

09

## Оптические свойства монодисперсных наночастиц $Y_2O_3-ZnO$ сферической формы

© А.Н. Грузинцев<sup>1</sup>, Н.А. Дулина<sup>2</sup>, Г.А. Емельченко<sup>3</sup>, Ю.В. Ермолаева<sup>2</sup>,  
Е.А. Кудренко<sup>3</sup>, А.В. Толмачев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем технологии микроэлектроники РАН,  
Черноголовка, Московская обл., Россия

<sup>2</sup> НТК „Институт монокристаллов“ НАН Украины,  
Харьков, Украина

<sup>3</sup> Институт физики твердого тела РАН,  
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: gran@iptm.ru

(Поступила в Редакцию 4 апреля 2012 г.)

На основе разработанной методики синтеза сферических мезопористых частиц оксида иттрия с дисперсией размеров в интервале 10–15% и методов инфльтрации в них активных компонентов синтезированы сферические нанокристаллические частицы состава  $Y_2O_3-ZnO$ . Изучена структура, проведен анализ спектров диффузного отражения и фотолюминесценции гетерочастиц, а также стимулированного излучения экситонов оксида цинка в нанокompозите после отжига при различных температурах. Обнаружено образование нанокристаллов ZnO внутри пор сфер  $Y_2O_3$  в процессе синтеза материала с однократной процедурой инфльтрации. Лазерный эффект связан с изменением эффективного показателя преломления и локальной плотности фотонных состояний в наночастицах люминофора–оптических резонаторах сферической формы.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ № 12-02-00022 и № 11-02-90430 и проекта ДФФД Украины № Ф40.7/057.

### 1. Введение

В последнее время было ясно осознано, что уменьшение размеров кристаллических зерен порошковых фосфоров приводит к существенному изменению их люминесцентных и оптических свойств. Особенно сильные изменения наступают для размеров зерен менее 6 nm, сравнимых с экситонными радиусами полупроводниковых и диэлектрических материалов. При этом начинается размерное квантование электронных энергетических уровней, характерное для квантовых точек, нитей или ям. Однако нанокристаллы гораздо большего (порядка длины волны света), но еще нанометрового размера (10–500 nm) также сильно отличаются по своим спектральным характеристикам от объемных монокристаллов или порошков с микронными размерами зерен. В данном случае внутри нанокристалла правильной формы может происходить размерное квантование фотонных состояний, приводящее не только к интерференции его люминесценции, но и к изменению ее времени затухания [1–3]. Эти размерные эффекты наблюдаются не только в легированных полупроводниковых материалах с экситонным свечением, но и в наночастицах, легированных редкоземельными центрами свечения. Можно отметить увеличение времени затухания люминесценции с уменьшением размера нанокристаллов в диапазоне 10–100 nm [2] и его резкое уменьшение для более мелких размеров (2–10 nm) [3].

Известно, что формирование нанослоев люминофора на монодисперсных сферах  $SiO_2$  калиброванного разме-

ра, т.е. получение гетерочастиц ядро–оболочка, открывает возможности синтеза на их основе активных фотонных кристаллов с эффектом оптического (дифракционного) усиления люминесценции [4–6]. Особое внимание уделяется получению гетероструктур ядро–оболочка на основе нанокристаллического ZnO [7,8]. Данное направление интенсивно развивается в настоящее время в связи с возрастающим интересом к люминесцентным свойствам оксида цинка, особенно в наноразмерном состоянии. Нанокристаллы ZnO интенсивно исследуются в связи с возможностью их применения в оптических сенсорах, для создания новых эффективных катализаторов, нового типа лазеров (random lasers), для создания светоизлучающих элементов в устройствах оптоэлектроники. Для получения ZnO-покрытий на сферах  $SiO_2$  в основном использовались методы низкотемпературной гетерогенной кристаллизации из жидкой фазы или термолиз прекурсоров оксида цинка ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn(C_2H_3O_2)_2$ ,  $Zn(C_{18}H_{35}O_2)_2$ ). Недостатком этих методов является сложность регулирования равномерного роста фазы на зародышах кристаллизации, что приводит к формированию неоднородных покрытий оксида цинка на темплатах. Принципиально негативным последствием термолиза является процесс образования сопутствующих фаз силикатов цинка ( $\beta-Zn_2SiO_4$ ,  $Zn_2SiO_4$  и др.) в результате активного взаимодействия с матрицей [9]. Поэтому актуальной задачей является поиск новых термоустойчивых матриц-темплат, инертных по отношению к оксиду цинка в широком диапазоне температур.

