

02 Многотипность цериевых центров в оптических нанокерамиках на основе $\text{BaF}_2\text{—CeF}_3$

© М.Х. Ашуров¹, И. Нуриддинов², С.Т. Бойбобоева^{2,¶}

¹ НПП „Фонон“ Республики Узбекистан,
100054 Ташкент, Узбекистан

² Институт ядерной физики АН Республики Узбекистан,
100214 Ташкент, пос. Улугбек, Узбекистан

¶e-mail: sohbaboyboboewa@gmail.com

Поступила в редакцию 13.05.2022 г.

В окончательной редакции 05.02.2023 г.

Принята к публикации 05.02.2023 г.

Исследованы спектры поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов $\text{BaF}_2\text{—CeF}_3$ и нанокерамик на их основе. В образцах обоих типов при возбуждении в полосе возбуждения $\lambda_{\text{ex}} = 285 \text{ nm}$ обнаружена дублетная полоса ФЛ с максимумами 305 и 320 nm (центры Ce1). В отличие от этого в оптических нанокерамиках обнаружены дополнительные полосы люминесценции центров Ce2 ($\lambda_{\text{ex}} = 310 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{rad}} = 370 \text{ nm}$), Ce3 ($\lambda_{\text{ex}} = 250 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{rad}} = 425 \text{ nm}$) и Ce4 ($\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{rad}} = 550 \text{ nm}$). Центры Ce1 идентифицированы как изолированные тригональные C_{3v} -центры, Ce2-центры — как парные цериевые центры, Ce3- и Ce4-центры — цериевые центры на межзеренных границах и границах между нанослоями в нанокерамиках.

Ключевые слова: кристаллы фторидов, нанокерамика, спектры поглощения, фотолюминесценция, спектры возбуждения.

DOI: 10.21883/OS.2023.03.55383.3678-22

Введение

Монокристаллы BaF_2 обладают многими превосходными физическими свойствами, включая негигроскопичность, относительную простоту обработки и полировки, низкую стоимость сырья, высокую температуру плавления (1386°C) и высокую теплопроводность (11.72 W/K при 286 K). Эти кристаллы широко применяются в качестве сцинтилляционных кристаллов в детекторах γ -излучения благодаря высокой плотности (4.89 g/sm^3) и наличию свечения при 195 и 220 nm с очень коротким временем затухания, равным приблизительно 800 ps (полоса кросс-люминесценция (КЛ)). Среди фторидных соединений нелегированные кристаллы BaF_2 известны как самые быстрые сцинтилляторы со временем распада 0.6 ns и эмиссионной составляющей 220 nm [1,2]. Однако интегральная интенсивность быстрого компонента невелика.

Наряду с вышеуказанными быстрыми компонентами нелегированные кристаллы BaF_2 имеют медленные составляющие свечения автолокализованных экситонов (АЛЭ) с максимумом при 300 nm и временем затухания около 700 ns. Во многих применениях сцинтилляторов относительно медленное свечение АЛЭ нежелательно. Ион Ce^{3+} является активной легирующей примесью благодаря большой вероятности излучательного $d-f$ -перехода [3]. Исследования сцинтилляционных свойств кристаллов BaF_2 , легированных Ce^{3+} с концентрацией 0–30 mol%, показали, что с повышением концентрации церия люминесценция АЛЭ исчезает [2,4]. Люминесценция церия, возникающая вместо излучения АЛЭ,

имеет достаточно короткое (20–70 ns) время затухания по сравнению со свечением АЛЭ.

В последнее время вырос интерес исследователей к оптическим керамическим материалам (в том числе и на основе кристаллов щелочно-земельных фторидов) как активным лазерным и сцинтилляционным материалам [5]. Преимуществом керамики по сравнению с монокристаллами является возможность получения образцов большой апертуры. На фторидной оптической керамике продемонстрирована возможность резкого улучшения механических характеристик: повышение микротвердости на 15%, трещиностойкости K_{Ic} в 4–6 раз [6]. Создание лазерной фторидной керамики явилось объектом интенсивных исследований последних лет [7–14]. Что касается сцинтилляционной керамики, то для известного сцинтиллятора $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ [15,16] зафиксировано значительное повышение световых выхода УФ люминесценции и радиационной стойкости при переходе от монокристаллов к керамике [14–16].

