

12,05,04

Свойства аморфного нанопорошка диоксида кремния, полученного импульсным электронным испарением

© В.Г. Ильвес^{1,2}, М.Г. Зуев^{2,3}, С.Ю. Соковнин^{1,2}, А.М. Мурзакаев^{1,2}

¹ Институт электрофизики УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

³ Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: ilves@ier.uran.ru

(Поступила в Редакцию 5 февраля 2015 г.
В окончательной редакции 9 июня 2015 г.)

Получен аморфный нанопорошок SiO₂ с удельной поверхностью 154 м²/г с помощью испарения импульсным электронным пучком мишени из пирогенного аморфного нанопорошка Aerosil 90 (90 м²/г). Наночастицы SiO₂ показали улучшенные магнитные, термические и оптические свойства по сравнению со свойствами частиц порошка Aerosil 90. Обсуждаются возможные причины возникновения ферромагнетизма при комнатной температуре в аморфном нанопорошке SiO₂, образовавшемся при электронном испарении. Исследованы фотолюминесцентные и катодолуминесцентные свойства нанопорошка SiO₂.

Работа выполнена при частичной поддержке проектов РФФИ № 15-08-01381, 12-03-31593-мол-а и 13-03-00119-а и Президиума УрО РАН и Правительства Свердловской области (№ 13-08-96056 п_урал_а, 12-М-23-2007 и 12-Т-3-1009).

1. Введение

В настоящее время все чаще появляются сообщения о том, что кремний [1,2] и диоксид кремния (SiO₂) [3,4] обладают заметными магнитными свойствами при комнатной температуре. Кроме того, пористый кремний широко известен своей яркой белой люминесценцией [5,6], а аморфные наноструктуры (нанопровода, нанолезвия и др.) из кремнезема эмитируют интенсивный голубой свет [7,8]. Активно ведутся исследования магнитных и люминесцентных свойств на интерфейсе Si/SiO₂ [9–13]. В частности, актуальной задачей является создание люминесцентного источника света на основе одного материала, спектр люминесценции которого содержит полосы, суммарное излучение которых дает белое свечение [14].

Недорогие пирогенные нанопорошки (НП) SiO₂ с малым содержанием примесей (коммерческое название Aerosil, фирма Degussa) удобны для изготовления мишеней, используемых в газофазных методах получения порошков (лазерная абляция, термическое испарение и др.), в частности, при импульсном электронном испарении [15].

Магнитные и оптические свойства кремния и его соединений указывают на возможность одновременного получения новых модифицированных магнитно-люминесцентных материалов на основе системы Si–SiO₂ в порошковой или тонкопленочной форме, в аморфном, кристаллическом или смешанном аморфно-нанокристаллическом состояниях с улучшенными параметрами. Такие комбинированные материалы могут

служить основой для создания новейших оптических (лазеров, светодиодов и т.п.) и спинтронных устройств [16,17].

Цель настоящей работы заключается в получении нанопорошка SiO₂ с помощью импульсного электронного испарения мишени из НП Aerosil 90 в вакууме, а также исследовании основных физико-химических свойств полученного материала.

2. Эксперимент

На установке НАНОБИМ-2 [15] с помощью импульсного электронного испарения в вакууме (остаточное давление 4 Па) получен аморфный нанопорошок SiO₂. НП осаждался на стеклянные неохлаждаемые подложки большой площади, размещенные вокруг мишени на расстоянии 10–15 см.

Мишень изготавливалась из НП Aerosil 90 [18], который предварительно был отожжен в течение 2 h при температуре 1100°C с целью облегчения прессования мишени на ручном прессе.

Режим испарения мишени был следующим: ускоряющее напряжение 37 kV, ток пучка 0.5 А, длительность импульса 100 μs, частота следования импульсов 100 Hz, скорость вращения мишени 2.5 min⁻¹, время испарения 20 min.

Масса НП, собранного со стекол, составила 0.3 г. Полученный НП сильно отличался от рыхлого и пушистого порошка Aerosil. Внешний вид НП указывал на его волокнистую текстуру. При снятии с поверхности стекла

с помощью титановой фольги порошок сворачивался в валки, при этом отдельные части покрытия скатывались в валки самопроизвольно в процессе осаждения.

При анализе свойств НП использовались следующие методы диагностики: рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре XRD 7000; удельная поверхность порошка определялась методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на установке Micromeritics TriStar 3000; магнитные характеристики определялись на вибрационном магнитометре Cryogenic CFS-9T-CVTI при 300 К; термограммы нагрева/охлаждения и масс-спектры записывались с помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) на синхронном термоанализаторе STA-409-PC Luxx, совмещенном с масс-спектрометром QMS-403C фирмы NETZSCH, в температурном диапазоне 40–1400 °С.

