

МАТЕРИАЛЫ

УДК 535.343; 621.315

СИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА С НАНОЧАСТИЦАМИ CuInTe_2

И.В. БОДНАРЬ, В.С. ГУРИН*, Н.П. СОЛОВЕЙ, А.П. МОЛОЧКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь***НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,
Ленинградская, 14, 220030, Минск**Поступила в редакцию 4 марта 2010*

Изучено оптическое поглощение в ближней ИК и видимой областях спектра и фотолуминесценция силикатного стекла, содержащего наночастицы CuInTe_2 , а также влияние дополнительной термообработки на оптические свойства этих наночастиц. Особенности спектров объясняются образованием дефектов кристаллической структуры наночастиц в процессе синтеза, а также возможным изменением типа кристаллической решетки сформированных наночастиц.

Ключевые слова: силикатное стекло, спектры пропускания, поглощения, фотолуминесценция, CuInTe_2 .

Введение

В последние годы интенсивно исследуются оптические и электрические свойства композиционных материалов, представляющих собой полупроводниковые частицы в диэлектрической матрице [1–3]. В таких частицах вследствие пространственного ограничения движения экситона происходит квантование его энергии и, как следствие, изменение энергетического спектра. Причем имеет место сильная зависимость положения возникающих уровней энергии от размера и формы нанокристаллов [4, 5]. Главным объектом изучения в этой области являются материалы, содержащие полупроводниковые наночастицы бинарных соединений II-VI (где II — Zn, Cd, Hg, VI — S, Se, Te) [4–6]; I-VII (где I — Ag, Cu, VI — Cl, Br) [4–7, 8]. Однако возможности таких композиционных материалов могут быть существенно расширены при использовании в качестве легирующих добавок более сложных соединений: с двумя халькогенами и тройных соединений.

Полупроводниковые соединения I-III-VI₂ (где I — Cu, Ag; III — Al, Ga, In; VI — S, Se, Te) обладают более широким спектром свойств по сравнению со своими II-VI аналогами и также могут быть получены в виде наночастиц в диэлектрических матрицах (в стеклах) [9–12]. Ширина запрещенной зоны (E_g) для них находится в пределах 0,8–3,0 эВ [13, 14], их зонная структура более сложная, но многие из них относятся к прямозонным полупроводникам. Физика вышеуказанных соединений является предметом интенсивных исследований до настоящего времени [14, 15]. В обычном состоянии для них характерна тетрагональная кристаллическая решетка халькопирита, в отличие от соединений II-VI. Нехалькопиритные фазы для соединений I-III-VI₂ также встречаются [16–18]. Изменения кристаллической решетки при переходе от массивных кристаллов к наночастицам могут обуславливать более сложные проявления размерно-зависимых оптических свойств.

Из указанного класса тройных полупроводников вызывают интерес соединения CuInX_2 (где X — S, Se, Te), свойства которых достаточно хорошо изучены [13–15]. Возможность фор-

мирования их в виде наночастиц в неорганических силикатных стеклах была показана нами ранее [11, 12]. В рассматриваемом ряду более полно исследованы условия синтеза, характер локализации, размеры, структура и оптические свойства наночастиц CuInS_2 [12] и CuInSe_2 [19]. Результаты этих исследований позволили установить, что наночастицы CuInS_2 , сформированные в матрице силикатного стекла, могут иметь кубическую структуру (сфалерит), нехарактерную для массивного CuInS_2 . Это может происходить вследствие разупорядочения атомов меди и индия в соседних подрешетках в структуре халькопирита. Наночастицы CuInSe_2 в зависимости от размера и состава матрицы могут иметь как кубическую, так и тетрагональную решетку [19].