В работах [17,18] представлены результаты исследования структуры нанокерамики на основе CaF_2 и BaF_2 , полученной методом горячего прессования. Анализируя электронно-микроскопические фотографии скола керамики, авторы выделяют монокристаллические зерна размерами порядка $100 \mu\text{m}$. Внутри отдельных зерен проявляется тонкая слоистая структура. Поверхность скола состоит из строго ориентированных слоев, средняя ширина которых составляет 30–40 nm для нанокерамик на основе CaF_2 и 50–100 nm на основе BaF_2 . По профилям сечений, проведенных перпендикулярно направлению слоев, сделана оценка средней высоты

слоя, которая составила 0.5–2 nm для нанокерамик на основе CaF_2 и 15 nm на основе BaF_2 .

Различие микроструктуры монокристаллов и нанокерамик должно привести к образованию специфических типов структурных и примесных центров, характерных для нанокерамик. Однако спектрально-люминесцентные свойства нанокерамических образцов на основе BaF_2 исследованы недостаточно подробно. Исходя из этого в настоящей работе для выявления специфических особенностей спектральных характеристик монокристаллов $\text{BaF}_2:\text{Ce}$ и оптических нанокерамик на их основе проведены сравнительные исследования их люминесцентных характеристик.

Образцы для исследования и методика исследования

Кристаллы BaF_2 , легированные 0.12 mol% CeF_3 , были выращены методом вертикальной направленной кристаллизации [19]. В качестве фторирующего агента использовался фторид свинца. Керамика получена методом горячего прессования [9,10] из порошкообразного прекурсора, приготовленного по методике, описанной в работах [20,21]. Основой прекурсора является гидрофторид бария BaF_2HF , выделяющий фторирующий агент HF при термической обработке. Растворение фторида церия в матрице происходит в процессе спекания [22]. Данный процесс позволяет получать керамику 100%-ной плотности.

Оптическая прозрачность керамики определяется качеством исходной шихты. В отличие от варки стекла и выращивания монокристаллов из расплава технологический процесс изготовления оптической керамики не содержит операции очистки исходного вещества. Имеющиеся в нем органические примеси и механические включения инородных частиц повышают поглощение и рассеяние света в образце. Даже шихта, кажущаяся безупречной, может давать практически непрозрачную керамику. Повышение уровня вакуума приводит к улучшению оптической прозрачности [9,10,20,21].

Проведена оптическая обработка поверхностей образцов (рис. 1).

Спектры оптического поглощения образцов измерялись с помощью спектрофотометра Specord M-40. Изме-

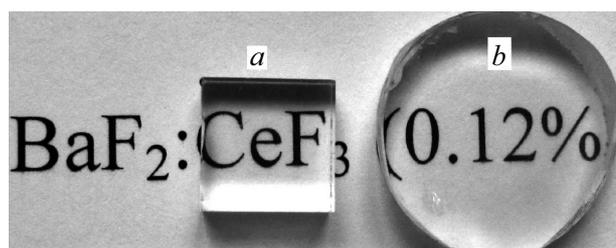


Рис. 1. Внешний вид исследованных образцов монокристалла (а) и керамики (b) $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$.

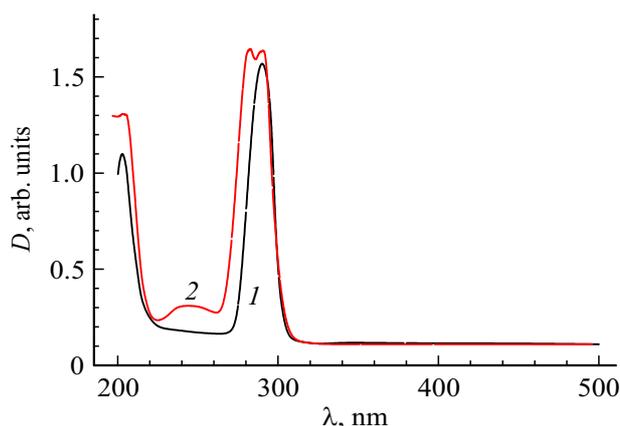


Рис. 2. Спектры поглощения необлученных образцов монокристаллов (1) и нанокерамик (2) на основе $\text{BaF}_2:\text{CeF}_3$.

