

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.49

ТВЕРДЫЙ РАСТВОР СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ
В СИСТЕМЕ $\text{MgO-NiO-Ga}_2\text{O}_3$

© 2022 г. М. Н. Смирнова^а, *, М. А. Копьева^а, Г. Д. Нипан^а, Г. Е. Никифорова^а, А. Д. Япрынцев^а,
К. В. Петрова^а, Н. А. Короткова^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: smirnova_macha1989@mail.ru

Поступила в редакцию 23.11.2021 г.

После доработки 27.12.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

Образцы исходного состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$), синтезированные методом сжигания геля и отожженные при 1000°C , исследованы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Для гомогенных образцов $(\text{Mg},\text{Ni})\text{Ga}_2\text{O}_4$ со структурой шпинели методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой определена нестехиометрия по галлию. В рамках системы $\text{MgO-NiO-Ga}_2\text{O}_3$ очерчена граница области гомогенности шпинели $(\text{Mg},\text{Ni})\text{Ga}_2\text{O}_4$, находящейся в равновесии с галитом $(\text{Mg},\text{Ni})\text{O}$. При анализе спектров диффузного отражения $(\text{Mg},\text{Ni})\text{Ga}_2\text{O}_4$ в диапазоне 350–900 нм обнаружены интенсивные полосы поглощения от Ni^{2+} в октаэдрических позициях и показано увеличение их интенсивности с ростом содержания никеля в шпинели.

Ключевые слова: твердые растворы, материалы для оптических устройств

DOI: 10.31857/S0044457X22070224

ВВЕДЕНИЕ

Обращенная шпинель MgGa_2O_4 , допированная Ni, привлекает внимание исследователей как перспективный материал для широкозонных оптических усилителей и настраиваемых лазерных устройств в ближней ИК-области. Такие источники излучения особенно интересны для биомедицинских приложений из-за высокой прозрачности биологических тканей в этом диапазоне излучений [1–7]. В октаэдрических позициях обращенной шпинели $(\text{Mg},\text{Ni})\text{Ga}_2\text{O}_4$ происходит расщепление в кристаллическом поле $3d$ -уровней катиона Ni^{2+} , что приводит к образованию у шпинели примесной люминесценции. Новая энергетическая конфигурация d^8 -уровней ионов Ni^{2+} образуется при электростатическом воздействии на них матрицы MgGa_2O_4 , не взаимодействующей с излучением в видимой области спектра [8–13]. Обращенность шпинели, возникающая в результате перемещения ионов Ni^{2+} из тетраэдрических структурных позиций в октаэдрические, определяет оптические свойства шпинели $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$. При этом для NiGa_2O_4 заселенность октаэдрических позиций ионами Ni^{2+} составляет 92% [14, 15], а для $\text{Mg}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Ga}_2\text{O}_4$ она увеличивается до 99% [16]. Воспроизводимость оптических характеристик $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ связана с сохранением одно-

фазности при заданном химическом составе, поэтому выбор метода синтеза получаемых образцов приобретает важное значение.

Среди возможных вариантов получения $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ самым распространенным является твердофазный синтез, примененный в работе [16] для получения образцов $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ и 0.8) со структурой шпинели при 1000°C из оксидов MgO , NiO и Ga_2O_3 , взятых в стехиометрическом соотношении. В работах [8, 9] при температуре термической обработки 1400°C (MgCO_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Ga_2O_3) использовали сверхстехиометрическую добавку Ni 0.5% [9], а при 1500°C (MgCO_3 , NiO , Ga_2O_3) добавки Ni составляли 0.1, 1 и 10 вес. % [8]. Однако вопрос гомогенности шпинели $(\text{Mg},\text{Ni})\text{Ga}_2\text{O}_4$ с избытком $\text{Ni} > 0.1$ вес. % не обсуждался [8–10]. Избыток 5 мол. % оксида галлия, компенсирующий его неконтролируемую потерю [17], применялся для выращивания монокристаллов $(\text{Mg},\text{Ni})\text{Ga}_2\text{O}_4$ методом зонной плавки (1200°C) из поликристаллического порошка $\text{Mg}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$, полученного в результате высокотемпературного отжига (1300°C) смеси MgCO_3 , NiO и Ga_2O_3 [11]. Согласно результатам работы [13], примесь Ga_2O_3 присутствует в образцах $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ после твердофазного синтеза при 1400°C из прекурсоров MgCO_3 , Ga_2O_3 и $\text{Ni}(\text{OH})_2$,

