

08

Формирование наночастиц щелочных металлов в щелочно-силикатных стеклах при электронном облучении и термообработке

© Е.С. Бочкарева,¹ А.И. Сидоров,^{1,2,¶} А.И. Игнатъев,¹ Н.В. Никоноров,¹ О.А. Подсвиров³

¹ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия

¶ e-mail: aisidorov@qip.ru

(Поступило в Редакцию 12 мая 2016 г.)

Экспериментально и методами численного моделирования показано, что при облучении щелочно-содержащих стекол электронами с энергией 35 keV и последующей термообработке выше температуры стеклования в них формируются сферические металлические наночастицы лития, натрия и калия с оксидными оболочками, обладающие плазмонными резонансами в видимой области спектра. В стеклах, содержащих два щелочных металла, наблюдается взаимное влияние металлов на формирование наночастиц двух составов, что связано с различием ионных радиусов и подвижностей ионов этих металлов.

DOI: 10.21883/JTF.2017.02.44132.1868

Введение

Стекла с наночастицами металлов находят применение в качестве цветных оптических фильтров, нелинейно-оптических сред [1–5] и сред для записи оптической информации [6–8]. В ряде работ теоретически показано [9–10], что прозрачные среды с наночастицами металлов могут обладать свойствами метаматериалов, и на их основе могут быть созданы суперлинзы [10–12]. Для формирования наночастиц металлов в неорганических стеклах может быть использован ряд методов. Наночастицы металлов могут быть сформированы в стекле непосредственно при его синтезе в восстановительных условиях [13], методом ионной имплантации [14] или ионного обмена [15] с последующей термообработкой, методом фототермоиндуцированной кристаллизации [13,16], лазерным облучением с термообработкой стекла [6], а также электронно-лучевым методом [17–20]. Достоинством последнего метода является то, что наночастицы металла диаметром 5–10 nm могут быть сформированы в стекле локально, в том числе в нанометровых масштабах.

Основными механизмами формирования наночастиц металлов в стеклах при электронном облучении являются [18]: (i) образование области отрицательного объемного заряда под поверхностью стекла за счет торможения быстрых электронов; (ii) полевая миграция подвижных положительных ионов металла в область отрицательного заряда; (iii) восстановление ионов металла термализованными электронами до нейтрального состояния; (iv) формирование металлических наночастиц из атомов металла.

Как правило, в неорганических стеклах синтезируют наночастицы благородных металлов (Ag, Au, Pt) и меди. В то же время наночастицы щелочных металлов, имеющие плазмонные резонансы в видимой области спектра [21], также представляют практический интерес для создания нелинейно-оптических сред и сред для записи оптической информации. В работах [22–24] показано, что при γ -облучении кристаллов LiF и последующей термообработке в них формируются металлические наночастицы Li, обладающие плазмонным резонансом на длине волны 550 nm. В кристаллах NaF аналогичным методом могут быть сформированы наночастицы Na [24]. В работе [25] показано, что при синтезе натриево-содержащих фторфосфатных стекол в восстановительных условиях в стекле формируются наночастицы натрия. В работе [26] экспериментально показано, что наночастицы натрия, обладающие плазмонным резонансом на длине волны $\lambda = 405–410$ nm, могут быть сформированы в натриево-силикатном стекле с помощью электронного облучения и последующей термообработки выше температуры стеклования. Методами численного моделирования в настоящей работе установлено, что наночастицы состоят из сферического ядра из твердого или жидкого натрия, и содержат оболочку из оксида натрия, окруженную внешней вакуумной или газовой оболочкой.

Целями настоящей работы было экспериментальное исследование возможности синтеза наночастиц лития, натрия и калия в щелочно-содержащих силикатных стеклах электронно-лучевым методом, а также изучение особенностей структуры и других особенностей таких наночастиц методами оптической спектроскопии и численного моделирования.