Морфология и размер частиц НП изучались с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100.

Концентрация примесного железа в SiO₂ определялась методами рентгеновского энергодисперсионного анализа (РЭДА) на просвечивающем электронном микроскопе и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) на спектрометре ELAN 9000.

Спектры фотолуминесценции записывались на монохроматоре МДР-204. Спектры инфракрасного поглощения (ИК) регистрировались на приборе Spectrum one фирмы Перкин–Эльмер для суспензий порошков в вазелиновом масле в интервале частот от 400 до 1000 см⁻¹. Спектры импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) записывались при комнатной температуре на установке КЛАВИ 1 [19].

3. Результаты и обсуждение

Согласно данным БЭТ-анализа, удельная поверхность НП SiO₂ составляла 154 м²/г (удельная поверхность НП Aerosil равна 90 м²/г по данным производителя [18]).

С целью сравнения проводился микроскопический анализ нанопорошков Aerosil и SiO₂. ПЭМ-снимки исследованных НП приведены на рис. 1. Из рисунка хорошо видно различие в пористости и спекаемости рассматриваемых порошков. Межчастичные поры и размер частиц в агломератах НП Aerosil больше. Форма частиц Aerosil (рис. 1, *a*) ближе к сферической, поверхность частиц гладкая и не содержит пор. Диаметр полученных частиц SiO₂ приблизительно вдвое меньше, чем у частиц Aerosil (20 нм). Форма полученных частиц SiO₂ далека от сферической (рис. 1, *c*), поверхность частиц неровная.

Частицы НП SiO₂ (рис. 1, *d*) спекались значительно сильнее частиц Aerosil (рис. 1, *b*), что является благоприятным фактором [19], способствующим возникновению ферромагнитных свойств (в частности, *d*⁰-ферромагнетизма [20]) в чистом диамагнетике, которым является SiO₂.

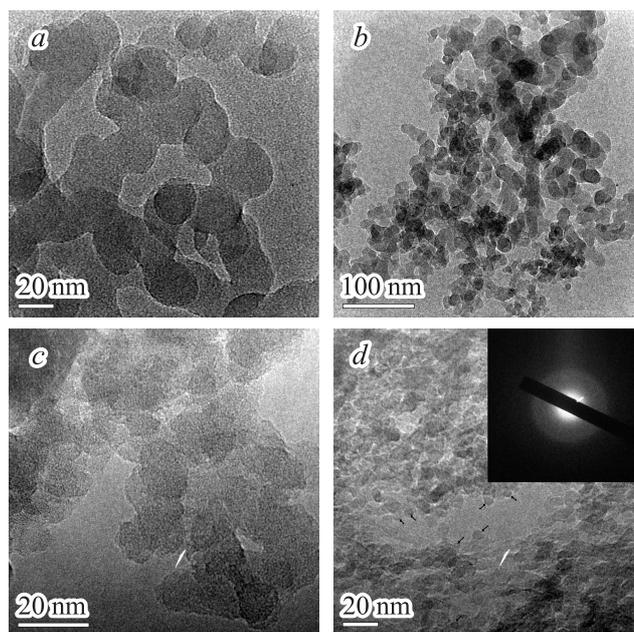


Рис. 1. ПЭМ-снимки НП Aerosil 90 (*a, b*) и полученных НП SiO₂ (*c, d*) при разном увеличении. На вставке (часть *d*) показана электронограмма для аморфного участка образца.

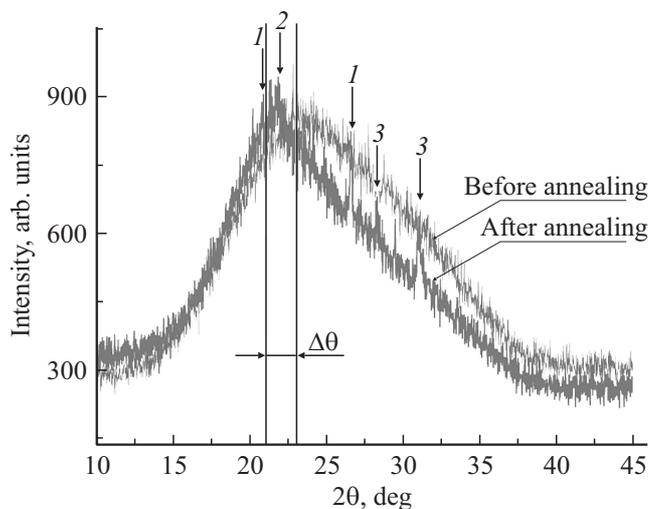


Рис. 2. Дифрактограммы НП SiO₂ до и после отжига при температуре 1000 °С в течение 24 h. Стрелками обозначены пики: 1 — кварц, 2 — кристобалит, 3 — неидентифицированная кристаллическая фаза.

