

## ОБРАЗОВАНИЕ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ И ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZrO_2-Gd_2O_3$

М. В. Томкович<sup>1</sup>, Е. Р. Андриевская<sup>2,3</sup>, В. В. Гусаров<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

<sup>3</sup>Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет)

mariya\_tom@mail.ru, victor.v.gusarov@gmail.com

**PACS 61.46.-w; 81.07.-b**

В гидротермальных условиях получены наночастицы на основе системы  $ZrO_2-Gd_2O_3$ . Показано, что в области концентраций  $ZrO_2:GdO_{1.5} = 0.6 - 9.5$  при температурах 250-450 °С и давлении около 90 МПа образуются нанокристаллы твердых растворов  $ZrO_2 (GdO_{1.5})$  с флюоритоподобной структурой. Параметры элементарной ячейки  $ZrO_2(GdO_{1.5})$  нелинейно возрастают с увеличением концентрации оксида гадолиния в системе до 45 мол. %  $GdO_{1.5}$ . Такой характер изменения параметров элементарной ячейки объяснен распределением оксида гадолиния между автономной (кристаллической) и неавтономной фазой.

**Ключевые слова:** наночастицы, гидротермальный синтез, диоксид циркония, оксид гадолиния, неавтономные фазы.

### 1. Введение

Система  $ZrO_2-Gd_2O_3$  перспективна для разработки материалов ядерной энергетики при создании элементов системы безопасности и надежных технологий утилизации отходов атомной промышленности, а также теплозащитных покрытий и топливных ячеек [1-11].

Фазовые взаимодействия в системе  $ZrO_2-Gd_2O_3$  исследованы в работах [1, 12-24]. Показано, что в системе существуют области твердых растворов на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов, а также упорядоченная фаза  $Gd_2Zr_2O_7$ , кристаллизующаяся в кубической структуре типа пироклора, для которой характерна нестехиометричность состава. Фазовые равновесия в системе в области высоких температур изучены [12, 13]. Термодинамически оптимизированная диаграмма состояния системы  $ZrO_2-Gd_2O_3$  построена [25, 26]. При высоких температурах в системе  $ZrO_2-Gd_2O_3$  в широком интервале соотношений компонентов существует разупорядоченная фаза типа флюорита. При более низких температурах в области соотношений оксидов гадолиния и циркония, близких к составу  $Gd_2Zr_2O_7$ , фаза приобретает упорядоченное строение, трансформируясь в структуру типа пироклора, в которой катионы и кислородные вакансии упорядочены [1].

Упорядоченная фаза типа пироклора  $Gd_2Zr_2O_7$  является перспективным материалом, который характеризуется относительно низкой теплопроводностью [27]. Соединения со структурой типа пироклора представляют также значительный интерес как люминофоры, материалы с высокой ионной проводимостью [28].

Не смотря на многочисленные работы по изучению фазообразования в системе  $ZrO_2-Gd_2O_3$ , в литературе отсутствуют сведения о систематических исследованиях влияния условий синтеза и размера частиц формирующихся фаз на их строение и концентрационно-температурные области существования. Вместе с тем, в ряде работ было обнаружено образование и относительно стабильное существование наночастиц с необычной для рассматривавшихся температурных областей структурой. В частности, в [29-32] показано, что нанокристаллы на основе диоксида циркония с флюоритоподобной структурой ( $c-ZrO_2$ ) образуются и находятся в относительно стабильном состоянии при температурах на сотни и даже тысячи градусов ниже температуры их равновесного существования в виде макрокристаллов. В работах [32-34] найдены твердые растворы  $c-ZrO_2(LnO_{1.5})$  в нанокристаллическом состоянии в более широком диапазоне концентраций, чем было зафиксировано ранее для случая равновесных макрокристаллических образцов [35]. Необычно высокая устойчивость твердых растворов со структурой типа флюорита  $c-ZrO_2(LnO_{1.5})$ , где Ln – РЗЭ, характерная для нанокристаллов, инициирует проведение исследований по изучению образования наночастиц в системе  $ZrO_2-Gd_2O_3$ , в которой наряду с флюоритоподобной структурой в той же области соотношения компонентов, но при более низких температурах, может существовать фаза со структурой типа пироклора. Перспективным методом для получения оксидных нанокристаллов в системе  $ZrO_2-Gd_2O_3-H_2O$  является гидротермальный синтез, позволяющий получать слабоагломерированные наночастицы в широком диапазоне варьирования соотношения компонентов и температур [29].

## 2. Экспериментальная часть

Исходными веществами для гидротермального синтеза оксидных фаз в работе служили совместно осажденные гидроксиды циркония и гадолиния. Соосаждение проводили из растворов оксихлорида циркония и хлорида гадолиния.

