

02

## Оптические свойства кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ( $x = 0-0.037$ ), полученных направленной кристаллизацией расплава

© Т.В. Перевалов<sup>1,2</sup>, В.Н. Кручинин<sup>1</sup>, С.В. Рыхлицкий<sup>1</sup>, В.А. Гриценко<sup>1,2</sup>, А.П. Елисеев<sup>3</sup>, Е.Е. Ломонова<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>3</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>4</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119333 Москва, Россия

e-mail: timson@isp.nsc.ru

Поступила в редакцию 06.04.2020 г.

В окончательной редакции 20.08.2020 г.

Принята к публикации 25.08.2020 г.

Исследованы люминесцентные и оптические свойства материалов на основе оксида циркония (IV), полученных кристаллизацией расплава  $\text{ZrO}_2$  с 0, 2.0, 2.5, 2.8 и 3.7 mol.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния установлено, что при содержании  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в смеси менее 2 mol.% материал представляет собой преимущественно моноклинную фазу  $\text{ZrO}_2$ . Для таких кристаллов в спектрах фотолюминесценции обнаружена сине-зеленая полоса с максимумом при энергии 2.4 eV. Этот факт в совокупности с особенностями спектров дисперсии показателя преломления и поглощения указывает на наличие в образце высокой концентрации вакансий и поливакансий кислорода. При большем содержании  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в смеси в исследуемых материалах доминирует тетрагональная модификация  $\text{ZrO}_2$ ; интенсивность сине-зеленой люминесценции падает. Выполнен сравнительный анализ экспериментальных оптических спектров с рассчитанными из первых принципов для идеальных кристаллов  $\text{ZrO}_2$  в кубической, тетрагональной и моноклинной фазах.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, направленная кристаллизация, эллипсометрия, фотолюминесценция, рамановская спектроскопия, квантово-химическое моделирование.

DOI: 10.21883/OS.2020.12.50317.129-20

## Введение

Материалы на основе диоксида циркония с высокими показателями механических характеристик и повышенной ионной проводимостью представляют значительный интерес как с научной, так и с практической точек зрения. Актуальность создания таких материалов определяется перспективами их использования в изготовлении деталей конструкций, работающих в экстремальных условиях высоких механических нагрузок, в химически агрессивных средах, при повышенных температурах. Биоинертность материалов на основе диоксида циркония открывает перспективы их использования в изготовлении высококачественных медицинских инструментов и имплантантов. Выдающиеся оптические и механические характеристики твердых растворов на основе диоксида циркония в сочетании с уникальной возможностью их модифицирования путем введения активирующих примесей открывают возможности для их использования в качестве активных и пассивных элементов лазеров [1,2].

Диоксид циркония при нормальном давлении имеет три полиморфные модификации: моноклинную (m-), тетрагональную (t-) и кубическую (c-). До 1170°C

кристаллический  $\text{ZrO}_2$  стабилен в моноклинной фазе (бадделеит). Высокотемпературные тетрагональная (1170–2370°C) и кубическая (свыше 2370°C) фазы  $\text{ZrO}_2$  стабилизируются в нормальных условиях путем легирования, как правило, иттрием, но возможно легирование и другими элементами: кальцием, лантаном и т.д. Анализ литературных данных показывает разброс по значениям мольного состава (от 3 до 12%) легирующей примеси (иттрия), необходимой для стабилизации кубической и/или тетрагональной фазы оксида циркония [3–6]. Это обуславливает разброс физико-химических характеристик образцов легированного  $\text{ZrO}_2$ , синтезированных различными методами.

Одним из перспективных методов создания материалов на основе высокотемпературных фаз  $\text{ZrO}_2$  является направленная кристаллизация расплава  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Изучение оптических свойств таких материалов является актуальной задачей. Наиболее изучены оптические свойства кристаллов кубических твердых растворов на основе диоксида циркония [7–10]. Работы, посвященные оптическим свойствам кристаллов с малым содержанием стабилизирующего оксида, практически отсутствуют. Это кристаллы частично стабилизированного диоксида

циркония, которые при содержании стабилизирующего оксида иттрия от 2.5 до 4 mol.% обладают высокими механическими характеристиками [11–14].

Целью настоящей работы является исследование особенностей кристаллических материалов на основе оксида циркония, полученных направленной кристаллизацией расплава  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  с содержанием  $\text{Y}_2\text{O}_3$  от 0 до 3.7 mol.% методами спектроскопии и люминесцентной спектроскопии.