Методики экспериментов и численного моделирования

Экспериментальные образцы щелочно-силикатных стекол были синтезированы в Университете ИТМО на основе следующей системы: $\text{SiO}_2\text{--X}_2\text{O--ZnO--Al}_2\text{O}_3\text{--F}$, где $X = \text{Li, Na, K}$. Выбор данной системы обусловлен тем, что ранее [18,20] в данной системе, содержащей ионы серебра, методом электронного облучения были синтезированы наночастицы серебра. Предварительные эксперименты показали, что стекла, содержащие только Li, имеют высокую склонность к кристаллизации, которая происходит уже на стадии разлива и отжига стекла. Стекло при этом приобретает молочно-белый цвет из-за высокого светорассеяния на нанокристаллах силикатов лития. Это делает невозможным проведение дальнейших оптических измерений. Поэтому были синтезированы стекла, содержащие Li и Na в равных концентрациях (7.7 mol.% X_2O) (Li-Na-стекла). Вторую группу образцов составляли стекла, содержащие Na и K в равных концентрациях (7.7 mol.% X_2O) (Na-K-стекла). В данном случае натрий вводился в стекло для уменьшения его вязкости и температуры стеклования. Третью группу образцов составляли стекла, содержащие только K в концентрации K_2O 15.6 mol.%.

Стекла синтезировались в платиновых тиглях при температуре 1500°C с перемешиванием расплава платиновой мешалкой в воздушной атмосфере. Отжиг проводился при температуре 490°C с дальнейшим охлаждением по заданной программе. Температура стеклования (T_g) была определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA6000 (Perkin_Elmer) и составила $490\text{--}495^\circ\text{C}$ для Li-Na и Na-K-стекло и 560°C для K-стекло. Образцы представляли собой полированные плоскопараллельные пластины толщиной 1.5 mm.

Облучение электронами с энергией $E = 35\text{ keV}$ проводилось на сканирующем электронном микроскопе JEBD-2. Плотность электронного тока составляла $j = 50\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$, доза электронного облучения составляла $Q = 50\text{ mC}/\text{cm}^2$. Образцы облучались при комнатной температуре, однако расчет показывает, что при $E = 35\text{ keV}$ и $j = 50\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ приповерхностный слой стекла толщиной $1\text{ }\mu\text{m}$ нагревается до 170°C . Диаметр облученной зоны был равен 1.5 mm. Для удаления поверхностного заряда образцы покрывались слоем Al толщиной 50 nm, который после облучения удалялся травлением в растворе KOH.

Термообработка стекол после электронного облучения проводилась в течение 1 h в муфельных печах (Nabertherm) с программным управлением. Термообработка проводилась при температурах 500°C для Li-Na-стекло и Na-K-стекло и 570°C для K-стекло.

В связи с высокой химической активностью щелочных металлов приготовление образцов для получения ТЕМ-изображений (Transmission Electron Microscopy) не представлялось возможным. Поэтому измерения по-

сле термообработки проводились методами оптической спектроскопии. Спектры оптической плотности измерялись на спектрофотометре Lambda 650 (Perkin Elmer) в диапазоне длин волн $300\text{--}800\text{ nm}$ с шагом 1 nm при комнатной температуре.

