

# Трехмерная периодическая решетка нанокристаллов $ZrO_2$ в прозрачной матрице диоксида кремния

© В.М. Масалов, А.А. Жохов, В.С. Горелик\*, Е.А. Кудренко, Э.А. Штейнман,  
А.Н. Терещенко, М.Ю. Максимук, А.В. Баженов, И.И. Зверькова, Г.А. Емельченко

Институт физики твердого тела РАН,  
Черноголовка, Московская обл., Россия  
\* Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
Москва, Россия

E-mail: emelch@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 16 июля 2009 г.)

Определены условия синтеза нанокompозита опал–диоксид циркония–углерод в форме монолитного (без пор) прозрачного диоксида кремния с упорядоченным распределением нанокристаллов по всему объему образца. Нанокристаллы  $ZrO_2$  образуют трехмерную периодическую решетку нанокластеров с размерами от нескольких нм до нескольких десятков нм. Такой композит проявляет свойства фотонного кристалла. Образцы исследованы методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, фотолюминесценции и рамановского рассеяния. Установлено структурное состояние и пространственное расположение в композите нанокристаллов диоксида циркония и кластеров углерода. Измерены спектры фотолюминесценции оптического пропускания и отражения композитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 07-02-00411, 07-02-00106, 07-02-12027, 08-02-00114, 08-02-90020, 08-02-90252), а также программы Президиума РАН „Квантовые свойства конденсированных сред“ и программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 27.

## 1. Введение

Получение и исследование нанокompозитов в разных материальных системах открывает новые возможности для их практического использования во многих областях, таких как механика, электроника, оптика, оптоэлектроника и др. Наиболее сложными в изготовлении являются трехмерные нанокompозиты с периодическим распределением компонентов в объеме образца. В оптике регулярно структурированные нанокompозиты образовали новый класс материалов — фотонные кристаллы. Для них характерны новые возможности управления светом [1].

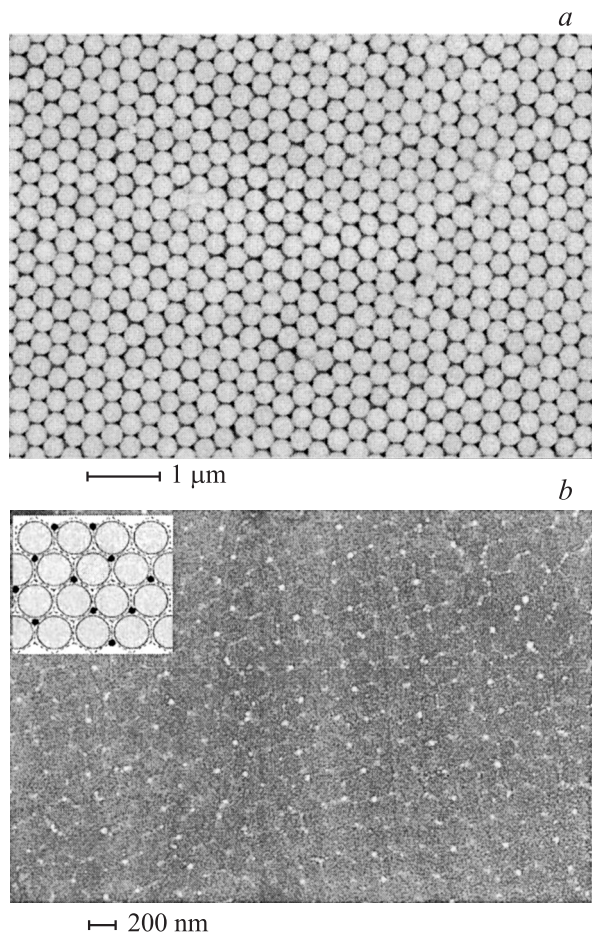
Часто используемым методом, позволяющим создавать трехмерные упорядоченные структуры, является матричный метод. Он основан на заполнении теми или иными веществами правильных решеток пустот в природных или искусственных матрицах-кристаллах, например, цеолитов, асбестов, опалов [2]. Матричный метод синтеза был широко использован для создания мезо- и макропористой керамики [3–6], полимеров [7], полупроводниковых подрешеток кластеров Si, Te, GaAs, HgSe, CdS [8–10], инвертированных опалов из CdSe [11], Si [12], Ge [13]. Объемные образцы композитов на основе опаловых матриц характеризуются рассеянием света и непрозрачны в видимой области спектра. Опал является сорбентом как жидких, так и газообразных веществ, что на практике может приводить к нежелательному изменению его оптических и механических свойств. Высокотемпературная обработка улучшает механические свойства и может улучшить оптические свойства монолитного нанокompозита, однако фотонная запре-

