

# 11

## Фазовый переход в нанокристаллах кварца в псевдотахилите при изменении температуры

© В.И. Веттегрень<sup>1</sup>, Р.И. Мамалимов<sup>1</sup>, Г.А. Соболев<sup>2</sup>, С.М. Киреенкова<sup>2</sup>,  
Ю.А. Морозов<sup>2</sup>, А.И. Смульская<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup> Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН,  
Москва, Россия

E-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 октября 2012 г.)

Методом инфракрасной спектроскопии в интервале температур 300–800 К определены размеры и концентрация нанокристаллов  $\alpha$ -кварца в образцах псевдотахилита, а также внутренние напряжения в этих нанокристаллах. Псевдотахилит представляет собой продукт интенсивного дробления гранита в зоне сейсмогенного разлома. Обнаружено, что размеры нанокристаллов составляют  $\sim 20$  нм и не зависят от температуры. При повышении температуры их концентрация монотонно уменьшается и стремится к нулю при  $\sim 650$  К. Одновременно растет концентрация нанокристаллов  $\beta$ -кварца. При уменьшении температуры исходная концентрация нанокристаллов  $\alpha$ -кварца восстанавливается. Фазовый переход  $\alpha \rightarrow \beta$  в нанокристаллах кварца в псевдотахилите начинается при температурах на  $\sim 500$  К ниже, чем в объеме макрокристалла (846 К), и „растянут“ на  $\sim 350$  К. При комнатной температуре кристаллическая ячейка нанокристаллов сжата под влиянием сил поверхностного натяжения. Эти силы препятствуют фазовому переходу  $\alpha \rightarrow \beta$ . Коэффициент теплового расширения нанокристаллов выше, чем в случаях макрокристаллов, что приводит к уменьшению сжатия и монотонному уменьшению концентрации нанокристаллов  $\alpha$ -кварца при увеличении температуры.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-05-00010 и Программы фундаментальных исследований ОНЗ РАН № 5 „Наночастицы: условия образования, методы анализа и извлечения из минерального сырья“.

### 1. Введение

В природе в очагах землетрясений происходит дробление земных пород до наноразмеров. Для обнаружения и исследования нанокристаллов в земных породах ранее нами были использованы методы рамановской [1–5] и инфракрасной (ИК) спектроскопии [6]. Было установлено, что анализ формы и положения полос в рамановских и ИК-спектрах позволяет обнаружить нанокристаллы в образцах земных пород, оценить их размеры и деформацию кристаллической решетки. Для построения механизма разрушения земных пород важно знать, как влияют высокие температуры и давления, реализующиеся в недрах Земли, на свойства нанокристаллов. С этой целью в [2–4] с использованием метода рамановской спектроскопии были исследованы нанокристаллы кварца в образцах псевдотахилита до и после воздействия гидростатического давления 1 ГПа при температурах 740–870 К. Оказалось, что после таких воздействий эффективные напряжения в нанокристаллах кварца увеличились, а их размеры уменьшились. В работах [2,4] описаны результаты исследования нанокристаллов пиропса в мантийном ксенолите до и после гидростатического сжатия 2.5–3 ГПа при комнатной температуре. Обнаружено, что после сжатия размеры нанокристаллов не изменились, а эффективные напряжения в них увеличились.

В настоящей работе воздействие на образцы горной породы проводилось с помощью высокой температуры. В отличие от предыдущих исследований размеры нанокристаллов и напряжения в них измерялись не после воздействия, а во время эксперимента при заданной температуре.

### 2. Объект и метод исследования

Исследованные образцы представляли собой плоскопараллельные пластинки с поперечными размерами  $3 \times 3$  см и толщиной 2 мм. Их устанавливали на столик приставки для записи спектров отражения SRM-8000, помещенной в кюветное отделение Фурье-спектрометра IR-21 „Prestige“. Устройство для вариации температуры представляло собой нагреваемый нихромовой спиралью стальной цилиндр, к концу которого был прижат образец. Его температура контролировалась с помощью хромель-копелевой термопары, подсоединенной к цифровому вольтметру. Нагрев образца осуществлялся ступенями. На каждой из них перед измерением спектра отражения образца при заданной температуре осуществлялось его термостатирование в течение 10 мин.

