

05,12

Синтез и магнитные свойства цинк-теллуридных стекол, активированных наночастицами магнетита

© М.В. Шестаков¹, И.И. Макоед^{2,¶}, V.V. Moshchalkov³

¹ Российский государственный аграрный университет —
Московская сельскохозяйственная академия им. К.А. Тимирязева,
Москва, Россия

² Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина,
Брест, Беларусь

³ Katholieke Universiteit Leuven,
Leuven, Belgium

¶ E-mail: igmak2010@yandex.by

Поступила в Редакцию 16 марта 2023 г.

В окончательной редакции 16 марта 2023 г.

Принята к публикации 17 марта 2023 г.

Исследовано влияние активирования наноразмерными частицами Fe_3O_4 на структурные и магнитные свойства цинк-теллуридных стекол $20 \cdot \text{ZnO} - (80-x) \cdot \text{TeO}_2 - x \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($x = 0, 1, 3, 7$), синтезированных методом охлаждения расплава. Функциональные свойства стекол экспериментально исследованы методами рентгеновской дифракции, энергодисперсионной и рамановской спектроскопии и сквид-магнитометрии. Рассчитанные по методам Шерера и Вильямсона–Холла величины среднего размера кристаллитов сопоставимы с восстановленными на основе результатов обработки магнитопольевых зависимостей величин удельных намагниченностей, размерами магнитоактивных кластеров, что свидетельствует об их влиянии на изменение магнитных свойств активированных стекол. Выявлено обусловленное окислением катионов Fe^{2+} до Fe^{3+} частичное фазовое превращение ферримагнитного магнетита Fe_3O_4 в парамагнитный маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: стекло; стеклокерамика; оксид теллура; оксид цинка; оксид железа; магнетизм.

DOI: 10.21883/FTT.2023.05.55498.36

1. Введение

Для стекол и стеклокерамик, синтезируемых на основе двойной системы $\text{TeO}_2\text{—ZnO}$, характерна хорошая растворимость оксидов различных химических элементов, относительно низкая температура плавления, высокая способность к стеклообразованию. Подобные материалы являются перспективными матрицами для синтеза новых функциональных материалов с заданными физическими свойствами. Получение стекол из номинально чистого оксида TeO_2 затруднено в связи с высокой вероятностью кристаллизации стекла при охлаждении из расплава [1]. В связи с этим, при синтезе стекол к TeO_2 часто добавляют различные модификаторы. Часто с такой целью используют оксид цинка ZnO [2,3]. Перспективным методом модификации физических свойств стекол является одновременное добавление в состав нескольких оксидов различных химических элементов в состав двойной системы $\text{TeO}_2\text{—ZnO}$ [4,5].

Активирование стекол различными оксидами железа обычно производят с целью создания мультиферроиков [6–8] или спиновых стекол [9]. Магнетит Fe_3O_4 считается одним из наиболее перспективных материалов для использования в качестве активатора цинк-теллуридных стекол благодаря присущей ему химической устойчивости, а также высоким значениям удельной намагниченности и магнитной проницаемости [10].

Представляет интерес синтез и исследование физических свойств активированных магнетитом стекол и стеклокерамик, с целью выяснения условий получения и определения оптимальных величин концентраций легирующих частиц. Несмотря на интенсивные исследования в области поиска новых магнитных материалов, синтезируемых на основе стекол, работ, в которых описаны условия и результаты синтеза и исследования подобных соединений, известно относительно немного [7,11–14].

Целью настоящей работы является исследование влияния активирования наноразмерными частицами магнетита на физические свойства стекол и стеклокерамик состава $20 \cdot \text{ZnO} - (80-x) \cdot \text{TeO}_2 - x \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($x = 0, 1, 3, 7$).

2. Методика эксперимента

Номинально чистые и активированные наноразмерными частицами магнетита цинк-теллуридные стекла синтезированы методом охлаждения расплава. В качестве исходных компонент использованы TeO_2 (puratronic grade, Alfa Aesar), ZnO (puratronic grade, Alfa Aesar) и нанопорошок Fe_3O_4 (50–100 nm, 97%, Sigma-Aldrich). Составы шихты стекол могут быть описаны общей формулой $20 \cdot \text{ZnO} - (80-x) \cdot \text{TeO}_2 - x \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$, где $x = 0, 1, 3, 7$ мольных процентов. Стехиометрические составы шихты были тщательно смешаны в ступке и по-

мещены в корундовый тигель. Тигель накрывали крышкой, чтобы избежать испарения компонент расплава, и помещали в муфельную печь с вертикальной загрузкой, предварительно разогретую до температуры 850°C . После выдержки при указанной температуре в течение 20 min. тигель извлекали из печи, и расплав выливали в алюминиевую форму при комнатной температуре. Стеклокерамика была получена после охлаждения расплава в алюминиевой форме до 400°C и последующего отжига при температуре 400°C в течение 1 h.

