

イオンビーム制御照射による無機ガラス中でのナノ微粒子 合成による機能性付与に関する研究

大阪府立大学 工学研究科 堀 史説

Synthesis of New Functional Nanoparticles in Inorganic Glasses with Controlled ion Beam Irradiation

Fuminobu Hori

Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

金属ナノ粒子はバルクサイズの金属材料とは異なり、そのサイズに依存した量子効果などにより触媒活性、光吸収、磁性など特徴的な特性が発現することが知られている。特に固体透明ガラス内で合成された場合、同様に特異な光学特性を示すため、光磁気デバイスなどへの応用も考えられる。このような固体内でのナノ粒子合成方法の一つとしてイオン注入法があり、本研究ではイオン注入によって制御した新規ナノ粒子の合成を目指して行った。具体的には、複数イオン照射によるナノ粒子の形状及び構造制御と、複数イオン照射による多元系複合ナノ粒子の合成を行った。透明な SiO_2 ガラスに、Ni 及び Ag イオンを照射することでイオンを注入すると同時に熱処理せずに合成し、それらの形状制御と合金化を行い、それらの特性として紫外可視光吸収測定 (UV-vis) や、微細構造や電子状態を X 線回折 (GIXD) や陽電子消滅ドップラー測定法 (CDB) などにより評価した。その結果、Ag 単体では、注入時の照射エネルギーに依存した粒子サイズ制御が可能であり、生成したナノ粒子に重イオンを追加照射することで照射方向に沿ったロッド状に変形をもたらし、結果として新たな光吸収ピークを示すことがわかった。また、生成した Ag ナノ粒子を内包する SiO_2 に Ni イオンを照射することにより、熱力学的平衡相としては固溶しにくい Ag と Ni の合金状のナノ構造体が生成できる可能性を見出した。この生成粒子の光学特性として Ag と Ni の個々の粒子を作成した場合の光吸収とも異なる特性を有することを示した。さらに2つのイオンの照射順序を入れ替えることによっても生成する粒子の状態が変化することなどを見出した。

The metal nanoparticles possibly exhibit unique properties due to their quantum effects of nano-size clusters, unlike bulk metal. Nanoparticles are expected as a new functional material for catalyst, optical and magnetic devices. In particular, metal nanoparticles in transparent materials provide new optical properties, and have been applied photonic devices. Ion implantation is one of the methods of synthesizing nanoparticles in transparent materials. In this research, we have been tried to synthesize new functional nanoparticles in glass by using the ion implantation method. Especially, we have tried to synthesize metal nanoparticles with shape controlled and /or alloy nanocomposite by two kind of ions irradiation. High-purity amorphous silica glass (SiO_2) plates were prepared as an implantation target material. The targets were implanted with Ag ions and Ni ions with

energy variation at room temperature by using an ion implanter. Dual ions implantation was done in two ways, that is Ag ion implantation into SiO₂ followed by Ni ion implantation, and the other is vice versa. After each ion implantation, the optical absorption spectra were measured by Ultraviolet visible absorption spectroscopy and characterized nanostructure by using the positron annihilation coincidence Doppler broadening (CDB) measurement, Grazing Incidence X-ray Diffraction (GIXD), and other X-ray analysis at photon factory. We found the difference of the optical property between nanoparticles synthesized by different irradiation orders. Especially, in UV-vis absorption spectra, different intensity and the profile of surface plasmon resonance (SPR) peaks appeared in those samples. Also, in GIXD patterns, diffraction peaks appeared a single peak for a sample, but split it for another one. According to these results, different structured nanocomposites are formed by changing implantation order. Therefore, the implantation sequence of multi-ions can be considered as the control parameter of nanocomposite formation in solids. In addition, we found that the light absorption character depends on irradiation sequence of Ag and Ni ions.

