

УДК 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Y-Fe-Si-O

И. Е. Грачева, К. Г. Гареев, В. А. Мошников, В. И. Альмяшев

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

kggareev@yandex.ru, iegrachova@mail.ru

PACS 61.46.+w; 61.46.-w

Золь-гель методом получены пленочные наноструктурированные материалы и порошки-ксерогели из золь на основе системы Y-Fe-Si-O. Проведены исследования свойств нанокпозиционных материалов методами атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, тепловой десорбции азота.

Ключевые слова: нанокпозиционные материалы, золь-гель технология, железиттриевый гранат.

1. Введение

Исследование свойств вещества, находящегося в наноразмерном состоянии, вызывает повышенный интерес и имеет большое значение как для развития фундаментальной науки, так и для практического применения таких наноматериалов в устройствах нано- и микросистемной техники [1]. Уменьшение характерных размеров частиц до величин, соответствующих значению длины волны де Бройля в твердом теле, приводит к квантованию энергетических уровней и сильному изменению поляризуемости частиц. Происходящее при этом возрастание роли релаксации поверхностных атомов сопровождается изменением электронной структуры точечных дефектов. При уменьшении диаметра частиц отношение площадей их поверхностей к внутреннему объему повышается, растет доля поверхностных атомов. Это приводит к изменению условий фазовых равновесий, уменьшению значений температур плавления, к изменению пределов растворимости, к сдвигу фононного спектра в область коротких длин волн, к изменению каталитических свойств, образованию нанопаз и другим эффектам. Это предопределяет принципиальные возможности создания новых наноматериалов с уникальными физико-химическими свойствами [2].

В последние годы уникальные оптические и магнитные свойства наночастиц на основе редкоземельных элементов сделали их центром исследований и разработок [3]. В частности наноматериалы на основе редкоземельных элементов вызывают большой интерес ученых в области биологических наук и медицины [4–6]. Развитие молекулярной и клеточной биологии требует совершенствования аналитических методов. Серьезной проблемой остается пространственное и временное разрешение при изучении откликов клетки. Для детектирования биомолекул и получения биоизображений исследователи стали активно использовать наночастицы, легированные ионами редкоземельных металлов. Эти материалы обладают уникальными оптическими свойствами и биосовместимостью [7–9]. В недавно опубликованном обширном обзоре французских учёных обсуждаются различные варианты применения наночастиц на основе редкоземельных элементов *in vitro*, а также в живых клетках и мелких животных [10].

Материалы с добавками ионов редкоземельных металлов уже довольно давно применяются в оптоэлектронике и светотехнике. Редкоземельные ионы, испускающие свет, являются активаторами, а матрица (чаще всего оксид) – сенсibilизатором. Спектроскопические свойства материала (абсорбция, длина волны излучения, эффективность перехода) главным образом определяются природой редкоземельных элементов. Особые свойства оксидных соединений редкоземельных элементов, в том числе эрбия, во многом обуславливаются наличием незаполненных электронных оболочек у атома (катиона), причем соответствующие им энергетические уровни остаются дискретными и в составе твердого тела. Благодаря этой особенности оптоэлектронные устройства на основе легированных редкоземельными металлами стекол получили широкое распространение, особенно в сфере телекоммуникаций в составе усилителей излучения в оптических волокнах дальних линий связи.

Сложные оксидные соединения, содержащие оксиды редкоземельных элементов [11, 12] интересны и находят широкое применение в электронике. Ферриты-гранаты [13–16], обладающие сверхузкой линией ферромагнитного резонансного поглощения, примерно на порядок уже величины, характерной для ферритов-шпинелей [17]. Основная область применения данных материалов – тонкие магнитные пленки [18] для логических схем на цилиндрических магнитных доменах и магнитостатических волнах [19].

Композитные плёночные структуры [20, 21] содержащие механически связанные слои феррита и пьезоэлектрика перспективны для создания на их основе сверхвысокочастотных (СВЧ) устройств, перестраиваемых по частоте как магнитным, так и электрическим полем [22, 23].

В качестве магнитного слоя структур для диапазона частот до 20 ГГц обычно используют монокристаллические плёнки железиттриевого граната [24, 25], обладающие рекордно малыми магнитными потерями.

Получение оксидов редкоземельных металлов в кристаллической форме сопряжено с определенными трудностями, обусловленными тугоплавкостью вещества [26, 27], поэтому получение сложных многокомпонентных систем на их основе из порошков исходных оксидов требует дорогостоящего оборудования, позволяющего достичь высоких температур вплоть до 1500 °С и выше. Одним из путей решения этой задачи может быть золь-гель метод синтеза [28–34], позволяющий существенно понизить температуру образования.

Кроме совершенства самого феррограната иттрия, важным оказывается содержание и вид диэлектрической матрицы, выполняющей несколько функций: ограничение и задание формы кристаллитов феррита, стабилизация наноразмерных частиц функционального компонента и недопущение их агломерации, а также обеспечение высокого удельного сопротивления материала в целом для минимизации потерь на проводимость и вихревые токи.

2. Цель работы

Целью данной работы являлось изучение особенностей получения золь-гель методом композиционных наноматериалов, содержащих оксиды железа, иттрия и диоксид кремния.

3. Золь-гель синтез

Исходные компоненты, использованные для приготовления золь, представляли собой легко гидролизующиеся соединения, которые в результате взаимодействия с водой образовывали полимолекулы или полисольватированные группы. Для получения пленочных наноструктур на основе диоксида кремния был выбран представитель алкоксисоединений

— этиловый эфир ортокремневой кислоты (ТЭОС, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Растворы ТЭОС обуславливали пленкообразующие качества и способность к растеканию по поверхности подложек. Возможно проведение реакций гидролиза и поликонденсации ТЭОС в присутствии источников металлооксидов в виде солей, что существенно расширяет возможности метода получения многокомпонентных оксидных материалов на основе диоксида кремния. В работе в качестве источников металлооксидов были выбраны неорганические соли железа (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), которые растворяли в изопропиловом спирте. Приготовленные золи наносили на поверхности кремниевых подложек, предварительно обработанных в ацетоне, спирте и деионизированной воде под воздействием ультразвука, распределяли с помощью центрифуги (3000 об/мин) и подвергали термической обработке при температурах от 800 до 1100 °С. Порошки ксерогелей получали из золь. Перевод золь в гелеобразное состояние осуществлялся путем введения 10 % водного раствора аммиака. Полученные влажные гели подвергали предварительной сушке при комнатной температуре. Технологический процесс завершал отжиг при температуре 800 до 1100 °С.

