

03,05

Электрoхимические, магнитные и структурные особенности нанопорошков $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$, синтезированных в условиях термической обработки рентгеноаморфных продуктов горения

© К.Д. Мартинсон, Д.Д. Сахно, П.В. Мигунова, А.А. Лобинский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: martinsonkirill@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2024 г.

Принята к публикации 28 февраля 2024 г.

Впервые методом термической обработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения синтезирован и физико-химически охарактеризован нанопорошок никель-цинкового феррита состава $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$. Показано, что образование феррита происходит при температуре 465°C . Исследование магнитных характеристик продемонстрировало, что полученный нанопорошок никель-цинкового феррита обладает типичной антиферромагнитной природой. Полученные результаты показывают возможность синтеза нанопорошков феррита методом термической обработки рентгеноаморфных продуктов горения наноструктур со средним размером частиц 24.8 nm, степенью кристалличности порядка 100% и значением удельной поверхности, равной $34.6\text{ cm}^2/\text{g}$.

Ключевые слова: никель-цинковые ферриты, наночастицы, метод растворного горения, магнитные свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57790.36

1. Введение

В последние годы со стороны исследователей из различных стран наблюдается повышенный интерес к сфере получения наноструктурированных ферритов-шпинелей различного состава, что в том числе следует из роста числа статей по данной тематике, количество которых возросло в несколько раз за последние десять лет [1]. Рост актуальности ферритов можно объяснить в первую очередь их важностью для большого числа практических сфер применения. Так, ферриты остаются важными и незаменимыми материалами в производстве сенсоров и датчиков [2], различных радиоэлектронных устройств [3,4] и радиопоглощающих покрытий [5], несмотря на то, что в этих отраслях ферриты-шпинели используются уже больше 60 лет [6]. Однако с начала 2000-х гг. стали развиваться новые области применения, в которых основное внимание уделялось размерным характеристикам материалов, за счет чего наночастицы ферритов стали активно использоваться при получении магнитовосстанавливаемых катализаторов [7], МРТ-контрастных агентов [8], фотокатализаторов [9], антибактериальных материалов [10], для очистки сточных вод [11] и т.д. Расширение возможных сфер применения ферритов привело к постоянному поиску новых методов их получения, поскольку классическая твердофазная технология синтеза ферритов хотя и справляется с задачей получения керамических материалов, но плохо приспособлена для синтеза наноструктур с высокой степенью фазовой однородности [11]. С этой точки

зрения поиск новых методов получения нанопорошков ферритов остается важной и актуальной задачей.

Конкретная область применения функциональных материалов на основе ферритов-шпинелей в первую очередь определяется их химическим и фазовым составом, морфологическими или микроструктурными особенностями и структурными параметрами [12]. Поэтому при выборе метода синтеза особое внимание обращают на возможность осуществлять направленный синтез наноструктур за счет контроля параметров синтеза [13]. К настоящему моменту известно большое количество различных методик синтеза сложнооксидных нанообъектов, в том числе ферритов-шпинелей, среди которых чаще всего используется твердофазная технология (где получение наночастиц происходит за счет обработки в планетарных или вибрационных мельницах) [14], гидротермальная технология [15], золь-гель-синтез [16], метод соосаждения [17] и метод растворного горения [18]. Каждый из перечисленных методов имеет свои преимущества и недостатки; тем не менее с точки зрения возможного промышленного масштабирования твердофазная технология до сих пор остается оптимальной, несмотря на сложность получения частиц небольшого размера и синтеза чистых однофазных образцов без примесных оксидных фаз [19,20]. Однако в последнее время стали появляться работы и патенты, показывающие возможность получения существенных объемов ферритового порошка и с использованием методики растворного горения [21]. Кроме того, методу растворного горения присущи существенные достоинства, такие как простота

и скорость проведения синтеза, отсутствия специфических требований к сложному и дорогостоящему оборудованию и широкий выбор параметров синтеза, контроль которых позволяет осуществлять синтез нанопорошков с заданными функциональными характеристиками [22].

Следует отметить, что помимо классического прямого метода растворного горения [23] был разработан набор усовершенствованных методик, с целью увеличения числа контролируемых параметров синтеза и улучшения структурных характеристик конечных продуктов. Среди них можно выделить целлюлозно-бумажный метод растворного горения [24], метод горения с микроволновой обработкой [25], совмещенный золь-гель-синтез с последующим сжиганием полученного геля [26] и ряд других. Авторами настоящей работы была разработана оригинальная методика синтеза, основанная на термической обработке рентгеноаморфных продуктов горения. Исходный порошок получается при существенном избытке или недостатке органического топлива, из-за чего синтезируемый образец обладает аморфной структурой с низкой долей степени кристалличности. Далее аморфный порошок отжигается в воздушной атмосфере.

