

УДК 546.43'723–36:544.77'032'13

## ФРАКТАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ПРЕКУРСОРОВ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ЗОЛЬ–ГЕЛЬ–СИНТЕЗЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ГЕКСАФЕРРИТА БАРИЯ М-ТИПА

© 2011 г. Е. Д. Соловьева, Е. В. Пашкова, А. Г. Белоус

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, Киев*  
Поступила в редакцию 17.03.2011 г.

Исследовано влияние условий золь–гель–синтеза на фрактальную структуру прекурсоров, фазовые превращения и морфологию частиц при синтезе гексаферрита бария. Определена оптимальная фрактальная структура золь–гель–прекурсора для твердофазного синтеза гексаферрита бария. Установлена корреляция фрактальной размерности первого структурного уровня агрегации прекурсоров с их активностью. Показана возможность получения нанодисперсного гексаферрита бария с анизотропией формы в виде пластинок ( $d_{cp} \sim 65$  нм) и наностержней ( $d_{cp} \sim 30$  нм,  $l_{cp} \sim 70$  нм).

### ВВЕДЕНИЕ

Нанодисперсный гексаферрит бария (ГФБ) представляет интерес для получения постоянных магнитов нового поколения, для систем высокоплотной записи и хранения информации, для современных различных СВЧ-устройств [1, 2]. Отмечена его перспективность для биомедицинского применения в качестве индукторов гипертермии [3].

Для получения порошков гексагональных ферритов субмикронного размера используют прекурсоры, полученные из растворов (осаждение трудно растворимых соединений, гидротермальный и золь–гель–синтез) или из растворов–расплавов [4, 5]. Значительный интерес представляет золь–гель–синтез, который может обеспечить получение наноразмерных частиц.

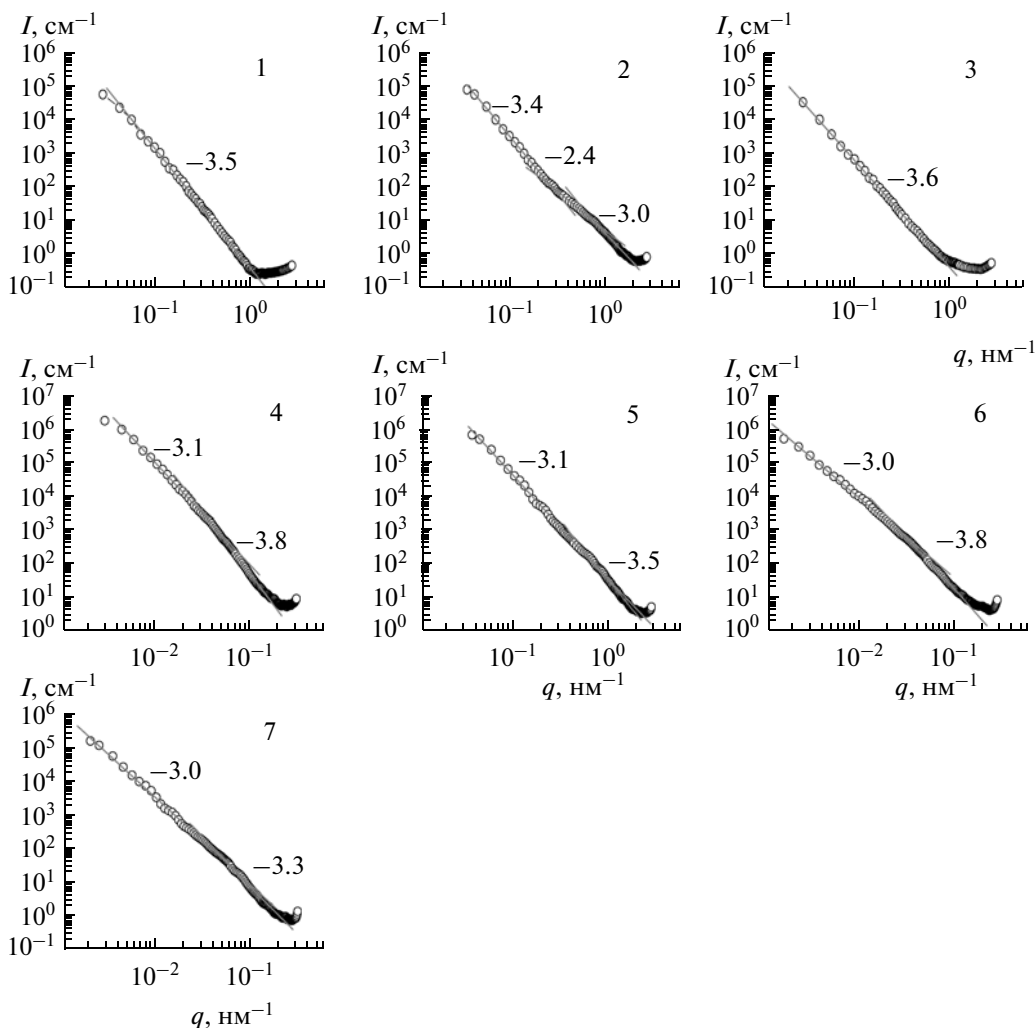
В качестве координирующего и гелеобразующего агента используют лимонную кислоту (СА) [6], этиленгликоль (ЕГ) [7] или их смесь [8]. Последний подход базируется на реакции этерификации (метод Печини). Исследовано влияние соотношений атомов Fe/Ba [9], соотношений СА к сумме металлов (СА/М) и рН золь–гель–систем [8] на процесс ферритообразования, микроструктуру и магнитные свойства ГФБ [4, 8, 9]. Влияние соотношений СА/ЕГ на указанные выше процессы исследовано мало. В [10] установлено, что процесс полиэтерификации между СА и ЕГ достигается при мольном соотношении СА/ЕГ = 1/1.5. На практике многими авторами принято соотношение СА/ЕГ = 1/4 (0.25) [9], однако принятое соотношение СА/ЕГ не учитывает природу металлов–комплексобразователей. На наш взгляд, исследование соотношения СА/ЕГ представляет интерес для оптимизации золь–гель–синтеза ГФБ.