рение спектров ФЛ осуществлялось при комнатной температуре на установке, собранной на базе монохроматоров КСВУ-12 и SPM-20 при возбуждении ксеноновой лампы. Возбуждающая часть содержала монохроматор КСВУ-12, а регистрирующая часть — монохроматор SPM-20 и фотоэлектронный умножитель ФЭУ-106. В полученные спектры поправки на чувствительность ФЭУ не внесены.

Результаты экспериментов и их обсуждение

В спектрах поглощения необлученных кристаллов $\text{BaF}_2-\text{CeF}_3$ имеются интенсивные полосы поглощения с максимумами на 205, 285 nm, за которые ответственны $f-d$ -переходы иона Ce^{3+} (рис. 2, кривая 1). В спектрах поглощения необлученных керамических образцов кроме этих полос обнаружены дополнительные полосы в области 282 nm и малоинтенсивная широкая полоса в области 250 nm (рис. 2, кривая 2) [16].

При возбуждении в полосе 285 nm необлученного кристалла $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ в спектре ФЛ наблюдаются полосы с максимумами при 305 и 320 nm (рис. 3, кривая 1). В спектральной области 200–800 nm необлученного кристалла $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ другие полосы ФЛ не обнаружены.

В спектре ФЛ необлученной керамики $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ при возбуждении в полосе 285 nm кроме полос люминесценции 305 и 320 nm, имеющих и в монокристаллах, обнаружена дополнительная широкая полоса с максимумом в области 550 nm (рис. 3, кривая 2). Следует отметить, что, как и в работе [5], в керамических образцах по сравнению с кристаллами усиливается интенсивность полосы ФЛ при 305 nm относительно полосы при 320 nm.

Спектры возбуждения полос ФЛ 305 и 320 nm идентичны у необлученных кристаллических и нанокерамических образцов $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$, в них имеются полосы с максимумом при 285 nm (рис. 4, кривые 1, 2). В спек-

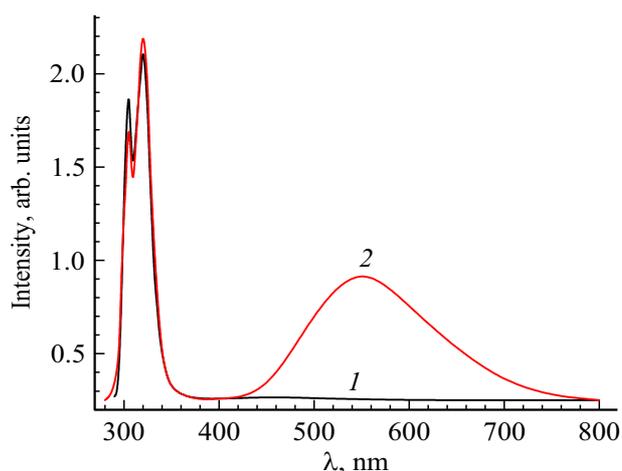


Рис. 3. Спектры ФЛ при возбуждении в полосе 285 nm необлученного кристалла $BaF_2:Ce_3$ (1) и необлученной керамики (2).

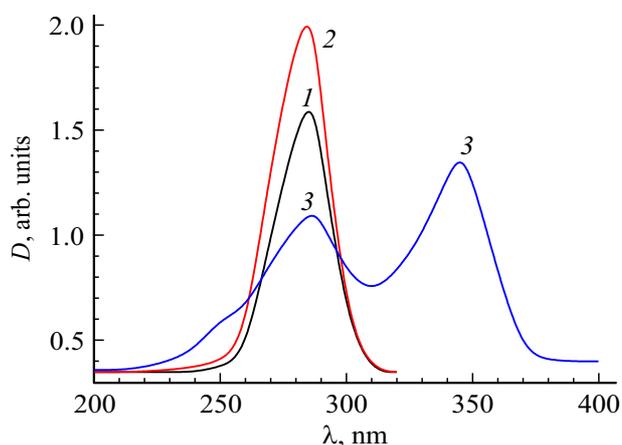


Рис. 4. Спектры возбуждения керамики $BaF_2:Ce^{3+}$ в полосах люминесценции 305 (1), 320 (2) и 550 nm (3).