Данная методика была успешна апробирована для получения различных сложнооксидных систем, в том числе ферритов-шпинелей и ортоферритов редкоземельных элементов [27–29]. В настоящей работе впервые проведено подробное исследование механизма образования никель-цинкового феррита состава $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ по описанной выше технологии, проведена базовая физико-химическая характеристика полученного нанопорошка, определены его функциональные характеристики и сделаны выводы о перспективе использования данной методики для получения магнитных и электрохимических материалов с применением разработанной технологии.

2. Экспериментальная часть

В качестве реагентов для синтеза исходного рентгеноаморфного порошка никель-цинкового феррита использовались кристаллогидраты соответствующих металлов и глицин в качестве органического топлива и хелатирующего агента: $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (химически чистый, Нева-Реактив), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (химически чистый, Нева-Реактив), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (химически чистый, Нева-Реактив), $C_2H_5NO_2$ (химически чистый, Нева-Реактив), HNO_3 (химически чистая, Нева-Реактив) и дистиллированная вода со значением удельного электрического сопротивления меньше $5 M\Omega \cdot cm$. Содержание всех основных компонентов в использованных реактивах находилось в пределах 99.9%.

Методика синтеза подробно описана в предыдущих работах авторов [18,29]. На первой стадии был синтезирован полностью рентгеноаморфный порошок никель-цинкового феррита состава $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ с использованием нитратов железа, цинка и никеля с добавлением глицина в таком количестве, чтобы окислительно-

восстановительное соотношение φ соответствовало значению 0.1. Все навески кристаллогидратов и глицина были взяты по расчетным значениям, полученным в соответствии с реакцией образования целевого продукта, и растворялись в 40 ml дистиллированной воды при постоянном перемешивании. Азотная кислота использовалась для подкисления реакционного раствора с целью предотвращения выпадения осадка, содержащего комплексные соединения переходных металлов. Затем полученный раствор нагревался на керамической плитке до достижения точки самовоспламенения (почти полного выкипания воды из раствора). В результате был получен твердый продукт бурого цвета, который механически перемалывался и отжигался в муфельной печи в течение 5 h при температуре $550^\circ C$ для получения никель-цинкового феррита с высокой долей кристаллической фазы.

Выбор температуры термической обработки был основан на результатах дифференциального термического анализа (ДТА, ДТА), приведенного в настоящей работе. Для проведения ДТА и термогравиметрического анализа (ТГА, TGA) был использован прибор Shimadzu DTG-60 (режим ДТА/ТГ). Исследования порошка проводилось в воздушной атмосфере с диапазоном температур от 30 до $800^\circ C$, со скоростью нагрева $10^\circ C/min$.

Морфология и элементный состав синтезированного феррита анализировался при помощи метода сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной спектроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SBH и приставки Oxford INCA. Фазовый состав и структурный анализ полученного порошка исследовался методом порошковой дифрактометрии с использованием дифрактометра Rigaku SmartLab 3 с $CuK_{\alpha 1}$ -излучением ($0.154056 nm$) при 40 kV и 30 mA в диапазоне от 20 до $80^\circ 2\theta$, шагом 0.01° и временем накопления 3 s. Для оценки фазового состава была использована порошковая база данных ICDD PDF-2. Инфракрасные (ИК) спектры поглощения были получены с использованием метода ИК-Фурье-спектроскопии на приборе Shimadzu IRTracer-100 spectrometer в диапазоне волновых чисел от 3600 до $300 cm^{-1}$ с использованием таблеток KBr. Адсорбционно-структурный анализ был выполнен для получения изотерм сорбции–десорбции с применением прибора Micromeritics ASAP 2020. Расчет значений удельной поверхности был выполнен с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), заложенной в программное обеспечение анализатора. Магнитные параметры синтезированного порошка были определены с использованием вибрационного магнитометра Lake Shore 7410 при комнатной температуре ($278 K$) в диапазоне полей до $60\,000 Oe$ с использованием стандартной кюветы. Кривые циклической вольтамперограммы (CVA) снимали в щелочном электролите $1M KOH$ в диапазоне от -1700 до $700 mV$ относительно хлорсеребряного электрода. Для нанесения на рабочий электрод (в качестве которого использовался синтезированный

порошок) была приготовлена суспензия с нафионом в изопропанол.

