

03;05;10;11

## Формирование наночастиц золота и их агрегатов в жидкости при магнетронном напылении

© А.В. Рогов, С.С. Фанченко

Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,  
123182 Москва, Россия  
e-mail: alex-rogov@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 17 мая 2011 г.)

Проведены экспериментальные исследования влияния режима осаждения на размер наночастиц Au и их агрегатов, полученных с помощью метода конденсации в нейтральной жидкости. В рамках предложенной модели показано, что формирование как наночастиц, так и их агрегатов происходит в тонком приповерхностном слое за счет его перенасыщения внедренными атомами и образующимися наночастицами при протоке жидкости через локализованную зону напыления. Этот процесс прекращается после выхода из этой зоны за счет перемешивания. Размер наночастиц и сформированных агрегатов определяется плотностью потока осаждаемых частиц и временем экспозиции в зоне напыления. Конечный размер наночастиц слабо зависит от времени экспозиции, тогда как для размера агрегатов данный параметр является определяющим. Это позволяет получать концентрированный раствор практически монодисперсных наночастиц с малой степенью агрегации за счет выбора режима напыления и многократного пропускания жидкости через зону напыления.

### Введение

В настоящее время хорошо изучен и нашел широкое применение при получении дисперсных нанопорошков метод конденсации атомарного потока распыленных частиц в инертном газе (Inert Gas Condensation — IGC-метод) [1–5]. Для получения интенсивных атомарных потоков при пониженном давлении буферного газа чаще всего используется магнетронное или вакуумное дуговое распылительное устройство. Типичное для этого процесса давление буферного газа (обычно Ar) составляет 1–10 Па. Сбор готового порошка осуществляется либо в сухом бункере, либо с использованием нелетучей в вакуумных условиях и химически инертной к материалу наночастиц жидкости, на поверхность которой они осаждаются. Соответствующий подбор состава использованной жидкости препятствует коагуляции наночастиц при их длительном хранении. При этом в качестве конечного продукта получают раствор наночастиц с различной степенью агрегации.

Другим способом получения наночастиц является метод их формирования непосредственно в жидкости, предложенный в [6] и позднее рассмотренный в [7]. По аналогии с методом IGC его можно назвать методом конденсации в инертной жидкости (Inert Liquid Condensation — ИЛС-метод). Теоретические предпосылки этого процесса были изложены в [8]. При этом на поверхность жидкости в зоне конденсации поступает атомарный поток распыленных частиц, а процесс их роста ограничен временем протока жидкости через эту зону и ее последующим перемешиванием. В качестве распылительного устройства в наших экспериментах использовался малоразмерный DC-магнетрон. Эксперименты проводились на Au. Как было показано в [7], рост наночастиц происходит в тонком приповерхностном слое жидкости в зоне напыления, где концентрация

внедренных атомов выше критической. Последующее перемешивание жидкости обеспечивает резкое снижение концентрации внедренных атомов и сформированных наночастиц и, как следствие, прекращение процесса их формирования и роста. За счет многократного протока жидкости через зону напыления обеспечивается высокая конечная концентрация наночастиц в наноконцентрате.

В ходе наших предыдущих работ в растворе наблюдались как свободные наночастицы, так и сформированные из них агрегаты, имеющие ярко выраженную дендритную структуру с характерным размером 10 nm (при этом встречались и отдельные агрегаты размерами 50–100 nm). Ниже представлены результаты дальнейших экспериментальных исследований формирования наночастиц Au и их агрегатов с использованием метода ИЛС, а также предложена математическая модель формирования агломератов наночастиц в рассматриваемых условиях.

### Экспериментальное оборудование

Проведены две серии экспериментов по напылению атомов золота на поверхность вакуумного масла ПФМС-2/5Л (полифенилметалсилосксана), представляющего из себя малолетучую (давление паров при нормальной температуре  $P_0 = 3.75 \cdot 10^{-5}$  Па) бесцветную жидкость (молекулярный вес  $\sim 577$ ; химическая формула  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

В первом эксперименте напыление проводилось на поверхность жидкости, свободно стекающей в резервуар по направляющей в виде плоской пластины, расположенной под малым углом к вертикали. Многократная прокачка жидкости через зону напыления осуществлялась погруженным масляным насосом. При стекании в резервуар жидкость перемешивалась. Режим протока — ламинарный. Схема эксперимента представлена на рис. 1.