Растворы солей  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  и  $GdCl_3 \cdot 6H_2O$  в дистиллированной воде готовили в разных емкостях. После чего, растворы смешивали в необходимой пропорции и приливали к раствору аммиак. Образовавшийся осадок фильтровали и промывали дистиллированной водой для удаления ионов  $Cl^-$  и  $NH_4^+$ . Качественную реакцию на  $Cl^-$  ион проводили с помощью  $AgNO_3$ . После промывки осадок сушили в сушильном шкафу при температуре  $100^\circ C$  в течение 4 часов. Далее проводили гидротермальную обработку соосажденных гидроксидов при температурах 250, 300, 350, 400 и  $450^\circ C$  в течение 2 и 4 часов при давлении около 90 МПа.

Микроструктуру порошкообразных образцов и их элементный состав определяли на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 в комплекте с рентгеновским микроанализатором EDAX.

Фазовый состав образцов, параметры элементарных ячеек, размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по данным рентгеновской дифрактометрии порошков, полученным на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Съемку дифрактограмм осуществляли с использованием  $CuK_\alpha$ -излучения в диапазоне углов  $2\theta$  от 10 до  $80^\circ$ .

## 3. Результаты и их обсуждение

Химический состав полученных образцов после гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов гадолиния и циркония в пересчете на  $GdO_{1.5}$  и  $ZrO_2$  приведен в табл. 1. Следует отметить, что в образцах наряду с цирконием, гадолинием и кислородом наблюдали незначительное количество хлора. Установлено, что с увеличением концентрации гадолиния количество хлора возрастает, однако во всех исследованных образцах его содержание не превышает 2.7 мол. %.

ТАБЛИЦА 1. Химический состав образцов системы  $ZrO_2$ - $GdO_{1.5}$  после гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов гадолиния и циркония

Образец	Исходный хим. состав синтезированных образцов <sup>*)</sup> , мол.%		Хим. состав по данным элементного анализа <sup>**)</sup> , мол.%	
	$ZrO_2$	$GdO_{1.5}$	$ZrO_2$	$GdO_{1.5}$
1	90.5	9.5	88.8	11.2
2	81.8	18.2	82.3	17.7
3	73.9	26.1	76.4	23.6
4	53.8	46.2	55.4	44.6
5	42.9	57.1	43.5	56.5
6	37.9	62.1	39.4	60.6

Примечание: <sup>\*)</sup> расчет на основании соотношения Zr:Gd в исходных смесях, взятых для синтеза, <sup>\*\*)</sup> пересчет на соотношение  $ZrO_2$  и  $GdO_{1.5}$  в образце исходя из данных элементного анализа по содержанию Zr и Gd.

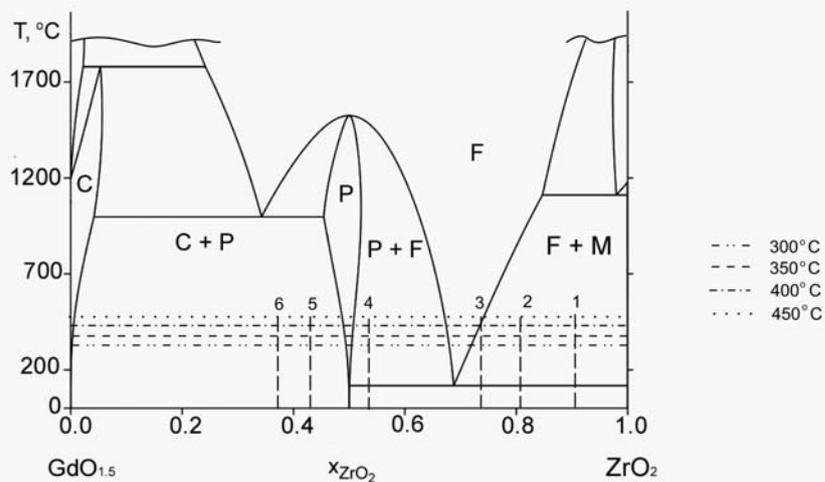


РИС. 1. Диаграмма состояния системы  $ZrO_2$ - $GdO_{1.5}$ . Обозначения фаз: С — твердые растворы на основе кубической модификации  $GdO_{1.5}$ , Р — упорядоченная фаза  $Gd_2Zr_2O_7$  (структура типа пирохлора), F — твердые растворы на основе кубической модификации  $c-ZrO_2(GdO_{1.5})$  со структурой типа флюорита, М — твердые растворы на основе моноклинной модификации  $ZrO_2(GdO_{1.5})$