4. Наноматериалы с иерархической структурой

В последние годы активно проводятся фундаментальные и практические исследования по разработке новых функциональных иерархических материалов [25–28]. В научной литературе этот новый подход все чаще называют «модулярным принципом материаловедения». Для неорганического материаловедения микро- и наносистем применение такого подхода означает, что материалы собираются последовательно из «модулей» разного уровня. При этом модули организованы таким образом, что сами состоят из элементов меньшего масштаба и служат «элементами-кирпичиками» для модулей более высокого уровня. В процессах самоорганизации и самосборки каждого из иерархических уровней, как правило, изменяются силы взаимодействия, определяющие характер строения. Иерархическая архитектура функционального материала позволяет в рамках единой технологической платформы создавать материалы с большим разнообразием новых «полезных» характеристик, управляя составом или строением субструктур на одном или нескольких уровнях иерархической архитектуры.

Наглядное пояснение сущности такой иерархической самосборки можно сделать при использовании простейшего геометрического фрактала Жюльена. Регулярный фрактал Жюльена имеет значение фрактальной размерности Хаусдорфа–Безиковича в 2D-пространстве $D = \ln 7 / \ln 3$ (рис. 1). Трехмерный аналог фрактала Жюльена характеризуется размерностью $D = \ln 13 / \ln 3$.

Из рис. 1 видно, что фрактал Жюльена нагляден для понимания принципиальной возможности получения материалов с рядом калиброванных значений размеров пор, а, соответственно, и с новыми свойствами. Материалы, содержащие системы пор разного размера представляют большой интерес (как нанореакторы с разной ролью капиллярных явлений, с эффективными каналами доставки и отвода продуктов реакций, с модифицированными адсорбционными центрами, с ионогенными функциональными группами и др.).

Следует отметить, что в существующую классификацию пор по ИЮПАК (микропоры, мезопоры, макропоры) положены особенности адсорбции, десорбции водяных паров в зависимости от размеров пор. В макропорах (размер более 50 нм) происходит обратимая моно- и полимолекулярная адсорбция подобно наблюдаемой в макротелах, в мезопорах (с размерами 2–50 нм) — существенную роль играет капиллярная конденсация. В микропорах (размер менее 2 нм) происходит объемная конденсация.

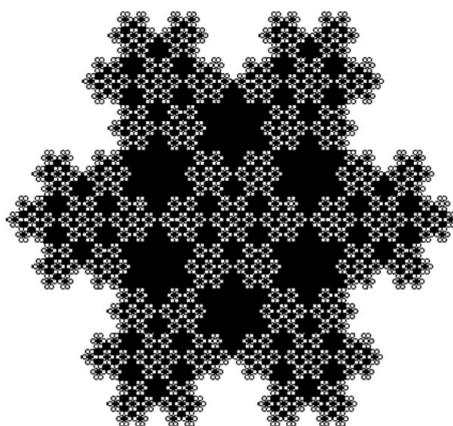


Рис. 1. Модель геометрического фрактала по Жюльену

В наноматериалах с иерархической структурой пор адсорбция происходит одновременно в порах всех типов вплоть до полного заполнения микропор. В микропорах потенциал адсорбции повышен из-за сложения дисперсионных потенциалов близко расположенных стенок пор, что приводит к повышению теплоты адсорбции и заполнению таких пор при малых относительных давлениях. Далее адсорбция продолжается в мезо- и макропорах по механизмам полимолекулярной адсорбции, затем в мезопорах начинается капиллярная конденсация при продолжающейся полимолекулярной адсорбции в крупных мезо- и макропорах. После предельного заполнения мезопор продолжается лишь полимолекулярная адсорбция на поверхности макропор.

5. Исследование удельной площади поверхности наноматериалов с иерархической структурой

Значения удельной поверхности нанокомпозитов рассчитывались с помощью уравнения Брунауэра – Эммета – Теллера. Для определения удельной ёмкости монослоя, которая использовалась для расчета величины удельной поверхности, измерялось количество адсорбированного газа при четырех относительных парциальных давлениях газа-адсорбата азота 0,06; 0,09; 0,15 и 0,20. Градуировку прибора СОРБИ производили с использованием стандартных образцов (Al_2O_3), предоставленных фирмой «МЕТА», с известной удельной поверхностью $67 \text{ м}^2 / \text{г}$.

На рис. 2 приведена зависимость удельной площади поверхности от мольного содержания иттрия для порошков, отожженных при $800\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$, на основе систем $zA - (1-z)Si$ (мол. %), где $A - (Fe_xY_{1-x})$, z — мольная доля (Fe_xY_{1-x}) , x и $1 - x$ — мольные доли окисляемых элементов (железа и иттрия, соответственно). Выявлено, что повышение доли иттрия в композитах вызывает разрыхление структуры, что, по-видимому, можно объяснить несколько меньшими размерами кристаллитов, содержащих иттрий, а также возрастанием содержания сложных оксидных фаз, в том числе феррата и феррита иттрия.

Обнаружено, что существенное влияние на морфологию поверхности и микроструктуру оказывает температура отжига материалов и содержание доли кремния в нанокомпозите. Показано, что увеличение доли кремния в нанокомпозите на 10 % приводит к увеличению на 90 % удельной поверхности образцов (на рис. 2 кривые для образцов состава $0,1(Fe_{0,3}Y_{0,7})-0,9Si$ и $0,2(Fe_{0,3}Y_{0,7})-0,8Si$), отожженных при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

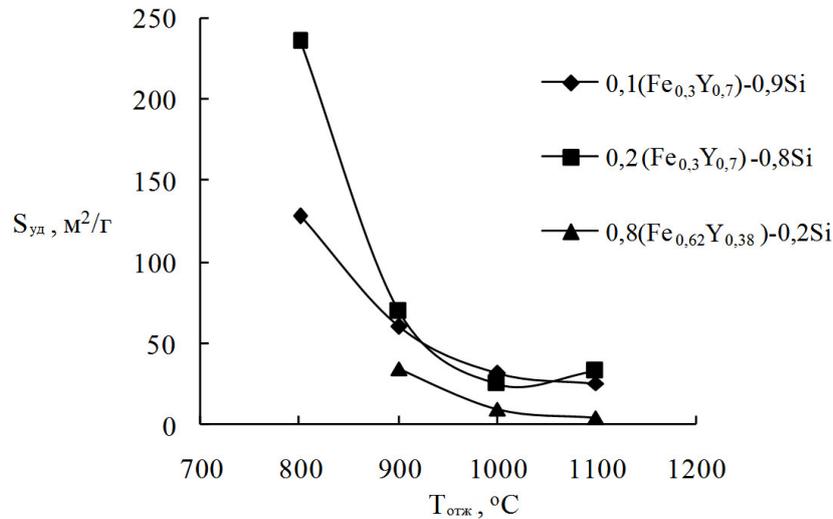


РИС. 2. Зависимость удельной площади поверхности от температуры отжига для образцов различного состава

Дальнейшее увеличение температуры отжига нанокomпозитов не приводит к существенному изменению величины удельной поверхности образцов (на рис. 2 кривые для образцов состава 0,1(Fe_{0,3}Y_{0,7})-0,9Si и 0,2(Fe_{0,3}Y_{0,7})-0,8Si).