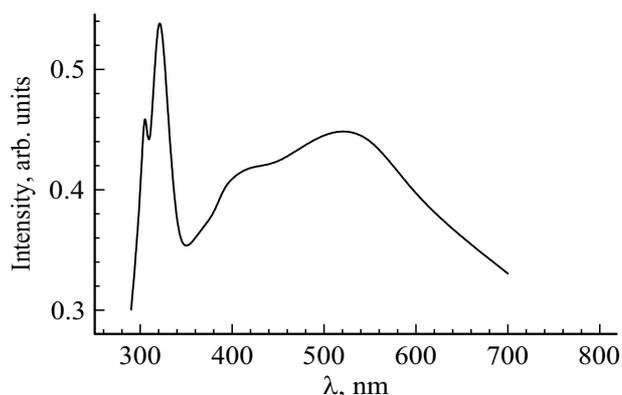


Рис. 5. Спектр ФЛ необлученной керамики $BaF_2:Ce^{3+}$ при возбуждении на хвосте полосы 250 nm (240 nm).

тре возбуждения полосы ФЛ 550 nm керамического образца $BaF_2:Ce^{3+}$ наблюдаются полосы с максимумами

при 250, 285 и 345 nm (рис. 4, кривая 3). Полоса 285 nm — это полоса возбуждения полос ФЛ с максимумами 305 и 320 nm, поскольку она сильно перекрывается с полосами возбуждения 250 и 345 nm.

При возбуждении на хвосте полосы 250 nm (т.е. при $\lambda_{ex} = 240$ nm) необлученной керамики $BaF_2:Ce^{3+}$ обнаружены полосы ФЛ с максимумами при 305, 320, 380, 425 и 550 nm (рис. 5). Вклады полос 305 и 320 nm в свечение сильно уменьшаются при возбуждении в полосах 250 и 345 nm по сравнению со случаем возбуждения в полосе 285 nm, поскольку она обусловлена возбуждением полос ФЛ 305 и 320 nm на хвосте полосы возбуждения 285 nm. Это объясняется тем, что полоса возбуждения 285 nm сильно перекрывается с хвостами полос возбуждений 250 и 345 nm. С другой стороны, в спектре возбуждения полосы ФЛ 550 nm интенсивность полосы возбуждения 250 nm имеет наименьшую интенсивность. Поэтому полоса поглощения 250 nm не может быть полосой возбуждения свечения 550 nm, поскольку самая интенсивная полоса возбуждения этой полосы ФЛ находится при 345 nm. Считаем, что полоса 345 nm является полосой возбуждения ФЛ на 550 nm. Возникновение полосы ФЛ 550 nm при возбуждении в полосе 285 nm обуславливается реабсорбцией свечения 320 nm, поскольку эта полоса ФЛ сильно перекрывается с полосой возбуждения 345 nm. С учетом этого полосу возбуждения 250 nm идентифицируем как полосу возбуждения ФЛ на 425 nm.

Усложнение спектров поглощения и ФЛ образцов керамики по сравнению с монокристаллом можно связать с наличием ионов церия, находящихся в дефектных позициях, а именно локализованных на межзеренных границах или дислокациях [23].

Излучение ионов церия в области $\lambda = 280 - 360$ nm обусловлено электронными переходами $5d-4f$ в ионах Ce^{3+} . Интенсивность люминесценции при рентгеновском возбуждении зависит от концентрации церия и достигает максимального значения при концентрации 0.1 mol%. Дальнейшее увеличение концентрации церия приводит к уменьшению интенсивности люминесценции. Концентрационное тушение рентгеновской люминесценции церия может быть связано либо с увеличением вероятности безызлучательных переходов в возбужденных ионах церия, либо с уменьшением вероятности возбуждения ионов церия в процессе электронно-дырочной рекомбинации [3].

Нам не удалось надежно определить полосу возбуждения ФЛ 380 nm. Однако с учетом того, что в работе [3] обнаружена полоса ФЛ с максимумом 370 nm, которая возбуждается в полосе 310 nm, можно сделать заключение, что обнаруженная нами полоса свечения 380 nm и есть полоса 370 nm, обнаруженная в [3]. Поэтому считаем, что полоса 380 nm возбуждается в полосе 310 nm.