### Методы исследования

Образцы кристаллов  $\text{ZrO}_2$  и смеси  $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  выращивались направленной кристаллизацией расплава в водоохлаждаемом медном тигле диаметром 130 mm. Использовался прямой высокочастотный (ВЧ) нагрев материала до температуры около  $2800^\circ\text{C}$ . Рост кристаллов осуществлялся на установке „Кристалл-407“ (частота 5.28 MHz, максимальная выходная мощность 60 kW) [15,16]. Спецификой метода является большая масса загрузки, которая в данном случае составляла 6 kg. Большой вес загрузки обеспечивает стабильность удержания расплава при прямом ВЧ нагреве, что важно для выращивания монокристаллов: скорость опускания контейнера с расплавом совпадает со скоростью кристаллизации, что улучшает качество кристалла. Для приготовления шихты использовали порошки  $\text{ZrO}_2$  с содержанием основного вещества не менее 99.99%. Направленную кристаллизацию расплава проводили путем опускания тигля с расплавом относительно индуктора со скоростью 10 mm/h. Таким образом синтезированы 5 серий образцов с различным содержанием  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в смеси: 0, 2.0, 2.5, 2.8 и 3.7 mol.%. Образцы каждой серии изготовлены из разных монокристаллов, выбранных произвольно в единичном процессе роста. Эквивалентность оптических свойств образцов каждой серии подтверждается данными спектроскопии.

Химический состав и однородность выращенных кристаллов дополнительно контролировались с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 5910 LV с энергодисперсионной приставкой INCA Energy. При измерениях состава кристаллов в качестве эталонов использовались плавяные оксиды циркония и иттрия. Распределение оксида иттрия по длине исследуемых кристаллов равномерное для всех исследуемых концентраций  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (рис. 1).

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) были получены при комнатной температуре на спектрометре LabRAM HR с использованием Nd-YAG-твердотельного лазера ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ); размер пятна  $\sim 5 \text{ mm}$ . На том же спектрометре при комнатной температуре получены спектры фотолюминесценции (ФЛ) при возбуждении излучением 325 nm (энергия кванта 3.81 eV) от непрерывного He-Cd-лазера.

Для кристалла, полученного без добавления  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , был изготовлен образец  $6 \times 6 \text{ mm}$  с механически по-

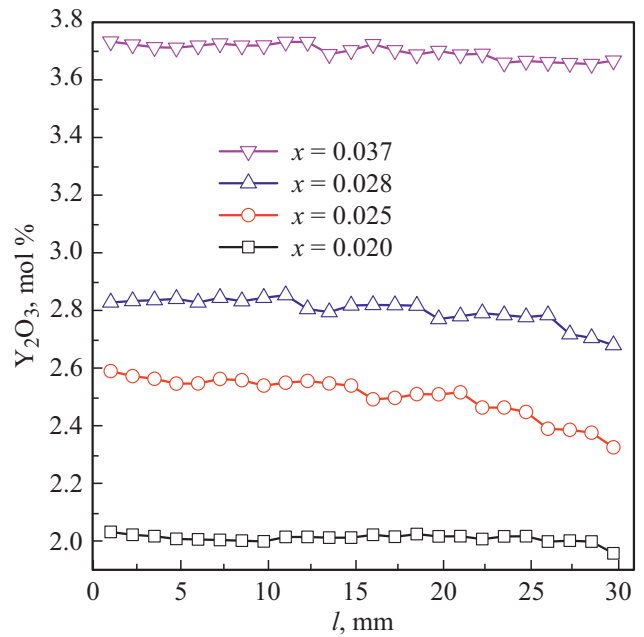


Рис. 1. Распределение  $\text{Y}_2\text{O}_3$  по длине исследуемых кристаллов, содержащих 2.0, 2.5, 2.8 и 3.7%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

лированной поверхностью для эллипсометрических измерений. Попытки получения подобных образцов на основе кристаллов, полученных из смеси  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ , приводили к разрушению последних ввиду повышенных твердости и хрупкости материала из-за наличия границ зерен.

Спектральные зависимости показателя преломления  $n(E)$  и коэффициента поглощения  $\alpha(E)$  в диапазоне значений энергии кванта  $E = 1.13\text{--}4.96 \text{ eV}$  определялись с помощью эллипсометра „Эллипс-1891 САГ“. Измерения проводились в следующих условиях: спектральное разрешение прибора 0.1 eV, время записи одного спектра  $\sim 40 \text{ s}$ , угол падения луча света на образец  $70^\circ$ . Расчет  $n(E)$  и  $\alpha(E)$  производился в каждой точке спектра независимо путем подгонки рассчитанных значений эллипсометрических углов  $\Psi^{\text{calc}}(E), \Delta^{\text{calc}}(E)$  к экспериментально измеренным  $\Psi^{\text{exp}}(E), \Delta^{\text{exp}}(E)$  при использовании оптической модели: изотропная полупрозрачная подложка–среда. Критерием хорошей подгонки являлись низкие значения функции ошибки,  $\sigma$ :

$$\sigma = \sum_i |\Psi_i^{\text{exp}} - \Psi_i^{\text{calc}}| + |\Delta_i^{\text{exp}} - \Delta_i^{\text{calc}}|. \quad (1)$$

Кроме того, в работе использовались модельные расчеты дисперсионных зависимостей  $n(E)$  и  $\alpha(E)$  с использованием полиномиальных зависимостей Коши. Детали эллипсометрических измерений и расчетов можно найти в работе [17].