Из строения диаграммы состояния системы  $ZrO_2 - GdO_{1.5}$  (рис. 1) [36] следует, что для исследуемых составов (см. табл.) в интервале температур 300–450 °С образцы 1-3 должны быть двухфазными (исключение – образец 3 при 450 °С). В указанных образцах должны присутствовать твердые растворы на основе моноклинной модификации ( $m-ZrO_2$ ) и кубической модификации  $c-ZrO_2(GdO_{1.5})$  диоксида циркония. В образце 4 должны сосуществовать  $c-ZrO_2(GdO_{1.5})$  и упорядоченная фаза  $Gd_2Zr_2O_7$  со структурой типа пирохлора. В образцах 5, 6 – твердые растворы на основе кубической модификации  $GdO_{1.5}$  и упорядоченной фазы  $Gd_2Zr_2O_7$  типа пирохлора. Вместе с тем, как показали результаты рентгенофазового анализа (рис. 2) для образцов 2–4, содержащих 18, 25 и 45 мол. %  $GdO_{1.5}$  после гидротермальной обработки при 350, 400 и 450 °С в течение 2 и 4 ч, характерно образование твердого раствора на основе  $c-ZrO_2(GdO_{1.5})$ . В образце 1, содержащем ~ 10 мол.%  $GdO_{1.5}$  после гидротермальной обработки при 450 °С в течение 2 и 4 ч были обнаружены две фазы: твердые растворы на основе моноклинной и кубической модификаций диоксида циркония, что согласуется с фазовой диаграммой (рис. 1).

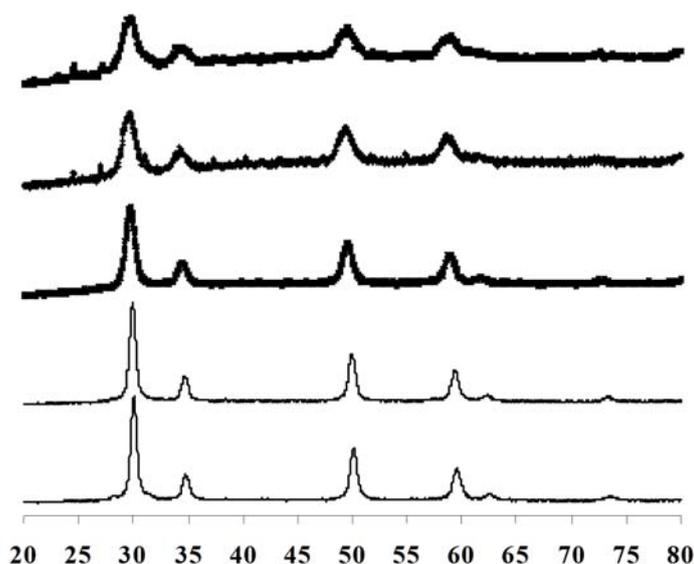
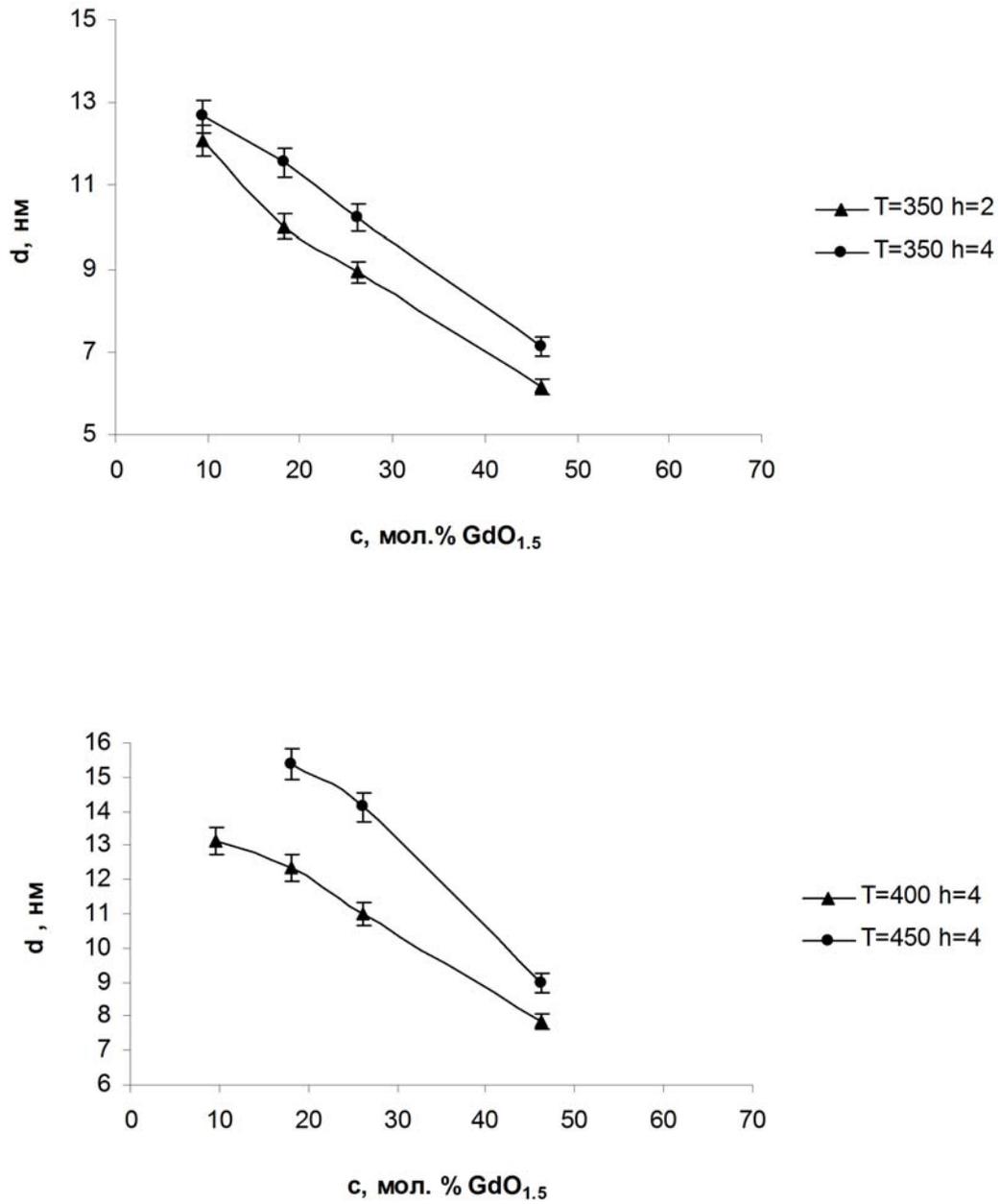