В качестве таких матриц могут выступать сферические мезопористые субмикрочастицы оксида иттрия, методы получения которых описаны в литературе [10]. Как известно, оксид иттрия  $Y_2O_3$  является эффективной матрицей для ряда редкоземельных активаторов, а благодаря высокой плотности, большому атомному номеру, химической и физической стабильности можно говорить о перспективности использования наноразмерного оксида иттрия для создания новых типов наносцинтилляторов и люминофоров.

В настоящей работе впервые получены сферические монодисперсные гетерочастицы типа  $Y_2O_3-ZnO$ , показана их структура и морфология. Исследовано влияние формы и размера гетерочастиц на оптические свойства люминофора. Особое внимание уделено изучению спектров фотолюминесценции (ФЛ) и диффузного отражения наночастиц различного диаметра, а также их изменению при отжиге на воздухе при различных температурах.

## 2. Эксперимент

Сферические мезопористые слабоагломерированные монодисперсные частицы  $Y_2O_3$  со средним диаметром 130 и 180 nm и дисперсией по размерам  $\leq 15\%$  были получены методом гомогенного осаждения с последующим прокаливанием аморфного прекурсора для перевода его в кристаллическую фазу. Метод подробно описан в [11,12]. Рабочие концентрации для синтеза частиц были следующими: 1 mol/l  $(NH_4)_2CO$  и 0.5 mol/l ионов  $Y^{3+}$ . Заполнение пустот сферических частиц осуществлялось методом инфильтрации раствором  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  с концентрацией 0.1 mol/l. Инфильтрация проводилась при  $50^\circ C$ , поскольку подвижность ионов в растворе при такой температуре больше, чем при комнатной. Длительность процесса инфильтрации составляла 9 h при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. После инфильтрации образцы промывались на центрифуге деионизированной водой и абсолютным этиловым спиртом, а затем высушивались на воздухе при  $25^\circ C$  в течение 48 h. Для разложения нитрата до оксида цинка образцы подвергались термообработке на воздухе при температурах 600, 800 и  $1000^\circ C$  в течение 2 h. Образцы проходили один цикл инфильтрации, поскольку даже при частичном заполнении входного канала размер пустоты становится значительно меньше и проникновение комплексов цинка в дальнейшем затруднено.