Оптические спектры объемных бездефектных кристаллов с-, t- и m- $\text{ZrO}_2$  моделировались в рамках теории функционала плотности (ТФП) с гибридным обменно-корреляционным функционалом параметризации ВЗЛР

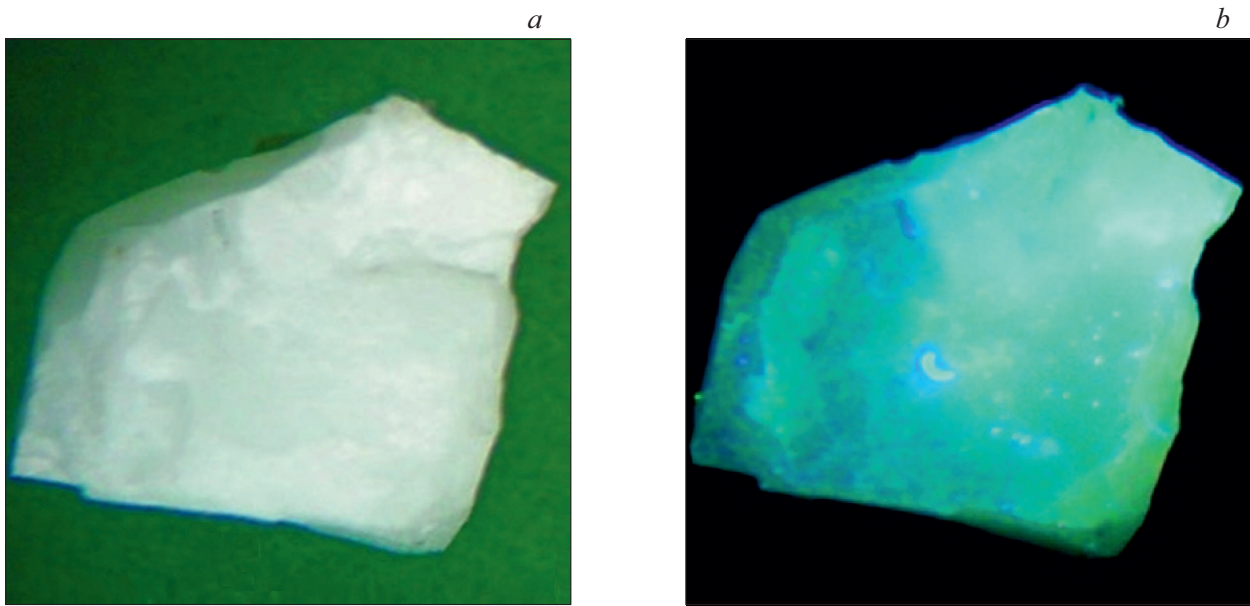


Рис. 2. *a* — внешний вид нелегированного кристалла  $ZrO_2$ ; *b* — фотография видимой ФЛ этого кристалла.

в программном пакете Quantum ESPRESSO [18]. Данный подход корректно описывает значение запрещенной зоны оксидных диэлектриков. Энергия отсечки плоских волн 70 Rydberg, остов атомов описывался сохраняющими норму псевдопотенциалами Вандербиля [19]. Оптические спектры рассчитывались в приближении случайных фаз (RPA) для примитивных ячеек  $c$ - $ZrO_2$  ( $Fm\bar{3}m$ ),  $t$ - $ZrO_2$  ( $P4_2/nmc$ ) и  $m$ - $ZrO_2$  ( $P2_1/c$ ), содержащих 3, 6 и 12 атомов соответственно.

## Результаты и обсуждение

Синтезированный материал на основе нелегированного оксида циркония на вид белого цвета, непрозрачный и имеет игольчатую форму кристаллитов с размерами поперечного сечения 1–3 мм (рис. 2, *a*). По сути это монокристаллы, испытавшие фазовые превращения по мере снижения температуры после высокотемпературной кристаллизации расплава в кубическую фазу. Игольчатая форма кристаллитов является особенностью метода синтеза и объясняется большим количеством центров кристаллизации и числом растущих кристаллов. Кристаллы  $ZrO_2$ , содержащие от 2 до 3.7 mol.%  $Y_2O_3$ , также непрозрачны и формально являются монокристаллами, которые при фазовом переходе из кубической фазы в тетрагональную (что будет показано ниже) испытывают двойникование с небольшой разориентацией (не более двух угловых градусов) двойников относительно друг друга [15,16].