щенная зона образцов деградирует при температурах отжига 1300 К и выше [14].

Целью настоящей работы является получение и характеристика монолитного (без пор) материала из диоксида кремния, прозрачного в видимой области спектра, с упорядоченным распределением нанокристаллической фазы, которая образует трехмерную периодическую решетку нанокластеров по всему объему образца. Идея заключается в том, чтобы для сохранения периодической структуры опала при его термообработке заполнить межглобулярные поры веществом, не взаимодействующим с диоксидом кремния в условиях отжига. Одним из таких веществ может быть диоксид циркония, используемый при создании ювелирного материала „gilsonite“ [15]. В настоящей работе исследованы концентрационные и температурные условия получения нового типа фотонного кристалла на основе решетки нанокристаллов с размером от несколько нанометров до нескольких десятков нанометров, периодически расположенных в однородной прозрачной матрице аморфного диоксида кремния. Образцы исследованы методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, фотолюминесценции, пропускания и отражения света в оптическом диапазоне и рамановского рассеяния.

## 2. Изготовление композитов

Основой для получения композитов опал– $ZrO_2/C$  являлась опаловая матрица, представляющая собой трехмерную плотноупакованную систему монодисперсных шарообразных частиц (глобул) диоксида кремния



**Рис. 1.** СЭМ-изображение поверхностей исходной опаловой матрицы, грань (111) (*a*) и нанокompозита опал- $ZrO_2/C$  (*b*). На вставке представлена схема образования сотовой структуры для грани (111) опала.

(рис. 1, *a*). Глобулы  $SiO_2$  образуют кубическую гранецентрированную решетку. На рис. 1, *a* показана грань (111) этой решетки. Частицы диоксида кремния получали прямым гидролизом тетраэтоксисилана в спиртоводоаммиачном растворе (метод Штобера–Финка–Бона) [16]. Подробности технологии приготовления опаловых матриц приведены в работе [17]. Полученные матрицы пропитывали водным раствором  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  с концентрацией оксихлорида циркония в интервале, соответствующем 1.5–10 wt.% оксида циркония в системе  $SiO_2-ZrO_2$ . После пропитки матрицу обрабатывали в гидроксиде аммония в течение суток. В результате в порах опаловой матрицы осаждался гидроксид циркония  $Zr(OH)_4$ . Путем сушки и отжига матриц при температуре около  $500^\circ C$  гидроксид циркония разлагали до оксида циркония. Для введения углерода в опал использовали водорастворимые органические соединения, которыми пропитывали матрицу, далее сушили при давлении, близком к давлению насыщенного пара растворителя. В дальнейшем органические соединения разлагали внутри матрицы до углерода в ходе отжига в инертной

атмосфере (Ar) при температурах  $600-650^\circ C$ . Вместо углерода могут быть введены другие ингредиенты для формирования новых функциональных свойств. Заключительным этапом создания композитов опал- $ZrO_2/C$  было спекание матриц диоксида кремния с осажденными в порах между частицами  $SiO_2$  диоксидом циркония и углеродом при температуре  $1200^\circ C$  в течение 30 h на воздухе. Отдельные образцы были обработаны в вакууме при температуре  $1500^\circ C$  в течение 2 h. В результате был получен прозрачный стеклообразный материал с периодически распределенными внутри него кластерами  $ZrO_2$  и C. Расположение кластеров представляет собой реплику системы пустот между исходными шарами  $SiO_2$  опала. Параметры решетки определяются диаметром исходных шаров диоксида кремния с учетом  $\sim 15\%$  усадки матрицы в процессе высокотемпературного отжига.