Численное моделирование сечений поглощения наночастиц проводилось в дипольном квазистатическом приближении [21,27], которое справедливо для наночастиц, имеющих размер много меньший длины волны (как правило, менее 20 nm). Расчеты проводились для сферических наночастиц в стекле с показателем преломления $n = 1.5$. Так как щелочные металлы обладают высокой химической активностью, естественно предположить, что в процессе роста наночастиц при термообработке они покрываются оксидной оболочкой, в результате реакции с кислородом, растворенным в стекле. Это было подтверждено в работе [26]. Поэтому моделирование проводилось и для сферических наноструктур вида „ядро–оболочка“ — с металлическим ядром и оксидной оболочкой. В литературе приведены данные по показателю преломления только для Li_2O ($n = 1.64$ при $\lambda = 546.1$ [28]). Для наночастиц K с оболочкой при численном моделировании величина показателя преломления K_2O варьировала в пределах $n = 1.52\text{--}1.55$ для достижения оптимального результата. Дисперсия оптических констант лития и калия в твердой фазе задавалась согласно данным, приведенным в [29,30]. Следует отметить, что дисперсионные зависимости оптических констант щелочных металлов, приводимые в разных источниках, имеют заметный разброс. Это связано как с методами их измерения, так и с методами изготовления образцов и наличия в них примесей. Дисперсия оптических констант калия в жидкой фазе проводилась путем аппроксимации с использованием модели Друде–Лоренца на основании значений показателя преломления и коэффициента поглощения жидкого калия, приведенных в [31] для $\lambda = 546.1\text{ nm}$.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показаны спектры оптической плотности Li-Na-стекла до электронного облучения, после электронного облучения и термообработки. Из рисунка видно, что электронное облучение приводит к увеличению поглощения в УФ и видимой областях спектра (кривая 2 на рис. 1). Причиной этого является разрыв химических связей сетки стекла (glass network) быстрыми электронами, что приводит к образованию структурных дефектов, имеющих поглощение в указанных областях спектра [32]. Термообработка приводит к значительному увеличению оптических потерь в основном в спектральном интервале $300\text{--}400\text{ nm}$, появлению слабо выраженной полосы поглощения в спектральном интервале $390\text{--}480\text{ nm}$ и полосы поглощения с максимумом на $\lambda = 580\text{--}600\text{ nm}$ (кривая 3 на рис. 1). Причиной увеличения оптических потерь в коротковолновой области спектра является то, что в процессе термообработки,

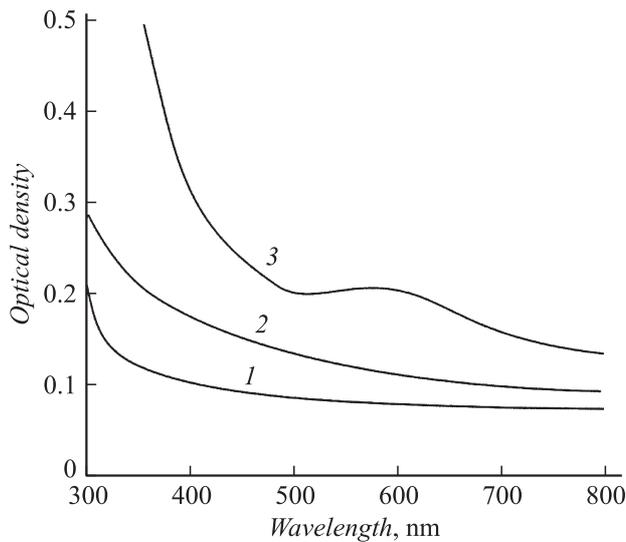


Рис. 1. Спектры оптической плотности Li-Na-стекла до электронного облучения (1), после электронного облучения (2) и термообработки (3).

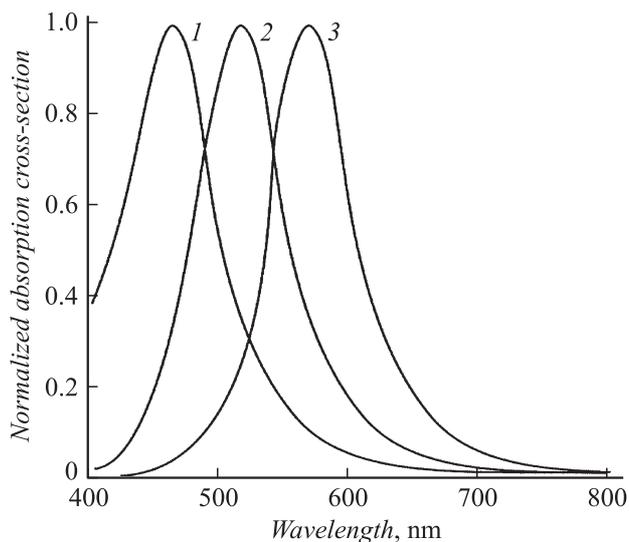


Рис. 2. Расчетные нормированные спектральные зависимости сечения поглощения сферических наночастиц лития без оболочки (1) и с оксидной оболочкой (2, 3) в стекле. 2 — толщина оболочки $h = 2.5$ nm, 3 — $h = 4.5$ nm.