При облучении диоксида циркония без стабилизирующей примеси ультрафиолетом наблюдается синезеленый цвет люминесценции (рис. 2, *b*). Спектры ФЛ для всех исследуемых материалов представлены на рис. 3. Для кристалла  $ZrO_2$  без добавок, а также слабо

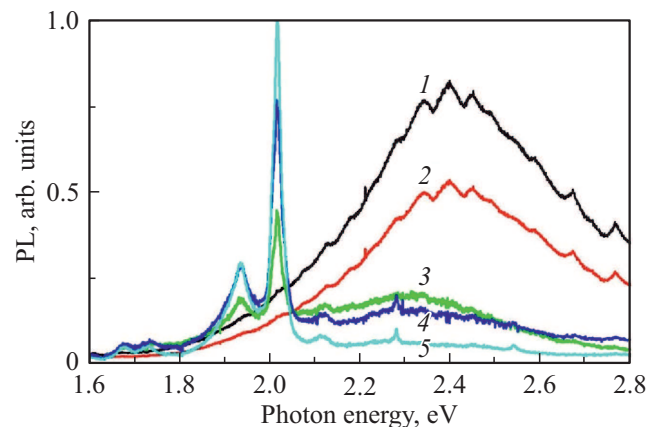


Рис. 3. Спектры ФЛ кристаллов на основе  $ZrO_2$  без добавок (1) и с различным содержанием  $Y_2O_3$ : 2.0 (2), 2.5 (3), 2.8 (4) и 3.7% (5).

легированного иттрием (2 mol.%) максимум ФЛ расположен вблизи 2.4 eV, что соответствует синезеленому свечению (рис. 2, *b*). Данный пик ФЛ, вероятнее всего, обусловлен наличием в образце высокой концентрации вакансий кислорода.

При высокотемпературном синтезе материала из расплава возможно образование вакансий кислорода после роста. В легированном иттрием диоксиде циркония вакансии кислорода присутствуют вследствие гетеровалентного характера замещения четырехвалентного катиона циркония в твердом растворе при введении трехвалентного иттрия [20–23]. Кроме того, известно, что вакансии кислорода в аморфных пленках  $ZrO_2$  обуславливают голубую люминесценцию, при этом положение пика в спектре ФЛ зависит от энергии кванта

возбуждения  $E_{ex}$ : при энергиях  $E_{ex} = 3.7$  и  $4.7$  eV максимумы спектра ФЛ наблюдаются при  $2.5$  и  $2.8$  eV соответственно [24,25]. В работе [26] для стабилизированных иттрием (нано)кристаллов  $ZrO_2$  также была показана зависимость положения максимума ФЛ от значения  $E_{ex}$ ; авторы предположили, что данная ФЛ обуславливается наличием вакансий кислорода.

С ростом содержания иттрия наблюдается уменьшение интенсивности пика сине-зеленой ФЛ, так что для образца (5) данный пик практически не различим, а для образцов (3) и (4) максимумы излучения смещаются в область меньших энергий кванта. С увеличением концентрации иттрия должна увеличиваться и концентрация вакансий кислорода, обеспечивающих зарядовую компенсацию в твердом растворе. Уменьшение интенсивности сине-зеленой ФЛ в данном случае может быть обусловлено двумя причинами: во-первых, концентрационным тушением (ростом поглощения собственного излучения), а во-вторых, образованием высокой концентрации комплексов из кислородных вакансий (поливакансий) и катионов иттрия.

Для образцов с содержанием  $Y_2O_3$  более 2 mol.% наблюдается рост узких пиков с энергиями  $1.94$  и  $2.02$  eV. Природа этих пиков неизвестна. Интересно отметить, что в работе [26] для (нано)кристаллов  $ZrO_2$  с содержанием  $Y_2O_3$  6 и 9.5% пиков в спектрах ФЛ с указанными энергиями не наблюдается, однако отчетливо видны полосы сине-зеленой люминесценции. Причиной данного несоответствия являются различия в структуре материалов, обусловленные различными способами их синтеза. „Тонкая структура“ спектров ФЛ на рис. 3 в диапазоне  $2.2-2.8$  eV — артефакт, являющийся результатом несовершенной сшивки диапазонов спектра в раман-спектрометре.

Спектры КРС для пяти исследуемых образцов приведены на рис. 4. В нелегированном кристалле представлена преимущественно моноклинная фаза  $ZrO_2$  с вкладом тетрагональной фазы согласно референсным данным [27]. При содержании  $Y_2O_3$  2 mol.% в спектре КРС фиксируются слабые линии тетрагональной фазы  $ZrO_2$ . При содержании  $Y_2O_3$  2.5% и выше (образцы 3, 4 и 5) тетрагональная фаза доминирует.

На рис. 5 представлены измеренные для нелегированного материала на основе  $ZrO_2$  спектральные зависимости эллипсометрических углов  $\Psi(E)$  и  $\Delta(E)$ . Зависимости  $\Psi(E)$ ,  $\Delta(E)$  имеют вид, характерный при отражении света от поверхности полупрозрачных кристаллов.

