

Влияние высокотемпературной обработки на структуру и эмиссионные свойства опала, легированного эрбием

© В.М. Масалов, Э.А. Штейнман, А.Н. Терещенко, Е.А. Кудренко, А.В. Баженов,
М.А. Ковальчук*, И.И. Ходос*, Г.А. Емельченко

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
Черноголовка, Московская обл., Россия

* Институт проблем технологии микроэлектроники Российской академии наук,
Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: emelch@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 28 августа 2008 г.)

Исследовано влияние высокотемпературной обработки композитов опал–эрбий на их спектральные свойства в области длин волн $1.5 \mu\text{m}$, измерена концентрационная зависимость интенсивности люминесценции от содержания эрбия и изучена структура композита методом просвечивающей электронной микроскопии после высокотемпературной обработки. Регулярная структура композитов претерпевает значительные изменения вплоть до полной утраты периодичности при температурах отжига 1500 K и длительностях обработки 10 h и более. При этом композиты спекаются в однородную массу. Поры исчезают. На месте пор остаются включения оксида эрбия в форме шаров правильной круглой формы, размер которых варьирует от 30 до 70 nm . Измерения спектров люминесценции в области длин волн $1.5 \mu\text{m}$ для композитов опал–эрбий с концентрацией оксида эрбия в диапазоне $0.25\text{--}16 \text{ wt.}\%$ показали максимум выхода люминесценции при содержании Er_2O_3 в композите $1 \text{ wt.}\%$. При исследовании влияния температуры и длительности обработки образцов на интенсивность люминесценции обнаружен немонотонный характер зависимости от времени отжига для всех исследованных температур. Обсуждаются причины такого поведения. Исследования спектров отражения композитов опал– $1 \text{ wt.}\%$ Er_2O_3 после термообработок показывают, что фотонная запрещенная зона образцов деградирует при температурах отжига 1300 K и выше. Намечен способ сохранения периодической структуры при термообработках путем введения в опал стабилизирующей фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-02-00411).

PACS: 42.70.Qs, 61.46.Nk, 62.23.St

1. Введение

Исследования и разработки новых материалов для телекоммуникационных систем ведутся весьма интенсивно, определяя высокую динамику развития этого направления. Наноконпозиционные материалы, содержащие оксид эрбия, широко исследуются для создания оптических усилителей в телекоммуникационных системах, работающих на длинах волн света $1.54 \mu\text{m}$ (стандартная длина волны для кварцевых волноводов) [1–5]. Известно, что стекла на основе диоксида кремния являются подходящей матрицей для ионов эрбия, что позволяет получить высокое оптическое усиление до 4.2 dB/cm в волноводных усилителях, изготовленных из этих материалов [6,7]. Однако, чтобы достичь усиления в таком материале, требуется большая мощность накачки вследствие малого сечения поглощения ионов эрбия при возбуждении светом с длиной волны 980 или 1540 nm и малой силы осциллятора излучательных переходов. Увеличение концентрации ионов эрбия приводит к тушению люминесценции, которое проявляется даже при малых концентрациях активаторов. Поэтому главным параметром при выборе эрбий-допированных материалов, пригодных для эффективного усиления света $1.5 \mu\text{m}$, является способность изолировать ионы Er^{3+} друг от друга для ослабления концентрационного тушения. Высокая

квантовая эффективность люминесценции ионов эрбия в коллоидных частицах диоксида кремния при 1550 nm была продемонстрирована в работах [8–16]. В частности, был приготовлен инвертированный опал из диоксида кремния, активированного эрбием [12]. Эти образцы демонстрировали стоп-зону в ультрафиолетовой области спектра, поэтому никакого ее влияния на эмиссию в инфракрасной области (при 1550 nm) не наблюдалось.