Таблица 1.

Эксперимент	$J_a, \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$T_d, \text{min}$	$U_d, \text{V}$	$I_d, \text{mA}$	$V_{oil}, \text{mm}^3$	$v_{lin}, \text{cm/s}$	$\tau, \text{s}$	$D_n, \text{nm}$	$D_{ag}, \text{nm}$	$v_{at}, \text{nm}^3$
№ 1	$9.7 \cdot 10^{15}$	30.5	504	130	85	1.25	6.4	3.9	13	0.017
№ 2	$7.2 \cdot 10^{15}$	2	535	112	25	1.40	4.2	3.7	5.4	0.017

Примечание.  $J_a$  — средняя плотность потока атомов на поверхность жидкости в зоне напыления,  $T_d$  — полное время эксперимента,  $V_{oil}$  — полный объем масла,  $\tau$  — время прохода масла через зону напыления (длительность экспозиции),  $v_{lin}$  — средняя линейная скорость прохода масла (элемента поверхности) через зону напыления,  $D_n$  — средний диаметр наночастиц,  $D_{ag}$  — средний диаметр агрегатов наночастиц,  $v_{at}$  — объем на атом в твердой фазе.

Во втором эксперименте подача жидкости в зону напыления осуществлялась за счет вращения металлического цилиндра, частично погруженного в резервуар с жидкостью. Жидкость удерживалась на поверхности за счет смачивания. Схема эксперимента показана на рис. 2.

В качестве распылительного устройства использовался планарный малоразмерный ДС-магнетрон с магнит-

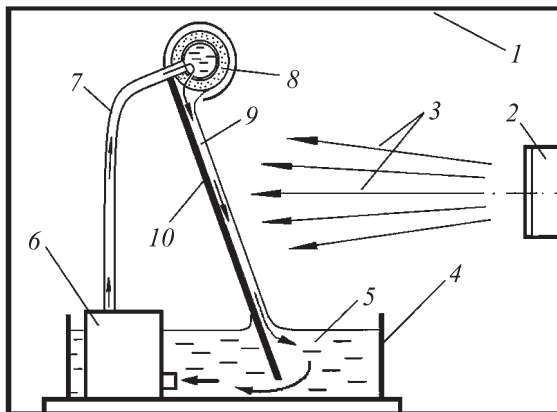


Рис. 1. Схема первого эксперимента. 1 — вакуумная камера, 2 — магнетрон, 3 — атомарный поток распыленных частиц, 4 — резервуар, 5 — вакуумное масло, 6 — масляный насос, 7 — маслопровод, 8 — пористый материал, обеспечивающий равномерное распределение масла по поверхности стока, 9 — зона напыления, 10 — сток.

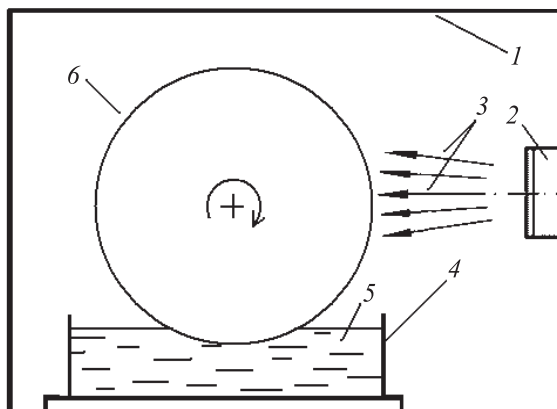


Рис. 2. Схема второго эксперимента. 1 — вакуумная камера, 2 — магнетронное распылительное устройство, 3 — атомарный поток распыленных атомов, 4 — резервуар, 5 — вакуумное масло, 6 — вращающийся цилиндр.