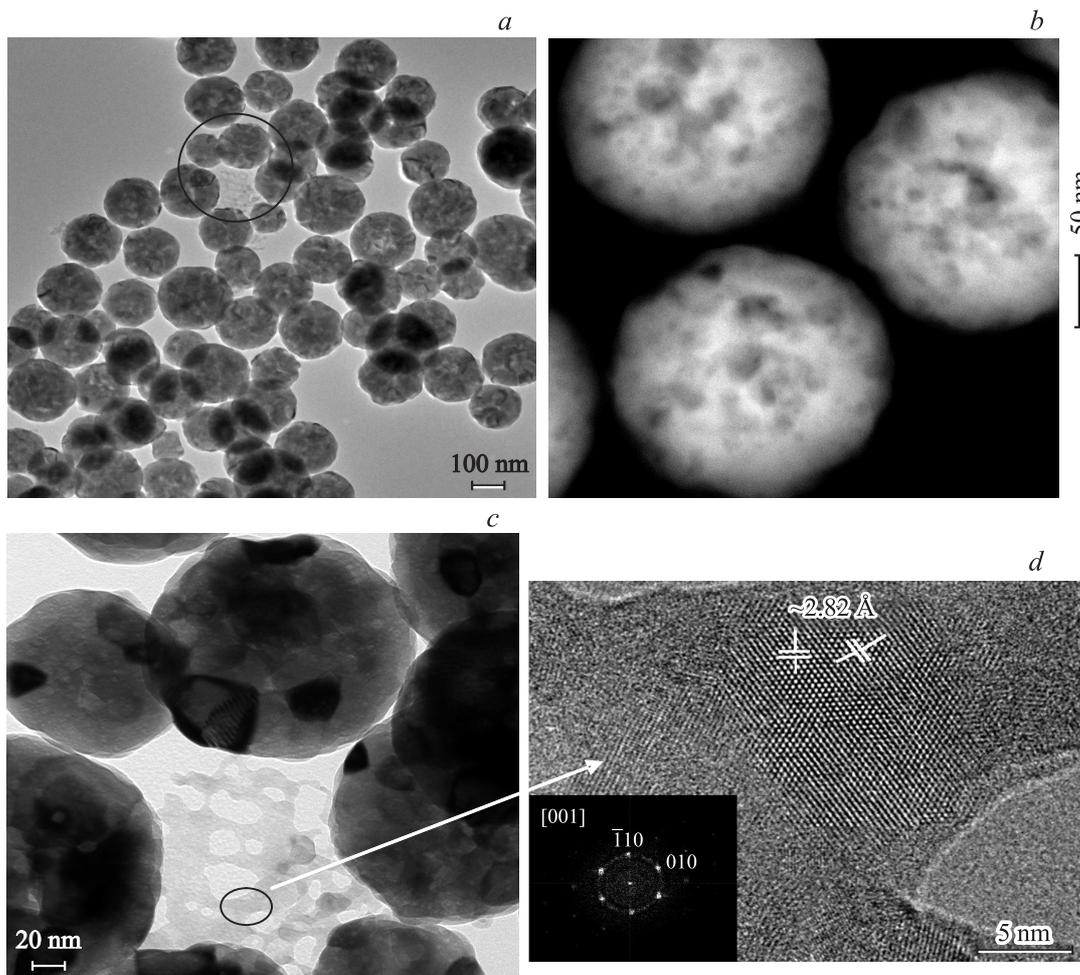
Исследования морфологии и структуры наночастиц  $Y_2O_3-ZnO$  проводились на электронном микроскопе Titan 80-300 с использованием широкого набора электронно-микроскопических методов, включающего просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (HRTEM), режим одновременного сканирования и просвечивания (HAADF STEM) и энергодисперсионный анализ (EDX). Рентгеновские исследования проводились с помощью метода порошка на дифрак-

тометре SIEMENS D-500 (Германия) с использованием геометрии Брэгга–Брентано и монохроматического медного излучения. Удельная поверхность порошков определялась методом низкотемпературной адсорбции поверхностью порошков. После стадий инфильтрации и прокаливания полученной двухкомпонентной структуры наличие оксида цинка в образце  $Y_2O_3-ZnO$  было подтверждено методом рентгенофазового анализа (РФА). По данным РФА и методом электронно-зондового микроанализа установлены химический состав и содержание оксида цинка в образцах. Согласно экспериментальным данным, содержание ZnO в образце составляет  $\sim 5$  wt.%, оксида иттрия  $\sim 95$  wt.%.

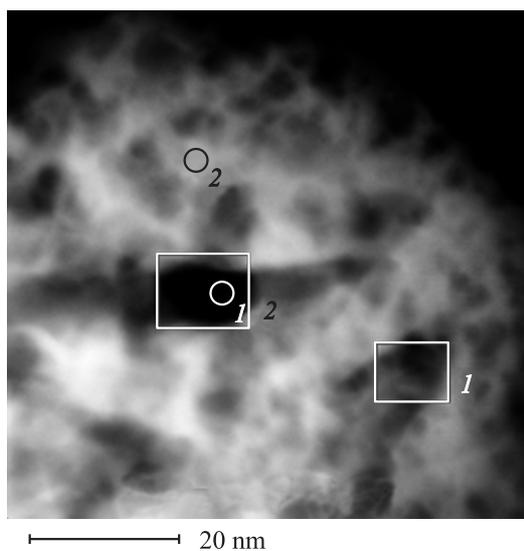
Спектры люминесценции регистрировались при возбуждении азотным импульсным лазером ЛГИ-503 с длиной волны 337.1 nm (длительность лазерного импульса составляла 9 ns, выходная пиковая мощность 1.5 kW). ФЛ образца собиралась оптической линзой, расположенной на расстоянии 10 mm, и анализировалась с помощью спектрометра МДР-6 и фотоумножителя ФЭУ-106. При исследовании спектров диффузного отражения использовалось излучение галогенной лампы Narva-100, пропущенное через монохроматор МДР-12. Измерения спектров проводились при помещении образцов в криостат с температурой жидкого азота. Спектральное разрешение во всех измерениях было не хуже 0.1 nm.