### 3. Методы характеристики

Рентгенофазовый анализ был выполнен с использованием рентгеновского дифрактометра Siemens D-500, излучение  $CoK_\alpha$ . Изучение микроструктуры полученного композита проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения Zeiss Supra 50 VP (1.3 nm при ускоряющем напряжении 20 kV и рабочем расстоянии 2 mm). Ускоряющее напряжение от 100 V до 30 kV, максимальное увеличение до 900 000. Элементный состав был исследован с использованием системы микроанализа с волнодисперсионным (EDX) и энергодисперсионным (WDX) спектрометрами. В качестве программного обеспечения использована программа INCA 350.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измеряли при комнатной температуре с использованием охлаждаемого германиевого детектора. ФЛ возбуждалась гелий-кадмиевым лазером с длиной волны 325 nm и мощностью накачки  $0.5 W/cm^2$ . При измерении спектров отражения использовали галогенную лампу как источник света. Спектры оптического пропускания плоскопараллельных пластин образцов опал- $ZrO_2/C$  измеряли на спектрометре „Specord“.

Спектры комбинационного рассеяния измеряли на спектрометре Dilor Microdil при комнатной температуре. Образец помещали в фокальную плоскость микроскопа, куда в пятно диаметром порядка  $5 \mu m$  фокусировалось непрерывное излучение He-Ne-лазера с длиной волны 632.8 nm и мощностью порядка нескольких mW. Значение волнового числа было известно с точностью  $\pm 1 cm^{-1}$ , спектральное разрешение составляло  $3 cm^{-1}$ . Измерения спектров проводили в геометрии обратного рассеяния без анализа поляризации. Поправка на аппаратную функцию прибора не учитывалась, известно лишь, что аппаратная функция зависит от волнового числа плавно и слабо. Типичное время измерения для одной точки на образце составляло 1 h.

#### 4. Структура нанокомпозитов

На рис. 1 представлены изображения поверхностей образцов исходного опала, грань (111) (рис. 1, *a*) и нанокомпозита опал– $ZrO_2/C$  (рис. 1, *b*), полученные с помощью СЭМ. Диаметр глобул диоксида кремния в исходном опале составлял 290 nm. На рис. 1, *b* представлено изображение этой же грани опаловой матрицы после технологической обработки, описанной в разделе 2. Поверхность нанокомпозита была слегка отполирована и для изучения в электронном микроскопе запылена слоем золота толщиной от 15 до 30 nm. На изображении видна сотовая структура, повторяющая форму межглобулярного пространства между сферами  $SiO_2$  в исходной опаловой матрице (рис. 1, *a*). Рентгеновский энергодисперсионный анализ участков с сотовой структурой подтвердил наличие диоксида циркония концентрацией  $\sim 1.5$  wt.%. Содержание углерода, определенное по потере массы образца при отжиге в кислородной атмосфере при 1200 K, составило  $\sim 0.5$  wt.%. Расположение кластеров диоксида циркония представляет собой реплику системы пустот между исходными шарами  $SiO_2$ . Схема образования сотовой структуры представлена на вставке к рис. 1, *b*. Темными кружками на ней обозначены нанокластеры в окта- и тетрапорах, пуктиром — кластеры, осажденные на поверхность шаров диоксида кремния. Параметры решетки определяются диаметром исходных шаров диоксида кремния с учетом  $\sim 15\%$  усадки матрицы в процессе высокотемпературного отжига. Размер частиц диоксида циркония в углах сотовых шестиугольников изменяется в интервале 10–50 nm, грани сот содержат частицы  $ZrO_2$  значительно меньшего размера. Они соответствуют частицам диоксида циркония, осажденным на поверхность шаров  $SiO_2$ . Следует отметить дифференциацию размеров частиц по углам сот: чаще всего из шести частиц две имеют более крупный размер. Это соотношение соответствует наличию двух типов пор в опаловой структуре: на каждую глобулу приходится одна октапора и две тетрапоры. Их размеры (по диаметру вписанного шара) соотносятся как 2:1. Ранее мы наблюдали [14], что при высокотемпературной обработке композита опал–оксид эрбия образец спекается в однородную массу. Поры исчезают. На месте пор остаются включения оксида эрбия в форме шаров правильной круглой формы, размер которых варьируется от 30 до 70 nm. На основе анализа расстояний между круглыми включениями и их относительных размеров сделано предположение о том, что малые включения образовались в тетрапорах, более крупные включения — в октапорах опаловой матрицы. Это предположение относится и к композиту опал–диоксид циркония. Однако есть принципиальное различие сравниваемых композитов. Оксид эрбия реагирует с диоксидом кремния, образуя силикат эрбия и растворяясь в матрице [14,18]. Это приводит к разрушению периодической структуры опаловой матрицы при спекании. Диоксид циркония в