В настоящей работе в качестве материала для легирования эрбием используется синтетический опал, представляющий собой периодическую структуру с плотнейшей упаковкой шаров из аморфного диоксида кремния диаметром около 800 nm . Стоп-зона этой структуры по нормали к грани (111) гранецентрированной кубической решетки находится вблизи 1600 nm . Объем пор в опале потенциально может быть заполнен соединениями эрбия концентрацией выше $50 \text{ wt.}\%$. Присутствие пор как внутри каждой SiO_2 -сферы [17], так и между ними создает уникальную наносреду с распределением нанокристаллов соединений эрбия по трем типам пор, а именно в окта- и тетрапорах между силикатными глобулами и внутри глобул, состоящих из первичных частиц SiO_2 размером порядка 10 nm . Согласно [5], оксид эрбия внутри опаловой матрицы может образовать три типа фазовых состояний: 1) твердый раствор Er-SiO_2 ; 2) силикаты эрбия составов Er_2SiO_5 и $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на поверхности SiO_2 -

сфер; 3) оксид эрбия Er_2O_3 в порах между глобулами. Доля эрбия в каждом фазовом состоянии определяется условиями термообработки образцов. Важным параметром фотонного кристалла является положение фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ). ФЗЗ опала легко перестраивается в область излучения ионов Er^{3+} , что позволяет управлять их спонтанной эмиссией. Настройка края ФЗЗ (область высокой плотности фотонных состояний) на излучение эрбия путем изменения размера глобул диоксида кремния приведет к росту интенсивности излучения и повышению времени жизни возбужденных состояний. Таким образом, благодаря разветвленной структуре пор в опале содержание эрбия внутри опала может изменяться в широких пределах, при этом мы можем целенаправленно изменять как пространственное распределение, так и фазовое состояние комплексов эрбия. Оптимизация концентрации, фазового состава и пространственного распределения эрбия в опале даст возможность получить материал с высоким оптическим усилением. Опал является сорбентом как жидких, так и газообразных веществ, что приводит к нежелательному изменению оптических и механических свойств при его практическом использовании. Высокотемпературная обработка повышает механические свойства и может улучшить оптические свойства монолитного нанокompозита, как это наблюдается в синтетическом опале „gilsonite“, содержащем несколько процентов оксида циркония [18]. Ранее мы изучали эволюцию плотности и пористости опаловой матрицы при отжиге до 1200°C [19].

В настоящей работе исследовано влияние высокотемпературной обработки композитов опал–эрбий на их спектральные свойства в области длин волн $1.5\ \mu\text{m}$, измерена зависимость интенсивности люминесценции от содержания эрбия и изучена структура композита методом просвечивающей электронной микроскопии после высокотемпературной обработки.

2. Экспериментальная часть

Субмикросферы диоксида кремния синтезировали модифицированным способом Штобера [20,21]. Объемные образцы с упорядоченной структурой и плотнейшей упаковкой сфер диоксида кремния изготовлены путем седиментации водной суспензии сфер [22]. Для изготовления композитов образцы опала были заполнены водным раствором нитрата эрбия, обработаны раствором аммония для осаждения гидроксида эрбия $\text{Er}(\text{OH})_3$, высушены при $368\ \text{K}$ и выдержаны при $1100\ \text{K}$ в течение $4\ \text{h}$ с целью разложения гидроксида до оксида Er_2O_3 . Концентрацию оксида эрбия в композите варьировали в интервале от 0.25 до $16\ \text{wt.}\%$. После формирования оксида эрбия все образцы отжигались в течение 1 – $60\ \text{h}$ при температурах 900 , 1100 , 1200 , 1300 , 1400 и $1500\ \text{K}$ на воздухе.

Рентгенографические исследования образцов осуществлялись на рентгеновском дифрактометре Siemens

