

## Получение трехмерных ансамблей магнитных кластеров NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> матричным методом

© Д.А. Курдюков<sup>1,3</sup>, А.Б. Певцов<sup>1</sup>, А.Н. Смирнов<sup>1</sup>, М.А. Яговкина<sup>1</sup>, В.Ю. Григорьев<sup>2</sup>,  
В.В. Романов<sup>2</sup>, Н.Т. Баграев<sup>1,2</sup>, В.Г. Голубев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kurd@gvg.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 1 декабря 2015 г.)

Предложен метод формирования трехмерных ансамблей изолированных магнитных нанокластеров NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в подрешетке пор матрицы объемных синтетических опалов путем однократной пропитки пор расплавами кристаллогидратов нитратов Ni и Co и их термодеструкции. Метод позволяет контролируемо варьировать степень заполнения пор матрицы оксидами в пределах 10–70 vol%. Исследованы состав и структура синтезированных материалов, а также зависимости их статической магнитной восприимчивости от напряженности магнитного поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 15-52-12011) и DFG в рамках ICRC TRR 160.

### 1. Введение

Наноструктурированные материалы, структурными элементами которых служат магнитные наночастицы или нанокластеры, имеют широкие перспективы применения в электронике, оптоэлектронике и медицине [1,2]. Физические свойства магнитных наноматериалов определяются размером кластеров, расстоянием между ними, упорядоченностью и взаимодействием с окружающей средой [1,2]. Одним из способов получения трехмерно-структурированных ансамблей нанокластеров является их стабилизация внутри регулярной подрешетки пор диэлектрических коллоидных матриц — синтетических опалов, состоящих из плотноупакованных сферических субмикронных частиц аморфного SiO<sub>2</sub> [3].

Распространенным методом получения нанокластеров внутри пор опалов является введение целевых веществ или прекурсоров для их синтеза из коллоидных растворов (золей). С использованием зелей были изготовлены, например, нанокомпозиты на основе полупроводников (Ge [4], A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> [5]), металлов (Au [6], Ag [7]), магнитных материалов (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [8], Bi:YIG [9]). В то же время эффективным и универсальным способом введения веществ в поры матриц является метод, состоящий из стадий капиллярной пропитки пор водными растворами солей, термического разложения солей до оксидов и синтеза целевых веществ в порах посредством гетерогенных химических реакций [10]. Варьируя технологическую схему процесса, можно управлять размером и распределением наночастиц в порах. Например, применение схемы синтеза растворимая соль → оксид → несмачивающее вещество выше точки плавления → целевое вещество

позволяет получать в порах опала изолированные нанокластеры элементарных полупроводников (Te [11]) и металлов (In [12]), а также бинарных полупроводниковых соединений (SnTe [10]).

В настоящей работе в пористых матрицах объемных опалов синтезированы трехмерные массивы нанокластеров антиферромагнетиков NiO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и ферритмагнетика NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Данные соединения, а также возможные прекурсоры для их синтеза (элементарные Ni и Co) имеют температуры плавления, превышающие предел температурной устойчивости матрицы опала. Поэтому разработана низкотемпературная методика получения кластеров указанных выше соединений без стадии синтеза в порах жидкофазных элементарных прекурсоров. Процесс заполнения включает в себя однократную пропитку пор опалов расплавами Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и термодеструкцию данных солей в порах. Структура нанокompозитов исследована методами рентгеновской дифракции и рамановского рассеяния. Изучены оптические и магнитные свойства полученных материалов.

### 2. Эксперимент

2.1. Методика приготовления образцов. В качестве трехмерных пространственно-периодических пористых матриц в работе были использованы объемные синтетические опалы. Синтез сферических частиц аморфного SiO<sub>2</sub> диаметром 290 ± 10 nm проведен методом гидролиза тетраэтоксисилана в этаноле-водно-аммиачной среде. Синтезированные частицы были отожжены на воздухе при 900°C, затем редиспергированы

Таблица 1. Свойства оксидов и нитратов Ni и Co

Параметр	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	NiO	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	2.05	7.45	1.88	6.07
$M$ , g/mol	290.8	74.7	291.1	240.8
$V_m$ , cm <sup>3</sup> /mol	141.8	10.0	154.8	39.7
$V_{m(\text{oxide})}/V_{m(\text{nitrate})}$ (степень заполнения пор оксидом)	0.07		0.09	

в деионизованной воде. Подробно методика синтеза частиц SiO<sub>2</sub> описана в работе [13]. Опалы выращены из водной суспензии частиц посредством седиментации. Полученный осадок высушивался при температуре 100°C и отжигался при 800°C. Объем пор, доступных для заполнения, составлял до 26% от полного объема опала.

