

## Низкотемпературное нанолегирование протонированных кристаллов $\text{LiNbO}_3$ одновалентными ионами

© Ю.В. Бородин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050 Томск, Россия  
e-mail: uryborodin@tpu.ru

(Поступило в Редакцию 22 апреля 2014 г.)

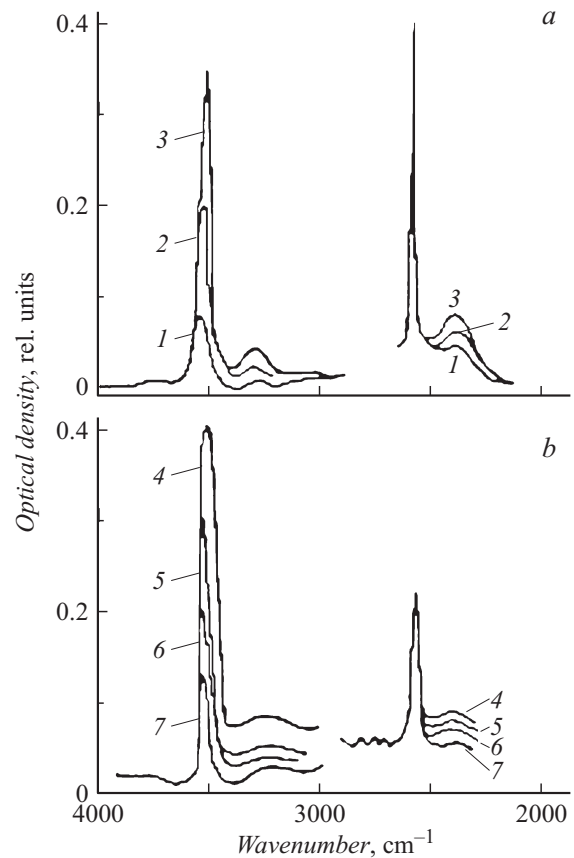
В развиваемой наноконпозиционной модели кристаллы рассматриваются как соподчиненная совокупность протонно выделенных структурных элементов, их блоков и разделяющих их протонсодержащих квантовых сверхрешеток с предпочтительным протеканием в них явлений переноса. Образование слоисто-подобных обратимых гексагональных структур сопровождается протонированием и формированием плотной сетки Н-связей, обеспечивающих наноконпозиционные свойства. Нанолегирование ионами  $\text{H}^+$  происходит при обработке кристаллов и стекол как в расплавах, так и водных растворах солей Ag, Tl, Rb и Cs. Изотопный обмен  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{D}^+$  и ионный обмен  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{M}^+$  приводит к нанолегированию протонированных материалов ионами  $\text{D}^+$  и  $\text{M}^+$ . Особенно наглядно это проявляется в обедненных Li неравновесных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ . Низкотемпературное протонно-ионное нанолегирование по сверхрешеткам является принципиально новым подходом при изучении структуры и свойств крайне неравновесных материалов.

Одним из проявлений низкотемпературного приповерхностного нанолегирования является изотопный обмен в протонированных слоях. Обмен  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{D}^+$ , например, не только уменьшает затухание волноводного света в кварцевых оптических волокнах, но и способствует изучению природы водородосвязанных центров и инвариантных свойств слоев [1]. При рассмотрении возможности протонирования  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  в воде частичное добавление  $\text{D}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O} = 9:1$ ) приводит к появлению полосы  $2590 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями примесных O–D-связей. Добавление  $\text{D}_2\text{O}$  в расплавы органических кислот также способствовало изотопному обмену  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{D}^+$  в протонированных слоях [2,3].

