

Исследование структурных аспектов формирования оптических свойств наносистемы $\text{GeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3\text{—Ag}$

© А.В. Белушкин¹, С.Е. Кичанов¹, Д.П. Козленко¹, Е.В. Лукин¹, Б.Н. Савенко¹,
С.К. Рахманов², Г.П. Шевченко², В.С. Гурин², Г.Е. Малашкевич³,
V. Haramus⁴, Д.К. Погорелый⁵, К.М. Подурец⁵

¹ Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, Московская обл., Россия

² Научно-исследовательский институт физико-химических проблем
Белорусского государственного университета,
Минск, Белоруссия

³ Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Белоруссии,
Минск, Белоруссия

⁴ GKSS,
Geesthacht, Germany

⁵ Российский научный центр „Курчатовский институт“,
Москва Россия

E-mail: ekich@nf.jinr.ru

(Поступила в Редакцию 24 ноября 2009 г.)

Методами рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов исследованы структурные характеристики ксерогелей состава $95\text{GeO}_2\text{—}5\text{Eu}_2\text{O}_3$, $94.9\text{GeO}_2\text{—}5\text{Eu}_2\text{O}_3\text{—}0.1\text{Ag}$ и $99.9\text{GeO}_2\text{—}0.1\text{Ag}$, отожженных на воздухе до $T_{\text{ан}} = 850^\circ\text{C}$. Установлено, что значительное изменение относительной интенсивности полос возбуждения люминесценции ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ ионов Eu^{3+} при введении серебра коррелирует с уменьшением характерных размеров полидисперсных кластеров, образующихся при отжиге. Анализируются характер изменения химических связей в системе при кластерообразовании и их роль в формировании оптических свойств.

Работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ–ОИЯИ № X08Д-002.

1. Введение

Поиск новых оптически активных материалов, способных эффективно излучать энергию в заданной области спектра при возбуждении светом с минимальными потерями, и объяснение их физических свойств являются одной из актуальных задач современной физики конденсированного состояния и материаловедения [1]. Перспективными материалами являются наноструктурные оксидные системы, формируемые коллоидно-химическим способом, содержащие ионы редкоземельных элементов и благородных металлов [2–6]. Они отличаются высокой стабильностью, гибкостью управления спектрально-люминесцентными характеристиками за счет вариации состава, а также легко интегрируются в компоненты оптических устройств [7]. Физические свойства и эксплуатационные характеристики таких систем определяются их химическим составом, особенностями структурного строения и характером локальной структуры — формированием кластеров вокруг оптически активных ионов. В частности, ближнего и дальнего порядка атомной структуры центров и кластеров, ответственных за особенности оптического отклика; кластеров в структуре твердого тела; структурных элементов, сформированных на поверхности пленок. В последнее время научный интерес представляют пленочные системы на основе диоксида германия GeO_2 с инкапсулированными части-

цами оксидов редкоземельных элементов и благородных металлов [8–13]. Обнаружено многократное увеличение интенсивности фотолюминесценции ионов Eu^{3+} в тонких пленках $\text{GeO}_2\text{—Ag}$ после их отжига в диапазоне температур $600 < T_{\text{ан}} < 800^\circ\text{C}$ [11] и возбуждения в УФ-области спектра по сравнению с аналогичными пленками без серебра. При дополнительном легировании таких пленок золотом эффект увеличения интенсивности люминесценции Eu^{3+} сохраняется, однако величина $T_{\text{ан}}$, соответствующая максимальному проявлению этого эффекта, сдвигается с 700 до 900°C [10]. В работах [14–19] установлено, что при термическом воздействии на воздухе в пленках $\text{GeO}_2\text{—Ag}$ при температурах отжига $150\text{—}350^\circ\text{C}$ формируются полидисперсные частицы серебра размером $5\text{—}50\text{ nm}$. С увеличением температуры до 600°C эти частицы окисляются и взаимодействуют с матрицей GeO_2 с формированием фазы германата серебра $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, который при температуре выше 700°C подвергается термическому разложению на серебро и диоксид германия. Образующиеся при этом наночастицы серебра имеют диаметр до 20 nm и характеризуются более узким распределением по размерам, чем частицы серебра, образованные в этих пленках при низкой температуре (до 400°C). Реализация указанного механизма формирования наночастиц серебра обеспечивает их высокую устойчивость к окислению [14,17].