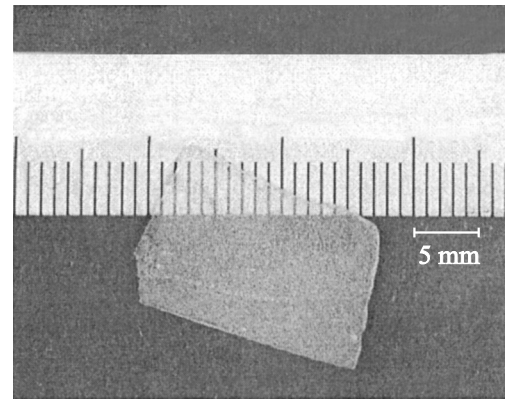


Рис. 2. Прозрачный образец композита опал–диоксид циркония с содержанием 3.7 wt.%  $ZrO_2$ . Толщина пластинки 0.7 mm.

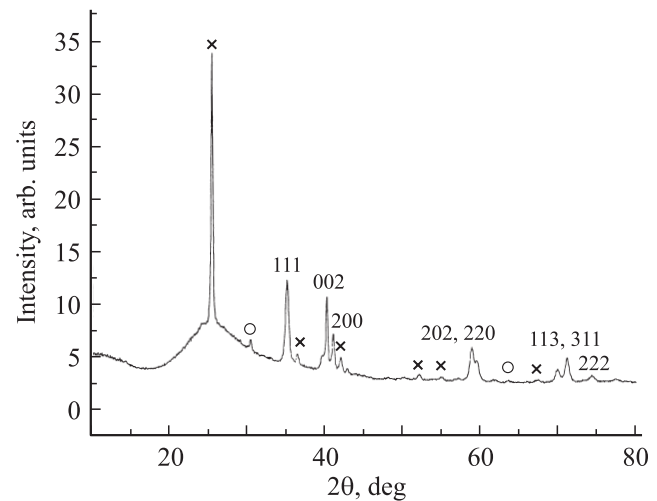
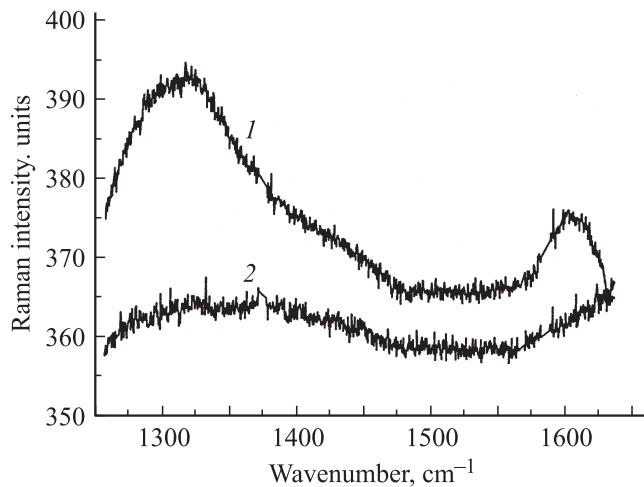


Рис. 3. Дифрактограмма нанокомпозита опал–диоксид циркония–углерод: *hkl*-индексы отражений тетрагональной модификации  $ZrO_2$ , крестики — кристобалит  $SiO_2$ , кружки — графит 2H.

