

Формирование наночастиц серебра на поверхности силикатных стекол после ионного обмена

© П.А. Образцов¹, А.В. Нащекин¹, Н.В. Никоноров², А.И. Сидоров², А.В. Панфилова¹, П.Н. Брунков¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aisidorov@qip.ru

(Поступила в Редакцию 19 ноября 2012 г.)

Экспериментально показано, что термообработка в парах воды силикатных стекол с ионами серебра, введенными методом ионного обмена, приводит к образованию на поверхности стекла слоя наночастиц серебра с высокой плотностью упаковки. Представлены результаты исследования морфологии образцов методами атомно-силовой и электронной микроскопии, рентгеноспектрального анализа состава наночастиц при различных режимах обработки, а также спектры оптической плотности и люминесценции на разных стадиях обработки. Предложены механизмы, объясняющие процессы формирования наночастиц серебра при термообработке в парах воды на поверхности стекол после ионного обмена.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. (Соглашение № 14.В37.21.0169, Минобрнауки РФ) и СПб НИУ ИТМО (тема № 411403), с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

1. Введение

Наночастицы благородных металлов (Au, Ag, Pt) и меди, обладающие плазмонными резонансами [1], находят применение при создании химических сенсоров и биосенсоров на основе усиления люминесценции [2], рамановского рассеяния [3], а также на основе спектрального сдвига плазмонных резонансов при изменении показателя преломления среды [4]. Основным эффектом, который при этом используется, является локальное усиление амплитуды поля электромагнитной волны в условиях плазмонного резонанса. Для синтеза металлических наночастиц могут быть использованы химические реакции в жидких и полимерных средах [5–7], электрохимические методы [8], вакуумное напыление или лазерная абляция на подложку [9], ионная имплантация [10,11] и ряд других методов.

В стеклах, содержащих ионы серебра и фотосенсибилизатор, например ионы церия, наночастицы серебра могут быть сформированы путем ультрафиолетового облучения и последующей термообработки [4]. В данном случае происходит фотоионизация ионов церия, а образующиеся при этом электроны восстанавливают ионы серебра. Термическая диффузия атомов серебра в стекле при термообработке приводит к формированию наночастиц. В качестве восстановителя ионов серебра в приповерхностных слоях стекла может быть использован электронный пучок [12]. Восстановление ионов серебра в стеклах может быть осуществлено с помощью термообработки в атмосфере водорода [13] или в парах воды [14].

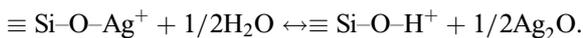
Для создания высокой концентрации ионов серебра в приповерхностных слоях щелочных стекол применяется метод ионного обмена [15,16]. Данный метод широко используется для создания оптических волноводов в стеклах. Так, при замене ионов натрия на ионы серебра методом ионного обмена происходит увеличение показателя преломления в приповерхностном слое стекла и формирование оптического волновода. Если такое стекло содержит восстановители, например ионы мышьяка или железа, то термообработка стекла при температуре выше температуры стеклования приводит к формированию в ионообменном слое наночастиц серебра [17,18]. Однако, как показали наши предварительные эксперименты, при термообработке стекол после ионного обмена в восстановительных условиях при температуре значительно ниже температуры стеклования часть серебра выходит из ионообменного слоя на поверхность стекла и образует наночастицы и более сложные наноструктуры. Целями данной работы было исследование условий протекания данного процесса и изучение влияния температуры, продолжительности термообработки и состава стекол на морфологию и оптические свойства наночастиц серебра на поверхности стекла после ионного обмена.

2. Методика эксперимента

В экспериментах использовались полированные пластины из стекла М4 состава $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--MgO--Al}_2\text{O}_3$ и оптического стекла К8, имеющего следующий состав:

$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$. Стекло К8 содержит малую добавку оксида мышьяка (As_2O_3), который является восстановителем. Однако, как показали контрольные эксперименты, оксид мышьяка начинает проявлять восстановительные свойства лишь при температуре выше 500°C . Температура стеклования стекла К8 была измерена на дифференциальном сканирующем калориметре STA6000 (Perkin-Elmer) и составила 560°C . Выбор стекла К8 для проведения экспериментов обусловлен тем, что в состав данного стекла входят ионы K^+ (ионный радиус $r = 1.33 \text{ \AA}$), которые в отличие от ионов Na^+ ($r = 0.98 \text{ \AA}$) существенно уменьшают коэффициент диффузии серебра ($r = 1.1 \text{ \AA}$) в силикатных стеклах в силу большого различия радиусов ионов калия и серебра [19,20]. Это дает возможность получить информацию о влиянии подвижности ионов и атомов серебра на процесс формирования наночастиц серебра на поверхности стекла.