При активации пленок $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ ионами Eu^{3+} наблюдается усложнение указанных выше процессов, протекающих при отжиге. Это связано с тем, что ионы Eu^{3+} конкурируют с ионами Ag^+ за формирование соответствующих германатов (серебра или европия), влияя на состав и кинетику образования германата серебра и соответственно на температуру его термоллиза, размеры и форму наночастиц $(\text{Ag}^0)_n$ [11]. Кроме того, образующийся германат европия может привести к изменению морфологии пленки (например, пористости и зернистости), что также будет оказывать влияние на процесс окисления серебра. Наблюдаемый эффект увеличения интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в пленках обусловлен главным образом образованием в указанном температурном интервале сложных оптических центров, включающих ионы европия, простые и сложные ионы серебра и его олигомерные кластеры Ag_m^{n+} , стабилизированные на поверхности серебряных наночастиц, с одновременной реализацией химической связи Eu-O-Ag . Это позволяет достичь высокого (близкого к 100%) квантового выхода передачи электронных возбуждений редкоземельному активатору от ионов и олигомерных кластеров серебра. При полном окислении серебра в пленках ($T_{\text{ан}} > 800^\circ\text{C}$) эффект увеличения интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} не наблюдается.

Для выяснения причин, обуславливающих значительное изменение оптических свойств системы $\text{GeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3\text{-Ag}$, необходима информация о ее структурных характеристиках и их изменении при отжиге. В настоящей работе проведено структурное исследование системы $\text{GeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ методами рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов, направленное на выявление роли структурных изменений и кластерообразования в формировании оптических свойств.

2. Описание эксперимента

Для исследований использовались образцы в форме ксерогелей, которые формировались из соответствующих композитных золей GeO_2 с высушиванием на воздухе при 60°C [14]. В качестве исходного использовался золь GeO_2 , полученный переосаждением порошкообразного GeO_2 в присутствии раствора аммиака. При получении композитного золя в исходный оксидный золь добавляли расчетное количество водного раствора $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и/или AgNO_3 , перемешивали для равномерного распределения компонентов и подвергали ультразвуковой обработке в течение 2 min.

Отжиг исследуемых образцов производился на воздухе. Время отжига для каждой температуры — 1 h.

Эксперименты по рентгеновской дифракции проводились на порошковом дифрактометре экспериментальной станции „Медиана“ (источник синхротронного излучения „Сибирь-2“, РНЦ „Курчатовский институт“) [20]. Длина волны рентгеновского излучения составляла 0.578 \AA . Время одного измерения — око-

ло 1 min. Экспериментальные данные были обработаны с помощью программы FullProf [21].

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов проводились на спектрометре SANS-1 [22] исследовательского реактора FRG-1 (GKSS, Германия). Четыре позиции детектора, соответствующие различным расстояниям от образца, позволяют проводить эксперименты в диапазоне переданного импульса q от 0.005 до 0.25 \AA^{-1} . Длина волны нейтронов λ в эксперименте составляла 8.1 \AA , а разрешение $\Delta\lambda/\lambda = 0.01$. Исследуемый образец помещался в кварцевый контейнер толщиной 1 mm. Для всех полученных спектров была выполнена процедура коррекции на фон и анизотропию детектора.

3. Основные результаты

3.1. Рентгеновская дифракция. На рис. 1 (вверху) представлены рентгеновские дифрактограммы ксерогелей $99.9\text{GeO}_2\text{-}0.1\text{Ag}$ для различных температур отжига. При $T_{\text{ан}} = 150^\circ\text{C}$ наблюдается аморфная фаза (на рис. 1 дифрактограммы для этой температуры отсутствуют, поскольку она мало информативна). Небольшие дифракционные рефлексы при $2\theta = 8.17(3)^\circ$ и $16.12(4)^\circ$ могут указывать на присутствие германатов аммония [23], образующихся в процессе синтеза ксерогелей. При повышении $T_{\text{ан}}$ до 200°C наблюдается кристаллизация исходной аморфной фазы (рис. 1), структура которой описывается гексагональной симметрией с пространственной группой $P3_221$. Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки при $T_{\text{ан}} = 200^\circ\text{C}$ $a = 4.994(3) \text{ \AA}$ и $c = 5.648(4) \text{ \AA}$ близки к величинам