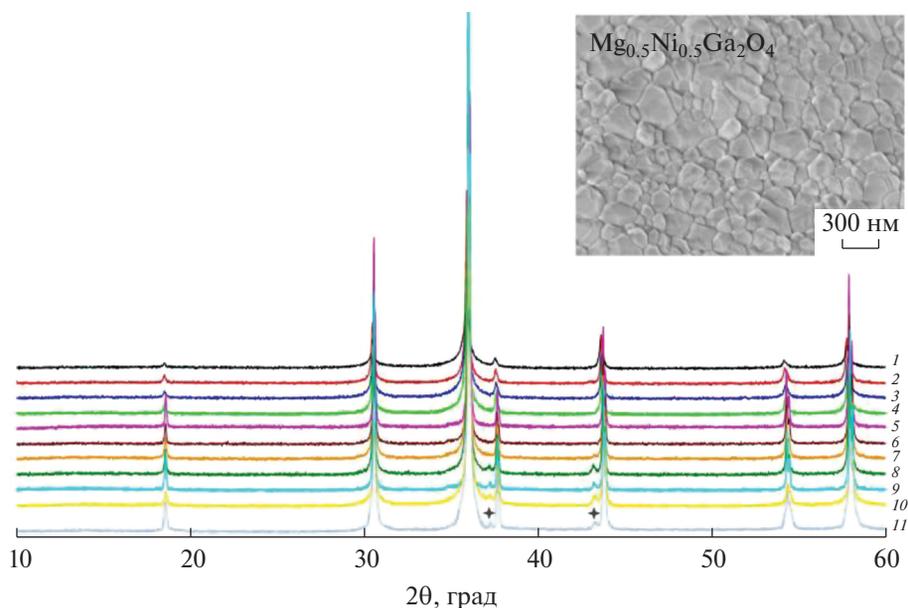


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$: $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6), 0.6 (7), 0.7 (8), 0.8 (9), 0.9 (10) и 1 (11), + – фаза галита ($Fm\bar{3}m$). На вставке представлена микрофотография образца 6.

взятых в стехиометрическом соотношении, при этом гомогенное замещение не превышало 0.1% Mg. Установлено, что шпинели $MgGa_2O_4$ и $NiGa_2O_4$ обладают нестехиометрией по галлию, и выше 1500°C растворимость Ga_2O_3 в твердом растворе $(Mg,Ni)Ga_2O_4$ составляет ~10 мол. % [18]. Изотермические ноды, связывающие стехиометрические составы $MgGa_2O_4$ и $NiGa_2O_4$, как при высоких, так и при низких температурах могут выходить за пределы области гомогенности твердого раствора $(Mg,Ni)Ga_2O_4$. В результате шпинель $(Mg,Ni)Ga_2O_4$ оказывается неоднородной и утрачивает оптическую активность.

