

P14-2009-165

А. В. Белушкин, С. Е. Кичанов, Д. П. Козленко,
Е. В. Лукин, Б. Н. Савенко, С. К. Рахманов¹,
Г. П. Шевченко¹, В. С. Гурин¹, Г. Е. Малашкевич²,
В. Гарамус³, Д. К. Погорельный⁴, К. М. Подурец⁴

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ АСПЕКТОВ
ФОРМИРОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НАНОСИСТЕМЫ $\text{GeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3\text{-Ag}$

Направлено в журнал «Физика твердого тела»

¹Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
Минск

²Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Белоруссии, Минск

³GKSS, D-21502, Geesthacht, Deutschland

⁴Российский научный центр «Курчатовский институт», Москва

Белушкин А. В. и др.

P14-2009-165

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

Методами рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов исследованы структурные характеристики ксерогелей состава $95\text{GeO}_2\text{-5Eu}_2\text{O}_3$, $94,9\text{GeO}_2\text{-5Eu}_2\text{O}_3\text{-0,1Ag}$ и $99,9\text{GeO}_2\text{-0,1Ag}$, отожженных на воздухе до $T_0 = 850$ °С. Установлено, что значительное изменение относительной интенсивности полос возбуждения люминесценции ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ ионов Eu^{3+} при введении серебра коррелирует с уменьшением характерных размеров полидисперсных кластеров, образующихся при отжиге. Анализируется характер изменения химических связей в системе при кластерообразовании и их роль в формировании оптических свойств.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2009

Belushkin A. V. et al.

P14-2009-165

The Studies of Structural Aspects of Forming Optical Properties of Nanosystem $\text{GeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3\text{-Ag}$

The structure properties of the xerogels with composition $95\text{GeO}_2\text{-5Eu}_2\text{O}_3$, $94.9\text{GeO}_2\text{-5Eu}_2\text{O}_3\text{-0.1Ag}$ and $99.9\text{GeO}_2\text{-0.1Ag}$, which annealed on air at temperature up to 850 °C, were studied by means of X-rays and neutron diffraction. Considerable changes were observed in relative intensity of the luminescence excitation lines of Eu^{3+} ions ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ and ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ at silver doping correlated with decreasing of size of characteristic polydisperse clusters, which were formed at annealing. The character of chemical bonds changing at clusters forming and its role in optical properties are analyzed.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2009

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых оптически-активных материалов, способных эффективно излучать энергию в заданной области спектра при возбуждении светом с минимальными потерями, и объяснение их физических свойств является одной из актуальных задач современной физики конденсированного состояния и материаловедения [1]. Перспективными материалами являются наноструктурные оксидные системы, формируемые коллоидно-химическим способом, содержащие ионы редкоземельных элементов и благородных металлов [2–6]. Они отличаются высокой стабильностью, гибкостью управления спектрально-люминесцентными характеристиками за счет вариации состава, а также легко интегрируются в компоненты оптических устройств [7]. Физические свойства и эксплуатационные характеристики таких систем определяются их химическим составом, особенностями структурного строения и характером локальной структуры — формированием кластеров вокруг оптически-активных ионов. В частности, ближнего и дальнего порядка атомной структуры центров и кластеров, ответственных за особенности оптического отклика; кластеров в структуре твердого тела; структурных элементов, сформированных на поверхности пленок. В последнее время научный интерес представляют пленочные системы на основе диоксида германия GeO_2 с инкапсулированными частицами оксидов редкоземельных элементов и благородных металлов [8–13]. Обнаружено многократное увеличение интенсивности фотолюминесценции ионов Eu^{3+} в тонких пленках $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ после их отжига в диапазоне температур $600 < T_0 < 800$ °C [11] и возбуждение в УФ-области спектра по сравнению с аналогичными пленками без серебра. При дополнительном легировании таких пленок золотом эффект увеличения интенсивности люминесценции Eu^{3+} сохраняется, однако T_0 , соответствующая максимальному проявлению этого эффекта, сдвигается с 700 до 900 °C [10]. В работах [14–19] установлено, что при термическом воздействии на воздухе в пленках $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ при температурах отжига 150–350 °C формируются полидисперсные частицы серебра размером 5–50 нм. С увеличением температуры до 600 °C эти частицы окисляются и взаимодействуют с матрицей GeO_2 с формированием фазы германата серебра $\text{Ag}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$, который при температуре выше 700 °C подвергается термическому разложению на серебро и диоксид германия. Образующиеся при