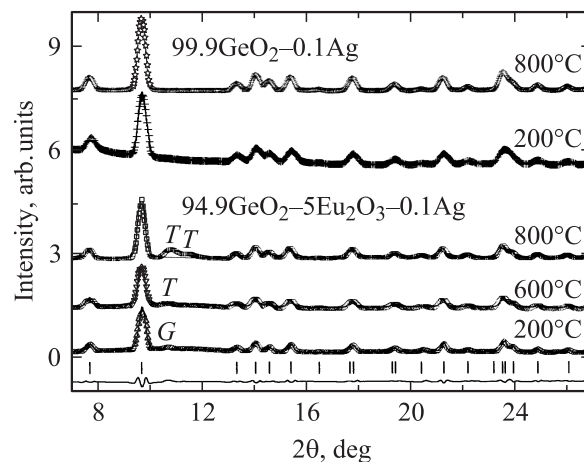


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы ксерогелей $99.9\text{GeO}_2\text{-}0.1\text{Ag}$ для температур отжига $T_{\text{ан}} = 200, 800^\circ\text{C}$ и $94.9\text{GeO}_2\text{-}5\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{Ag}$ для температур отжига $T_{\text{ан}} = 200, 600, 800^\circ\text{C}$. Представлены экспериментальные точки, рассчитанный профиль, разностная кривая (для соединения $94.9\text{GeO}_2\text{-}5\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{Ag}$ и $T_{\text{ан}} = 200^\circ\text{C}$). Штрихами показаны положения брэгговских пиков для гексагональной фазы. G — дополнительные рефлексы от фазы германатов аммония, образующихся при синтезе ксерогелей (200°C), T — рефлексы от тетрагональной фазы GeO_2 (600 и 800°C).

для гексагонального диоксида германия GeO_2 [24]. Диффузный фон в районе структурного пика (101/011) на $2\theta \sim 9.6^\circ$ может указывать на неполную кристаллизацию исходной аморфной фазы. Он исчезает при дальнейшем повышении температуры отжига. Образовавшаяся гексагональная фаза стабильна вплоть до $T_{\text{ан}} = 800^\circ\text{C}$. Появления фазы германата серебра $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, который обнаруживается в аналогичных по составу ксерогелях, но с большим содержанием серебра (в 10 раз) [16], в исследуемых ксерогелях не наблюдается.

На рис. 1 (внизу) представлены рентгеновские дифрактограммы ксерогеля $94.9\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3-0.1\text{Ag}$ для различных температур отжига. Дифрактограммы системы $95\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3$ идентичны дифрактограммам $94.9\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3-0.1\text{Ag}$, что связано с незначительным влиянием малой концентрации Ag на параметры кристаллической структуры. Дополнительные пики малой интенсивности в диапазоне углов рассеяния $10-12^\circ$ также можно приписать рефлексам от германатов аммония, образующихся в процессе синтеза ксерогелей (Powder diffraction file PDF [6–45], PDF [21–795]). При увеличении температуры отжига существенных изменений на дифрактограммах не обнаружено. В интервале температур отжига вплоть до 800°C гексагональная фаза GeO_2 сохраняется. Вместе с тем при $T_{\text{ан}} = 600-800^\circ\text{C}$ наблюдаются малоинтенсивные рефлексы, которые можно отнести к тетрагональному GeO_2 (PDF [35–729]), образовавшемуся в результате разложения примесной фазы германатов аммония. Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки составили $a = 4.987(5) \text{ \AA}$ и $c = 5.651(7) \text{ \AA}$ при $T_{\text{ан}} = 200^\circ\text{C}$. При $T_{\text{ан}} < 800^\circ\text{C}$ в районе структурного пика (101) на $2\theta \sim 10^\circ$ наблюдается сильное диффузное гало (так же как и в случае системы $99.9\text{GeO}_2-0.1\text{Ag}$), которое при высоких температурах отжига ($T_{\text{ан}} = 800^\circ\text{C}$) исчезает.