Введение соединений NiO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в поры опалов осуществлялось в несколько этапов. Образцы опалов размером 10 × 10 × 3 mm однократно пропитывались расплавами Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 1 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O + 2 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O соответственно при обычных условиях и температуре 60°C. Затем температура образцов, находящихся в контакте с расплавом, повышалась до 300°C с шагом 1–10°C/min. После этого проводилась термообработка образцов при 350°C в форвакууме в течение 5 h.

2.2. Методика эксперимента. Фазовый состав нанокompозитов определялся рентгенодифракционным методом на установке Bruker D2 Phaser (CuK $\alpha$ -излучение). Рамановские спектры исследовались при комнатной температуре на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 с использованием в качестве источника излучения второй гармоники Nd–YAG-лазера ( $\lambda = 532$  nm, плотность возбуждения на поверхности образца не превышала  $P = 0.05$  mW/ $\mu$ m<sup>2</sup>). Спектры отражения измерены при нормальном падении света с помощью миниспектрометра Ocean Optics USB4000.

Изучение магнитных свойств нанокompозитов проводилось путем анализа полевых зависимостей статической магнитной восприимчивости, измеренных методом Фарадея при комнатной температуре с дискретной разверткой внешнего магнитного поля на установке, созданной на базе спектрометра MGD 312 FG.

В рамках метода Фарадея связь между значением статической магнитной восприимчивости  $\chi(T, B)$  и измеряемой силой  $F_0(T, B)$  — „магнитным весом“ — определяется выражением

$$\chi(T, B) = \frac{F_0(T, B)}{mBdB/dz}. \quad (1)$$

Градиент индукции  $dB/dz$  внешнего магнитного поля создается специальной формой полюсных наконечников магнита, а произведение  $BdB/dz$  имеет одинаковое значение по всему объему, занимаемому образцом. Для

проведения измерений образец помещался в кварцевую чашечку, которая соединялась с весами подвесом из того же материала. Сила находилась как разность силы взаимодействия с магнитным полем образца, помещенного в чашечку, и силы, действующей на пустую чашечку при тех же внешних условиях. Калибровка установки проводилась с помощью эталонного образца, в качестве которого использовался монокристалл магнитно-чистого фосфида индия с восприимчивостью  $\chi = -313 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>3</sup>/g. Масса образца определялась на весах BP 211 D с точностью до 10<sup>-5</sup> g.