D-500 на $\text{Fe}\ K_\alpha$ -излучении. Изучение структуры полученного композита проводилось с помощью электронного просвечивающего микроскопа JEM-2000FXII. Элементарный состав был исследован методом рентгеновского энергодисперсионного анализа с использованием аналитической системы Link An95, позволяющей определять химические элементы, начиная с Na.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) измеряли при комнатной температуре с использованием охлаждаемого германиевого детектора. ФЛ возбуждалась гелий-кадмиевым лазером с длиной волны $325\ \text{nm}$ и мощностью накачки $0.5\ \text{W}/\text{cm}^2$. При измерении спектров отражения использовали галогенную лампу как источник света.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Оптические свойства. Чтобы оценить содержание оксида эрбия в образцах, демонстрирующих максимальную интенсивность люминесценции при $1.5\ \mu\text{m}$, были приготовлены композиты опал–эрбий с концентрацией оксида эрбия в диапазоне 0.25 – $16\ \text{wt.}\%$ и измерены их спектры люминесценции при одних и тех же условиях возбуждения и регистрации. На рис. 1 представлены спектры люминесценции некоторых образцов с различной концентрацией оксида эрбия, измеренные при комнатной температуре, а рис. 2 показывает зависимость интенсивности ФЛ всех исследованных образцов как функцию концентрации оксида эрбия в опаловой матрице. Эти образцы композитов прошли длительную термообработку при $1500\ \text{K}$ в течение $60\ \text{h}$ на воздухе. Представленные на рис. 1,2 данные выделяют композит опал– $1\ \text{wt.}\%$ Er_2O_3 , который демонстрирует максимальную интенсивность ФЛ $1.5\ \mu\text{m}$. В дальнейшем

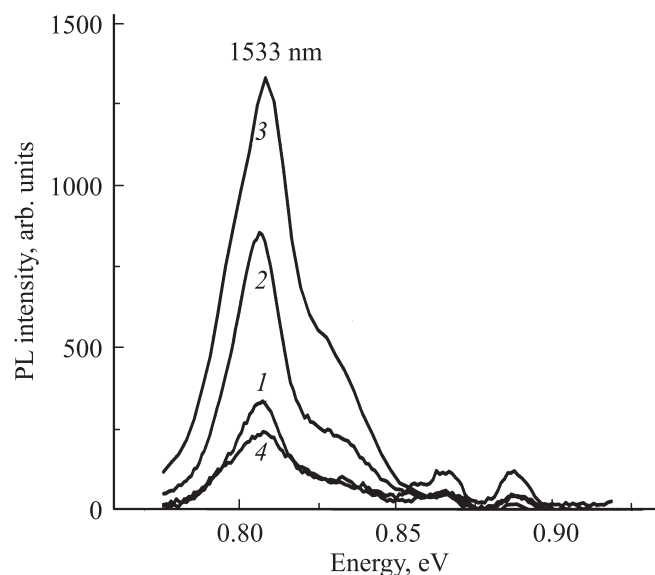


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции композитов опал– Er^{3+} при концентрациях оксида эрбия, равных 0.25 (1), 0.5 (2), 1.0 (3) и $2.0\ \text{wt.}\%$ (4).

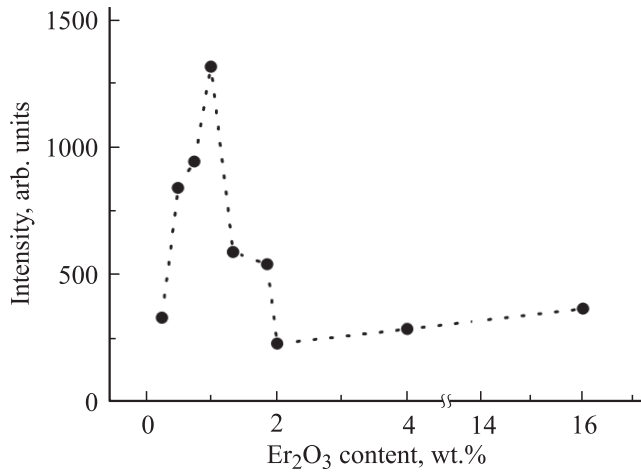


Рис. 2. Влияние содержания Er_2O_3 в опаловой матрице на интенсивность линии люминесценции 1533 nm. $T = 300$ K.

