05;06;07;10;12 Особенности формирования наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах при электронном облучении

© А.И. Игнатьев,¹ А.В. Нащекин,² В.М. Неведомский,² О.А. Подсвиров,³ А.И. Сидоров,¹ А.П. Соловьев,¹ О.А. Усов²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики,

197101 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,

195251 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: aisidorov@qip.ru

(Поступило в Редакцию 6 июля 2010 г.)

Представлены экспериментальные результаты по формированию нанокристаллов серебра в фототерморефрактивных стеклах при облучении электронами и термообработке. Проведено сравнение спектров оптической плотности образцов на разных стадиях термообработки. Показано, что образование металлических наночастиц может происходить как непосредственно при электронном облучении, так и при последующей термообработке. Наночастицы располагаются слоями, параллельными поверхности. На начальной стадии формирования наночастиц определяющую роль играет возникновение отрицательного объемного заряда в приповерхностном слое стекла, что приводит к полевой миграции положительных ионов металла и к характерному распределению металлических наночастиц в объеме стекла в виде слоев.

Введение

Металлические плазмонные наноструктуры находят применение в интегральной оптике в качестве плазмонных волноводов, концентраторов, наноантенн, микрорезонаторов и других пассивных элементов [1]. Стекла, содержащие ионы благородных металлов или меди, например фотохромные [2], мультихромные [3] и фототерморефрактивные (ФТР) стекла [4], также представляют интерес для формирования подобных плазмонных наноструктур. Обработка подобных стекол ультрафиолетовым излучением в сочетании с термообработкой позволяет выделить в объеме стекла металлическую фазу в виде нанокластеров различного размера и формы (Ag_n^0, Cu_n^0) , а также вырастить на этих центрах нуклеации диэлектрические или полупроводниковый кристаллы в виде галогенидов серебра, меди или фторида натрия. Наночастицы металлов в стеклах могут быть также сформированы методом ионной имплантации [5,6] и методом ионного обмена с последующим восстановлением ионов металла в атмосфере водорода при повышенной температуре [7,8].

В работах [9–12] показано, что облучение электронами стекол, содержащих ионы серебра или меди, в сочетании с термообработкой, позволяет сформировать на поверхности стекла либо в приповерхностном слое наночастицы металла. Особенностями формирования наночастиц металллов при электронном облучении являются высокая восстановительная способность электронов, инжектируемых в стекло, и возникновение отрицательного заряда вблизи поверхности стекла, приводящего к полевой диффузии положительных ионов металла из объема стекла в облучаемую зону.

В настоящей работе на основании экспериментальных данных рассмотрены особенности роста нанокристаллов серебра в фототерморефрактивных при облучении быстрыми электронами и последующей термообработке.

Методика эксперимента

Для проведения исследований использовались ФТР стекла с ионами серебра. Стекла имели следующий исходный состав: Na₂O-ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂-NaF-NaCl, с добавкой CeO₂ (0.02 mass.%), Ag₂O (0.47 mass.%) Sb₂O₃ (0.1 mass. %). Церий и сурьма являются И восстановителями ионов серебра и вводятся в состав стекла для формирования наночастиц серебра классическим методом ультрафиолетового облучения И термообработки [2,3,13]. Стекла синтезировались в платиновых тиглях при температуре 1500°C с перемешиванием расплава платиновой мешалкой в воздушной атмосфере. Отжиг проводился при температуре 490°С с дальнейшим охлаждением по заданной программе (~ 1°C/min). Температура стеклования Tg была измерена на дифференциальном сканирующем калориметре STA6000 (Perkin-Elmer) и составляла 494°С. Образцы представляли собой полированные плоскопараллельные пластины толщиной 1.5-2 mm.

Облучение электронами проводилось на сильноточном сканирующем электронном микроскопе JEBD-2 с энергией электронов E = 7-30 keV. Плотность электронного тока составляла $j = 30-50 \,\mu$ A/cm², до-

за электронного облучения варьировалась от Q = 2 до 100 mC/cm². Время облучения τ , в зависимости от дозы и плотности электронного тока, варьировалось от 40 до 200 s. Облучение проводилось при комнатной температуре (RT) и с подогревом образца до 200°С. Необходимо отметить, что, согласно нашим расчетам, при облучении образца электронами с энергией 20 keV при плотности электронного тока 50μ A/cm² приповерхностный слой стекла толщиной 3μ m нагревается до 170° С. Диаметр облучения электронами, образцы покрывались слоем Al толщиной 50-100 nm, который после облучения удалялся химическим травлением в растворе KOH.