Данные рентгенофазового анализа (рис. 2) и электронографии (вставка на рис. 1, *d*) подтвердили аморфное состояние НП SiO₂ и отсутствие в нем вторичных магнитных фаз в форме чистого железа и его оксидов.

На рис. 2 приведены дифрактограммы образца НП SiO₂ до и после отжига при температуре 1000 °С в воздушной атмосфере. Образец до отжига полностью аморфный (нет брэгговских пиков). В отожженном образце обнаружены кристаллические фазы SiO₂ трех

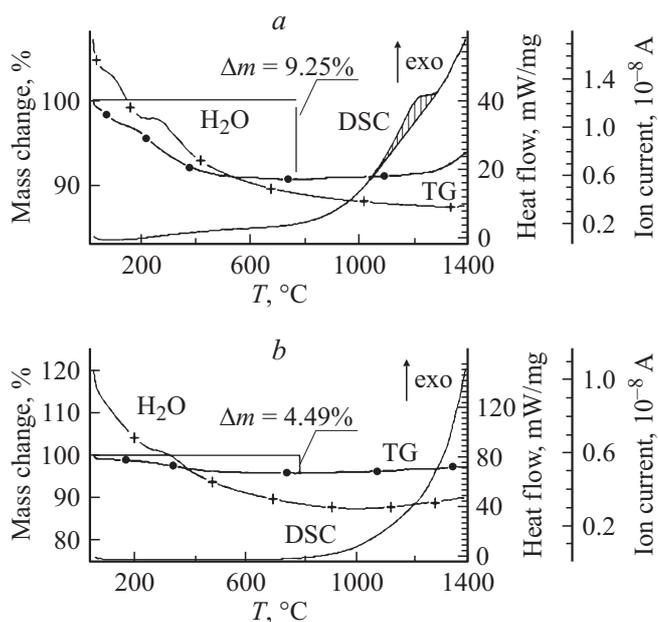


Рис. 3. Кривые нагрева ДСК–ТГ и масс-спектры H_2O в температурном интервале 40–1400°C. *a* — аморфный НП SiO_2 , *b* — аморфный НП Aerosil 90.

структурных модификаций: кварц (PDF 00-046-1045), кристобалит (PDF 00-039-1425) и неидентифицированная модификация, которой наиболее вероятно соответствует кварцеподобная структура, приготовленная с использованием золь-гель метода (PDF 01-075-3159 [21]). Кристалличность отожженного образца, рассчитанная с помощью программы XRD Crystallinity, составляла 17%.

Общим для обеих дифрактограмм являлось наличие широкой полосы, локализованной в их левых частях. Однако после отжига вершина полосы сдвигалась ($\Delta\theta$ — сдвиг вершины полосы) к более низким значениям дифракционных углов: от 24 до 22° (рис. 2). Отметим, что основной дифракционный пик кристобалита располагается при $\sim 22^\circ$, и многими авторами отмечалась корреляция сдвига широкой полосы $\Delta\theta$, индуцированного термообработкой, со структурными конформационными изменениями в сетке кремнезема [21].

Термический анализ показал, что при динамическом нагреве образцов со скоростью 10°C/min полученный НП SiO_2 начинал кристаллизоваться с температуры около 1050°C (см. экзотермический пик на рис. 3, *a*) и заканчивал кристаллизоваться при температуре около 1280°C. Отметим, что на термограмме НП Aerosil (рис. 3, *b*) соответствующий экзотермический пик от кристаллизации аморфной фазы был едва заметен.

На частичную кристаллизацию аморфной фазы НП Aerosil при динамическом нагреве указывало незначительное отклонение базовой линии кривой ДСК при температуре около 1250°C (рис. 3, *b*), при этом все параметры экзотермического пика (температуры начала/завершения кристаллизации аморфной фазы, макси-

мум экзотермического пика) были смещены в сторону высоких температур приблизительно на 200°C по сравнению с соответствующими параметрами полученного НП SiO_2 .