При выдержке протонированного  $\text{LiNbO}_3$  при  $25^\circ\text{C}$  в течение 100 h в 20 ml  $\text{D}_2\text{O}$  полоса  $3506 \text{ cm}^{-1}$  практически полностью исчезает и появляется ИК поглощение от объемных протон содержащих (ПС) центров с максимумом  $3484 \text{ cm}^{-1}$  и O–D-связей в слоях (рис. 1) [4,5]. Это дает основание говорить о полном изотопном обмене  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{D}^+$  в протонированных слоях, причем изотопное соотношение равно  $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}} = 1.355$  и соответствует теоретическому ( $\sim 1.37$ ) [5–7]. Обработка в жидкой  $\text{D}_2\text{O}$   $\text{LiNbO}_3$  (104) дает полное исчезновение полосы  $\sim 3280 \text{ cm}^{-1}$  и появление широкой полосы  $\sim 2440 \text{ cm}^{-1}$  [8,9]. Изотопный обмен, таким образом, приводит к снижению концентраций в протонированных слоях как устойчивых, так и подвижных ПС-центров.

В [10,11] показано, что обработка  $\text{TiO}_2$  при  $600^\circ\text{C}$  и давлении 0.4 at  $\text{D}_2\text{O}$  в течение 5 h приводит к поглощению с полосой  $\sim 2439 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующими O–D-связям. При обработке же в токе  $\text{O}_2$  и добавках  $\text{Cu}_2\text{O}$  при 1073 K состав  $\text{TiO}_2$  (рутил) восстанавливается до стехиометрического. Из изотопного сдвига полос O–D- и O–T-связей можно оценить включение локальной моды и определить ее приведенную массу. Может

быть также получена модельная функция потенциальной энергии локальной моды. Отношения приведенных масс в  $\text{TiO}_2$  после реакций  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{D}^+$  и  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{T}^+$  имеют



**Рис. 1.** ИК пропускание  $\text{LiNbO}_3$  x-среза после протонирования в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OOD}$  и парах  $\text{H}_2\text{O}$  (a) и в  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  и парах  $\text{D}_2\text{O}$  (b) и временах выдержки в парах  $\text{H}_2\text{O}$ : 0 (1), 10 (2), 26 дней (3) и парах  $\text{D}_2\text{O}$ : 0 (4), 50 (5), 190 (6), 1232 min (7).

значения  $\nu_{OH}/\nu_{OD} = 1.374$  и  $\nu_{OH}/\nu_{OT} = 1.638$ . Разупорядочение водородной пары может быть охарактеризовано эффективной приведенной массой.

Толщинное распределение Н чаще всего оценивается ядерными методами, где для предотвращения заряжения поверхности ионным пучком поверх оксидов наносятся слои золота толщиной  $\sim 100$  Å. Профиль глубинного распределения Н определяется бомбардировкой дейтрированного  $\text{LiNbO}_3$  ионами  $\text{He}^+$  с энергией 950 KeV для возбуждения ядерной реакции  $\text{He} + \text{DHe} + p$  и возможности анализа распределения He-реакционных частиц. Полученные профили дейтерия в слоях дейтрированного  $\text{LiNbO}_3$  z-среза не соответствовали гауссовой и обратной функциям, характерным при диффузии, и из сравнения с профилями  $n_e = f(x)$  установлено, что значение  $\Delta n_e$  возрастает нелинейно с увеличением концентрации Н, а при низких температурах приближается к линейной. Высокая подвижность ионов  $\text{H}^+$  в пределах приповерхностных протонированных слоев обусловлена легкостью уже при 25°C перехода одного вида ПС-центров в другой. При высоких значениях  $x$  в  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  взаимное влияние протонов способствует их эстафетному переносу и обеспечивает высокий уровень обмена  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{D}^+$  в  $\text{LiNbO}_3$  и чуть ниже в  $\text{LiTaO}_3$ . При температуре отжига  $\geq 290^\circ\text{C}$  полный изотопный обмен в протонированном  $\text{LiNbO}_3$  не наблюдается, а при 350°C наступает разрушение в слоях водородносвязанных цепочек. Вовлеченные в Н-связь ПС-центры становятся компенсаторами вакансий  $V_{\text{Li}}^-$ , дополнительно возникающих в результате обмена  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Li}^+$  на внутренней границе с объемом в  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ . Коэффициент диффузии дейтерия в легированном  $\text{MgO}:\text{Li}$  имеет значение  $150 \exp(1.9 \text{ eV}/RT) \text{ cm}^2/\text{s}$  и больше, чем лития [12]. Такие же результаты получены для кристаллических  $\text{CaO}$  и  $\text{SnO}_2$  с добавками  $\text{Li}$  ( $\leq 3 \cdot 10^{-2}\%$ ), подвергнутых горячей обработке в парах  $\text{D}_2\text{O}$  [13].