## 3. Результаты и обсуждение

Электронно-микроскопические исследования тонкой структуры образцов показали, что частицы  $Y_2O_3$  состоят из монокристаллических разориентированных зерен оксида иттрия с размерами 10–100 nm. На рис. 1, *a* представлено светлопольное изображение в просвечивающем режиме общего вида сферических частиц  $Y_2O_3-ZnO$  со средним размером 180 nm, а изображение на рис. 1, *b* измерено в режиме HAADF STEM. Темный контраст на этой микрофотографии соответствует порам. Из анализа HAADF STEM-изображений следует, что размер пор варьируется от 1 до  $\sim 30$  nm. На рис. 1, *c* представлен фрагмент рис. 1, *a*, выделенный кружком. Темный контраст в частицах оксида иттрия соответствует отдельным монокристаллическим зернам  $Y_2O_3$ . Элементный анализ пленки между частицами  $Y_2O_3$  показал наличие цинка и кислорода. Изображение при высоком разрешении и электронная дифракция (рис. 1, *d*) однозначно указывают на то, что пленка состоит из нанокристаллов ZnO размером от 2–3 до 10 nm. Анализ поверхности частиц  $Y_2O_3$  показал, что слой оксида цинка на внешней поверхности сфер  $Y_2O_3$  отсутствует. Такие пленки встречаются крайне редко. Предполагается, что они образуются при промывании инфильтрованных частиц  $Y_2O_3$ . Естественно предположить, что поверхность пор в частице оксида иттрия покрыта подобной пленкой.



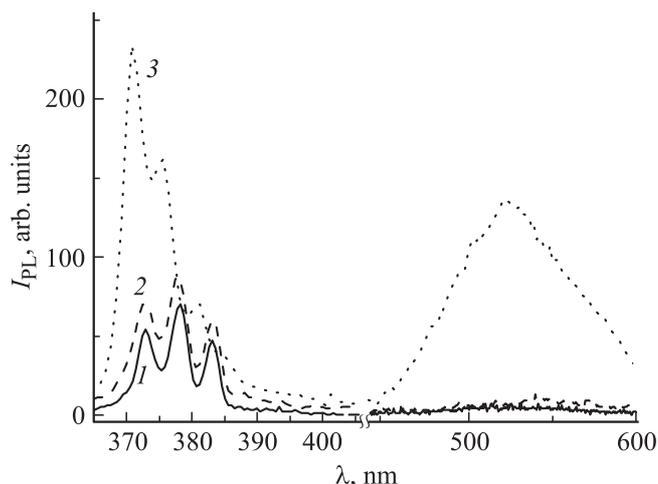
**Рис. 1.** *a)* Светлопольное изображение общего вида сферических частиц  $Y_2O_3-ZnO$ . *b)* Изображение сферических частиц  $Y_2O_3-ZnO$  в режиме одновременного сканирования и просвечивания (HAADF STEM). *c)* Фрагмент с пленкой ZnO между частицами, выделенный кружком на части *a*. *d)* HRTEM-изображение нанокристаллов ZnO в пленке между частицами  $Y_2O_3$ .



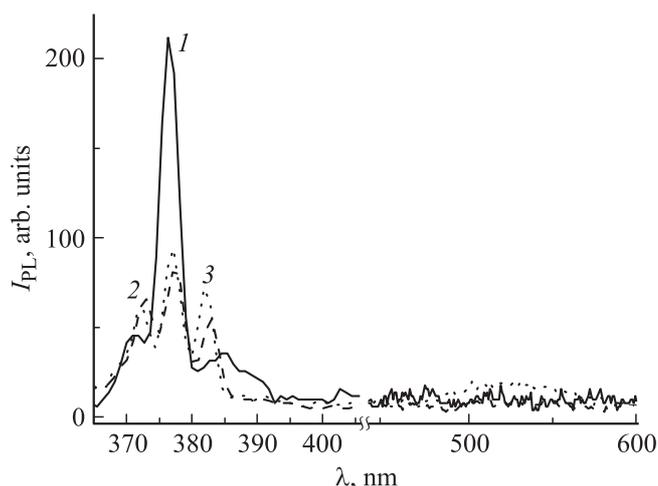
**Рис. 2.** Изображение сферической частицы  $Y_2O_3-ZnO$  в режиме HAADF STEM. Указаны места (квадраты 1 и 2, точки 1 и 2), где определялся элементный состав методом EDX. Темный контраст соответствует порам в образце.