этом наночастицы серебра имеют диаметр до 20 нм и характеризуются более узким распределением по размерам, чем частицы серебра, образованные в этих пленках при низкой температуре (до 400 °С). Реализация указанного механизма формирования наночастиц серебра обеспечивает их высокую устойчивость к окислению [14, 17].

При активации пленок $\text{GeO}_2\text{-Ag}$ ионами Eu^{3+} наблюдается усложнение указанных выше процессов, протекающих при отжиге. Это связано с тем, что ионы Eu^{3+} конкурируют с ионами Ag^+ за формирование соответствующих германатов (серебра или европия), влияя на состав и кинетику образования германата серебра и, соответственно, на температуру его термоллиза, размеры и форму наночастиц $(\text{Ag}^0)_n$ [11]. Кроме того, образующийся германат европия может привести к изменению морфологии пленки (например, пористости и зернистости), что также будет оказывать влияние на процесс окисления серебра. Наблюдаемый эффект увеличения интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} в пленках обусловлен главным образом образованием в указанном температурном интервале сложных оптических центров, включающих ионы европия, простые и сложные ионы серебра и его олигомерные кластеры Ag_m^{n+} , стабилизированные на поверхности серебряных наночастиц, с одновременной реализацией химической связи Eu-O-Ag . Это позволяет достичь высокого (близкого к 100 %) квантового выхода передачи электронных возбуждений редкоземельному активатору от ионов и олигомерных кластеров серебра. При полном окислении серебра в пленках ($T_0 > 800$ °С) эффект увеличения интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} не наблюдается.

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

1. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

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

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

Эксперименты по рентгеновской дифракции проводились на порошковом дифрактометре экспериментальной станции «Медиана» (источник синхротронного излучения «Сибирь-2», РИЦ «Курчатовский институт») [20]. Длина волны рентгеновского излучения составляла 0,578 Å. Время одного измерения — около 1 мин. Экспериментальные данные были обработаны с помощью программы FullProf [21].

Эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов проводились на спектрометре SANS-1 [22] исследовательского реактора FRG-1 (GKSS, Германия). Четыре позиции детектора, соответствующие различным расстояниям от образца, позволяют проводить эксперименты в диапазоне переданного импульса q от 0,005 до 0,25 Å⁻¹. Длина волны нейтронов λ в эксперименте составляла 8,1 Å, а разрешение $\Delta\lambda/\lambda = 0,01$. Исследуемый образец помещался в кварцевый контейнер толщиной 1 мм. Для всех полученных спектров была выполнена процедура коррекции на фон и анизотропию детектора.

2. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. Рентгеновская дифракция. На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы ксерогелей 99,9GeO₂-0,1Ag для различных температур отжига. При $T_0 = 150$ °C наблюдается аморфная фаза. Небольшие дифракционные рефлексы при $2\theta = 8,17$ (3)° и 16,12 (4)° могут указывать на присутствие германатов аммония [23], образующихся в процессе синтеза ксерогелей. При повышении T_0 до 200 °C наблюдается кристаллизация исходной аморфной фазы (рис. 1), структура которой описывается гексагональной симметрией с пространственной группой $P3_221$. Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки при $T_0 = 200$ °C ($a = 4,994$ (3) Å и $c = 5,648$ (4) Å) близки к величинам для гексагонального диоксида германия GeO₂ [24]. Диффузный фон в районе структурного пика (101/011) на $2\theta \sim 9,6^\circ$ может указывать на неполную кристаллизацию исходной аморфной фазы. Он исчезает при дальнейшем повышении температуры отжига. Образовавшаяся гексагональная фаза стабильна вплоть до $T_0 = 800$ °C. Появления фазы германата серебра Ag₂Ge₄O₉, который обнаруживается в аналогичных по составу ксерогелях, но с большим содержанием серебра (в 10 раз) [16], в исследуемых ксерогелях не наблюдается.