Известно [11], что большинство неорганических золь–гель–систем характеризуются фрактальной агрегацией. Процессы фрактальной агрегации зависят от условий получения прекурсора, условий его термообработки и играют важную роль в процессе получения материалов [12, 13]. Исследованию фрактальной агрегации различных материалов посвящено большое количество работ [14–16]. Однако сведения о фрактальной структуре ГФБ ограничены.

Цель данной работы – исследование влияния условий золь–гель–синтеза (соотношения СА/ЕГ, рН золь–гель–систем, условий термообработки) на фрактальную структуру прекурсора, на процесс ферритообразования и микроструктуру ГФБ М-типа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные золь–гель–прекурсоры получали методом Печини. Использовали следующие реактивы: Ва(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, лимонную кислоту, этиленгликоль, раствор аммиака. Нитраты железа и бария растворяли в дистиллированной воде. К водному раствору солей добавляли лимонную кислоту в соотношении (мол.) СА/М = 1.5. Полученный раствор нагревали при 360–370 К при перемешивании в течение 5 мин. Затем приливали рассчитанное количество ЕГ и (после перемешивания) раствор аммиака для контроля рН. Количество ЕГ изменяли в пределах соотношений (мол.) СА/ЕГ = 1/2.5, 1/3, 1/3.5, 1/4 и 1/5 при рН 8 (образцы 1, 2, 3, 5, 7 соответственно). Для соотношения СА/ЕГ = 1/4 готовили смеси также при рН 7 и 9 (образцы 4 и 6 соответственно). Смеси растворов нагревали при 360–370 К до образования густого геля (смоля) в течение ~48 ч. Затем полученную смолу прокали-



**Рис. 1.** Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей золь-гель-прекурсоров, полученных при различных условиях синтеза: образцы 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 – соотношение СА/ЕG (рН) = 1/2.5 (8), 1/3 (8), 1/3.5 (8), 1/4 (7), 1/4 (8), 1/5 (8) соответственно (*I* – интенсивность, *q* – волновой вектор).

вали при 570 К до образования порошкообразного прекурсора. Полученные порошки прокаливали в камерной печи в интервале 920–1470 К в течение 2 ч.

Образцы исследовали методами РФА на дифрактометре ДРОН-3М (CuK $\alpha$ -излучение, съемка в каждой точке 3 с). В качестве внешних стандартов использовали SiO $_2$  (стандарт 2 $\theta$ ) и сертифицированный стандарт интенсивности Al $_2$ O $_3$  [17]. Для РФА использовали базу данных JCPDS.

Химический анализ образцов (на содержание ВаО и Fe $_2$ O $_3$ ) проводили на прокаленных при 1270 К образцах. Анализ проводили гравиметрическим методом [18].