В настоящей работе экспериментально очерчена граница области гомогенности твердого раствора $(Mg,Ni)Ga_2O_4$ со структурой шпинели, находящегося в равновесии с твердым раствором $(Mg,Ni)O$ со структурой галита. Для однофазных составов шпинели $(Mg,Ni)Ga_2O_4$, синтезированных методом сжигания геля [19–22] и отожженных при 1000°C, исследованы оптические свойства в ИК- и УФ-видимом диапазонах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$) получали методом сжигания геля. Прекурсоры Mg (металл), Ga (металл) и оксид никеля Ni_2O_3 , взятые в стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной (1 : 1) азотной кислоте, раствор упаривали, переносили в керамическую чашку и добавляли раствор глицина NH_2CH_2COOH . Упаривание проводили до образования геля, посте-

пенно превращающегося (без возгорания) в серо-черный крупнозернистый порошок, который перетирали, переносили в керамический тигель, отжигали при 1000°C в течение 3 ч и остужали в режиме охлаждения печи в инерционно-термическом режиме.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker Advance D8 ($CuK\alpha$ -излучение) в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ с шагом сканирования 0.0133° . Обработку результатов проводили с помощью программного пакета DIF-FRAC.EVA.

Химический анализ образцов выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре ICAP PRO XP (Thermo Electron Corp., США). Измерения проводили в режиме радиального обзора плазмы при следующих настройках спектрометра: мощность 1150 Вт, распылительный поток 0.60 л/мин, вспомогательный поток 0.35 л/мин, охлаждающий поток 10 л/мин, скорость перистальтического насоса 60 об./мин.

Микроструктуру образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Carl Zeiss NVision 40 CrossBeam с использованием внутрилинзового детектора вторичных электронов.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Perkin Elmer Spectrum 65 FT-IR в области $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} .

Спектры диффузного отражения в диапазоне $200 - 1000 \text{ нм}$ регистрировали с помощью модуль-

Таблица 1. Результаты химического анализа образцов $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$

Состав	Элемент	с, мас. %	
		теор.	эксп.
$Mg_{0.9}Ni_{0.1}Ga_2O_4$	Mg	13.1	13.5
	Ga	83.4	83.2
	Ni	3.5	3.3
$Mg_{0.8}Ni_{0.2}Ga_2O_4$	Mg	11.3	11.6
	Ga	81.7	81.6
	Ni	7.0	6.8
$Mg_{0.7}Ni_{0.3}Ga_2O_4$	Mg	9.8	9.9
	Ga	80.1	80.2
	Ni	10.1	9.9
$Mg_{0.6}Ni_{0.4}Ga_2O_4$	Mg	8.2	8.6
	Ga	78.6	78.3
	Ni	13.2	13.1
$Mg_{0.5}Ni_{0.5}Ga_2O_4$	Mg	6.7	7.1
	Ga	77.1	76.8
	Ni	16.2	16.1

ной оптической системы Ocean Optics (дейтериево-галогеновый источник DH-2000-BAL, интегрирующая сфера ISP-80-8-R диаметром 80 мм, детектор QE650000). В качестве образца сравнения использовали стандарт WS-1 (Ocean Optics) из политетрафторэтилена. Для расчета функции Кубелки–Мунка $F(R)$ использовали выражение $F(R) = (1 - R^2)/2R$, где R – величина диффузного отражения [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы образцов $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$) представлены на рис. 1. Твердый раствор со структурой обращенной шпинели, которая может иметь тетрагональное искажение [24], сохраняет гомогенность вплоть до состава $Mg_{0.5}Ni_{0.5}Ga_2O_4$ (рис. 1, спектры 1–6). Однако реальный химический состав, установленный методом ИСП-АЭС, характеризуется дефицитом на уровне 3 ат. % от исходного содержания галлия (табл. 1): $Mg_{0.9}Ni_{0.1}Ga_2O_4$ ($Mg_{0.91}Ni_{0.09}Ga_{1.954}O_{3.93}$), $Mg_{0.8}Ni_{0.2}Ga_2O_4$ ($Mg_{0.80}Ni_{0.20}Ga_{1.97}O_{3.96}$), $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Ga_2O_4$ ($Mg_{0.71}Ni_{0.29}Ga_{2.0}O_{4.0}$), $Mg_{0.6}Ni_{0.4}Ga_2O_4$ ($Mg_{0.61}Ni_{0.39}Ga_{1.95}O_{3.92}$) и $Mg_{0.5}Ni_{0.5}Ga_2O_4$ ($Mg_{0.515}Ni_{0.485}Ga_{1.944}O_{3.92}$). Согласно результатам РЭМ (вставка на рис. 1), частицы $Mg_{0.5}Ni_{0.5}Ga_2O_4$ имеют прямоугольную и ромбическую форму и неоднородны по размеру (от 100 до 500 нм), порошок имеет плотную структуру, посторонних включений не выявлено.