3. Результаты и обсуждение

3.1. ДТА и ТГА

На рис. 1 представлены кривые ДТА/ТГА исходного образца никель-цинкового феррита без термической обработки с низкой долей кристаллической фазы.

Данный анализ в первую очередь был нужен для определения температуры образования феррита и, как следствие, выбора подходящей температуры отжига. Первый эндотермический эффект наблюдается при 106.4°C и соответствует процессу удаления адсорбированной и кристаллической воды. С учетом малой интенсивности этого эффекта можно предположить, что в исходном образце, несмотря на отсутствие термической обработки, присутствовало небольшое количество кристаллической воды. Следующий наблюдаемый эффект при 280.7°C является экзотермическим и характеризует процесс окисления остатков глицина, не принявших участие в реакции образования феррита. Данный процесс сопровождается обильным выделением газообразных продуктов (CO , CO_2 , NO , NO_2 и т.д.) и подробно описан во многих работах, посвященных получению оксидных систем методом растворного горения [19,30]. Следует отметить, что именно в ходе этого процесса наблюдается повышение скорости потери массы образца, что также подтверждает факт окисления глицина.

Наконец, последний и наиболее интенсивный экзотермический эффект при 464.9°C соответствует процессу разложения исходной аморфной массы и кристаллизации феррита. Небольшое гало на кривой потери массы указывает, что изначально (примерно при $440\text{--}450^{\circ}\text{C}$) происходит разложение нитратов металлов, после чего уже протекает кристаллизация феррита из аморфной фа-

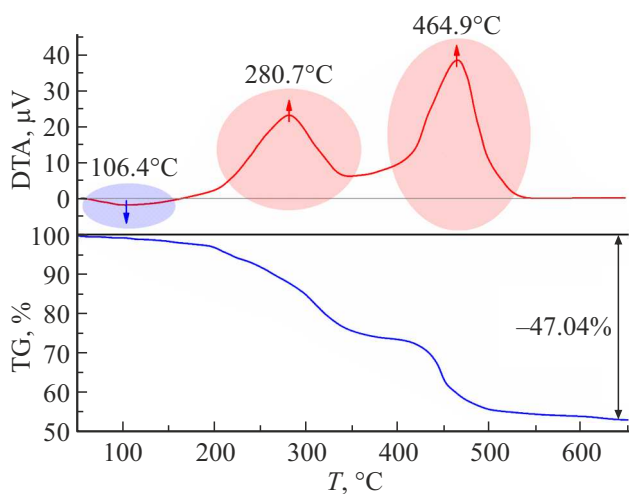


Рис. 1. Кривые ДТА/ТГА исходного рентгеноаморфного порошка никель-цинкового феррита.

зы и смеси прекурсоров. С окончанием этих процессов происходит фактическая остановка потери массы. При отсутствии других каких-либо эффектов на кривой ДТА можно говорить об окончании формирования никель-цинкового феррита и отсутствия других фазовых изменений в исследованной исходной композиции. Суммарная потеря массы в ходе всех описанных выше процессов составляет 47.04%. Полученные данные позволили определить оптимальную температуру термической обработки исходного рентгеноаморфного порошка, при которой полностью закончится процесс образования и кристаллизации никель-цинкового феррита — 550°C .

3.2. Химический состав и морфология

Для определения соответствия полученного феррита расчетному составу был выполнен элементный анализ методом энерго-дисперсионной спектроскопии (рис. 2, a). Согласно представленным на рисунке результатам, полученный состав соответствует никель-цинковому ферриту $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в пределах погрешности метода определения. В таблице, приведенной на рисунке, для удобства был произведен пересчет без учета кислорода (область около 0.5 keV), который определяется рентгеновскими методами с достаточно высокой погрешностью, и углерода (область около 0.4 keV), появление которого связано с использованием углеродистого скотча при анализе образца. Для проверки гомогенности образца по своему химическому составу порошок исследовался в пяти различных точках площадью $1.5 \times 1.5\text{ mm}^2$. Результаты исследования подтвердили, что полученные результаты анализа по основным элементам во всех исследованных областях отличаются не более чем на 0.5%.