Дифрактограммы (диапазон углов 2θ — от 10 до 60° , шаг 0.025°) были получены на рентгеновском дифрактометре PANalytical X'Pert Pro с излучением $\text{Cu } K_{\alpha}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Результаты полнопрофильного анализа дифрактограмм по методу Ритвельда получены с использованием программы JANA2020 [15]. Структуру образцов стеклокерамик определяли на основе анализа дифрактограмм, записанных при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН 3М в диапазоне углов 2θ от 5° до 100° с шагом 0.04° с использованием излучения $\text{Cu } K_{\alpha}$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ выполнен с использованием Oxford-Instruments INCA 400 с детектором X-Max. Спектры комбинационного рассеяния измерены на спектрально-аналитическом комплексе на основе сканирующего конфокального микроскопа Nanofinder (СП „ЛОТИС ТИИ“, Республика Беларусь) с использованием дифракционной решетки 600 grooves/mm. Запись спектров проведена с использованием оптического объектива с увеличением $100\times$ в течение 30 s с лазером с длиной волны 473 nm и мощностью $800 \mu\text{W}$. Магнитопольевые зависимости величин удельных намагниченностей образцов измерены на приборе Quantum Design MPMSXL-5 при комнатной температуре и температуре 5 K .

3. Результаты и обсуждение

Магнетит представляет собой оксид со структурой обращенной шпинели, содержащий разновалентные катионы Fe^{3+} и Fe^{2+} . Обращение обусловлено тем, что катионы Fe^{3+} занимают тетраэдрические и половину октаэдрических положений, образованных анионами кислорода, а катионы железа Fe^{2+} занимают половину октаэдрических положений. Формула, записанная в виде $(\text{Fe}^{3+})_{\text{tetra}}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{octa}}\text{O}_4$, отражает катионное распределение и магнитную структуру, которая представлена на рис. 1.

Аморфная структура стекол подтверждается присутствием широкого рефлекса с размытым максимумом в окрестности $2\theta = 28^{\circ}$ и отсутствием каких-либо узких рефлексов характерных для кристаллических фаз. На дифрактограмме стеклокерамики на фоне рентгеноаморфного отклика, соответствующего номинально чистому (недопированному) цинк-теллуритному стеклу обнаружен ряд узких острых пиков, относящихся к фазе Fe_2O_3 . Линий, связанных с фазой магнетита, не

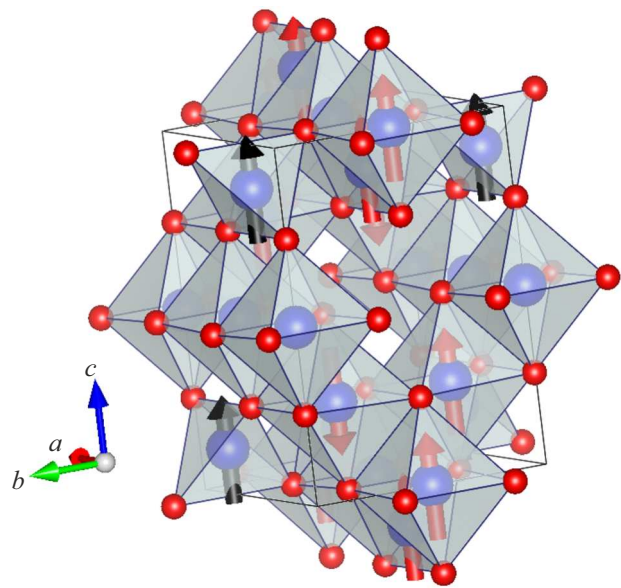


Рис. 1. Фрагмент кристаллической и магнитной структуры магнетита.

выявлено. Данный факт объясняется тем, что синтез образцов происходит в жидкой среде при относительно высокой температуре. При нагреве магнетита до температур выше 300°C наблюдается его термическое разложение с образованием ряда оксидов железа [16–18]. Наиболее известными из оксидов, появление которых возможно в зависимости от условий синтеза, являются $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (space group $R\bar{3}c$ с параметрами $a = 5.034 \text{ \AA}$ and $c = 13.752 \text{ \AA}$), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($Ia\bar{3}$ с $a = 9.393 \text{ \AA}$), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($Fd\bar{3}m$ с $a = 8.351 \text{ \AA}$), $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($Pna2_1$ с $a = 5.072 \text{ \AA}$, $b = 8.736 \text{ \AA}$ и $c = 9.418 \text{ \AA}$) [17,18]. Данные фазы сложно разделить на экспериментальной дифрактограмме, так как им соответствуют близкие значения углов дифракции, а интенсивность линий мала.