В образце $Mg_{0.4}Ni_{0.6}Ga_2O_4$ ($Mg_{0.41}Ni_{0.59}Ga_{1.90}O_{3.85}$) появляется примесь твердого раствора со структурой галита $Fm\bar{3}m$, которая сохраняется при дальнейшем увеличении содержания никеля (рис. 1, спектры 7–11). Параметры кубических элементарных ячеек шпинели в рамках структуры $Fd\bar{3}m$ и примесного галита $Fm\bar{3}m$ представлены в табл. 2. Полученные величины для шпинели согласуются с результатами работы [16], где образцы, синтезированные при 1000°C, закаливали в жидком азоте. Однако, как видно из рис. 2, где показано изменение параметра a для образцов $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$, при медленном охлаждении сохраняется элементарная ячейка шпинели большего объема. Параметр $a = 4.189 \text{ \AA}$ для галита в образце $Mg_{0.4}Ni_{0.6}Ga_2O_4$ близок к величине a при

Таблица 2. Параметры решеток шпинели и примесного галита для образцов $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$

Исходный состав	$a, \text{ \AA}$		
	$(Fd\bar{3}m)$ $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$	$(Fm\bar{3}m)$ (Mg,Ni)O	$(Fd\bar{3}m)$ $Mg_{1-x}Ni_xGa_2O_4$ [7, 16]
$MgGa_2O_4$	8.2918	–	8.286
$Mg_{0.9}Ni_{0.1}Ga_2O_4$	8.2861	–	
$Mg_{0.8}Ni_{0.2}Ga_2O_4$	8.2809	–	8.280
$Mg_{0.7}Ni_{0.3}Ga_2O_4$	8.2805	–	
$Mg_{0.6}Ni_{0.4}Ga_2O_4$	8.2812	–	8.277
$Mg_{0.5}Ni_{0.5}Ga_2O_4$	8.2730	–	
$Mg_{0.4}Ni_{0.6}Ga_2O_4$	8.2746	–	8.273
$Mg_{0.3}Ni_{0.7}Ga_2O_4$	8.2726	4.1886	
$Mg_{0.2}Ni_{0.8}Ga_2O_4$	8.2676	4.1839	8.267
$Mg_{0.1}Ni_{0.9}Ga_2O_4$	8.2666	4.1826	
$NiGa_2O_4$	8.2638	4.1825	8.261

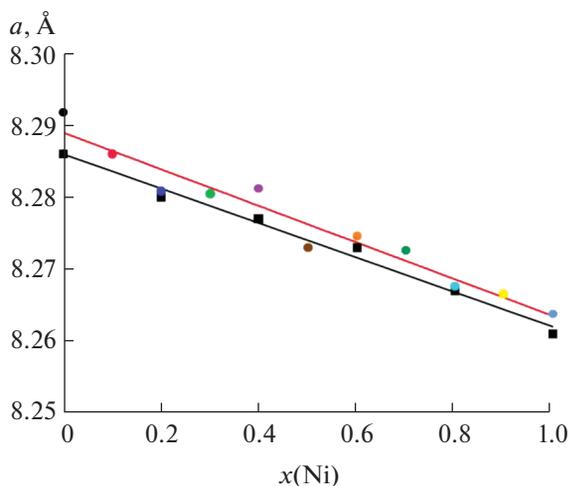


Рис. 2. Изменение параметра a элементарной ячейки шпинели для образцов $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$. Черные квадраты – данные [16].