1. はじめに

金属ナノ粒子は結晶の周期性の低さからバルク金属とは異なり、量子効果と呼ばれる電子状態に特異な性質を示す場合がある。その性質によって金属ナノ粒子は、新規機能性材料に関する研究として注目を浴びている。特に透明な物質中の金属ナノ粒子はその光学特性を利用した光学フィルタや光コンピュータ¹⁾などのフォトニクスデバイスおよび回路などに応用利用されている。この透明材料中のナノ粒子の光学特性は、ナノ粒子のサイズ、形状、粒子間距離といったパラメータに依存する^{2,3)}。したがって、実際の応用ではナノ粒子の特性を有効利用するためにナノ粒子のサイズ、分布、形態などのパラメータを制御する必要がある。このような固体内のナノ粒子のパラメータを体系的に制御する方法の一つとして、イオン注入法が挙げられる。一般的にイオン注入のみでは構造体は生成せず、熱処理による拡散成長のプロセスを行う必要がある。しかし、ガラスへのイオン注入では照射のみでナノ構造体が生成する場合がある。本研究では、この手法を利用して透明ガラス中にナノ粒子合成を試みている。ガラス中ナノ粒子の合成はこれまでも複数の研究がなされているが、その形成過程など不明な点が多いが、制御パラメータによる制御性の高さから新しい機能性粒子の創成が期待されている。本研究では、中でも異なる複数種のイオンを同じ位置に堆積するように注入することでナノ粒子を複合化し、新たな光学特性や触媒活性に繋がる新規ナノ粒子合成の可能性があると考えている。しかし、イオン注入条件はターゲットとイオン種によって複雑な相関があり、統一的な説明はなされていないため予測が難しい。本研究では、イオン注入法でSiO₂アモルファス内に複数の異なる金属イオンを照射して複合ナノ粒子の合成、また重イオンを用いた固体内に既存するナノ粒子状態への効果の解明を目的とし、2種の軽イオン注入及び重イオン照射によるナノ粒子の形状や状態変化について評価した。

2. 実験方法

ターゲット材には5mm×5mm×1mmの高純度な透明SiO₂(アモルファス)ガラスを使用し、量子科学技術研究開発機構高崎研究所TIARAのイオン注入器にて照射エネルギー

によるイオン堆積深さを TRIM により計算した上で注入を実施した。イオン種には Ag と Ni を用いて Ag は 50 keV から 380 keV、Ni は 200 keV で注入を行った。図 1 に示すように、計算では 380 keV の Ag と 200 keV の Ni で注入した場合に各イオンの最大堆積深さ 170 nm で等しくなるため、これらのエネルギーで 2 種類のイオンを 1 つの SiO₂ ターゲットに対して順番に室温で $0.1 \sim 1.5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ 注入した。その場合、Ag、Ni の順に注入した試料を AN、その逆の順序で注入した試料を NA とし、以後表記する。照射試料の光学特性について紫外可視光吸収(UV-vis)測定、ナノ粒子の電子状態を調べるために陽電子同時係数ドップラー拡がり(CDB)測定、ナノ粒子の微細構造を評価するため微小角入射 X 線回折(GIXD)、電子顕微鏡観察(TEM)、及び高エネルギー加速器研究機構 BL-27A にて X 線を用いたナノ構造体の微細構造評価解析を行った。また SiO₂ 中に Ag ナノ粒子を生成した後に TIARA のタンデム加速器を用いて 16 MeV の Au の重イオン照射を室温にて $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ まで行い、他の評価法と同様に光吸収特性と構造評価を行った。

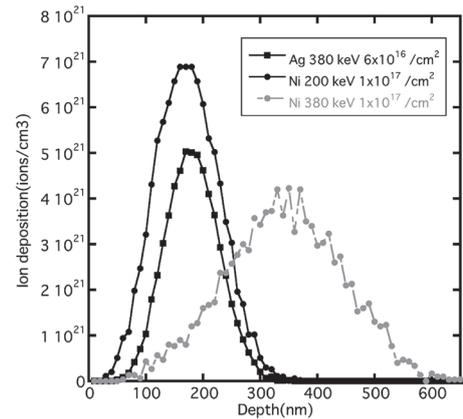


図 1 SiO₂にイオン注入した際の 380keVのAgと200keVのNiイオンの堆積深さ分布のTRIMによる計算結果

3. 結果と考察

3.1 Agイオン照射

はじめに Ag イオンのみを注入した SiO₂ ターゲットについてエネルギー、注入量変化について評価した。図 2 は同じ注入量 $1.5 \times 10^{17} / \text{cm}^2$ で Ag イオン注入した際に生成した粒子の光吸収特性の注入エネルギー依存性を示す。比較のために溶液中で還元合成して作成した平均粒径およそ 10 nm の Ag ナノ粒子の光吸収スペクトルを図 3 に示す。SiO₂ のマトリクス中であっても、コロイド Ag ナノ粒子とほぼ同じ 400 nm 付近に表面プラズモン吸収が生じていることから、SiO₂ 中での Ag ナノ粒子の生成を示しており、このナノ粒子の光吸収特性はマトリクスである SiO₂ の影響を受けないことがわかる。また、注入エネルギーが増加するに従って 400 nm の吸収ピーク強度が高くなるが、ある一定の値で飽和するとともに 600

nm 付近に 2 つ目の吸収ピークが現れた。これは実際の SiO₂ マトリクスでの Ag の状態の電子顕微鏡写真を見ると分かる通り(図 3)、エネルギーに依存してイオンの堆積深さも変わるが最大堆積位置での構造体の大