несмотря на присутствие ионов натрия, в стекле формируется некоторое количество нанокристаллов силикатов лития, приводящих к увеличению светорассеяния. Слабовыраженная полоса поглощения на $\lambda = 390\text{--}480$ nm связана с плазмонным резонансом сферических наночастиц натрия в твердой или жидкой фазе с оксидной оболочкой, что соответствует результату, полученному в [26]. Однако амплитуда этой плазмонной полосы значительно меньше, чем в случае, описанном в [26]. Причиной появления полосы поглощения с максимумом на $\lambda = 580\text{--}600$ nm может быть формирование в стекле наночастиц лития.

Для проверки такой возможности было проведено численное моделирование сечений поглощения сферических наночастиц лития с оксидной оболочкой и без нее. Результаты численного моделирования показаны на рис. 2. Из рисунка видно, что наночастицы лития без оболочки в стекле имеют плазмонную полосу поглощения с максимумом на $\lambda = 460$ nm, что не соответствует эксперименту. Увеличение толщины оксидной оболочки до 4.5 nm приводит к длинноволновому сдвигу максимума плазмонного резонанса до $\lambda = 570$ nm. Дальнейшее увеличение толщины оболочки практически не влияет на спектральное положение плазмонного резонанса. Таким образом, можно сделать вывод, что при электронном облучении и последующей термообработке в литийсодержащем стекле формируются сферические наночастицы лития с оксидной оболочкой. Причиной различия экспериментального и расчетного спектральных положений плазмонных полос наночастиц лития может быть то, что наночастицы состоят не из чистого лития, а содержат примесь натрия. Как было показано в [31], в сплавах щелочных металлов присутствие более тяжелого металла приводит к увеличению показателя преломления сплава. Это должно сопровождаться длинноволновым спектральным сдвигом плазмонной полосы поглощения двукомпонентной наночастицы.

Рассмотрим причины того, что в Li-Na-стекле плазмонный резонанс наночастиц натрия выражен чрезвычайно слабо. Радиус ионов лития ($r = 0.068$ nm) меньше, чем радиус ионов натрия ($r = 0.098$ nm) [33]. Следовательно, в стекле они имеют более высокую подвижность. Поэтому ионы лития быстрее, чем ионы натрия, заполняют область отрицательного заряда, сформированную термализованными электронами, компенсируют этот заряд и восстанавливаются до атомарного состояния. В результате этого натрий остается в стекле в основном в виде ионов, которые не могут образовать наночастицы из-за кулоновского отталкивания. Это приводит к тому, что наночастицы натрия формируются в стекле в незначительном количестве.

На рис. 3 показаны спектры оптической плотности Na-K-стекла до электронного облучения, после электронного облучения и термообработки. Из рисунка видно, что, как и в случае Li-Na-стекла, электронное облучение приводит к увеличению поглощения в коротковолновой области спектра (кривая 2 на рис. 3), что связано с образованием структурных дефектов сетки стекла. В результате термообработки поглощение в спектральном интервале 300–350 nm уменьшается из-за термического отжига структурных дефектов. В то же время на спектре появляются две полосы поглощения с максимумами на $\lambda = 405\text{--}410$ nm и $\lambda = 690\text{--}700$ nm. Первая полоса поглощения связана с плазмонным резонансом сферических наночастиц натрия, однако ее амплитуда меньше, чем в случае, описанном в [26]. Причиной возникновения длинноволновой полосы поглощения может быть формирование в стекле наночастиц калия. Причем, так как температура плавления калия равна