На рис. 2, b–d представлена морфология синтезированного никель-цинкового феррита. Микрофотографии на рис. 2, b и c демонстрируют типичные пористые микронные агломераты, характерные для продуктов растворного горения, состоящие из наночастиц (что следует из рис. 2, d). Рис. 2, d позволяет косвенно оценить средний размер полученных наночастиц и подтверждает, что их размер меньше 100 nm . С использованием программного комплекса ImageJ было обнаружено, что средний размер частиц в исследуемой области составляет примерно $15\text{--}20\text{ nm}$.

3.3. Фазовый состав и структурные параметры

Для подтверждения фазового состава полученного никель-цинкового феррита был выполнен рентгенофазовый анализ, результаты которого приведены на рис. 3.

Согласно результатам рентгеновской дифрактометрии, синтезированный порошок представляет собой однофазный никель-цинковый феррит со структурой шпинели (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, карточка JCPDS #080234). Уточнение параметров элементарной ячейки было выполнено с использовани-

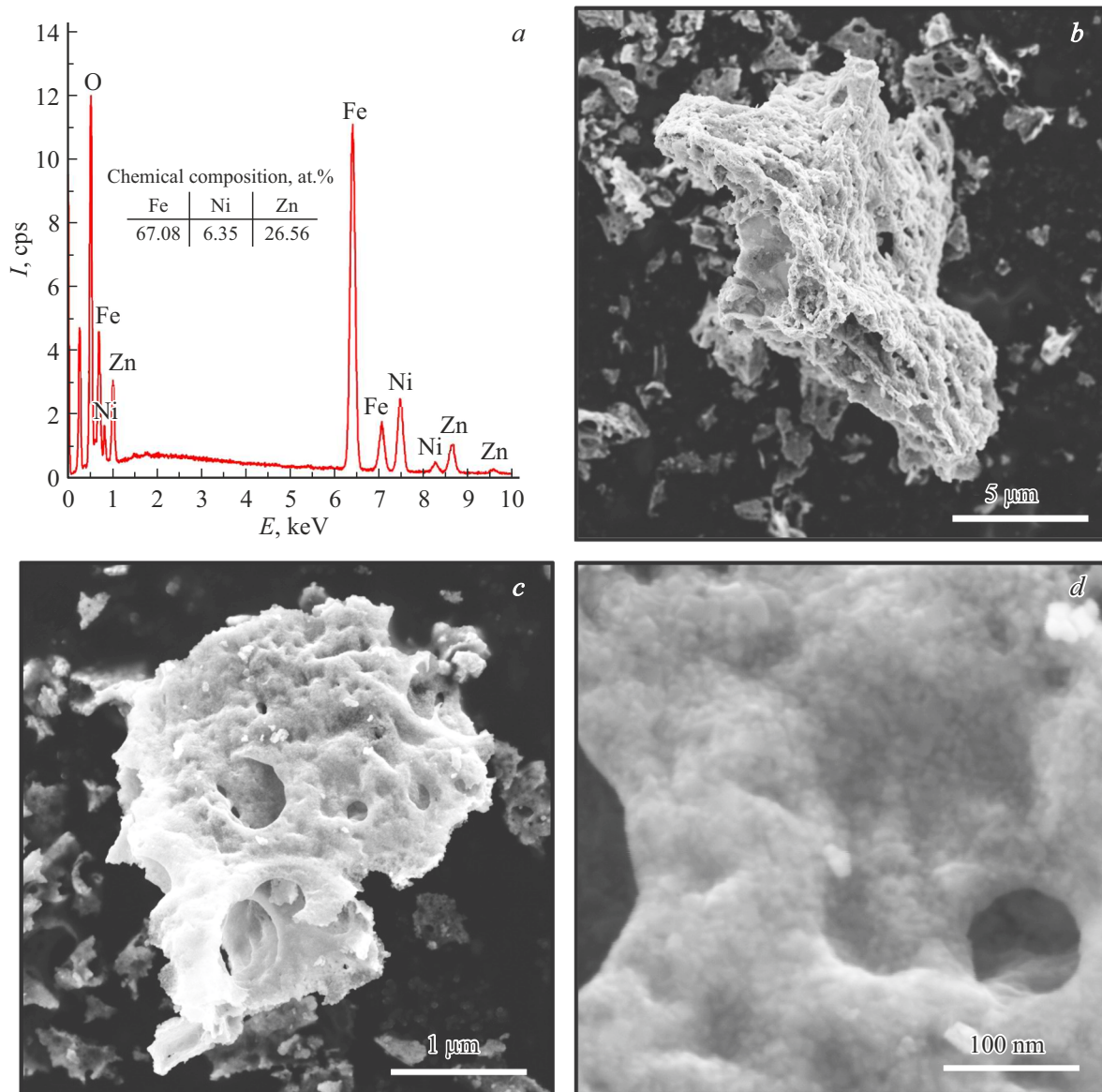


Рис. 2. Энерго-дисперсионный спектр (a) и микрофотографии отожженного при 550°C никель-цинкового феррита при увеличении 5 μm (b), 1 μm (c) и 100 nm (d).