РИС. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов 2-6, полученных гидротермальным синтезом при  $T=450^{\circ}C$ ,  $P \sim 90MPa$ ,  $\tau = 4$  ч, номер дифрактограммы соответствует номеру образца.

На рис. 3 а, б представлены зависимости размера ОКР частиц от содержания оксида гадолиния. Полученные данные показывают, что с увеличением концентрации  $GdO_{1.5}$  размер кристаллитов фазы  $c-ZrO_2(GdO_{1.5})$  уменьшается.

Минимальный размер кристаллитов  $c-ZrO_2(GdO_{1.5})$  наблюдается в образце, содержащем ~ 45 мол. %  $GdO_{1.5}$ . С ростом содержания  $GdO_{1.5}$  в твердом растворе наблюдается увеличение размера частиц  $c-ZrO_2(GdO_{1.5})$ . Установлено, что для твердых растворов  $c-ZrO_2(GdO_{1.5})$ , содержащих  $\leq 45$  мол. %  $GdO_{1.5}$  увеличение продолжительности гидротермальной обработки с 2 до 4 часов сказывается на росте наночастиц существенно меньше, чем повышение температуры синтеза с 400 °С до 450 °С (рис. 3).

Параметры элементарной ячейки  $c-ZrO_2(GdO_{1.5})$  растут с увеличением концентрации оксида гадолиния до 45 мол. %  $GdO_{1.5}$  (рис. 4). При больших значениях концентрации

Рис. 3. Зависимость размера кристаллитов от содержания  $GdO_{1.5}$

$GdO_{1.5}$  в системе параметры элементарной ячейки остаются на одном уровне. Причем, такой характер зависимости параметров элементарной ячейки  $c\text{-ZrO}_2(GdO_{1.5})$  от содержания  $GdO_{1.5}$  в образце характерен для всего диапазона исследованных режимов гидротермального синтеза наночастиц. Объяснением такого поведения зависимости параметров элементарной ячейки от содержания оксида гадолиния в образце может быть влияние перераспределения компонентов между кристаллической автономной фазой и двумерной неавтономной фазой, обладающей аморфным строением [37]. Впервые такое перераспределение компонентов было экспериментально показано и теоретически описано в работах [38, 39] для макро-размерных кристаллических частиц. Впоследствии влияния аморфизированного поверхностного слоя у наночастиц (двумерной неавтономной фазы) на их свойства отмечалось в работах [40-42]. В рассматриваемом случае, по-видимому, имеет место формирование на поверхности наночастиц твердого раствора  $c\text{-ZrO}_2(GdO_{1.5})$  двумерной неавтономной фазы, обогащенной оксидом гадолиния, в виде тонкого слоя (рис. 5). С увеличением содержания оксида гадолиния за пределами его растворимости в диоксиде циркония  $GdO_{1.5}$  будет локализоваться в двумерной неавтономной фазе до тех пор, пока размеры слоя не превысят размер соответствующего критического зародыша, после чего станет термодинамически возможно существование автономной кристаллической фазы на основе оксида гадолиния (рис. 5). Отметим, что подобное блокирование процесса зародышеобразования в наноразмерных системах вследствие пространственных ограничений было зафиксировано и описано в [43-44].