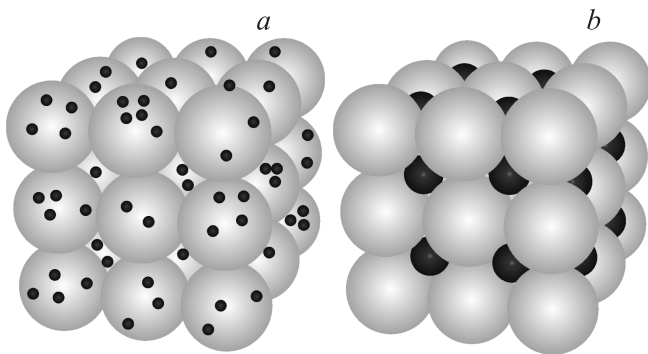
### 3. Результаты и обсуждение

Рассмотрим процессы, происходящие в порах матрицы во время пропитки расплавом кристаллогидратов нитратов никеля и кобальта и термической деструкции этих соединений. Смачивающие поверхность SiO<sub>2</sub> расплавы Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (температуры плавления обоих веществ равны 56°C) полностью заполняют поры опала под действием капиллярных сил. Затем при постепенном нагревании происходит многостадийная дегидратация кристаллогидратов с промежуточными стадиями формирования твердых основных нитратов, в результате которой при 200°C образуются безводные Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [14]. При дальнейшем повышении температуры нитраты разлагаются, продуктами их термодеструкции при 250–300°C являются NiO и Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [14]. Из табл. 1 видно, что мольный объем вещества в порах после разложения уменьшается приблизительно в 10–15 раз. Максимальная расчетная степень заполнения пор матрицы оксидами никеля и кобальта при однократной пропитке расплавом кристаллогидрата составляет 7 и 9% соответственно (табл. 1). Значительное изменение мольного объема во время деструкции твердого вещества в порах приводит к формированию изолированных кластеров, которые при небольших степенях заполнения пор располагаются преимущественно на поверхности сферических частиц аморфного SiO<sub>2</sub> (рис. 1, а).

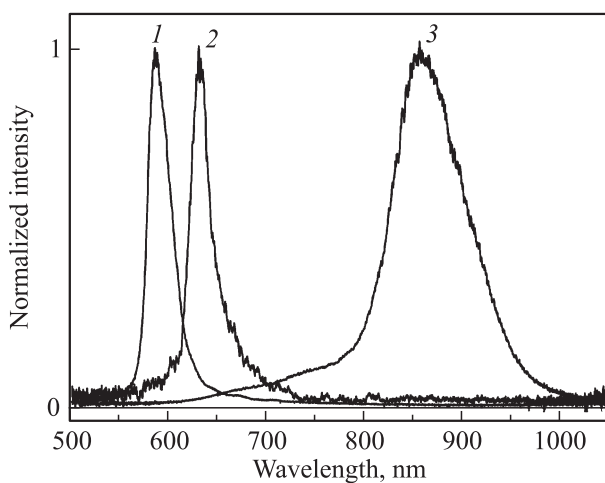
Недавно [15] показано, что метод однократной капиллярной пропитки расплавом кристаллогидратов соответствующих нитратов обеспечивает почти полное заполнение Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu цилиндрических пор диаметром 3 nm

в мезопористых сферических частицах  $\text{SiO}_2$  без осаждения массивного вещества на их внешнюю поверхность. Близкое к полному заполнение пор обусловлено тем, что одновременно с термодеструкцией вещества в порах технологический процесс обеспечивал „подпитку“ свободного объема пор расплавом, который в свою очередь разлагался и т. д.

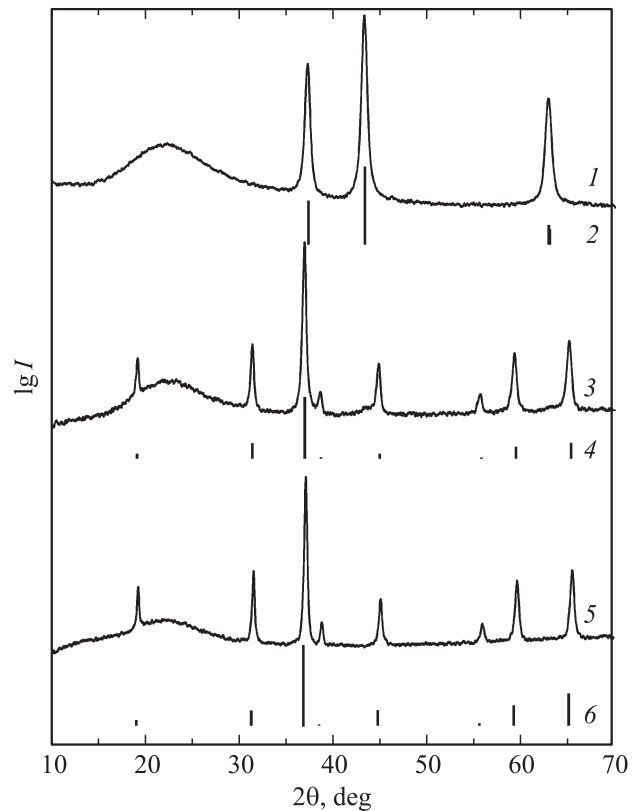
В настоящей работе аналогичный процесс реализован в порах субмикронного размера. Осуществлялся нагрев образца опала, находящегося в контакте с расплавом кристаллогидратов. Поэтому в объем пор, который становился свободным в процессе термодеструкции наполнителя, вновь поступал расплав кристаллогидрата под действием капиллярных сил. Таким образом, разработанная методика позволила регулировать степень заполнения пор опала оксидами, варьируя шаг нагрева (время контакта образца с расплавом). На рис. 2 в качестве примера показаны спектры брэгговского отражения образ-



**Рис. 1.** Схематическое изображение кластерных решеток, реализуемых на основе опаловых матриц. *a* — кластеры меньшего размера пор находятся на поверхности сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , *b* — кластеры, сравнимые с порами по размеру, расположены в октаэдрических порах.