3.2. Малоугловое рассеяние нейтронов. На рис. 2, *a* представлены спектры малоуглового рассеяния нейтронов для ксерогелей системы $99.9\text{GeO}_2-0.1\text{Ag}$. С увеличением $T_{\text{ан}}$ от 150 до 850°C в диапазоне переданных импульсов до 0.3 \AA^{-1} наблюдается смещение кривых интенсивности по абсолютной величине, а в области от 0.5 до 2 \AA^{-1} — также изменение их наклона. Такое поведение, возможно, связано с присутствием некоторой остаточной доли воды в объеме исследуемых образцов, которая испаряется при более высоких температурах отжига. Подобный характер кривой малоуглового рассеяния может указывать на фрактальную структуру [25] ксерогеля $99.9\text{GeO}_2-0.1\text{Ag}$, которая не изменяется с ростом температуры отжига. Фрактальную размерность D можно оценить из уравнения для интенсивности малоуглового рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega = q^{-D}$. При $T_{\text{ан}} = 850^\circ\text{C}$ получаем $D = 2.97 \pm 0.05$.

На рис. 2, *b, c* представлены спектры малоуглового рассеяния нейтронов для ксерогелей $95\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3$ и $94.9\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3-0.1\text{Ag}$. При увеличении температуры отжига от 150 до 550°C наблюдаются заметные изменения в кривых малоуглового рассеяния. Для

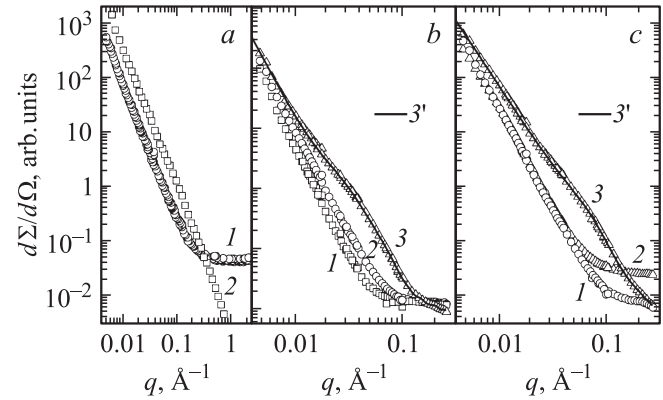


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов ксерогелей $99.9\text{GeO}_2-0.1\text{Ag}$ (*a*), $95\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3$ (*b*) и $94.9\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3-0.1\text{Ag}$ (*c*) для температур отжига $T_{\text{ан}} = 150$ (1), 850 (2) и 550°C (3). Для кривых, соответствующих $T_{\text{ан}} = 550^\circ\text{C}$, представлены теоретические кривые $3'$, рассчитанные по формуле (1).

описания сложной формы кривых предложена модель, включающая рассеяние от крупных кластеров, которое можно описать функцией вида $q^{-\alpha}$, и кластеров промежуточного размера, которое можно представить с помощью обратного Фурье-преобразования [26]. Тогда в приближении изотропных частиц интенсивность рассеяния можно записать в виде

$$d\Sigma(q)/d\Omega = Aq^{-\alpha} + 4\pi \int_0^{\infty} p(r) \frac{\sin qr}{qr} dr, \quad (1)$$

где плотность длины рассеяния $p(r)$ от кластеров промежуточного размера в точке r выражается через автокорреляционную функцию контраста

$$p(r) = r^2 \int \Delta\rho(u)\Delta\rho(r+u)u^2 du. \quad (2)$$

Здесь $\Delta\rho(r)$ — парная функция распределения контраста, рассчитываемая как разность между плотностью длины рассеяния кластеров в точке r и усредненной плотностью длины рассеяния матрицы ρ_s : $\Delta\rho(r) = \rho(r) - \rho_s$.

Парная функция распределения кластеров промежуточного размера, имеющих конечный максимальный размер D_{max} , аппроксимировалась линейной комбинацией конечного числа N кубических B -сплайнов, равномерно распределенных в интервале от 0 до D_{max} .

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N a_i \phi_i(r), \quad (3)$$

где a_i — коэффициент i -го кубического B -сплайна $\phi_i(r)$.