условиях отжига не реагирует с материалом опаловой матрицы, что подтверждают наши рентгеновские данные (см. далее) и результаты работы [15]. В итоге высокотемпературный отжиг приводит к спеканию опаловой матрицы до стеклообразного состояния, при этом диоксид циркония сохраняет периодичность своего расположения по порам опаловой матрицы с учетом ее усадки. На рис. 2 показан прозрачный образец композита опал–диоксид циркония с содержанием 3.7 wt.%  $ZrO_2$ . Прозрачность образцов в видимой области спектра зависит от концентрации диоксида циркония. При приближении концентрации  $ZrO_2$  к 10 wt.% образец начинает мутнеть и выше этой концентрации становится непрозрачным.

Рентгенофазный анализ (рис. 3) показывает, что исследуемый образец многофазный, в нем присутствуют аморфная фаза  $SiO_2$  (диффузный пик); тетрагональная



**Рис. 4.** Спектры комбинационного рассеяния опал- $ZrO_2/C$  (1) и исходного опала (2).

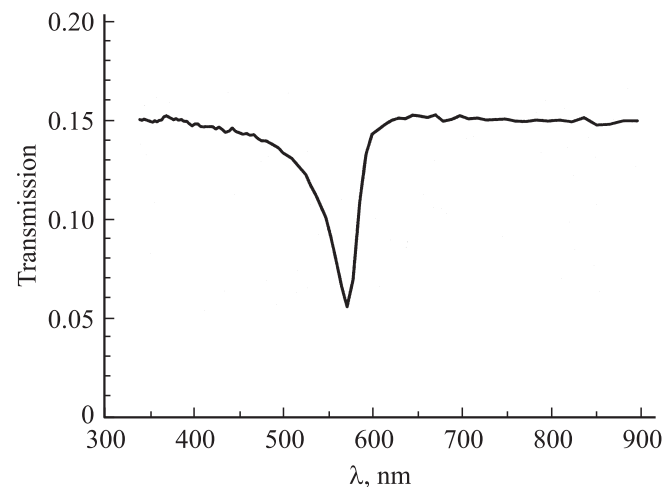
модификация  $ZrO_2$  (JCPDS 17-0923), индексы  $hkl$  приведены на рисунке, параметры решетки  $a = 0.5095$  nm,  $c = 0.5196$  nm;  $SiO_2$  — кристобалит (JCPDS 39-1425). Кроме того, в дифракционном спектре есть несколько линий, которые ввиду малой интенсивности можно идентифицировать лишь предположительно — как графит  $2H$  (JCPDS 41-1487).

Для выявления структурного состояния углерода в композите был измерен спектр комбинационного рассеяния в диапазоне от 100 до  $4000\text{ cm}^{-1}$ , заметные особенности были обнаружены лишь в области  $1200\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ . В спектре наблюдались две широкие полосы: одна — около  $1600\text{ cm}^{-1}$ , другая — около  $1315\text{ cm}^{-1}$  (полоса  $D$ ) (рис. 4, кривая 1). Эти полосы, в частности их интенсивности и ширины, являются в графите „мерой беспорядка“. Сравнивая наш спектр с известными данными, можно заключить, что он принципиально не отличается от спектра „полностью аморфного“ графита. Сравнив же наш спектр и спектр графита с размером домена  $2.5\text{ nm}$ , приведенный в [19], легко увидеть, что у нас полоса  $1600\text{ cm}^{-1}$  заметно шире. Таким образом, у нас „размер домена“ (или, точнее, корреляционная длина фононов) существенно меньше  $2.5\text{ nm}$ . Очень широкие особенности, заметные на спектре исходного опала (рис. 4, кривая 2), по всей видимости, объясняются аппаратной функцией и/или возможным вкладом рассеянного света.