Фрактальную структуру образцов исследовали методом малоуглового рассеяния рентгеновских (МУРР) лучей [19].

Микрофотографии получали на ПЭМ-125К фирмы Selmi.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РФА, после термообработки при 570 К продукты золь-гель-синтеза, полученные при различных соотношениях СА/ЕG и рН, представляют собой смесь фаз  $\gamma$ -Fe $_2$ O $_3$ , ВаСО $_3$ ,  $\alpha$ -Fe $_2$ O $_3$ . Химический состав всех образцов (прокаленных при 1270 К) отвечал номинальному составу ВаFe $_{12}$ O $_{19}$  (в пределах погрешности анализа).

На рис. 1 приведены кривые МУРР образцов. Результаты моделирования кривых МУРР приведены в табл. 1.

Из рис. 1 видно, что кривые МУРР образцов 1 и 3 характеризуются одноуровневой фрактальной организацией, образцов 4, 5, 6, 7 – двухуровневой, образца 2 – трехуровневой. По величине тангенса угла наклона линейных участков (см. рис. 1) определяли тип фрактальной организации для каждой области и фрактальную размерность (*D*). Наиболее просты-

**Таблица 1.** Структурные параметры прекурсоров, полученных при различных условиях золь–гель–синтеза

№	Условия синтеза		Уровень агрегации	Тип фракталов	$S^*$	$D$	$R_g$ , нм*	$d_s$ , нм
	CA/EG	pH						
1	1/2.5 (0.400)	8	1	$S$	–3.50 (4)	2.50	6.6 (1)	17
2	1/3 (0.333)	8	1	$S$	–3.00 (3)	3.00	3.10 (6)	8
			2	$M$	–2.40 (1)	2.40	8.50 (7)	21.9
			3	$S$	–3.40 (2)	2.60	24.0 (1)	61.9
3	1/3.5 (0.285)	8	1	$S$	–3.60 (3)	2.40	7.90 (5)	20.3
4	1/4 (0.25)	8	1	$S$	–3.50 (3)	2.50	3.50 (6)	9
			2	$S$	–3.10 (3)	2.90	9.20 (6)	23.8
5	1/4 (0.25)	7	1	$S$	–3.80 (5)	2.20	3.70 (8)	9.5
			2	$S$	–3.10 (4)	2.90	17.50 (5)	45
6	1/4 (0.25)	9	1	$S$	–3.80 (2)	2.20	3.50 (6)	9
			2	$S$	–3.00 (4)	3.00	13.0 (1)	33.7
7	1/5 (0.2)	8	1	$S$	–3.40 (1)	2.60	3.50 (6)	9
			2	$S$	–3.10 (3)	2.90	14.0 (1)	36

Примечание. Параметры получены подгонкой унифицированных функций кривых малоуглового рассеяния рентгеновских лучей.

\* В скобках приведены значения погрешности.

ми и распространенными в дисперсных системах типами фрактальной организации являются массовые ( $M$ ) и поверхностные ( $S$ ) фракталы [15, 16].

Из рис. 1 и табл. 1 видна склонность порошковых прекурсоров, полученных золь–гель–методом, к образованию простых (однотипных) поверхностных фракталов типа  $S$  (образцы 1 и 3) и типа  $S \rightarrow S$  (образцы 4, 5, 6, 7). Только при эквимолярном соотношении CA/EG = 1/3 (0.33) (1 моль трехосновной CA/3 моля EG) образуется трехуровневая сложная фрактальная структура типа  $S \rightarrow M \rightarrow S$  (рис. 1, образец 2; табл. 1).

В табл. 2 приведен фазовый состав образцов, прокаленных в интервале температур 920–1370 К. При сравнении фазового состава образцов 1 и 2, различающихся соотношением CA/EG (табл. 2), видно существенное различие как в активности прекурсоров к ферритообразованию, так и в механизмах синтеза ГФБ. Так, температурный интервал начала и завершения синтеза ГФБ при термообработке этих прекурсоров составляет 1170–1470 и 920–1070 К соответственно. При этом синтез ГФБ при термообработке образца 1 проходит через ряд промежуточных соединений оксидов бария и железа ( $BaFeO_{2.5}$ ,  $BaFeO_{3-\gamma}$ ,  $BaFe_3O_{5.5}$ ,  $BaFe_2O_4$ ), а образца 2 – только через моноферрит бария ( $BaFe_2O_4$ ). Такое различие можно было бы объяснить возможным нарушением гомогенности прекурсора 1 вследствие сегрегации отдельного солевого компонента, обусловленного недостаточным количеством EG. Однако при термообработке образца 3, отличающегося от образца 2 еще большим содержа-

нием EG, процесс синтеза ГФБ мало отличается от такового при термообработке образца 1.