Результаты анализа дифрактограмм свидетельствуют о том, что ни одна из названных фаз, как и исходный магнетит, не может быть соотнесена с экспериментальными данными. При синтезе активированного наночастицами магнетита стекла вследствие окисления и диффузии атомов железа в расплаве, образуются кластеры оксидов железа. В зависимости от температуры и длительности процесса синтеза возможно образование и сосуществование разных фаз. Наноразмерные частицы оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ часто описывают в архетипической пространственной группе шпинели $Fd\bar{3}m$. Это затрудняет надежное различение магнетита и структур магнетита, с различным упорядочением вакансий. В отличие от Fe_3O_4 , содержащего как трехвалентные ионы Fe^{3+} , так и двухвалентные ионы Fe^{2+} , в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ все катионы железа находятся в трехвалентном состоянии. Зарядовая нейтральность в структуре шпинели $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ поддерживается введением вакансий (Δ) в октаэдрически координированные катионные позиции.

Таблица 1. Восстановленные по методу Ритвельда параметры кристаллических решеток (a , b , c , α , β , γ) и критерии фитинга (GOF, R_p , wR_p) $Zn_2Te_3O_8$ и γ - Fe_2O_3 фаз стеклокерамики

Материал	Пространственная группа (№)	Параметры решетки						Подгоночные параметры
		a , Å	b , Å	c , Å	α	β	γ	
$Zn_2Te_3O_8$	C2/c (15)	12.7100	5.2100	11.820	90	100	90	GOF = 0.19 $R_p = 3.05$ $wR_p = 10.11$
γ - Fe_2O_3	P4 ₃ 32 (212)	8.3457	8.3457	8.3457	90	90	90	GOF = 0.37 $R_p = 7.13$ $wR_p = 20.59$
γ - Fe_2O_3	P4 ₁ 2 ₁ 2 (92)	8.5604	8.5604	25.9039	90	90	90	GOF = 0.46 $R_p = 6.35$ $wR_p = 9.60$

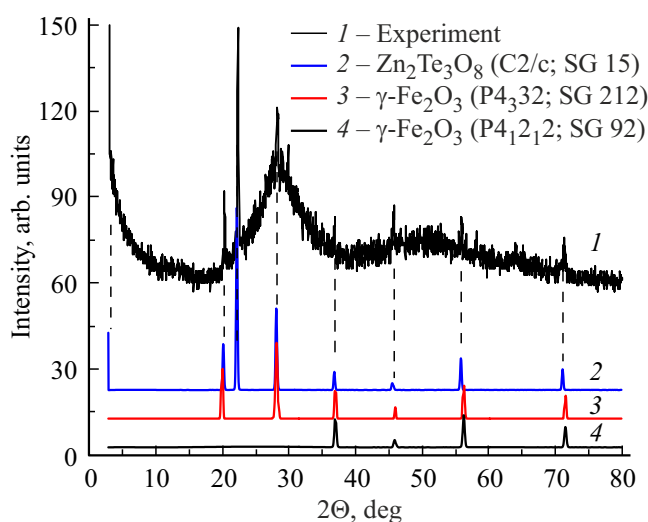


Рис. 2. Экспериментальная дифрактограмма образца стеклокерамики $20 \cdot ZnO - 79 \cdot TeO_2 - 1 \cdot Fe_3O_4$ и рассчитанные дифрактограммы $Zn_2Te_3O_8$ и двух модификаций γ - Fe_2O_3 .

Как свидетельствуют результаты, представленные в работе [19], конфигурация γ - Fe_2O_3 с пространственной группой P4₁2₁2 является наиболее устойчивой по отношению к другим возможным структурам, так как она представлена наибольшей однородностью распределения катионов железа и вакансий. Поэтому как наиболее вероятные были исследованы модификации маггемита γ - Fe_2O_3 кристаллохимические формулы которых [20]: 1) $(Fe^{3+})[Fe_{5/3}^{3+}\Delta_{1/3}](O^{2-})$ (Space group $FD\bar{3}m$ (227), Lattice parameters $a = b = c = 8.3540$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, JCPDS card 04-013-7114); 2) $(Fe_8^{3+})[Fe_{4/3}^{3+}\Delta_{8/3}Fe_{12}^{3+}](O^{2-})_{32}$ (P4₃32 (212), $a = b = 8.3296$ Å, $c = 8.3221$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, JCPDS card 04-016-4344); 3) $(Fe_{24}^{3+}[Fe_{40}^{3+}\Delta_8](O^{2-})_96$ (P4₁2₁2 (92), $a = b = 8.3470$ Å, $c = 25.0100$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, JCPDS card 04-007-2135).