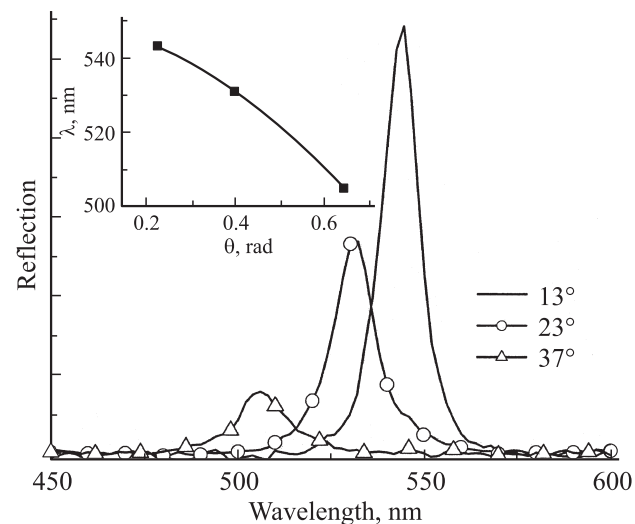
Причины возникновения полос  $1600$  и  $1315\text{ cm}^{-1}$  долгое время было предметом дискуссии. Самая распространенная (и, на наш взгляд, наиболее логичная) точка зрения состоит в том, что эти полосы получаются как результат комбинационного рассеяния света в условиях так называемого „двойного резонанса“, сопровождаемого рассеянием промежуточного электрона на дефектах структуры и рождением полностью симметричного фонона с большим квазиимпульсом (см. работу [20] и ссылки в ней).

## 5. Оптические спектры пропускания, отражения и люминесценции

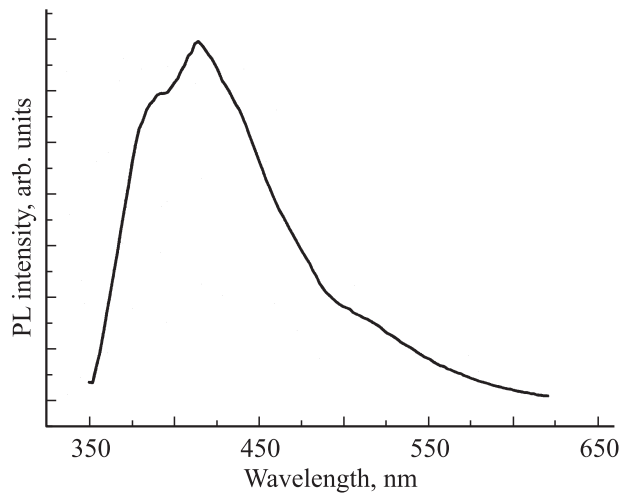
Спектры оптического пропускания  $T$  плоскопараллельных пластин образцов опал- $ZrO_2/C$  в диапазоне  $350\text{--}900\text{ nm}$  показали сильное рассеяние света, практически линейно возрастающее от  $350$  (1%) до  $900$  (37%). В результате вычитания из спектра пропускания этой линейной зависимости был получен спектр пропускания света, показанный на рис. 5. На фоне сравнительно низкого пропускания (15%) наблюдается минимум пропускания при  $568\text{ nm}$ , свидетельствующий о наличии фотонной запрещенной зоны. Эта линия асимметрична как в представлении  $T(\lambda)$ , так и в представлении  $T(h\omega)$ .



**Рис. 5.** Спектр пропускания нанокompозита опал- $ZrO_2/C$  (толщина пластины  $1.5\text{ mm}$ ).



**Рис. 6.** Спектры отражения нанокompозита опал- $ZrO_2/C$  для углов регистрации  $13$ ,  $23$  и  $37^\circ$ . На вставке — зависимость положения максимумов пиков отражения от угла падения (точки), линия — подгонка эксперимента по формуле  $\lambda_{\max} = 2d_{111} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \Theta}$ .



**Рис. 7.** Спектр фотолюминесценции нанокompозита опал- $ZrO_2/C$ .

Спектральное положение минимума пропускания света (568 nm) отличается от максимума спектров отражения (рис. 6) при нормальном падении света на поверхность образца ( $\lambda \cong 550$  nm). Это можно объяснить детектированием приповерхностных областей при измерении спектров отражения света, что отличается от анализа объема кристалла при измерении спектров оптического пропускания неоднородной среды.

