

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.814-31+546.057

СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ SiO_2 -АЭРОГЕЛЯ,
СОДЕРЖАЩЕГО ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЙ $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$

© 2022 г. В. О. Веселова^а, *, О. М. Гайтко^а, Н. А. Сипягина^б,
В. Д. Володин^с, С. А. Лермонтов^б, А. В. Егорышева^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бИнститут физиологически активных веществ РАН, Северный проезд, 1,
Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^сИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ibvarvara@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.04.2022 г.

После доработки 20.04.2022 г.

Принята к публикации 27.04.2022 г.

Впервые показана возможность получения прозрачных сцинтилляционных композитных материалов на основе SiO_2 -аэрогелей с наполнителем из $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$. Исследовано влияние катализаторов гелирования (HF, гидроксид аммония) и растворителей (метанол, изопропанол, ацетон, метилцеллозоль, метиллактат), а также условий сверхкритической сушки (CO_2 , спирты) на прозрачность и текстурные свойства SiO_2 -аэрогелей. Разработана методика диспергирования $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ в прозрачных аэрогелях на основе SiO_2 и синтезированы композитные материалы, содержащие $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ различной морфологии. Изучение сцинтилляционных свойств полученных образцов показало их полное соответствие свойствам монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$.

Ключевые слова: золь-гель метод, сверхкритические технологии, композитные материалы, сцинтилляция

DOI: 10.31857/S0044457X22100464

ВВЕДЕНИЕ

Сцинтилляторы как детекторы ионизирующего излучения прочно вошли в повседневную жизнь человека. Широкий спектр выполняемых с их помощью задач определяет большое разнообразие существующих в настоящее время сцинтилляционных материалов [1], от антрацена, трансстильбена [2] до галогенидов лантана, активированных церием [3], и вольфрамата кадмия CdWO_4 [4]. Несомненными преимуществами, которые делают сцинтиллятор более универсальным, являются термическая, механическая и радиационная стойкость, высокий световыход, полоса излучения в видимой области спектра. Все эти свойства присущи ортогерманату висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) [5–9]. Необходимо добавить, что в современных приборах используются позиционно-чувствительные детекторы на основе матриц фотоприемников, разрешающая способность которых ограничивается радиационной длиной сцинтиллятора (толщиной слоя, в которой излучение поглощается в e раз). BGO имеет один из самых высоких $Z_{\text{эф}}$ среди известных сцинтилляторов, что обеспечивает эффективное поглощение излу-

чения в тонком слое. Особое значение для создания высокочувствительных детекторов с высокой скоростью счета событий имеют малые времена высвечивания. Использование BGO в высокодисперсном состоянии позволяет более чем на порядок улучшить временные характеристики сцинтиллятора по сравнению с монокристаллическим и получить материал с постоянной времени высвечивания $\tau = 11\text{--}50$ нс [10]. Короткие времена затухания и отсутствие послесвечения в совокупности со всеми вышеперечисленными свойствами делают высокодисперсный ортогерманат висмута одним из наиболее перспективных материалов для создания на его основе миниатюрных детекторов рентгеновских и позитронно-эмиссионных томографов.

Одной из возможных областей применения высокодисперсного BGO является детектирование слабых потоков ионизирующих излучений в задачах радиэкологии и радиомедицины. Необходимость использования широкого входного окна детектирующей системы для увеличения телесного угла детектирования требует создания тонких сцинтилляционных слоев неограничен-

ной площади. Материалом для подобных слоев могут служить композиты, содержащие высокодисперсный кристаллический сцинтиллятор. Подобные композитные материалы принимают форму и размер кюветы, в которой готовятся, но после отвердевания используются без нее.