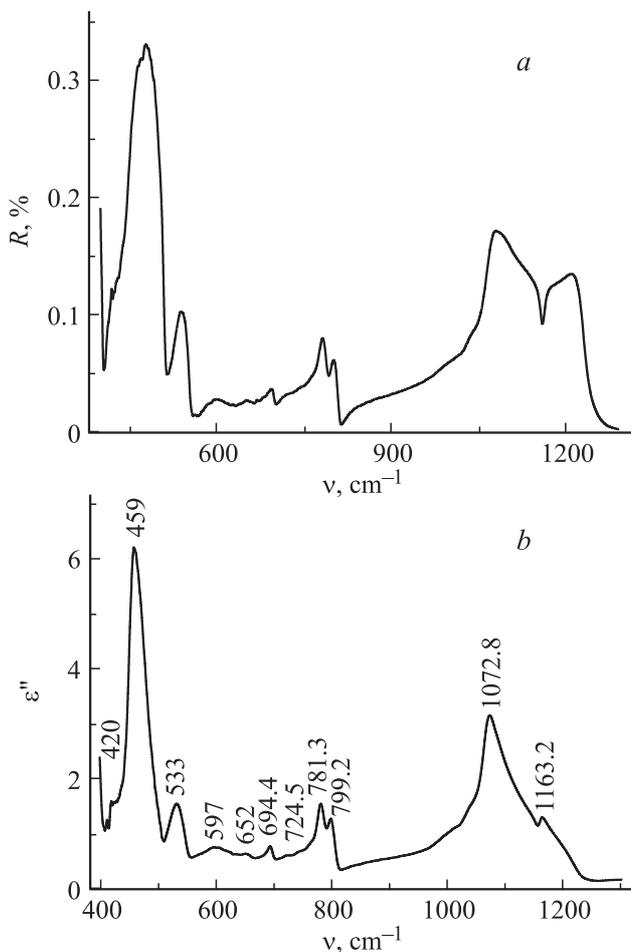
ИК-спектры отражения псевдотахилита записывались в неполяризованном свете. Для сравнения были также записаны спектры отражения макрокристалла кварца.

В последнем случае свет был поляризован перпендикулярно главной оптической оси кристалла. Угол падения луча на образец составлял  $10^\circ$ . С помощью комбинации классического дисперсионного анализа и метода Крамерса–Кронига, предложенной в [7], из ИК-спектров отражения была рассчитана зависимость затухания  $\varepsilon''$  ИК-излучения от его частоты ( $\varepsilon''(\nu)$ ).

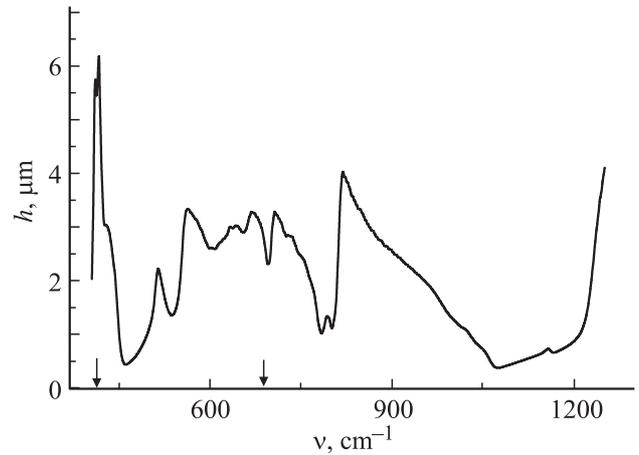
### 3. Спектр затухания $\varepsilon''(\nu)$ ИК-излучения псевдотахилита

Спектр отражения  $R(\nu)$  и рассчитанный на его основе спектр затухания  $\varepsilon''(\nu)$  ИК-излучения в поверхностном слое псевдотахилита при комнатной температуре показаны на рис. 1.

Амплитуда электрического вектора света, падающего на поверхность поглощающего образца, затухает экспоненциально от поверхности вглубь. Эффективная толщина поверхностного слоя, о строении которого несет информацию спектр отражения, задана глубиной  $h$ , на которой амплитуда электрического вектора света умень-



**Рис. 1.** Спектр отражения (а) и рассчитанный на его основе спектр затухания  $\varepsilon''(\nu)$  ИК-излучения в псевдотахилите в области частот  $400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ .



**Рис. 2.** Зависимость глубины  $h$  поверхностного слоя, на которую проникает ИК-излучение в образец псевдотахилита, от его частоты. Стрелками показаны частоты максимумов полос, использованных нами для исследования нанокристаллов  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварца.