Теллуриды меди-индия, сформированные в виде наночастиц в диэлектрических матрицах, изучены в меньшей степени. CuInTe_2 имеет более низкую температуру плавления (1060 К) по сравнению с CuInS_2 и CuInSe_2 [20]. Температура фазового перехода, при котором происходит изменение кристаллической решетки макроскопического кристалла халькопирит–сфалерит, равна 950 К, $E_g=0,8\text{--}1,1$ эВ [21]. Однако квантово-размерный эффект для этого материала может быть выражен в большей степени, так как теллуриды характеризуются большими значениями боровского радиуса экситона, чем соответствующие сульфиды и селениды. В то же время восстановительные свойства для теллура в теллуридах (Te^{2-}) выражены в большей степени по сравнению с соответствующими ионами S^{2-} и Se^{2-} [22]. Учитывая, что синтез стекол, содержащих наночастицы полупроводников, представляет собой сложный окислительно-восстановительный процесс, следует ожидать нетривиального поведения теллуридов в матрице стекла. Указанные обстоятельства вызывают особый интерес к исследованию стекол, содержащих наночастицы CuInTe_2 , рассматриваемых в настоящей работе. Цель настоящей работы — изучить оптические и люминесцентные свойства наночастиц CuInTe_2 в матрице силикатного стекла. Учитывая, что зарождение кристаллической фазы в матрице происходит в определенном интервале температур, а также тот факт, что высокая скорость охлаждения расплавов не способствует полному выделению кристаллической фазы, изучено влияние дополнительной термообработки стекол при температурах, близких к температуре их размягчения, на их оптические свойства.

Экспериментальная часть

Использовались стекла системы $\text{SiO}_2\text{--CaO--Na}_2\text{O}$, в которой ранее проведенные исследования [9–11] позволили установить область составов, оптимальных для формирования в них наночастиц полупроводниковой фазы различных халькогенидов. Указанные стекла прозрачны в видимой и ИК-областях спектра, край их собственного поглощения расположен вблизи длины волны ~ 300 нм, они не кристаллизуются при повторной термообработке, устойчивы при длительном хранении в атмосферных условиях. Однако, несмотря на полную прозрачность указанных стекол, их состав, в частности, содержание щелочного компонента оказывает заметное влияние на формирование и оптические свойства частиц полупроводников. При одинаковых условиях синтеза на формирование наночастиц CuInTe_2 существенное влияние оказывает состав матрицы [23]. Так, в матрице с одним щелочным компонентом наблюдается низкая растворимость CuInTe_2 (0,5 мас%). В матрице с тремя щелочными компонентами растворимость CuInTe_2 увеличивается до 0,75–1,0 мас%. Было показано, что наночастицы концентрируются на участках, обогащенных щелочным компонентом, и на их состояние может оказывать влияние немостиковый кислород, находящийся в структуре стекла. Энергетическое состояние ионов кислорода зависит от типа щелочного компонента и его электроотрицательности [24]. Наличие трех щелочных компонентов в составе матрицы, по-видимому, понижает энергетическое состояние немостикового кислорода и тем самым создает более благоприятные условия для формирования наночастиц CuInTe_2 . Для приготовления стекол в настоящей работе использовали состав, содержащий три щелочных компонента Li_2O , Na_2O , K_2O в отношении 1:1:1 при их общем содержании 22,0 мас%. Полученные матрицы без полупроводника полностью бесцветны, прозрачны и обеспечивают высокое оптическое качество для спектральных исследований.

Следует отметить, что традиционный метод формирования наночастиц бинарных соединений [25] включает превращение оксидов в халькогениды непосредственно в стеклянной матрице при высокотемпературном синтезе, нуклеацию и рост их при дополнительной термо-

обработке. Однако этот метод для наночастиц тройных соединений затруднен в виду сложности реализации в объеме матрицы химических реакций синтеза полупроводниковых соединений определенного состава и кристаллической модификации. Для получения стекол в данной работе предварительно синтезированный поликристаллический CuInTe_2 вводили непосредственно в стеклообразующую смесь компонентов стекла, при высокой температуре он растворялся в расплаве, а затем на стадии охлаждения расплавов кристаллизовался, образуя наночастицы такого же химического состава, что и введенный полупроводник. Для реализации такого метода необходима заметная растворимость полупроводника в матрице стекла, инертность по отношению к ее компонентам. Указанный метод был успешно реализован при формировании наночастиц CuInS_2 [12], CuInSe_2 [19], твердых растворов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ [11], $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$ [26]. В результате были получены образцы высокого оптического качества.