Работы, посвященные разработке подобных материалов, немногочисленны из-за многоплановости такой задачи, однако подчеркивают перспективность обозначенного подхода. Например, в работе [11] исследованы свойства нанокompозитов на основе квантовых точек CdTe, равномерно распределенных в полимерной матрице поливинилового спирта. Авторы подчеркивают, что частицы нанометрового размера, в том числе квантовые точки, в прозрачной полимерной матрице демонстрируют значительно более высокое пространственное разрешение, чем частицы люминофора микронного размера в керамических детекторах.

Особый интерес вызывает возможность создания композитных материалов, где в качестве матрицы выступает SiO₂-аэрогель. Низкий коэффициент оптического поглощения делает его идеальной матрицей для различных оптических применений. Поскольку во время процессов поликонденсации и сверхкритической сушки образуется трехмерная сетка аэрогеля, представляется логичным вводить нанокристаллический наполнитель на стадии гелеобразования. Однако это может усложнить процесс и сильно повлиять на свойства аэрогеля, в первую очередь на его микроструктуру [12]. Необходимо помнить, что высокие температура и давление сверхкритической сушки могут не только ускорить или инициировать определенные химические процессы, но и дезактивировать наночастицы. Однако на примере кремниевого аэрогеля, легированного наночастицами NaYF₄ [13], показано, что влияние может быть не только отрицательным, но и положительным. С одной стороны, присутствие наночастиц приводит к уменьшению площади внутренней поверхности и увеличению размера пор, с другой — положение полос высвечивания фторида изменяется, но изолирование наночастиц приводит к увеличению световых выходов за счет увеличения вклада отдельных частиц. Аналогичный эффект увеличения световых выходов, а также повышения термо-, водо- и фотостабильности наблюдался для композита SiO₂-аэрогель — наночастицы CsPbBr₃ и CsPbBr₂, допированные кальцием [14].

Авторы [15] использовали в качестве наполнителя коммерческий порошок La₂O₂S : Eu. Показано, что SiO₂-матрица не влияет на спектральные и термические свойства люминофора. Несомненным преимуществом таких композитов является их биосовместимость и биостабильность, позволяющие их использовать *in vitro* и *in vivo*. В [16] по-

казано, что такие композиты могут служить в качестве каркаса имплантатов, в который прорастают клетки. Это позволяет неинвазивно и оперативно визуализировать *in vivo* процессы их деградации, что особенно важно в случае биоразлагаемых имплантатов с контролируемым временем высвобождения.

Использование SiO₂-аэрогелей в качестве носителя наночастиц находит применение и в процессах фотокаталитической очистки воды или разложения красителей. С одной стороны, высокая пористость аэрогеля увеличивает площадь контакта с фотокатализатором, с другой — SiO₂-матрица удерживает наночастицы от вымывания, предотвращая загрязнение раствора и включение дополнительной стадии фильтрации в процесс [17].

Большая удельная поверхность и высокая пористость композитных материалов на основе аэрогеля также важны при создании эффективных детекторов низкоэнергетического β-излучения. Примером такого 3D-пористого сцинтиллятора может служить композит SiO₂-аэрогель—наночастицы Y₃Al₅O₁₂ : Ce [18]. Исследуемая жидкость, содержащая источник ионизирующего излучения, пропитывает материал; эффективное улавливание β-частиц, пробег которых мал, происходит благодаря высокоразвитой площади поверхности композита. Это находит применение при исследовании радиационного фона морской воды [19] в акваториях, местах захоронения подводных потенциально опасных объектов и районах нефтегазодобычи на морском шельфе. Такие измерения в реальных условиях значительно эффективнее, чем взятие проб и их измерение в лабораторных условиях. Такой же принцип пропитки композита аэрогель—люминофор жидкостью или газом, содержащим β-источник, предлагается использовать для создания автономных радиoluminesцентных источников света для самолетов, подводных лодок и кораблей, космического применения и других случаев, когда подача электроэнергии затруднена или невозможна [20, 21]. Поскольку в таком композите излучение происходит не с поверхности, а из всего объема, он характеризуется большей светоотдачей по сравнению с классическими радиoluminesцентными источниками.