Следовательно, при динамическом нагревании со скоростью 10°C/min до 1400°C полная кристаллизация аморфного НП Aerosil не происходила. Различие в температурах начала кристаллизации исследованных аморфных порошков было связано с их поверхностной морфологией. Как отмечалось выше, полученные частицы SiO_2 обладали более развитой, неровной поверхностью (рис. 1, *c*) по сравнению с гладкой поверхностью сферических частиц Aerosil (рис. 1, *a*), что способствовало снижению температуры кристаллизации аморфных частиц и соответственно температуры их спекания. Большая удельная поверхность и низкая температура спекания НП SiO_2 благоприятны для его возможного использования в катализе, керамическом синтезе, стоматологии и других областях.

Убыль массы после нагревания НП SiO_2 до 800°C (9.25 wt.%) почти в 2 раза превышала соответствующую

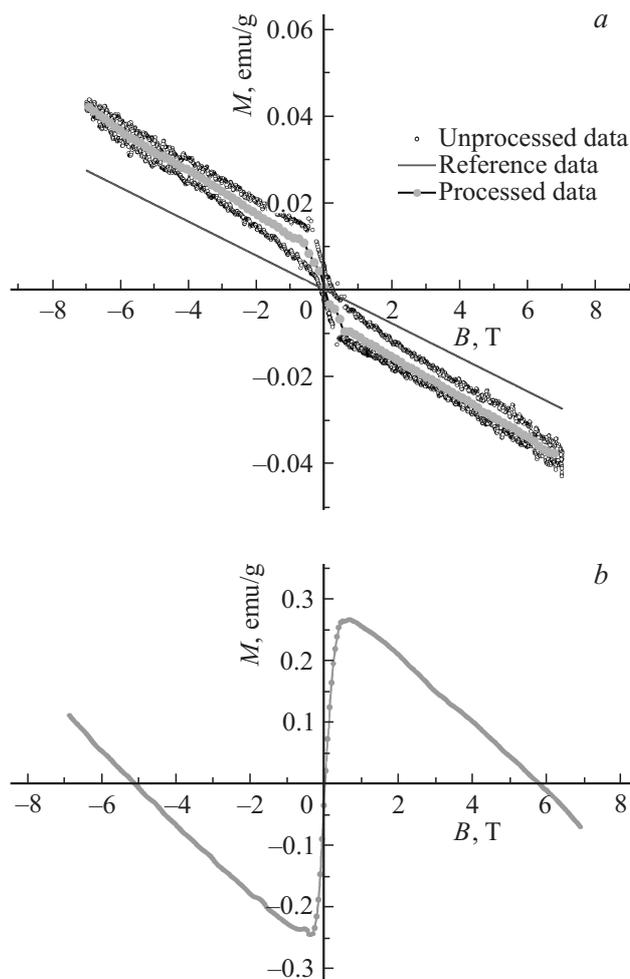


Рис. 4. *a*) Зависимость намагниченности НП Aerosil 90 в магнитном поле ± 7 Т. *b*) Безгистерезисная кривая намагничивания недопирированного НП SiO_2 в магнитном поле ± 7 Т.

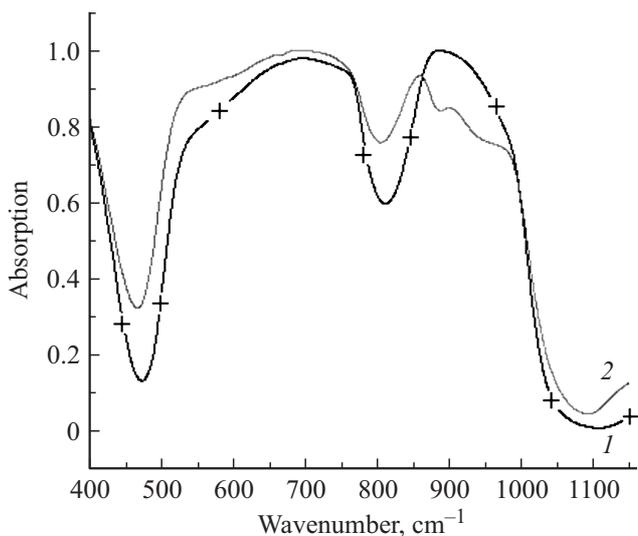


Рис. 5. ИК-спектры оксидов кремния. 1 — Aerosil 90, 2 — НП SiO₂.

потерю массы НП Aerosil (см. кривые ТГ и масс-спектры воды на рис. 3, *a* и *b*), что указывало на повышенную гидрофильность полученного НП.