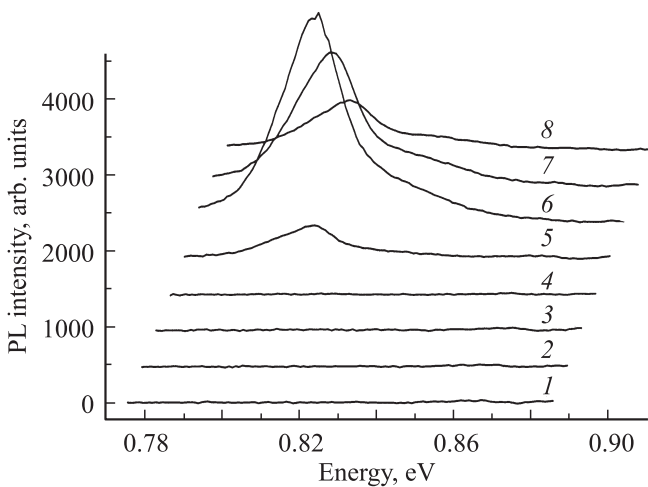


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции композитов опал–1 wt.% Er_2O_3 в зависимости от температуры и длительности отжига. 1 — 900 K, 5.5 h; 2 — 900 K, 29 h; 3 — 1100 K, 10 h; 4 — 1100 K, 29 h; 5 — 1300 K, 10 h; 6 — 1300 K, 29 h; 7 — 1500 K, 10 h; 8 — 1500 K, 29 h.

композиты опал–1 wt.% Er_2O_3 были подвергнуты термообработкам при различных температурах и длительностях с целью изучения влияния этих параметров на эмиссионные свойства образцов. Рис. 3 демонстрирует спектры ФЛ композитов опал–1 wt.% Er_2O_3 , прошедших термообработку при температурах 900, 1100, 1300 и 1500 K в течение 10 и 29 h на воздухе. Как видно из рис. 3, температуры отжига 900, 1100 и 1200 K (не показана на рис. 3) слишком малы, чтобы активировать достаточную эмиссию образцов. Образцы, обработанные при 1300 K (29 h) и 1500 K (10 h), показывают сопоставимый выход люминесценции. Измерения влияния температуры (1300, 1400 и 1500 K) и длительности отжига (1–60 h) на интенсивность люминесценции показали немонотонный характер зависимости от времени отжига для всех исследованных температур. Это может

быть следствием неоднородного распределения оксида эрбия по объему опаловой матрицы, что подтверждает обнаруженная тенденция к немонотонному характеру зависимости только в первые сутки отжига (для температур 1400 и 1500 K). С дальнейшим увеличением длительности отжига интенсивность люминесценции перестает заметно изменяться. Для температуры отжига 1300 K немонотонность сохраняется во всем исследованном диапазоне до 60 h. Другими причинами немонотонности могут быть изменения фазового состояния эрбия и его пространственного распределения в опаловой матрице в процессе высокотемпературной обработки. В пользу неоднородного фазового состояния ионов эрбия говорят уширенные линии люминесценции (полуширина 35–45 nm).

Спектры отражения исходной опаловой матрицы по нормали к грани (111) демонстрируют узкий пик (коэффициент отражения 60%, полуширина 6.5%) в области 1.5 μm , что указывает на высокое качество матрицы (рис. 4). При отжиге происходит спекание глобул опала и уменьшение межслоевого расстояния. Этот процесс приводит к коротковолновому сдвигу стоп-зоны и ее деградации. На рис. 4 показаны спектры отражения опаловой матрицы после отжига при температуре 1300 K в течение 1, 2 и 3 h на воздухе. Сдвиг максимума отражения наблюдается только после первого часа отжига. Второй и третий часы отжига не изменяют положение пика отражения. Однако интенсивность отражения в стоп-зоне продолжает падать с увеличением длительности отжига. На рис. 5 показаны спектры отражения исходной опаловой матрицы (рис. 5, кривая 1) после отжига при 1300 K, 1 h (рис. 5, кривая 2) и после инфильтрации оксида эрбия с последующим отжигом при 1300 K, 1 h (рис. 5, кривая 3). Отжиг опаловой матрицы без эрбия приводит к коротковолновому сдвигу максимума отражения за счет сокращения межслоевого расстояния при