Данная работа посвящена созданию сцинтиллирующего композита SiO₂-аэрогель—BGO. Приведены результаты исследования влияния условий синтеза на прозрачность и текстурные свойства SiO₂-аэрогелей, установлены оптимальные параметры для диспергирования Bi₄Ge₃O₁₂ в аэрогелях, а также изучены сцинтилляционные свойства полученных образцов.

Таблица 1. Аэрогели, синтезированные с использованием различных катализаторов гелирования, в качестве растворителя использован изопропанол

№ п/п	Рис.	Катализатор гелирования, мл (моль)	Плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
1	1а	HF 0.024 (5×10^{-4})	0.23	970
2	1б	HF 0.012 (2.5×10^{-4})	0.30	910
3	1в	NH ₄ OH 0.056 (5×10^{-4})	0.13	360
4	1г	NH ₄ OH 0.028 (2.5×10^{-4})	0.18	500

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реактивов использовали изопропанол (99.5+%, Acros), метанол (99.9%, Acros), метилцеллозольв (99.5+%, Acros), ацетон (99.9%, Acros), (-)-L-метиллактат (98%, оптическая чистота 97%, Aldrich), тетраметоксисилан (99%, Acros), аммиак водный (ос. ч. 23-5, Сигма Тек), HF (40%-ный водный раствор, Acros), Bi(NO₃)₃ · 5H₂O (ЛабТех, ч. д. а.), GeO₂ (Aldrich, 99.98%), мочевины (ХимМед, ч. д. а.).

Получение высокодисперсных порошков ВГО.

Порошки-наполнители получали с использованием трех различных методик: гидротермально-микроволнового синтеза (ГТМВ), синтеза в расплаве солей (СРС) и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Подробное описание методик синтеза приведено в статьях [10, 22, 23].

Получение зольей SiO₂. Навеску 0.7 г (4.7×10^{-3} моль) тетраметоксисилана растворяли в 1.08 мл изопропанола или другого растворителя (метанол, метилцеллозольв, ацетон, метиллактат). В полученный раствор добавляли 0.34 мл воды с катализатором гидролиза. В качестве катализатора гидролиза использовали HF или гидроксид аммония. Концентрации катализатора гелирования приведены в табл. 1.

Получение композитных лиогелей. Для создания устойчивой суспензии ВГО полученный ранее SiO₂-золь перемешивали в течение 13 мин на магнитной мешалке (до достижения оптимальной густоты) и затем вносили необходимую навеску (1 вес. %) ВГО. Полученную суспензию помещали в полипропиленовые контейнеры и через 1 мин в них образовывался гель.

Полученные гели старели в течение 1 сут. Затем гели промывали изопропанолом 1 раз в день в течение 5 дней с целью удаления из пор остатков воды и непрореагировавших соединений. Аналогично получали гели без добавления ВГО для предварительной оценки прозрачности получаемых аэрогелей.

Сверхкритическая сушка. Сушку проводили в сверхкритическом CO₂ на установке, состоящей из насоса высокого давления Supercritical 24 (SSI,

США), стального реактора емкостью 50 мл и регулятора обратного давления BPR (Waters, США). Образцы гелей промывали жидким CO₂ в течение 2 ч при температуре 20°C и давлении 15 МПа, затем повышали температуру в реакторе до 50°C и промывали образец сверхкритическим CO₂ в течение 2–2.5 ч. После этого давление в нагретом автоклаве постепенно снижали до атмосферного. Автоклав охлаждали до комнатной температуры и вскрывали.

Методы анализа. Фазовый состав синтезированных порошков ВГО подтверждали методом РФА с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 (CuK_α-излучение, Ni-фильтр и детектор Lynxeye). Оценку удельной поверхности порошков проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 по модели Брунауэра–Эммета–Теллера по пяти точкам в интервале парциальных давлений азота 0.05–0.20. В качестве газа-носителя использовали гелий (марка А). Перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе сухого гелия (1 атм) при 200°C в течение 35 мин. Морфологию полученных образцов изучали методом ртутной электронной микроскопии на трехлучевой рабочей станции Carl Zeiss NVision40 (увеличение до 9×10^5 , ускоряющее напряжение 1 кВ).