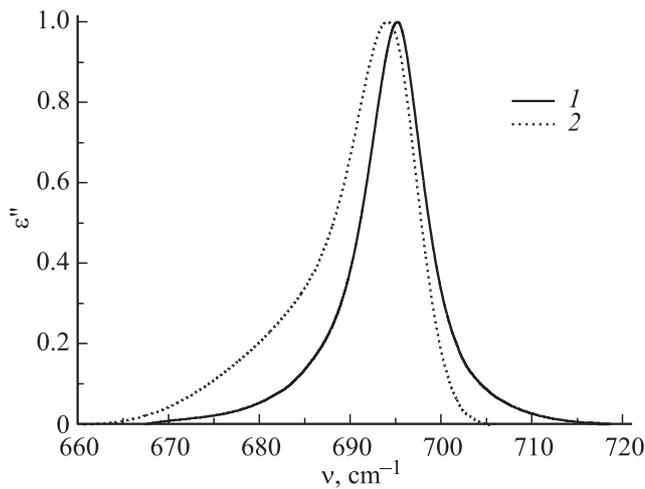
шается в  $e \approx 2.7$  раз ( $e$  — основание натуральных логарифмов), а интенсивность света — в  $e^2 \approx 8$  раз. Она вычислена по формуле [8]

$$h \approx \frac{1}{4\pi\nu k_e},$$

где  $k_e$  — показатель поглощения.

В исследованной области частот ( $400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ ) толщина  $h$  изменяется от  $\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$  (в окрестности сильных полос  $\sim 450$  и  $1080\text{ cm}^{-1}$ ) до  $6\text{ }\mu\text{m}$  (в остальной области) (рис. 2). В максимуме полосы  $\sim 694.4\text{ cm}^{-1}$  (частота приведена при комнатной температуре), форма которой была использована для определения размеров и концентрации нанокристаллов  $\alpha$ -кварца, она составляет  $\sim 2.3\text{ }\mu\text{m}$ , а на ее крыльях  $\sim 3.3\text{ }\mu\text{m}$ . В окрестности максимума и крыльев полосы  $413\text{ cm}^{-1}$  (при комнатной температуре), которая была использована для определения содержания нанокристаллов  $\beta$ -кварца, толщина  $h$  изменяется от  $\sim 5.4$  до  $\sim 6.2\text{ }\mu\text{m}$ .

В области  $900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  спектра затухания  $\varepsilon''(\nu)$  (рис. 1, b) расположена группа сильных полос, приписанных валентным колебаниям Si–O связей в кварце и полево шпате [9–14]. Они перекрываются столь сильно, что разделить их практически невозможно. Две наложенные друг на друга полосы ( $799.2$  и  $781.3\text{ cm}^{-1}$ ) приписаны валентным колебаниям Si–O в  $\alpha$ -кварце [12–14]. Полосы  $743$  и  $724.5\text{ cm}^{-1}$  приписаны валентным, а полоса  $597\text{ cm}^{-1}$  — деформационным колебаниям Si–O–Al в полево шпате [9–11]. Полосы  $694.4$  и  $459\text{ cm}^{-1}$  соответствуют валентным и деформационным колебаниям Si–O–Si-связей в  $\alpha$ -кварце [12–14]. Полоса  $652\text{ cm}^{-1}$  приписана валентным колебаниям O–Al, а  $533\text{ cm}^{-1}$  — деформационным колебаниям Al–O–Si-связей в полево шпате [9–11]. Таким образом, поверхностный слой



**Рис. 3.** Полоса  $694\text{ cm}^{-1}$  в спектре  $\epsilon''(\nu)$  макрокристалла кварца (1) и псевдотахилита (2).

псевдотахилита толщиной от  $\sim 0.5$  до  $6.4\ \mu\text{m}$  содержит кристаллы  $\alpha$ -кварца и полевого шпата.

Сведения о размерах нанокристаллов и внутренних напряжениях в них извлекаются из анализа формы и положения полос [15,16]. Поэтому желательно выбирать полосы, наименее искаженные за счет наложения крыльев других полос. Из данных рис. 1, b следует, что в спектре полевого шпата такие полосы отсутствуют. Это не позволяет определить размеры нанокристаллов полевого шпата.

В спектре  $\alpha$ -кварца наблюдается одиночная полоса с максимумом при  $694.4\text{ cm}^{-1}$  (рис. 3). Она имеет ярко выраженную асимметрию со стороны длинноволнового крыла. Это показывает, что кристаллы  $\alpha$ -кварца в псевдотахилите имеют наноразмеры. Исследование асимметричного уширения позволило, анализируя форму полосы, извлечь сведения о размерах нанокристаллов  $\alpha$ -кварца. Рассмотрим их более подробно.

#### 4. Определение размеров нанокристаллов $\alpha$ -кварца в псевдотахилите

Полосы в спектре макрокристаллов имеют дисперсионную форму, описываемую выражением

$$\epsilon''(\nu) = \frac{\epsilon_0'' \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}, \quad (1)$$

где  $\epsilon_0''$  — мнимая часть диэлектрической проницаемости в максимуме полосы, а  $\Gamma$  — ее ширина (на половине  $\epsilon_0''$ ). Для примера на рис. 3 показана полоса, наблюдаемая в спектре  $\epsilon''(\nu)$  макрокристалла  $\alpha$ -кварца. Анализ показал, что ее форма действительно описывается выражением (1).