Из анализа параметров фрактальной структуры прекурсоров (табл. 1) и РФА прокаленных образцов (табл. 2) видно, что температурный интервал синтеза ГФБ при термообработке прекурсоров с фрактальной агрегацией различных типов  $S$  (образцы 1 и 3),  $S \rightarrow S$  (образцы 4, 5, 6, 7) и  $S \rightarrow M \rightarrow S$  (образец 2) составляет 1170–1470, 920–1270 и 920–1070 К соответственно. Отсюда следует, что из исследуемых прекурсоров наиболее активным к ферритообразованию является прекурсор, характеризующийся сложной трехуровневой фрактальной структурой типа  $S \rightarrow M \rightarrow S$  (образец 2).

На рис. 2 приведена зависимость фрактальной размерности ( $D_s$ ) первого структурного уровня агрегации от соотношения CA/EG при pH 8 (рис. 2а) и pH золь–гель-систем при CA/EG = 1/4 (0.25) (рис. 2б) с указанием температур достижения однофазности ( $T_k$ ) при термообработке. Фрактальная размерность массового фрактала ( $D_f$ ) изменяется в пределах  $1 < D_f < 3$ . Чем больше  $D_f$ , тем компактнее фрактальный объект. Фрактальная размерность поверхностного фрактала  $D_s$  изменяется в пределах  $2 < D_s \leq 3$ . Чем больше  $D_s$ , тем более грубой является поверхность фрактального объекта [16].

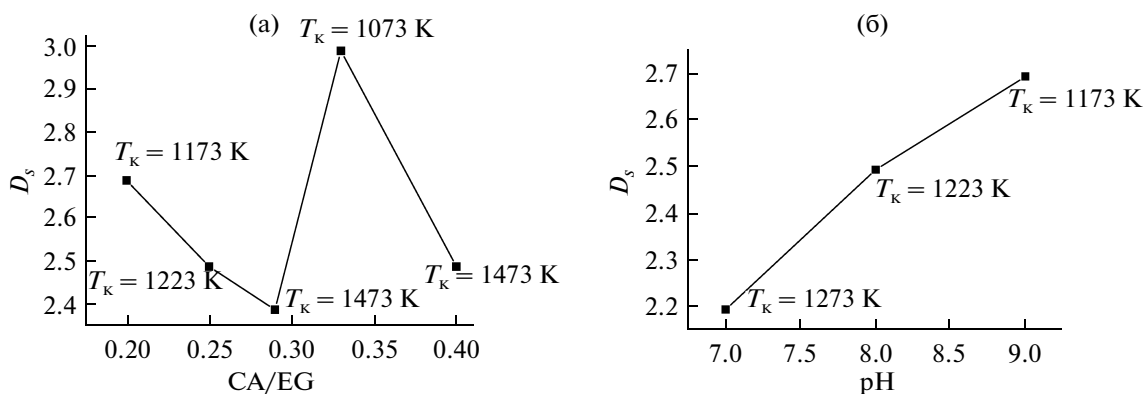
Как видно из рис. 2, температура достижения однофазности коррелирует с фрактальной размерностью. Образец, полученный при соотношении CA/EG = 1/3 (0.33), характеризуется наиболее грубой поверхностью ( $D_s = 3$ ) [20] (рис. 2а). Такая структура является благоприятной для твердофаз-

**Таблица 2.** Фазовый состав прокаленных образцов ГФБ в зависимости от условий золь-гель-синтеза прекурсоров и температуры прокаливания (2 ч)