Оценка спектрально-люминесцентных характеристик аэрогелей.

Кинетику сцинтилляции композитов исследовали в камере с диффузно отражающими стенками диаметром 40 и высотой 15 мм, дном которой служил фотокатод ФЭУ. Образец помещали непосредственно на поверхность фотокатода. Облучение осуществляли γ -излучением источника ¹³⁷Cs (662 кэВ), расположенного снаружи камеры.

Спектры рентгенолюминесценции регистрировали при комнатной температуре на спектрометре FSD-10 (ООО "Optofiber") при возбуждении излучением рентгеновской трубки с вольфрамовым анодом ($U = 35$ кВ, $I = 30$ мА).

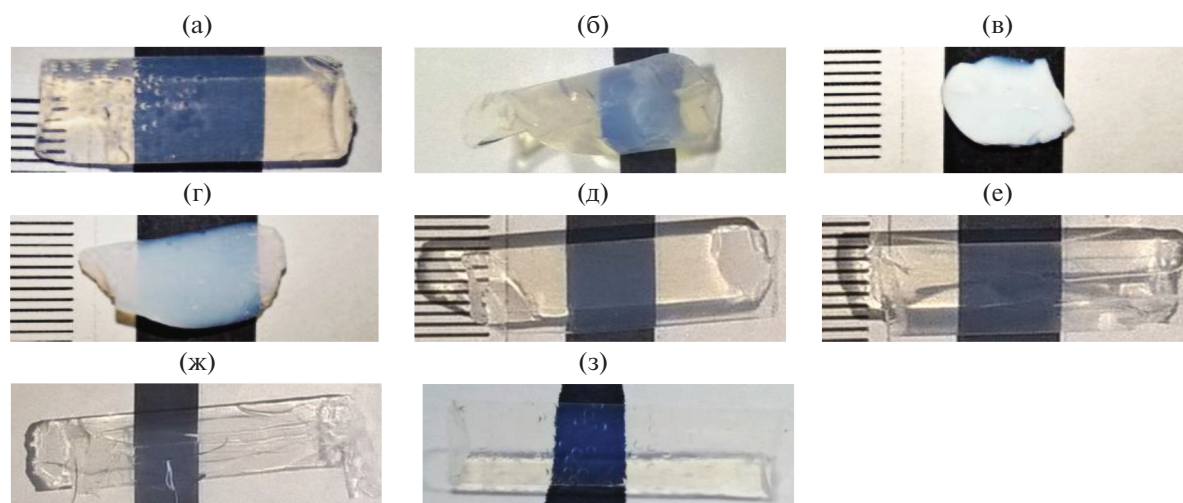


Рис. 1. Аэрогели, полученные в условиях, описанных в табл. 1, 2. Сушку проводили в сверхкритическом CO₂ при температуре 50°C и давлении 15 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления оптимальных условий синтеза аэрогелей было исследовано влияние на их прозрачность и текстурные свойства таких параметров, как состав катализатора гелирования, растворителя и условия сверхкритической сушки. Для получения SiO₂-гелей были выбраны два катализатора: HF и гидроксид аммония. Основные текстурные характеристики аэрогелей, синтезированных с использованием различных катализаторов гелирования, приведены в табл. 1. На рис. 1 представлены фотографии полученных аэрогелей. Аэрогели, синтезированные с использованием HF, отличаются большей прозрачностью, высокими значениями плотности и удельной поверхности. Дополнительным параметром оценки выступает высокая вязкость исходного золя, являющаяся необходимым условием равномерного распределения частиц ВГО в объеме композита. Наилучшими характеристиками обладает образец, приведенный на рис. 1а. Данный состав (табл. 1, № 1) выбран как стандарт для дальнейших исследований.