На основе магнитных измерений установлено, что НП Aerosil показывал типичное диамагнитное поведение (рис. 4, *a*), в то время как НП SiO₂ обнаруживает ферромагнитное поведение при комнатной температуре (рис. 4, *b*). Кривая намагничивания НП SiO₂ безгистерезисная, что является характерной чертой *d*⁰-ферромагнетиков — как чистых, так и допированных немагнитными элементами [20,22]. Намагниченность НП SiO₂ достигала 0.25 emu/g, коэрцитивная сила и остаточная намагниченность были близки к нулю в пределах погрешности измерений. Изменение кривой намагниченности с ростом напряженности магнитного поля указывало на значительный вклад диамагнитной составляющей в магнитный отклик, вносимый аморфной матрицей оксида кремния в магнитных полях больше 500 Oe.

Химический анализ НП SiO₂ выполнялся с использованием методов ИСП и РЭДА. Концентрация примесного железа в НП не превышала $7.4 \cdot 10^{-2}$ и $(1-3) \cdot 10^{-2}$ wt.% соответственно. Рассчитанный магнитный отклик от примесного железа (220 emu/g) был почти в 2 раза меньше измеренного, что исключает примесную природу установленного ферромагнетизма.

Это подтверждают результаты работы [23], в которой максимальная намагниченность насыщения нанокomпозитных пленок Fe₂O₃/SiO₂ была на порядок меньше ($2.125 \cdot 10^{-2}$ emu/g) при концентрации Fe₂O₃ (30 wt.%) в 300 раз выше, чем в нашем образце SiO₂.

На рис. 5 приведены ИК-спектры аморфных оксидов кремния Aerosil и полученного НП SiO₂. В образце НП SiO₂ наблюдался сдвиг частот в область меньших значений (табл. 1). Сдвиг может указывать на некоторое уменьшение степени полимеризации оксида кремния и

Таблица 1. Частоты (cm⁻¹) в ИК-спектрах оксида кремния

Aerosil 90	SiO ₂ (нано)	Отнесение
472	465	ν_2 SiO ₄
810.5	803	ν (Si—O—Si)
—	885	ν OH
—	941	ν (Si—OH)

разупорядочение его аморфной структуры в процессе испарения SiO₂ [24]. Появление в спектре частот ν OH и ν (Si—OH) обусловлено захватом паров воды аморфным НП оксида кремния.

На рис. 6 представлен спектр импульсной катодолуминесценции НП SiO₂, записанный при комнатной температуре. Спектр перекрывает практически весь видимый диапазон длин волн. В табл. 2 представлены значения центров пиков в спектре, полученных при разложении полос на гауссианы с помощью программы ORIGIN.

ИКЛ-спектр на рис. 6 состоит из шести частично перекрывающихся полос: полосы в зеленой области спектра при 2.4 eV (510 nm), свечение которой может быть связано с дефицитом кислорода (кислородными вакансиями) либо с автолокализованными экситонами (self trapped exciton); желтой полосы при 2.1 eV (590 nm), связанной с дырочными центрами на немостиковых атомах кислорода (non-bridging oxygen hole center) и примесями OH-групп; четырех красных полос в диапазоне энергий 1.76–2.0 eV, по большей части связанных с нанокластерами Si.

Относительно слабая полоса с максимумом при 1.91 eV (651 nm) (пик 4 на рис. 6) с большой вероятностью связана с излучением немостикового атома кислорода, который считается одним из наиболее изученных дефектов в структуре стекла [26]. Свечение остальных двух красных полос (пики 5, 6 на рис. 6) наиболее вероятно связано с наличием нанокластеров Si в полученном НП SiO₂ [29].

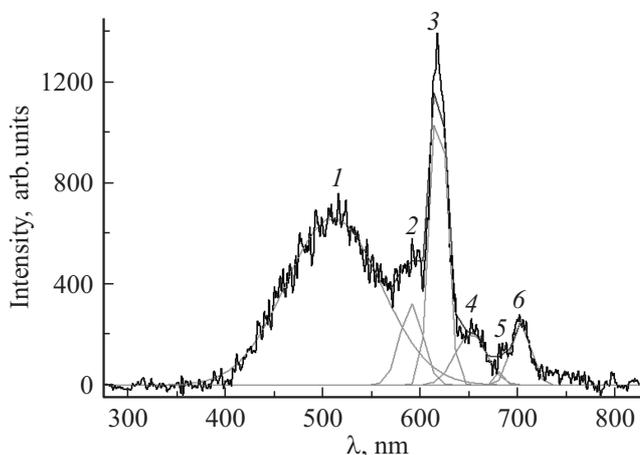


Рис. 6. Спектр импульсной катодолуминесценции НП SiO₂.