На рис. 6 показаны спектры отражения нанокompозита опал- $ZrO_2/C$  для трех углов падения света, полученные посредством вычитания из общего спектра отражения части, связанной с отражением от кварцевой матрицы. На вставке показана зависимость положения максимума линии отражения (точки) от угла падения  $\theta$ . Полученная зависимость положения максимума отражения описывается выражением (линия на вставке к рис. 6)

$$\lambda_{\max} = 2d_{111} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \Theta}.$$

Наилучшая подгонка к экспериментальным точкам получена при значении  $d_{111} = 180$  nm и  $n_{\text{eff}}^2 = 2.338$ . Учитывая, что в исходном материале диаметр глобул опала составлял 290 nm, что соответствовало расстоянию между плоскостями (111) около 237 nm, мы должны предположить, что при процедуре спекания произошла значительная усадка матрицы, что удовлетворительно согласуется с данными по СЭМ, где расстояние между включениями  $ZrO_2$  составляет около 200 nm.

Пример спектра люминесценции образца опал- $ZrO_2/C$  показан на рис. 7. В спектре можно выделить несколько перекрывающихся полос люминесценции. Мы не обнаружили корреляции между содержанием циркония и интенсивностью какой-либо полосы, поэтому приписываем их появление рекомбинации на дефектах структуры в матрице  $SiO_2$ . Это могут быть, в частности, кислорододефицитные центры, возникающие в результате отжига при высоких температурах [21].

## 6. Заключение

В работе реализована идея сохранения периодической структуры опаловой матрицы при термообработках путем введения в поры опала стабилизирующей фазы, не реагирующей с диоксидом кремния в условиях отжига. Определены условия синтеза нанокompозита опал-диоксид циркония-углерод в форме монолитного (без пор) прозрачного диоксида кремния с упорядоченным распределением оксида циркония, который образует трехмерную периодическую решетку нанокластеров по всему объему образца. Методом электронной микроскопии показано, что расположение кластеров представляет собой реплику системы пустот между исходными шарами  $SiO_2$  (сотовая структура). Параметры решетки определяются диаметром исходных шаров диоксида кремния с учетом  $\sim 15\%$  усадки матрицы в процессе высокотемпературного отжига. Размер частиц диоксида циркония в углах шестиугольных сот варьирует в интервале 10–50 nm, грани сот содержат частицы  $ZrO_2$  значительно меньшего размера. Предполагается, что крупные частицы  $ZrO_2$  занимали тетра- и октапоры опаловой матрицы, мелкие осаждались на поверхности шаров  $SiO_2$ . Установлено, что предельная концентрация  $ZrO_2$  для получения прозрачного композита в видимой области спектра составляет  $\sim 10$  wt.%. По данным рентгеновского анализа диоксид циркония находится в композите в тетрагональной модификации с параметрами  $a = 0.5095$  nm,  $c = 5196$  nm. В рентгеноаморфной  $SiO_2$ -матрице нанокompозита наблюдается частичная кристаллизация с образованием фазы кристобалита. Для выявления структурного состояния углерода в композите был измерен спектр комбинационного рассеяния в диапазоне от 100 до 4000  $cm^{-1}$ . В спектре наблюдались две широкие полосы: одна — около 1600  $cm^{-1}$ , другая — около 1315  $cm^{-1}$  (полоса D). Эти полосы, в частности их интенсивности и ширины, являются в графите „мерой беспорядка“. Сравнивая наш спектр с известными данными, можно заключить, что он принципиально не отличается от спектра „полностью аморфного“ графита, а „размер домена“ (или, точнее, корреляционная длина фононов) существенно меньше 2.5 nm.

Спектр пропускания композита демонстрирует минимум пропускания при 568 nm, свидетельствующий о наличии фотонной запрещенной зоны. Угловая зависимость спектра отражения показывает сдвиг положения максимума линии отражения в коротковолновую область при увеличении угла детектирования в соответствии с законом Брэгга. При возбуждении образцов светом гелий-кадмиевого лазера с длиной волны 325 nm наблюдается достаточно интенсивная люминесценция в сине-зеленой области спектра, приписываемая дефектам структуры в матрице  $SiO_2$ , в частности кислорододефицитным центрам, возникающим в результате отжига при высоких температурах.