Для установления влияния растворителя на свойства SiO₂-аэрогелей помимо изопропанола рассматривали метанол, метилцеллозольв (2-метоксиэтанол), ацетон и L-метиллактат. Как видно из табл. 2, растворитель существенным образом влияет на величину удельной поверхности аэрогелей, при этом плотность аэрогелей практически не меняется. Исключением является ацетон, при использовании которого плотность аэрогеля увеличивается в 1.5 раза. Наилучшей прозрачностью обладает образец, приведенный на рис. 1ж, полученный с использованием HF в качестве катализатора и ацетона в качестве растворителя.

Параметры высушивания полученных гелей также могут влиять на их текстурные характеристики. Ранее было показано, что сушка при температурах несколько ниже критической позволяет синтезировать монолитные материалы, обладающие улучшенными текстурными характеристиками (удельной поверхностью и пористостью) по сравнению с аэрогелями, получаемыми традиционным методом сверхкритической сушки [24]. Сверхкритическая температура для изопропанола рав-

Таблица 2. Аэрогели, синтезированные с использованием различных растворителей гелирования, катализатор гелирования – HF

№ п/п	Рис.	Растворитель	Плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г
1	1а	Изопропанол	0.23	970
5	1д	Метанол	0.23	670
6	1е	Метилцеллозольв	0.22	630
7	1ж	Ацетон	0.31	860
8	1з	Метиллактат	0.20	660

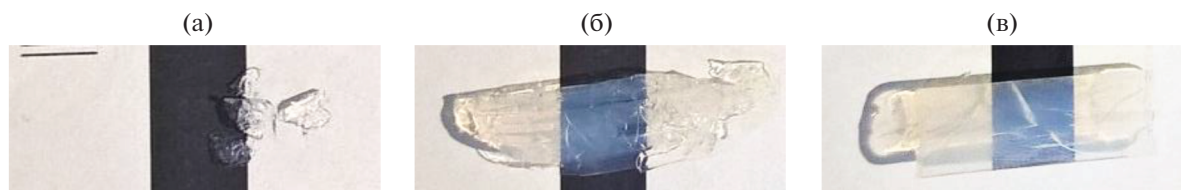


Рис. 2. Аэрогели, полученные в условиях сушки в изопропанолe при температуре ниже сверхкритической – 205°C (а), равной сверхкритической – 235°C (б) и выше сверхкритической – 265°C (в).

на 235°C. На рис. 2 показаны аэрогели, высушенные при температурах ниже, выше и равных сверхкритической. Оказалось, что при температурах 235 и 265°C можно получить монолитные образцы, но эти аэрогели мутные, что может затруднить дальнейшее исследование спектральными методами. Поэтому была выбрана сверхкритическая сушка в CO_2 , так как структура аэрогеля остается неизменной только после низкотемпературной сушки. Сушку проводили в сверхкритическом CO_2 при температуре 50°C и давлении 15 МПа.

В качестве наполнителя синтезированы порошки ВГО с различной микроструктурой. Методом ГТМВ и СВС получены порошки ВГО, состоящие из дендритов с размерами кристаллитов 100–200 нм (рис. 3а, 3б). В случае синтеза ВГО из расплава эвтектической смеси NaCl/KCl получены квазисферические кристаллоподобные агрегаты размером 4–30 мкм, состоящие из отдельных кристаллитов размером 2–10 нм (рис. 3в).

Композиты – SiO_2 -аэрогели с наполнителем из ВГО – синтезированы в присутствии ацетона (аналогично образцу на рис. 1ж). На рис. 4 приведены фотографии аэрогелей, содержащих частицы ВГО, синтезированные различными методами. Наиболее прозрачными оказались композиты, содержащие частицы, полученные методами СРС и СВС.