эквимольном содержании Mg и Ni в $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ [25].

Спектры гомогенных образцов $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) в информативной ИК-области пропускания $400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ приведены на рис. 3. Интенсивный пик около 600 см^{-1} отвечает октаэдрической колебательной моде [26, 27] и подтверждает обращенность шпинели.

На рис. 4 приведен фрагмент изотермической фазовой диаграммы квазитройной системы $\text{MgO}\text{--}\text{NiO}\text{--}\text{Ga}_2\text{O}_3$ с участием твердого раствора со структурой шпинели $(\text{Mg},\text{Ni})\text{Ga}_2\text{O}_4$, непрерывного по MgO и NiO, находящегося в равновесии с галитом $(\text{Mg},\text{Ni})\text{O}$. На основании данных РФА и ИСП-АЭС очерчена граница области гомогенности по Ga_2O_3 , предельное отклонение от стехиометрической ноды $\text{MgGa}_2\text{O}_4\text{--}\text{NiGa}_2\text{O}_4$ не превышает 1.0 мол. % Ga_2O_3 (серая заливка на рис. 4).

Результаты исследования оптических свойств образцов $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($x = 0\text{--}0.5$, рис. 5, спектры 1–6) в УФ-видимом диапазоне излучений представлены в виде функции Кубелки–Мунка [23], которую можно считать прямо пропорциональной поглощению, пренебрегая наличием сильного рассеяния или пропускания света образцами. В спектрах $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($x > 0$, рис. 5, спектры 2–6) по сравнению со спектром MgGa_2O_4 (рис. 5, спектр 1) присутствуют широкие полосы поглощения в видимой области, отвечающие катиону Ni^{2+} [11, 28]. Полосы поглощения с максимумами при 380, 630 и 770 нм в видимой части спектра относятся к $d\text{--}d$ -спин-разрешенным ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{P})$, ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}({}^3\text{F})$ и спин-запрещенному ${}^3\text{A}_{2g}({}^3\text{F}) \rightarrow {}^1\text{E}_g({}^1\text{D})$ переходам Ni^{2+} в

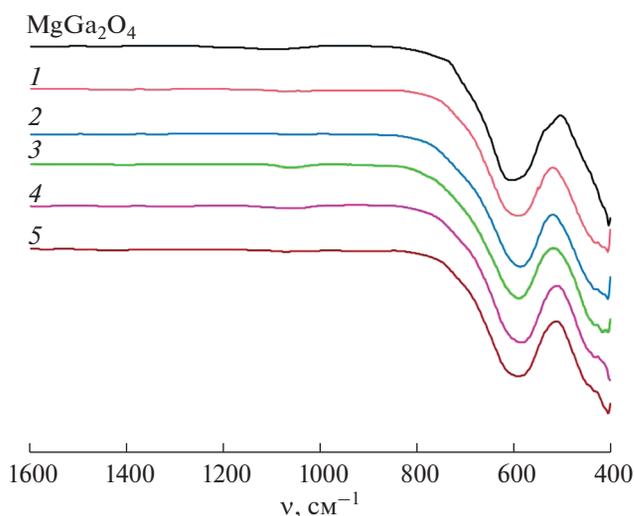


Рис. 3. ИК-спектры образцов $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$: $x = 0$ (MgGa_2O_4), 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4) и 0.5 (5).