Механизм, приводящий к такой форме полос, был предложен в [17] и в настоящее время общепринят [18]. Он связан с нелинейностью сил межатомного взаимодействия, которая вызывает обмен энергией между различными модами колебаний кристаллической решетки и биения их амплитуды. По этой причине „время жизни“  $\tau$  фонона составляет  $\sim 10^3$  периодов колебаний. За это время фононы успевают преодолеть расстояние  $\Lambda = v_p \tau \approx 10\text{--}100\text{ nm}$  ( $v_p$  — скорость пробега фононов). В результате взаимодействия света с колебанием с переменной амплитудой в спектре  $\epsilon''(\nu)$  появляется полоса, имеющая дисперсионную форму и ширину  $\Gamma = 1/S\tau$ , где  $S$  — скорость света.

Как уже отмечалось, в спектре  $\epsilon''(\nu)$  псевдотахилита форма этой полосы отличается от дисперсионной (рис. 3). Отличие вызвано фоновым конфейнментом [15,16], который проявляется, когда длина пробега  $\Lambda$  фононов близка к размерам кристаллитов  $L$  ( $L \approx \Lambda$ ). При выполнении этого условия фононы рассеиваются на границах кристаллитов, что вызывает нарушение правил отбора по импульсу:  $|q_0| \approx 0$ , где  $|q_0|$  — абсолютная величина волнового вектора фонона. В результате в спектре появляются полосы, соответствующие фононам, для которых  $|q_0| > 0$ . Они накладываются на полосу, соответствующую фононам, для которых  $|q_0| \approx 0$ , и „суммарная“ полоса становится асимметричной. Приближенное выражение для формы „суммарной“ полосы имеет вид [15,16]

$$I(\nu) \cong \int \frac{|C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2 d^3\mathbf{q}}{(\nu - \nu(\mathbf{q}))^2 + (\Gamma_0/2)^2}, \quad (2)$$

где  $\nu(\mathbf{q})$  — дисперсия,  $C[\mathbf{q}_0, \mathbf{q}]$  — коэффициент Фурье волновой функции  $\Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r})$ ,

$$C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \Psi(\mathbf{q}_0, \mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}_0\mathbf{r}) d^3\mathbf{r},$$

$\mathbf{r}$  — вектор, величина которого равна расстоянию до точки, в которой амплитуда колебаний имеет наибольшее значение.

Форма нанокристаллов кварца в псевдотахилите неизвестна. Если предположить, что они имеют форму шара, то выражение (2) имеет вид [15,16]

$$|C(\mathbf{q}_0, \mathbf{q})|^2 = \exp\left(-\frac{q^2 d^2}{16\pi^2}\right), \quad (3)$$

где  $d$  — диаметр шара.

Зависимость частоты от волнового вектора фонона, которому в спектре соответствует полоса с максимумом  $694.4\text{ cm}^{-1}$ , описывается следующим выражением [6]:

$$\nu(\mathbf{q}) \approx \nu_0 - 36aq, \quad (4)$$

где  $\nu_0$  — частота фонона, для которого  $|q_0| \approx 0$ ,  $a$  — среднее межатомное расстояние (для кварца  $a \approx 0.5\text{ nm}$  [19]).

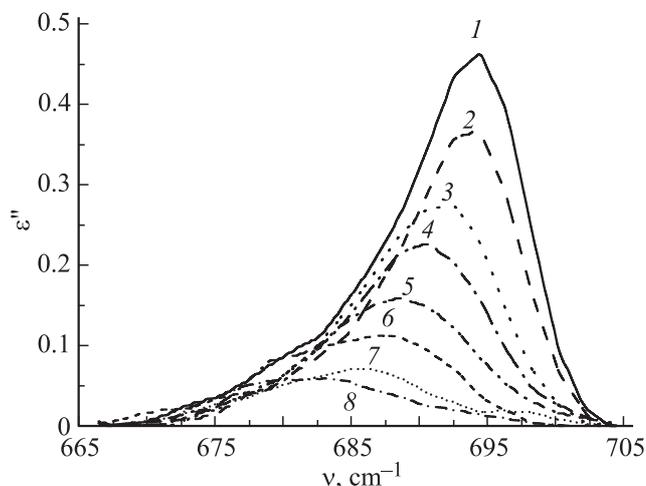
Используя выражения (2)–(4), мы подбирали значения  $\nu_0$  и  $d$ , которые наилучшим образом описывают форму исследуемой полосы. Оцененный таким путем

размер  $d$  нанокристаллов кварца в псевдотахилите оказался не зависящим от температуры и равным  $\sim 20$  nm.