Кристаллический CuInTe_2 синтезировали из элементов в вертикальной однозонной печи при температуре 1050 К с последующим длительным (в течение 240 ч) термическим отжигом для гомогенизации. E_g полученного CuInTe_2 определена по краю собственного поглощения и равна 0,96 эВ, халькопиритная кристаллическая структура идентифицирована рентгенографически. Шихту для синтеза стекол готовили из кварцевого песка, карбонатов кальция, натрия, лития, калия и CuInTe_2 в мелкодисперсном состоянии. Для предотвращения окисления полупроводника в шихту дополнительно вводили активированный уголь, оптимальная концентрация которого составляла 2,0 мас%. Такое же количество угля ранее вводили и при формировании наночастиц аналогичных соединений CuInS_2 , CuInSe_2 . [12, 19]. Синтез стекол проводили в восстановительных условиях в газопламенной печи при температуре 1650 ± 20 К с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. После варки расплавы охлаждали до температуры стеклования матрицы, затем помещали в муфельную печь, нагретую до температуры размягчения матрицы, и охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Для проведения дополнительной термообработки стекла с нанокристаллами CuInTe_2 помещали в холодную муфельную печь, нагревали до температуры 500, 550, 600°C, выдерживали в течение 6 ч, и затем охлаждали их вместе с печью.

Спектры пропускания и поглощения записывали на полированных плоскопараллельных образцах толщиной 2,0 мм (для записи спектров пропускания в ближней ИК-области) и 0,2 мм (для записи спектров поглощения в видимой области) на спектрофотометре CARY-17D. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) стекол записывали на образцах толщиной 0,2 мм на приборе Fluoromax-2 с возбуждением светом ксеноновой лампы. Исследовались разные длины волн возбуждения в интервале 350–800 нм. Ниже представлены данные, соответствующие достаточно выраженным сигналам ФЛ при длинах волн возбуждения 400–500 нм.

Результаты и их обсуждение

При введении в состав стекла CuInTe_2 окрашивание наблюдается непосредственно при охлаждении расплавов. Характерная окраска стекол дает основание полагать, что в них уже на стадии варки и охлаждения расплавов формируются ультрадисперсные частицы, ответственные за селективное поглощение света. CuInTe_2 имеет температуру плавления, превышающую температуру стеклования матрицы и плавится без разложения, поэтому он может кристаллизоваться в объеме стеклянной матрицы при ее охлаждении.

Результаты ранее проведенных нами исследований стекол, содержащих наночастицы тройных соединений данного класса методом электронной микроскопии [23, 27] подтверждают выделение нанокристаллической фазы, которая отчетливо видна на фоне рельефа матрицы. Частицы имеют форму, близкую к сферической, средние размеры 15–30 нм, они располагаются, в основном, изолированно, но в ряде случаев образуют цепочки и небольшие агрегаты. Размер образующихся частиц обусловлен количеством растворенного полупроводника и возможностью его диффузии к растущим зародышам. В связи с высокотемпературным характером процесса формирования стекол диффузия и рост частиц в матрице протекают достаточно эффективно, и формируются наночастицы сравнительно больших размеров.

Спектры пропускания стекол непосредственно после варки и после дополнительной термообработки показаны на рис. 1, в шкале пропускания (T) для ближней ИК-области и на рис. 2 — в шкале оптической плотности (D). В области фундаментального края спектры про-

пускания стекол представляют собой сравнительно пологие кривые, расположенные в области 0,5–1,6 мкм, с увеличением пропускания в сторону длинных волн в исследуемом интервале до 70%. Выявленных максимумов на них не обнаружено, что свидетельствует о том, что в сформированных нанокристаллах зонная структура существенно не изменяется. Более существенное смещение спектральной кривой наблюдается при концентрации CuInTe_2 в стекле 0,5 и 1,0 мас%, и при этом изменяется ее форма: появляется дополнительное поглощение в области 0,8–0,9 мкм. Появление этих спектральных особенностей в стеклах с наночастицами может быть обусловлено различными факторами: несовершенством кристаллической решетки, изменением стехиометрии, дефектами, особенностями состояния поверхности, установление которых на данном этапе затруднено. В то же время за наблюдаемые изменения может быть ответственны изменения кристаллической структуры сформированных наночастиц. Для соединений рассматриваемого класса при определенных условиях может формироваться нехалькопиртная кристаллическая структура, в частности сфалеритная (кубическая) [16–18]. Рентгенографическое исследование, проведенное нами ранее [28], указывает на возможное формирование в стеклах сфалеритной решетки для наночастиц тройных соединений CuInS_2 – CuInSe_2 .