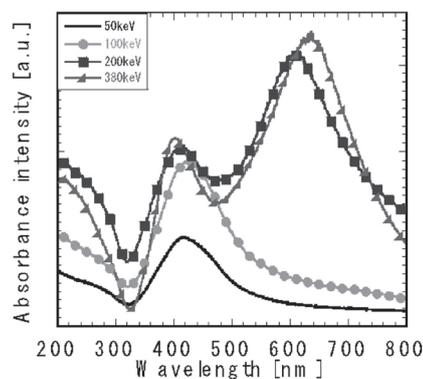


図 2 SiO₂にAgイオン注入した際の光吸収スペクトルの注入エネルギー依存性

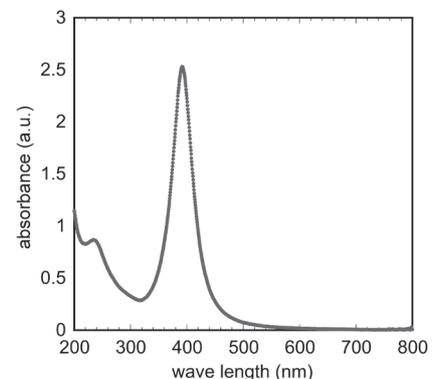


図 3 純水中で還元合成して作成された平均粒径10 nmのAgナノ粒子の光吸収スペクトル

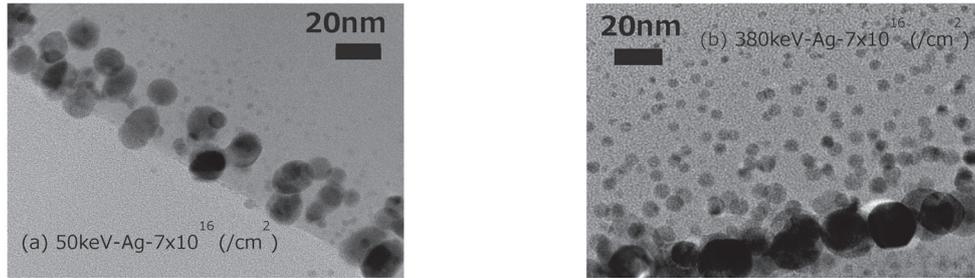


図4 異なるエネルギーでのSiO₂へのAgイオン注入後のTEM写真 (a) 50 keV, (b) 380 keV 照射

大きさが照射エネルギーに依存していることと対応している。すなわち、低エネルギーでは一般的なAgナノ粒子の表面プラズモン共鳴吸収に対応するピークがAgナノ粒子の生成とともに観測され、高エネルギーになるほどこのナノ粒子のサイズが大きくなり、同じ深さでのナノ粒子が成長することで粒子同士が近接した結果2つ目の吸収ピークが出現しており、他の同様の実験による報告ともよく一致する^{4,5)}。またエネルギーを固定して注入量を変えた場合、注入量が増加するにつれて同じ深さでの構造体サイズが大きくなる傾向が確認され、こちらも構造体同士が近接してくることで光吸収に2つ目のピークが現れている⁶⁾。このようにエネルギーと注入量によって深さとサイズの制御が可能であることが示された。2つ目の光吸収ピークについては現在も議論がなされているが、ナノ粒子同士が接近すると粒子周囲の電磁場に対して電子のプラズモン振動が影響され長波長側に吸収帯が現れると考えられており、計算や他の近接した金属ナノ構造体などでもこのような影響が起こることがわかってきている^{7,8)}。