На рис. 1 представлены также рентгеновские дифрактограммы ксерогеля 94,9GeO₂-5Eu₂O₃-0,1Ag для различных температур отжига. Дифрактограммы системы 95GeO₂-5Eu₂O₃ идентичны дифрактограммам 95,9GeO₂-5Eu₂O₃-0,1Ag, что связано с незначительным влиянием малой концентрации Ag на параметры кристаллической структуры. Дополнительные пики малой

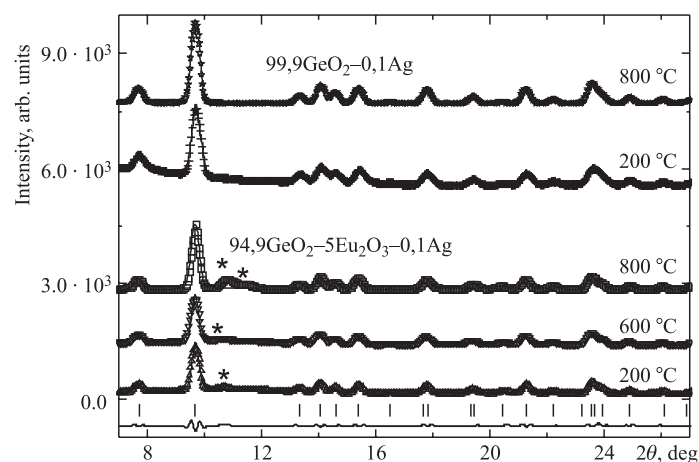


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы ксерогелей $99,9\text{GeO}_2-0,1\text{Ag}$ для температур отжига $T_0 = 200, 800\text{ °C}$ и $94,9\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3-0,1\text{Ag}$ для температур отжига $T_0 = 200, 600, 800\text{ °C}$. Представлены экспериментальные точки, рассчитанный профиль, разностная кривая (для соединения $94,9\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3-0,1\text{Ag}$ и $T_0 = 200\text{ °C}$). Штрихами указаны положения брэгговских пиков для гексагональной фазы. Звездочками обозначены дополнительные рефлексы от фазы германатов аммония, образующихся при синтезе ксерогелей (200 °C), и тетрагональной фазы GeO_2 (600 и 800 °C)

интенсивности в диапазоне углов рассеяния $10-12^\circ$ также можно приписать рефлексам от германатов аммония, образующихся в процессе синтеза ксерогелей (Powder diffraction file PDF [6-45], PDF [21-795]). При увеличении температуры отжига существенных изменений на дифрактограммах не обнаружено. В интервале температур отжига вплоть до 800 °C гексагональная фаза GeO_2 сохраняется. Вместе с тем при $T_0 = 600-800\text{ °C}$ наблюдаются малоинтенсивные рефлексы, которые можно отнести к тетрагональному GeO_2 (PDF [35-729]), образовавшемуся в результате разложения примесной фазы германатов аммония. Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки составили $a = 4,987(5)\text{ \AA}$ и $c = 5,651(7)\text{ \AA}$ при $T_0 = 200\text{ °C}$. При $T_0 < 800\text{ °C}$ в районе структурного пика (101) на $2\theta \sim 10^\circ$ наблюдается сильное диффузное гало, так же как и в случае системы $99,9\text{GeO}_2-0,1\text{Ag}$, которое при высоких температурах отжига ($T_0 = 800\text{ °C}$) исчезает.