Результаты, приведенные на рис. 2 иллюстрируют сложность идентификации различных фаз в исследуемых образцах стеклокерамики. В табл. 1 представлены результаты обработки дифрактограммы по методу Ритвельда с учетом возможного наличия и сосуществования различных фаз.

Дифракционные пики тетрагонального маггемита с полностью упорядоченным распределением вакансий (пространственная группа P4₁2₁2) подтверждают частичное фазовое превращение магнетита в маггемит вследствие процессов окисления и диффузии. Средняя степень окисления железа, степень упорядочения вакансий и магнитные свойства зависят от метода синтеза, условий реакции и размеров наночастиц. Для изучения структуры и оценки среднего размера кристаллитов по методам Шеррера и Вильямсона–Холла использована дифрактограмма стеклокерамики, изображенная на рис. 3, а.

Средний размер кристаллитов D_S синтезированной стеклокерамики рассчитан методом уширения рентгеновских линий с использованием формулы Шеррера [21]:

$$D_S = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}, \quad (1)$$

где $K = 0.89$ — постоянная Шеррера, связанная с формой кристаллита; λ — длина волны рентгеновского излучения $Cu K_\alpha$ (0.15418 nm); β — интегральная ширина пика; θ — угол Брэгга в радианах. Учитывая, что интегральная ширина пика на дифракционной картине аппроксимируется функцией псевдо-Фойгта с большим (до 90% или больше) вкладом функции Лоренца, лоренциан был использован для описывания формы дифракционного отражения при $2\theta \approx 22.34^\circ$.

Размер (D_{WH}) кристаллитов и вызванное микродеформацией решетки (ϵ) уширение брэгговской дифракции пиков стеклокерамики были рассчитаны по методу

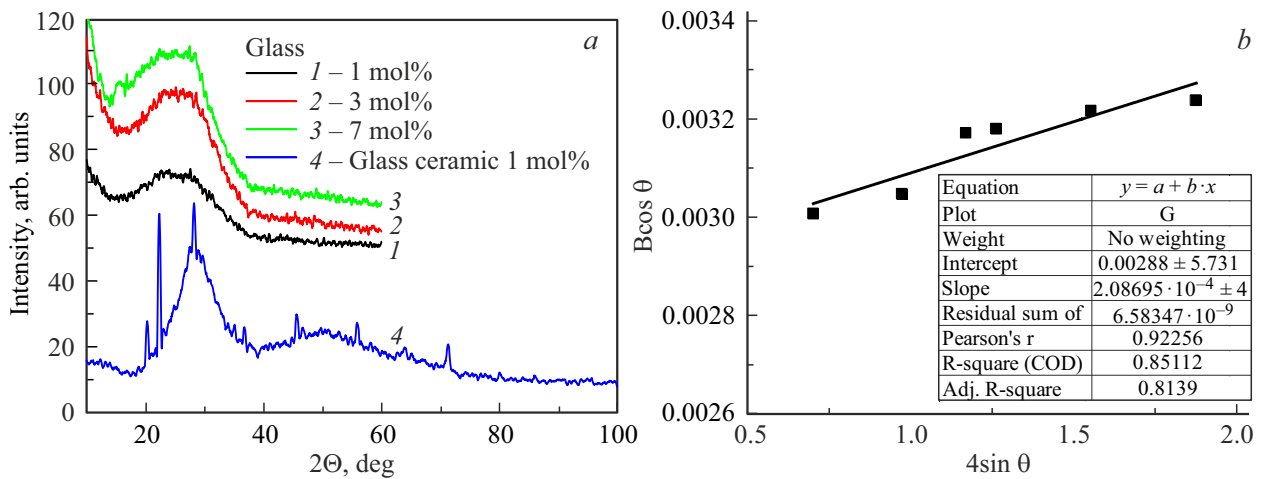


Рис. 3. Дифрактограммы стекло $20 \cdot \text{ZnO} - (80-x) \cdot \text{TeO}_2 - x \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($x = 0, 1, 3, 7$) и стеклокерамики $20 \cdot \text{ZnO} - 79 \cdot \text{TeO}_2 - 1 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ (a). Зависимость Вильямсона–Холла образца стеклокерамики $20 \cdot \text{ZnO} - 79 \cdot \text{TeO}_2 - 1 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ (b).