Дисперсия показателя преломления  $n(E)$  в диапазоне энергий  $E = 1.13-4.6$  eV для нелегированного материала является монотонно возрастающей функцией, что характерно и для аморфных пленок  $ZrO_2$  (рис. 6, a). Спектроэллипсометрический анализ показывает хорошую оптическую однородность нелегированного материала на основе  $ZrO_2$ : подгонка расчетной кривой  $n(E)$  в соответствии с моделью Коши дает низкие значения функции ошибки  $\sigma$  при расчетах в части спектра до

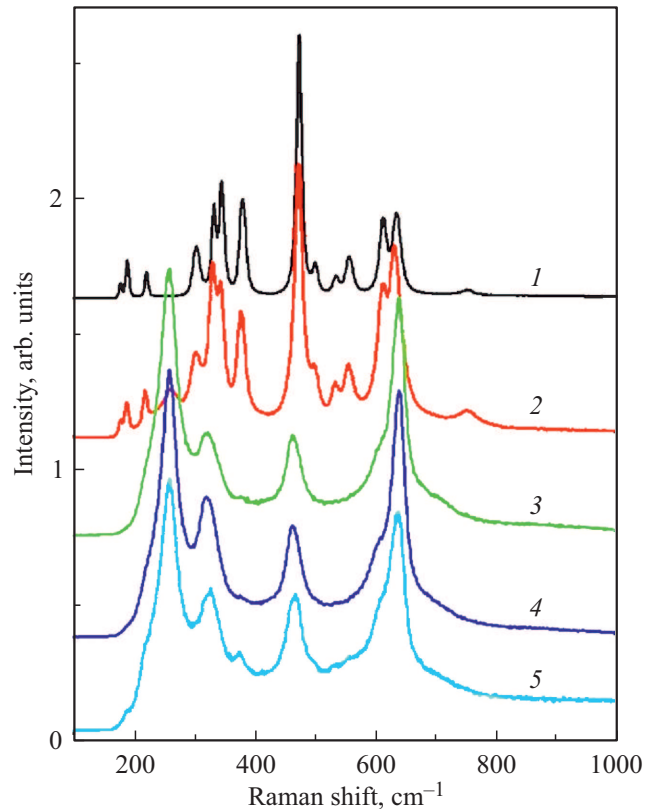


Рис. 4. Спектры КРС материалов на основе  $ZrO_2$ : без добавок (1) и содержащих 2.0 (2), 2.5 (3), 2.8 (4) и 3.7 mol.%  $Y_2O_3$  (5).

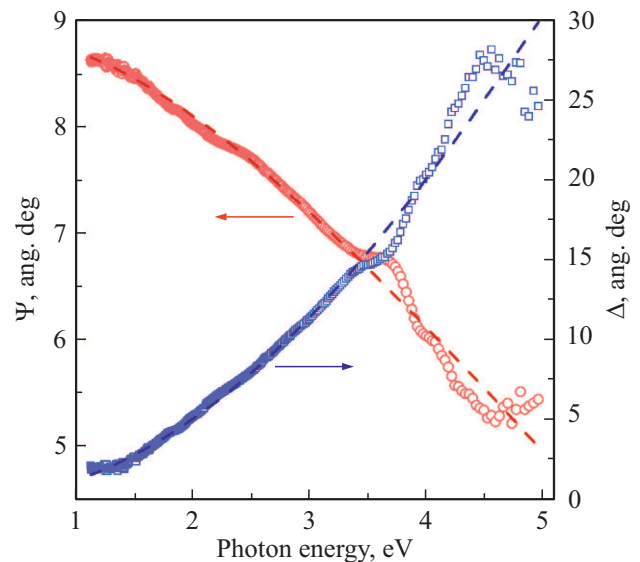
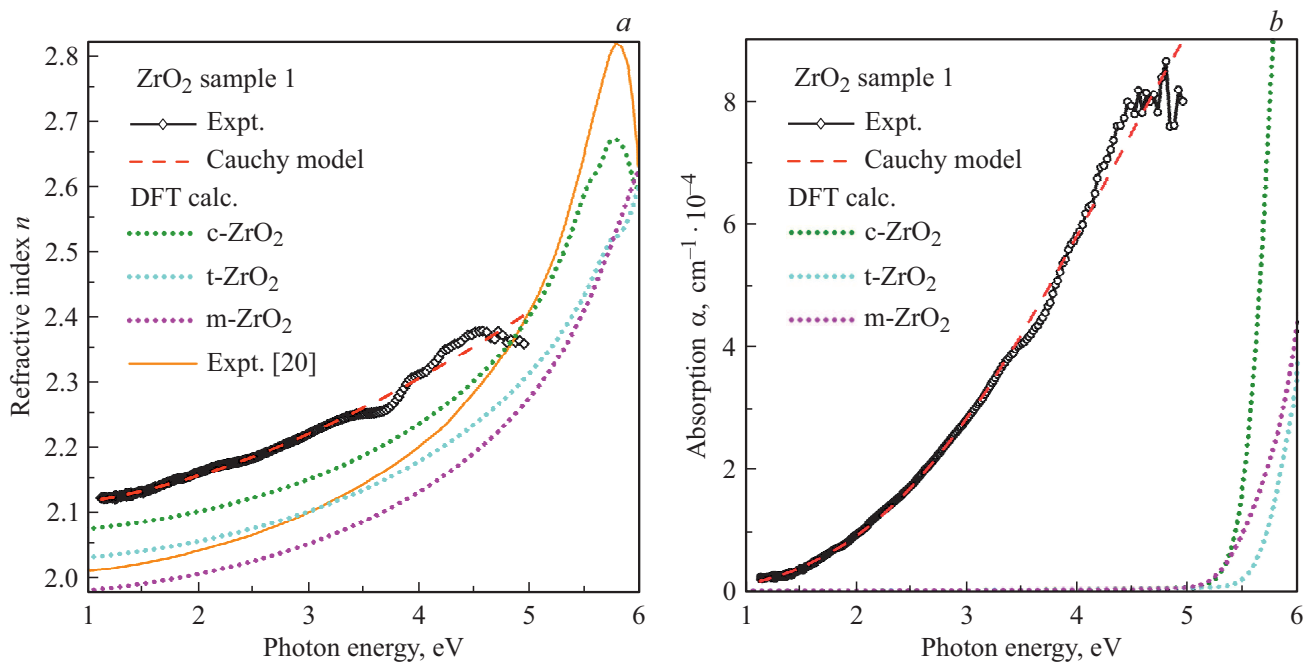