2.2. Малоугловое рассеяние нейтронов. На рис. 2, а представлены спектры малоуглового рассеяния нейтронов для ксерогелей системы $99,9\text{GeO}_2-0,1\text{Ag}$. С увеличением T_0 от 150 до 850 °C в диапазоне переданных импульсов до $0,3\text{ \AA}^{-1}$ наблюдается смещение кривых интенсивности по абсолютной величине, а в области от $0,5$ до 2 \AA^{-1} — также изменение их наклона. Такое поведение, возможно, связано с присутствием некоторой остаточной

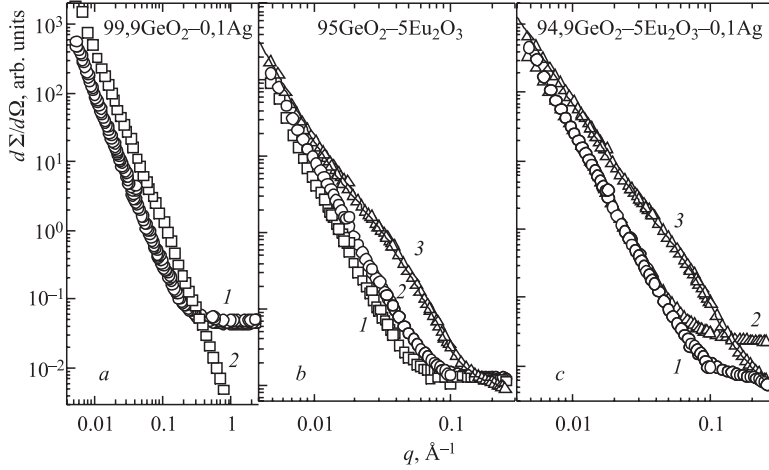


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов ксерогелей $99,9\text{GeO}_2-0,1\text{Ag}$ (a), $95,0\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3$ (b) и $94,9\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3-0,1\text{Ag}$ (c) для температур отжига $T_0 = 150$ (1), 550 (3) и 850 °C (2). Для данных, соответствующих $T_0 = 550$ °C, представлена теоретическая кривая, рассчитанная по формуле (2)

доли воды в объеме исследуемых образцов, которая испаряется при более высоких температурах отжига. Подобный характер кривой малоуглового рассеяния может указывать на фрактальную структуру [25] ксерогеля $99,9\text{GeO}_2-0,1\text{Ag}$, которая не изменяется с ростом температуры отжига. Фрактальную размерность D можно оценить из уравнения для интенсивности малоуглового рассеяния: $d\Sigma(q)/d\Omega = q^{-D}$. При $T_0 = 850$ °C получаем $D = 2,97 \pm 0,05$.

На рис. 2, б, в представлены спектры малоуглового рассеяния нейтронов для ксерогелей $95\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3$ и $94,9\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3-0,1\text{Ag}$. При увеличении температуры отжига от 150 до 550 °C наблюдаются заметные изменения в кривых малоуглового рассеяния. Для описания сложной формы кривых предложена модель, включающая рассеяние от крупных кластеров, которое можно описать функцией вида $q^{-\alpha}$, и кластеров промежуточного размера, которое можно описать с помощью обратного фурье-преобразования [26]. Тогда в приближении изотропных частиц интенсивность рассеяния можно записать в виде

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

где плотность длины рассеяния $p(r)$ от кластеров промежуточного размера в

точке r выражается через автокорреляционную функцию контраста:

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

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

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

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

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

Верхний предел значений параметра r , входящий в обратное фурье-преобразование, выбирался таким образом, чтобы функция $p(r)$ стремилась к 0 для больших значений r .

Согласно используемой модели, можно оценить парную функцию распределения для системы невзаимодействующих кластеров. На рис. 3 представлены кривые распределения размеров промежуточных кластеров для ксерогелей $95\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3$ и $94,9\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3-0,1\text{Ag}$ при температурах отжига 350 и 550 °С. По полученным зависимостям $p(r)$ можно определить радиус гирации R_g , характеризующий размер промежуточных кластеров:

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

Рассчитанные значения радиусов гирации R_g и максимальных размеров промежуточных агрегатов D_{\max} представлены в табл. 1.