Анализ методом энергодисперсионной спектроскопии показал, что цинк преимущественно содержится в порах оксида иттрия (рис. 2). Наибольшее содержание цинка обнаружено в площади поры, обозначенной квадратом 2 и в точке 1 внутри этой поры. Несколько меньше цинка находится в поре, обозначенной квадратом 1. В точке 2 на поверхности сферы без пор цинка не обнаружено. Средняя концентрация оксида цинка в порошке  $Y_2O_3-ZnO$  составила около 5 wt.%. РФА выявил в этих образцах только две фазы: кубический оксид иттрия и гексагональный оксид цинка.

Рис. 3 показывает спектры ФЛ сферических частиц  $Y_2O_3-ZnO$  с диаметром 130 nm после отжига при различных температурах в случае импульсного возбуждения азотным лазером с пиковой мощностью  $400 \text{ kW/cm}^2$ . При малой температуре отжига ( $600^\circ\text{C}$ ) кривые ФЛ состоят из краевого свечения оксида цинка, которое включает нескольких элементарных полос с максимумами при 372, 377 и 383 nm (кривая 1). Увеличение температуры отжига нанокompозита до  $800^\circ\text{C}$  лишь



**Рис. 3.** Спектры ФЛ гетерочастиц  $Y_2O_3-ZnO$  со средним диаметром 130 nm после отжига при температуре 600 (1), 800 (2) и 1000°C (3) при возбуждении лазерным излучением 337.1 nm,  $T = 80$  K.



**Рис. 4.** То же, что на рис. 3, для гетерочастиц со средним диаметром 180 nm.

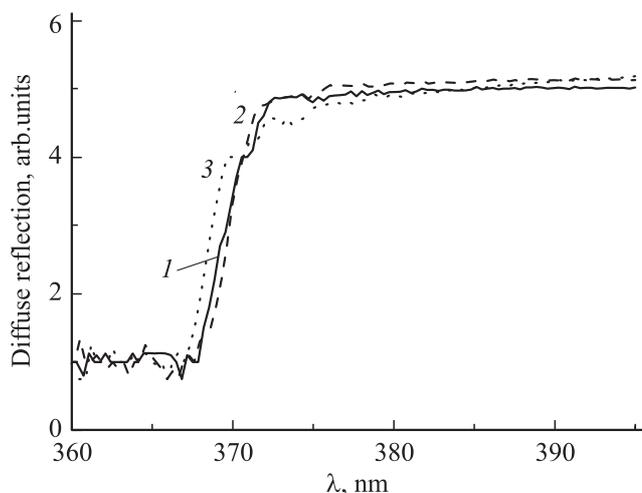
немного увеличивает интенсивность краевого свечения, не изменяя форму и положение спектральных линий (кривая 2). Максимальная температура отжига 1000°C приводит не только к появлению интенсивной широкой полосы зеленой ФЛ с максимумом 520 nm, но и к изменению краевого свечения (кривая 3). Его интенсивность увеличивается почти в 3 раза, а максимумы элементарных полос сдвигаются в коротковолновую область спектра. Новое положение максимумов в этом случае будет 371, 375 и 381 nm. Кроме того, число линий ФЛ возрастает: появляется новая элементарная полоса в длинноволновой области с максимумом 385 nm. Можно отметить также уширение всех полос краевого свечения при высокотемпературном отжиге частиц  $Y_2O_3-ZnO$  с диаметром 130 nm.