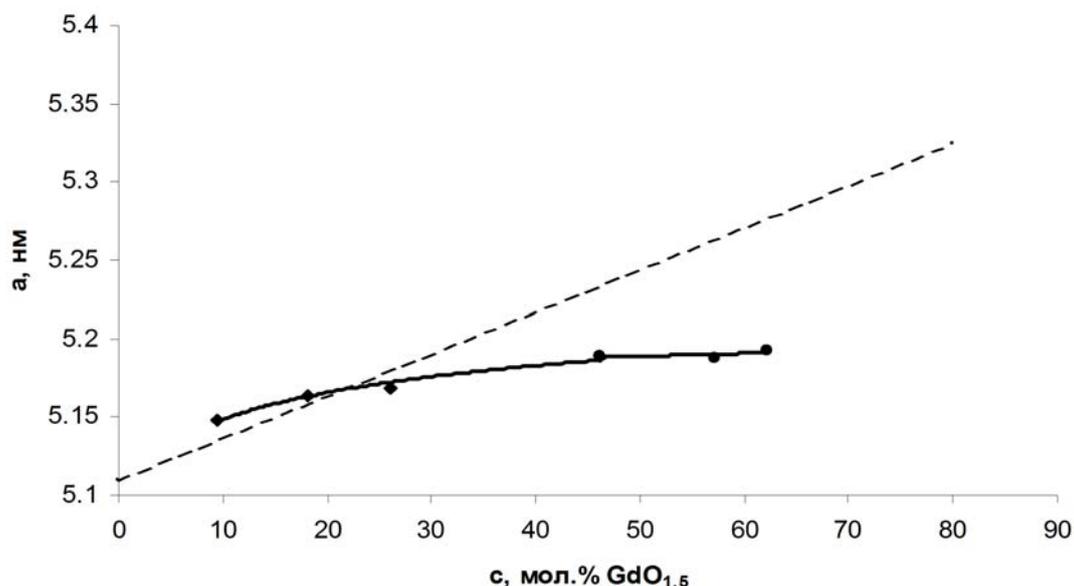
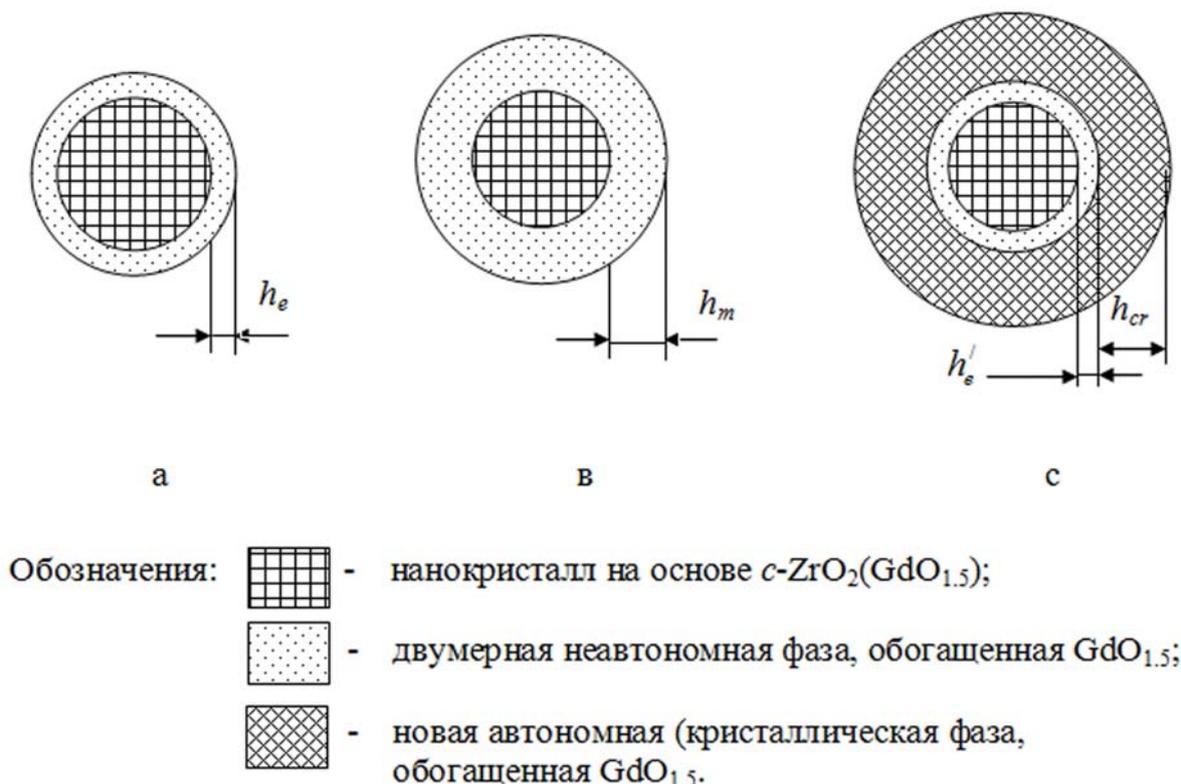