№	Условия синтеза		Фазовый состав*					
	CA/EG	pH	920 К	970 К	1070 К	1170 К	1270 К	1370 К
1	1/2.5 (0.400)	8	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , BaFeO <sub>2.5</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaFeO <sub>3-<math>\gamma</math></sub> , BaCO <sub>3</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaFeO <sub>3-<math>\gamma</math></sub> **, BaCO <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (o.p.)	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ГФБ, BaCO <sub>3</sub> , BaFe <sub>3</sub> O <sub>5.5</sub>	ГФБ, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ГФБ, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
2	1/3 (0.333)	8	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> , ГФБ, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ГФБ, $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> , BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (следы)	ГФБ	ГФБ	ГФБ	ГФБ
3	1/3.5 (0.285)	8	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaFeO <sub>2.5</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaFeO <sub>3-<math>\gamma</math></sub> , BaCO <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (o.p.)	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaFeO <sub>3-<math>\gamma</math></sub> , BaCO <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (o.p.)	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ГФБ, BaCO <sub>3</sub> , BaFeO <sub>3-<math>\gamma</math></sub>	ГФБ, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ГФБ, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
4	1/4 (0.250)	7	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ГФБ, BaCO <sub>3</sub> , BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ГФБ, BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub>	ГФБ, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub>	ГФБ	ГФБ
5	1/4 (0.250)	8	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> , ГФБ, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> , ГФБ, BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ГФБ, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> , BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ГФБ, $\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (мало)	ГФБ	ГФБ
6	1/4 (0.250)	9	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> , ГФБ, $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ГФБ, $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub>	ГФБ, $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ГФБ	ГФБ	ГФБ
7	1/5 (0.200)	8	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> , ГФБ, BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ГФБ, $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> , BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ГФБ, BaCO <sub>3</sub> (г.)	ГФБ	ГФБ	ГФБ

\* На первом месте указана преобладающая фаза, остальные – в убывающем порядке.

\*\* На дифрактограммах присутствуют рефлексы, близкие к фазам BaFeO<sub>3- $\gamma$</sub>  с различным значением  $\gamma$ .



**Рис. 2.** Зависимости фрактальной размерности ( $D_s$ ) фракталов первого структурного уровня от соотношения CA/EG (рН 8) (а) и рН золь-гель-систем (CA/EG = 1/4) (б) ( $T_k$  – температура достижения однофазности).

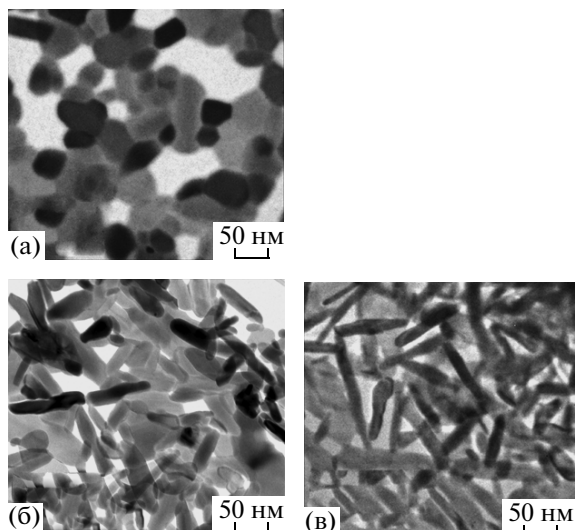


Рис. 3. Микрофотографии прокаленных при 1170 К образцов, полученных при различных условиях золь-гель-синтеза (рН 8): а, б, и в – соотношение СА/ЕГ = 1/3, 1/4 и 1/5 соответственно.

ного синтеза вследствие увеличения площади поверхности реакционной зоны [21]. Поэтому температура достижения однофазности ( $T_k$ ) этого образца существенно (на 370–770 К) ниже  $T_k$  других исследуемых образцов.

На рис. 3 представлены микрофотографии однофазных образцов, прокаленных при 1170 К. Как видно (рис. 3а), микроструктура образца, полученного при термообработке прекурсора 2 (СА/ЕГ = 1/3), характеризуется пластинчатой формой частиц с  $d_{cp} = 65$  нм. Микроструктура образца с СА/ЕГ = 1/4 (прекурсор 5) характеризуется совместным присутствием частиц в виде пластинок ( $d_{cp} = 70$  нм) и стержней ( $d_{cp} = 40$  нм,  $l_{cp} = 90$  нм) (рис. 3б). При соотношении СА/ЕГ = 1/5 (прекурсор 7) микроструктура образца характеризуется формой частиц в виде наностержней ( $d_{cp} = 30$  нм,  $l_{cp} = 70$  нм) (рис. 3в).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние условий получения золь-гель-прекурсора (соотношение СА/ЕГ и рН) на их фрактальную структуру, фазовые превращения при синтезе и морфологию частиц ГФБ.

Показана склонность прекурсоров при золь-гель-синтезе к образованию простых (однотипных) поверхностных фракталов типа  $S$  или  $S \rightarrow S$ . Только при эквимольном соотношении СА/ЕГ = 1/3 образуется сложная трехуровневая структура типа  $S \rightarrow M \rightarrow S$ .