Изучены сцинтилляционные свойства наиболее прозрачного композита, для которого в качестве порошка-наполнителя использовали ВГО, синтезированный СВС-методом. Импульсы сцинтилляции ВГО в аэрогеле характеризуются наличием быстрой (60 нс) и медленной (460 нс) компонент в соотношении (%) 98 : 2 (рис. 5а), т.е. не отличаются от характеристик порошка ВГО, использованного в качестве наполнителя [23].

Полученный методом рентгенолюминесценции спектральный состав аэрогеля с наполнителем из ВГО полностью соответствует спектру монокристалльного образца (рис. 5б). Световыход можно оценить как ~1% от световыхода монокристалла, что совпадает с содержанием фазы ВГО в аэрогеле. Полученные данные указывают на перспективность дальнейших исследований с

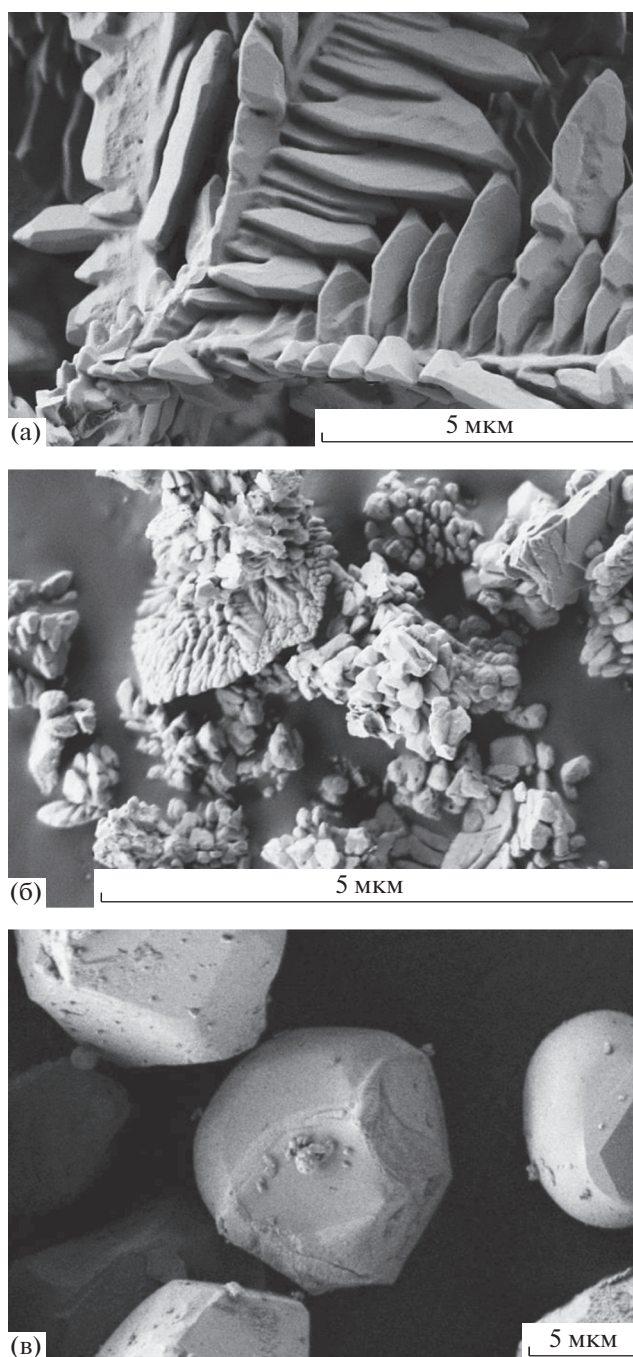


Рис. 3. Микрофотографии порошков ВГО, синтезированных методами ГТМВ (а), СВС (б) и СРС (в).