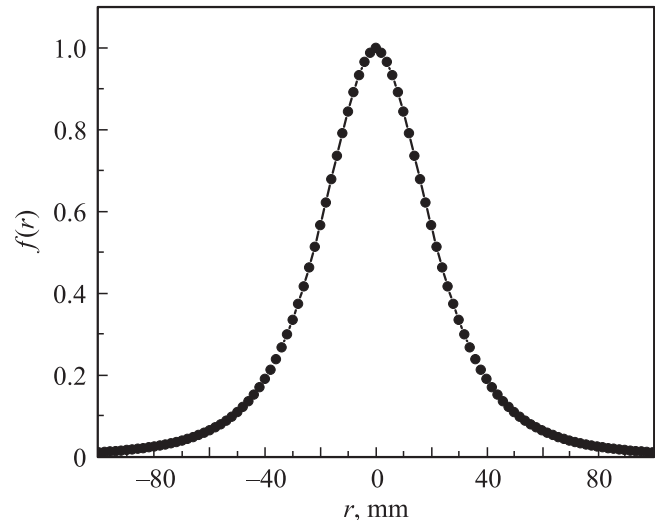


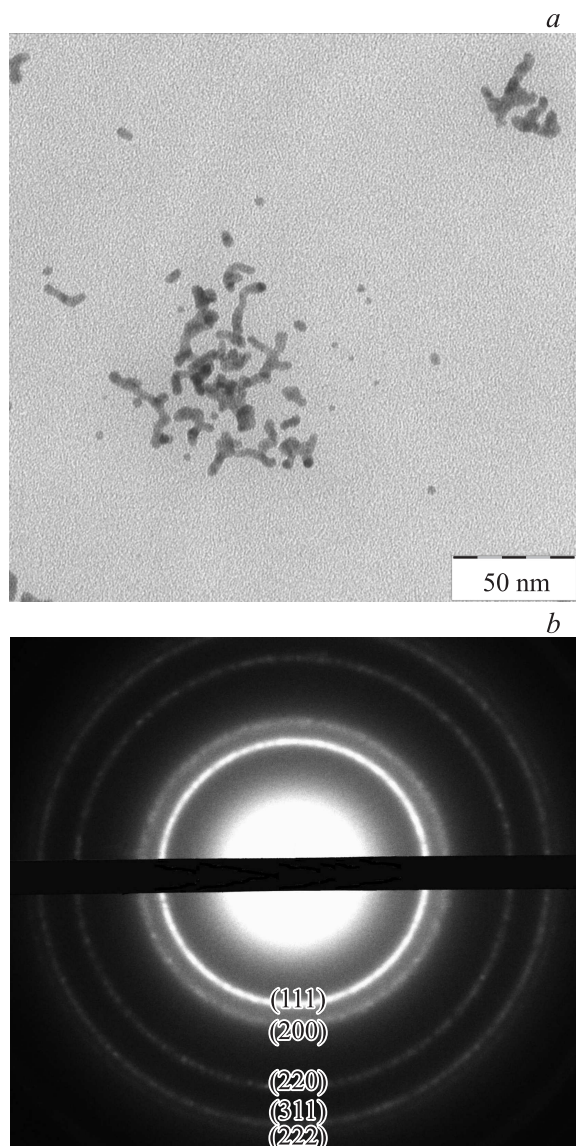
Рис. 3. Зависимость нормированного распределения плотности потока при напылении  $f(r)$  от смещения относительно оси магнетрона  $r$  на расстоянии  $L = 35 \text{ mm}$  от магнетрона.

ной системой несбалансированного типа. Диаметр зоны распыления на катоде магнетрона  $D = 19 \text{ mm}$ . Толщина катода  $\delta = 1 \text{ mm}$ . Рабочее давление  $\text{Ar}$  и минимальное расстояние от распыляемого катода магнетрона до поверхности жидкости в обоих экспериментах соответственно имели значение  $P_{\text{Ar}} \approx 3 \cdot 10^{-1} \text{ Pa}$  и  $L \approx 35 \text{ mm}$ . В этих условиях кластерная фаза в атомарном потоке практически отсутствует. Экспериментально измеренное нормированное распределение плотности атомарного потока  $\text{Au}$  (толщины покрытия при напылении на плоскую подложку) на расстоянии  $L$  от распыляемого катода для использованного магнетрона представлено на рис. 3.

Распыление проводилось при фиксированной мощности магнетронного разряда. Этим обеспечивалась стабилизация скорости осаждения в течение всего эксперимента. Режимы напыления и измеренные средние диаметры наночастиц и их агрегатов представлены в табл. 1.

## Исследование полученных образцов

Полученные образцы коллоидных растворов наночастиц  $\text{Au}$  исследовались с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии в МГУ им. М.В. Ломоносова на электронном микроскопе JEOL JEM-1011



**Рис. 4.** Эксперимент с протоком рабочей жидкости через зону напыления: *a* — наночастицы Au и их агрегаты, *b* — электронограмма.