Таблица 2. Центры пиков в спектре импульсной катодолуминесценции НП SiO₂ (рис. 6)

Пик на рис. 6	Центр пика		Вероятное отнесение	Лит. ссылка
	nm	eV		
1	Широкая полоса 510	2.4	Автолокализованный экситон Кислородные вакансии	[25] [26]
2		590	2.1	Дырочные центры на немостиковых атомах кислорода $\equiv \text{Si}-\text{O}^*$ Связанные с водородом дефекты (примеси OH-групп)
3	618	2.00	Fe ³⁺ (переход 4G → 6S)	[28]
4			Нанокластер Si	[29,30]
			Дырочные центры на немостиковых атомах кислорода $\equiv \text{Si}-\text{O}^*$	[31,32]
			Квантовый конфайнмент-эффект Дефекты на интерфейсе SiO ₂ /Si	[32,33] [32,34–36]
5	651	1.91	Дырочные центры на немостиковых атомах кислорода $\equiv \text{Si}-\text{O}^*$	[26]
6	683	1.81	$\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}^*$ Нанокластер Si	[27] [26,29,37]
6	702	1.76	Нанокластер Si	[26,29,37,38]

Нанокластеры кремния могли появиться в НП SiO₂ в результате двух процессов: процесса диссоциации паров кремнезема либо процесса обратной диффузии атомарного кремния из стеклянной подложки в осажденный НП, особенно в его первичные слои. В работах Заорянской [26,34,39–41] показано, что прямое воздействие электронного пучка на диоксид кремния приводит к формированию в нем нанокластеров кремния. Однако при используемом методе получения наночастиц непосредственное воздействие первичных электронов после осаждения НП на подложку исключено, однако кластеры могут образовываться при испарении мишени. Тем не менее характерные полосы люминесценции от нанокластеров Si в диапазоне энергий от 1.76 до 1.81 eV [29] в спектре рис. 6 присутствуют. Два пика в ИКЛ-спектре (пики 5, 6) в диапазоне энергий от 1.76 eV (702 nm) до 1.81 eV (683 nm) подтверждают наличие нанокластеров Si в полученном НП. Максимальную площадь имеет пик 6 (1.76 eV). Из зависимости среднего диаметра нанокластеров кремния от энергии фотолюминесцентного пика, приведенной в работе [38], следует, что энергии 1.76 eV отвечают нанокластеры Si диаметром около 4 nm. На ПЭМ-снимке (рис. 1, d) хорошо видны отдельные и спеченные наночастицы SiO₂ диаметром от 4–5 nm и менее (показаны стрелками), что подтверждает связь катодолуминесцентных пиков 5, 6 с нанокластерами Si малого размера (менее 5 nm).

Обширное аморфное гало и отсутствие концентрических колец на электронограмме образца (вставка на рис. 1, d) подтверждают, что наночастицы Si и SiO₂ в полученном НП SO₂ находились в аморфном состоянии.

Главной особенностью ИКЛ-спектра является наличие узкой интенсивной полосы при 2.0 eV (618 nm) (пик 3 на

рис. 6). Приведем возможные причины появления этой полосы.

1. В образце НП SiO₂ присутствует незначительная примесь ионов Fe ($1-7.4 \cdot 10^{-2}$ wt.%). Поэтому полосу при 2.0 eV (618 nm) предположительно можно отнести к люминесценции ионов Fe³⁺ (переход 4G → 6S [28]). Хотя в исследовании [25] в спектрах минералов, например в кварце, полоса люминесценции от ионов Fe³⁺ обычно располагалась в диапазоне от 640 до 820 nm с максимумом $\lambda \sim 730$ nm.

2. Из исследования эволюции ИКЛ-спектра высокочистого кремниевого стекла известно [38], что с ростом ускоряющего напряжения относительная интенсивность красной полосы нелинейно растет, а полуширина пика на полувьсоте уменьшается, при этом вершины пиков красной и синей полос стремятся отделиться друг от друга (энергия электронов в установке КЛАВИ 1 [19] (180 keV) на порядок выше энергии электронов (15 keV) из работы [38]). Весьма вероятно, что появление узкого интенсивного пика при 2.0 eV (618 nm) обусловлено указанным выше обстоятельством. Отметим, что обнаруженная в [38] особенность ИКЛ-спектра кремниевого стекла — уменьшение интенсивности ультрафиолетовой полосы (вплоть до полного исчезновения) с увеличением ускоряющего напряжения — также подтверждается в наших данных отсутствием пика в ультрафиолетовой области спектра (рис. 6).

3. Появление полосы при 2.0 eV (618 nm) может быть связано с присутствием наноразмерного кремния в полученном порошке.