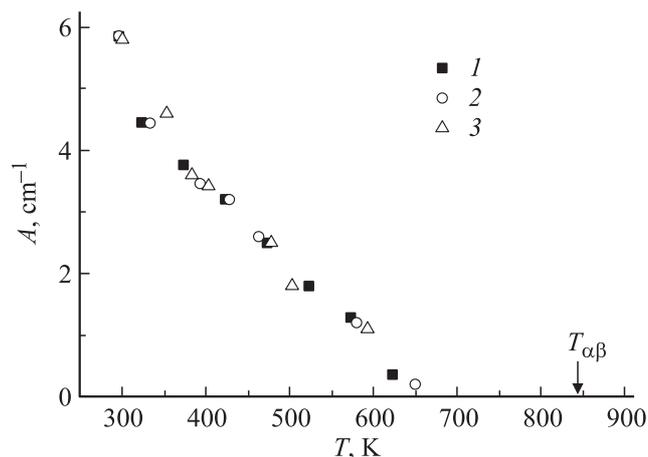
## 5. Влияние температуры на концентрацию нанокристаллов кварца

Интересно оценить концентрацию нанокристаллов  $\alpha$ -кварца в образце псевдотахилита при комнатной температуре. С этой целью сравнивались интенсивности полосы  $694.4\text{ cm}^{-1}$  в спектрах псевдотахилита и макрокристалла кварца. Оказалось, что в спектре макрокристалла интенсивность приблизительно в 3 раза больше, чем в спектре псевдотахилита. Отсюда следует, что объемная концентрация нанокристаллов  $\alpha$ -кварца в псевдотахилите составляет  $\sim 30\%$ .

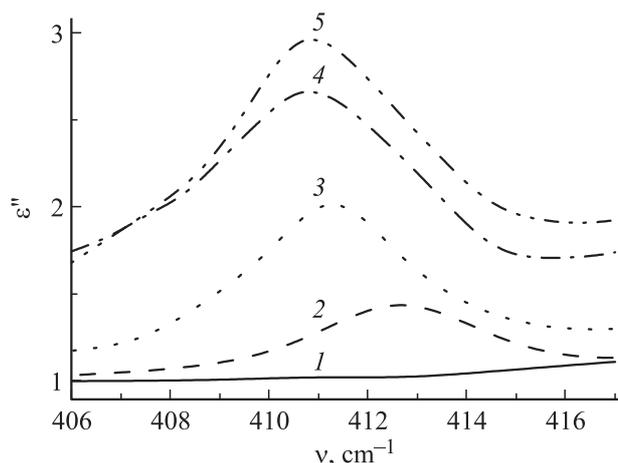
Рассмотрим теперь, как изменяется концентрация нанокристаллов при изменении температуры. На рис. 4 показан фрагмент спектра  $\varepsilon''(\nu)$  псевдотахилита в области  $665\text{--}705\text{ cm}^{-1}$  при различных температурах. Видно, что при увеличении температуры интенсивность полосы, наблюдаемой в этой области, монотонно уменьшается, а ее максимум смещается в сторону низких частот. При нагреве на  $20\text{ K}$  интегральная интенсивность полосы (площадь под ней) уменьшается на  $\sim 25\%$ , а при  $625\text{ K}$  — в  $\sim 20$  раз (рис. 5). Поскольку интегральная интенсивность пропорциональна концентрации кристаллических ячеек  $\alpha$ -кварца и размеры нанокристаллов не зависят от температуры, заключаем, что нагрев псевдотахилита вызывает монотонное уменьшение концентрации нанокристаллов. Этот эффект обратим: при понижении температуры интенсивность и положение максимума полосы восстанавливаются (рис. 5). При повторном увеличении температуры интенсивность и частота максимума полосы изменяются на ту же величину, что и при первом (рис. 5).



**Рис. 4.** Полоса  $694\text{ cm}^{-1}$  в спектре  $\varepsilon''(\nu)$  псевдотахилита при различных температурах.  $T, \text{K}$ : 1 — 295, 2 — 323, 3 — 373, 4 — 423, 5 — 473, 6 — 523, 7 — 573, 8 — 623.



**Рис. 5.** Температурные зависимости интегральной интенсивности  $A$  полосы  $694\text{ cm}^{-1}$  в спектре  $\varepsilon''(\nu)$  псевдотахилита при первом нагреве (1), последующем охлаждении (2) и повторном нагреве (3) образца. Стрелкой показано значение температуры  $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в макрокристалле кварца.