Рис. 5. Дисперсия эллипсометрических углов  $\Psi(E)$  и  $\Delta(E)$  для кристалла  $ZrO_2$  без добавления  $Y_2O_3$ . Символы — эксперимент, штриховые линии — расчет согласно модели Коши.

$E \sim 3.5$  eV; при более высоких значениях энергии наблюдается отклонение экспериментальной кривой  $n(E)$  от рассчитанной в модели Коши, а при  $E > 4.6$  eV



**Рис. 6.** Дисперсия показателя преломления (*a*) и коэффициента поглощения (*b*) кристалла  $ZrO_2$  без  $Y_2O_3$ : эксперимент (символы), расчет в модели Коши (красные штриховые линии). Пунктирными линиями обозначены рассчитанные из первых принципов спектры для бездефектных кристаллов *c*-, *t*- и *m*- $ZrO_2$ . Сплошная светло-коричневая линия — экспериментальный спектр для аморфной пленки  $ZrO_2$  из работы [20].

нарушается характер монотонности  $n(E)$ . Указанные особенности можно объяснить наличием в образце высокой концентрации дефектов (вакансий кислорода, как обсуждалось выше). Для сравнения на том же рисунке приведены спектры  $n(E)$  для аморфной пленки  $ZrO_2$  толщиной 795 nm из работы [28], а также рассчитанные в рамках ТФП и усредненные по трем направлениям спектры для объемных бездефектных кристаллов *c*-, *t*- и *m*- $ZrO_2$ . Видно, что кривая  $n(E)$  для исследуемого материала расположена выше, чем для пленки и объемных кристаллов. Это можно объяснить тем, что исследуемый материал содержит кислородные вакансии в высокой концентрации (т. е. избыточный Zr).

Рассчитанные из первых принципов при энергии 1.96 eV значения показателя преломления 2.10 (*c*- $ZrO_2$ ), 2.05 (*t*- $ZrO_2$ ) и 2.0 (*m*- $ZrO_2$ ) меньше соответствующих экспериментальных значений 2.19 [29], 2.19 [30] и 2.10 [31]. Это расхождение объясняется несоответствием рассчитанных в простой модели значений  $n$  для идеальных кристаллов и для реальных образцов, которые в случае *c*- и *t*- $ZrO_2$  стабилизированы примесями.