3.2 重イオン照射

粒子間隔がほとんどなくなる程のAg粒子が生成した試料に対して、16 MeVのAuによる重イオン照射を行った。このAuイオンはAgイオン注入に比べ照射量は2桁以上少ないため、Auイオンによるナノ粒子の生成は起こらず、Auイオンの堆積深さも数10ミクロン以上の位置となるためAgとAuの合金化はほとんど起こらない。Auイオン照射前後で明らかに色が青色に変化した。実際の光吸収スペクトルを図5に示す。Auの重イオン照射のみではSiO₂ガラスは着色せずAuの表面プラズモンを示すピークも全く観察されておらず特性に影響しないことがわかる。一方、Agナノ粒子を含むSiO₂への重イオン照射では、明らかに光吸収特性が変化している。すなわち、重イオン照射前のAgの表面プラズモン吸収ピークは大きくは変化していないが、長波長側の吸収ピークが大きく長波長側にシフトしており、実際の色も青色を呈していた(図6)。重イオン照射前のピークは前述の通り粒子間相互作用によると考えられる。重イオン照射後の長波

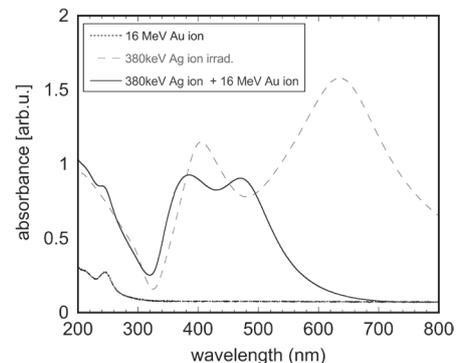


図5 SiO₂に380keVでAgイオン注入した後に16MeVのAuイオン照射した光吸収スペクトル変化



図6 SiO₂へのAg照射によって生成したAgナノ粒子のSPRによる色の光学写真。左から単体粒子、密なAg粒子群、重イオン変形粒子

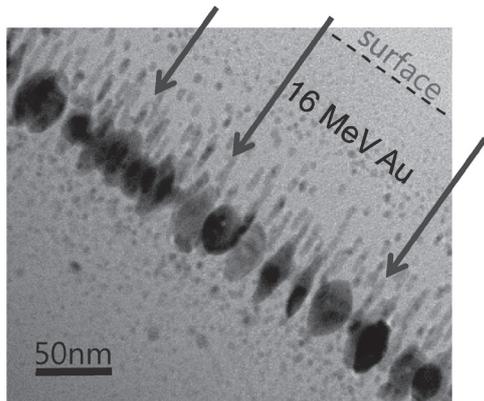


図7 380keV-Ag イオン注入後に 16MeV-Au イオン照射して変形したナノ粒子の電顕写真

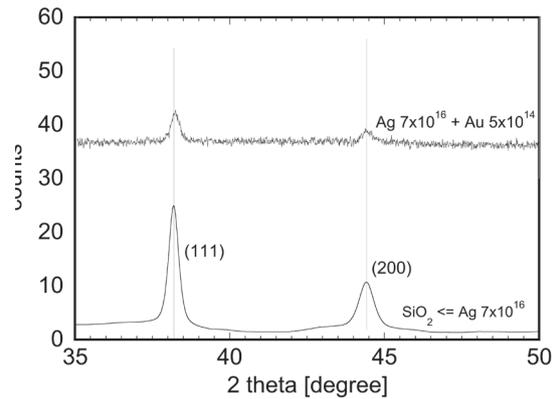


図8 380keV-Ag イオン注入及び 16MeV-Au イオン照射試料の X 線回折プロファイル

長側の吸収ピークの由来を調べるために電子顕微鏡観察を行った結果、図7に示すように照射前の球状の粒子から大きく変形して重イオンの入射方向に沿った楕円形になっていることがわかった。一般的に、ナノ粒子の表面プラズモン共鳴吸収は粒子の形状に依存し、ロッド状になるとその縦横の長さの違いであるアスペクト比に依存して長波長側に吸収が現れることが知られている⁹⁾。そのため、この重イオン照射によって変形した形状がロッド状のようになったことによる光吸収でやや緑色に近い色を呈しており、変形前の粒子間相互作用によるものとは明らかに異なる原因によることがわかった。さらに図8に示す通り重イオン照射による変形前後の X 線回折プロファイルはいずれも体心立方構造のバルク Ag と完全に一致し、重イオン照射で変形しても格子は歪みを伴わずに変形していることがわかった。このように重イオンによってナノ粒子が変形することから、複合的な照射で形状制御することで光吸収特性の制御性も示された¹⁰⁾。