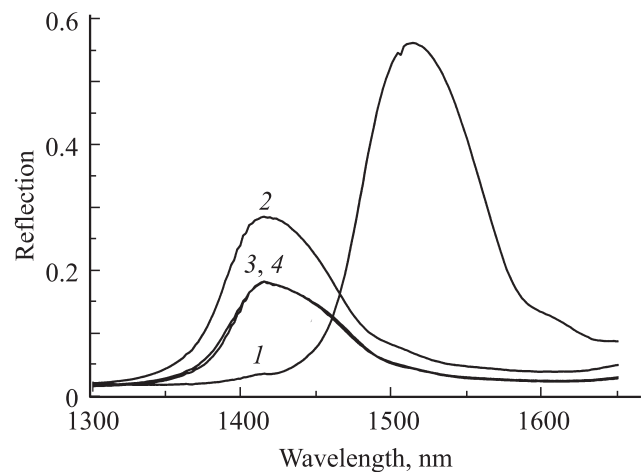


Рис. 4. Модификация спектра отражения опаловой матрицы в процессе отжига при температуре 1300 K: 1 — исходный образец до отжига, 2–4 — отжиг в течение 1, 2 и 3 h соответственно.

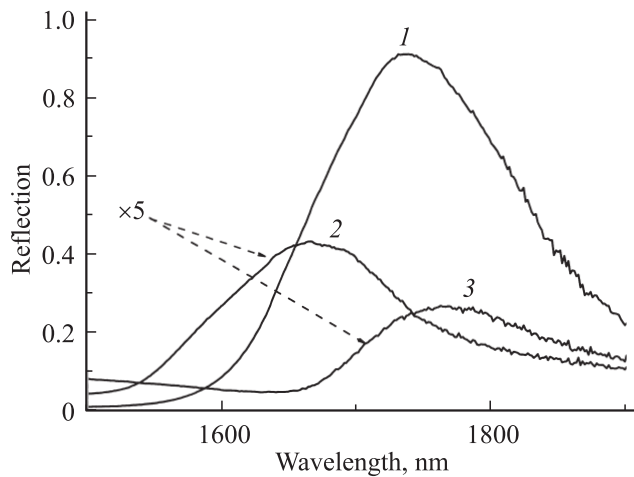


Рис. 5. Спектры отражения исходной опаловой матрицы (1), после отжига при 1300 К в течение 1 h (2) и после инфильтрации оксида эрбия с последующим отжигом при 1300 К в течение 1 h (3).

спекании. Введение оксида эрбия в пустоты опаловой матрицы с последующим отжигом сдвигает стоп-зону в длинноволновую область спектра благодаря повышению среднего эффективного коэффициента преломления композита (рис. 5, кривая 3). При этом значительно падает интенсивность пика отражения. Результаты измерений спектров отражения композитов опал–1 wt.% Er_2O_3 после отжига при температуре 1500 К показали, что при длительности отжига до 5 h коэффициент отражения в стоп-зоне уменьшается до 2%. При большей длительности термообработки пик отражения теряется в шумах.

Таким образом, исследования высокотемпературной обработки композитов опал–1 wt.% Er_2O_3 показывают, что ФЗЗ образцов деградирует при температурах отжига 1300 К и выше. Для сохранения периодической структуры при термообработках необходимо ввести „стабилизатор“ структуры, не ухудшающий, как минимум, эмиссионные свойства композита. Результаты работы [18] подтверждают возможность стабилизации периодической структуры композита путем инфильтрации в опаловую матрицу оксида циркония.

3.2. Структура образцов после высокотемпературной обработки. В работе [19] было показано, что образцы опала (диаметр SiO_2 -шаров 315 nm) остаются рентгеноаморфными после отжига при температуре 1250 К в течение 27 h. Термообработка данных образцов опалов (диаметр SiO_2 -шаров ~ 800 nm) при температуре 1500 К в течение нескольких часов оставляет их также аморфными. После отжига этих образцов в течение десятков часов при 1500 К в рентгеновских спектрах наряду с диффузными максимумами появляются узкие дифракционные отражения кристаллов кристобалита ($\beta\text{-SiO}_2$: $a = 0.4973$ nm, $c = 0.6923$ nm, пространственная группа $P4_12_12$). Структура композита опал–1 wt.% Er_2O_3 ($T_{\text{ann}} = 1500$ К, $t_{\text{ann}} = 10$ h) была

исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Образец был приготовлен по стандартной методике, включающей механическую шлифовку и последующее утоньшение в потоке ионов Ar^+ .