Средние размеры промежуточных кластеров для систем $95\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3$ и $94,9\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3-0,1\text{Ag}$ различаются практически в два раза (табл. 1), причем при увеличении температуры отжига их размер незначительно увеличивается. Это указывает на существенное изменение морфологии частиц в ксерогелях с оксидом европия при добавлении серебра. Учитывая отсутствие подобных кластеров в ксерогелях GeO_2 и GeO_2-Ag , можно полагать, что их появление обусловлено кластеризацией оксокомплексов европия. Причину

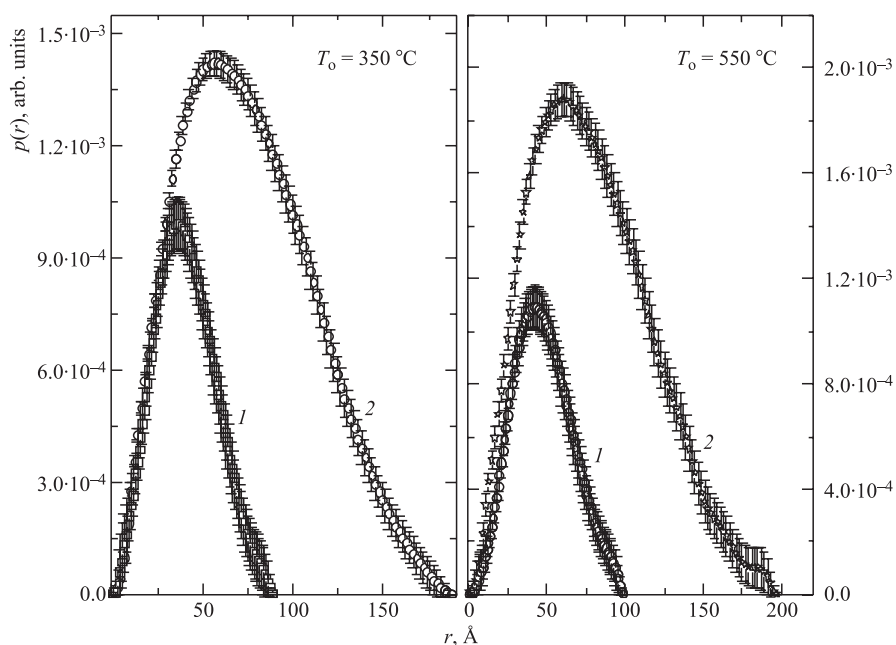


Рис. 3. Функция распределения размеров промежуточных агрегатов для ксерогелей $94,9\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--}0,1\text{Ag}$ (1) и $95,0\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3$ (2) при температурах отжига 350 (слева) и 550 °C (справа)

Таблица 1. Рассчитанные значения максимального размера и радиуса гирации промежуточных кластеров для ксерогелей $\text{GeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{GeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3\text{--Ag}$ в зависимости от температуры отжига

Состав, мол. %	T_0 , °C	D_{max} , Å	R_g , Å
$95\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3$	350	190	$59,3 \pm 1,1$
	550	200	$62,1 \pm 1,5$
$94,9\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--}0,1\text{Ag}$	350	90	$31,1 \pm 0,7$
	550	100	$36,1 \pm 0,7$

же значительного уменьшения размеров этих кластеров при введении серебра можно связать с образованием химических связей Eu--O--Ag , формирование которых было однозначно установлено для пленок $\text{GeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3\text{--Ag}$ при $T_0 \approx 700$ °C и выше [11]. Поскольку простые ионы серебра (а именно такие

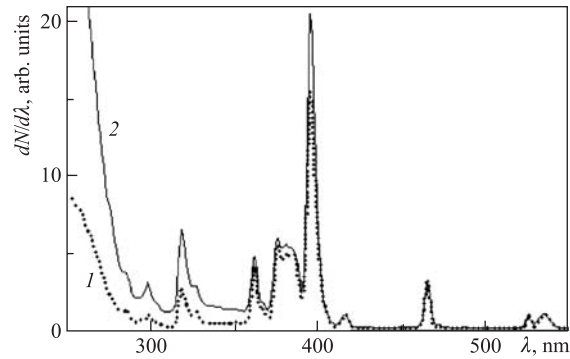


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} в ксерогелях $95,5\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3$ (1) и $94,4\text{GeO}_2\text{--}5\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--}0,1\text{Ag}$ (2), нормированные по магнитодипольной полосе ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ($\lambda \sim 530$ нм). Длина волны регистрации — 615 нм