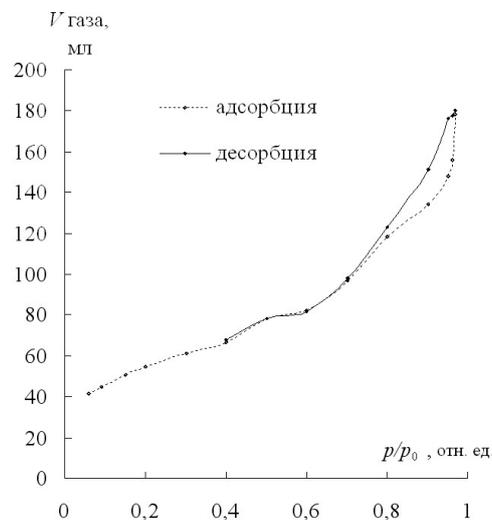


РИС. 3. Полные изотермы адсорбции и десорбции

На рис. 3 представлена полная изотерма адсорбции-десорбции, имеющая петлю гистерезиса, нижняя ветвь которой характеризует процесс адсорбции азота при последовательном добавлении газа в систему, а верхняя ветвь — процесс десорбции азота. Приведенная изотерма характеризует образец как мезопористый и позволяет оценить распределение пор по размерам. Гистограмма распределения пор по диаметрам (рис. 4) показывает наличие микро-, мезо- и макропор. Диаграммы распределения относительного объема пор по их диаметру свидетельствуют о том, что основной вклад в площадь удельной поверхности образцов вносят микропоры с размером менее 2 нм. Доля микропор составляет до 50 % от общего объема.

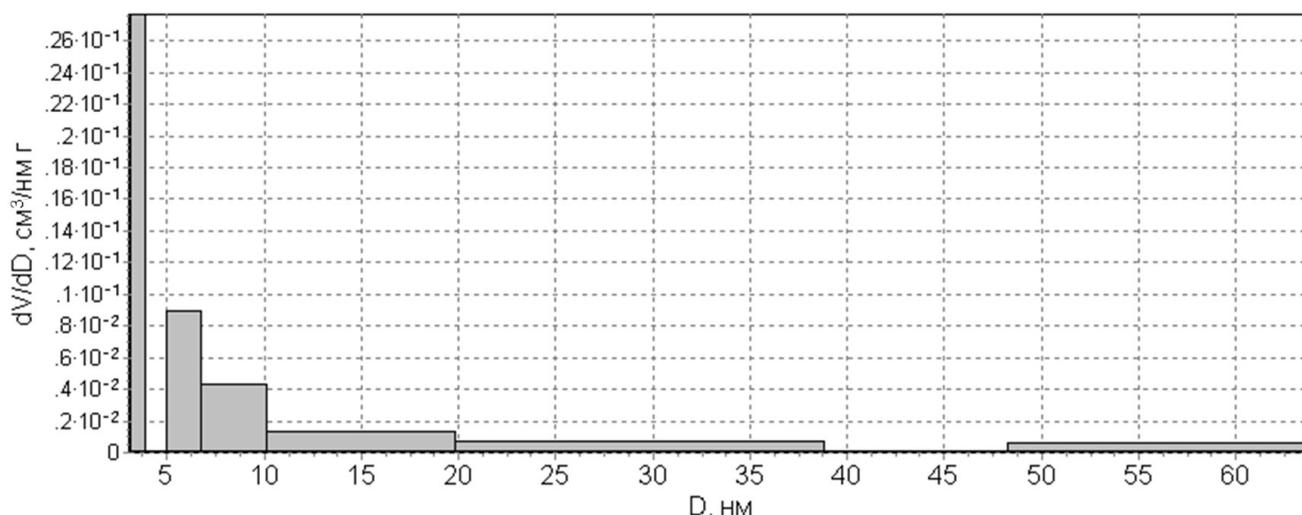


РИС. 4. Гистограмма распределения мезопор по диаметрам

6. Исследование нанокомпозитов, сформированных в условиях нуклеофильного роста и спиnodального распада, методом атомно-силовой микроскопии

Нужно отметить, что реакции химической полимеризации в золях происходили в кислой среде. При протекании практически необратимых реакций поликонденсации происходил рост фрактальных агрегатов [28, 35] и уменьшение количества возможных перестановок между частицами при закреплении их на остове фракталов. Это приводит к уменьшению энтропии смешения ΔS^{CM} , что в свою очередь, обуславливает увеличение значения энергии смешения (изменение энергии Гиббса) $\Delta G^{CM} = \Delta H^{CM} - T\Delta S^{CM}$ (где ΔH^{CM} — энтальпия смешения, ΔS^{CM} — энтропия смешения, T — температура), соответствующее разности между свободной энергией идеального раствора $G_{(P)}$ и свободной энергией механической смеси компонентов $G_{(MEX)}$: $\Delta G^{CM} = G_{(P)} - G_{(MEX)}$.

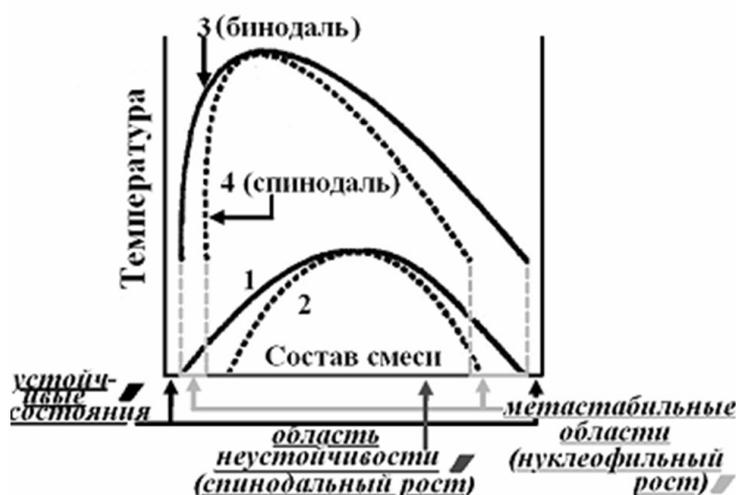


РИС. 5. Общий вид фазовых диаграмм для полимерной системы

Таким образом, увеличение свободной энергии системы ΔG^{CM} может происходить как при охлаждении (рис. 5, кривые 1 и 2) за счет концентрационного переохлаждения, так