**Рис. 6.** Фрагмент спектра  $\varepsilon''(\nu)$  псевдотахилита в области  $405\text{--}420\text{ cm}^{-1}$  при различных температурах.  $T, \text{K}$ : 1 — 295, 2 — 323, 3 — 523, 4 — 623, 5 — 823.

При нагреве на  $\sim 50\text{ K}$  в спектре  $\varepsilon''(\nu)$  появляется новая полоса с максимумом при  $\sim 413\text{ cm}^{-1}$  (рис. 6), приписанная деформационным колебаниям Si—O—Si-связей в  $\beta$ -кварце [13]. При дальнейшем увеличении температуры ее интенсивность растет, а максимум смещается в сторону низких частот. При понижении температуры она уменьшается и при  $295\text{ K}$  исчезает. Полоса асимметрична со стороны низких частот, т. е. кристаллы  $\beta$ -кварца имеют наноразмеры. К сожалению, вид зависимости частоты от волнового вектора фонона для этих колебаний неизвестен и оценить размеры нанокристаллов  $\beta$ -кварца невозможно.

Приведенные данные показывают, что  $\alpha$ -фаза нанокристаллов кварца неустойчива по отношению к воздействию температуры: нагрев на несколько десятков градусов вызывает ее перестраивание в  $\beta$ -фазу.

## 6. Влияние температуры на эффективные напряжения в нанокристаллах $\alpha$ -кварца

На рис. 7 приведены температурные зависимости частоты колебаний  $\nu$  в нанокристаллах и макрокристалле  $\alpha$ -кварца. Видно, что она уменьшается линейно с ростом температуры. Этот эффект вызван тепловым расширением [19]. Величина смещения частоты  $\Delta\nu(T)$  связана с тепловым расширением  $\varepsilon(T)$  выражением [19]

$$\Delta\nu(T) = -\nu_0 G \delta(T) = -\nu_0 G \alpha_{th} T,$$

где  $\nu_0$  — частота колебаний при  $T = 0$  К,  $G$  — параметр Грюнаизена,  $\alpha_{th}$  — коэффициент теплового расширения.

Наклон температурной зависимости смещения частоты для нанокристаллов в 1.4 раза выше, чем для макрокристалла (рис. 7). Это означает, что коэффициент теплового расширения нанокристаллов в 1.4 раза выше, чем в случае макрокристалла.

Как же объяснить этот эффект? Выражение для коэффициента расширения имеет следующий вид [20]:

$$\alpha_{th} = \frac{k}{E_c V_c} \sum_i G_i, \quad (5)$$

где  $k$  — константа Больцмана,  $G_i$  — модовые параметры Грюнаизена,  $E_c$  — модуль упругости,  $V_c$  — объем кристаллографической ячейки.

В нанокристаллах часть длинноволновых колебаний, существующих в макрокристаллах, исчезает. Вместо них появляются новые „поверхностные колебания“ [21,22]. В результате изменяются набор параметров Грюнаизена  $G_i$  и величина суммы  $G = \sum_i G_i$ , что и ведет к изменению коэффициента теплового расширения.

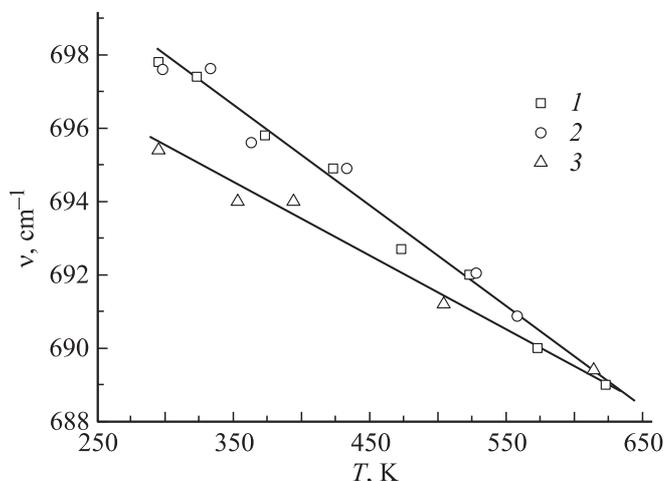


Рис. 7. Температурные зависимости частоты валентных колебаний Si–O–Si-связей в нанокристаллах кварца в псевдотахилите при первом (1) и втором (2) нагревах и в макрокристалле кварца (3).