и должны превалировать в ксерогелях при используемых концентрациях Ag) в подобных системах являются одновалентными, они могут лишь замыкать кислородные «мостики», т. е. образование таких связей должно вести к дроблению формирующихся кластеров. В пользу указанной причины свидетельствует анализ спектров возбуждения люминесценции* ионов Eu^{3+} в исследованных ксерогелях, отожженных при 550°C (см. рис. 4). Как видно, введение серебра сопровождается увеличением приблизительно в 1,3 и 2 раза «сверхчувствительных» спектральных полос ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ($\lambda \approx 395$ нм) и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ ($\lambda \approx 318$ нм), интенсивность которых определяется параметром Ω_6 [27]. Согласно [28, 29], увеличение этого параметра интенсивности свидетельствует об уменьшении степени ковалентности связи Ln–O. Действительно, оценивая силу единичной химической связи по методике [30], находим, что для связей $\text{Eu}^{3+}\text{--O}^{2-}$ и $\text{Ag}^+\text{--O}^{2-}$ ее величина составляет соответственно 1,25 и 1,29 относительных единиц. Это приведет, согласно известному правилу «поляризации и контрполяризации», к смещению кислорода от иона Eu^{3+} к Ag^+ в цепи $\text{Eu}\text{--O}\text{--Ag}$ и уменьшению степени ковалентности связи $\text{Eu}\text{--O}$. Исчезновение описанных кластеров с увеличением T_0 до 850°C может свидетельствовать об образовании новой фазы, возможно, германата европия. При этом в соответствии с [11] логично ожидать формирования многомеров окисленного серебра и появления соответствующих им кластеров. Однако из-за малых концентраций Ag такие кластеры в нашем эксперименте не обнаруживаются.

*Спектры возбуждения люминесценции измеряли на спектрофлуориметре СДЛ-2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования методами рентгеновской дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов структурных свойств ксерогелей $99,9\text{GeO}_2-0,1\text{Ag}$, $95\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3$ и $94,9\text{GeO}_2-5\text{Eu}_2\text{O}_3-0,1\text{Ag}$ показали, что GeO_2 в этих системах кристаллизуется в гексагональной фазе симметрии $P3_221$. Установлено, что в зависимости от температуры отжига в интервале $350-550\text{ }^\circ\text{C}$ в ксерогелях, содержащих европий, по сравнению с ксерогелями без него, наблюдается образование промежуточных кластеров с «диаметром» $\sim 200\text{ \AA}$. Введение в эти ксерогели серебра ведет к уменьшению размеров таких кластеров вдвое. Данный факт можно объяснить дроблением кластеров из-за образования химических связей $\text{Eu}-\text{O}-\text{Ag}$, о чем свидетельствует увеличение относительной интенсивности полос возбуждения люминесценции ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5H_6$ ионов Eu^{3+} . При высоких температурах отжига ($T_0 = 850\text{ }^\circ\text{C}$) в этих ксерогелях наблюдается распад образованных кластеров, что логично связать с образованием новой фазы германата европия.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Chandler H. // Mater. Sci. Eng. R. 2005. V. 49. P. 113–155.
2. Long B., Lide Z., Xiaoping W. // Solid State Commun. 1997. V. 104(9). P. 553.
3. Selvan S. T., Hayakawa T., Nagami M. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 7064.
4. Nabika H., Deki S. // J. Eur. Phys. D. 2003. V. 24. P. 363.
5. Almeida R. M., Marques A. C. // The 13th Int. Workshop on Sol-Gel Science and Technology. Los Angeles: Univ. of California, 2005. P. 143.
6. Pivin C., Sendova-Vassileva M., Lagarde G., Singh F., Podhorodecki A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. P. 2955.
7. Feldmann C. // Adv. Funct. Mater. 2003. V. 13. P. 511–516.
8. De G. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 1998. V. 11. P. 289.
9. Malashkevich G. E., Shevchenko G. P., Serezhkina S. V., Pershukovich P. P. // The 13th Int. Workshop on Sol-Gel Science and Technology. Los Angeles: Univ. of California, 2005. P. 415.
10. Малашкевич Г. Е., Шевченко Г. П., Сережкина С. В., Денисенко Г. А., Першукевич П. П. // Известия РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70, № 11. С. 1662–1667.
11. Малашкевич Г. Е., Шевченко Г. П., Сережкина С. В., Першукевич П. П., Семкова Г. И., Глушонок Г. К. // ФТТ. 2007. Т. 49. С. 1804–1814.
12. Шевченко Г. П., Малашкевич Г. Е., Ващенко С. В., Бокищ Ю. В., Потапенко Л. Т., Рахманов С. К. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск: БГУ, 2008. Вып. 3. С. 10–23.
13. Ващенко С. В., Бокищ Ю. В., Ступак А. П., Шевченко Г. П. // ЖФХ. 2009. Т. 83, № 3. С. 528–533.