и при полимеризации (рис. 5, кривые 3 и 4), происходящей во время созревания полимерных зольей и распределения их на поверхности подложек с помощью центрифуги. При полимеризации изменяется характер фазовых диаграмм, проявляющийся в эффекте деформации бинодали и спинодали, указывающей на границу полной неустойчивости однофазной системы (рис. 5, смещение влево и вверх в координатах «Т-состав смеси» бинодали из положения 1 в положение 3 и спинодали из положения 2 в положение 4). При созревании полимерных растворов (зольей) изменяется поляризуемость полимеров. Это дополнительно приводит к возрастанию энтальпии смешения ΔH^{CM} . Система перестает быть термодинамически устойчивой при положительных значениях свободной энергии смешения ΔG^{CM} . Фазовые диаграммы смеси двух неорганических полимеров [36] могут иметь как верхнюю (рис. 5), так и нижнюю критическую температуру смешения, предсказанную теорией Флори-Хаггинса [37]. Смешение взаимно нерастворимых полимеров приводит к образованию гетерофазной системы, т.е. дисперсии одного полимера в матрице другого.

Наличие метастабильной и нестабильной областей на фазовой диаграмме (рис. 5) предопределяет возможность двух механизмов формирования гетерофазных наносистем: нуклеофильный и спиноподальный. В условиях спиноподального распада происходит переход однофазной в гетерофазную систему. В районе купола бинодали все развивается так же, как в обычных (несвязанных) системах, с той разницей, что распад происходит не на две фазы с высокой и малой концентрацией, а на чистый растворитель и концентрированный гель. Выглядит это явление как выжимание из структурной сетки растворителя и именуется синерезисом. Высвобождение растворителя из полимерной сетки геля приводит к образованию системы пор.

Исследования морфологии полученных золь-гель методом пленочных нанокomпозитов проводились с применением «полуконтактной» колебательной методики атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью нанолaborатории Ntegra Terra. Для диагностики поверхности полученных образцов в работе использовались зондовые датчики с кантилевером в виде балки прямоугольного сечения серий NSG 01 компании NT-MDT с резонансной частотой 150 кГц. В работе АСМ-кадры представляли собой квадратные матрицы, имеющие размер 256 на 256 элементов.

В работе зафиксировано образование сферических форм, сформированных в условиях нуклеофильного роста (рис. 6, размер области сканирования 40 мкм × 40 мкм), причем сферические области представляли мезопористые корпускулярные системы (рис. 7, размер области сканирования 4,5 мкм × 4,5 мкм), где порами являются промежутки между наночастицами.

В работе проведено исследование влияния времени выдержки золя на морфологию нанокomпозитов. По мере увеличения времени выдержки золя средний молекулярный вес полимеризующихся веществ в растворе возрастает. Выявлено, что молекулярно-массовое распределение неорганических полимерных цепей в золе оказывает значительное влияние на надмолекулярную структуру нанокomпозитов. Показано, что чем длиннее полимерные цепи в золе, тем сильнее тенденция к спиноподальному распаду. Выявлено, что по мере увеличения выдержки золя вокруг сферических образований появляются поры (рис. 8, размер области сканирования: а) 20 мкм × 20 мкм, б) 4 мкм × 4 мкм). Дальнейшее увеличение полимерных цепей в золе приводит к эволюционированию сферических образований к иерархическим перколяционным пористым структурам, в которых перешейки между порами являются также пористыми (рис. 9, размер области сканирования: а) 40 мкм × 40 мкм, б) 20 мкм × 20 мкм, в) 10 мкм × 10 мкм).

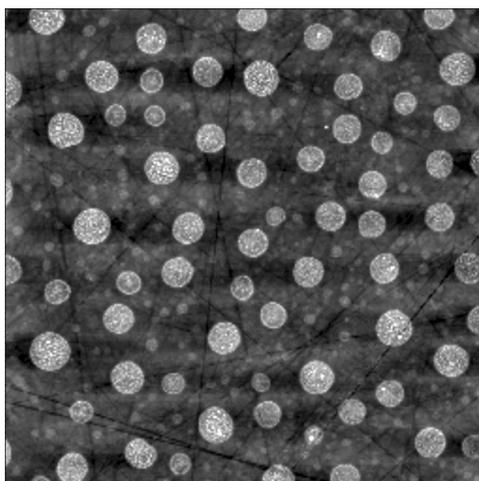


РИС. 6. АСМ-изображение поверхности образца, размер области сканирования 40×40 мкм²

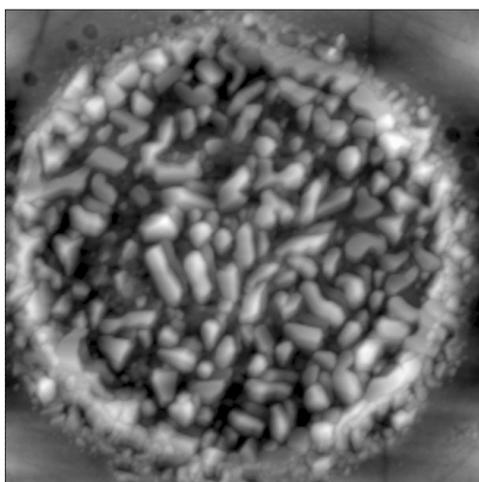


РИС. 7. АСМ-изображение поверхности образца, размер области сканирования $4,5 \times 4,5$ мкм²

7. Рентгенофазовый анализ

РФА порошков был выполнен на установке ДРН «Фарад» («НТЦ Экспертцентр»). Картины рентгеновской дифракции, полученные от образцов среднего окисляемого состава $0,8(\text{Fe}_{0,62}\text{Y}_{0,38})-0,2\text{Si}$ с различной температурой отжига, представлены на рис. 10. Обнаружено, что завершение формирования кристаллической фазы иттриевого феррограната при данных условиях происходит при температуре около 1100 °С, при этом в порошке также присутствуют феррат иттрия YFeO_3 , α -оксид железа-III и оксид иттрия. Исходя из сопоставления относительных интенсивностей рефлексов различных содержащихся фаз, можно заключить, что выбранное изначально соотношение между железом и иттрием (62 мол. % Fe, 38 мол. % Y в золе) не является оптимальным с точки зрения доли фазы $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в конечном продукте синтеза. Более того, эти же данные говорят о преобладании в порошке оксида железа и феррата иттрия над иттриевым феррогранатом. Также на рентгенограммах имеются пики неидентифицированных фаз.