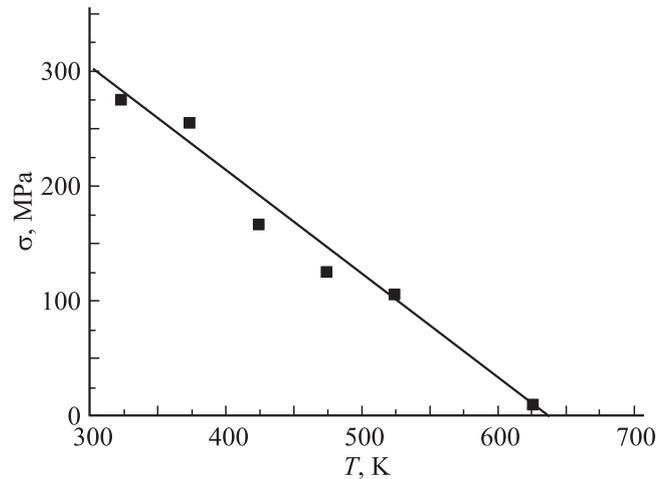


Рис. 8. Температурная зависимость эффективного давления в нанокристаллах кварца.

## 7. Механизм фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ в нанокристаллах кварца

Важно, что частота колебаний нанокристаллов в псевдотахилите в диапазоне температур от 295 до 575 К больше, чем в макрокристалле. Это означает, что нанокристаллы кварца сжаты. Изменение  $\Delta\nu(P)$  частоты колебаний нанокристаллов по сравнению с частотой макрокристаллов связано с величиной гидростатического давления  $P$  следующим образом [20]:

$$\Delta\nu(P) = qP. \quad (6)$$

Для колебаний с частотой  $694.4 \text{ cm}^{-1}$  кристаллической решетки кварца  $q = 8 (\text{cm} \cdot \text{GPa})^{-1}$  [23]. Определив  $\Delta\nu(P)$  и используя уравнение (6), мы рассчитали температурную зависимость эффективного давления сжатия нанокристаллов  $\alpha$ -кварца. Она представлена на рис. 8.

Ранее в работах [1–6] было обнаружено, что кристаллическая решетка в нанокристаллах минералов (кварца, анатаза, пироба, омфацинта, плагиоклаза и альбита) деформирована. Анализ литературы показал, что этот эффект наблюдается не только в нанокристаллах горных пород, но и в нанокристаллах полупроводников и полимеров [24–26]. Деформация кристаллической решетки происходит под влиянием поверхностной энергии, вклад которой велик в случае, если кристалл имеет наноразмеры [27–29]. Характерный масштаб, на котором наблюдалась деформация кристаллической ячейки в различных нанокристаллах, составляет  $\sim 10\text{--}100 \text{ nm}$ , т.е. близок к линейным размерам нанокристаллов  $\alpha$ -кварца в псевдотахилите.

Следует обратить внимание на существенные особенности фазового перехода в нанокристаллах кварца в псевдотахилите. Известно, что в макрокристаллах кварца переход  $\alpha \rightarrow \beta$  происходит при определенной температуре  $T_c = 846 \text{ K}$  [29]. В то же время в нанокри-

сталлах кварца в псевдотахилите он „растянут“ от  $\sim 300$  до  $\sim 650$  К.

Растянность фазового перехода, по-видимому, обусловлена температурной зависимостью поверхностной энергии. Она имеет две составляющие: потенциальную — энергия взаимодействия между атомами и кинетическую — энергия их колебаний. Первая отвечает за поверхностное натяжение, которое обуславливает сохранность кристаллической решетки  $\alpha$ -кварца и препятствует ее трансформации в  $\beta$ -кварц. Величину поверхностного натяжения можно оценить, экстраполируя линейную зависимость на рис. 8 к  $T = 0$  К. Экстраполяция дает  $\sim 600$  МПа.

Вторая составляющая поверхностной энергии вызывает тепловое расширение с ростом температуры. Поскольку коэффициент теплового расширения нанокристаллов выше, чем в случае макрокристалла, с ростом температуры поверхностное натяжение уменьшается и монотонно стремится к нулю при  $T \rightarrow 630$  К. Одновременно концентрация нанокристаллов  $\alpha$ -кварца монотонно уменьшается до нуля, а концентрация нанокристаллов  $\beta$ -кварца достигает максимального значения. Монотонное уменьшение поверхностного натяжения с ростом температуры создает благоприятные условия для перестройки кристаллической решетки кварца и обуславливает плавное обратимое изменение концентраций нанокристаллов  $\alpha$ - и  $\beta$ -кварца в псевдотахилите.