Приповерхностное нанолегирование можно проводить не только протонированных оксидов, но и при обработке в ПС-средах с добавками солей вводимых элементов. В последнем случае введение легирующих добавок непосредственно связано с образованием в протонированных слоях плотной сетки Н-связей. О сопутствующем протонировании  $\text{LiNbO}_3$  при проведении обменных реакций  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+$  и  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Tl}^+$  при 270°C в расплавах  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{TlNO}_3$  соответственно сообщалось в [14,15]. Добавление в расплавы органических кислот солей  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cu}^+$  используется для увеличения в 2 раза порога оптического разрушения  $\text{LiNbO}_3$  y-среза [16]. Обработкой  $\text{KTiOPO}_4$  в расплавах  $\text{RbNO}_3$  достигается увеличение стойкости в  $10^2$  раз по отношению к слоям  $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}$ . Впервые возможность низкотемпературного приповерхностного протонно-ионного нанолегирования  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  элементами различных размеров и валентности показана авторами [17–19]. Обработка  $\text{LiNbO}_3$  в расплавах органических кислот с добавлением солей щелочных элементов при 240°C, как и при механической обработке, приводит к увеличению их содержания в протонированных слоях (таблица) [9,14,20,21].

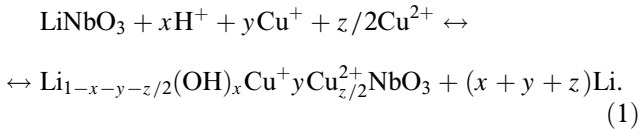
Спектры масс-вторичных ионов легированного  $\text{LiNbO}_3$  x-среза

Массовое число	Элемент	Нормированные интенсивности массовых чисел, arb. units					
		добавки в расплаве $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , mol.%					
		$\text{LiNO}_3$ (6.0)	$\text{NaNO}_3$ (4.5)	$\text{KNO}_3$ (3.5)	$\text{Cu}_2\text{O}$ (0.1)	$\text{TlNO}_3$ (2.0)	
1	$\text{N}^+$	5.1	3.2	4.8	2.1	7.1	5.5
7	$\text{Li}^+$	0.5	240	13.1	22	0.6	309
23	$\text{Na}^+$	55		122	68	25	28
39	$\text{K}^+$	44	52	24	140	100	48
40	$\text{Ca}^+$	48	64	102	40	55	82
83	$\text{Cu}^+$	0	0	0	0	54	1
93	$\text{Nb}^+$	1.0	6.4	5.2	15.2	0.9	129
109	$\text{NbO}^+$	0.1	1.8	2.8	4.2	0.4	48
125	$\text{NbO}_2^+$	2.4	2.2	2.4	0.9	0.7	3.8
131	$\text{NbO}_3^+$	2.9	6.1	12.2	8.4	100	15.5
205	$\text{Tl}^+$	0	0	0	0	0	210

При масс-спектроскопии вторичных ионов распыленные легированных оксидов проводилось пучком ионов  $(\text{N}_2)^+$  с энергией 4.5 KeV и плотностью тока на мишени  $10^{-6} \text{ A/cm}$ . В таблице не представлены слабые линии ионов  $\text{B}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{NH}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{P}^+$ ,  $\text{Ti}^+$ ,  $\text{Cr}^+$ , а линии с массовыми числами 20, 26, 27, 28, 68 и 72 не идентифицированы. При обработке протонированного  $\text{LiNbO}_3$  в расплаве  $\text{LiNO}_3$  при 350°C наблюдается обратный ионный обмен, позволяющий широко варьировать параметры световодных слоев вплоть до создания многослойных структур.