**Рис. 2.** Спектры отражения при нормальном падении света от плоскости (111) незаполненного опала (1) и нанокомпозитов опал-NiO (2) и опал- $\text{Co}_3\text{O}_4$  (3).

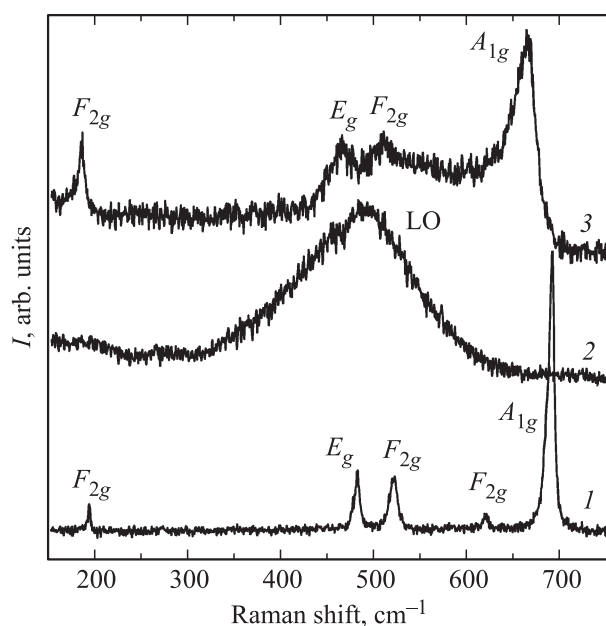


**Рис. 3.** Дифрактограммы образцов: 1 — опал-NiO, 2 — NiO (JCPDS 44-1159), 3 — опал- $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 4 —  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (JCPDS 42-1467), 5 — опал- $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , 6 —  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  (JCPDS 20-0781).

цов, заполненных оксидами Ni и Co, синтезированных с шагом нагрева 5 и  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  соответственно. Исследования этих образцов методами порошковой рентгеновской дифракции (рис. 3) и рамановского рассеяния (рис. 4) подтверждают, что в составе данных композитов имеются нанокристаллические NiO и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  соответственно. Регистрация брэгговского дифракционного пика в спектрах отражения, а также изменения его спектрального положения при заполнении пор веществами позволила оценить степень заполнения пор опала. Положение максимума спектральной линии, обусловленной дифракцией света на семействе плоскостей (111) ГЦК-решетки опалоподобных наноконкомпозитов при нормальном падении света ( $\lambda_{111}$ ), описывается формулой Брэгга

$$\lambda_{111} = 2d_{(111)}\sqrt{\langle \epsilon \rangle}.$$

Здесь  $d_{(111)}$  — межплоскостное расстояние,  $\langle \epsilon \rangle$  — средняя диэлектрическая проницаемость наноконкомпозита;  $\langle \epsilon \rangle = \sum n_i^2 f_i$ , где  $n_i$  и  $f_i$  — показатель преломления и объемная доля  $i$ -го компонента в композите соответственно [19–21]. Для оценок степени заполнения пор опала NiO и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  использовались соответственно значения показателя преломления 2.3 [22] и 3.3 [23] в спектральной области, соответствующей брэгговским пикам, без учета дисперсии и затухания.



**Рис. 4.** Рамановские спектры образцов: 1 — опал—Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 2 — опал—NiO, 3 — опал—NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Обозначены рамановски-активные фоновые моды соответствующих оксидов [16–18].