Термообработка образцов после электронного облучения проводилась при температуре $t = 500^{\circ}$ С в муфельных печах (Neibotherm) с программным управлением. Спектральные измерения проводились на спектрофотометре Cary500 (Varian) в спектральном интервале 200–1000 nm с шагом 1 nm. Исследования формы, структуры и пространственного распределения наночастиц проводились с помощью просвечивающего электронного микроскопа (TEM) JEOL JEM-2100F при ускоряющем напряжении 200 keV. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре ULTIMA IV (Rigaku).

Экспериментальные результаты

Эксперименты показали, что после электронного облучения бесцветные исходно образы в облученной зоне приобретают окраску от светло-желтой до коричневой, в зависимости от дозы облучения. При энергии электронов менее 10 keV и дозе облучения более 30 mC/cm^2 на поверхности ФТР стекла выделяется тонкий сплошной слой металлического серебра, наблюдаемый визуально. При последующих термообработках этот слой постепенно исчезает за счет растворения серебра в стекле.

На рис. 1 и 2 показаны спектры оптической плотности образцов (D), подвергнутых облучению электронами с энергией 20 keV при комнатной температуре (RT) и $t = 200^{\circ}$ C. Полоса поглощения на длине волны 309 nm вызвана наличием в стекле ионов церия. Из рисунков видно, что облучение электронами приводит к появлению широкой полосы поглощения с максимумом на $\lambda = 390$ nm, связанной с плазмонным резонансом наночастиц серебра [14]. Исключением является случай $Q = 50 \text{ mC/cm}^2$, RT (рис. 2, *a*, кривая *1*), когда непосредственно после облучения электронами плазмонная полоса поглощения отсутствует.

Амплитуда плазмонной полосы поглощения характеризует концентрацию и размер наночастиц серебра, а ее спектральное положение — структурные особенности наночастиц. Увеличение температуры, при которой проводилось облучение электронами, приводит к увеличению амплитуды плазмонной полосы. Так, для



Рис. 1. Спектральные зависимости оптической плотности ФТР стекла после электронного облучения (E = 20 keV, Q = 2 mC/cm², $\tau = 40$ s, $j = 50 \mu$ A/cm²) и термообработки. a — RT. 1 — до термообработки; 2-5 — длительность термообработки τ , h: 2 - 1, 3 - 3, 4 - 4, 5 - 6. Пунктирная линия — до электронного облучения. $b - t = 200^{\circ}$ С. 1 - до термообработки; 2-5 — длительность термообработки; 2 - 5 — длительность термообработки; 2 - 5 — длительность термообработки; 2 - 5 — длительность термообработки τ , h: 2 - 1, 3 - 2, 4 - 4, 5 - 6.

 $Q = 2 \text{ mC/cm}^2$ повышение температуры образца на стадии облучения электронами от RT до 200°C приводит к увеличению амплитуды плазмонной полосы в 6 раз (ср. рис. 1, *a*, кривая *I* и рис. 1, *b*, кривая *2*).

Термообработка образцов после электронного облучения приводит к изменению как амлитуды, так и спектрального положения плазмонного резонанса. На начальной стадии термообработки происходит увеличение амплитуды плазмонного резонанса. Максимального значения амплитуда достигает после термообработки в течение $\tau = 2-3$ h. В этом временном интервале наблюдается также увеличение оптической плотности образцов во всем спектральном диапазоне измерений ($\lambda = 300-600$ nm). При $\tau = 3-4$ h наблюдаются уменьшение амплитуды плазмонного резонанса и уменьшение оптической плотности в широком спектральном интервале. В большинстве случаев (например, для