В отличие от глобулярных фотонных кристаллов, создаваемых на основе опаловых матриц, синтезированный фотонный кристалл является прозрачным в видимой

области спектра и может быть использован в качестве однородного оптического элемента в различных оптических устройствах. В частности, такой кристалл представляет интерес как альтернатива известному notch-фильтру. Пластина такого фотонного кристалла может быть применена при регистрации спектров комбинационного рассеяния как селективный фильтр, отражающий возбуждающее излучение и пропускающий как стоксов, так и антистоксов сигнал.

Реализованный нами подход к сохранению периодической структуры в прозрачном материале может быть перспективным при создании эффективных лазеров на стеклах.

## Список литературы

- [1] T. Krauss, R. M. De La Rue. *Progr. Quantum Electron.* **23**, 51 (1990).
- [2] В.Н. Богомолов. *УФН* **24**, 171 (1987).
- [3] P. Yang, T. Deng, D. Zhao, P. Feng, D. Pine, B.F. Chmelka, G.M. Whitesides, G.D. Stucky. *Science* **282**, 2244 (1998).
- [4] O.D. Velev, T.A. Jede, R.F. Lobo, A.M. Lenhoff. *Nature* **389**, 447 (1997).
- [5] B.T. Holland, C.E. Blanford, A. Stein. *Science* **281**, 538 (1998).
- [6] J.E.G.J. Wijnhoven, W.L. Vos. *Science* **281**, 802 (1998).
- [7] S.A. Johnson, P.J. Ollivier, T.E. Mallouk. *Science* **283**, 963 (1999).
- [8] В.Н. Богомолов, В.Г. Голубев, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, А.П. Певцов, А.В. Прокофьев, В.В. Ратников, Н.А. Феоктистов, Н.В. Шаренкова. *Письма в ЖТФ* **24**, 8, 90 (1998).
- [9] V.N. Astratov, V.N. Bogomolov, A.A. Kaplyanskii, A.V. Prokofiev, L.A. Samoilovich, S.M. Samoilovich, Yu.A. Vlasov. *Nuovo Cimento D* **17**, 1349 (1995).
- [10] D.J. Norris, Yu.A. Vlasov. *Adv. Mater.* **13**, 371 (2001).
- [11] Yu.A. Vlasov, N. Yao, D.J. Norris. *Adv. Mater.* **11**, 165 (1999).
- [12] A.E. Blanco, E. Chomski, S. Grabtchak, M. Ibisate, S. John, S.W. Leonard, C. Lopez, F. Meseguer, H. Miguez, J.P. Mondia, G.A. Ozin, O. Toader, H.M. van Drielt. *Nature* **405**, 437 (2000).
- [13] H. Miguez, F. Meseguer, C. Lopez, M. Holgado, G. Andreasen, A. Mifsud, V. Fornes. *Langmuir* **16**, 4405 (2000).
- [14] В.М. Масалов, Э.А. Штейнман, А.Н. Терещенко, Е.А. Кудренко, А.В. Баженов, М.А. Ковальчук, И.И. Ходос, Г.А. Емельченко. *ФТТ* **51**, 6, 1091 (2009).
- [15] T.C. Simonton, R. Roy, S. Komarneni, E. Breval. *J. Mater. Res.* **1**, 5, 667 (1986).
- [16] W. Stober, A. Fink, E. Bohn. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- [17] И.И. Бардышев, А.Д. Мокрушин, А.А. Прибылов, Э.Н. Самаров, В.М. Масалов, И.А. Карпов, Г.А. Емельченко. *Коллоид. журн.* **68**, 1, 20 (2006).
- [18] Г.А. Алиев, В.Г. Голубев, А.А. Дюкин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Л.М. Сорокин, Дж. Хатчисон. *ФТТ* **44**, 2125 (2002).
- [19] R.J. Nemanich, S.A. Solin. *Phys. Rev. B* **20**, 392 (1979).
- [20] J. Maultzsch. Ph. D. Thesis, Berlin (2004); [edocs.tu-berlin.de/diss/2004/maultzsch\\_janina.pdf](http://edocs.tu-berlin.de/diss/2004/maultzsch_janina.pdf).
- [21] В.С. Кортков, А.С. Зацепин, С.В. Горбунов, А.М. Мурзакаев. *ФТТ* **48**, 1205 (2006).