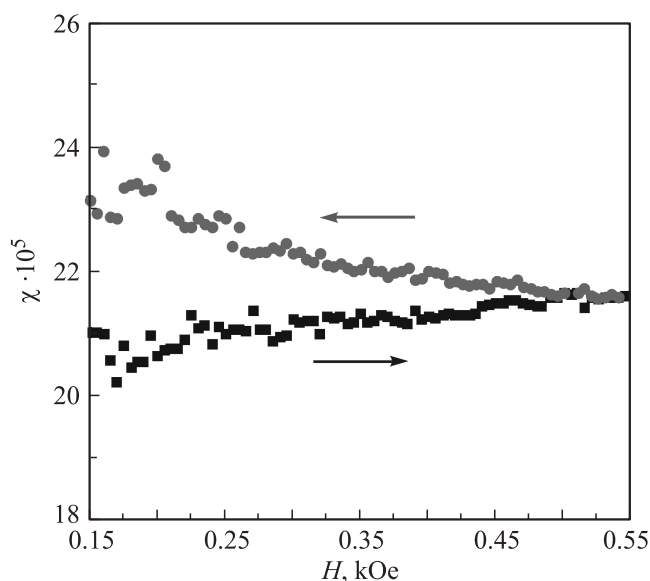
Полученные значения степени заполнения пор составили для NiO 25 vol.%, для Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 70 vol.%. Видно, что данные значения существенно превышают максимальное заполнение пор, реализуемое при однократной пропитке (7–9 vol.%), что подтверждает реализацию одновременного протекания процессов капиллярной пропитки пор опалов расплавом кристаллогидратов и их термодеструкции. При степенях заполнения 60–70 vol.% композит уже не является трехмерной решеткой кластеров, поры матрицы практически полностью заполнены нанокристаллическими оксидами [10].

При степенях заполнения пор ~ 30–40 vol.% принципиально может быть реализована кластерная решетка, схематически показанная на рис. 1, *b*. В опале между плотноупакованными сферическими частицами SiO<sub>2</sub> есть поры двух типов: октаэдрические (*O*) и тетраэдрические (*T*). При точечных контактах между частицами SiO<sub>2</sub> диаметр вписанных в поры гипотетических сфер составляет для *O*-пор ~ 0.41*D*, для *T*-пор ~ 0.23*D* (*D* — диаметр сферической частицы SiO<sub>2</sub>); диаметр наиболее узких мест рупорообразных каналов, соединяющих *O*- и *T*-поры, составляет ~ 0.15*D* [3]. Ввиду того что процесс термодеструкции кристаллогидратов сопровождается большим газовыделением (пары воды и оксиды азота), из каналов расплав вытесняется вследствие большего (по сравнению с *O*-порами) гидравлического сопротивления преимущественно в октаэдрические поры. Полное заполнение тетраэдрических пор расплавом (впоследствии оксидом) маловероятно. Во-первых, поперечное сечение *T*-пор близко к сечению каналов (близки значения гидравлических сопротивлений). Во-вторых, должен

оставаться свободным путь для выхода газообразных продуктов (по этой же причине не все *O*-поры будут заполнены полностью). Таким образом, существует принципиальная возможность реализации на основе опаловых матриц кластерных решеток двух типов (рис. 1) методом капиллярной пропитки расплавами кристаллогидратов.

Разработанная технологическая методика заполнения из расплава позволила синтезировать тройные соединения в порах опалов. Дифракционная кривая нанокompозита, полученного пропиткой расплавом, содержащим Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в соотношении 1:2 (рис. 3, кривая 5), демонстрирует интенсивные рефлексы двойного оксида кобальта и никеля — NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, имеющего структуру обратной шпинели (JCPDS 20-0781). Исследование композита опал—NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> методом рамановского рассеяния (рис. 4) также показывает, что в порах опала содержится только целевое соединение. Примесей других оксидов никеля и кобальта в нанокompозите не обнаружено; следовательно, разработанный подход позволяет контролируемо проводить в порах матрицы гетерогенные твердофазные реакции, в которых участвует заданное количество исходных реагентов.

При высокотемпературной обработке гидратированных оксидов Ni и Co в пористой SiO<sub>2</sub>-матрице возможно образование гидроксисиликатов Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> и Co<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> [24]. Для предотвращения взаимодействия наполнителя с материалом опала на поверхность сферических частиц SiO<sub>2</sub> могут быть нанесены буферные слои нанокристаллических Pt [9] или GaN [25–27], которые не образуют силикатов. В данной работе применен альтернативный подход. В качестве матриц использованы опалы, выращенные из предварительно отожжен-



**Рис. 5.** Полевая зависимость статической магнитной восприимчивости объемных опалов, содержащих NiO. Стрелками показаны направления развертки магнитного поля.