Экспериментальный спектр  $\alpha(E)$  нелегированного кристалла  $ZrO_2$  демонстрирует наличие оптического поглощения уже при  $E > 1.5$  eV, монотонно растущего практически во всем исследуемом спектральном диапазоне (рис. 6, *b*). При энергии около 4.6 eV можно различить некий максимум спектра  $\alpha(E)$ . Интересно отметить, что вакансии кислорода в аморфных пленках  $HfO_2$ , который, как известно, имеет аналогичную с

$ZrO_2$  атомную и электронную структуру и соответственно оптические свойства, также формируют отдельный широкий пик в спектре оптического поглощения при энергии 4.6 eV [32]. Это косвенно подтверждает наличие вакансий кислорода в исследуемом образце. Кроме того, по данным расчетов из первых принципов вакансии кислорода в *c*- $ZrO_2$  обуславливают отдельный пик в спектре оптического поглощения при энергии около 5.2 eV [24,25]. Таким образом, рост  $\alpha(E)$  в диапазоне энергий 1.13–4.6 eV и отсутствие выраженных пиков в спектре указывают на наличие в исследуемом материале наряду с вакансиями кислорода также и поливакансий кислорода. По данным ТФП-расчетов поливакансии кислорода в  $ZrO_2$  формируют набор заполненных дефектных уровней, распределенных по запрещенной зоне, тогда как вакансия кислорода — лишь один уровень вблизи середины запрещенной зоны [33].

Для сравнения на рис. 6, *b* также приведены расчетные спектры  $\alpha(E)$  для идеальных кристаллов *c*-, *t*- и *m*- $ZrO_2$ . В данном случае оптическое поглощение обуславливается межзонными переходами и начинается при энергии, равной значению ширины запрещенной зоны  $E_g$  диэлектрика. Для *c*-, *t*- и *m*- $ZrO_2$  значения  $E_g$ , рассчитанные по разности энергий первого пустого и последнего заполненного состояний, равны 5.3, 6.0 и 5.5 eV соответственно. Отметим, что на рис. 6, *b* расчетные спектры сглажены гауссовой функцией с полушириной 0.2 eV.

## Заключение

В настоящей работе исследованы оптические свойства кристаллических материалов на основе  $\text{ZrO}_2$ , синтезированных направленной кристаллизацией расплава  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , с содержанием  $\text{Y}_2\text{O}_3$  до 3.7 mol.%. Для образцов нелегированного  $\text{ZrO}_2$  и с добавлением 2 mol.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при облучении ультрафиолетом обнаружена сине-зеленая люминесценция с максимумом излучения при энергии 2.4 eV. Данная особенность объясняется наличием в исследуемых структурах высокой концентрации вакансий кислорода. С ростом содержания  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в исходной смеси наблюдаются уменьшение интенсивности этого пика ФЛ и рост пиков с энергиями 1.94 и 2.02 eV. По данным спектроскопии КРС нелегированные образцы представляет собой преимущественно моноклинную фазу  $\text{ZrO}_2$ , с ростом содержания иттрия в структуре фиксируются линии от тетрагональной фазы, которая начинает доминировать при содержании  $\text{Y}_2\text{O}_3$  от 2.5 до 3.7 mol.%. Анализ особенностей спектра дисперсии показателя преломления и коэффициента поглощения указывают на обогащение металлом (Zr) исследуемых кристаллов и наличие в образце (наряду с вакансиями кислорода) поливакансий кислорода. Для сравнительного анализа оптических свойств нелегированных кристаллов в рамках теории функционала плотности рассчитаны спектры дисперсии показателя преломления и поглощения идеальных кристаллов с- и m- $\text{ZrO}_2$ .

Таким образом, оптические свойства исследованных кристаллов  $\text{ZrO}_2$  с 0, 2.0, 2.5, 2.8 и 3.7 mol.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  существенно зависят от концентрации введенной стабилизирующей примеси. С изменением концентрации изменяется структура материала, концентрация вакансий кислорода для зарядовой компенсации гетеровалентной примеси и формирование комплексов с участием кислородных вакансий, что и оказывает влияние на люминесцентные и оптические характеристики материалов.