Показано, что активность прекурсора к ферритообразованию зависит от количества и типа уровней его фрактальной агрегации. Наиболее актив-

ным является прекурсор, характеризующийся сложной многоуровневой (трехуровневой) структурой типа  $S \rightarrow M \rightarrow S$ , а наименее активным – прекурсор с одноуровневой структурой типа  $S$ .

Отмечена корреляция активности прекурсоров с фрактальной размерностью фракталов первого структурного уровня.

Показана возможность получения нанодисперсного ГФБ с анизотропией формы в виде пластинок ( $d_{cp} = 65$  нм) и наностержней ( $d_{cp} = 30$  нм,  $l_{cp} = 70$  нм).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 6. С. 540–574.
2. Harris V.G., Chen Z., Chen Y. et al. Ba-Hexaferrite Films for Next Generation Microwave Devices (Invited) // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 5.
3. Veverka P., Pollert E., Zaveta K. et al. Sr-Hexaferrite/Maghemite Composite Nanoparticles – Possible New Mediators for Magnetic Hyperthermia // J. Nanotech. 2008. V. 19. P. 215705.
4. Junliang L., Wei Z., Guijing G., Yanwei Z. Synthesis and Magnetic Properties of Quasi-Single Domain M-Type Barium Hexaferrite Powders Via Sol–Gel Auto-Combustion: Effects of pH and the Ratio of Citric Acid to Metal Ions (CA/M) // J. Alloys. Compd. V. 479. 2009. P. 863–869.
5. Mazaffari M., Taheri, Amighian J. Preparation of Barium Hexaferrite Nanopowders by the Sol–Gel Method, Using Goethite // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. P. 1285–1289.
6. Xu G., Ma H., Zhong M. et al. Influence of pH on Characteristics of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Powder Prepared by Sol–Gel Auto-Combustion // J. Magn. Magn. Mater. 2006. V. 301. P. 383–388.
7. Mali A., Atil A. Influence of the Metal Nitrates to Citric Acid Molar Ratio on the Combustion Process and Phase Constitution of Barium Hexaferrite Particles Prepared by Sol–Gel Combustion Method // Ceram. Int. 2004. V. 30. P. 1979–1983.
8. Yaowen Li, Wang Qin, Yang Hua. Synthesis, Characterization and Magnetic Properties on Nanocrystalline BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Ferrite // Curr. Appl. Phys. 2009. V. 9. P. 1375–1380.
9. Kakihana M. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1996. V. 69. P. 7–55.
10. Tai L.W., Lessing P.A. Modified Resin – Intermediate Processing of Perovskite Powders: Part I. Optimization of Polymeric Precursors // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 2. P. 502–510.
11. Brinker C.I., Keeper K.D., Schaeper D.W. et al. Sol–Gel Transition in Simple Silicates // J. Non-Cryst. Solids. 1982. V. 48. P. 47.
12. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 3. С. 732–762.

13. Ролдугин В.И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 2. С. 123–156.
14. Fedotov G.N., Tretyakov Yu.D., Ivanov V.K. et al. Fractal Structures of Soil Colloids // Dokl. Chem. 2005. V. 404. № 5. P. 638–641.
15. Шпак А.П., Шилов В.В., Шилова О.А., Куницкий Ю.А. Диагностика наночастиц. Многоуровневые фрактальные наноструктуры. Часть II. Киев, 2004. С. 111.
16. Федер Е. Фракталы. М.: Мир. 1992. С. 19.
17. Certificate of Analysis Standart Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standart for X-Ray Powder Diffraction. Gaithersburg Natl. Inst. of Standarts and Technology. 1991. P. 1–4.
18. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М.: Высш. шк., 1962. С. 502.
19. Кравчик К.В., Гомза Ю.П., Пащикова Е.В. и др. Влияние условий осаждения гидроксидов циркония и иттрия на фрактальную структуру образующихся ксерогелей и осадков состава  $0.97\text{ZnO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3$  // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 3. С. 307–312.
20. Шпак А.П., Шилов В.В. Нанокпозиционные оксидные и гибридные орано-неорганические материалы, получаемые золь-гель-методом. Синтез. Свойства. Применение // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2004. Т. 1. № 1. С. 9–83.
21. Иванов В.К., Баранов А.Н., Капустин Д.В., Третьяков Ю.Д. Формирование фрактальной структуры поверхности порошков  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 7. С. 830–834.