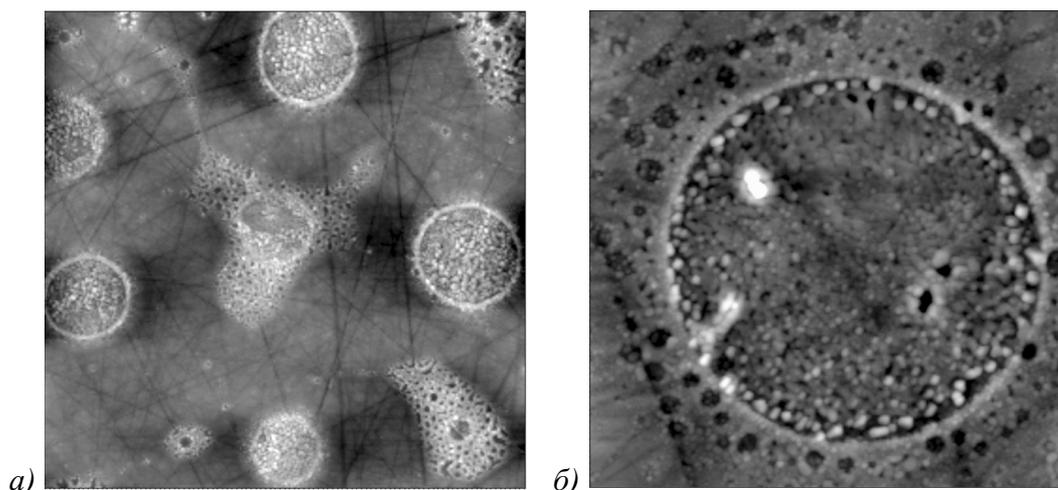


Рис. 8. АСМ-изображение поверхности образца при увеличении времени выдержки золя до 96 часов, размер области сканирования: *a* — 20×20 мкм², *б* — 4×4 мкм²

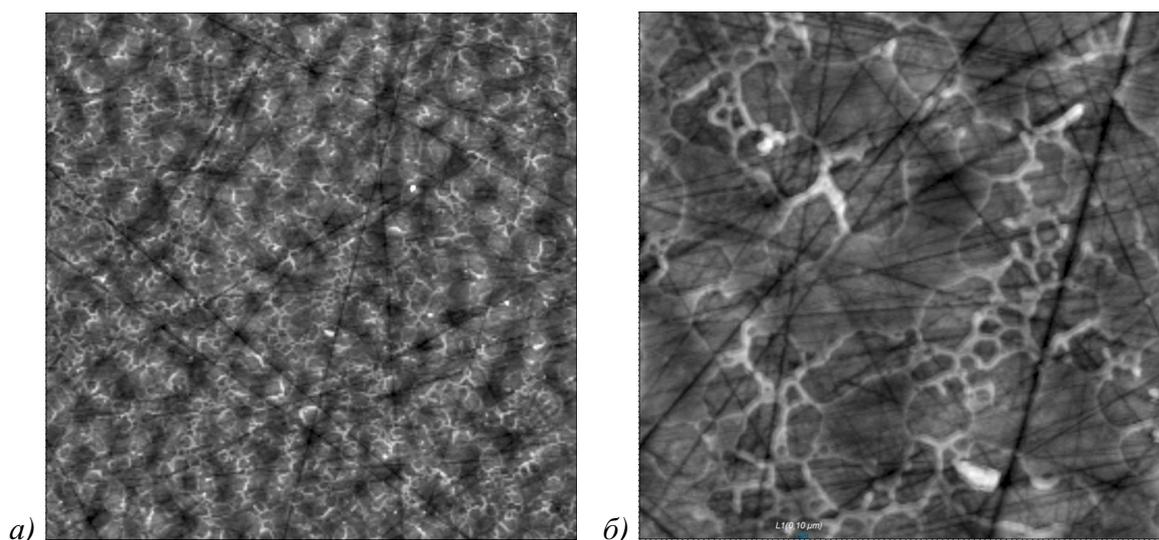


Рис. 9. АСМ-изображение поверхности образца при дальнейшем увеличении времени выдержки золя (несколько недель), размер области сканирования: *a* — 40×40 мкм², *б* — 10×10 мкм²

В дальнейшем была предпринята попытка повысить содержание феррограната иттрия путем подбора оптимального соотношения между иттрием и железом в золе. Результаты анализа фазового состава приведены на рис. 11. Можно видеть, как при повышении доли иттрия от 20 до 70 мол. % интенсивность пиков рефлексов от фазы $Y_3Fe_5O_{12}$ возрастает, и в образце со средним окисляемым составом $0,8(Fe_{0,3}Y_{0,7})-0,2Si$ наблюдаются преимущественно рефлексы от фаз феррита ($Y_3Fe_5O_{12}$) и феррата иттрия ($YFeO_3$), а интенсивность рефлексов оксида железа снижается. Согласно диаграммам состояния при подобном соотношении между иттрием и железом в условиях термодинамического равновесия из расплава должны кристаллизоваться $YFeO_3$ и твердый раствор на основе Y_2O_3 [26, 27]. Однако, используемый в работе метод синтеза, основанный на осаждении оксидных фаз из спиртовых растворов, может протекать в неравновесных условиях, поэтому полученный