14. *Bokshits Yu. V., Potapenko L. T., Serezhkina S. V., Shevchenko G. P.* // Mat. Sci. 2002. V. 20. No. 4. P. 101.
15. *Сережкина С. В., Шевченко Г. П., Рахманов С. К.* // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск, 2003. С. 168–177.
16. *Сережкина С. В., Шевченко Г. П., Рахманов С. К.* // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск, 2004. Вып. 1. С. 143–148.
17. *Сережкина С. В., Потапенко Л. Т., Бокищ Ю. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В.* // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29, № 5. С. 673.
18. *Serezhkina S. V., Shevchenko G. P., Rakhmanov S. K.* // Superlatt. Microstruct. 2004. V. 36. P. 47–54.
19. *Serezhkina S. V., Tyavlovskaya E. A., Shevchenko G. P., Rakhmanov S. K.* // J. Non-Cryst. Solids. 2005. V. 351. P. 35–40.
20. *Aksenov V. L., Glazkov V. P., Kichanov S. E., Pogoreliy D. K., Podurets K. M., Somenkov V. A., Savenko B. N.* // Nucl. Instr. Meth. A. 2007. V. 575. P. 266–268.
21. *Rodriguez-Carvajal J.* // Physica B. 1993. V. 192. P. 55.
22. *Stuhrmann H. B., Burkhardt N., Dietrich G., Jünemann R., Meerwinck W., Schmitt M., Wadzack J., Willumeit R., Zhao J., Nierhaus K. H.* // Nucl. Instr. Meth. A. 1995. V. 356. P. 133.
23. *Танаев И. В., Шпирт М. Я.* Химия германия. М.: Химия, 1967. С. 121.
24. *Tsuchiya T., Yamanaka T., Matsui M.* // Phys. Chem. Minerals. 1998. V. 25. P. 94–100.
25. *Bale H. D., Schmidt P. W.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. No. 6. P. 596.
26. *Glatter O.* // J. Appl. Crystallogr. 1977. V. 10. P. 415–421.
27. *Carnall W. T., Fields P. R., Raynak K.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 4450–4455.
28. *Tanabe S., Ohyagi T., Todoroki S., Hanada T., Soga N.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 73. P. 8451–8454.
29. *Ebendorff-Heidepriem H., Ehrst D., Bettinelli M., Speghini A.* // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 240. P. 66–78.
30. *Ермоленко Н. Н.* // Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск: Вышэйш. шк., 1976. С. 3–9.

Получено 30 октября 2009 г.

Редактор *А. И. Петровская*

Подписано в печать 09.03.2010.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,81. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 300 экз. Заказ № 56918.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/