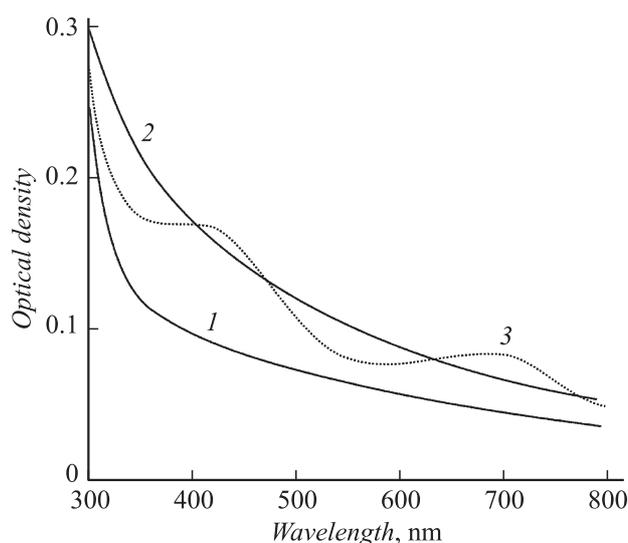


Рис. 3. Спектры оптической плотности Na-K-стекла до электронного облучения (1), после электронного облучения (2) и термообработки (3).

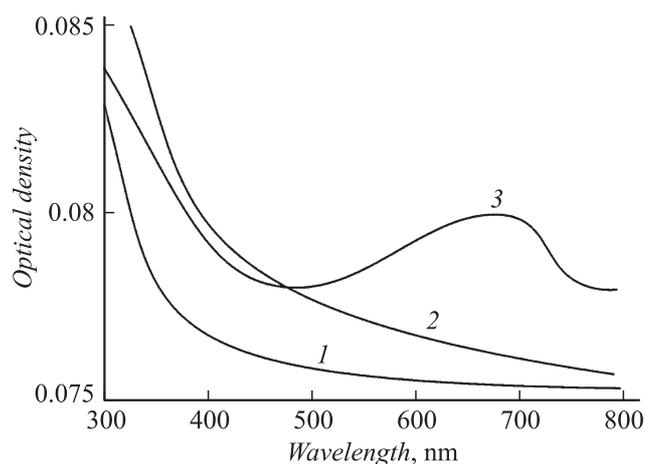


Рис. 4. Спектры оптической плотности K-стекла до электронного облучения (1), после электронного облучения (2) и термообработки (3).

63.55°C, эти наночастицы могут находиться в стекле как в твердой, так и в жидкой фазах. Дополнительными факторами, способствующими образованию жидкой фазы, могут быть: (i) сжатие наночастицы окружающей матрицей стекла, (ii) присутствие в наночастице примеси натрия, который может уменьшать температуру плавления сплава калий–натрий вплоть до комнатной температуры [31], (iii) нахождение наночастиц калия в стекле при комнатной температуре в состоянии переохлажденной жидкости, (iv) квантово-размерные эффекты, которые изменяют спектр фононов, что сопровождается уменьшением температуры плавления при уменьшении размеров наночастиц [34].

На рис. 4 показаны спектры оптической плотности K-стекла до электронного облучения, после электронно-

го облучения и термообработки. Из рисунка видно, что электронное облучение приводит к изменениям спектра, аналогичным описанным для Na-K-стекла. Однако после термообработки возникает только одна слабая полоса поглощения с максимумом на $\lambda = 670\text{--}700\text{ nm}$. Как и в предыдущем случае, данная полоса поглощения может быть связана с плазмонным резонансом сферических наночастиц калия в твердой или жидкой фазе с оксидной оболочкой.

На рис. 5 и 6 показаны расчетные спектры сечений поглощения сферических наночастиц калия в твердой и жидкой фазах с оксидной оболочкой. Из рисунков видно, что как в первом, так и во втором случаях увеличение толщины оболочки приводит к длинноволно-