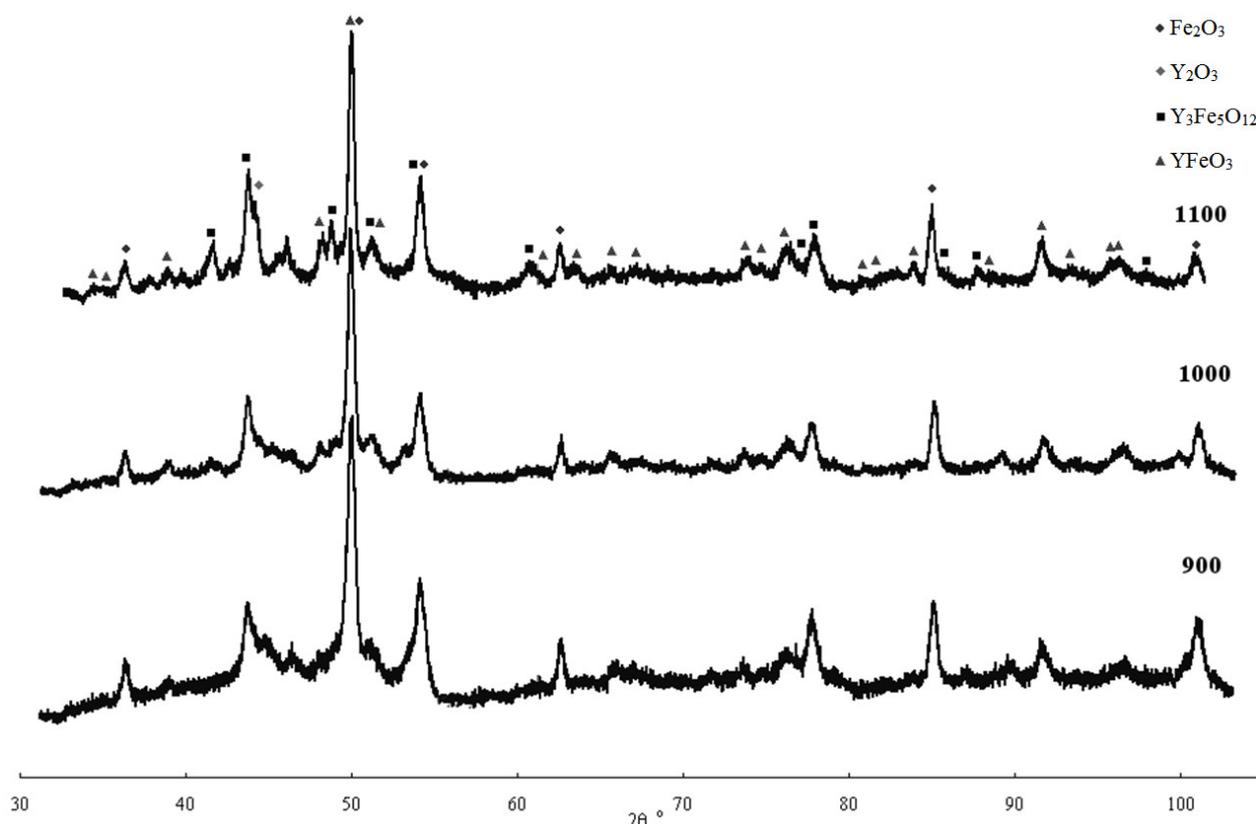


Рис. 10. Рентгенограммы порошков, отожженных при различной температуре

результат не является прямым противоречием. Кроме того, при переходе к наноразмерному состоянию вещества его физико-химические свойства могут существенно измениться, во многом благодаря многократному повышению соотношения между объемом и площадью поверхности частиц, возможен переход к суперпарамагнитному состоянию.

При содержании в золе 90 мол. % кремния отжиг при температурах до 1000 °С приводит к образованию рентгеноаморфных фаз с характерным интенсивным гало в области малых углов, а повышение температуры отжига до 1100 °С дает на дифрактограмме ярко выраженные рефлексы α -кварца (гексагональная модификация, пространственная группа $R\bar{3}_221$) (рис. 12).

В работе было исследовано изменение фазового состава, происходящие при значительном увеличении содержания аморфной диэлектрической фазы диоксида кремния. Рентгеновские дифрактограммы порошков среднего окисляемого состава $0,2(\text{Fe}_{0,7}\text{Y}_{0,3})-0,8\text{Si}$, отожженных при 900, 1000 и 1100 °С, приведены на рис. 13. Показано, что формирование кристаллических фаз феррита и феррата иттрия происходит в диапазоне температур между 1000 и 1100 °С, что соответствует ранее полученным результатам для образцов с 20 %-мольной долей кремния в золе.

8. Заключение

По результатам измерения удельной площади поверхности методом тепловой десорбции было показано, что максимально развитая поверхность порошков достигается при увеличении содержания иттрия и кремния в золе.

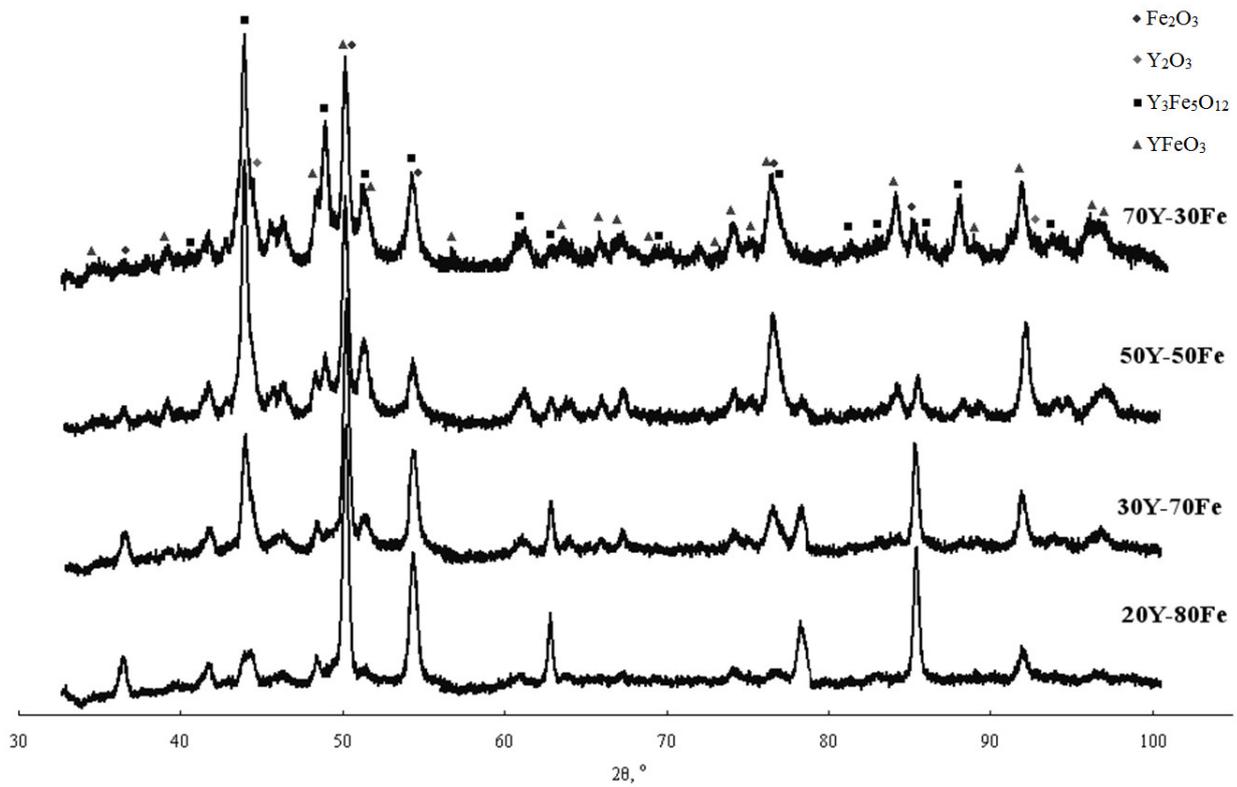


РИС. 11. Рентгенограммы порошков, приготовленных из золь с различным мольным соотношением между металлическими компонентами