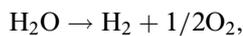
Ввод серебра в стекло методом ионного обмена проводился из расплава смеси AgNO_3 (5 wt.%) + NaNO_3 (95 wt.%) при температуре 315°C в течение 5–15 min. Расчет показывает, что в этом случае глубина проникновения ионов серебра составляет 10–30 μm . Термообработка образцов проводилась в воздушной среде при атмосферном давлении в реакторе, представляющем собой трубу из кварцевого стекла с нагревателем. Для исключения продолжительных стадий нагрева и остывания образцы помещались в реактор, уже нагретый до требуемой температуры, и по завершении термообработки извлекались из горячего реактора. Для создания восстановительных условий через реактор пропусклся поток паров воды из колбы с кипящей водой. В [14] предложен следующий механизм восстановления ионов серебра в стекле в парах воды:



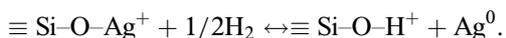
При повышенной температуре происходит разложение оксида серебра



с образованием атомарного серебра и частичная диссоциация молекул воды



приводящая к реакции, в результате которой в стекле также возникает атомарное серебро



Измерение спектров оптической плотности образцов производилось с помощью спектрофотометра Carry 500 (Varian). Спектры люминесценции измерялись с помощью волоконного спектрометра EPP2000-UVN-SR (StellarNet) с возбуждением люминесценции полупроводниковым лазером с длиной волны $\lambda = 405 \text{ nm}$. Спектры оптической плотности и люминесценции измеря-

лись при комнатной температуре. Исследования топографии поверхности образцов проводились на атомно-силовом микроскопе (AFM) Dimension 3100 (Veeco) при комнатной температуре и влажности атмосферы $\sim 30\%$ с использованием зондов RTESP (Bruker). Радиус закругления конца зонда составлял 10 nm. Рельеф поверхности образца определялся в полуконтактном режиме с одновременным измерением топографического и фазового AFM изображений. Для получения изображения наночастиц серебра использовался сканирующий электронный микроскоп (SEM) JSM 7001F (JEOL), оборудованный энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments (INCA PentaFETx3) для проведения рентгеноспектрального микроанализа.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Непосредственно после ионного обмена стекла М4 и К8 остаются бесцветными. После термообработки в парах воды поверхность стекол приобретает желтую или желто-коричневую окраску. На рис. 1, *a, b* показаны AFM-изображения поверхности стекла М4 после термообработки в парах воды в течение $\tau = 10 \text{ min}$ и 30 min при $t = 400^\circ\text{C}$. Из рисунка видно, что термообработка в парах воды приводит к появлению на поверхности стекла большого числа близкорасположенных наночастиц. Наночастицы слабо связаны с поверхностью стекла и легко удаляются механическим стиранием. При $\tau = 10 \text{ min}$ форма наночастиц близка к сферической, а их средний размер составляет 10–30 nm. При увеличении продолжительности термообработки средний размер наночастиц увеличивается до 25–60 nm и появляются наночастицы не только сферические, но и имеющие форму вытянутых эллипсоидов. При этом, как видно из рис. 1, *b*, наиболее крупные наночастицы представляют собой результат слияния двух соседних наночастиц. При значительном увеличении продолжительности термообработки происходит качественное изменение морфологии наноструктур на поверхности стекла. На рис. 1, *c* показано фазовое AFM-изображение поверхности стекла М4 после ионного обмена и термообработки в парах воды при $t = 200^\circ\text{C}$ в течение 1.5 h. Из рисунка видно, что кроме сферических наночастиц (светлые точки) возникают изолированные нанопроволоки и фрактальные дендриты, сформированные из большого количества нанопроволок.

Рентгеноспектральный микроанализ поверхности стекла после ионного обмена и термообработки в парах воды (рис. 2, *a*) позволяет сделать вывод, что наночастицы и наноструктуры на поверхности стекла состоят из серебра, имеющего пики в интервале энергий 2.5–3.5 keV. После удаления наночастиц с поверхности на спектре остаются пики, соответствующие основным компонентам стекла (Si, O, Na) и слабовыраженный пик серебра в интервале энергий 2.8–3.2 keV (рис. 2, *b*).