(энергия электронов 100 keV). На рис. 4 и 5 представлены результаты этих исследований для первого и второго экспериментов соответственно.

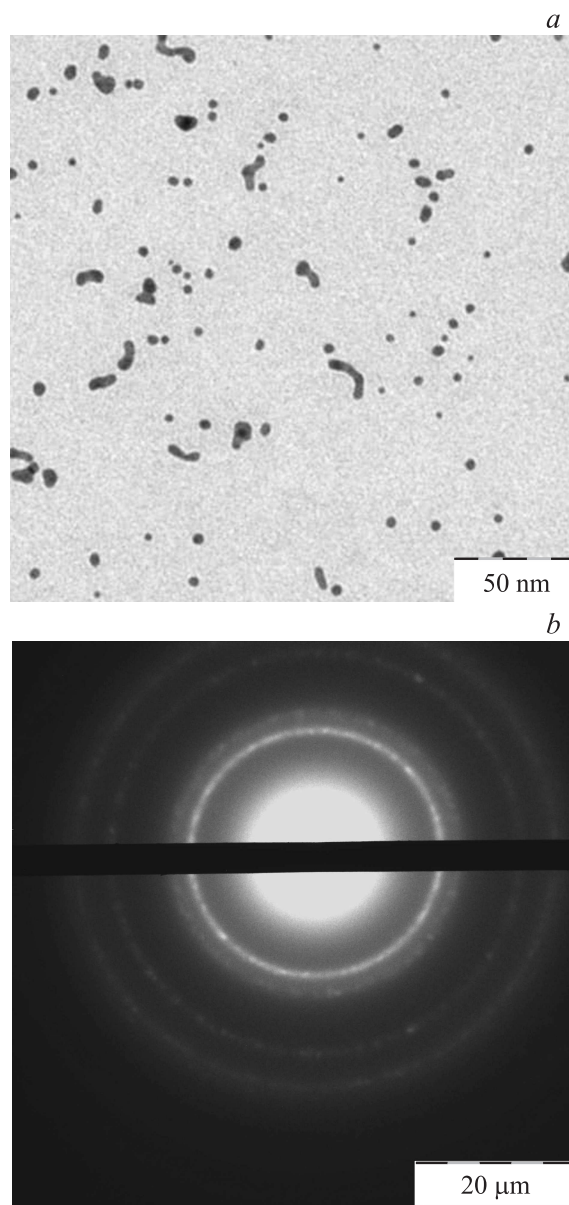
Наблюдаемые на электронограммах дифракционные кольца соответствуют рефлексам от золота (индексы рефлексов приведены на рис. 4, *b*).

### Анализ полученных результатов

Процесс формирования наночастиц и их агрегатов методом ИЛС при магнетронном напылении на поверхность жидкости условно можно разделить на три этапа. На первом этапе происходит формирование тонкого пересыщенного слоя с высокой атомарной концентрацией осаждаемых атомов. На втором этапе происходит

нуклеация атомов в растворе с образованием димеров, являющихся зародышами наночастиц, а на третьем этапе происходит рост сформированных наночастиц за счет падающих атомов, поскольку вероятность столкновения атома с наночастицей становится выше, чем с нейтральным атомом. Одновременно на третьем этапе начинается процесс агрегации наночастиц. Первые этапы можно описывать уравнением диффузии с учетом выбывания атомов из-за образования димеров. Процесс роста наночастиц удобно описывать феноменологически, исходя из условия квазистационарности процесса.

Рассмотрим подробнее, что происходит на первых стадиях осаждения атомов на поверхность жидкости. Для описания можно использовать уравнение диффузии с учетом образования димеров (их можно считать кри-



**Рис. 5.** Эксперимент с вращающимся цилиндром: *a* — наночастицы Au и их агрегаты, *b* — электронограмма.

тическими зародышами [7]):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \alpha c^2, \quad (1)$$

где  $c$  — концентрация внедренных атомов,  $D$  — их коэффициент диффузии в жидкости,  $\alpha$  — коэффициент, который в приближении броуновского движения определяется по формуле Смолуховского [9]:

$$\alpha = 8\pi DgR_a, \quad (2)$$

где  $R_a$  — радиус атома,  $g$  — вероятность образования димера при соприкосновении атомов. Для оценок в дальнейшем используем эффективный радиус атома

$$R_e = \left( \frac{3v_{at}}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (3)$$