Верхний предел значений параметра r , входящий в обратное Фурье-преобразование, выбирался таким образом, чтобы функция $p(r)$ стремилась к нулю для больших значений r .

Расчитанные значения максимального размера и радиуса гирации промежуточных кластеров для ксерогелей $\text{GeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{GeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3\text{--Ag}$ в зависимости от температуры отжига

| Состав, mol.% | $T_{\text{an}}, ^\circ\text{C}$ | $D_{\text{max}}, \text{Å}$ | $R_g, \text{Å}$ |
|---|---------------------------------|----------------------------|-----------------|
| 95 $\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3$ | 350 | 190 | 59.3 ± 1.1 |
| | 550 | 200 | 62.1 ± 1.5 |
| 94.9 $\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--}0.1\text{Ag}$ | 350 | 90 | 31.1 ± 0.7 |
| | 550 | 100 | 36.1 ± 0.7 |

Согласно используемой модели, можно оценить парную функцию распределения для системы невзаимодействующих кластеров. На рис. 3 представлены кривые распределения размеров промежуточных кластеров для ксерогелей 95 $\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3$ и 94.9 $\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--}0.1\text{Ag}$ для температур отжига 350 и 550°. По полученным зависимостям $p(r)$ можно определить радиус гирации R_g , характеризующий размер промежуточных кластеров,

$$R_g = \left[\frac{\int_0^D r^2 p(r) dr}{\int_0^D p(r) dr} \right]^{1/2}. \quad (4)$$

Расчитанные значения радиусов гирации R_g и максимальных размеров промежуточных агрегатов D_{max} представлены в таблице.

Средние размеры промежуточных кластеров для систем 95 $\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3$ и 94.9 $\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--}0.1\text{Ag}$ различаются практически в 2 раза (см. таблицу), причем при увеличении температуры отжига их размер незначительно увеличивается. Это указывает на существенное изменение морфологии частиц в ксерогелях с оксидом европия при добавлении серебра. Учитывая отсутствие подобных кластеров в ксерогелях GeO_2 и $\text{GeO}_2\text{--Ag}$, можно полагать, что их появление обусловлено кластеризацией оксокомплексов европия. Причину же значительного уменьшения размеров этих кластеров при введении серебра можно связать с образованием химических связей Eu--O--Ag , формирование которых было однозначно установлено для пленок $\text{GeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3\text{--Ag}$ при $T_{\text{an}} \approx 700^\circ\text{C}$ и выше [11]. Поскольку простые ионы серебра (а именно такие и должны превалировать в ксерогелях при используемых концентрациях Ag) в подобных системах являются одновалентными, они могут лишь замыкать кислородные „мостики“, т. е. образование таких связей должно вести к дроблению формирующихся кластеров. В пользу указанной причины свидетельствует анализ спектров возбуждения люминесценции¹ ионов Eu^{3+} в исследованных ксерогелях, отожженных при 550°C (рис. 4). Как видно, введение серебра сопровождается увеличением приблизительно в 1.3 и 2 раза

¹ Спектры возбуждения люминесценции измеряли на спектрофлуориметре СДЛ-2.

„сверхчувствительных“ спектральных полос ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ($\lambda \approx 395 \text{ nm}$) и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ ($\lambda \approx 318 \text{ nm}$), интенсивность которых определяется параметром Ω_6 [27]. Согласно [28,29], увеличение этого параметра интенсивности свидетельствует об уменьшении степени ковалентности связи Ln--O . Действительно, оценивая силу единичной химической связи по методике [30], находим, что для связей $\text{Eu}^{3+}\text{--O}^{2-}$ и $\text{Ag}^+\text{--O}^{2-}$ ее величина составляет соответственно 1.25 и 1.29 относительных единиц. Это приведет, согласно известному правилу „поляризации и контрполяризации“, к смещению кислорода от иона Eu^{3+} к Ag^+ в цепи Eu--O--Ag и уменьшению степени ковалентности связи Eu--O . Исчезновение описанных кластеров с увеличением T_{an} до 850°C может свидетельствовать об образовании новой фазы (возможно, германата европия). При этом в соответствии с [11] логично ожидать формирования многомеров окисленно-