Рис. 2. Спектральные зависимости оптической плотности ФТР стекла после электронного облучения (E = 20 keV, $Q = 50 \text{ mC/cm}^2$, $\tau = 1000 \text{ s}$, $j = 50 \,\mu\text{A/cm}^2$) и термообработки. a - RT. 1 - до термообработки; 2-5 - длительность термообработки τ , h: 2 - 1, 3 - 2, 4 - 4, 5 - 6. Пунктирная линия — до электронного облучения. $b - t = 200^{\circ}\text{C}$. 1 - до термообработки; 2-5 - длительность термообработки; 2-5 - длительность термообработки; 2-5 - длительность термообработки τ , h: 2 - 1, 3 - 2, 4 - 4, 5 - 6.

 $Q = 2 \,\mathrm{mC/cm}^2$), дальнейшая термообработка снова приводит к росту плазмонной полосы поглощения.

Термообработка приводит к длинноволновому смещению плазмонной полосы поглощения от $\lambda = 390$ до 420 nm. Наиболее существенный спектральный сдвиг плазмонной полосы происходит на начальной стадии термообработки при $\tau \leq 3$ h. Спектральная ширина полосы плазмонного резонанса составляет 90 nm для $Q = 2 \text{ mC/cm}^2$ и 60 nm для $Q = 50 \text{ mC/cm}^2$. Рентгенофазовый анализ показал, что на данной стадии термообработки на поверхности наночастиц серебра может происходить формирование оболочки из смешанных галогенидов и натрия $Ag_x Na_y$ Cl. При дозе электронного облучения $Q = 50 \text{ mC/cm}^2$ и $\tau \geq 4$ h плазмонная полоса поглощения становится асимметричной и происходит ее уширение. Наиболее заметно данный эффект проявляется на образце, облученном электронами при $t = 200^{\circ}$ C.

Журнал технической физики, 2011, том 81, вып. 5

На рис. З показаны TEM-изображения приповерхностного слоя ФТР стекла после электронного облучения (E = 30 keV, $Q = 100 \text{ mC/cm}^2$) и термообработки в течение 6 h. Из рисунка видно, что наночастицы серебра располагаются слоями, параллельными поверхности образца. Причем толщина слоев увеличивается, а концентрация наночастиц в них уменьшается по мере удаления от поверхности. Ближайший к поверхности, наиболее тонкий слой наночастиц, имеет толщину при-



Рис. 3. ТЕМ-изображения слоев наночастиц Ag в ФТР стекле после электронного облучения и термообработки $E = 30 \text{ keV}, Q = 100 \text{ mC/cm}^2, \tau = 2000 \text{ s}, j = 50 \,\mu\text{A/cm}^2$. Облучение при RT. Термообработка в течение 6 h. a — общий вид, срелкой указано направление к поверхности стекла, масштаб 100 nm; b — область тонкого слоя наночастиц, масштаб 50 nm. c — область широкого слоя наночастиц, масштаб 50 nm. На вставке — изображение отдельной наночастицы в широком слое, масштаб 50 nm.

мерно 20 nm (рис. 3, b). Диаметр наночастиц в этом слое варьируется от 3 до 15 nm. Расстояние между наночастицами в этом слое не превышает 10 nm. Глубина залегания данного слоя от поверхности образца составляет примерно 250 nm для E = 7 keV и $2 \mu \text{m}$ для E = 20 keV. Эти величины примерно совпадают с расчетными величинами расстояний от поверхности, на которых происходят максимальные потери энергии для электронов с E = 7 keV и E = 20 keV. Диаметр наночастиц серебра в толстых слоях варьируется от 5 до 10 nm (рис. 3, c). Большинство наночастиц имеют форму, близкую к сферической (см. вставку в рис. 3, c), однако анализ ТЕМ-изображений показывает, что в толстых слоях отдельные наночастицы имеют форму вытянутого эллипсоида.

Обсуждение результатов

Эксперименты показали, что кинетика образования и роста наночастиц серебра при электронном облучении и термообработке носит сложный, немонотонный характер, а пространственное распределение наночастиц представляет собой чередование слоев различной толщины.

Рассмотрим основные процессы, которые происходят в ФТР стекле при электронном облучении и термообработке.