Протонно-ионный характер легирования  $\text{LiNbO}_3$  медью при 350°C в расплавах  $\text{KCl-CuCl}$  не обеспечивает получение однородных по толщине слоев и высоких концентраций ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}_2^+$  [22]. Это связано с фазовыми изменениями в  $\text{LiNbO}_3$  при температурах 290°C и устраняется с понижением температуры легирования. Более низкотемпературный режим достигается при добавках к расплавам органических кислот до 0.1 mol.%  $\text{Cu}_2\text{O}$  (таблица) [18,19]. Установлены кинетические закономерности формирования легированных слоев, природа образующихся ПС-центров и условия формирования внутренней инвариантной границы с объемом. Шлифованные кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  окрашиваются в таком расплаве в течение 1 min, а полированные пластины с плоскостью (104) после 6 h взаимодействия имели буро-красную окраску, переходящую в светло-желтую после отжига при 490°C. Изменение окраски связывается с переходом  $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$  в легированных слоях и подтверждается исследованиями спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В [23] зелено-голубая окраска достигалась при имплантации ионами  $\text{Cu}^+$  с энергией 30 KeV и дозой  $5.7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  и отжигом при 200°C 30 min и связывалась с изменением 3d-электронного состояния меди. Окрашивание кристаллов  $\text{LiTaO}_3$  происходит в таких условиях значительно медленнее.

Действие  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCu}$  аналогично таковому расплава  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ . С добавлением солей лития приповерхностные слои обогащаются медью с образованием фазы  $\text{Li}_{1-x-y}\text{H}_x\text{Cu}_y\text{NbO}_3$ :



Продувка расплавов воздухом поддерживает постоянным ионное отношение  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  для обеспечения реакции  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ . Приповерхностное протонно-ионное нанолегирование медью  $\text{LiNbO}_3$ , как и объемное, сопровождается заметным ухудшением волноводных свойств сформированных слоев и часто наблюдается нарушение условий генерации мод [18,19,24].

Масс-спектрометрические исследования вторичных ионов при распылении ионами  $(\text{N}_2)^+$  и  $\text{H}^+$  дают качественную и количественную картину легирования медью протонированных слоев в  $\text{LiNbO}_3$  (таблица) [21,24]. Поток протонов с энергией 2.5 MeV направлялся под углом  $90^\circ$  к поверхности слоев и концентрация меди оценивалась по сигналу  $K_\alpha$  и при добавках 0.2 mol.%  $\text{Cu}_2\text{O}$  в расплав  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  составляла  $(2-4) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . При исследовании полированных обменно легированных медью ( $\sim 0.3 \text{ mol.}\%$ ) кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  z-среза такие оценки дают значение  $0.8-2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Таким образом, при протонно-ионном нанолегировании в слое до  $4 \mu\text{m}$  возможно более высокое содержание Cu, что способствует повышению эффективности голографической записи информации. Из ИК спектроскопических исследований установлено, что ионы  $\text{Cu}^+$  и  $\text{H}^+$  замещают в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  равные количества ионов  $\text{Li}^+$ ; тем самым в легированных слоях снижается концентрация ПС-центров и можно предположить замещение ионами  $\text{H}^+$  образующихся вакансий  $V_{\text{Li}^+}^-$  в литиевых октаэдрах [23].

