его образования показал, что ключевым лимитирующим процессом является удаление структурной воды, заканчивающееся при температурах выше 700°C. Полученные нанокристаллы $ZrTiO_4$ имеют неупорядоченную ромбическую структуру и обладают высокой стабильностью в диапазоне температур 25–1200°C. Средний размер нанокристаллов $ZrTiO_4$ изменяется от 13 ± 1 до 18 ± 1 нм в исследованном диапазоне температур. Полученная наноструктурированная керамика на основе $ZrTiO_4$ имеет поликристаллическую природу со средним размером кристаллитов 48 ± 1 нм, сохраняет неупорядоченную кристаллическую структуру высокотемпературной фазы и демонстрирует высокие теплофизические характеристики, что позволяет рассчитывать на ее дальнейшее использование в качестве перспективного теплоизоляционного материала.

Авторы признательны В.В. Гусарову за внимание к исследованию, помощь в интерпретации результатов и активные обсуждения. Работа частично выполнена на оборудовании Инженерного центра Санкт-Петербургского государственного

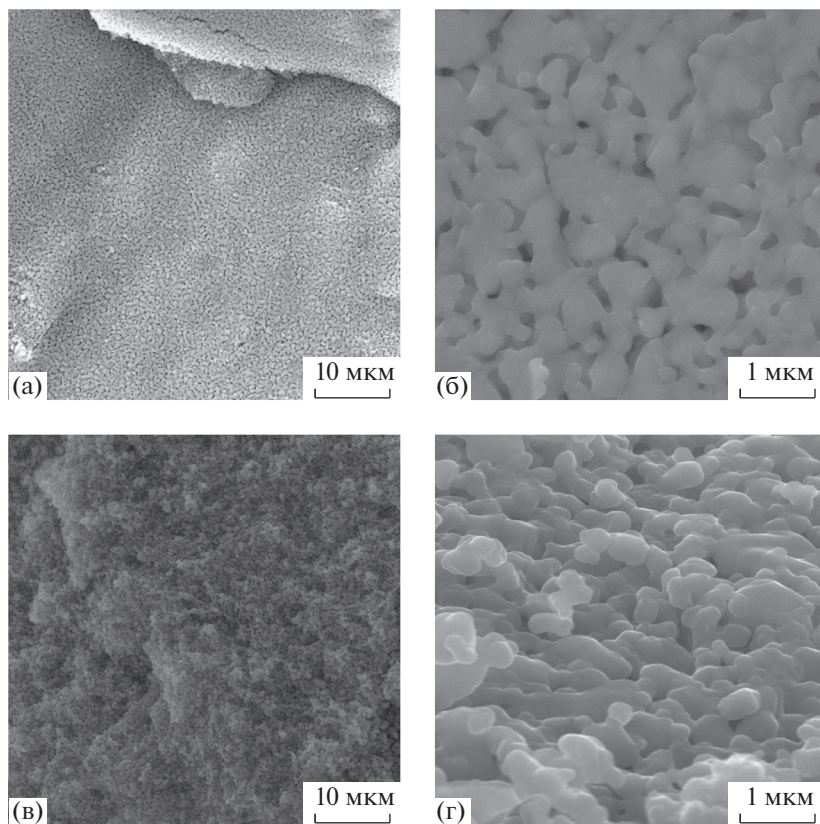


Рис. 5. СЭМ-изображения с разным увеличением образцов, отожженных при 1200°C в течение 4 ч (а, б), затем спрессованных в таблетку и отожженных при 1200°C в течение 1 ч (в, г).

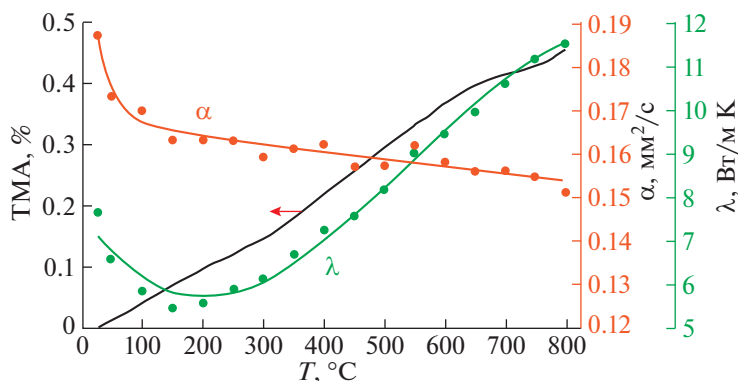


Рис. 6. Теплофизические характеристики нанокерамики $ZrTiO_4$: линейное тепловое расширение, температуропроводность и теплопроводность в зависимости от температуры.

ного технологического института. Авторы также признательны Е.С. Мотайло за помощь в исследовании материалов методом лазерной вспышки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kopitsa G.P. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 225. P. 347. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.102>
2. *Sotto A., Kim J., Arsuaga J.M. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 7054. <https://doi.org/10.1039/c3ta15347a>
3. *Bram M., Brands K., Demeusy T. et al.* // 2011. V. 5. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2010.08.003>
4. *Aust U., Benfer S., Dietze M. et al.* // J. Memb. Sci. 2006. V. 281. P. 463. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.04.016>
5. *Hernández-Ramírez E., Wang L.F., Chen J.A. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 399. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.068>
6. *Liu S., Xiu Z., Pan J. et al.* // J. Alloys Compd. 2007. V. 437. № 1–2. P. L1. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.075>
7. *Gao B.-F., Ma Y., Cao Y.-A. et al.* // Chin. J. Chem.