3.3 Niイオン照射

次に、Ag と同じようにイオン注入器のイオン源を Ni イオンに変えて SiO₂ に注入した。注入された SiO₂ は Ag の場合とは異なり、やや薄い着色で茶褐色を呈した。この試料の光吸収測定結果を図9に示す。Ni の場合 Ag に比べて明確な表面プラズモン吸収が現れないことがわかっているが¹¹⁾、数 10 keV 程度の低エネルギーでの同様のイオン注入実験では、注入後に加熱処理を行うことで Ni 集合体が形成し近紫外領域付近と 400 nm 付近にブロードな吸収を示すことが報告されている^{12, 13)}。本実験では 200 keV の注入時及び注入後に加熱処理を行っていないが、400 nm 付近にわずかながらブロードな吸収が見られた。これにより 200 keV 照射では熱処理しなくても 10¹⁷/cm² まで Ni イオンを注入することで集合体が形成していると考えられる。

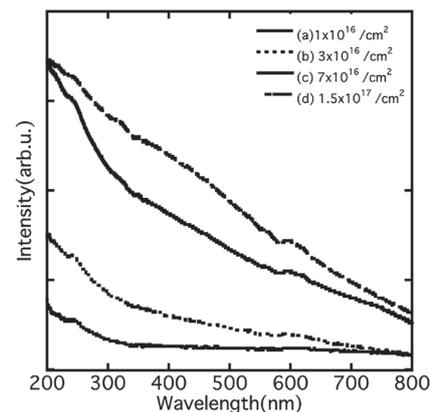


図9 200keV-Ni イオン注入後の光吸収スペクトル

以上の Ag 及び Ni イオン注入によって、どちらのイオンも数 100 keV の注入では熱処理しなくても照射のみで微小な原子の集合体が照射中に生成していることがわかった。こ

のような注入照射のみによる原子の集合は、同じ数の原子を注入しているにもかかわらず低エネルギーでは起こりにくいことから、注入時に注入原子が持っているエネルギーがターゲット内で原子が静止する際にその周囲を含め、短範囲での原子の移動拡散が可能なエネルギーとして付与された結果、注入イオンの短距離拡散で集合体が生成したと考えている。実際のイオン注入におけるエネルギー付与は図 10 に示すように、主にイオンとターゲット原子との弾性衝突による核的阻止能で表せる Sn と、イオンが電子に非弾性散乱で付与する電子励起 Se の 2 つの過程による。図のように弾性衝突でのエネルギー付与の方が大きいが、電子励起によって Sn の数分の 1 程度のエネルギーも付与されており、このようなエネルギーが原子の短距離拡散に用いられた可能性も考えられるが、このような照射エネルギーによる短範囲拡散集合メカニズムについては今後さらに詳しく研究する予定である。

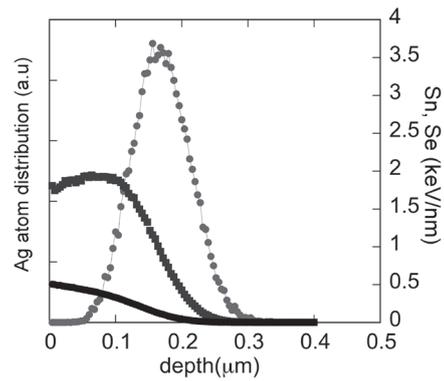


図 10 SiO₂ に 380keV-Ag イオンを注入した際のエネルギー付与の計算結果

3.4 Ag及びNiイオンの2重照射

前述の単一イオン照射で同じ深さ 170 nm に原子が堆積する 380 keV の Ag と 200 keV の Ni イオン注入を同一の SiO₂ 試料に対して順序を変えた注入を行った。図 11 は注入試料の光学写真である。2 種類のイオンの多重照射後には単一イオン照射試料に比較して色の変化しており、Ag と Ni イオンの注入順を入れ替えたものでもやや異なる色になっていることから、注入順の違いによって生成したナノ粒子に何らかの違いが生じていると考えられる。図 12 はこれらの試料の光吸収スペクトルを示す。この図には同一の SiO₂ に Ag、Ni の順にイオン注入した試料 AN と比較のために Ag 及び Ni のみ注入した場合の光吸収スペクトルに加えて、それらの単一イオン注入で得られた光吸収スペクトルを S(Ag) および S(Ni) とし単純に重みをつけて線型結合した合成スペクトルを示す。2 種イオン注入後のスペクトルを見ると、Ag の表面プラズモン吸収を示す 400 nm 付近のピークは見られるものの、かなりブロードニングを起こしており、加えて 500 nm 付近にもブロードな吸収が生じ、いずれにしても Ag のみ Ni の