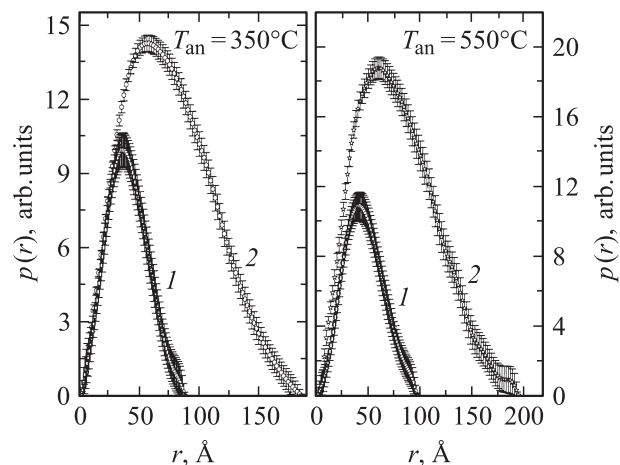


Рис. 3. Функция распределения размеров промежуточных агрегатов для ксерогелей 94.9 $\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--}0.1\text{Ag}$ (1) и 95 $\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3$ (2) для температур отжига 350 и 550°C.

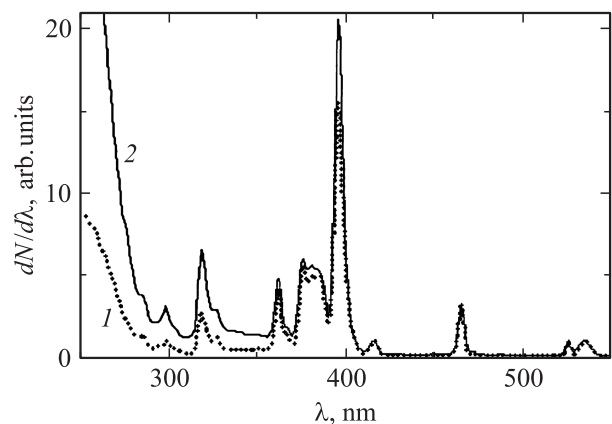


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} в ксерогелях 95 $\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3$ (1) и 94.9 $\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--}0.1\text{Ag}$ (2), нормированные по магнитодипольной полосе ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$. Длина волны регистрации 615 nm.

го серебра и появления соответствующих им кластеров. Однако из-за малых концентраций Ag такие кластеры в нашем эксперименте не обнаруживаются.

4. Заключение

Проведенные исследования методами рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов структурных свойств ксерогелей $99.9\text{GeO}_2-0.1\text{Ag}$, $95\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3$ и $94.9\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3-0.1\text{Ag}$ показали, что GeO_2 в этих системах кристаллизуется в гексагональной фазе симметрии $P3_121$. Установлено, что в зависимости от температуры отжига в интервале $350-550^\circ\text{C}$ в ксерогелях, содержащих европий, по сравнению с ксерогелями без него наблюдается образование промежуточных кластеров с „диаметром“ $\sim 200 \text{ \AA}$. Введение в эти ксерогели серебра ведет к уменьшению размеров таких кластеров вдвое. Данный факт можно объяснить дроблением кластеров из-за образования химических связей $\text{Eu}-\text{O}-\text{Ag}$, о чем свидетельствует увеличение относительной интенсивности полос возбуждения люминесценции ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ ионов Eu^{3+} . При высоких температурах отжига ($T_{\text{ан}} = 850^\circ\text{C}$) в этих ксерогелях наблюдается распад образованных кластеров, что логично связать с образованием новой фазы германата европия.