РИС. 4. Зависимость параметров элементарной ячейки твердого раствора  $c\text{-ZrO}_2(GdO_{1.5})$  от содержания  $GdO_{1.5}$

Уменьшение размеров наночастиц  $ZrO_2(GdO_{1.5})$  с ростом содержания  $GdO_{1.5}$  может быть связано как с термодинамическими причинами — прежде всего, по-видимому, с уменьшением поверхностной энергии наночастиц с увеличением содержания на поверхности оксида гадолиния и, как следствие, уменьшением размеров критического зародыша, так и с кинетическими факторами, основанными на затруднении роста частиц  $c\text{-ZrO}_2(GdO_{1.5})$  при гидротермальном синтезе вследствие формирования на их поверхности, обогащенной



$h_e, h'_e$  – равновесная толщина двумерной неавтономной фазы;

$h_m$  – толщина метастабильной, двумерной неавтономной фазы;

$$h_e < h_m < h'_e + h_{cr};$$

$h_{cr}$  – размер критического зародыша новой фазы, обогащенной  $GdO_{1.5}$

РИС. 5. Схематическое представление изменения строения наночастицы в системе  $ZrO_2-GdO_{1.5}$  с увеличением содержания  $GdO_{1.5}$  (слева направо)

$GdO_{1.5}$  двумерной неавтономной фазы, блокирующей перенос цирконий содержащей компоненты из гидротермального раствора к наночастице.

#### 4. Заключение

Обнаружено, что в гидротермальных условиях в системе  $ZrO_2-GdO_{1.5}-H_2O$  в области концентраций  $ZrO_2:GdO_{1.5} = 0.6 - 9.5$  при температурах 250-450 °С и давлении около 90 МПа образуются наночастицы на основе диоксида циркония с флюоритоподобной структурой. Равновесной для этих условий фазы  $Gd_2Zr_2O_7$  со структурой типа пирохлора ( $ZrO_2:GdO_{1.5} = 1$ ) зафиксировано не было. Содержание  $GdO_{1.5}$  в наночастицах на основе диоксида циркония существенно превышает область концентраций  $GdO_{1.5}$ , характерную для условий термодинамического равновесия в системе.

Показано, что, полученные качественные и количественные результаты по зависимости параметров элементарной ячейки твердых растворов  $c-ZrO_2(GdO_{1.5})$  и размеров соответствующих наночастиц от содержания  $GdO_{1.5}$  в системе находят объяснение в рамках концепции решающего влияния на состав, строение и свойства наночастиц двумерных неавтономных фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 11-08-90461 Укр\_ф\_а) и Министерства образования и науки (Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», ГК № 16.516.11.6073).