## Благодарности

Исследование выполнено в рамках госзадания № 0306-2019-0005. Кристаллы для исследования получены в рамках выполнения гранта РФФИ 18-13-00397. Квантово-химическое моделирование выполнено с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН. Авторы выражают благодарность Д.Р. Исламову за критическое обсуждение работы.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Ji Y., Zhang X.D., Wang X.C., Che Z.C., Yu X.M., Yang H.Z. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2013. V. 34. P. 72.
- [2] Peuchert U., Okano Y., Menke Y., Reichel S., Ikesue A. // J. European Ceramic Society. 2009. V. 29. P. 283.
- [3] Butz B., Schneider R., Gerthsen D., Schowalter M., Rosenauer A. // Acta Mater. 2009. V. 57. P. 5480.
- [4] Tsukuma K., Yamashita I., Kusunose T. // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91(3). P. 813.
- [5] Yamashita I., Tsukuma K. // J. Ceram. Soc. Japan. 2005. V. 113. P. 530.
- [6] Matsui K., Ohmichi N., Ohgai M., Yoshida H., Ikuhara Y. // J. Ceram. Soc. Japan. 2006. V. 114. P. 230.
- [7] Garcia G., Figueras A., Merino R.I., Orera V.M., Llibre J. // Thin Solid Films. 2000. V. 370. P. 173.
- [8] Рябочкина П.А., Борик М.А., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Малов А.В., Сомов Н.В., Ушаков С.Н., Чабушкин А.Н., Чупрунов Е.В. // Опт. и спектр. 2013. Т. 120. № 1. С. 112.
- [9] Costantini J.-M., Fasoli M., Beuneu F., Boizot B. // Philosophical Magazine. 2014. V. 94. P. 4053.
- [10] Рябочкина П.А., Борик М.А., Ломонова Е.Е., Кулебякин А.В., Милович Ф.О., Мызина В.А., Табачкова Н.Ю., Сидорова Н.В., Чабушкин А.Н. // ФТТ. 2015. Т. 57. С. 1549.
- [11] Gupta N., Mallik P., Basu B. // J. Alloy. Comp. 2004. V. 379. P. 228.
- [12] Basu B. // Int. Mater. Rev. 2005. V. 50. P. 239.
- [13] Chevalier J., Gremillard L., Virkar A.V., Clarke D.R. // J. Amer. Ceram. Soc. 2009. V. 92. P. 1901.
- [14] Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Seryakov S.V., Tabachkova N.Y. // J. European Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 1889.
- [15] Osiko V.V., Borik M.A., Lomonova E.E. Synthesis of Refractory Materials by Skull Melting Technique. // Springer Handbook of Crystal Growth. Part B. 2010. P. 433.
- [16] Осико В.В., Ломонова Е.Е. // Вестник РАН. 2012. Т. 82(9). С. 790.
- [17] Кручинин В.Н., Перевалов Т.В., Камаев Г.Н., Рыхлицкий С.В., Грищенко В.А. // Опт. и спектр. 2019. Т. 127. № 5. С. 769.
- [18] Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T., Bunau O., Nardelli M.B., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Cococcioni M., Colonna N., Carnimeo I., Dal Corso A., de Gironcoli S., Delugas P., Di Stasio R.A., Ferretti A., Floris A., Fratesi G., Fugallo G., Gebauer R., Gerstmann U., Giustino F., Gorni T., Jia J., Kawamura M., Ko H.Y., Kokalj A., Kucukbenli E., Lazzeri M., Marsili M., Marzari N., Mauri F., Nguyen N.L., Nguyen H.V., Otero-de-la-Roza A., Paulatto L., Ponce S., Rocca D., Sabatini R., Santra B., Schlipf M., Seitsonen A.P., Smogunov A., Timrov I., Thonhauser T., Umari P., Vast N., Wu X., Baroni S. // J. Phys. Condens. Mat. 2017. V. 29(46). P. 465901(6).
- [19] Hamann D.R. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 085117(4).
- [20] Veal B.W., McKale A.G., Paulikas A.P., Rothman S.J., Nowicki L.J. // Physica B: Condensed Matter. 1988. V. 150(1-2). P. 234.
- [21] Yugami H., Koike A., Ishigame M., Suemoto T. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 9214.
- [22] Токий Н.В., Перекрестов Б.И., Савина Д.Л., Даниленко И.А. // ФТТ. 2011. Т. 53. С. 1732.

- [23] Borik M.A., Volkova T.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Myzina V.A., Ryabochkina P.A., Tabachkova N.Yu. // *J. Alloys and Compounds*. 2019. V. 770. P. 320.
- [24] Гуляев Д.В., Перевалов Т.В., Алиев В.Ш., Журавлев К.С., Гриценко В.А., Елисеев А.П., Заблоцкий А.В. // *ФТТ*. 2015. V. 57(7). P. 1320.
- [25] Perevalov T.V., Gulyaev D.V., Aliev V.S., Zhuravlev K.S., Gritsenko V.A., Yelisseyev A.P. // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 116. P. 244109(5).
- [26] Smits K., Grigorjeva L., Millers D., Sarakovskis A., Grabis J., Lojkowski W. // *J. Lumin.* 2011. V. 131. P. 2058.
- [27] Hemberger Y., Wichtner N., Berthold C., Nickel K.G. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2016. V. 13. P. 116.
- [28] Yusoh R., Horprathum M., Eiamchai P., Chindaudom P., Aiempnanakit K. // *Iseec*. 2012. V. 32. P. 745.
- [29] Botha P.J., Chiang J.C.H., Comins J.D., Mjwara P.M., Ngoepe P.E. // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73. P. 7268.
- [30] French R.H., Glass S.J., Ohuchi F.S., Xu Y.N., Ching W.Y. // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 49. P. 5133.
- [31] Klinger R.E., Carniglia C.K. // *Appl. Opt.* 1985. V. 24. P. 3184.
- [32] Takeuchi H., Ha D., King T.-J. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 2004. V. 22. P. 1337.
- [33] Perevalov T.V., Islamov D.R. // *Microelectronic Engineering*. 2017. V. 178. P. 275.