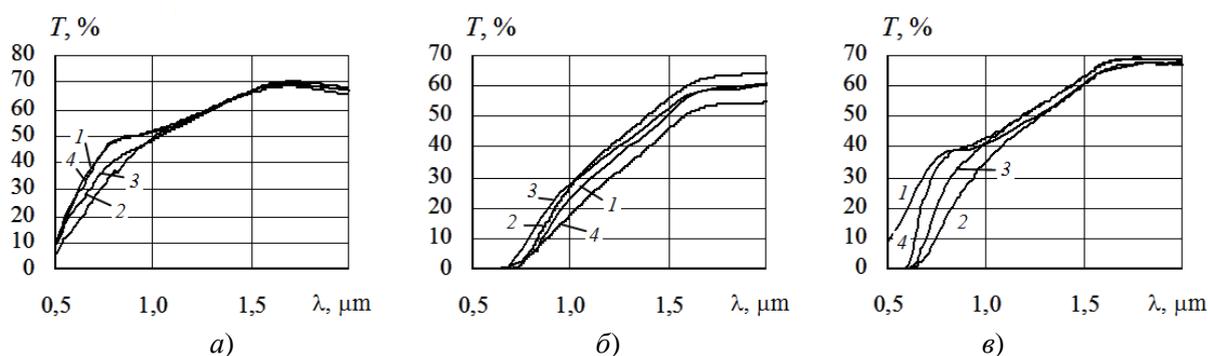


Рис. 1. Спектры пропускания стекол с наночастицами CuInTe_2 при различной концентрации введенного CuInTe_2 (мас. %): *a* — 0,5; *б* — 0,75; *в* — 1,0; до (1) и после термообработки при температурах: 500°C (2), 550°C (3), 600°C (4)

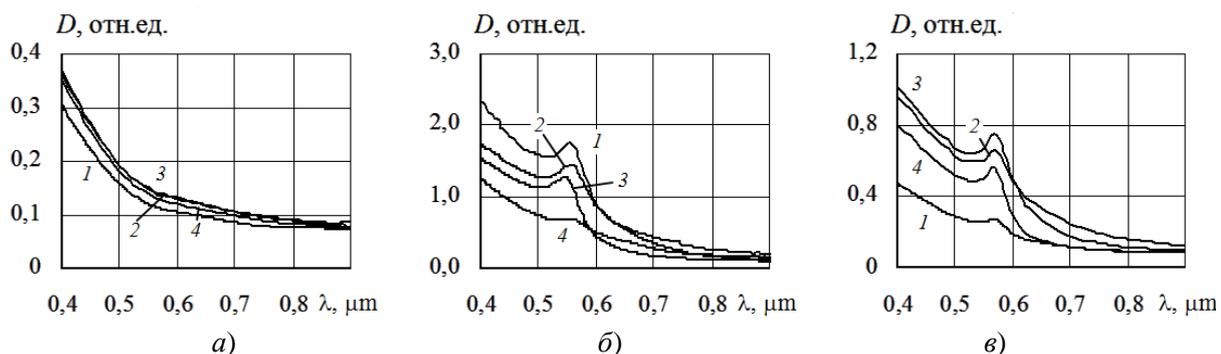


Рис. 2. Спектры поглощения стекол с наночастицами CuInTe_2 при различной концентрации введенного CuInTe_2 (мас. %): *a* — 0,5; *б* — 0,75; *в* — 1,0; до (1) и после термообработки при температурах: 500°C (2), 550°C (3), 600°C (4)

В видимой области спектры поглощения стекол с концентрацией CuInTe_2 0,5 мас% представляют собой ниспадающие кривые, и выраженных полос поглощения нет (рис. 2). Напротив, для стекол, содержащих 0,75 и 1,0 мас% CuInTe_2 , на спектрах поглощения в области 550–570 нм проявляется максимум, который несколько смещается в длинноволновую область при большей концентрации полупроводника.