## Литература

- [1] Андриевская Е.Р., Корниенко О.А. Взаимодействие оксида циркония с оксидом гадолиния при температуре 1500 °С // Сборник научных трудов ОАО УкрНИИ Огнеупоров имени А.С. Бережного. 2009. № 109. С. 117-125.
- [2] Dutta S., Bhattacharya S., Agraval D.C. Electrical properties of  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$  ceramics // Materials Science and Engineering – 2003. В. 100. P. 191-198.
- [3] Rahman M.N., Gross J.R., Dutton R.E. and etc. Phase stability, sintering, and thermal conductivity of plasma-sprayed  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$  compositions for potential thermal barrier coating applications // Acta Materialia.— 2006.— V. 54.— P. 1615-1621.
- [4] Mandal B.P., Pandey M., Tyagi A.K.  $Gd_2Zr_2O_7$  pyrochlore: Potential host matrix for some constituents of thorium based reactor's waste // Journal of Nuclear Materials – 2010. V. 406. P. 238-243.
- [5] Cao X.Q., Vassen R., Tietz F., Stoeber D. New double-ceramic-layer thermal barrier coatings based on zirconia-rare earth composite oxides // J. Europ. Ceram. Soc. 2006. Vol. 26. P. 247-251.
- [6] Wang Junhu, Otake Haruyoshi, Nakamura Akio, Masuo Takeda Correlation of crystal structures with electric field gradients in the fluorite- and pyrochlore-type compounds in the  $Gd_2O_3$ - $ZrO_2$  system // J. Solid State Chemistry. 2003.- Vol. 176. P. 105-110.
- [7] Leckie R.M., Krämer S., Rühle M., Levi C.G. Thermochemical compatibility between alumina and  $ZrO_2$ - $GdO_{3/2}$  thermal barrier coatings // Acta Materialia. 2005. Vol. 53. P. 3281-3292.
- [8] Van Dijk T., De Vries K.J., Burggraaf A.J. Electrical conductivity of fluorite and pyrochlore  $Ln_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$  ( $Ln = Gd, Nd$ ) Solid Solutions // Phys. Stat. Sol. 1980. Vol. 58 (a). P. 115-125.
- [9] Караулов А.Г., Зоз Е.И., Шляхова Т.М. Структура и свойства огнеупоров на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом гадолиния // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 3. С. 12-16.
- [10] Karaulov A.G., Zoz E.I. Phase formation in the  $ZrO_2$ - $HfO_2$ - $Gd_2O_3$  and  $ZrO_2$ - $HfO_2$ - $Yb_2O_3$  systems // Refract. And Ceram. 1999. Vol. 40. P. 479-483.
- [11] Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С. Новый класс функциональных материалов для устройства локализации расплава активной зоны ядерного реактора // Рес. хим. ж. 2005. Т. 49, N 4. С. 42–53
- [12] Rouanet A. Contribution a l'étude des systemes zirconia-oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // Rev. Intern. Hautes Temp. et Refract. 1971. Vol. 8. P. 161-180.
- [13] Rouanet A., Foex M. Study at High Temperature of Systems formed by Zirconia with Samarium and Gadolinium Sesquioxides // C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C. 1968. Vol. 267, № 15. P. 873-876.
- [14] Zinkevich M., Wang Ch., Morales F.M., Rühle M., Aldinger F. Phase equilibria in the  $ZrO_2$ - $GdO_{1.5}$  system at 1400-1700 °С // J. of Alloys and Compounds. 2005. Vol. 398. P. 261-268.
- [15] Scott H.G. On the continuous transition between two structure types in the zirconia-gadolinia system // J. Mater. Sci. 1978. Vol. 13. P. 1592-1593.
- [16] Mogira T., Emura S., Yoshiasa A., Kikkawa S., Kanamaru F., Koto K. X-ray and Raman Study of Coordination States of Fluorite- and Pyrochlore-Type Compounds in the System  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$  // Solid State Ionics. 1990. V. 40. P. 357-361.
- [17] Ushakov S. V., Navrotsky A., Tangeman J. A., Helean K. B. Energetics of defect fluorite and pyrochlore phases in lanthanum and gadolinium hafnates // J. Am. Ceram. Soc. 2007. Vol. 90, № 4. P. 1171-1176.
- [18] Perez M., Jorba Y. Contribution a Letude Des Systems Zircon-Oxides De Terres Rares // Annual Chim. 1962. Vol. 7, № 7-8. P. 2786-2792.
- [19] Leung D.K., Chan C.-J., Rühle M., Lange F.F. Metastable crystallization, phase partitioning, and grain growth of  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$  materials processed from liquid precursors // J. Am. Ceram. Soc. 1991. Vol. 74. P. 1171-1176.
- [20] Katamura J., Seki T., Sakuma T. The cubic-tetragonal phase equilibria in the  $ZrO$ - $R_2O_3$  ( $R = Y, Gd, Sm, Nd$ ) systems // J. Phase Equilib. 1995. V. 16. P. 315-319.
- [21] Moriga T., Yoshiasa A., Kanamara F., Koto K., Yoshimura M., Somiya S. Crystal structure analyses of pyrochlore- and fluorite-type  $Zr_2Gd_2O_7$  and anti-phase domain structure // Solid State Ionics. 1989. V. 31. P. 319-328.