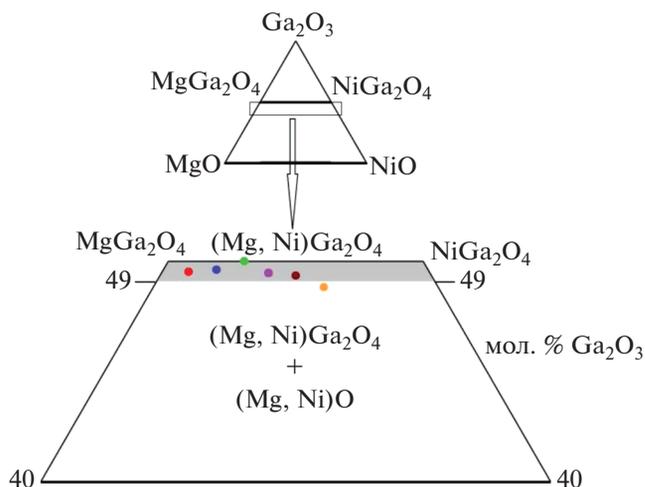


Рис. 4. Фрагмент изотермической фазовой диаграммы квазитройной системы $\text{MgO}\text{--}\text{NiO}\text{--}\text{Ga}_2\text{O}_3$.

октаэдрических позициях соответственно. В спектрах наблюдаются только полосы поглощения Ni^{2+} в октаэдрических позициях и отсутствуют полосы поглощения Ni^{2+} в тетраэдрических позициях, что подтверждает высокую степень обращенности полученных шпинелей. Интенсивность полос поглощения Ni^{2+} возрастает с ростом содержания никеля в твердых растворах состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$, что подтверждает их непрерывность в выбранном диапазоне составов ($0 \leq x \leq 0.5$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг $x = 0.1$) синтезированы методом сжигания геля, отожже-

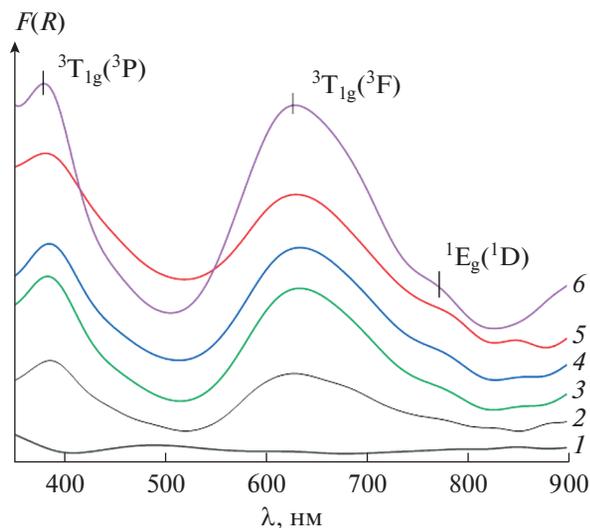


Рис. 5. Функция Кубелки–Мунка для образцов $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$: $x = 0$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5) и 0.5 (6) в УФ-видимом диапазоне.