Дополнительная термообработка стекол, содержащих 0,75 мас% CuInTe_2 (рис. 1), не вносит существенных изменений в форму спектральной кривой в ИК-области, и только после термообработки при 600°C происходит небольшое смещение спектра в область длинных волн. Наибольший эффект от термообработки наблюдается при содержании CuInTe_2 0,5 и 1,0 мас%. После термообработки при 500 и 550°C уменьшается поглощение, соответствующее

области 0,8–0,9 мкм, и при содержании CuInTe_2 1,0 мас% левая часть спектральной кривой смещается в длинноволновую область.

В видимой области спектры поглощения (рис. 2) претерпевают более заметные изменения лишь после термообработки стекол, содержащих 1,0 мас% CuInTe_2 : увеличивается интенсивность максимума при ~ 560 нм, и наблюдается небольшой сдвиг его в высокоэнергетическую область. При концентрации CuInTe_2 0,75 мас% интенсивность максимума при $\lambda \sim 560$ нм после термообработки сохраняется, и также наблюдается его небольшое смещение в область больших энергий. Термообработка стекол при температурах, близких к температуре размягчения матрицы, может способствовать протеканию процессов разделения фаз [29], и в результате происходит усложнение спектров как в видимой, так и в ИК-областях.

Наблюдаемые на спектрах в видимой области максимумы (550–570 нм) можно отнести к проявлению экситонного перехода ($1s-1s$) в наночастицах, характерного для частиц с размерным эффектом, и тогда его смещение может быть связано с изменением размеров частиц, стимулированным термообработкой стекол. Такое смещение должно быть значительным для частиц малого размера. В исследуемых стеклах сформированные частицы имеют размер более 10 нм, и поэтому смещение экситонных максимумов вследствие размерного эффекта невелико. Между тем, высокоэнергетический сдвиг спектральной кривой (рис. 1) может быть следствием изменения других характеристики наночастиц, в частности, кристаллической структуры. Квантово-размерный эффект для CuInTe_2 со структурой сфалерита, возможность которой предполагается для таких наночастиц, может быть более выражен, чем для CuInTe_2 со структурой халькопирита, поскольку при более высокой симметрии (сфалерит) существует вероятность вырождения ряда уровней энергии и увеличение E_g . Отсутствие экситонных максимумов на спектрах стекол, содержащих 0,5 мас% CuInTe_2 , можно объяснить большей дефектностью сформированных наночастиц и более широким распределением по размерам при малой (неоптимальной) концентрации полупроводника в стекле.

Исследования спектров ФЛ при возбуждении светом различных длин волн из области поглощения полупроводникового соединения позволяют получить дополнительную информацию о состоянии наночастиц полупроводниковой фазы (рис. 3, 4). Результаты измерений приведены для образцов, содержащих 0,75 мас.% CuInTe_2 , до и после дополнительной термообработки стекол (рис. 4). Для трех представленных на рис. 3 длин волн возбуждения поведение спектров ФЛ довольно сходно: наблюдается несимметричная полоса с максимумом 620 нм, у которой для второй компоненты максимум располагается около 650 нм и полоса меньшей интенсивности с максимумом 750–770 нм. Длины волн возбуждения ФЛ 400–500 нм по энергии попадают намного выше края собственного поглощения CuInTe_2 (даже с учетом возможного размерного сдвига, который в данном случае незначителен), и эта серия спектров показывает, что в случае разных длин волн возбуждения релаксация поглощаемой энергии происходит практически одинаково.

При возбуждении светом с большей длиной волны, чем представленные данные ($\lambda > 500$ нм), новых полос ФЛ не появляется, а полосы, показанные для возбуждения светом с длиной волны 400–500 нм, резко уменьшаются и становятся почти на уровне фона. Свет с меньшей длиной волны ($\lambda < 400$ нм) испытывает уже значительное поглощение в матрице стекла. При этом довольно значительная разница между энергиями возбуждающих квантов и положением основных полос указывает на неэкситонную природу ФЛ, а происхождение полос, показанных на рис. 3, может быть связано с дефектами, выполняющими роль ловушек фотоэлектронов, которые образуются в структуре теллурида (катионные дефекты). Такого рода дефекты могут образовываться при используемом способе синтеза стекол за счет частичного разложения тройного соединения и частичного улетучивания теллура. Другими словами, могут иметь место вакансии ионов теллура, избыточные межузельные ионы меди или поверхностные дефекты.