- [22] Zinkevich M., Wang Ch., Morales F.M. and etc. Phase equilibria in the  $ZrO_2$ - $GdO_{1.5}$  system at 1400–1700°C // Journal of Alloys and Compounds. 2005. V. 398. P. 261-268.
- [23] Wanga J., Nakamurab A., Takedaa M.. Structural properties of the fluorite- and pyrochlore-type compounds in the  $Gd_2O_3$ - $ZrO_2$  system  $xGdO_{1.5}$ -(1-x) $ZrO_2$  with  $0.18 \leq x \leq 0.62$  // Solid State Ionics. 2003. V. 164. P. 185-191.
- [24] Abbas H.A., Hamad F.F., Mohamad A.K. and etc. Structural Properties of Zirconia Doped with Some Oxides // Diffusion Fundamentals. 2008. V. 8, № 7. P. 1-8.
- [25] Wang Ch., Zinkevich M., Aldinger F. Phase diagrams and thermodynamics of rare-earth-doped zirconia ceramics // Pure Appl. Chem. 2007. V. 79, № 10. P. 1731-1753.
- [26] Wang Ch., Zinkevich M., Fabrichnaya O. and etc. Experimental investigation and thermodynamic modeling in the  $ZrO_2$ - $GdO_{1.5}$  system // In Calphad XXXIII Program and Abstracts, 2004. P. 88.
- [27] Patwe S.J., Ambekar B.R., Tyagi A.K. Synthesis, characterization and lattice thermal expansion of some compounds in the system  $Gd_2Ce_xZr_{2-x}O_7$  // Journal of Alloys and Compounds, 2005. V. 389. P. 243-246.
- [28] Mandal B.P., Tyagi A.K. Pyrochlores: Potential multifunctional materials // ISSUE. 2010, V. 313, № 3-4. P. 6-13.
- [29] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. Влияние условий гидротермального синтеза на фазовое состояние и размер частиц ультрадисперсного диоксида циркония // Журн. общей химии. 1999. Т. 69, N 8. С. 1265–1269.
- [30] Chen K.I., Chiang S.T., and Tsao H.K. Preparation of Zirconia Nanocrystals from Concentrated Zirconium Aqueous Solutions // Journal of Nanoparticle Research, 2001, V 3, P. 119-126.
- [31] Олейников Н.Н., Пентин И.В., Муравьева Г.П., Кецко В.А. Исследование метастабильных высокодисперсных фаз, формируемых на основе  $ZrO_2$  // Журнал неорганической химии. 2001. Т. 46. № 9. С. 1413-1420.
- [32] Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Миттова И.Я., Лаврушина С.С., Мурзина С.С., Гусаров В.В. Гидротермальный синтез нанокристаллов на основе  $ZrO_2$  в системе  $ZrO_2$ - $In_2O_3$  // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49, N 11. С. 1657–1651.
- [33] Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Миттова И.Я., Гусаров В.В. Нанокристаллы твердых растворов на основе диоксида циркония в системе  $ZrO_2$ - $In_2O_3$  // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 10. С. 1178–1181.
- [34] Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Миттова И.Я., Гусаров В.В. Спекание нанопорошков и свойства керамики в системе  $ZrO_2$ - $In_2O_3$  // Перспективные материалы. 2009, № 1. С. 91-94.
- [35] Тихонов П.А. Фазы переменного состава с контролируруемыми электрическими свойствами в системах на основе тугоплавких оксидов: диссертация ... доктора химических наук. СПб. 1999, – 303 с.
- [36] MTDATA – Phase Diagram Software from the National Physical Laboratory. <http://mtdatasoftware.tech.officelive.com/gdzro.htm>
- [37] Гусаров В.В., Суворов С.А. Температура плавления локально-равновесных поверхностных фаз в поликристаллических системах на основе одной объемной фазы // Журнал прикладной химии. 1990. Т. 63, N 8. С. 1689–1694.
- [38] Гусаров В.В., Егоров Ф.К., Екимов С.П., Суворов С.А. Мессбауэровское исследование кинетики образования пленочных состояний при взаимодействии оксидов магния и железа // Журн. физич. химии. 1987. Т. 61, N 6. С. 1652–1654.
- [39] Гусаров В.В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов : диссерт. доктора хим. наук // Санкт-Петербургский технол. ин-т. СПб., 1996. – 598 с.
- [40] Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А., Суворов С.А. Термически стимулированные трансформации 2-мерных неавтономных фаз и уплотнение оксидных поликристаллических материалов // Неорганические материалы. 1995. Т. 31, N 3. С. 346–350.
- [41] Долгушев Н.В., Гусаров В.В., Малков А.А., Егорова Е.Ю., Щукарев А.В., Малыгин А.А., Суворов С.А. Состав и влияние поверхностного слоя оксида алюминия, обогащенного натрием, на его взаимодействия с парами  $TiCl_4$  и  $H_2O$  // Неорганические материалы. 1995. Т. 31, N 2. С. 226–229.
- [42] Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журн. общей химии. 1997. Т. 67, N 12. С.1959–1964.
- [43] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы // ДАН. 2009. Т. 424. № 5. С. 641–643.
- [44] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Особенности процесса фазообразования в нанокompозитах // Журнал общей химии. 2010. Т.80. № 3. С. 359-364