Учитывая, что

1) Ce1-центры обнаруживаются и в монокристаллах, и в нанокерамиках на основе BaF_2-CeF_3 ;

2) в монокристаллах при исследованной концентрации церия кроме Ce1-центров не обнаружена люминесценция других цериевых центров;

3) согласно работе [24], в монокристаллах BaF_2-CeF_3 при концентрациях CeF_3 порядка 0.1 mol% в основном образуются одиночные тригональные цериевые центры, Ce1-центры нами идентифицируются как тригональные цериевые C_{3V} -центры.

С повышением концентрации примеси в структуре кристаллов щелочно-земельных фторидов начинают проявляться парные и более сложные примесные центры, включая различные кластеры [25]. Исходя из этого факта, а также учитывая мнение авторов работы [3], Ce2-центры нами приписываются к парным цериевым центрам, люминесценция которых вызвана $5d-4f$ - переходами в ионах Ce^{3+} , смещенными в сторону более низких энергий из-за взаимодействия с другими соседними ионами Ce^{3+} .

В работе [5] в оптической керамике на основе $BaF_2:CeF_3$ в диапазоне длин волн от 300 до 450 nm была обнаружена люминесценция ионов церия. Авторы предположили, что это длинноволновое крыло люминесценции обусловлено оптическими центрами, возмущенными по сравнению с изолированными центрами из-за изменения локального окружения примеси, связанного с наличием различных дефектов или примесей в окружении церия. Последнее может быть связано с тем, что при синтезе керамических образцов в их структуре образуются монокристаллические зерна размером порядка 100 μm , между которыми образуется тонкая слоистая структура нанометрических размеров [17,18]. На границе монокристаллических зерен и между нанослоями регулярное кристаллическое строение нарушается. Растворение церия в матрице нанокерамики происходит в процессе спекания [22]. Это приводит к образованию новых дефектных состояний вокруг примесей церия, расположенных на границах зерен и нанослоев, которые приводят к появлению в спектре дополнительных по сравнению с монокристаллами полос поглощения и ФЛ примесных центров.

В работе [26] при исследовании импульсной катодолюминесценции кристаллов CeF_3 была обнаружена малоинтенсивная узкая полоса свечения с максимумом на 543 nm, которая авторами приписана к интеркомбинационным переходам между синглетными и триплетными переходами внутри изолированного двухвалентного цериевого центра Ce^{2+} , образуемого в процессе облучения электронами. Авторы [26] допускают, что ион Ce^{3+} , находящийся в основном состоянии, под действием электронного излучения ионизируется непосредственно или через состояние $6s$, превращаясь в ион Ce^{4+} . Выбываемый из иона Ce^{3+} электрон из зоны проводимости захватывается другим ионом Ce^{3+} , образуя ион Ce^{2+} в возбужденном состоянии, из которого он может излучательно переходить в основное состояние 3H_4 с испусканием широкой полосы люминесценции с максимумами на 433 и 487 nm или же безызлучательно на уровень 1D_2 . Далее

происходит излучательный переход с уровня 1D_2 иона Ce^{2+} на уровень 3H_4 , которому соответствует узкая полоса с длиной волны 543 nm.

Так как монокристаллические образцы были получены посредством плавления (методом вертикальной направленной кристаллизации), а нанокерамические образцы синтезированы без плавления (посредством горячего прессования из порошкообразного прекурсора, где растворение фторида церия в матрице происходит в процессе спекания), в нанокерамике часть фторида церия могла не полностью раствориться во фториде бария и быть источником люминесценции 550 nm.

Сравнительный анализ наших результатов и литературных данных показывают следующее.

1. Если природа обнаруженной нами полосы с максимумом 550 nm была бы обусловлена интеркомбинационными переходами двухвалентного цериевого центра, то эта полоса должна была появляться и в монокристаллических, и в нанокерамических образцах, так как она соответствует переходам изолированного цериевого центра, а ионы церия и в монокристаллах, и в нанокерамиках предпочтительно находятся в изолированном состоянии. Однако полоса люминесценции с максимумом при $\lambda \sim 550$ nm нами обнаружена только в керамических образцах.