ем метода Ритвельда, и дало следующие значения: $a = b = c = 8.425(3)$ Å, что достаточно близко к эталонному значению. Качество уточнения $R_w = 1.32\%$. Доля кристаллической фазы оценивалась с использованием внутреннего стандарта (кубического кремния α -Si) и составила 99%. Расчет среднего размера кристаллитов был выполнен с использованием формулы Шеррера и оказался равен 22 nm, что хорошо согласуется с результатами, полученными по методу фундаментальных параметров для построения распределения кристаллитов по размерам (средний размер 24.8 nm) и с данными, полученными из микрофотографий (рис. 2, d, порядка 20 nm). Распределение кристаллитов по размерам представляет собой унимодальное распределение и практически симметрично.

Кроме того, для подтверждения структуры был получен ИК-спектр отожженного образца, который приведен на рис. 4. Отсутствие полос поглощения в области 3600 и 1600 cm^{-1} подтверждает удаление адсорбированной и кристаллической воды из образца (по данным ДТА, этот процесс протекает при $100^\circ C$). Кроме того, в образцах отсутствуют характерные полосы поглощения для валентных и деформационных колебаний связей N–O в нитратах, что также указывает на завершившийся процесс образования феррита. Две единственных полосы поглощения в области 582 и 365 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям связей Ni–O или Zn–O в октаэдрических и тетраэдрических позициях никель-цинкового феррита и неоднократно описывались в предыдущих работах по схожим системам [31]. Таким образом, ре-

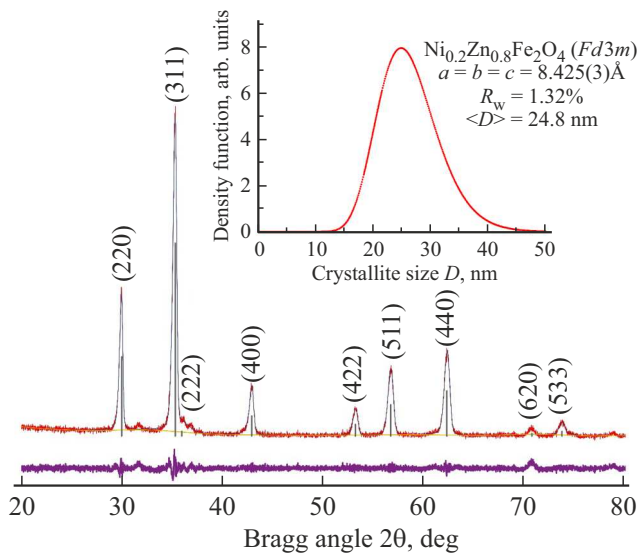


Рис. 3. Дифрактограмма и распределение кристаллитов по размерам синтезированного и отожженного образца $\text{Ni}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

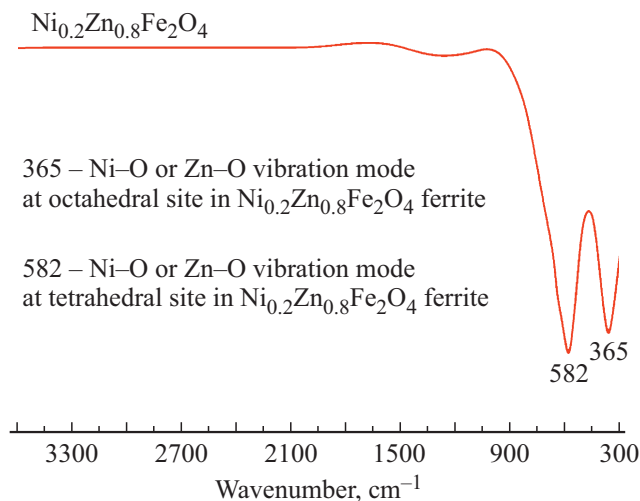


Рис. 4. ИК-спектры отожженного образца никель-цинкового феррита.