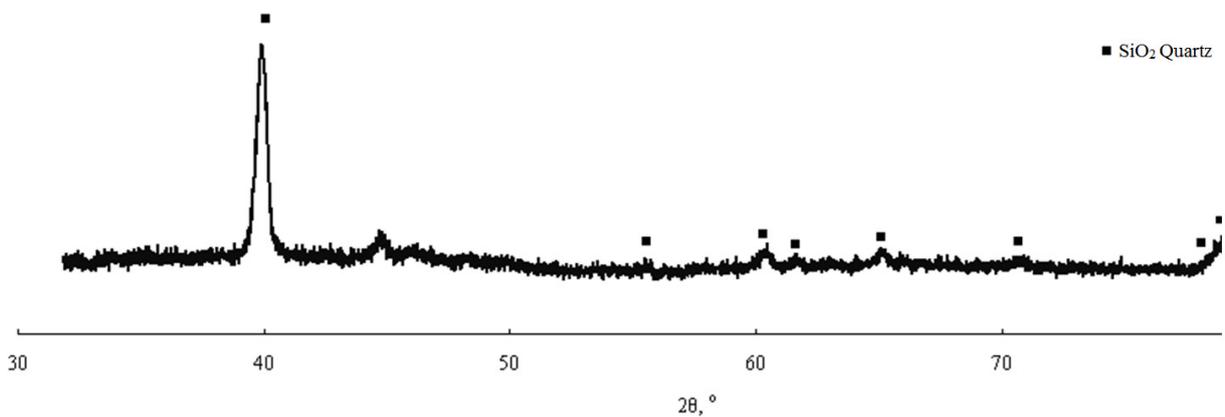


РИС. 12. Рентгенограмма образца, приготовленного из золя с 90 мол. % кремния

Выявлено, что молекулярно-массовое распределение неорганических полимерных цепей в золе оказывает значительное влияние на надмолекулярную структуру нанокмпозитивов. Показано, что дальнейшее увеличение полимерных цепей в золе приводит к эволюционированию сферических образований к иерархическим перколяционным пористым структурам, в которых перешейки между порами являются также пористыми.

Наличие иерархической пористой структуры позволяет говорить о возможности управления микроструктурой нанокмпозиита на основе различных ферритовых систем, в том числе феррогранатов иттрия и эрбия, а также ферритов-шпинелей никеля, марганца, кобальта и цинка.

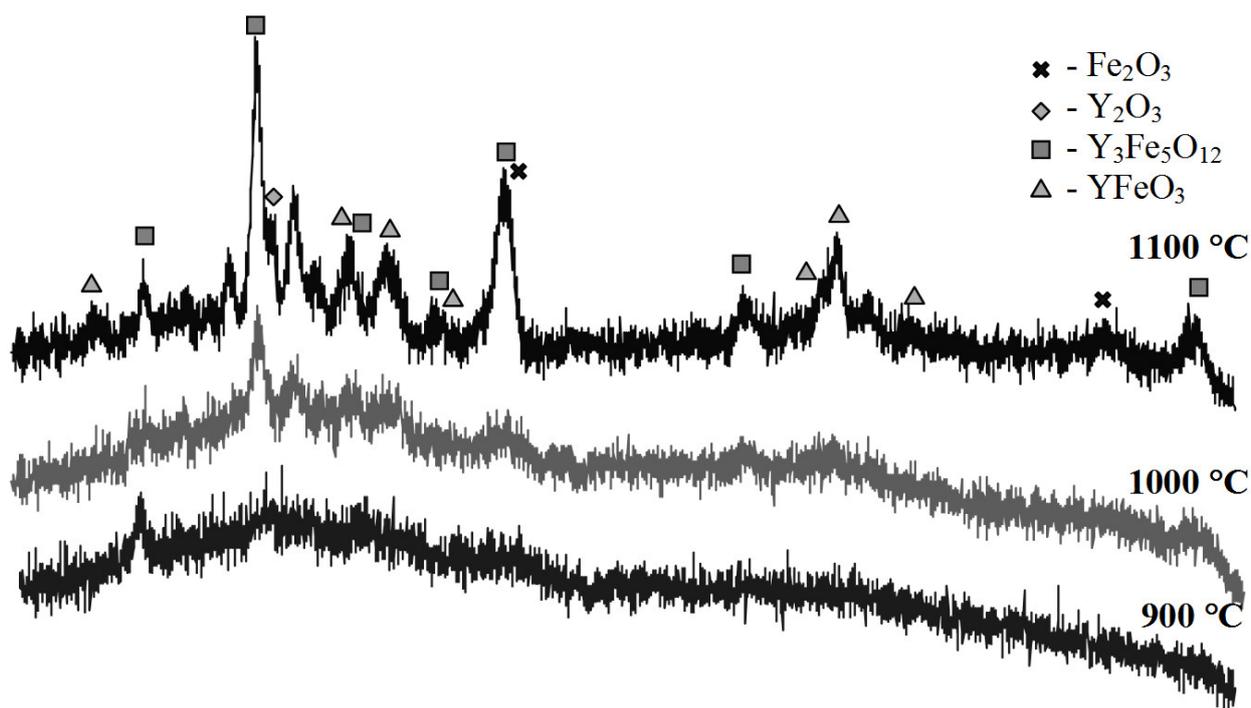


РИС. 13. Рентгеновские дифрактограммы порошков среднего окисляемого состава $0,2(\text{Fe}_{0,7}\text{Y}_{0,3})-0,8\text{Si}$, отожженных при 900, 1000 и 1100 °С

Обнаружено, что завершение формирования кристаллической фазы иттриевого феррограната происходит при температуре около 1100 °С.

Работа проводилась в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы при выполнении государственного контракта П1249 от 07.06.2010.

Литература

- [1] Климов Д. М., Васильев А. А., Лучинин В. В., Мальцев П. П. Перспективы развития микросистемной техники в XXI веке // Нано- и микросистемная техника. – 1999. – № 1. – С. 3–6.
- [2] Кособудский И.Д., Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю. Введение в химию и физику наноразмерных объектов – Саратов: СГТУ, 2007. – 182 с.
- [3] Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications – Singapore. Edited by Chunhui Huang: Wiley, 2010.
- [4] Wang F, Liu X. G. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals // Chem Soc Rev. – 2009. – V. 38, No. 4. – P. 976–989.
- [5] Chatterjee D. K, Gnanasammandhan M. K, Zhang Y. Small upconverting fluorescent nanoparticles for biomedical applications // Small. – 2010. – V. 6, Issue 24. – P. 2781–2795.
- [6] Wang C, Cheng L, Liu Z. Drug delivery with upconversion nanoparticles for multi-functional targeted cancer cell imaging and therapy // Biomaterials. – 2011. – V. 32, No. 4. – P. 1110–1120.
- [7] Y. Sun , M. Yu, S. Liang et.al. Fluorine-18 labeled rare-earth nanoparticles for positron emission tomography (PET) imaging of sentinel lymph node // Biomaterials. – 2011. – V. 32. – P. 2999–3007.
- [8] Kumar R., Nyk M., Ohulchansky T.Y. et. al. Combined optical and MR bioimaging using rare earth ion doped NaYF4 nanocrystals // Adv Funct Mater. – 2009. – V. 19, No. 6. – P. 853–859.
- [9] Zhou J., Sun Y. et. al. Dual-modality in vivo imaging using rare-earth nanocrystals with near-infrared to near-infrared (NIR-to-NIR) upconversion luminescence and magnetic resonance properties // Biomaterials. – 2010. – V. 31, No. 12. – P. 3287–3295.