На рис. 6 представлены типичные микрофотографии композита. Видно, что после продолжительного отжига при температуре 1500 К сохраняются лишь остатки упорядоченной структуры опаловой матрицы (рис. 6, a). Образец неоднороден по своей структуре, и существуют участки, на которых не наблюдается даже следов упорядочения опаловой матрицы (рис. 6, b). Круглые частицы SiO_2 в процессе отжига существенно деформируются, приобретая вытянутую, эллипсоподобную форму, и спекаются между собой, что приводит к полному исчезновению пор (рис. 6).

На фоне спекшейся массы опалов отчетливо видны темные включения, имеющие форму правильного круга, размер которых варьируется от 30 до 70 nm (рис. 6, 7). Контраст на изображениях включений по сравнению с основной массой образца говорит о наличии в них тяже-

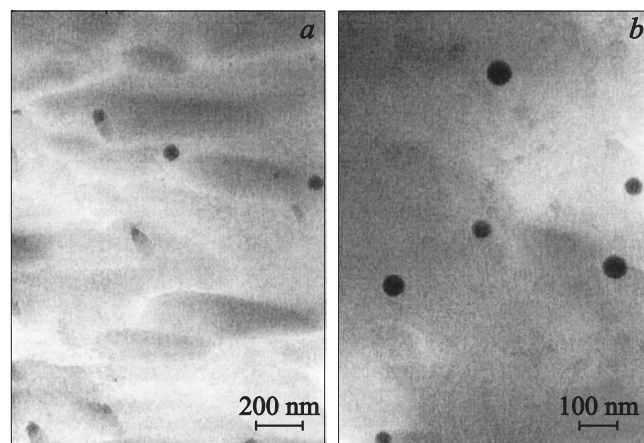


Рис. 6. Светлопольные ПЭМ-изображения различных участков образца композита опал–1 wt.% Er_2O_3 .

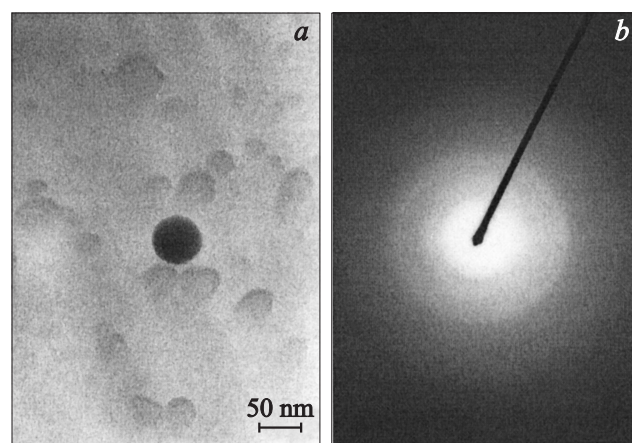


Рис. 7. Светлопольное ПЭМ-изображение композита опал–1 wt.% Er_2O_3 в окрестности отдельного включения (a) и электронограмма, полученная с этого участка (b).

лых элементов. Наряду с правильной формой включений это позволяет предположить, что включения представляют собой соединения эрбия, выделившиеся, вероятно, при спекании образца. Действительно, локальный рентгеновский энергодисперсионный микроанализ темных включений показал, что линии с хорошей точностью совпадают с линиями эрбия. Линии спектра эрбия, полученного из области темной точки, имеют существенно большую интенсивность, чем соответствующие линии спектра, полученного с большой площади образца. Это подтверждает наше предположение о том, что темные включения образованы соединениями эрбия.