В литературе природу спектральной полосы в диапазоне энергий от 2.0 до 2.2 eV объясняют еще шире. Люминесценцию при 2.0 eV (618 nm) в аморфном SiO₂ свя-

зываются с трехвалентным кремниевым центром [42], автолокализованным экситоном [43], нанокластерами кремния [30,37], квантовым конфайнмент-эффектом (ограничением) [33], дефектами на интерфейсе Si/SiO₂ [32,35,36] и т.д. Ввиду относительно сложной формы ИКЛ-спектра, приведенного в настоящей работе, для однозначной интерпретации центров свечения в полученном НП SiO₂ необходимы дальнейшие исследования с привлечением дополнительных спектральных методов.

Наличие в ИКЛ-спектре НП SiO₂ интенсивных пиков в красной (618 nm) и широкого пика в сине-зеленой области спектра (513 nm) указывает на то, что свечение НП будет иметь близкий к белому цвет.

4. Заключение

Таким образом, с помощью испарения импульсным электронным пучком получен аморфный магнитно-люминесцентный НП SiO₂, который имеет следующие особенности.

1. Порошок состоит из аморфных частиц размером менее 10 нм с далекой от сферической формой частиц, с неровной поверхностью. Подобные частицы неправильной формы и близкого размера (около 7 nm) содержит НП Aerosil 380 с высокой удельной поверхностью (380 м²/г) [18].

2. Агломераты из полученных частиц спечены значительно сильнее и имеют меньший размер межчастичных пор по сравнению с частицами Aerosil 90.

3. Кристаллизация аморфной фазы при динамическом нагреве начинается с более низкой температуры (почти на 200°C) по сравнению с началом кристаллизации аморфной фазы Aerosil 90.

4. Порошок относится к мягким магнетикам с характерной для d^0 -магнетиков [20,22] безгистерезисной кривой намагничивания, намагниченность насыщения достигает 0.25 emu/g, коэрцитивная сила и остаточная намагниченность близки к нулю.

5. Спектр катодолуминесценции содержит шесть явно различимых пиков и достаточно сложен для однозначной интерпретации отдельных люминесцентных центров. Появление узкой интенсивной полосы при 2.0 eV (618 nm) может быть связано либо с образованием нанокластеров кремния, либо с присутствием примесных ионов железа, либо с зависимостью интенсивности катодолуминесценции от величины энергии электронного пучка в спектральном анализаторе КЛАВИ 1.

6. Суммарный цвет свечения НП SiO₂ белый. Фото- и катодолуминесценция в НП Aerosil 90 не обнаружены.

Список литературы

[1] G. Kopnov, Z. Vager, R. Naaman. *Adv. Mater.* **19**, 925 (2007).
 [2] P.J. Grace, M. Venkatesan, J. Alaria, J.M.D. Coey, G. Kopnov, R. Naaman. *Adv. Mater.* **21**, 71 (2009).