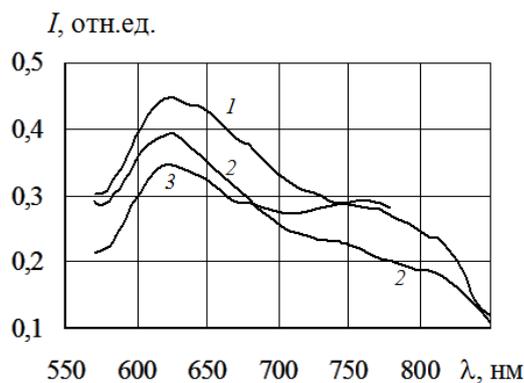


Рис. 3. Спектры ФЛ стекол, содержащих наночастицы CuInTe_2 (0,75 мас. %), при разных длинах волн возбуждения (нм): 400 (1); 450 (2); 500 (3)

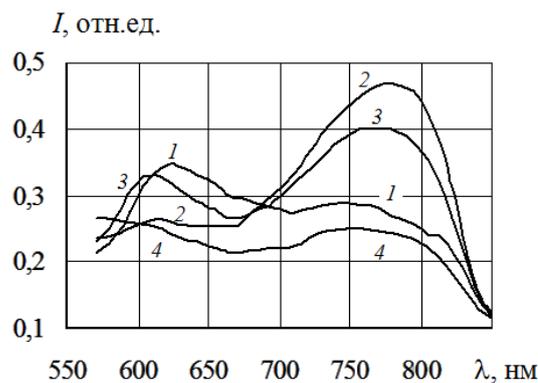


Рис. 4. Спектры ФЛ стекол, содержащих наночастицы CuInTe_2 (0,75 мас. %), до (1) и после термообработки при температурах (°C): 500 (2); 550 (3); 600 (4). Длина волны возбуждения 450 нм

Результаты действия вторичной термообработки на ФЛ исследуемых стекол представлены на рис. 4 для длины волны возбуждения 450 нм. Можно видеть, что термообработка оказывает весьма существенное влияние на спектры ФЛ: полоса с максимумом 770–780 нм, которая была слабо выражена до термообработки (рис. 3), резко увеличивается по интенсивности, а более коротковолновая полоса (620–650 нм), напротив, становится менее интенсивной. Однако, эффект термообработки стекол на интенсивность полос ФЛ носит сложный характер в зависимости от температуры: он максимален для 500°C и минимален для 600°C. Спектры поглощения (рис. 2) при разной температуре термообработки изменялись незначительно. Можно заключить, что в результате прогрева стекол происходят изменения в наночастицах, мало влияющие на поглощение света, но значительно отражающиеся на процессе релаксации поглощенной световой энергии. При термообработке наблюдается небольшое увеличение размеров наночастиц [23, 27], но могут иметь место и структурные изменения в них. Две полосы ФЛ, которые наблюдаются в термообработанных образцах, могут свидетельствовать о формировании разных типов дефектов, служащих эффективными ловушками фотоэлектронов. Они существуют в нетермообработанных образцах, но в температурном интервале 500–550°C их образование интенсифицируется, а далее, вероятно, образуется больше дефектов, ответственных за безызлучательную рекомбинацию, что обуславливает наблюдаемое тушение ФЛ.

Заключение

Синтезированы силикатные стекла, содержащие наночастицы CuInTe_2 со средним размером 15–30 нм. Изучены оптические свойства стекол в видимой и ближней ИК-области. Изменения в результате вторичной термообработки стекол в спектрах поглощения (в видимой области) незначительны, а смещение спектров пропускания (в ближней ИК-области) могут быть связаны с термостимулированным ростом частиц. Появление экситонного максимума при 550–570 нм при определенных концентрациях CuInTe_2 в стекле может свидетельствовать о проявлении эффекта размерного квантования для наночастиц вследствие формирования сфалеритной кристаллической структуры, нехарактерной для массивного материала. ФЛ таких наночастиц, состоящая из нескольких широких полос разной интенсивности, оказывается весьма чувствительна к термообработке стекол при температурах около температуры размягчения матрицы и обусловлена, по-видимому, дефектами кристаллической структуры.