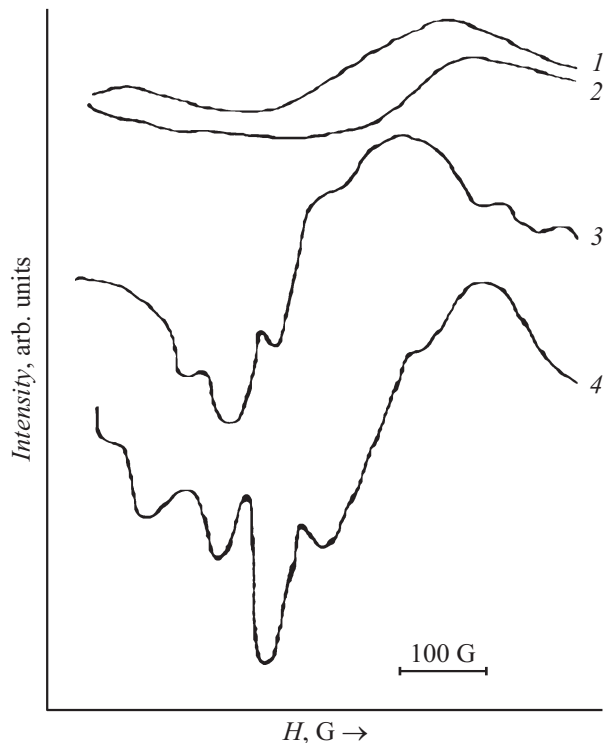
Низкотемпературное нанолегирование одновалентными ионами в присутствии кислорода отмечается для широкого круга полупроводниковых материалов [25,26]. Наблюдается недиффузионный характер внедрения легирующих элементов на глубину до  $4 \mu\text{m}$  и формирование инвариантной границы с объемом. В случае легирования медью максимум концентрационной зависимости утоплен на глубину  $0.2 \mu\text{m}$ , что связано, как и при дейтрировании, с определенным количеством микротрещин и пустот [8,14,23]. При обработке кристаллов *p*-GaAs (100) в расплавах  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  с добавкой до 0.2 mol.%  $\text{Cu}_2\text{O}$  в течение 20 min при  $200^\circ\text{C}$  концентрация ионов  $\text{Cu}^+$  увеличивается в  $10^2$  раз. Сопутствующее нанолегирование GaAs ионами  $\text{Cu}^+$  наблюдается также при обработке в расплавах  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  с добавками солей Mn, Ni и других элементов.

Отжиг приповерхностно легированных медью кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  в атмосфере  $\text{D}_2$  при температурах  $\geq 300^\circ\text{C}$  сопровождается изменением окраски до ярко-желтой и связан с частичным окислением ионов  $\text{Cu}^+$

до  $\text{Cu}^{2+}$  без заметных фазовых изменений [19]. Изучение окисления меди дает возможность определения мест локализации ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , перераспределения протонов и представляет интерес при записи плоских голограмм в таких обладающих высокой фоторефрактивностью слоях [27]. Это позволяет также раскрыть характер термической фиксации при записи голограммы в объемно-легированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mn}$ ), которая тесно связана с перераспределением примесных ионов  $\text{H}^+$ , компенсирующих наведенный пространственный заряд, и не связана с фоторефрактивной чувствительностью центров  $\text{Cu}^{2+}$ .

Изучению состояния ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  при объемном легировании посвящено большое количество исследований и значительно меньше в легированных слоях [18,19,21]. На ЭПР-спектрах, подвергнутых протонно-ионному нанолегированию в расплавах  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{Cu}_2\text{O}$  (0.1 mol.%), наблюдается относительно слабый бесструктурный синглет (рис. 2) [18,19]. После отжига при  $300$  и  $400^\circ\text{C}$  интенсивность поглощения возрастает с появлением сверхтонкой структуры, что указывает на существенное возрастание концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Сверхтонкая структура полос ЭПР-поглощения также связана с превращением водородно-связанных подвижных ПС-центров в устойчивые [9].

Отжигом протонированных и нанолегированных оксидов при температурах  $\geq 623 \text{ K}$  снижается интенсивность широкой ИК полосы с максимумом при  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$



**Рис. 2.** ЭПР спектр  $\text{LiNbO}_3$  с плоскостью (104) после протонирования (1) и дополнительного отжига:  $zT$ , К: 473 (2), 573 (3), 673 (4),  $g_1 = 2.1315$ ,  $g_2 = 2.1458$ ,  $g_3 = 2.1623$ ,  $g_4 = 2.1756$ , 77 K,  $H \parallel Z$ .