Стадия электронного облучения

1. Нагрев приповерхностного слоя стекла электронным лучом.

2. Образование области отрицательного объемного заряда вблизи поверхности стекла.

3. Полевой дрейф подвижных положительных ионов металла в область отрицательного объемного заряда.

4. Разрыв химических связей и ионизация компонентов стекла быстрыми электронами.

5. Восстановление положительных ионов металла термализованными электронами.

6. Формирование наночастиц серебра.

 Разрушение наночастиц серебра быстрыми электронами.

Стадия термообработки

1. Термостимулированное формирование наночастиц серебра.

2. Рост наночастиц серебра.

3. Формирование наноструктур с ядром из серебра и оболочкой из галогенидов серебра и натрия.

Дополнительным процессом при термообработке является восстановление ионов серебра инами сурьмы.

Образование области отрицательного объемного заряда вблизи поверхности стекла приводит к полевому дрейфу подвижных положительных ионов металла (Na⁺ и Ag⁺) в эту область как из объема, так и от поверхности стекла. Процессы полевой миграции ионов K⁺ в стекле при облучении электронами наблюдались в работе [15]. Согласно [16], коэффициент термической диффузии ионов серебра в стекле D_{Ag} равен $2.6 \cdot 10^{-15}$ m²/s, а отношение $D_{Ag}/D_{Na} = 0.1$. Необходимо отметить, что это отношение может существенно изменяться в зависимости от состава стекла. Температурная зависимость коэффициента диффузии определяется выражением:

$$D_T = D \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

где E_a — энергия активации для скачка иона (атома), k — постоянная Больцмана. Коэффициенты диффузии ионов серебра и натрия существенно превышают коэффициенты диффузии остальных компонентов стекла. Поэтому основной вклад в процессы полевой диффузии при электронном облучении стекла вносят именно эти ионы. В связи с прыжковым механизмом ионной проводимости стекла коэффициент полевой миграции D_E связан с коэффициентом термической диффузии выражением [17]:

$$D_E = D_T \left(\frac{e \mathscr{E} R}{kT}\right)^2,$$

где e — заряд электрона, \mathscr{E} — напряженность электрического поля, R — усредненная длина прыжка иона. Из приведенных выражений следует, что процесс полевой миграции существенно зависит как от температуры, так и от напряженности электрического поля. При электронном облучении разрыв химических связей быстрыми электронами может оказывать влияние и на длину прыжка ионов.

Как показано в [18], облучение быстрыми электронами кристаллического диэлектрика приводит к формированию чередующихся слоев объемного заряда с противоположными знаками. Причиной этого является различная подвижность носителей заряда разного знака (в случае [18] — электронов и дырок). Локальная напряженность электрического поля между слоями может достигать $\mathscr{E} = 100 \, \mathrm{kV/cm}$. Как показывает численное моделирование [18], слой объемного заряда минимальной толщины располагается непосредственно вблизи облучаемой поверхности. Аналогичные процессы происходят при облучении электронами ФТР стекла. При этом в процессе формирования слоев объемного заряда участвуют электроны, подвижные положительные ионы металла и малоподвижные отрицательные ионы. Схематично данный процесс показан на рис. 4.

Формирование отрицательного объемного заряда в области максимальных энергетических потерь электронов вблизи поверхности приводит к дрейфу в эту область положительных ионов металла. Малоподвижные отрицательные ионы формируют вторую область отрицательного объемного заряда, расположенную на большем расстоянии от поверхности. Это приводит к возникновению полевой миграции ионов металла в данную область и



Рис. 4. Модель формирования слоев объемного заряда.

к образованию третьего слоя отрицательного объемного заряда и т.д. Одновременно происходят процессы рекомбинации, т. е. деионизации ионов металла, что по нашим представлениям, приведет к затухающему периодическому распределению концентрации металлических атомов. В результате в стекле возникает набор слоев с высокой концентрацией положительных ионов и атомов металла.