зультаты ИК-Фурье-спектроскопии подтверждают данные рентгенофазового анализа и свидетельствуют об успешном синтезе никель-цинкового феррита.

3.4. Адсорбционно-структурный анализ

Текстурные особенности синтезированного порошка были исследованы методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. На рис. 5 приведена полученная изотерма, которая может быть отнесена к типу IV по классификации IUPAC. С учетом типа изотермы и результатам построения пор по размерам можно сделать вывод о мезопористом характере синтезированного материала. Характер распределения явно указы-

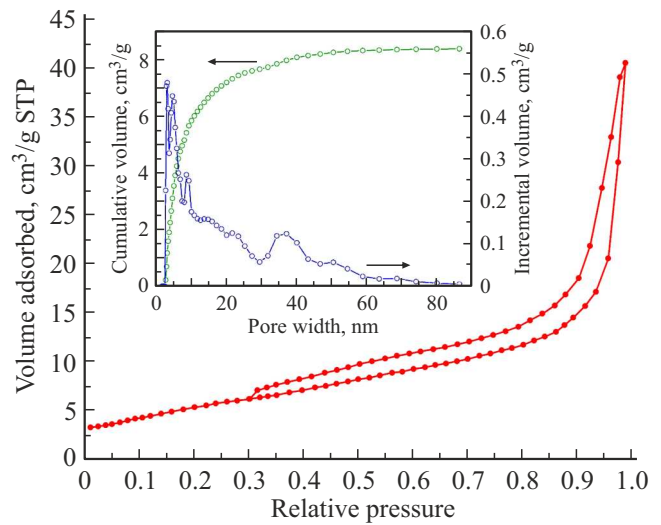


Рис. 5. Изотерма адсорбции–десорбции азота и результаты построения распределения пор по размерам, рассчитанные на основе данных об объеме пор десорбции BJN.

вает, что большая часть пор сосредоточена в области от 5 до 10 nm. Значения удельной поверхности рассчитывались при помощи линейной формы уравнения БЭТ и составили $34.6 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Анализ полученной изотермы совместно с результатами сканирующей электронной микроскопии позволяет предположить, что нанопорошок является пенистым веществом, в межпоровых пространствах которых располагаются наночастицы феррита, что, в свою очередь, должно обеспечивать их доступность как для каталитических, так и для электрохимических процессов.

3.5. Магнитные свойства

Магнитные $M-H$ -петли гистерезиса были получены с использованием вибрационного магнитометра и представлены на рис. 6.

Согласно полученным результатам, величина намагниченности насыщения M_s , остаточной намагниченности M_r и коэрцитивной силы H_c составляют 20.72 emu/g , 2.87 emu/g и 94.3 Oe , соответственно. По сравнению с чистым ферритом цинка магнитные величины несколько изменяются в большую сторону за счет замещения катионов цинка на катионы никеля в октаэдрических и тетраэдрических позициях кристаллической решетки. Также на магнитные свойства оказывает влияние размер частиц феррита. Однако с учетом того, что размер частиц существенно выше размера одного домена (порядка 11 nm, для такого типа систем), существенного снижения коэрцитивной силы не наблюдается. Таким образом, синтезированный порошок представляет собой классический антиферромагнитный материал, что характерно для смешанных никель-цинковых ферритов. Тем не менее, снижение температуры синтеза и уменьшение времени термической обработки позволяют в теории

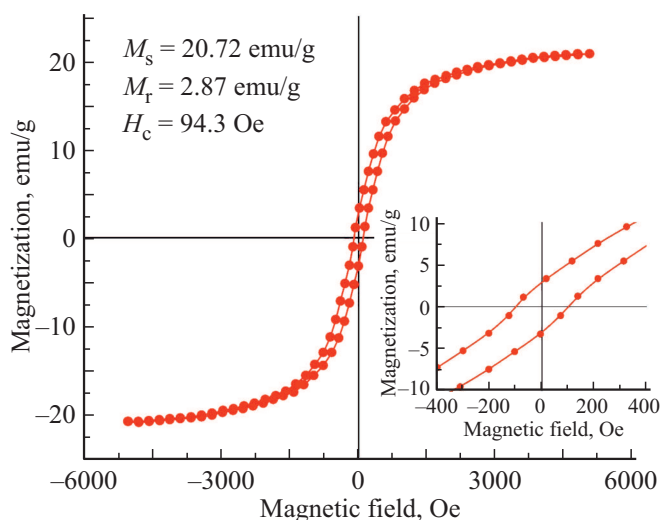


Рис. 6. Магнитные $M-H$ -петли гистерезиса отожженного никель-цинкового феррита состава $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$, полученные при комнатной температуре.