Список литературы

- [1] H. Chandler. *Mater. Sci. Eng. R* **49**, 113 (2005).
- [2] B. Long, Z. Lide, W. Xiaoping. *Solid State Commun.* **104**, 9, 553 (1997).
- [3] S.T. Selvan, T. Hayakawa, M. Nagami. *J. Phys. Chem. B* **103**, 7064 (1999).
- [4] H. Nabika, S. Deki. *J. Eur. Phys. D* **24**, 363 (2003).
- [5] R.M. Almeida, A.C. Marques. In: *The 13th Int. Workshop on Sol-Gel Science and Technology*. University of California, Los Angeles (2005). P. 143.
- [6] C. Pivin, M. Sendova-Vassileva, G. Lagarde, F. Singh, A. Podhorodecki. *J. Phys. D.* **39**, 2955 (2006).
- [7] C. Feldmann. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 511 (2003).
- [8] G. De. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **11**, 289 (1998).
- [9] G.E. Malashkevich, G.P. Shevchenko, S.V. Serezhkina, P.P. Pershukovich. In: *The 13th Int. Workshop on Sol-Gel Science and Technology*. University of California, Los Angeles (2005). P. 415.
- [10] Г.Е. Малашкевич, Г.П. Шевченко, С.В. Сereжкина, Г.А. Денисенко, П.П. Першукевич. *Изв. РАН. Сер. физ.* **70**, 11, 1662 (2006).
- [11] Г.Е. Малашкевич, Г.П. Шевченко, С.В. Сereжкина, П.П. Першукевич, Г.И. Семкова, Г.К. Глушонок. *ФТТ* **49**, 1804 (2007).
- [12] Г.П. Шевченко, Г.Е. Малашкевич, С.В. Ващенко, Ю.В. Бокшиц, Л.Т. Потапенко, С.К. Рахманов. В сб.: *Химические проблемы создания новых материалов и технологий* / Под ред. О.А. Ивашкевича. БГУ, Минск (2008). В. 3. С. 10.
- [13] С.В. Ващенко, Ю.В. Бокшиц, А.П. Ступак, Г.П. Шевченко. *ЖФХ* **83**, 3, 528 (2009).
- [14] Yu. V. Bokshits, L.T. Potapenko, S.V. Serezhkina, G.P. Shevchenko. *Mater. Sci.* **20**, 4, 101 (2002).
- [15] С.В. Сereжкина, Г.П. Шевченко, С.К. Рахманов. В сб.: *Химические проблемы создания новых материалов и технологий* / Под ред. О.А. Ивашкевича. Минск (2003). С. 168.
- [16] С.В. Сereжкина, Г.П. Шевченко, С.К. Рахманов. В сб.: *Свиридовские чтения* / Под ред. Т.Н. Воробьевой. Минск (2004). В. 1. С. 143.
- [17] С.В. Сereжкина, Л.Т. Потапенко, Ю.В. Бокшиц, Г.П. Шевченко, В.В. Свиридов. *ФХС* **29**, 5, 673 (2003).
- [18] S.V. Serezhkina, G.P. Shevchenko, S.K. Rakhmanov. *Superlatt. Microstruct.* **36**, 47 (2004).
- [19] S.V. Serezhkina, E.A. Tyavlovskaya, G.P. Shevchenko, S.K. Rakhmanov. *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 35 (2005).
- [20] V.L. Aksenov, V.P. Glazkov, S.E. Kichanov, D.K. Pogoreliy, K.M. Podurets, V.A. Somenkov, B.N. Savenko. *Nucl. Instr. Meth. A* **575**, 266 (2007).
- [21] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [22] H.B. Stuhmann, N. Burkhardt, G. Dietrich, R. Jünemann, W. Meerwinck, M. Schmitt, J. Wadzack, R. Willumeit, J. Zhao, K.H. Nierhaus. *Nucl. Instr. Meth. A* **356**, 133 (1995).
- [23] И.В. Танаев, М.Я. Шпирт. *Химия германия*. Химия, М. (1967). С. 121.
- [24] T. Tsuchiya, T. Yamanaka, M. Matsui. *Phys. Chem. Miner.* **25**, 94 (1998).
- [25] H.D. Bale, P.W. Schmidt. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 6, 596 (1984).
- [26] O. Glatter. *J. Appl. Cryst.* **10**, 415 (1977).
- [27] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Raynak. *J. Chem. Phys.* **49**, 4450 (1968).
- [28] S. Tanabe, T. Ohyagi, S. Todoroki, T. Hanada, N. Soga. *J. Appl. Phys.* **73**, 8451 (1993).
- [29] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrhart, M. Bettinelli, A. Speghini. *J. Non-Cryst. Solids* **240**, 66 (1998).
- [30] Н.Н. Ермоленко. В сб.: *Стекло, ситаллы и силикатные материалы*. Вышэйш. шк., Минск (1976). 3.