## 8. Заключение

В интервале температур 300–800 К методом инфракрасной спектроскопии определены размеры, концентрация и внутренние напряжения в нанокристаллах  $\alpha$ -кварца в псевдотахилите. Обнаружено, что размеры нанокристаллов составляют  $\sim 20$  нм и не зависят от температуры. При увеличении температуры концентрация нанокристаллов  $\alpha$ -кварца монотонно уменьшается и при  $T \rightarrow 650$  К стремится к нулю. Одновременно монотонно растет концентрация нанокристаллов  $\beta$ -кварца. При комнатной температуре под влиянием сил поверхностного натяжения кристаллическая решетка нанокристаллов  $\alpha$ -кварца сжата. Сжатие препятствует фазовому переходу  $\alpha \rightarrow \beta$ . При увеличении температуры поверхностное натяжение нанокристаллов монотонно уменьшается, что и обуславливает перестройку кристаллической решетки кварца.

## Список литературы

- [1] Г.А. Соболев, В.И. Веттегрень, С.М. Кирееенкова, В.Б. Кулик, Ю.А. Морозов, А.И. Смутьская, В.А. Пикулин. *Физика Земли* **6**, 7 (2007).
- [2] Г.А. Соболев, С.М. Кирееенкова, Ю.А. Морозов, А.И. Смутьская, В.А. Цельмович, В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик. *Физика Земли* **9**, 3 (2009).
- [3] Г.А. Соболев, Ю.С. Геншафт, С.М. Кирееенкова, Ю.А. Морозов, А.И. Смутьская, В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик. *Физика Земли* **6**, 3 (2011).
- [4] В.Б. Кулик, Г.А. Соболев, В.И. Веттегрень, С.М. Кирееенкова. *Физика Земли* **11**, 19 (2011).
- [5] Г.А. Соболев, С.М. Кирееенкова, Ю.А. Морозов, А.И. Смутьская, В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик, Р.И. Мамалимов. *Физика Земли* **9–10**, 17 (2012).
- [6] В.И. Веттегрень, Р.И. Мамалимов, Г.А. Соболев, С.М. Кирееенкова, Ю.А. Морозов, А.И. Смутьская. *ФТТ* **53**, 2371 (2011).
- [7] A.B. Kuzmenko. *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 083 108 (2005).
- [8] M. Born, E. Wolf. *Principles of optics*. Pergamon Press, Oxford (1964). 855 p.
- [9] J. Hlavay, K. Jonas, S. Elek, J. Inczedy. *Clays Clay Miner.* **26**, 139 (1978).
- [10] R. Ravisankar, G. Senthilkumar, S. Kiruba. *Indian J. Sci. Technol.* **3**, 774 (2010).
- [11] S.W. Kieffer. *Rev. Geophys. Space Phys.* **17**, 20 (1979).
- [12] W.G. Spitzer, D.A. Kleinman. *Phys. Rev.* **121**, 1324 (1961).
- [13] J. Etchepare, M. Merian, P. Kaplan. *J. Chem. Phys.* **60**, 1873 (1974).
- [14] M. Ocfia, V. Fornes, J.V. Garcia-Ramos, C.J. Serna. *Chem. Miner.* **14**, 527 (1987).
- [15] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Solid State Commun.* **39**, 625 (1981).
- [16] H. Shen, F.H. Pollak. *Appl. Phys. Lett.* **45**, 692 (1984).
- [17] I.P. Ipatova, A.A. Maradudin, R.F. Wallis. *Phys. Rev.* **155**, 882 (1967).
- [18] O. Madelung. *Festkörpertheorie*. Springer, Berlin (1972). 416 p.
- [19] F. Gervais, B. Piriou. *Phys. Rev. B* **11**, 3944 (1975).
- [20] G. Leibfried. In: *Handbuch der Physik*. Springer, Berlin (1955). V. VII. Pt 1. P. 104.
- [21] Б.М. Агранович. *УФН* **115**, 199 (1975).
- [22] В.М. Дубовик, Е.П. Фетисов. *ЖТФ* **77**, 9, 1 (2007).
- [23] K. de Boer, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, J.W. Watson, S.C. Parker. *Phys. Rev. B* **54**, 826 (1996).
- [24] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed. *Chem. Rev.* **105**, 1025 (2005).
- [25] В.А. Петров, А.Я. Башкарев, В.И. Веттегрень. *Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов*. Политехника, СПб (1993). 475 с.
- [26] В.И. Веттегрень, В.Б. Кулик. *Высокомолекуляр. соединения А* **51**, 1411 (2009).
- [27] G. Ouyang, X.L. Li, X. Tan, G.W. Yang. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 031 904 (2006).
- [28] R.C. Cammarata, K. Sieradzki. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **24**, 215 (1994).
- [29] L. Liang, H. Ma, Y. Wei. *J. Nanomaterials*. **2011** ID 670 857 (2011).