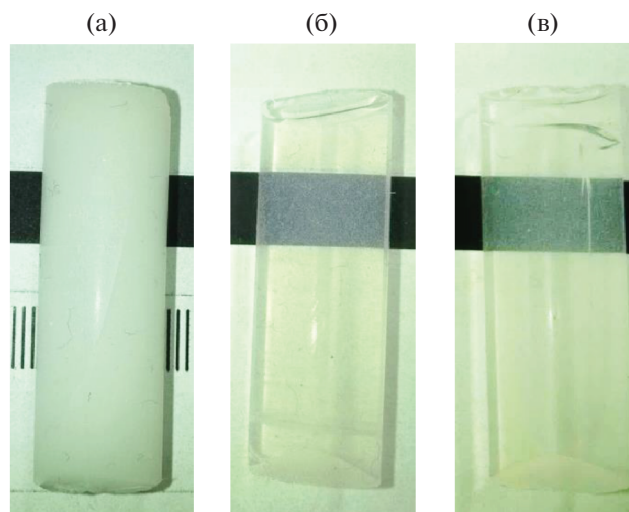


Рис. 4. Аэрогели, содержащие порошки ВГО, синтезированные методами ГТМВ (а), СРС (б) и СВС (в).

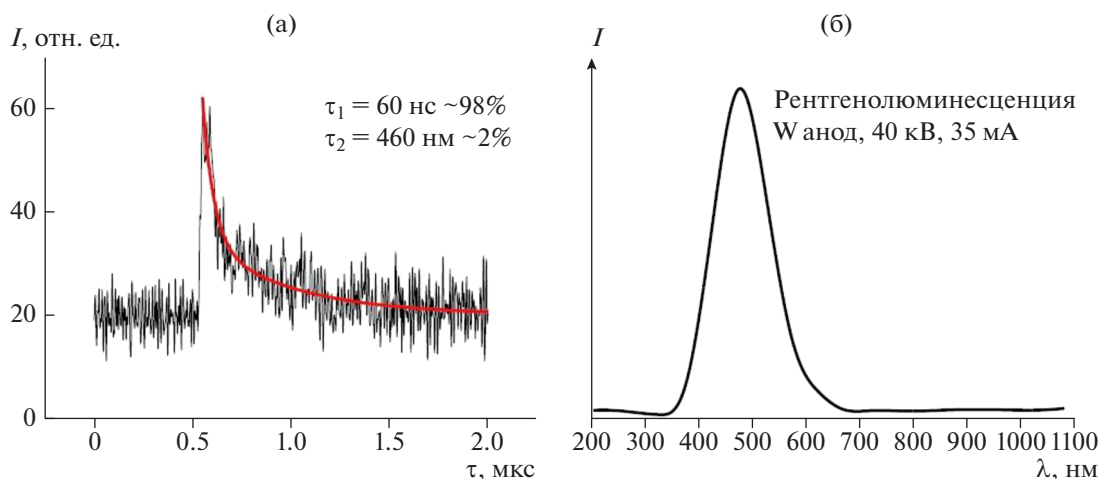


Рис. 5. Сцинтилляционные свойства SiO_2 -аэрогеля, содержащего 1 вес. % ВГО: а – кинетика высвечивания, б – спектр излучения.

целью синтеза композитов с увеличенным содержанием ВГО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то, что по сравнению с керамикой и пленками композитные материалы ВГО/ SiO_2 -аэрогели отличаются более сложной технологией изготовления, они имеют ряд бесспорных преимуществ, к которым можно отнести малый вес композитов и их прозрачность. Важной особенностью является способность работать в условиях высоких температур (вплоть до 600°C). Известно, что при этих температурах перекристаллизация SiO_2 -аэрогелей еще не происходит, потеря величины удельной площади поверхности

также не наблюдается. Таким образом, полученные материалы можно рассматривать как перспективный сцинтилляционный материал для экстремальных условий эксплуатации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН (№ 1021071612848-9-1.4.3) и ИФАВ РАН (№ 0090-2019-0002). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет известных конкурирующих финансовых интересов или личных отно-