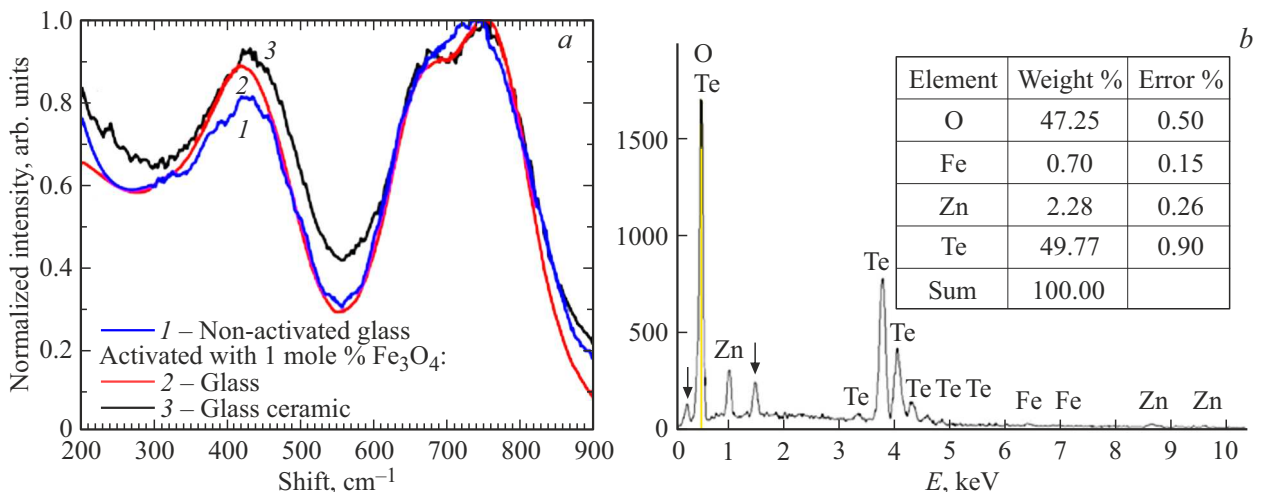


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния (a) стекло $20 \cdot \text{ZnO} - 80 \cdot \text{TeO}_2$ и $20 \cdot \text{ZnO} - 79 \cdot \text{TeO}_2 - 1 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ и стеклокерамики $20 \cdot \text{ZnO} - 79 \cdot \text{TeO}_2 - 1 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$. Данные энергодисперсионного анализа (b) состава образца стеклокерамики $20 \cdot \text{ZnO} - 79 \cdot \text{TeO}_2 - 1 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Вильямсона–Холла [22]:

$$\beta_{\text{hkl}} \cdot \cos \theta_{\text{hkl}} = \frac{K \cdot \lambda}{D_{\text{WH}}} + 4\epsilon \cdot \sin \theta_{\text{hkl}}, \quad (2)$$

здесь структурные константы K , λ и β_{hkl} имеют тот же смысл, что и в формула Шеррера (1), D_{WH} — размер зерен кристаллитов. Для образца стеклокерамики $20 \cdot \text{ZnO} - 79 \cdot \text{TeO}_2 - 1 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ величина D_{WH} размера кристаллитов, восстановленная из графика Вильямсона–Холла (рис. 3, b), составляет 47.65 nm, что достаточно хорошо коррелирует с данными оценки по формуле Шерра ($D_S \sim 50$ nm). Напряжения также вносят свой вклад в уширение линий дифракционных пиков, и абсолютное значение величины ϵ , полученное на основании данных анализа графика Вильямсона–Холла положительно и равно 0.0028. Данные параметры долж-

ны влиять на структурно чувствительные магнитные свойства образцов.

С целью аттестации структуры и состава образцов был выполнен энергодисперсионный анализ, и записаны спектры комбинационного рассеяния света при комнатной температуре, представленные на рис. 4, a. Результаты энергодисперсионного анализа стеклокерамики изображены на рис. 4, b, и подтверждают химическую чистоту состава образца $20 \cdot \text{ZnO} - 79 \cdot \text{TeO}_2 - 1 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$. Вертикальные стрелки указывают на сигнал от материала подложки. В спектре присутствуют характеристические пики, относящиеся к Te, Zn, Fe и O. Весовые проценты указанных элементов приведены в таблице на вставке рис. 4, b.