На рис. 4 представлены спектры ФЛ сферических частиц  $Y_2O_3-ZnO$  со средним диаметром 180 nm, измеренные при температуре жидкого азота. В данном случае наблюдается еще более сильное различие формы спектров для образцов, отожженных при различных температурах. Высокая температура отжига 1000°C приводит также к появлению широкой зеленой полосы люминесценции с максимумом при 520 nm, связанной с точечными кристаллическими дефектами оксида цинка (кривая 3). В краевой области спектра для температур отжига 800 и 1000°C хорошо различимы три полосы свечения с максимумами при 372, 377 и 382 nm, причем у образцов с максимальной температурой отжига 1000°C положение пиков сдвинуто на 1 nm в коротковолновую область спектра. В спектрах ФЛ частиц  $Y_2O_3-ZnO$  после низкотемпературного отжига 600°C (кривая 1) превалирует полоса с максимумом 376 nm, интенсивность которой почти на порядок выше интенсивности других полос свечения. Все наблюдаемые особенности спектров ФЛ гетерочастиц относятся к оксиду цинка, а оксид иттрия в данном случае выступает в качестве прозрачной матрицы сферической формы, не вносящей вклада в наблюдаемое свечение. Ранее в работе [13] была подробно исследована природа полос спонтанной и стимулированной краевой люминесценции порошков ZnO при азотной температуре и возбуждении импульсным азотным лазером. При этом поликристаллические зерна оксида цинка микронного размера отжигались на воздухе при аналогичных температурах. Поэтому можно связать наблюдаемые нами полосы ФЛ гетерочастиц  $Y_2O_3-ZnO$  в ультрафиолетовой области спектра со следующими переходами в оксиде цинка: полоса свечения с максимумом при 372 nm соответствует комбинации связанных на акцепторах экситонов (AX), полоса 377 nm — рекомбинации электронов с переходом из зоны проводимости на акцепторный уровень (EA), полоса 382 nm — фоновому повторению полосы рекомбинации связанных экситонов AX-LO. Было также обнаружено возникновение на порошках ZnO стимулированной люминесценции на длине волны 376 nm (P-полоса) для мощностей оптической накачки более 1820 kW/cm<sup>2</sup>. Очевидно, что в гетерочастицах  $Y_2O_3-ZnO$  с диаметром 180 nm также возникает стимулированная люминесценция (рис. 4, кривая 1), но при гораздо меньшей интенсивности накачки азотного лазера (400 kW/cm<sup>2</sup>). Подробно пороговые и спектральные характеристики данного стимулированного свечения, а также его зависимость от размеров сферического резонатора описаны нами в работе [14]. Можно лишь отметить, что именно сферичность гетерочастиц  $Y_2O_3-ZnO$  приводит к уменьшению порога возникновения в них лазерного эффекта по сравнению с порошками оксида цинка произвольной формы.

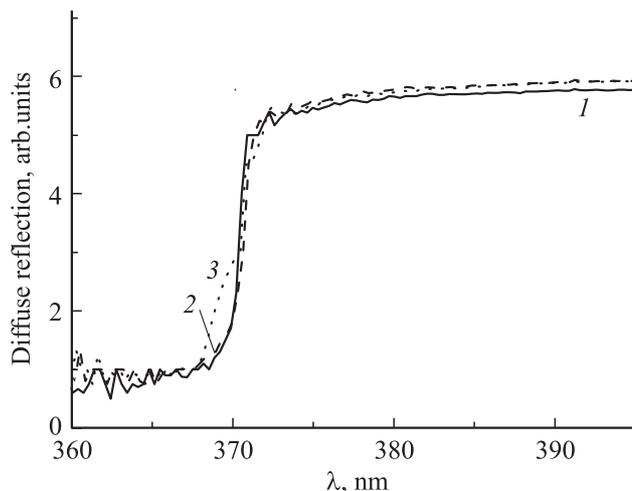
В настоящей работе нас больше интересует влияние отжига гетерочастиц на их оптические свойства. Впервые, отжиг при высокой температуре 1000°C приводит к появлению зеленой ФЛ, связанной с рекомби-

нацией электронов через вакансии кислорода и цинка. Очевидно, что столь высокие температуры вызывают испарение атомов цинка и кислорода из кристаллической решетки наночастиц  $ZnO$  в порах оксида иттрия. В результате их стехиометрия ухудшается и появляются собственно дефектные полосы свечения в зеленой области спектра. Во-вторых, наблюдается коротковолновый сдвиг линий краевого свечения (около 1 nm) для максимальной температуры отжига гетерочастиц  $Y_2O_3-ZnO$  (кривые 3). Это может быть связано с уменьшением при отжиге размеров нанокристаллов оксида цинка в порах оксида иттрия. Их размер за счет испарения компонентов становится сравнимым с борновским радиусом экситонов. В частицах (квантовых точках) столь малого размера происходит квантование энергии свободных электронов и дырок и увеличивается эффективная ширина запрещенной зоны для оптических переходов в люминесценции и поглощении.