Восстановление ионов серебра термализованными электронами и ионами сурьмы при последующей термообработке и термическая диффузия атомов серебра в слоях приводят к формированию слоев наночастиц, причем при повышенных температурах начинает работать механизм преципитации примеси, которой является серебро. Другими словами, в области максимальной концентрации примеси происходит ее агрегация в наночастицы, которые за счет поверхностных и деформационных сил притягивают из окружающего пространства атомы серебра, тем самым создавая слои наночастиц с относительно небольшим разбросом по размерам. Действительно, как видно из рис. 3, а, узкий слой наночастиц с максимальной концентрацией располагается на глубине, примерно равной глубине расположения максимума энергетических потерь электронов или проективному пробегу электронов, т.е. на глубине залегания внедренного "отрицательного электрода". Накопление большого количества атомов серебра в слоях позволяет объяснить то, что наночастицы образуются уже непосредственно при электронном облучении. В то же время при E = 20 keV и $Q = 50 \text{ mC/cm}^2$ (RT) наночастицы не образуются, так как существенным становится конкурирующий процесс — разрушение наночастиц быстрыми электронами. Необходимо отметить, что образование слоев наночастиц наблюдается и при химическом восстановлении водородом ионов серебра и меди в стекле [7,8]. Однако механизм возникновения слоев в этом случае иной и объясняется в [7,8] с позиций теории перенасыщенных растворов Оствальда, учитывающей взаимную диффузию двух подвижных компонент.

Непосредственно после облучения электронами максимум плазмонного резонанса приходится на длину волны 390 nm. Это указывает на то, что наночастицы серебра не имеют оболочки, а их форма близка к сферической. В то же время большая ширина плазмонного резонанса может быть связана с разбросом наночастиц по форме. Для оценки этого был проведен расчет плазмонных спектров наночастиц серебра, имеющих форму вытянутого эллипсоида. Расчет проводился в дипольном квазистатическом приближении [19]. Вычисления показали, что интегральная ширина плазмонных резонансов 90 nm может быть получена в том случае, если отношения длинных и коротких осей эллипсоидов варьируются в пределах 1-1.35 (1 соответствует сферической наночастице).

Увеличение оптической плотности в широком спектральном интервале на начальной стадии термообработки может быть связано с процессами роста наночастиц и образования на их поверхности оболочек из галогенидов серебра и натрия. При этом вблизи наночастиц в стекле могут возникать значительные локальные механические напряжения в радиусе десятков нанометров. Такие механические напряжения приводят к локальному изменению показателя преломления стекла вокруг наночастицы и увеличению светорассеяния в широком спектральном диапазоне. При дальнейшей термообработке эти напряжения могут сниматься за счет релаксации стеклянной матрицы.

Спектральный сдвиг максимума плазмонного резонанса в длинноволновую область спектра при термообработке вызван образованием на поверхности наночастиц оболочек из галогенидов серебра и натрия, имеющих более высокий показатель преломления, по сравнению с окружающим стеклом. На рис. 5 показаны расчетные спектральные зависимости сечения поглощения серебряных наночастиц с оболочкой. Расчет проводился



Рис. 5. Влияние диэлектрической оболочки на спектральное положение и амплитуду плазмонного резонанса наночастицы серебра. $1 - r_c = 5$, $r_s = 6$; $2 - r_c = 4$, $r_s = 8$ nm.

в дипольном квазистатическом приближении [19]. При этом предполагалось, что увеличение радиуса диэлектрической оболочки (r_s) сопровождается уменьшением радиуса ядра (r_c) наночастицы за счет превращения металлического серебра ядра в галогениды серебра. Из рисунка видно, что данный процесс сопровождается длинноволновым сдвигом плазмонной полосы поглощения и уменьшением ее амплитуды.

Уменьшение амплитуды и деформация плазмонного резонанса, наблюдаемого при $Q = 50 \text{ mC/cm}^2$, могут быть связаны с возникновением высокой концентрации наночастиц в слоях, ближайших к поверхности. При расстоянии между наночастицами менее десятков нанометров существенным становится электромагнитное взаимодействие между ними. Как показано в [20], это приводит к уменьшению амплитуды плазмонного резонанса, его уширению и деформации плазмонной полосы поглощения.