SILICATE GLASSES WITH CuInTe₂ NANOPARTICLES

I.V. BODNAR, V.S. GURIN, N.P. SOLOVEI, A.P. MOLOCHKO

Abstract

Optical absorption in the near-IR and visible spectral range and photoluminescence of a silicate glass with CuInTe₂ nanoparticles was studied. An effect of the second heat treatment upon optical properties of the nanoparticles was established also. The spectral features can be explained by formation of defects in the crystalline structure of nanoparticles in the process of their synthesis and possible change of the type of their crystalline lattice.

Литература

1. Суздальев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов М., 2006.
2. Гайсин В.А., Карпов С.П., Колобкова Е.В. и др. // ФТТ. 1999. Т. 41. С. 1505.
3. Колобкова Е.В., Липовский А.А., Петриков В.Д. // Физики и химия стекла. 2002. Т. 28. С. 349.
4. Garonenko S.V. Optical properties of semiconductor nanocrystals. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1998.
5. Semiconductor nanocrystal quantum dots. Synthesis, Assembly, Spectroscopy and Applications. Ed. by A.L. Rogach. Springer-Verlag, Wien. 2008.
6. Петровский Г.Т., Жилин А.А., Шапкин В.С., Онущенко А.А. // Опт. журнал. 1998. Т. 65. С. 29.
7. Валов П.М., Лейман В.И. // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 2060.
8. Васильев М.И., Логинов Д.К., Голубков В.В. // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. С. 927.
9. Боднар И.В., Молочко А.П., Гурин В.С. // Неорг. матер. 1997. Т. 33. С. 23.
10. Боднар И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. // Неорг. матер. 1993. Т. 22. С. 1226.
11. Боднар И.В., Молочко А.П., Соловей Н.П. // Неорг. матер. 2000. Т. 36. С. 1527.
12. Гуринович Л.И., Гурин В.С., Иванов В.А. и др. // ЖПС. 1998. Т. 65. С. 387.
13. Боднар И.В., Забелина И.А. // ЖПС, 1994. Т. 60. С. 320.
14. Казмерски Л.Л., Вагнер С. В кн.: Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики / Под ред. Т. Коутса, Дж. Микина. М., 1998.
15. Wide-Gap Chalcopyrites / Ed. by S. Siebentritt, U. Rau. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2006.
16. Pern F.J., Noufi R., Mason A., Franz A. // Thin Sol. Films. 1991. Vol. 202. P. 1299.
17. Vogel J., Thouin L., Lincot D. // J. Electrochem. Soc. 1996. Vol. 143. P. 2173.
18. Alvarez-Garsia J., Varcones B., Perez-Rodriguez A. et al. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 054 303.
19. Боднар И.В., Гурин В.С., Соловей Н.П., Молочко А.П. // Неорг. матер. 2004. Т. 40. С. 915.
20. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. М., 1979.
21. Physics of Ternary Compounds. Landolt-Boernstein, New Series, Group 111, V. 17-h. Springer-Verlag, Berlin, 1985.
22. Ковчур С.Г. Окрашивание стекла переходными и редкоземельными элементами. Минск, 1995.
23. Боднар И.В., Гурин В.С., Соловей Н.П., Молочко А.П. // ФТП. 2007. Т. 41. С. 959.
24. Кутюлин С.А., Нейч А.И. Физическая химия цветного стекла. М., 1988.
25. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла. М., 2006.
26. Боднар И.В., Гурин В.С., Молочко А.П. и др. // ФТТ. 2002. Т. 36. С. 317.
27. Боднар И.В., Соловей Н.П., Гурин В.С., Молочко А.П. // ФТП. 2004. Т. 38. С. 1447.
28. Боднар И.В., Гурин В.С., Молочко А.П. и др. // ЖПС. 2000. Т. 67. С. 350.
29. Аппен А.А. Химия стекла. Л., 1974.