где  $v_{at}$  — объем, приходящийся на атом в твердой фазе, и выбираем  $g = 1$ , поскольку размеры атомов много меньше размеров молекул ПФМС. С учетом граничного условия

$$D \frac{\partial c}{\partial x} = -J, \quad (4)$$

где  $J$  — плотность атомарного потока, падающего на поверхность жидкости, уравнение (1) имеет стационарное решение

$$c(x) = \frac{6D}{\alpha_a(x+b)^2}, \quad (5)$$

$$b = \left( \frac{12D^2}{J\alpha_a} \right)^{1/3}, \quad (6)$$

где коэффициент Смолуховского для атомов  $\alpha_a = 8\pi DR_e$ .

Зависимость размера критического зародыша от концентрации является слабой (логарифмической), поэтому в качестве характерной толщины пересыщенного слоя, в котором происходит процесс нуклеации (концентрация атомов уменьшается в 10 раз), можно использовать величину

$$L_a = 2b. \quad (7)$$

При этом время установления равновесия можно записать в виде

$$T_0 = \frac{L_a^2}{2D}. \quad (8)$$

По мере роста концентрации наночастиц в рабочем слое необходимо учитывать процессы столкновения атомов с наночастицами, а не только между собой. Для этого можно воспользоваться теорией броуновской коагуляции для числа кластеров  $n_k$ , состоящих из  $k$  частиц и сталкивающихся между собой с частотами, характеризуемыми параметрами  $\beta_{ij}$ . В общем виде система уравнений имеет вид [9]

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \beta_{ij} n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{ik} n_i. \quad (9)$$

Однако в случае магнетронного напыления можно использовать упрощенный феноменологический подход, основанный на квазистационарности процесса. Предполагая, что образовавшиеся в любой момент времени частицы находятся в одних и тех же условиях и растут по одному и тому же закону  $R(t)$ , можно написать условие баланса массы в виде следующего интегрального уравнения:

$$J\tau S = \int_0^{\tau} \frac{\partial N}{\partial t} \frac{4\pi}{3v_{at}} R^3(\tau-t) dt, \quad (10)$$

где  $N(\tau)$  — число наночастиц в момент времени  $\tau$ ,  $S$  — площадь зоны напыления. Для функции

$$R(t) = \left( \frac{3v_{at}(1+\beta t)}{2\pi} \right)^{1/3} \quad (11)$$

существует следующее решение:

$$N(t) = \frac{JS}{2\beta} (1 - e^{-\beta t}). \quad (12)$$

Это означает, что характерное время процесса нуклеации  $\tau_n$  равно

$$\tau_n = \frac{1}{\beta}. \quad (13)$$

После этого промежутка времени образование новых частиц практически прекращается, и все падающие на поверхность жидкости атомы идут на рост уже образовавшихся наночастиц. При этом должно выполняться условие

$$C_n \sigma_n \gg C_a \sigma_a, \quad (14)$$

где  $C_n$  — концентрация наночастиц,  $\sigma_n$  — средняя площадь сечения наночастиц,  $C_a$  — концентрация внедренных атомов,  $\sigma_a$  — площадь сечения атома.

Средние диаметры наночастиц и их средняя концентрация определялись по данным просвечивающей электронной микроскопии (рис. 3, а, 4, а) с учетом толщины перенасыщенного слоя  $L_a$ .

Для рассмотрения процессов агрегации наночастиц также можно воспользоваться вышеприведенным подходом с учетом подобия по размерам ( $D \rightarrow DM^{-1}$ ;  $\sigma \rightarrow \sigma M^2$ ;  $J \rightarrow JM^3$ ,  $M$  — отношение диаметра наночастиц к диаметру атома), пренебрегая ростом наночастиц во время агрегации. При этом необходимо учесть феноменологический параметр  $\gamma < 1$ , учитывающий вероятность слипания двух наночастиц при их сближении в жидкости. Тогда по аналогии с (7), (8) для толщины перенасыщенного наночастицами слоя  $L_n$  и времени формирования этого слоя  $T_n$  получаются соотношения

$$L_n = L_a \frac{M^{\frac{1}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{3}}}, \quad (15)$$