Поэтому коротковолновое смещение пиков должно наблюдаться не только в краевой люминесценции, но и в спектрах оптического поглощения наноконкомпозитов. Поскольку гетерочастицы  $Y_2O_3-ZnO$  представляют собой диффузионно-рассеивающую среду белого цвета, при измерении спектров диффузного отражения излучения галогенной лампы, пропущенного через монохроматор, регистрируются спектры пропускания материала (рис. 5 и 6). На рис. 5 представлены спектры диффузного отражения гетерочастиц со средним диаметром 130 nm, измеренные при температуре жидкого азота. Видно резкое падение рассеянного сигнала в области ширины запрещенной зоны оксида цинка 368 nm (3.37 eV). Кривая диффузного отражения образцов после отжига при 1000°C имеет несколько ступенек в области падения сигнала (кривая 3). Если в длинноволновой части спада они связаны с наличием мелких собственных дефектов



**Рис. 5.** Спектры диффузного отражения гетерочастиц  $Y_2O_3-ZnO$  со средним диаметром 130 nm после отжига при температуре 600 (1), 800 (2) и 1000°C (3) при возбуждении лазерным излучением 337.1 nm,  $T = 80$  K.



**Рис. 6.** То же, что на рис. 5, для гетерочастиц со средним диаметром 180 nm.

в кристаллической решетке, то коротковолновая часть спада сдвинута на 1 nm по сравнению со случаем низких температур отжига из-за эффективного увеличения ширины запрещенной зоны. Эффект обусловлен размерным квантованием электронов в более мелких нанокристаллах оксида цинка в порах оксида иттрия, размер которых уменьшается в процессе высокотемпературного отжига. Дефектность этих нанокристаллов также возрастает, что хорошо коррелирует с данными по исследованию ФЛ. Похожие результаты получаются при измерении диффузного отражения на гетерочастицах  $Y_2O_3-ZnO$  со средним диаметром 180 nm (рис. 6). Здесь также отжиг при температуре 1000°C приводит к появлению нескольких ступенек на кривой спада сигнала в области краевого поглощения оксида цинка (кривая 3). Хорошо заметен коротковолновый сдвиг края поглощения, характерный для квантовых точек оксида цинка малого размера порядка 2–5 nm. При этом понятно, что нанокристаллы в порах сфер из оксида иттрия имеют значительный разброс по размерам, что приводит к ступенчатому характеру спада и его размытию.

Имеет место также неоднородное уширение краевой люминесценции за счет большого числа кристаллических дефектов в гетерочастицах  $Y_2O_3-ZnO$  после отжига при максимальной температуре. Более того, интенсивность ФЛ гетероструктур с минимальной температурой отжига 600°C может резко возрастать, и люминесценция может принимать стимулированный характер в экситонной области спектра именно за счет хорошей кристалличности оксида цинка при этом режиме отжига. Таким образом, для создания люминесцентных источников света лучше использовать низкотемпературный режим отжига исследованных наноконкомпозитов. При этом сферическая форма гетерочастиц дает дополнительное преимущество в уменьшении порога лазерной генерации внедренного в поры оксида цинка.

Дело в том, что для сферических частиц с размером порядка длины волны света происходит изменение локальной плотности фотонных состояний и времени излучательной рекомбинации. Кроме излучательных мод появляются дискретные связанные фотонные моды шепчущей галереи с высокой добротностью. В результате локальная плотность фотонных состояний для излучения уменьшается, что приводит к дополнительному уменьшению вероятности излучательной рекомбинации нанокристаллов ZnO или увеличению времени затухания люминесценции для сферических гетерочастиц. В нашем случае это приводит к возможности получения инверсной заселенности при меньших интенсивностях оптической накачки по сравнению с порошковым люминофором [13,14]. Этот чисто квантовый эффект обуславливает преимущества гетерочастиц  $Y_2O_3-ZnO$  при получении низкороговой лазерной генерации, так как они по своей геометрии являются оптическими резонаторами с высокой добротностью.