- [10] Bouzigues C., Gacoin T., Alexandrou A. Biomedical applications of rare-earth based nanoparticles // *ACS Nano*. — 2011. — V. 5, No. 11. — P. 8488–8505.
- [11] Helgesen G., Tanaka Y., Hill J. P. et. al. Magnetic and structural properties of erbium films // *Physical Review B*. — 2000. — V. 56, Issue 5. — P. 2635–2645.
- [12] Xu H., Yang H., Lu L. Effect of erbium oxide on synthesis and magnetic properties of yttrium-iron garnet nanoparticles in organic medium // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2008. — V. 19, No. 6. — P. 509–513.
- [13] Lataifeh M. S. Magnetic study of al-substituted holmium iron garnet // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 2000. — V. 69, No. 7. — P. 2280–2282.
- [14] Lataifeh M. S., Al-sharif A. Magnetization measurements on some rare-earth iron garnets // *Applied Physics A Materials Science & Processing*. — 1995. — V. 61, No. 4. — P. 415–418.
- [15] Huang M. and Zhang S. Growth and characterization of rare-earth iron garnet single crystals modified by bismuth and ytterbium substituted for yttrium // *Materials Chemistry and Physics*. — 2002. — V. 73, No. 2–3. — P. 314–317.
- [16] Rodica D., Mitric M., Tellgren R. et. al. Truemagnetic structure of the ferrimagnetic garnet $Y_3Fe_5O_{12}$ and magnetic moments of iron ions // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1999. — V. 191, No. 1–2. — P. 137–145.
- [17] Белов К. П., Зайцева М. А.. Новые магнитные материалы — ферриты-гранаты // *Успехи физических наук*. — 1958. — Т. LXVI, вып. 1. — С.141–144.
- [18] Woodward N. T., Nepal N., Mitchell B. et.al. Enhanced magnetization in erbium doped GaN thin films due to strain induced electric fields // *Appl. Phys. Lett.* — 2011. — V. 99. — P. 122506–122508.
- [19] Преображенский А. А., Бишард Е. Г. Магнитные материалы и элементы — М.: Высш. шк., 1986. — 352 с.
- [20] Nan C.-W., Bichurin M. I., Dong S. et.al. Multiferroic magnetoelectric composites: historical perspective, status, and future directions // *Journal of Applied Physics*. — 2008. — V. 103, No. 3. — P. 031101–031135.
- [21] Bichurin M. I., Filippov D. A., Petrov V. M. et.al. Resonance magnetoelectric effects in layered magnetostrictive-piezoelectric composites // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. — 2003. — V. 68, No. 13. — P. 1324081–1324084.
- [22] Srinivasan G., Fetisov Yu.K. Ferrita-piezoelectric layered structures: microwave magnetoelectric effects and electrical field tunable devices // *Ferroelectrics*. — 2006. — V. 342, No. 9. — P. 65–71.
- [23] Фетисов Ю.К., Сринивазан Г. Нелинейный сверхвысокочастотный феррит-пьезоэлектрический резонатор с магнитной и электрической перестройкой частоты // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*. — 2009. — Т. 1, № 1–2. — С. 121–128.
- [24] Srinivasan G., De Vreugd C. P., Bichurin M. I., Petrov V. M. Magnetoelectric interactions in bilayers of yttrium iron garnet and lead magnesium niobate-lead titanate: evidence for strong coupling in single crystals and epitaxial films // *Applied Physics Letters*. — 2005. — V. 86, No. 22. — P. 1–3.
- [25] Fetisov Y.K., Patton C.E., Synogach V.T. Nonlinear ferromagnetic resonance and foldover in yttrium iron garnet thin films - inadequacy of the classical model // *IEEE Transactions on Magnetism*. — 1999. — V. 35, No. 6. — P. 4511–4521.
- [26] Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. — Изд. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1969.
- [27] Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник под ред. Галахова Ф. Я. Вып. 5. Двойные системы. Ч. I / Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. — Л.: Наука, 1985.
- [28] Мошников В. А., Грачева И. Е., Аньчков М. Г. Исследование свойств наноматериалов с иерархической структурой, полученных золь-гель методом // *Физика и химия стекла*. — 2011. — Т. 37, № 5. — С. 38–50.
- [29] Тарасов С. А., Грачева И. Е., Гареев К. Г. и др. Атомно-силовая микроскопия и фотолюминесцентный анализ пористых материалов на основе оксидов металлов // *Известия высших учебных заведений. Электроника*. — 2012. — № 94. — С. 21–26.
- [30] Гареев К. Г., Грачева И. Е., Альмяшев В. И., Мошников В. А. Получение и анализ порошков-ксерогеля с нанофазой гематита // *Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ*. — 2011. — № 5. — С. 26–32.
- [31] Мошников В.А., Грачева И.Е., Пронин И.А. Исследование материалов на основе диоксида кремния в условиях кинетики самосборки и спинодального распада двух видов // *Нанотехника*. — 2011. — № 2. — С. 46–54.
- [32] Gracheva I. E., Moshnikov V. A., Maraeva E. V. et. al. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2012. — V. 358, Issue 2. — P. 433–439.

- [33] Ramadan Shaiboub, Noor Baa'yah Ibrahim, Mustafa Abdullah, Ftima Abdulhade. The Physical Properties of Erbium-Doped Yttrium Iron Garnet Films Prepared by Sol-Gel Method // Journal of Nanomaterials. — 2012. — V. 2012. — Article ID 524903, doi:10.1155/2012/524903.
- [34] DiBiccari A. Sol-gel processing of $R_xY_{3-x}Al_yFe_{5-y}O_{12}$ magneto-optical films // M.S. thesis. Materials Science & Engineering Department, Blacksburg, Va, USA, 2002. — 43 p.
- [35] Грачева И. Е., Максимов А. И., Мошников В. А. Анализ особенностей строения фрактальных нанокompозитов на основе диоксида олова методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновского фазового анализа // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2009. — Вып. 10. — С. 16–23.
- [36] Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. — Изд-во: Мир, 1982.
- [37] Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. — New York, Ithaca: Cornell University Press, 1971.