2. Как утверждают сами авторы работы [26], при ФЛ - исследовании трудно реализовать возбуждение на уровень 1D_2 двухвалентного иона церия. Однако в наших исследованиях полоса ФЛ легко возбуждается в полосе 345 nm.

3. Люминесценция, обусловленная интеркомбинационными переходами на двухвалентных цериевых центрах, является узкой [26], однако обнаруженная нами люминесценция широкополосная.

Совокупность вышеприведенных фактов показывает, что полоса 550 nm не связана с интеркомбинационными переходами в нерастворенной в фториде бария фазе CeF_3 , а обусловлена созданием сложных дефектных состояний на межзеренных границах и границах между нанослоями.

Заключение

Таким образом, в монокристаллических образцах $BaF_2:CeF_3$ в основном образуются тригональные цериевые C_{3V} -центры (обозначаемые как Ce1-центры), которые обуславливают появление полос люминесценции с максимумами на 305 и 320 nm ($\lambda_{ex} = 285$ nm). Наличие межзеренных и межслоевых граничных переходных областей в нанокерамиках приводит к образованию дополнительных примесных цериевых центров по отношению к монокристаллам. В результате этого в спектрах поглощения нанокерамик образуются новые полосы с максимумами 282 и 250 nm, а в спектрах ФЛ, кроме C_{3V} -центров, наблюдаемых в монокристаллических образцах, появляются дополнительные полосы

с максимумами 370 nm ($\lambda_{ex} = 310$ nm), обусловленные Ce_2 -центрами, 425 nm ($\lambda_{ex} = 250$ nm) — Ce_3 -центрами, и 550 nm ($\lambda_{ex} = 345$ nm) — Ce_4 -центрами. Природа обнаруженных новых цериевых центров в нанокерамических образцах: Ce_2 -центры идентифицированы как парные цериевые центры, Ce_3 - и Ce_4 -центры — цериевые центры в комплексе с различными дефектными состояниями на межзеренных границах и границах между нанослоями в нанокерамиках.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность П.П. Федорову за любезное предоставление образцов для исследования монокристаллов $BaF_2 : CeF_3$ и нанокерамик на их основе.