$$T_n = T_0 \frac{M^{\frac{5}{3}}}{\gamma^{\frac{5}{3}}}. \quad (16)$$

**Таблица 2.** Основные характеристики процессов нуклеации и агрегации наночастиц

Эксперимент	$L_a, \mu\text{m}$	$C_a, \text{cm}^{-3}$	$C_n, \text{cm}^{-3}$	$C_v, \text{cm}^{-3}$	$T_0, \text{cm}$	$\tau_n, \text{ms}$	$T_{ag}, \text{s}$	$T_n, \text{s}$
№ 1	0.31	$3.1 \cdot 10^{16}$	$1.1 \cdot 10^{18}$	$6.3 \cdot 10^{15}$	0.40	7.0	2.2	277
№ 2	0.34	$2.6 \cdot 10^{16}$	$0.6 \cdot 10^{18}$	$1.4 \cdot 10^{15}$	0.49	5.4	4.2	305

Примечание.  $L_a$  — толщина диффузионного слоя,  $C_a$  — концентрация внедренных атомов Au в диффузионном слое,  $C_n$  — концентрация наночастиц в диффузионном слое,  $C_v$  — средняя приведенная концентрация наночастиц в объеме (без учета процесса агрегации),  $T_0$  — время формирования диффузионного слоя,  $T_n$  — характерное время нуклеации наночастиц,  $T_{ag}$  — характерное время агрегации наночастиц,  $T_n$  — время, необходимое для образования насыщенного слоя наночастиц.

С учетом того, что для реальных наночастиц  $M \sim 10$  и  $\gamma \ll 1$ , при формировании агрегатов характерная толщина пересыщенного слоя должна меняться значительно слабее, чем время его формирования. При этом если  $T_n \ll \tau_n$ , то для наночастиц можно использовать тот же подход, что и для атомов, если же  $T_n \gg \tau_n$ , то перенасыщенный слой не формируется, и для рассмотрения агрегации наночастиц можно использовать теорию броуновской коагуляции для монодисперсных частиц [9], поскольку в отличие от случая атомов отсутствует постоянный приток новых наночастиц.

Как показывают расчеты (табл. 2), при магнетронном напылении реализуется второй случай, что позволяет использовать теорию броуновской коагуляции для агрегации монодисперсных частиц в слое толщиной  $L_a$ . Из этой теории известно, что решение уравнений (9) приводит к следующему числу агрегатов, состоящих из  $k$  наночастиц в момент времени  $t$ :

$$n_k = N_0 \frac{(t/T_{ag})^{k-1}}{(1 + t/T_{ag})^{k+1}} = n_1 \frac{1}{(1 + T_{ag}/t)^{k-1}},$$

$$T_{ag} = \frac{R_e}{\alpha_a R_a \gamma C_n}, \tag{17}$$

где  $C_n$  — исходная концентрация наночастиц. Из (17) следует, что функция распределения по размерам монотонно убывает с размером агрегатов в любой момент времени.

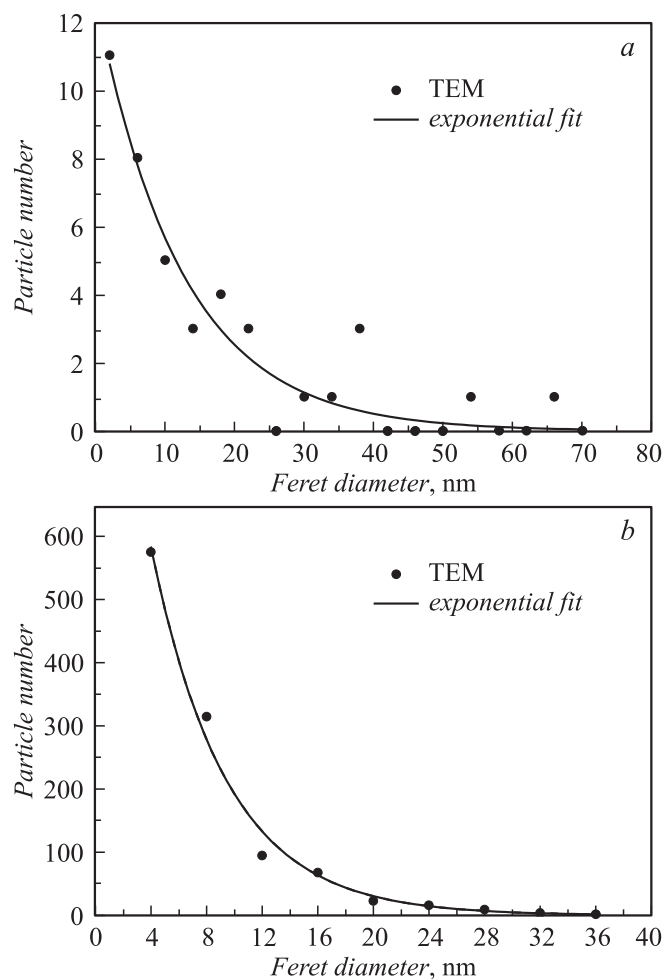
Подобные распределения наблюдаются на экспериментально полученных ПЭМ-изображениях, типичные образцы которых представлены на рис. 3, а, 4, а. Это косвенно подтверждает правильность сделанных предположений. Статистическая обработка проводилась для всех полученных изображений с использованием программы ImageJ [10], и результаты представлены на рис. 6.