и увеличивается узкая полоса  $3506\text{ cm}^{-1}$  с расщеплением вершин на три компонента. Такие спектральные изменения вызваны переходом части ионов  $\text{H}^+$  с ребер октаэдров  $\text{NbO}_6$  в места  $V_{\text{Li}^+}^-$  между  $(\dots)\text{O}_6$  и  $\text{LiO}_6$  октаэдрами, сопровождающимся увеличением межкислородных расстояний ( $\sim 0.3\text{ nm}$ ) и снижением влияния  $\text{H}$ -связи на их подвижность в слоях. При этом на внутренней границе сформированных слоев при отжиге для компенсации избыточного положительного заряда и изменения катионного окружения иона  $\text{Cu}^{2+}$  появляется дополнительное количество  $V_{\text{Li}^+}^-$  с выходом ионов  $\text{Li}^+$  в междоузлия.

При протонно-ионном нанолегировании реакция  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  в  $\text{LiNbO}_3$  дополняется обменом  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ , причем наиболее вероятным местом локализации ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  на этой стадии является система  $(\dots)\text{O}_6$  октаэдров. После окислительного отжига происходит перемещение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{LiO}_6$  октаэдры на места  $V_{\text{Li}^+}^-$  и структура  $\text{LiNbO}_3$  в приповерхностном слое становится аналогичной объемно легированному медью оксиду [27]. Это соответствует восстановлению структуры  $\text{Li}_{1-x-y-z}(\text{OH})_x\text{Cu}_y^+\text{Cu}_y^{2+}\text{NbO}_{3-x}$ , несмотря на значительное количество ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в слоях до  $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ . Подтверждением изменения места локализации меди при отжиге является отсутствие сопутствующего разрушения оксидов и снижение интенсивности полосы  $\sim 118\text{ cm}^{-1}$  на КР-спектрах, что связывается в [23] с дополнительным упорядочением в слоях.

Если деформации, вносимые подвижными ПС-центрами и ионами  $\text{Cu}^+$ , взаимно друг друга компенсируют при протонно-ионном нанолегировании  $\text{LiNbO}_3$ , то с присутствием ионов  $\text{Cu}^{2+}$  появляется деформация, связанная с эффектом Яна–Теллера [28]. Происходит сжатие вакантных октаэдров вдоль одного направления  $\text{Cu}-\text{O}$  и растяжение вдоль двух других. Это также способствует самопроизвольному перемещению ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в пустые литиевые октаэдры. Ян-теллеровская неустойчивость ионов  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{Cu}-\text{O}$  и  $\text{Ba}-\text{O}$  плоскостях исследована в слоистых металлооксидных соединениях  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Ухудшение волноводных и инвариантных свойств легированных медью слоев  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  связано с уменьшением из-за эффекта Яна–Теллера наведенного  $\Delta n_e$ , так как ионы  $\text{Cu}^{2+}$  снижают деформационное искажение  $\text{NbO}_6$  октаэдров.

В литийсодержащих оксидах обменной реакцией  $\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  достигается регулируемый уровень неравновесности кристаллов и областей с квантово-размерной структурой. Введение нанолегированных добавок связано с образованием непосредственно в наноконпозиционных (НК) структурах плотной сетки водородосвязанных фрагментов  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ . Изотопный эффект  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{D}^+$  в протонированных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  наблюдается уже при  $20^\circ\text{C}$  при обработке в парах  $\text{D}_2\text{O}$  с близким к теоретическому значением  $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$ . При обработке таких кристаллов среза (104), близкого к плоскости спайности, наблюдается замена  $\text{O}-\text{H}$  на  $\text{O}-\text{D}$ -связи не только в устойчивых, но и подвижных ПС-центрах. Масс-спектрометрией вторичных ионов исследованы уровни

нанолегирования кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$  из расплавов солей  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Tl}$ . Показана возможность введения многовалентных катионов в оксиды путем НК-механизма переноса сложных состояний из разнозаряженных дефектов. С развитием такого протонно-ионного НК-легирования открываются новые пути низкотемпературного направленного синтеза сложных оксидных соединений и керамики. На примере окислительной реакции  $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$  показана возможность низкотемпературного дозированного нанолегирования объема кристалла, что не достигается термодиффузией.