**Таблица 2.** Относительные значения намагниченности образцов

Образец	$\chi/\chi_{\max}$
Опал– $\text{Co}_3\text{O}_4$	0.065
Опал–NiO	0.027
Опал– $\text{NiCo}_2\text{O}_4$	1

ных ( $900^\circ\text{C}$ ) сферических частиц аморфного  $\text{SiO}_2$ , что увеличило их химическую стойкость и плотность [28]. В то же время технологический метод является относительно низкотемпературным (максимальная температура обработки  $350^\circ\text{C}$ ). В силу кинетических и диффузионных ограничений взаимодействие веществ-наполнителей с материалом матрицы было затруднено, в составе образцов присутствия силикатов Ni и Co не выявлено.

Проведенные предварительные измерения магнитных свойств незаполненного опала обнаружили слабый диамагнетизм во всем диапазоне изменения внешнего магнитного поля. Полевые зависимости статической магнитной восприимчивости объемных опалов, содержащих соединения Ni и Co, демонстрируют сложный отклик исследуемых материалов на изменение внешнего магнитного поля, зависящий, в частности, от степени дискретизации развертки поля. На рис. 5 приведены кривые, демонстрирующие полевую зависимость статической магнитной восприимчивости нанокompозита опал–NiO, характерную для всех исследуемых образцов. Обнаружено, что для сложного оксида  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  значения восприимчивости и намагниченности почти на два порядка выше, чем у образцов, содержащих NiO или  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , при тех же напряженностях внешнего магнитного поля (табл. 2).

Детальному исследованию и обсуждению физических процессов, ответственных за наблюдаемые особенности поведения материалов во внешнем магнитном поле, и прежде всего в малых полях, предполагается посвятить отдельную публикацию.

#### 4. Заключение

Разработан метод получения магнитных нанокompозитов опал–оксиды кобальта и никеля, включающий в себя однократную пропитку пор объемных опалов расплавом кристаллогидратов нитратов соответствующих элементов и термодеструкцию солей в порах. Метод позволяет контролируемо варьировать степень заполнения пор матрицы оксидами в пределах 10–70 vol.% На примере  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  продемонстрирована возможность с помощью разработанной методики вводить в поры опалов сложные оксиды в едином технологическом цикле. Исследованы структура и фотонно-кристаллические свойства полученных материалов методами рентгеновской дифракции, рамановского рассеяния и оптической

спектроскопии. Продемонстрировано, что синтезированные образцы являются структурно-совершенными трехмерными фотонными кристаллами. Это свидетельствует об однородном распределении наполнителей по объему матрицы. Методика применима для заполнения пор объемных кремнеземных матриц оксидами *d*- и *f*-элементов.

Рассмотрены подходы к формированию трехмерных ансамблей изолированных нанокластеров, расположенных как на поверхности сферических частиц  $\text{SiO}_2$ , так и в подрешетке октаэдрических пор опала, с помощью разработанной расплавной методики.

Показано, что статическая магнитная восприимчивость опала, содержащего в порах  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , на два порядка выше, чем у образцов опал–NiO и опал– $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Исследования частично выполнены с использованием оборудования ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“, поддержанного Минобрнауки РФ (соглашение о предоставлении субсидии № 14.621.21.0007 id RFMEFI62114X0007).