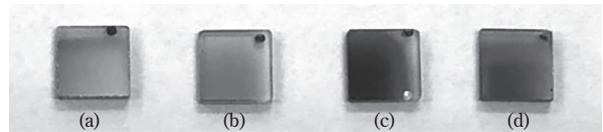


図 11 380keV-Ag イオン注入後に 16MeV-Au イオン照射して生成したナノ粒子の電顕写真 (a)A イオン照射、(b)Ni イオン照射、(c)Ag および Ni イオンの 2 重照射 (AN)、(d)NA 照射

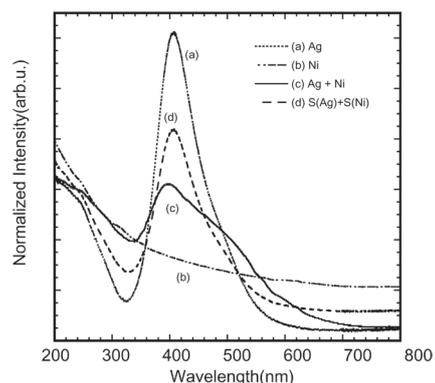


図 12 Ag イオン注入後に Ni イオン注入して生成した試料の光吸収スペクトルと比較のために単体で照射した試料およびそれらの合成スペクトル

みの注入で見られる光吸収スペクトルとは一致していない。さらに純粋な Ag 及び Ni イオン注入で観測された光吸収スペクトルをそれぞれ S(Ag), S(Ni) としてそれらの単純な線形合成スペクトルである (d) の S(Ag+Ni) とも一致しなかった。ここで、n と m を任意の整数 ($m+n=1$) として合成スペクトルは以下の式でフィッティングを行った。

$$S(\text{Ag+Ni}) = n \cdot S(\text{Ag}) + m \cdot S(\text{Ni})$$

この二元系の合金ではブロードな吸収プロファイルが現れることがコロイド溶液中の合成での報告とも類似している¹⁴⁾。このことから2重照射で2種イオン注入した SiO₂ 中では純粋な Ag、Ni の単体粒子が個々に独立して存在しているわけではないことがわかった。

次に2種類のイオンの注入の順番を入れ替えて実施したものについて比較してみる。

図13に各2重照射試料のX線回折測定を行った結果を示す。この図は面心立方構造のバルク Ag における(200)面回折に相当すると考えられる角度付近を拡大した図である。この図を見ると、いずれの注入順で注入した試料も生成粒子が44度付近の Ag の(200)とは一致しない。また Ag を先に注入した AN ではピーク分離し、いずれのピークも(200)とは一致しない。さらに Ni を先に注入した試料では単一ピークであるが、少し低角度側にシフトしている。これらの結果から特に AN では粒子が2相に分離している可能性もあるが、いずれの注入順で合成した場合でも生成粒子は純粋なバルク Ag とは異なる粒子、すなわち合金的なもので、照射順を入れ替えた生成粒子の状態も異なること示された。一方、陽電子消滅測定法によりこれらの試料での陽電子消滅ドップラー拡がり比率曲線を測定した。図14は未注入の SiO₂ ガラス基板の電子状態を基準として規格化した各試料での同時計数陽電子消滅ドップラー比率曲線である。単独でそれぞれのイオン注入したものと2重照射した試料を比較すると2重照射したものはいずれも 0.025mc 付近の電子分布のプロファイルが Ag に似ているものの一致せず、光吸収と同様に純物質の電子状態の線型結合でのプロファイルのフィッティングを試みたがフィットしなかった。そのため、いずれの注入順で合成した粒子も独立した単体の粒子ではない電子状態になっていることがわかる。さらに局所的な Ag と Ni 原子の結合状態を XPS でみると、AN も NA もそれぞれ