В спектрах наблюдаются широкие полосы характерные для цинк-теллуридных стекол. Широкая полоса с

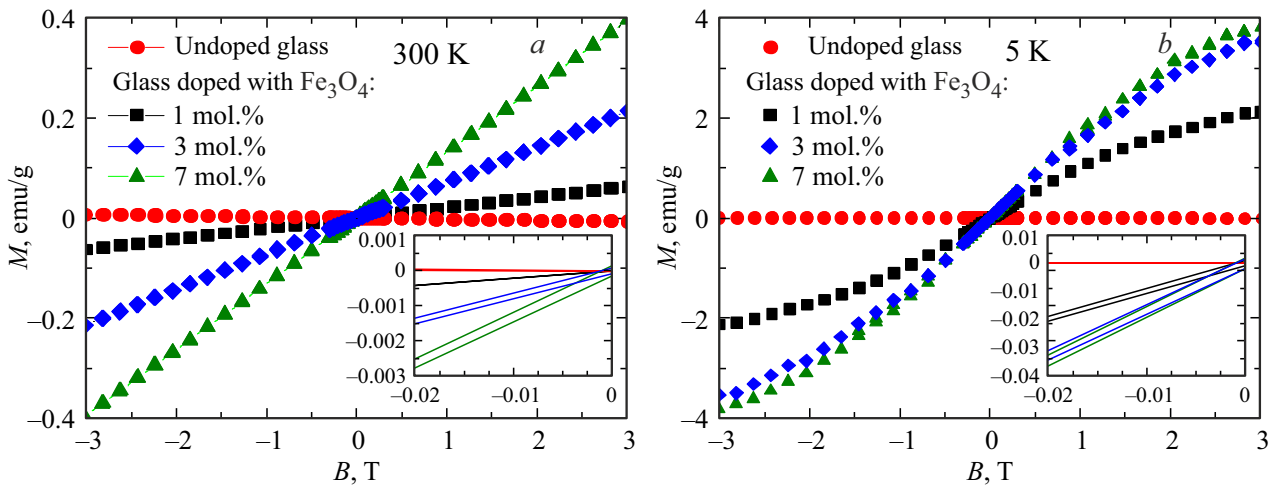


Рис. 5. Измеренные при температурах (а) 300 К и (b) 5 К магнитолевые зависимости величин удельных намагниченностей стекол $20 \cdot \text{ZnO}-80 \cdot \text{TeO}_2$ (кружки), $20 \cdot \text{ZnO}-79 \cdot \text{TeO}_2-1 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ (квадраты), $20 \cdot \text{ZnO}-77 \cdot \text{TeO}_2-3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ (ромбы) и $20 \cdot \text{ZnO}-73 \cdot \text{TeO}_2-7 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ (треугольники).

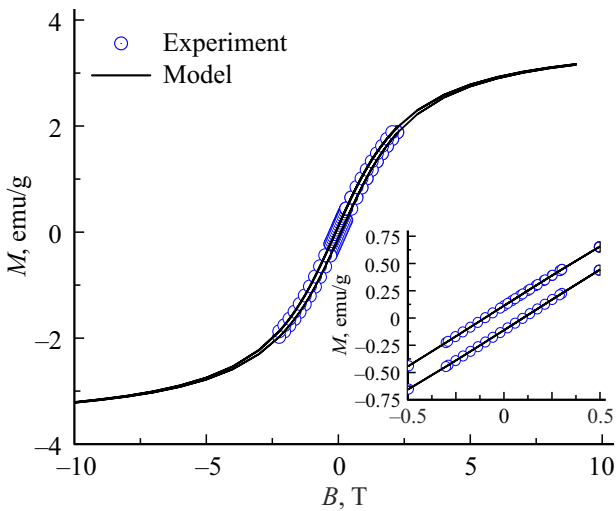


Рис. 6. Экспериментальная (точки) и рассчитанная (линия) по формуле (3) петли гистерезиса образца стеклокерамики $20 \cdot \text{ZnO}-79 \cdot \text{TeO}_2-1 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ при температуре 5 К.

максимумом в диапазоне от 400 до 500 cm^{-1} связана с растяжением и сжатием мостиковых связей $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ в структурных комплексах TeO_4 , TeO_3 , $\text{TeO}_{3+\delta}$. Две широкие полосы комбинационного рассеяния, расположенные между 600 и 900 cm^{-1} , вызваны колебаниями решетки, состоящей из тригональных бипирамид TeO_4 , антисимметричными колебаниями химических связей $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ и растяжением немостиковых связей $\text{Te}-\text{O}$ [23]. При активировании стекла оксидом железа, обнаружен относительный рост интенсивности широкой полосы с максимумом около $420-430 \text{ cm}^{-1}$, что указывает на растворение оксида железа в стекле, сопровождающееся разрывом мостиковых связей $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ [23].