#### 4. Заключение

Методом синтеза сферических коллоидных частиц оксида иттрия с дисперсией размеров в интервале 10–15% и формированием нанопокровов из оксида цинка внутри сфер путем соосаждения получены монодисперсные гетерочастицы состава  $Y_2O_3-ZnO$  (5 wt.%). Изучена структура, проведен анализ спектров диффузного отражения и фотолюминесценции гетерочастиц, а также влияния на эти свойства отжига на воздухе при различных температурах. Обнаружено изменение спектров люминесценции и уменьшение порога лазерной генерации гетерочастиц почти на порядок в сравнении с порошковым люминофором ZnO, приготовленным и обработанным в тех же температурных условиях, что и гетерочастицы. Основной вклад в изменение порога вносит наличие оптических связанных мод высокой добротности в области экситонного спектра оксида цинка для определенного диаметра гетерочастицы (180 nm) по сравнению с порошком или частицами другого диаметра (130 nm). Кроме того, размерное квантование света внутри наносферы-ядра с меньшим, чем у оксида цинка, показателем преломления вызывает уменьшение локальной плотности фотонных состояний для гетерочастиц, также приводящее к уменьшению вероятности излучательной рекомбинации и к увеличению времени жизни возбужденного состояния нанокристаллов ZnO.

Показано, что для нанокристаллов ZnO в порах структуры на основе сфер оксида иттрия уменьшаются размеры и увеличивается число собственных кристаллических дефектов при больших температурах отжига за счет испарения атомов цинка и кислорода, что ухудшает излучательные характеристики оксида цинка. Предложенная технология синтеза люминофора в порах наносфер дает возможность получать в будущем люминофоры нового типа с регулируемым за счет размерного квантования

фотонов спектральными и лазерными характеристиками свечения.

#### Список литературы

- [1] А.Н. Грузинцев, А.Н. Редькин, К. Бартхоу. ФТП **44**, 654 (2010).
- [2] W. Strek, E. Zych, D. Hreniak. J. Alloys Comp. **344**, 332 (2002).
- [3] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko. Phys. Rev. Lett. **72**, 416 (1996).
- [4] K.-M. Lin, C.-C. Lin, Y.-Y. Li. Nanotechnology **17**, 1745 (2006).
- [5] H.-J. Feng, Y. Chen, F.-Q. Tang, J. Ren. Mater. Lett. **60**, 737 (2006).
- [6] C. Lin, H. Wang, D. Kong, M.Yu. Eur. J. Inorg. Chem. **18**, 3667 (2006).
- [7] H.L. Xia, F.Q. Tang. J. Phys. Chem. B **112**, 9175 (2003).
- [8] N.V. Bondar, M.S. Brodyn, Yu.V. Yermolayeva, A.V. Tolmachev. Physica E **43**, 1882 (2011).
- [9] Г.А. Емельченко, А.Н. Грузинцев, М.Н. Ковальчук, В.М. Масалов, Э.Н. Самаров, Е.Е. Якимов, С. Barthou, И.И. Зверькова. ФТП **39**, 1375 (2005).
- [10] H.S. Yoo, H.S. Jang, W.B. Im, J.H. Kang, D.Y. Jeon. J. Mater. Res. **22**, 2017 (2007).
- [11] N.A. Dulina, Yu.V. Yermolaeva, A.V. Tolmachev, Z.P. Sergienko, O.M. Volk, E.A. Volk, N.A. Matvievskaia, P.V. Matveychenko. J. Eur. Ceram. Soc. **30**, 1717 (2010).
- [12] Yu.V. Yermolaeva, A.V. Tolmachev, V. Tkachenko, N. Danilenko. J. Cryst. Growth **317**, 87 (2011).
- [13] А.Н. Георгобидани, А.Н. Грузинцев, Е.Е. Якимов, К. Бартхоу, П. Беналлул. ФТП **39**, 692 (2005).
- [14] А.Н. Грузинцев, Г.А. Емельченко, Н.А. Дулина, Ю.В. Ермолаева, А.В. Толмачев. ФТП **46**, 1094 (2012).