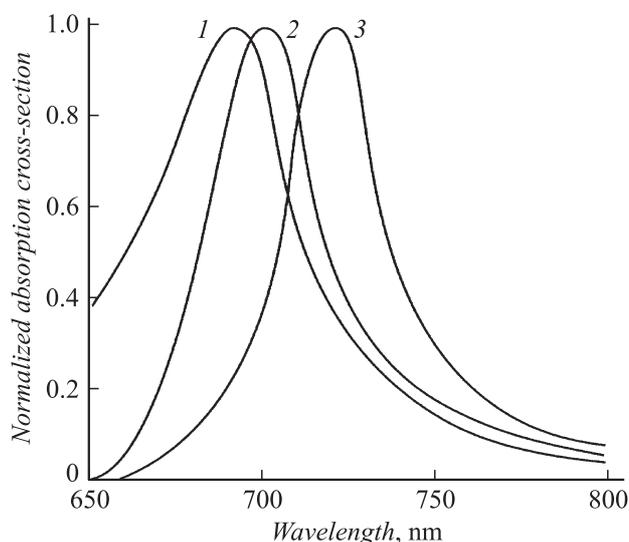


Рис. 5. Расчетные нормированные спектральные зависимости сечения поглощения сферических наночастиц твердого калия с оксидной оболочкой в стекле h , нм: 1 — 3.5, 2 — 3.9, 3 — 6.2.

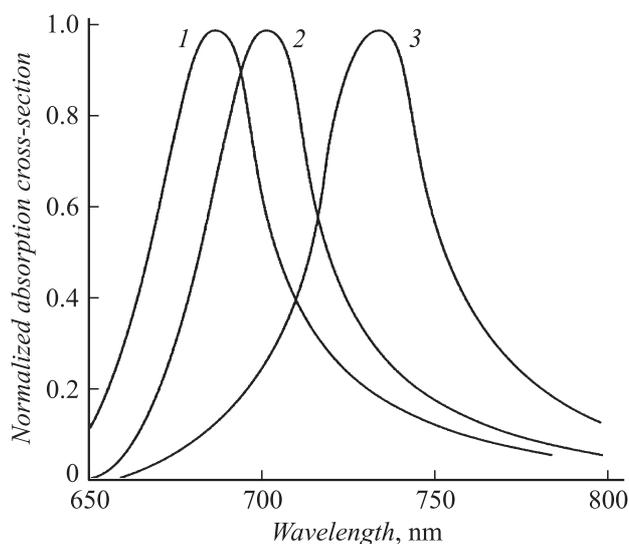


Рис. 6. Расчетные нормированные спектральные зависимости сечения поглощения сферических наночастиц жидкого калия с оксидной оболочкой в стекле h , нм: 1 — 7.8, 2 — 8.1, 3 — 10.

вому спектральному сдвигу плазмонной полосы поглощения, причем для твердых наночастиц калия максимум плазмонной полосы поглощения достигает длины волны 700 nm при толщине оболочки 3.9 nm, а для жидких наночастиц калия — при толщине оболочки 8.1 nm, что вызвано различием дисперсии оптических констант калия в твердой и жидкой фазах. Таким образом, численное моделирование позволяет сделать вывод, что в Na-K-стекле и K-стекле электронное облучение и термообработка выше температуры стеклования приводят к формированию сферических наночастиц калия с оксидной оболочкой. Однако достоверно определить, в какой фазе находится калий — твердой или жидкой — на данный момент не представляется возможным. Из сравнения рис. 5 и 6 следует, что спектральное положение плазмонной полосы наночастиц калия не связано с присутствием натрия в наночастице.

Как и в случае Li-Na-стекла, плазмонная полоса поглощения наночастиц натрия в Na-K-стекле имеет амплитуду, значительно меньшую, чем в случае, описанном в [26]. Данный эффект вызван следующими причинами. Известно [35,36], что присутствие в силикатном стекле ионов калия существенно снижает скорость диффузии ионов серебра или даже блокирует ее. Причиной этого является то, что ионы серебра и ионы калия имеют различные ионные радиусы ($r(\text{Ag}^+) = 0.113 \text{ nm}$, $r(\text{K}^+) = 0.133 \text{ nm}$ [33]) и соответственно разную подвижность. В стеклах, содержащих два щелочных металла, миграция ионов металлов происходит по прыжковому механизму путем замещения ионов одного типа ионами другого типа [36]. Поэтому присутствие малоподвижных ионов калия снижает подвижность ионов серебра. Ионы натрия имеют ионный радиус, близкий к ионному радиусу ионов серебра ($r(\text{Na}^+) = 0.098 \text{ nm}$ [33]), следовательно, ионы калия влияют на подвижность ионов натрия так же, как и на ионы серебра. Поэтому присутствие в Na-K-стекле ионов калия снижает эффективность формирования наночастиц натрия. Малая подвижность ионов калия также является причиной малой амплитуды плазмонной полосы наночастиц калия, так как их концентрация в стекле после термообработки невелика.