Основные характеристики процессов, рассчитанные по представленной выше модели нуклеации и агрегации наночастиц, представлены в табл. 2.

Малость времени нуклеации наночастиц по сравнению со временем экспозиции в зоне напыления обеспечивает малую дисперсию размеров наночастиц, полученных этим методом.

Поскольку агрегация имеет видимый линейный характер, определяемый программой ImageJ диаметр Ферета пропорционален числу частиц, и для аппроксимации функции распределения по диаметру Ферета может быть использована формула, аналогичная (17).

Из рис. 6 видно, что обе кривые для распределения по размерам агрегатов хорошо аппроксимируются экспоненциальной кривой. Среднее число наночастиц в агрегатах составляет 3.35 и 1.45 частиц соответственно. Показатель экспоненты в случае ламинарного стока в 2.3 раза меньше из-за того, что время роста больше и концентрация выше (в теории Смолуховского с учетом параметров из табл. 2 определенное из этих величин значение параметра слипания наночастиц  $\gamma \sim 10^{-6}$ , что говорит о том, что в ПФМС молекулы масла препятствуют агрегации наночастиц). Характерное время



**Рис. 6.** Распределение наночастиц золота по размерам: *a* — первый эксперимент, *b* — второй эксперимент.



процесса агрегации составляет 2.2 и 4 s для первого и второго экспериментов соответственно, что сопоставимо со временем экспозиции в зоне напыления.

Из представленных в таблицах данных видно, что условия формирования наночастиц для двух экспериментов практически совпадают (объемная концентрация для проточного случая существенно выше за счет большего времени эксперимента). Однако с точки зрения образования агрегатов имеются существенные различия. Поскольку характерное время формирования агрегата близко ко времени протока через зону напыления, рост агрегатов заканчивается на начальном этапе, т.е. они не успевают полностью сформироваться, а время агрегации в двух экспериментах разное из-за различной концентрации наночастиц. Следует отметить, что в эксперименте с вращающимся цилиндром неоднородность плотности атомарного потока в зоне напыления была существенно больше, чем представленная на рис. 3, за счет геометрии подложки.

Согласно сделанным оценкам, концентрация наночастиц в объеме на два порядка меньше, чем в пересыщенном слое, поэтому характерные времена агрегации в объеме должны были бы составлять сотни секунд. Однако наблюдение за образцами коллоидных растворов наночастиц Au, полученными в этих экспериментах, показало, что за 2 года хранения выпадения осадка не наблюдалось. Просвечивающая электронная микроскопия также не выявила существенных изменений в их структуре. Это говорит о том, что процессы агрегации происходят только в тонком диффузионном слое, а после перемешивания они прекращаются.