Причиной повторного увеличения амплитуды плазмонного резонанса при увеличении длительности термообработки является слоистое распределение наночастиц. Полоса плазмонного резонанса формируется всеми слоями, однако из-за различной концентрации атомов серебра в этих слоях процессы формирования и роста наночастиц серебра в них могут быть сдвинуты во времени. Наибольшую концентрацию атомов серебра имеют слои, ближайшие к поверхности. Поэтому рост наночастиц в этих слоях и процессы, его сопровождающие, происходят на начальной стадии термообработки. В слоях, расположенных на удалении от поверхности, концентрация атомов серебра ниже. Поэтому процессы образования и роста наночастиц в них начинаются на завершающей стадии термообработки и происходят медленнее.

Выводы

Таким образом, электронно-лучевая обработка ФТР стекол, содержащих ионы серебра, является эффективным методом создания наночастиц серебра в проповерхностных слоях стекла. Формирование металлических наночастиц может происходить как непосредственно при электронном облучении, так и при последующей термообработке. Определяющими факторами на начальной стадии формирования наночастиц являются восстановительные свойства электронов и полевая диффузия положительных ионов металла в поле отрицательного объемного заряда, создаваемого электронами. Достоинством электронно-лучевого метода формирования наночастиц является его идеальная сочетаемость с электроннолучевой литографией. Это дает возможность использовать электронно-лучевой метод для формирования металлических наноструктур для устройств наноплазмоники, интегральной оптики и люминесцентных биосенсоров.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 08-02-00084 и № 09-02-92009).

Список литературы

- Zayats A.V., Smolyaninov I.I., Maradudin A.A. // Phys. Rep. 2005. Vol. 408. P. 131–314.
- [2] Dotsenko A.V., Glebov L.B., Tsekhomsky V.A. Physica and Chemistry of Photochromic Glassec. CRC Press LLC, 1998. 190 p.
- [3] Панышева Е.И., Туниманова И.В., Цехомский В.А. // Физика и химия стекла. 1990. Т. 16. № 2. С. 239–244.
- [4] Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Туниманова И.В., Чухарев А.В. // Физика и химия стекла. 2001. Т. 27. № 36. С. 241–249.
- [5] Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л., Кодиров М.К., Усманов Т. // Опт. и спектр. 2003. Т. 95. № 6. С. 1034–1042.
- [6] Stepanov A.L. Rev. Adv. Mater. Sci. 2003. Vol. 4. P. 45-60.
- [7] Estournés C., Cornu N., Guille J.L. // J. of Non-Cryst. Sol. 1994. Vol. 170. P. 287–294.
- [8] Mohr C., Dubiel M., Hofmeister H. // J. of Phys.: Cond. Mater. 2001. Vol. 13. P. 525–536.
- [9] Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Нащекин А.В., Усов О.А., Подсвиров О.А., Поплевкин С.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 7. С. 35–40.
- [10] Востоков А.В., Игнатьев А.И., Никоноров Н.В., Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Нащекин А.В., Соколов Р.В., Усов О.А., Цехомский В.А. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 17. С. 58–62.
- [11] Nashchekin A.V., Usov O.A., Sidorov A.I., Podsvirov O.A., Kurbatova N.V., Tsekhomsky V.A., Vostokov A.V. // Proc. SPIE. 2009. Vol. 7394. P. 73 942J.
- [12] Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Востоков А.В. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 9. С. 1776–1779.
- [13] Kreibig U. // Appl. Phys. 1976. Vol. 10. P. 255.
- [14] Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2009. 480 с.
- [15] Gedeon O., Zemek J., Jurek K. // J. Non-Cryst. Sol. 2008. Vol. 354. P. 1169.
- [16] Tervonen A., Honkanen S., Leppihalme M. // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 62. P. 759.
- [17] Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводника / Под ред. К.Д. Цендина. СПб: Наука, 1996. 486 с.
- [18] Touzin M., Goeriot D., Guerret-Piécort C., Juvé D., Tréheux D., Fitting H.-J. // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99. P. 1141 110.
- [19] Bohren D.F., Huffman D.R. Absorption and scattering of light by small particles. N.Y.: Hohn Wiley&Sons, 1983. 660 p.
- [20] Quinten M., Kreibig U. // Appl. Opt. 1993. Vol. 32. N 30.
 P. 6173–6182.