#### Список литературы

- [1] D.J. Sellmyer, R. Skomski. *Advanced magnetic nanostructures*. Springer, N.Y. (2006). 508 p.
- [2] B. Balamurugan, R. Skomski, D.J. Sellmyer. In: *Nanoparticles. Synthesis, characterization and application* / Eds. R.S. Chughule, R.V. Ramanujan. American Scientific Publ., California (2010). P. 127–162.
- [3] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. ФТП **29**, 826 (1995).
- [4] R.G. Shimmin, R. Vajtai, R.W. Siegel, P.V. Braun. *Chem. Mater.* **19**, 2102 (2007).
- [5] P. Lodahl, A.F. Van Driel, I.S. Nikolaev, A. Irman, K. Overgaag, D. Vanmaekelbergh, W.L. Vos. *Nature (London)* **430**, 654 (2004).
- [6] S.G. Romanov, A.S. Susha, C.M. Sotomayor Torres, Z. Liang, F. Caruso. *J. Appl. Phys.* **97**, 086 103 (2005).
- [7] M. Salaün, B. Corbett, S.B. Newcomb, M.E. Pemble. *J. Mater. Chem.* **20**, 7870 (2010).
- [8] T. Kodama, K. Nishimura, A.V. Baryshev, H. Uchida, M. Inoue. *Phys. Status Solidi B* **241**, 1597 (2004).
- [9] T.V. Murzina, E.M. Kim, R.V. Kapra, I.V. Moshnina, O.A. Aktsipetrov, D.A. Kurdyukov, S.F. Kaplan, V.G. Golubev, M.A. Bader, G. Marowsky. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 022 501 (2006).
- [10] Д.А. Курдюков. *Нанотехника* **4(12)**, 18 (2007).
- [11] В.Н. Богомолов, Л.М. Сорокин, Д.А. Курдюков, Т.М. Павлова, Дж. Хатчисон. ФТТ **39**, 2090 (1997).
- [12] L.M. Sorokin, V.N. Bogomolov, J.L. Hutchison, D.A. Kurdyukov, A.V. Chernyaev, T.N. Zaslavskaya. *Nanostruct. Mater.* **12**, 1081 (1999).
- [13] Е.Ю. Трофимова, А.Е. Алексенский, С.А. Грудинкин, И.В. Коркин, Д.А. Курдюков, В.Г. Голубев. *Коллоид. журн.* **73**, 535 (2011).
- [14] B. Małecka, A. Łącz, E. Drożdż, A. Małecki. *J. Therm. Anal. Calorim.* **119**, 1053 (2015).
- [15] D.A. Eurov, D.A. Kurdyukov, D.A. Kirilenko, J.A. Kuskushkina, A.V. Nashchekin, A.N. Smirnov, V.G. Golubev. *J. Nanopart. Res* **17**, 82 (2015).

- [16] V.G. Hadjiev, M.N. Iliev, I.V. Vergilov. *J. Phys. C* **21**, L199 (1988).
- [17] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, M. Pärs. *J. Phys.: Conf. Ser.* **93**, 012 039 (2007).
- [18] M.N. Iliev, P. Silwal, B. Loukya, R. Datta, D.H. Kim, N.D. Todorov, N. Pachauri, A. Gupta. *J. Appl. Phys.* **114**, 033 514 (2013).
- [19] V.Yu. Davydov, V.G. Golubev, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, N.V. Sharenkova, P. Brogueira, R. Schwarz. *Nanotechnology* **11**, 291 (2000).
- [20] V.G. Golubev, V.Yu. Davydov, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Scherbakov, E.B. Shadrin. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2127 (2001).
- [21] S.A. Grudinkin, S.F. Kaplan, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, V.G. Golubev. *J. Phys. Chem. C* **112**, 17 855 (2008).
- [22] R.J. Powell, W.E. Spicer. *Phys. Rev. B* **2**, 2182 (1970).
- [23] J.G. Cook, M.P. van der Meer. *Thin Solid Films* **144**, 165 (1986).
- [24] D. Carta, M.F. Casula, A. Corrias, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, P. Wang. *Chem. Mater.* **21**, 945 (2009).
- [25] S.F. Kaplan, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, V.G. Golubev. *Appl. Phys. Lett.* **86**, 071 108 (2005).
- [26] S.F. Kaplan, N.F. Kartenko, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.G. Badalyan, V.G. Golubev. *Photon. Nanostruct. Fundam. Appl.* **5**, 37 (2007).
- [27] Д.А. Курдюков, И.И. Шишкин, С.А. Грудинкин, А.А. Ситникова, М.В. Заморянская, В.Г. Голубев. *ФТП* **49**, 672 (2015).
- [28] G.M. Gajiev, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Sel'kin, V.V. Travnikov. *Phys. Rev. B* **72**, 205 115 (2005).