Финансирование работы

Работа выполнена по фундаментальной научно-исследовательской теме № ПП-4526 Института ядерной физики Академии Наук Республики Узбекистан.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Benemanskaya, E. Garibin, Yu. Gusev, A. Demidenko, S. Ivanov, V. Ivochkin, S. Kosianenko, I. Mironov, Yu. Mousienko, V. Jmerik, V. Reiterov, D. Seliverstov, T. Shubina. *J. Nuclear. Instruments and Methods in Physics Research A*, **610** (1), 335 (2009).
- [2] R. Visser, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, R.W. Hollander. *J. IEEE. Transactions on Nuclear Science*, **38** (2), 178 (1991).
- [3] R. Visser, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, A. Meijerink, G. Blase, H.W. den Hartog. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **5**, 1659 (1993).
- [4] P. Dorenbos, R. Visser, C.W.E. van Eijk, R.W. Hollander, H.W. den Hartog. *J. Nucl. Instrum. Methods A*, **310**, 236 (1991).
- [5] П.П. Федоров, В.В. Осико, Т.Т. Басиев, Ю.В. Орловский, К.В. Дукельский, И.А. Миронов, В.А. Демиденко, А.Н. Смирнов. *Российские нанотехнологии*, **2** (5), 95 (2007).
- [6] М.Ш. Акчурин, Р.В. Гайнутдинов, П.Л. Смолянский, П.П. Федоров. *Докл. РАН*, **406** (2), 180 (2006).
- [7] С.Х. Багытов, Л.С. Болясникова, Е.А. Гарибин, В.А. Демиденко, М.Е. Дорошенко, К.В. Дукельский, А.А. Лугинина, И.А. Миронов, В.В. Осико, П.П. Федоров. *Докл. Академии наук*, **422** (2), 179 (2008).
- [8] Т.Т. Басиев, М.Е. Дорошенко, П.П. Федоров, В.А. Конышхин, С.В. Кузнецов, В.В. Осико, М.Ш. Акчурин. *Opt. Lett.*, **33** (5), 521 (2008).
- [9] М.Ш. Акчурин, Т.Т. Басиев, А.А. Демиденко, М.Е. Дорошенко, П.П. Федоров, Е.А. Гарибин, П.Е. Гусев, С.В. Кузнецов, М.А. Крутов, И.А. Миронов, В.В. Осико, Р.А. Попов. *Opt. Mater.*, **35** (3), 444 (2013).
- [10] P.P. Fedorov. *Fluoride laser ceramics*, ed. by B. Denker, E. Shklovsky (Woodhead, Oxford, 2013), p. 82.
- [11] М.Е. Дорошенко, А.А. Демиденко, П.П. Федоров, Е.А. Гарибин, П.Е. Гусев, Н. Желюкова, В.А. Конышхин, М.А. Крутов, С.В. Кузнецов, В.В. Осико, Р.А. Попов, Ж. Шулц. *Phys. Status Solidi C*, **10** (6), 952 (2013).
- [12] A. Lyberis, A. Stevenson, A. Saganuma, S. Ricaud, F. Druon, F. Herbst, D. Vivien, P. Gredin, M. Mortier. *Opt. Mater.*, **34**, 965 (2012).
- [13] С.В. Кузнецов, А.А. Александров, П.П. Федоров. *Неорг. матер.*, **57** (6), 583 (2021).
- [14] П.А. Родный, С.Д. Гаин, И.А. Миронов, Е.А. Гарибин, А.А. Демиденко, Д.М. Селиверстов, Ю.И. Гусев, П.П. Федоров, С.В. Кузнецов. *ФТТ*, **52** (9), 1780 (2010).
- [15] А.А. Демиденко, Е.А. Гарибин, С.Д. Гаин, Ю.И. Гусев, П.П. Федоров, И.А. Миронов, С.В. Мичрин, В.В. Осико, Р.А. Родный, Д.М. Селиверстов, А.Д. Смирнов. *Opt. Mater.*, **32** (10), 1291 (2010).
- [16] П.П. Федоров, М.Х. Ашуров, Ш.Г. Бобоярова, С.Т. Бойбобоева, И. Нуриддинов, Е.А. Гарибин, С.В. Кузнецов, А.Н. Смирнов. *Неорганические матер.*, **52** (2), 1 (2016).
- [17] П.А. Попов, К.В. Дукельский, И.А. Миронов, А.Н. Смирнов, П.Л. Смолянский, П.П. Федоров, В.В. Осико, Т.Т. Басиев. *ДАН*, **412** (2), 185 (2007).
- [18] М.Ш. Акчурин, Р.В. Гайнутдинов, Е.А. Гарибин, Ю.И. Головин, А.А. Демиденко, К.В. Дукельский, С.В. Кузнецов, И.А. Миронов, В.В. Осико, А.Н. Смирнов, Н.Ю. Табачкова, А.И. Тюрин, П.П. Федоров, В.В. Шиндяпин. *Перспективные материалы*, **5**, 5 (2010).
- [19] P.P. Fedorov, V.V. Osiko. In: *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*, ed. by P. Capper. Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications (John Wiley & Son, Ltd. 2005), p. 339–356.
- [20] А.А. Лугинина, П.П. Федоров, А.Е. Баранчиков, В.В. Осико, Е.А. Гарибин. Патент RU 2545304 от 24.02.2015, приоритет от 27.06.2013.
- [21] А.А. Лугинина, А.Е. Баранчиков, А.И. Попов, П.П. Федоров. *Mater. Res. Bull.*, **49** (1), 199 (2014).
- [22] S.Kh. Batygov, M.N. Mayakova, S.V. Kuznetsov, P.P. Fedorov. *Nanosystems*, **5** (6), 752 (2014).
- [23] П.П. Федоров, С.В. Кузнецов, А.Н. Смирнов, Е.А. Гарибин, П.Е. Гусев, М.А. Крутов, К.А. Черненко, В.М. Ханин. *Неорганические матер.*, **50** (7), 794 (2014).
- [24] С.А. Казанский, А.И. Рыскин. *ФТТ*, **44** (8), 1356 (2002).
- [25] Т.Т. Басиев. AFRL-AFOSR-UK-TR-2013-0063. EOARD CRDF 06-9001 / CRDF RUP2-1517-MO-06
- [26] О.А. Снигирева, В.И. Соломонов. *ФТТ*, **47** (8), 1392 (2005).