Подтверждением появления в результате активирования стекла $20 \cdot \text{ZnO}-80 \cdot \text{TeO}_2$ магнитных фаз в исследуемых материалах являются магнитолевые зависимости величин удельных намагниченностей, изображенные на рис. 5, а, б.

Как видно, стекло, не активированное оксидом железа диамагнитно. Зависимости $M(B)$ активированных магнетитом стекол при комнатной температуре практически линейны, и отражают парамагнитное поведение материала образцов. Наличие малого коэрцитивного поля при комнатной температуре указывает на то, что частицы не ведут себя как суперпарамагнитные. При низких (5К) температурах магнитолевые зависимости имеют S-образную форму с открытыми петлями гистерезиса, характерными ферромагнитным материалам с малыми значениями коэрцитивных полей и величин остаточных удельных намагниченностей. В магнитных полях до 2Т не происходит насыщение намагниченности. С целью оценки размеров магнитных частиц было выполнено моделирование петель гистерезиса образцов с использованием выражения [24]:

$$M = M_s \frac{2}{\pi} \arctg \left(\frac{B \pm B_c}{B_T} \right), \quad (3)$$

где $B_c = H_c \cdot \mu_0$ — величина коэрцитивного поля, B_T — величина порогового поля анизотропии, выше которого намагниченность образца является однородной. Величину удельной намагниченности насыщения M_s варьировали таким образом, чтобы достигнуть наилучшего совпадения модельной и экспериментальной кривой. Результаты моделирования кривой образца стекла $20 \cdot \text{ZnO}-79 \cdot \text{TeO}_2-1 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ изображены на рис. 6. Значения размера частиц D , восстановленных из данной зависимости, сопоставимы по абсолютной величине с данными, полученными по формуле Шерера. Корреляция величины удельной намагниченности насыщения, с

Таблица 2. Удельные остаточные (M_r), удельные намагниченности насыщения (M_s), величины коэрцитивных полей (B_c), величины магнитных моментов (μ) и размеров (D) наночастиц образцов стекол $20 \cdot \text{ZnO} \cdot (80-x) \cdot \text{TeO}_2 \cdot x \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$ ($x=0; 1; 3; 7$)

Состав (mol%)	5 K				300 K				D (nm)
	M_r (emu/g)	B_c (T)	M_s (emu/g)	μ (μ_B)	M_r (emu/g)	B_c (T)	M_s (emu/g)	μ (μ_B)	
1	0.00099	0.00900	3.700	8.60	0.0000012	0.00100	0.120	0.28	34.6
3	0.00160	0.00098	5.700	9.03	0.000068	0.0013	0.350	0.53	29.9
7	0.00175	0.00082	6.100	8.92	0.00014	0.0096	0.650	0.92	29.3

концентрацией наночастиц активатора, а именно, уменьшение величины M_s с ростом размера частиц магнитных областей свидетельствует об их влиянии на магнитные свойства активированных магнетитом стекол.

Параметры петель гистерезиса образцов стекол при температурах 5 K и 300 K и восстановленные величины магнитных моментов (μ) и размеров (D) наночастиц образцов приведены в табл. 2.

С ростом концентрации активатора величины остаточной намагниченности (M_r) возрастают, а величины коэрцитивного поля (B_c) при низких температурах уменьшаются, а при высоких возрастают. Это связано с уменьшением размеров магнитных кластеров при увеличении количества оксидов железа в образцах. Поведение величин M_s активированных образцов системы сохраняет одинаковую тенденцию, и M_s систематически снижается с увеличением содержания немагнитной фазы. Меньшее содержание магнитной фазы, которая при синтезе встраивается в аморфную диамагнитную матрицу не должно способствовать увеличению размеров магнитоактивных кластеров, тогда как большая доля оксидов железа призвана благоприятствовать протеканию процессов кластеризации и росту размеров магнитных областей. Однако, в силу малых концентраций активатора, наличия сильных магнитных взаимодействий между ними, влияющих на диффузионные процессы, данные механизмы зародышеобразования в меньшей степени сказываются на условиях формирования магнитных кластеров, чем это можно было бы ожидать в случае активации стекол слабомагнитными наночастицами. При отжиге образцов активируются процессы коалесценции, и мелкие кристаллиты группируются, образуя более крупные кластеры. Наличие магнитоактивных кластеров подтверждается формой открытых петель гистерезиса, наблюдаемых в области слабого магнитного поля.

4. Заключение

Методом закалки из расплава синтезированы теллуридные стекла и стеклокерамика, активированные наноразмерными частицами магнетита. Рентгеноструктурные исследования подтверждают аморфное состояние стекол и подтверждают факт формирования кристаллической фазы в виде $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в стеклокерамике. Результаты

исследования магнитных свойств свидетельствуют о формировании в процессе синтеза кластеров магнетита, которые приводят к усилению интенсивности рамановского отклика и появлению слабого ферромагнитного отклика.