В работе [26] было показано, что наночастицы натрия формируются в стекле не только с оксидной (внутренней), но и с вакуумной/газовой (внешней) оболочками. Это приводит к коротковолновому спектральному сдвигу плазмонной полосы поглощения наночастиц. Аналогичный результат был получен и в настоящей работе для наночастиц натрия. В то же время в настоящей работе показано, что плазмонный резонанс наночастиц лития и калия смещен по спектру в длинноволновую область. Это указывает на отсутствие у таких наночастиц внешней вакуумной/газовой оболочки. Для наночастиц лития причиной этого может быть следующее. В процессе остывания стекла и при переходе наночастиц лития из жидкого в твердое состояние ($T_{\text{melt}}(\text{Li}) = 179^\circ\text{C}$ [33]) его материальная плотность изменяется незначительно — от 0.51 до 0.53 g/cm³ [33]. Кроме того, из-за

высокой подвижности ионов и атомов лития в стекле рост наночастицы может происходить и после ее перехода в твердое состояние. В случае наночастиц калия их переход из жидкого в твердое состояние ($T_{\text{melt}}(\text{K}) = 63.55^\circ\text{C}$ [33]) сопровождается изменением материальной плотности от 0.83 до 0.89 g/cm³ [33], т. е. на 7.2%. Такое изменение плотности должно сопровождаться заметным уменьшением объема наночастицы, образованием вакуумной/газовой оболочки и коротковолновым спектральным сдвигом плазмонного резонанса. Однако этого не происходит, что служит дополнительным доводом в пользу гипотезы о том, что наночастицы калия находятся в стекле в жидком состоянии.

Заключение

Таким образом, облучение щелочно-силикатных стекол электронами с энергией 35 keV и последующая термообработка выше температуры стеклования приводят к формированию в стекле наночастиц Li, Na и K с оксидными оболочками. Такие наночастицы имеют плазмонные резонансы на длинах волн 580–600, 405–410 и 680–700 nm соответственно. При этом наночастицы калия при комнатной температуре с высокой вероятностью находятся в стекле в жидком состоянии. В стеклах, содержащих два щелочных металла, наблюдается взаимное влияние металлов на формирование наночастиц двух составов, что связано с различием ионных радиусов и подвижностей ионов этих металлов.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-23-00136).

Список литературы

- [1] Hache F, Ricard D, Flytzanis C. // J. Opt. Soc. Am. B. 1986. Vol. 3. N 12. P. 1647–1655.
- [2] Haus J.W., Kalyaniwalla N., Inguwa R. // J. Opt. Soc. Am. B. 1989. Vol. 6. N 4. P. 797–807.
- [3] Hamaoka Y, Nakamura A, Omi S. // Appl. Phys. Lett. 1999. Vol. 75. N 12. P. 1712–1714.
- [4] Kyoung M., Lee M. // Opt. Comm. 1999. Vol. 171. N 11. P. 145–148.
- [5] Francois L., Mostafavi M., Belloni J. // NLO. 2001. Vol. 27. N 1–4. P. 319–329.
- [6] Ignatiev A.I., Klyukin D.A., Leontieva V.S., Nikonorov N.V., Shakhverdov T.A., Sidorov A.I. // Opt. Mater. Expr. 2015. Vol. 5. N 7. P. 1635–1646.
- [7] Taylor A.B., Michaux P., Mohsin A.S.M., Chon J.W.M. // Opt. Express. 2014. Vol. 22. P. 13234–13243.
- [8] Bellec I., Royon A., Bousquet B., Bourhis K., Treguer M., Cardinal T., Richardson M., Canioni L. // Opt. Express. 2009. Vol. 17. P. 10304–10318.
- [9] Zhang S., Fan W., Malloy K.J., Brueck S.R.J., Panoiu N.C., Osgood R.M. // J. Opt. Soc. Am. B. 2006. Vol. 23. P. 434–438.
- [10] Kildishev A.V., Cai W., Chettiar U.K., Yuan H.-K., Sarychev A.K., Drachev V.P., ShalaeV V.M. // J. Opt. Soc. Am. B. 2006. Vol. 23. P. 423–433.