[3] X. Wang, C.M. Zhen, X.W. Liu, X.M. Liu, L. Ma, C.F. Pan, D.L. Hou. *Colloids Surf. A* **446**, 151 (2014).
 [4] C. Zhen, Y. Liu, Y. Zhang, L. Ma, C. Pan, D. Hou. *J. Alloys Comp.* **503**, 6 (2010).
 [5] L.T. Canham. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1046 (1990).
 [6] G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
 [7] D.P. Yu, Q.L. Hang, Y. Ding, H.Z. Zhang, Z.G. Bai, J.J. Wang, Y.H. Zou, W. Qian, G.C. Xiong, S.Q. Feng. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 3076 (1998).
 [8] A. Colder, F. Huisken, E. Trave, G. Ledoux, O. Guillois, C. Reynaud, H. Hofmeister, E. Pippel. *Nanotechnology* **15**, L1 (2004).
 [9] C. Zhen, Y. Liu, Y. Zhang, L. Ma, C. Pan, D. Hou. *Solid State Sci.* **14**, 1454 (2012).
 [10] A. Perez-Rodriguez, O. Gonzalez-Varona, B. Garrido, P. Pellegrino, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie. *J. Appl. Phys.* **94**, 254 (2003).
 [11] M.V. Zamoryanskaya, V.I. Sokolov. *J. Solid State Phenom.* **131–133**, 629 (2008).
 [12] P. McCord, S.L. Yau, A.J. Bard. *Science* **25**, 68 (1992).
 [13] S.Yu. Turishchev, A.S. Lenshin, E.P. Domashevskaya, V.M. Kashkarov, V.A. Terekhov, K.N. Pankov, D.A. Khoviv. *Phys. Status Solidi C* **6**, 1651 (2009).
 [14] Ю.Ю. Бачериков, С.В. Опгасюк, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко. *ЖТФ* **77**, 6, 70 (2007).
 [15] S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves. *Ferroelectrics* **436**, 101 (2012).
 [16] L. Oakes, A. Westover, J.W. Mares, S. Chatterjee, W.R. Erwin, R. Bardhan, S.M. Weiss, C.L. Pint. *Sci. Rep.* **3**, 3020 (2013).
 [17] E. Sun, F.H. Su, Y.T. Shih, H.L. Tsai, C.H. Chen, M.K. Wu, J.R. Yang, M.J. Chen. *Nanotechnology* **20**, 445 202 (2009).
 [18] *Technical Bulletin Fine Particles N 11: Basic Characteristics of AEROSIL® Fumed Silica*. 4th ed. Evonik (2003). 71 p.
 [19] B.B. Straumal, S.G. Protasova, A.A. Mazilkin, T. Tietze, E. Goering, G. Schütz, P.B. Straumal, B. Baretzky. *Beilstein J. Nanotechnol.* **4**, 361 (2013).
 [20] J.M.D. Coey. *Solid State Sci.* **7**, 660 (2005).
 [21] J.R. Martínez, S. Palomares-Sánchez, G. Ortega-Zarzosa, F. Ruiz, Y. Chumakov. *Mater. Lett.* **60**, 3526 (2006).
 [22] J.M.D. Coey, J.T. Mlack, M. Venkatesan, P. Stamenov. *IEEE Trans. Magn.* **46**, 2501 (2010).
 [23] F. Guan, L. Yao, F. Xie, L. Tian, X. Fang, S. Pu. *J. Wuhan University Technol.–Mater. Sci. Ed.* **25**, 206 (2010).
 [24] V.V. Pankov, M.I. Ivanovskaya, D.A. Kotikov. In: *Chemical problems of the development of new materials and technologies*. Issue 3 / Ed. O.A. Ivashkevich. BSU, Minsk (2008). P. 24.
 [25] О.М. Жиличева. Люминесцентные свойства минералов по данным импульсной катодолуминесценции. Автореф. канд. дис. Ин-т геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, М. (2010). 26 с.
 [26] М.В. Заморянская, Е.В. Иванова, А.А. Ситникова. *ФТТ* **53**, 1399 (2011).
 [27] L. Skuja. *J. Non-Cryst. Solids* **239**, 16 (1998).
 [28] H.B. Premkumar, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, B.D. Prasad, B.M. Nagabhushana, J.L. Rao, R.P.S. Chakradhar. *Spectrochim. Acta A* **126**, 220 (2014).
 [29] R. Salh. In: *Crystalline silicon-properties and uses / Ed. S. Basu*. InTech (2011). Ch. 9.
 [30] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, C. Reynaud. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4834 (2002).

- [31] T. Suzuki, L. Skuja, K. Kajihama, M. Hirano, T. Kamiya, H. Hosono. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 186 404 (2003).
- [32] G. Jia, T. Arguirov, M. Kittler, Z. Su, D. Yang, J. Sha. *ФТТ* **41**, 391 (2007).
- [33] B. Delly, E.F. Steigmeier. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2370 (1995).
- [34] E.V. Ivanova, M.V. Zamoryanskaya. *Solid State Phenom.* **205–206**, 457 (2014).
- [35] X.H. Sun, N.B. Wong, C.P. Li, S.T. Lee, T.K. Sham. *J. Appl. Phys.* **96**, 3447 (2004).
- [36] D.D. Ma, S.T. Lee, J. Shinar. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 033 107 (2005).
- [37] G.D. Sanders, Y.C. Chang. *Phys. Rev. B* **45**, 9202 (1992).
- [38] A. Leto, M.C. Munisso, A.A. Porporati, W. Zhu, G. Pezzotti. *J. Phys. Chem. A* **112**, 3927 (2008).
- [39] В.Н. Богомолов, С.А. Гуревич, М.В. Загоряская, А.А. Ситникова, И.П. Смирнова, В.И. Соколов. *ФТТ* **43**, 357 (2001).
- [40] Л.А. Бакалейников, М.В. Загорянская, Е.В. Колесникова, В.И. Соколов, Е.Ю. Флегонтова. *ФТТ* **46**, 989 (2004).
- [41] E.V. Kolesnikova, M.V. Zamoryanskaya. *Physica B* **404**, 4653 (2009).
- [42] M.H. Ludwig, J. Menniger, R.E. Hummel. *J. Phys: Condens. Matter* **7**, 9081 (1995).
- [43] C. Itoh, T. Suzuki, N. Itoh. *Phys. Rev. B* **41**, 3794 (1990).