Известно, что существуют два основных механизма стабилизации коллоидов — концентрационный (depletion) и стерический (steric). Первый работает, когда коллоидные наночастицы разделены свободно плавающими макромолекулами, второй — когда полимерная молекула физически или химически адсорбирована на поверхности коллоидной частицы. Полидиметилсилоксаны оказываются хорошими стерическими стабилизаторами для магнитных наночастиц [11], а использование полисилоксанового масла может предотвращать окисление и агрегацию наночастиц меди при лазерной абляции [12]. Также известно, что для высокомолекулярных полимеров стабилизация практически не зависит от концентрации частиц, в то время как в случае низкомолекулярных полимеров и больших коллоидных частиц сильно разбавленные коллоиды оказываются гораздо стабильней, чем более концентрированные. Сказать, какой из механизмов работает при стабилизации наночастиц золота в ПФМС, достаточно трудно, поскольку при магнетронном напылении на поверхность ПФМС может происходить разрушение молекул силиконового масла с образованием радикалов, которые могут адсорбироваться на поверхности наночастиц. С другой стороны, молекулярный вес молекулы ПФМС заметно меньше молекулярного веса наночастицы, поэтому может работать и концентрационный механизм.

## Заключение

Проведенные исследования показали, что метод ПС обеспечивает получение Au наноконцентратов с характерным диаметром наночастиц около 4 nm, с малой дисперсией их размеров и малой степенью агрегации. Формирование наночастиц происходит в тонком приповерхностном слое рабочей жидкости при ее проходе через зону напыления. Агрегаты наночастиц образуются в том же рабочем слое. Рост наночастиц и их агрегатов прекращается при выходе из зоны напыления и перемешивании раствора. Агрегаты наночастиц Au имеют ярко выраженную дендритную структуру. Конечный размер наночастиц в рассматриваемых условиях мало зависит от режима напыления и имеет малую дисперсию. Размером агрегатов и степенью агрегации можно управлять, выбирая плотность атомарного потока и длительность экспозиции в зоне напыления. При этом для получения наноконцентратов с минимальной степенью агрегации предпочтителен вариант с вращающейся смачиваемой цилиндрической подложкой. Анализ экспериментальных данных с использованием диффузионной модели формирования наночастиц и их агрегатов показал ее применимость в рассматриваемых условиях. Предложенная методика позволяет получать растворы с заданной концентрацией наночастиц, в том числе и высококонцентрированные. Использование вакуумного масла ПФМС в качестве рабочей жидкости при получении Au наноконцентратов обеспечивает их длительное хранение без проявления эффекта коагуляции.

Проведенные экспериментально-теоретические исследования показали перспективность ПС-метода для получения наноконцентратов металлических наночастиц с малой дисперсией размеров и заданной степенью агрегации. По мнению авторов, данным методом можно получать коллоидные растворы наночастиц и других материалов, в том числе сложного состава. Однако это требует дополнительных исследований. Такие наноконцентраты при соответствующем выборе материала и рабочей жидкости могут найти широкое применение, в том числе для изготовления твердых нанокомпозитных материалов.

Авторы выражают благодарность Н.И. Никоноровой за помощь в проведении электронно-микроскопических измерений.

## Список литературы

- [1] Nanostructured Materials: Processing, Properties and Applications, 2nd Edition // Editor: C.C. Koch. Publisher: William Andrew Inc., 2007.
- [2] *Kashtanov P.V., Smirnov B.M., Hippler R.* // Phys.-Usp. 2007. Vol. 50. P. 455.
- [3] *Landi G.T., Romero S.A., Santos A.D.* // Rev. Sci. Instr. 2010. Vol. 81. P. 033 908.
- [4] *Wagener M., Gunther B.* // Progress in Colloid and Polymer Science. 1998. Vol. 111. P. 78–81.

- [5] *Wagner M., Gunther B.* // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. Vol. 20. P. 41–44.
- [6] *Александров П.А., Рогов А.В.* // Научная сессия МИФИ-2003. Сб. научн. тр. М., 2003. Т. 8. С. 298.
- [7] *Рогов А.В., Фанченко С.С., Белова Н.Е.* // Российские нанотехнологии. 2009. № 11–12. С. 101–103.
- [8] *Мартыненко Ю.В.* // ВАНТ. Сер. Термоядерный синтез. 2006. Вып. 1. С. 18.
- [9] *Smoluchowski M.* // Phys. Z. 1916. P. 557–571; P. 585–599.
- [10] <http://rsbweb.nih.gov/ij/>
- [11] *Wilson K.S., Goff J.D., Riffle J.S., Harris L.A., St Pierre T.G.* // Polym. Adv. Technol. 2005. Vol. 16. P. 200–211.
- [12] *Saito M., Yasukawa K., Umeda T., Aoi Y.* // Optical Materials. 2008. Vol. 30. N 7. P. 1201–1204.