## Список литературы

- [1] Колесов В.А., Семенов А.Е., Черкасов Е.В. // Опт. и спектр. 1981. Т. 50. Вып. 5. С. 1004–1007.
- [2] Вережагин В.И., Сутулин С.Н., Сергеев А.Н. // Физика диэлектриков. Диэлектрики в экстремальных условиях. 1988. Т. 5. С. 163–164.
- [3] Павлов О.Г., Родичев И.И., Хасанов О.Л. Свойства малых частиц и островковых металлических пленок. Киев, 1985. С. 7–9.
- [4] Loni A., Keys R.W., De La Rue R.M. et al. // J. EE Proc. J. 1989. N 6. P. 297–300.
- [5] Loni A., De La Rue R.M., Winfield I.M. // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 61. N 1. P. 64–67.
- [6] Gonzalez R., Clen Y., Abraham N.M. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. N 11. P. 1431–1439.
- [7] Forster A., Kapghan S., Wohlecke M.O. // Phys. Stat. Sol. B. 1987. Vol. 143. N 2. P. 755–764.
- [8] Сергеев А.Н., Швейкин Г.П., Сутулин С.Н. и др. Обзоры по электронной технике. Сер. 6. Материалы. 1989. № 3. 54 с.
- [9] Сергеев А.Н., Бамбуров В.Г., Швейкин Г.П. Низкотемпературное протонное модифицирование оксидов в тонком слое. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. 74 с.
- [10] Bates I.B., Wong I.C., Perkins R.A. // Phys. Rev. B. 1979. Vol. 319. N 8. P. 4130–4139.
- [11] Bates I.B., Perkins R.A. // Phys. Rev. B: Solid State. 1977. Vol. 16. N 8. P. 3713–3722.
- [12] Chen Y. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1987. Vol. 35. N 15. P. 8202–8206
- [13] Park I.L., Jonsles R. // J. Matter. Res. 1989. Vol. 4. N 1. P. 224–231.
- [14] Jackel J.L., Rico C.E. // Appl. Phys. Lett. L. 1982. Vol. 1. N 6. P. 508–510.
- [15] Rice C.E., Jackel I.L., Brown W.L. // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 5. N 9. P. 4437–4440.
- [16] Bremer T., Hertal P., Celtshig S. et al. // Thin Solid Films. 1983. Vol. 175. P. 235–239.
- [17] Сергеев А.Н. Обзоры по электронной технике. Серия 6. Материалы. 1990. Вып. 4 (1428). С. 68.
- [18] Didenko A.N., Khasanov O.L., Ryabchikov A.I. Abstracts of Int. Conf. „Modification of properties of surface layers of non-semiconducting materials using particle beams“ (MPSL) — Summy, 1993. P. 442.
- [19] Сергеев А.Н., Бамбуров В.Г., Швейкин Г.П. и др. Приповерхностное протонно-ионное легирование оксидов. Свердловск: УрО АН СССР, 1990. 90 с.
- [20] Lagos M., Mahanty I., Slusarenko V. // Surface Sci. 1987. Vol. 191. N 1–2. P. 806–812.

- [21] Плеханов В.П., Шакалов Ф.Е., Сузулин С.Н. и др. Обзоры по электронной технике. Серия 6. Материалы. 1988. № 1. С. 62.
- [22] Коркишко Ю.Н., Ганьшин В.А. // ФТФ. 1988. Т. 58. № 4. С. 692–700.
- [23] Шакалов Ф.Е., Осадчев Л.А., Руднев С.В. и др. Обзоры по электронной технике. Серия 6. Материалы. 1991. № 5. 58 с.
- [24] Бородин Ю.В., Верещагин В.А. Протонно-ионное легирование оксидов в тонком слое. Деп. в ОНИИТЭХИМ. № 180-ХП 91. Черкассы, 1991. С. 56.
- [25] Горин Ю.И., Борисов В.П., Гришин А.Н. и др. Водород в полупроводниках Деп. в ВИНТИ 23.04.90. № 2144. В. 90. Томск, 1990. 39 с.
- [26] Skowronski M., Kromer R.E. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. N 11. P. 7825–7830.
- [27] Kobayashi T., Muto K., Kai J. et al. // J. of Magn. Res. 1979. Vol. 34. N 3. P. 459–466.
- [28] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 1. С. 191–192.