В композитах опал–эрбий, содержащих 2 wt.% оксида эрбия и подвергнутых длительной термообработке при температуре 1400 К в течение 60 h, рентгенофазовый анализ выявил наряду с дифракционными пиками кристаллических фаз диоксида кремния кристобалита и тридимита слабые дифракционные пики дисиликатов эрбия $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (JCPDS-74-2143 и 89-1291) и перекрывающийся со спектром дисиликата пик оксида эрбия (JCPDS-77-0463). Картина электронной дифракции, полученная с типичного участка композита (включения), состоит из широких размытых колец (рис. 7). Это указывает на то, что включение состоит из очень мелкой (наноразмерной) квазикристаллической фазы. Ввиду размытости колец точность измерения их диаметра невелика. Тем не менее выполненное на их основе определение отвечающей им фазы показывает, что она представляет собой, по всей видимости, оксид эрбия (пространственная группа $Ia\bar{3}$ (кубич.), $a = 1.0625 \text{ nm}$). В литературе описаны подобные по форме круглые включения оксида циркония в опале, подвергнутом высокотемпературной обработке [18]. При этом отмечено, что оксид циркония не образует силикатов, т.е. не взаимодействует с оксидом кремния при этих температурах. Механизм образования правильных круглых включений оксида циркония не изучен. В нашем эксперименте оксид эрбия, находящийся в порах опаловой структуры, взаимодействует с оксидом кремния и образует слои дисиликата эрбия на поверхности опаловых шаров [5]. Можно предположить, что оставшийся в середине поры оксид эрбия, который не взаимодействовал с оксидом кремния за времена термообработки из-за образования буферного слоя дисиликата между ними, кристаллизуется и одновременно подвергается изотропному сжатию со стороны спекающегося аморфного оксида кремния. В результате оксид эрбия образует правильные круглые шарики диаметром от 30 до 70 nm. Отметим, что соседние включения соединений эрбия имеют два типа размеров, как правило, различающиеся в 2 раза, и расстояния между круглыми включениями сопоставимы с расстояниями между порами в опаловой матрице (с учетом усадки при спекании). Если предположить однородность заполнения оксидом эрбия наблюдаемых локальных областей опала, то этот разброс размеров соответствует распределению пор в опале по размерам. Малые включения образовались в тетрапорах, более крупные включения — в октапорах.

Размер этих пор различается в 2 раза. Таким образом, наблюдаемые круглые включения оксида эрбия образовались в результате усадки (сжатия) межглобульных пор опаловой матрицы, содержащих оксид эрбия, при спекании композита.

4. Заключение

В результате высокотемпературной термообработки нанокомпозитов опал– Er_2O_3 , полученных инфильтрацией опаловых матриц водными растворами нитрата эрбия, регулярная структура претерпевает значительные изменения вплоть до полной утраты периодичности при температурах отжига 1500 К и длительностях обработки 10 h и более. При этом композиты спекаются в однородную массу. Поры исчезают. На месте пор остаются включения оксида эрбия в форме шаров правильной круглой формы, размер которых варьирует 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. Картина электронной дифракции, полученная с типичного участка композита с включением оксида эрбия, свидетельствует, что включение состоит из очень мелкой (наноразмерной) квазикристаллической фазы.

Измерения спектров люминесценции в области длин волн $1.5 \mu\text{m}$ для композитов опал–эрбий с концентрацией оксида эрбия в диапазоне 0.25–16 wt.% свидетельствуют о максимуме выхода люминесценции при содержании 1 wt.% Er_2O_3 в композите. Эта величина согласуется с опубликованными данными [8]. Исследования влияния температуры и длительности обработки образцов на интенсивность люминесценции показали немонокотный характер зависимости от времени отжига для всех исследованных температур. Сделано предположение, что это может быть следствием как неоднородного распределения оксида эрбия по объему опаловой матрицы, так и изменения фазового состояния эрбия и его пространственного распределения в опаловой матрице в процессе высокотемпературной обработки. При этом температуры отжига 900, 1100 и 1200 К оказались слишком малы, чтобы выявить достаточную эмиссию образцов.

Исследования спектров отражения композитов опал–1 wt.% Er_2O_3 после термообработок показывают, что ФЗЗ образцов деградирует при температурах отжига 1300 К и выше. Намечен способ сохранения периодической структуры при термообработках путем введения в опал стабилизирующей фазы.

Авторы благодарят И.И. Зверькову и Т.Н. Фурсову за помощь в измерении рентгеновских и оптических спектров.