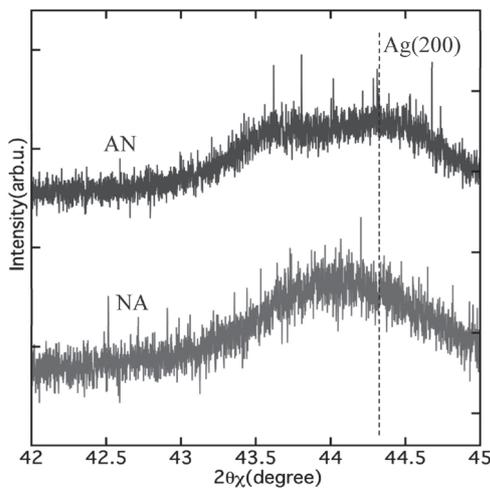


図13 Ag と Ni イオンを順序を入れ替えて2重照射した AN と NA の X 線回折パターン

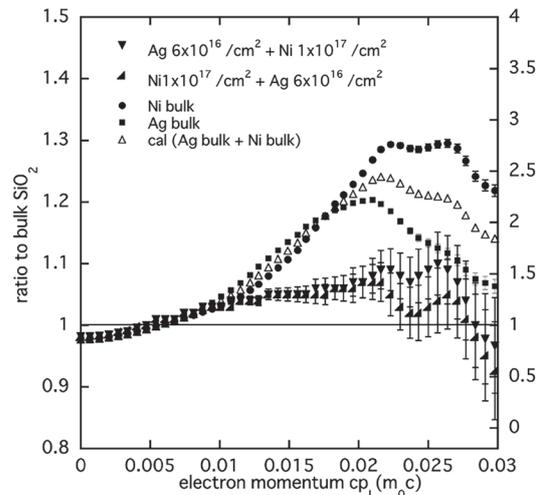


図14 Ag と Ni イオン単独照射、および順序を入れ替えて2重照射した AN と NA の陽電子消滅比率曲線

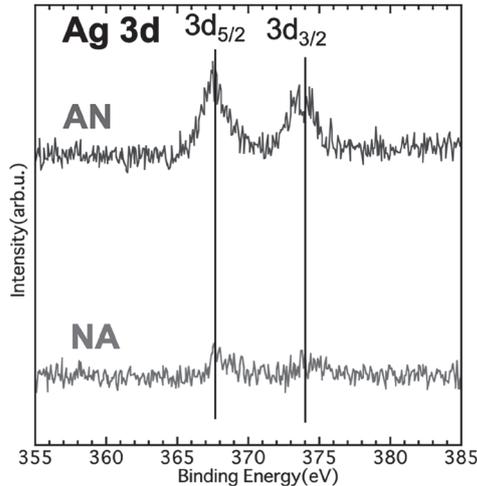


図 15 Ag および Ni₂ 重照射した AN と NA の X 線光電子 Ag3d 結合スペクトル

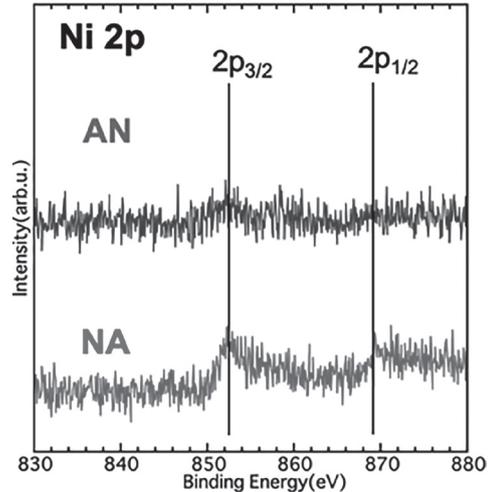


図 16 Ag および Ni₂ 重照射した AN と NA の X 線光電子 Ni2p 結合スペクトル

の金属原子結合が観測され、Ag も Ni も構造体を形成していることが確認できるが、図 15、16 のように各原子の結合を示すピーク強度が AN と NA で異なり、NA の方が Ni₂p の結合強度が AN より高く、Ag3d の結合強度は AN の方が NA より高くなっていた。すなわち Ag を先に注入した試料中ではより Ag の 3d 結合が多く生成し、Ni を先に注入した試料中では反対に Ni 原子同士の Ni₂p 結合が相対的に多く生成しており、後から注入した原子が先に生成した粒子内に侵入するような形で複合化し、結果として異なる状態の複合粒子が得られたと考えている。このように注入順序も生成する複合粒子の状態に影響することが示され、結果として光吸収特性などにも影響を及ぼしたと考えられる。この Ag-Ni の 2 元系合金は熱力学的平衡状態図においてほとんど固溶しないことが知られている¹⁵⁾。そのため、本研究のイオン注入で合成した複合粒子は非平衡状態で凍結された状態であると考えている。