шений, которые могли бы повлиять на работу, описанную в этой статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van Eijk C.W.E.* // Nucl. Instruments Methods Phys. Res., Sect. A. 2003. V. 509. № 1–3. P. 17.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01542-0](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01542-0)
2. *Yamato S., Yamaji A., Kurosawa S. et al.* // Opt. Mater. (Amst.). 2019. V. 94. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.051>
3. *McKigney E.A., Muenchausen R.E., Cooke D.W. et al.* Hard X-Ray Gamma-Ray Detect. Phys. IX. 2007. P. 67061A.
<https://doi.org/10.1117/12.737364>
4. *Heemskerk J.W.T., Kreuger R., Goorden M.C. et al.* // Phys. Med. Biol. 2012. V. 57. № 14. P. 4545.
<https://doi.org/10.1088/0031-9155/57/14/4545>
5. *Weber M.J., Monchamp R.R.* // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 12. P. 5495.
<https://doi.org/10.1063/1.1662183>
6. *Dieguez E., Arizmendi L., Cabrera J.M.* // J. Phys. C. Solid State Phys. 1985. V. 18. P. 4777.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/18/24/021>
7. *Peng K.C., Wang M.Z., Wang C.H. et al.* // Nucl. Instruments Methods Phys. Res., Sect. A. 1999. V. 427. № 3. P. 524.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(98\)01446-6](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)01446-6)
8. *Gusev V.A., Kupriyanov I.N., Antsygin V.D. et al.* // Nucl. Instruments Methods Phys. Res., Sect. A. 2001. V. 460. № 2–3. P. 457.
[https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(00\)01078-0](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(00)01078-0)
9. *Santana G.C., De Mello A.C.S., Valerio M.E.G. et al.* // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. № 7. P. 2231.
<https://doi.org/10.1007/s10853-006-1319-6>
10. *Veselova V.O., Gajtko O.M., Volodin V.D. et al.* // Adv. Powder Technol. 2021. V. 32. № 1. P. 175.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.11.028>
11. *Kang Z., Zhang Y., Menkara H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. № 18. P. 2011.
<https://doi.org/10.1063/1.3589366>
12. *Carta D., Marras C., Loche D. et al.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 138. № 5. P. 054702.
<https://doi.org/10.1063/1.4789479>
13. *Alattar A.M., Mohammed R.A., Alwazzan M.J. et al.* // Opt. Mater. (Amst.). 2021. V. 118. № June. P. 111274.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111274>
14. *He Z., Liang X., Xiang W.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 427. P. 130964.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130964>
15. *Allison S.W., Baker E.S., Lynch K.J. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 2017. V. 135. № February. P. 88.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.01.045>
16. *Allison S.W., Baker E.S., Lynch K.J. et al.* // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 2015. V. 64. № 16. P. 823.
<https://doi.org/10.1080/00914037.2015.1030652>
17. *Du A., Zhou B., Zhang Z. et al.* // Materials (Basel). 2013. V. 6. № 3. P. 941.
<https://doi.org/10.3390/ma6030941>
18. *Odziomek M., Chaput F., Dujardin C. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. № 38. P. 32304.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b09229>
19. *Eun S., Ryu J., Kim H. et al.* // J. Environ. Manage. 2021. V. 297. № July. P. 113389.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113389>
20. *Renschler C.L., Gill J.T., Walko R.J. et al.* // Radiat. Phys. Chem. 1993. V. 44. № 6. P. 629.
21. *Reed S.T., Ashley C.S., Brinker C.J. et al.* // Sol-Gel Opt. 1990. V. 1328. № 1990. P. 220.
<https://doi.org/10.1117/12.22561>
22. *Gaitko O.M., Veselova V.O., Volodin V.D. et al.* // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 6. P. 648.
<https://doi.org/10.1134/S002016851806002X>
23. *Veselova V.O., Gajtko O.M., Volodin V.D. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 12. P. 1250.
<https://doi.org/10.1134/S0020168519120148>
24. *Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 6. P. 3319.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10461>