2007. V. 25. № 4. P. 484.
<https://doi.org/10.1002/cjoc.200790091>
8. *Anitha V.S., Sujatha Lekshmy S., Joy K. J.* // Mater. Sci. Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 10541.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-6828-3>
9. *Polliotto V., Albanese E., Livraghi S. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 5487.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12892>
10. *Liang L., Sheng Y., Xu Y. et al.* // Thin Solid Films. 2007. V. 515. P. 7765.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.142>
11. *Höche T., Patzig C., Gemming T. et al.* // Cryst. Growth Des. 2012. V. 12. P. 1556.
<https://doi.org/10.1021/cg2016148>
12. *Sangeetha A., Chikkahanumantharayappa, Nagabhushana B.M.* // J. Mol. Struct. 2019. V. 1179. P. 126.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.10.059>
13. *Polliotto V., Albanese E., Livraghi S. et al.* // Catal. Today. 2020. V. 340. P. 49.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.09.026>
14. *Verma S., Rani S., Kumar S., Khan M.A.M.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 2. P. 1653.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.090>
15. *Mozafari M., Salahinejad E., Shabafrooz V. et al.* // Int. J. Nanomedicine. 2013. V. 8. P. 1665.
<https://doi.org/10.2147/IJN.S42659>
16. *Salahinejad E., Hadianfard M.J., Macdonald D.D. et al.* // Mater. Lett. 2013. V. 97. P. 162.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.111>
17. *Kim Y.K., Jang H.M.* // Solid State Commun. 2003. V. 127. P. 433.
[https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(03\)00463-0](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(03)00463-0)
18. *Wu Y.H., Lin C.C., Chen L.L. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 2008.
<https://doi.org/10.1063/1.3377914>
19. *López-López E., Erauw J.P., Moreno R. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 3195.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.06.026>
20. *Zhu L.Y., Xu D., Yu G., Wang X.Q.* // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2003. V. 49. P. 341.
<https://doi.org/10.1007/s10971-008-1877-y>
21. *Raghuwanshi V.S., Rüssel C., Hoell A.* // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 2838.
<https://doi.org/10.1021/cg5001232>
22. *Hsu C.H., Tseng C.F., Lai C.H. et al.* // Mater. Sci. Eng. B. 2010. V. 175. P. 181.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.07.010>
23. *Zhang H.-F., Zhang M., Ruan S.-P. et al.* // Chem. J. Chinese Univ. 2019. V. 32. P. 1785.
<https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
24. *Cosentino I.C., Muccillo E.N.S., Vichi F.M., Muccillo R.* // Adv. Sci. Technol. 2006. V. 45. P. 1803.
[doi:10.4028/www.scientific.net/ast.45.1803](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.45.1803)
25. *Rengakuji S., Nakamura Y., Hara Y.* // Electrochemistry. 2001. V. 69. P. 764.
<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.69.764>
26. *López-López E., Moreno R., Baudín C.* // Bol. La Soc. Esp. Ceram. y Vidr. 2011. V. 50. P. 169.
<https://doi.org/10.3989/cyv.222011>
27. *Gajović A., Šantić A., Djerdj I. et al.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 479. P. 525.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.123>
28. *Cosentino I.C., Muccillo E.N.S., Muccillo R.* // Sens. Actuator B-Chem. 2003. V. 96. P. 677.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.07.013>
29. *Xia Y., Mou J., Deng G. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 775.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.032>
30. *Ikawa H., Iwai A., Hiruta K. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. P. 120.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05827.x>
31. *López-López E., Baudín C., Moreno R. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 299.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.08.004>
32. *Wartenberg H., Gurr W.* // Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie. 1931. V. 196. P. 374.
33. *Sowman H.G., Andrews A.* // J. Am. Ceram. Soc. 1951. V. 34. P. 298.
34. *Brown F.H., Duwez P.* // J. Am. Ceram. Soc. 1954. V. 37. P. 129.
35. *Coughanour W., Roth R.S., Deprosse V.A.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1954. V. 52. P. 37.
36. *McHale A.E., Roth R.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. P. 827.
37. *Troitzsch U., Ellis D.J.* // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 4571.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-1116-7>
38. *Saenko I., Ilatovskaia M., Savinykh G., Fabrichnaya O.* // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. P. 386.
<https://doi.org/10.1111/jace.15176>
39. *Salahinejad E., Hadianfard M.J., Vashae D., Tayebi L.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 589. P. 182.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.178>
40. *Василевская А.К., Альмяшева О.В.* // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. № 4. С. 75.
41. *Cape J.A., Lehman G.W.* // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. P. 1909.
42. *Kurapova O.Y., Glukharev A.G., Borisova A.S. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 242.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122547>
43. *Vasilevskaya A., Almjashveva O.V., Gusarov V.V.* // J. Nanoparticle Res. 2016. V. 18.
<https://doi.org/10.1007/s11051-016-3494-y>
44. *Василевская А.К., Попков В.И., Валеева А.А., Ремпель А.А.* // ЖПХ. 2016. Т. 89. С. 961.
45. *Bayer G., Hofmann M., Gauckler L.J.* // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74. P. 2205–2208.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb08285.x>
46. *Wang Y., Zhou C.* // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 13047.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.084>
47. *Hostaša J., Pabst W., Matějíček J.* // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94. P. 4404.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04875.x>