Список литературы

- [1] E.F. Schubert, N.E.J. Hunt, A.M. Vredenberg, T.D. Harris, J.M. Poate, D.C. Jacobson, Y.H. Wong, G.J. Zyzdik. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 19, 2603 (1993).
- [2] K. Shuto, K. Hattori, T. Kitagawa, Y. Ohmori, M. Horiguchi. *Electron. Lett.* **29**, 2, 139 (1993).
- [3] Y.C. Yan, A.J. Faber, Y. de Waal, P.G. Kik, A. Polman. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2922 (1997).
- [4] A.Q. Le Quang, L. Badie, R. Hierle, J. Zyss, I. Ledoux. *Advances in Nanophotonics*. Vilnius (2006).
- [5] Г.Н. Алиев, В.Г. Голубев, А.А. Дукин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Л.М. Сорокин, Дж. Хатчисон. *ФТТ* **44**, 2125 (2002).
- [6] J.V. Gates, A.J. Bruce, J. Shmulovich, Y.H. Wong, G. Nykolak, M.R.X. Barros, R.N. Ghosh. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **392**, 209 (1995).
- [7] T. Kitagawa, K. Hattori, K. Shuto, M. Oguma, J. Tammyo, S. Suzuki, M. Horiguchi. *Proc. of ECOC'93* (1993). P. 41.
- [8] G.C. Righini, C. Armellini, A. Chiasera, Y. Jestin, M. Ferrari, A. Chiappini, M. Montagna, C.A. Duverger, P. Féron, S. Berneschi, M. Brenci, G.N. Conti, S. Pelli, C. Gonçalves, R.M. Almeida. *Glass Technol. Europ. J. Glass Sci. Technol. A* **48**, 4, 200 (2007).
- [9] R.M. Almeida, A.C. Marques, A. Chiasera, A. Chiappini, M. Ferrari. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 490 (2007).
- [10] C. Armellini, A. Chiappini, A. Chiasera, M. Ferrari, Y. Jestin, M. Mortier, E. Moser, R. Retoux, G.C. Righini. *J. Nanomaterials*. Article ID 84745 (2007).
- [11] A. Chiappini, C. Armellini, A. Chiasera, M. Ferrari, Y. Jestin, M. Mattarelli, M. Montagna, E. Moser, G. Nunzi Conti, S. Pelli, G.C. Righini, C. Gonçalves, R.M. Almeida. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 674 (2007).
- [12] A. Chiappini, C. Armellini, A. Chiasera, Y. Jestin, M. Ferrari, M. Mattarelli, M. Montagna, E. Moser, C. Tosello, L. Zampedri, G. Nunzi Conti, S. Pelli, R.M. Almeida, G.C. Righini. *OPT. Lett.* **3**, 3, 184 (2007).
- [13] Y. Jestin, C. Armellini, A. Chiasera, A. Chiappini, M. Ferrari, E. Moser, R. Retoux, G.C. Righini. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 071 909 (2007).
- [14] G.C. Righini, C. Armellini, S. Berneschi. *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 753 (2007).
- [15] M.J.A. de Dood, L.H. Slooff, A. Polman, A. Moroz, A. van Blaaderen. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 22, 3585 (2001).
- [16] L.H. Slooff, M.J.A. de Dood, A. van Blaaderen, A. Polman. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 25, 3682 (2000).
- [17] И.А. Карпов, Э.Н. Самаров, В.М. Масалов, С.И. Божко, Г.А. Емельченко. *ФТТ* **47**, 2, 334 (2005).
- [18] T.S. Simonton, R. Roy, S. Komarneni, E. Breval. *J. Mater. Res.* **1**, 5, 667 (1986).
- [19] Э.Н. Самаров, А.Д. Мокрушин, В.М. Масалов, Г.Е. Абросимова, Г.А. Емельченко. *ФТТ* **48**, 7, 1212 (2006).
- [20] W. Stober, A. Fink, E. Bohn. *J. Colloidal Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- [21] G.H. Bogush, M.A. Tracy, C.F. Zukoski IV. *J. Non-Cryst. Solids* **104**, 95 (1988).
- [22] 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).