ны при 1000°C и охлаждены в инерционно-термическом режиме. Методом рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии определена граница твердого раствора $(\text{Mg}, \text{Ni})\text{Ga}_2\text{O}_4$ со структурой обращенной шпинели, находящегося в равновесии с галитом $(\text{Mg}, \text{Ni})\text{O}$. При исследовании оптических свойств $\text{Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ в УФ-видимом и ближнем ИК-диапазонах излучений обнаружены полосы поглощения Ni^{2+} только в октаэдрических позициях шпинели, что указывает на ее высокую степень обращенности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karasev M.M., Stepanenko O.V., Rumyantsev K.A. et al. // *Biochemistry (Moscow)*. 2019. V. 84. P. 32. <https://doi.org/10.1134/S0006297919140037>
2. Карасев М.М., Степаненко О.В., Румянцев К.А. и др. // *Успехи биол. химии*. 2019. Т. 59. С. 67.
3. Piatkevich K.D., Subach F., Verkhusha V.V. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 8. P. 3441. <https://doi.org/10.1039/c3cs35458j>
4. Shcherbakova D.M., Balaban M., Verkhusha V.V. // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2015. V. 27. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2015.06.005>
5. Khaydukov E.V., Semchishen V.A., Seminogov V.N. et al. // *Biomed. Opt. Express*. 2014. V. 5. № 6. P. 1952. <https://doi.org/10.1364/BOE.5.001952>
6. Smith A.M., Mancini M.C., Nie S. // *Nat. Nanotechnol.* 2009. V. 4. № 11. P. 710. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.326>
7. Welsher K., Liu Z., Sherlock S.P. et al. // *Nat. Nanotechnol.* 2009. V. 4. № 11. P. 773. <https://doi.org/10.1038/nnano.2009.294>
8. Suzuki T., Murugan G.S., Ohishi Y. // *J. Lumin.* 2005. V. 113. № 3–4. P. 265. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2004.10.022>
9. Sosman L.P., Fonseca R.J.M., Dias Tavares Jr.A. et al. // *Cerâmica*. 2006. V. 62. № 322. P. 200. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132006000200013>
10. Suzuki T., Arai Y., Ohishi Y. // *J. Lumin.* 2008. V. 128. № 4. P. 603. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.10.010>
11. Suzuki T., Hughes M., Ohishi Y. // *J. Lumin.* 2010. V. 130. № 1. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.07.029>
12. Andreici L., Brik M.G., Avram N.M. // *Roman. Rep. Phys.* 2011. V. 63. № 4. P. 1048.
13. Costa G.K.B., Sosman L.P., Lopez A. et al. // *J. Alloys. Compd.* 2012. V. 534. № 5. P. 110. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.039>
14. Shi J., Becker K.-D. // *Solid State Ionics*. 2011. V. 192. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.07.022>
15. Zhou S.-X., Lv X.-J., Zhang C. et al. // *Chem. Plus Chem.* 2015. V. 80. P. 223. <https://doi.org/10.1002/cplu.201402279>
16. Otero A.C., Trobajo-Fernandes M.C. // *Phys. Status Solidi A*. 1985. V. 92. № 2. P. 443. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210920213>
17. Galazka Z., Klimm D., Irmscher K. et al. // *Phys. Status Solidi A*. 2015. V. 212. № 7. P. 1455. <https://doi.org/10.1002/pssa.201431835>
18. Zinkevich M., Geupel S., Aldinger F. // *J. Alloys. Compd.* 2005. V. 293. P. 154. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.09.069>
19. Нипан Г.Д., Смирнова М.Н., Корнилов Д.Ю. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2020. Т. 65. № 4. С. 534. [Nipan G.D., Smirnova M.N., Kornilov D.Y. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 573.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620040130>
20. Нипан Г.Д., Смирнова М.Н., Копьева М.А. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2019. Т. 64. № 10. С. 1111. [Nipan G.D., Smirnova M.N., Kopyeva M.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 10. С. 1304.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619100103>

21. *Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. et al.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 14493.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
22. *Carlos E., Martins R., Fortunato E. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. P. 9099.
<https://doi.org/10.1002/chem.202000678>
23. *Kubelka P., Munk F.A.* // Z. Technol. Phys. 1931. V. 12. P. 593.
24. *Pilania G., Kocovski V., Valdez J.A. et al.* // Commun. Mater. 2020. V. 1. № 1. P. 84.
<https://doi.org/10.1038/s43246-020-00082-2>
25. *Mukhopadhyay S., Jakob K.T.* // J. Phase Equilib. 1995. V. 16. № 3. P. 243.
<https://doi.org/10.1007/BF02667309>
26. *Duan X.L., Yuan D.R., Cheng X.F. et al.* // J. Alloys. Compd. 2007. V. 439. № 1–2. P. 355.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.235>
27. *Wu S., Xue J., Wang R. et al.* // J. Alloys. Compd. 2014. V. 585. P. 542.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.176>
28. *Li N., Liu J., Duan X. et al.* // J. Nanopart. Res. 2017. V. 19. P. 285.
<https://doi.org/10.1007/s11051-017-3985-5>