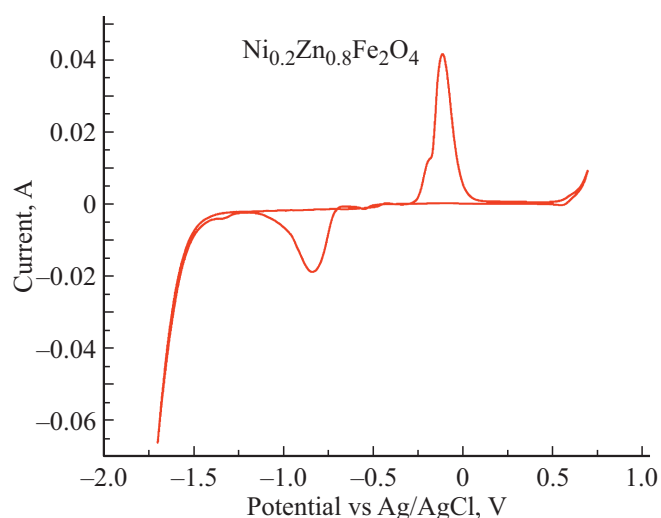


Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма синтезированного никель-цинкового феррита термического, обработанного при 550°C в течение 5 h.

получить однодоменные частицы и тем самым существенно изменить природу магнитного поведения синтезированного материала, что является дополнительным преимуществом предложенной технологии.

3.6. Электрохимические свойства

Электрохимические характеристики нанопорошка феррита $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ были изучены методом CVA (рис. 7).

Измерения проводились в щелочном электролите 1M KOH в диапазоне от 1700 до 700 mV относительно хлорсеребряного электрода. Скорость сканирования составляла 10 mV/s в потенциальном окне $-2-1.0$ V.

Широкий анодный пик расположен при -0.7 V, тогда как катодный — при -0.08 V. По всей видимости, заряд сохраняется за счет обратимых окислительно-восстановительных процессов Fe^{3+}/Fe^{2+} в электроде. Таким образом, полученный порошок является перспективным материалом для получения высокоэффективных катодных материалов для Zn-ионных суперконденсаторов.

4. Заключение

По результатам проведенных исследований впервые синтезирован нанопорошок никель-цинкового феррита состава $Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ в условиях термической обработки рентгеноаморфных продуктов растворного горения. Синтез включал двустадийный процесс с использованием прямого метода растворного горения при существенном недостатке органического топлива для получения исходного аморфного порошка и его последующей термической обработки при температуре 550°C в течение 5 h. Установлено, что при выбранных условиях образование феррита происходит при 480°C . Выбранный температурный режим обеспечивает получение наноконпозиций со средним размером около 20–24 nm и степенью кристалличности порядка 99%. Исследования магнитных и электрохимических свойств показали, что синтезированный феррит обладает типичной антиферромагнитной природой поведения и является перспективным материалом для получения Zn-ионных суперконденсаторов.

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность Инжиниринговому центру Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технологического университета) за помощь в проведении исследования морфологии и структуры.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10070.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] O.D. Dastjerdi, H. Shokrollahi, S. Mirshekari. Inorg. Chem. Commun. **153**, 110797 (2023).
- [2] R. Ranga, A. Kumar, P. Kumari, P. Singh, V. Madaan, K. Kumar. Mater. Characterizations **178**, 111269 (2021).
- [3] S.J. Salih, W.M. Mahmood. Heliyon **9**, 6, e16601 (2023).
- [4] K.D. Martinson, I.B. Pantelev, K.A. Steshenko, V.I. Popkov. J. Eur. Ceram. Soc. **42**, 8, 3463 (2022).