4. まとめ

本研究では、イオンの複合的な照射注入によりアモルファス SiO₂ ガラス中に金属ナノ粒子を生成し、それらのサイズ、粒子間相互作用、形状、複合状態の制御の基礎となる知見を得ることに成功した。特にイオン注入と重イオン照射を併用することによる粒子形状の制御、2 重照射による合金複合化、さらに 2 種類のイオン注入では注入順序を入れ替えることによっても生成ナノ粒子の状態に影響することから、粒子制御に応用可能であることが示された。また、このように様々な異なる状態のナノ粒子は特異な光吸収特性を有することも示した。現在、特に複合粒子の詳細な制御性に加え、それら粒子の微細構造や組織をより詳細に評価し、光学的、磁氣的、及び触媒活性などの機能性との相関についても検討を進めるとともに、非平衡状態と考えられるこれらの粒子の安定性などの評価も進めている。これらを解明することで、今後より複雑な複合ナノ粒子の合成設計と合成につながることを期待できる。

5. 謝辞

本研究は、平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものであ

る。同助成会に心より感謝致します。本研究の内容は当研究室の大学院生山田智子さんの博士前期課程の研究テーマの一環として実施しました。本研究を遂行するにあたりイオン注入実験で協力頂きました量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所の前川雅樹博士、河裾厚男博士およびTIARA照射施設スタッフの皆様には感謝致します。また、ナノ粒子の微細構造評価は高エネルギー加速器研究機構の共同利用を利用して頂きました。GIXD測定およびTEM観察では東北大学金属材料研究所の正橋直哉教授、千星聡准教授、産業技術総合研究所の田中真悟博士、田口昇博士にご協力ご助言を頂きました。本研究遂行にあたり貴重なご助言と研究協力頂きました大阪府立大学岩瀬彰宏名誉教授と松井利之教授に感謝致します。

6. 参考文献

- 1) K. Lance Kelly E. Coronado, L. L. Zhao. and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107**, (2003) 668-677.
- 2) W. J. Nie *et al.*, *Nanoscale* **10**, (2018) 4228-4236.
- 3) S. Roorda T. Van Dillen, A. Polman, C. Graf, A. Van Blaaderen, and B. J. Kooi, *Adv. Mater.* **16**, (2004) 235-237.
- 4) Y. Yang, C. Zhang, Y. Song, J. Gou, L. Zhang, H. Zhang, J. Liu, Y. Xian, and Y. Ma, *Nucl. Instr. Meth. B* **321**, (2014) 14-18.
- 5) K. Ueno, S. Juodkakis, V. Mizeikis, K. Sasaki, and H. Misawa, *Adv. Mater.* **20**, (2008) 26-30.
- 6) T. Yamada, K. Fukuda, S. Semboshi, Y. Saitoh, H. Amekura, A. Iwase and F. Hori, *Nanotechnology* **31** (45), (2020) 455706.
- 7) Z. Liu, H. Wang, H. Li, and X. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 15, (1998) 1823-1825.
- 8) W. Ni, X. Kou, Z. Yang, and J. Wang, *ACS Nano*, **2**, No. 4, (2008) 677-686.
- 9) L. L. Zhao, K. Lance Kelly, and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003), 7343-7350.
- 10) T. Yamada, A. Takano, K. Sugita, A. Iwase, M. Maekawa, A. Kawasuso, and F. Hori, *Tran. Mat. Res. Soc. Japan* 45 [4] (2020) 127-130.
- 11) H. Liu, H. Song, X. Meng, L. Yang, and J. Ye, *Catalisys Today*, 335 (2019) 187-192.
- 12) O. A. Yeshchenko, V. V. Kozachenko, and A. V. Tomchuk, *Ukr. J. Phys.* **63**, No.5, (2018).
- 13) H. Amekura, Y. Takeda, and N. Kishimoto, *Nucl. Instr. Meth. B* **222**, (2004) 96-104.
- 14) C. C. Lee, Y. Cheng, H. Chang, and D. Chen, *J. Alloys Compd.* **480**, (2009) 674-680.
- 15) V. Vykoukal, J. Bursik, P. Roupčová, D. A. Cullen, and J. Pinkas, *J. Alloys Compd.* **770**, (2019) 377-385.