Финансирование работы

Авторы благодарны правительству Фландрии (Бельгия) и Post Doctoral Mandate PDM/16/108 (KU Leuven internal funds) за финансовую поддержку исследования (грант Methusalem) и В. Лозенко (ASML, Нидерланды) за помощь в проведении измерений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Majzlan, S. Notz, P. Haase, E.I. Kamitsos, N.S. Tagiara, E. Dachs. *Geochemistry* **82**, 125915 (2022).
- [2] H.J.L. Clabel, G. Lozano, E. Marega, V.A.G. Rivera. *J. Non-Cryst. Solids* **553**, 120520 (2021)
- [3] О.А. Замятин, М.Ф. Чурбанов, Е.В. Замятина. *Неорган. материалы* **55**, 750 (2019).
- [4] I.V. García-Amaya, M.E. Zayas, J. Alvarado-Rivera, M. Cortez-Valadez, M. Pérez-Tello, N. Cayetano-Castro, F. Martínez-Suárez, A. Mendoza-Córdova. *J. Non-Cryst. Solids* **499**, 49 (2018).
- [5] J. de Clermont-Gallerande, D. Taniguchi, M. Colas, P. Thomas, T. Hayakawa. *Phys. Status Solidi B* **259**, 2200065 (2022).
- [6] R.P. Maiti, S. Basu, S. Bhattacharya, D. Chakravorty. *J. Non-Cryst Solids* **355**, 2254 (2009).
- [7] W. Widanarto, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, R. Arifin, M.S. Rohani, M. Effendi. *Mater. Lett.* **108**, 289 (2013).
- [8] A.V. Egorysheva, T.I. Milenov, O.G. Ellert, G.V. Avdeev, P.M. Rafailov, N.N. Efimov, V.M. Novotortsev. *Solid State Sci.* **40**, 31 (2015).
- [9] H. Akamatsu, K. Tanaka, K. Fujita, S. Murai. *Phys. Rev. B* **74**, 012411 (2006).
- [10] К.Л. Белов. *УФН* **163**, 53 (1993).
- [11] W. Widanarto, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, R. Arifin, M.S. Rohani, K. Hamzah, M. Jandra. *Mater. Chem. Phys.* **138**, 174 (2013).

- [12] V.K. Tikhomirov, V.D. Rodríguez, A. Kuznetsov, D. Kirilenko, G. Van Tendeloo, V.V. Moshchalkov. *Opt. Express* **18**, 22032 (2010).
- [13] M.V. Shestakov, X.M. Chen, V. Kaydashev, W. Baeckelant, V.K. Tikhomirov, J. Vanacken, J. Hofkens, V.V. Moshchalkov. *Opt. Mater. Express* **4**, 1227 (2014).
- [14] V.D. Rodríguez, V.K. Tikhomirov, J.J. Velázquez, M.V. Shestakov, V.V. Moshchalkov. *Adv. Opt. Mater.* **1**, 747 (2013).
- [15] M. Dušek, V. Petříček. *Materials Structure in Chemistry, Biology. Phys. Technol.* **7**, 2, 85 (2020).
- [16] M. Aliahmad, N.N. Moghaddam. *Mater. Sci. Poland* **31**, 2, 264 (2013).
- [17] S. Sakurai, A. Namai, K. Hashimoto, S. Ohkoshi. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 18299 (2009).
- [18] J. Tuček, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Imoto, H. Tokoro, S. Ohkoshi, R. Zboří. *Sci. Rep.* **5**, 15091 (2015).
- [19] R. Grau-Crespo, A.Y. Al-Baitai, I. Saadoun, & N.H. De Leeuw. *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 25, 255401 (2010).
- [20] H.L. Andersen, B.A. Frandsen, H.P. Gunnlaugsson, M.R.V. Jørgensen, S.J.L. Billinge, K.M.Ø. Jenseng, M. Christensen. *IUCrJ* **8**, 33 (2021).
- [21] U. Holzwarth, N. Gibson. *Nature Nanotechnol.* **6**, 534 (2011).
- [22] V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole. *J. Theor. Appl. Phys.* **6**, 1 (2012).
- [23] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, M. Tonokawa. *Nippon Seramikkusu Kyokai Rinbunshi* **97**, 12, 1435 (1989)
- [24] A.L. Geiler, V.G. Harris, C. Vittria, N.X. Sun. *J. Appl. Phys.* **99**, 08B316 (2006).

Редактор Ю.Э. Кутаев