- [11] Shi L., Gao L., He S., Li B. // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. P. 045116-1–6.
- [12] Cai W., Genov D.A., Shalaeв V.M. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. P. 193101-1-4.
- [13] Silver nanoparticles / Ed. by D.P. Perez. Croatia. Vukovar: In-Tech, 2010. 334 p.
- [14] Stepanov A.L. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2003. Vol. 4. P. 45.
- [15] Sgibnev E.M., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Efimov A.M., Postnikov E.S. // J. Non-Cryst. Sol. 2013. Vol. 378. P. 213–226.
- [16] Dubrovин V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A., Agafonova D.S. // Opt. Mater. 2014. Vol. 36. P. 753–759.
- [17] Podsvirov O.A., Ignatiev A.I., Nashchekin A.V., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A., Usov O.A., Vostokov A.V. // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B. 2010. Vol. 268. P. 3103.
- [18] Игнатъев А.И., Нащечкин А.В., Неведомский В.М., Подсви́ров О.А., Сидоров А.И., Соловьев А.П., Усов О.А. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 75.
- [19] Подсви́ров О.А., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Востоков А.В. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 9. С. 1776.
- [20] Востоков А.В., Верзин И.А., Игнатъев А.И., Подсви́ров О.А., Сидоров А.И. // Опт. и спектр. 2010. Т. 109. С. 407.
- [21] Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Springer-Verlag, Berl, 1995. 532 p.
- [22] Ворожейкина Л.Ф. // Известия АН СССР. Сер. Физика. 1967. Т. 31. С. 1937.
- [23] Назаренко В.Н., Нестеренко О.В., Радченко И.С., Степанкина И.Б. // Вост.-евр. журн. передовых технол. 2013. Т. 63. С. 8–18.
- [24] Бряквина Л.И., Мартынович Е.Ф. // ФТТ. 2012. Т. 54. С. 2248–2253.
- [25] Kolobkova E.V., Nikonorov N.V. // Alloys Comp. 2015. Vol. 637. P. 545–551.
- [26] Bochkareva E.S., Nikonorov N.V., Podsvirov O.A., Prosnikov M.A., Sidorov A.I. // Plasmonics. 2016. Vol. 11. N 1. P. 241–246.
- [27] Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and scattering of light by small particles. NY: John Wiley & Sons, 1983. 544 p.
- [28] Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
- [29] Золотарев В.М., Морозова В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. Л.: Химия, 1984. 216 с.
- [30] Smith N.V. // Phys. Rev. 1969. Vol. 183. P. 634.
- [31] Morgan R. // Phys. Rev. 1922. Vol. 20. P. 203.
- [32] Defects in SiO₂ and related dielectrics: Science and technology / Ed. by G. Pacchioni, L. Skuja, D.L. Griscom. Berlin: Springer Link, 2000. Vol. 2. 624 p.
- [33] Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
- [34] Poole C.P., Owens F.J. Introduction to nanotechnologies. NY: John Willey & Sons, 2003. 400 p.
- [35] Tervonen A., Honkanen S. // Opt. Lett. 1988. Vol. 13. N 1. P. 71.
- [36] Tervonen A., West B.R., Honkanen S. // Opt. Eng. 2011. Vol. 50. P. 071107.