- [5] D.S. Aherrao, C. Singh, A.K. Srivastava. *J. Appl. Phys.* **132**, 24, 240701 (2022).
- [6] M. Sugimoto. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 2, 269 (1999).
- [7] M. Amiri, K. Eskandari, M. Salavati-Niasari. *Adv. Colloid. Interface Sci.* **271**, 101982 (2019).
- [8] M.D. Shultz, S. Calvin, P.P. Fatouros, S.A. Morrison, E.E. Carpenter. *J. Magn. Magn. Mater.* **311**, 1, 464 (2007).
- [9] N.K. Gupta, Y. Ghaffari, S. Kim, J. Bae, K.S. Kim, M. Saifuddin. *Sci. Rep.* **10**, 1, 4942 (2020).
- [10] M.I.A.A. Maksoud, G.S. El-Sayyad, H.S. El-Bastawisy, R.M. Fathy. *RSC Adv.* **11**, 45, 28361 (2021).
- [11] S.B. Narang, K. Pubby. *J. Magn. Magn. Mater.* **519**, 6, 167163 (2021).
- [12] R. Sagayaraj, S. Aravazhi, G. Chandrasekaran. *Int. Nano Lett.* **11**, 4, 307 (2021).
- [13] A. Kumar, S. Dutta, S. Kim, T. Kwon, S.S. Patil, N. Kumari, S. Jeevanandham, I.S. Lee. *Chem. Rev.* **122**, 15, 12748 (2022).
- [14] Y. Cao, H. Qin, X. Niu, D. Jia. *Ceram. Int.* **42**, 9, 10697 (2016).
- [15] N.M. Refat, M.Y. Nassar, S.A. Sadeek. *RSC Adv.* **12**, 38, 25081 (2022).
- [16] M. Sajjia, M. Oubaha, M. Hasanuzzaman, A.G. Olabi. *Ceram. Int.* **40**, 1, 1147 (2014).
- [17] K. Maaz, S. Karim, A. Mumtaz, S.K. Hasanain, J. Liu, J.L. Duan. *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 12, 1838 (2009).
- [18] K.D. Martinson, A.D. Beliaeva, D.D. Sakhno, I.D. Beliaeva, V.E. Belyak, G.G. Nianikova, I.B. Panteleev, V.N. Naraev, V.I. Popkov. *Water* **14**, 3, 454 (2022).
- [19] A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, K.V. Manukyan. *Chem. Rev.* **116**, 23, 14493 (2016).
- [20] S. Gaffar, A. Kumar, U. Riaz. *J. Electroceram.* **51**, 4, 246 (2023).
- [21] A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka. *Proceed. Combustion Institute* **31**, 2, 1789 (2007).
- [22] F. Siddique, S. Gonzalez-Cortes, A. Mirzaei, T. Xiao, M.A. Rafiq, X. Zhang. *Nanoscale* **14**, 33, 11806 (2022).
- [23] E. Novitskaya, J.P. Kelly, S. Bhaduri, O.A. Graeve. *Int. Mater. Rev.* **66**, 3, 188 (2020).
- [24] A. Kumar. *Industrial & Engineering Chem. Res.* **58**, 19, 7681 (2019).
- [25] M. Venkatesh, G.S. Kumar, S. Viji, S. Karthi, E.K. Giriya. *Modern Electron. Mater.* **2**, 3, 74 (2016).
- [26] B. Niu, F. Zhang, H. Ping, N. Li, J. Zhou, L. Lei, J. Xie, J. Zhang, W. Wang, Z. Fu. *Sci. Rep.* **7**, 1, 3421 (2017).
- [27] К.Д. Мартинсон, И.А. Черепкова, В.В. Соколов. *Физика и химия стекла* **44**, 1, 32 (2018). [K.D. Martinson, I.A. Cherepkova, V.V. Sokolov. *Glass Phys. Chem.* **44**, 1, 21 (2018)].
- [28] С.В. Дьяченко, К.Д. Мартинсон, И.А. Черепкова, А.И. Жерновой. *ЖПХ* **89**, 4, 417 (2016). [S.V. Dyachenko, K.D. Martinson, I.A. Cherepkova, A.I. Zhernovoi. *Russ. J. Appl. Chem.* **89**, 4, 535 (2016)].
- [29] K.D. Martinson, I.S. Kondrashkova, M.I. hebanenko, A.S. Kiselev, T.Yu. Kiseleva, V.I. Popkov. *J. Rare Earths* **40**, 2, 296 (2022).
- [30] R.M. Borade, S.B. Somvanshi, S.B. Kale, R.P. Pawar, K.M. Jadhav. *Mater. Res. Express* **7**, 1, 016116 (2020).
- [31] R. Rameshbabu, R. Ramesh, S. Kanagesan, A. Karthigeyan, S. Ponnusamy. *J. Supercond. Novel Magn.* **27**, 6, 1499 (2014).

Редактор Е.В. Толстякова