Данный пик, возможно, связан как с некоторым количеством наночастиц серебра на поверхности стекла, оставшихся после механического удаления, так и с серебром в приповерхностном слое стекла, которое при

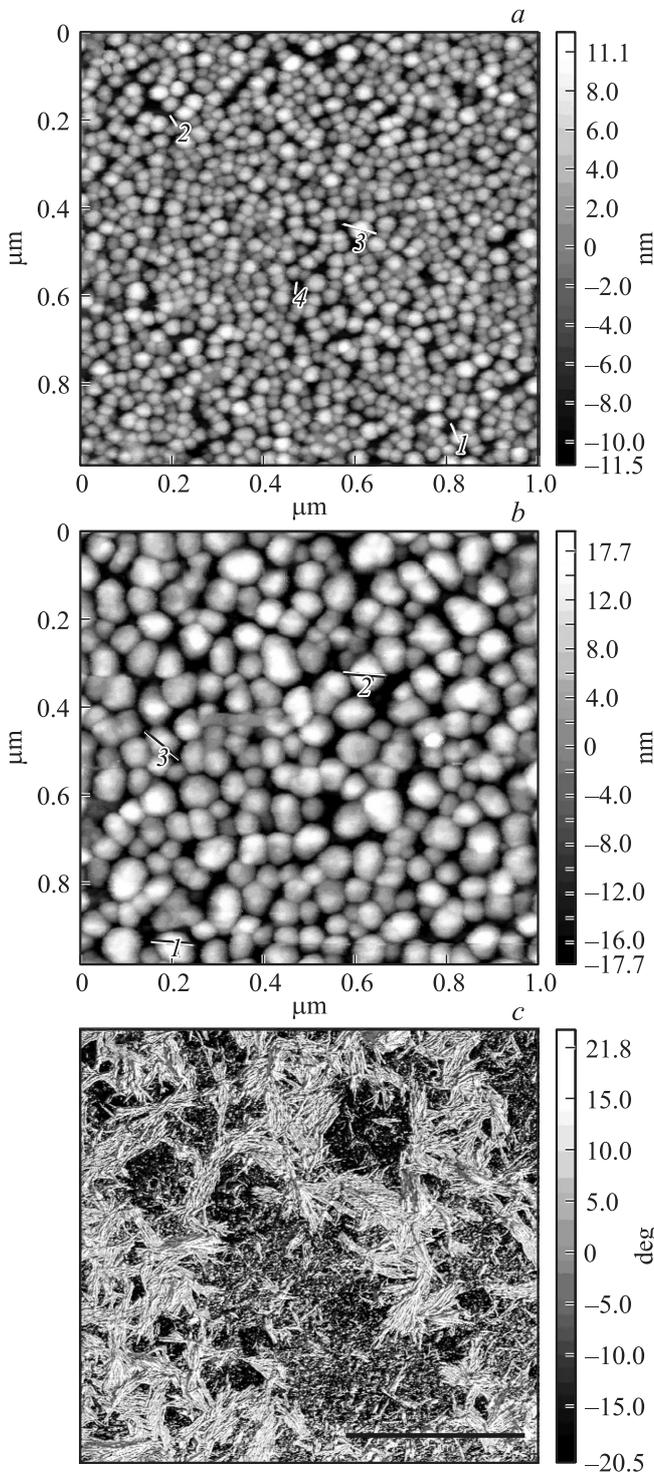


Рис. 1. AFM-изображения наночастиц серебра на поверхности стекла М4 после термообработки в парах воды в течение 10 (a) и 30 min (b) при $t = 400^\circ\text{C}$. c — фазовое AFM-изображение поверхности стекла М4 после термообработки в парах воды при $t = 200^\circ\text{C}$ в течение 1.5 h. Масштаб — $2\ \mu\text{m}$.

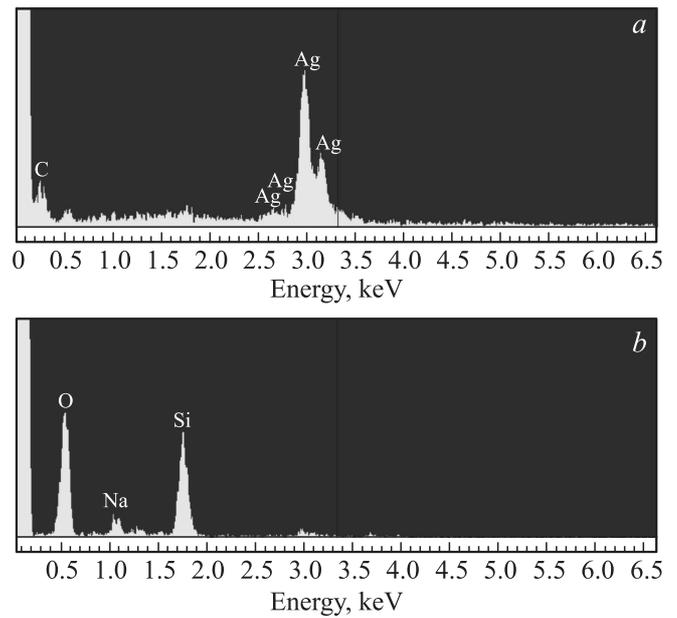


Рис. 2. Рентгеноспектральный микроанализ поверхности стекла М4 после ионного обмена и термообработки в парах воды (a) и после механического удаления наночастиц с поверхности стекла (b).

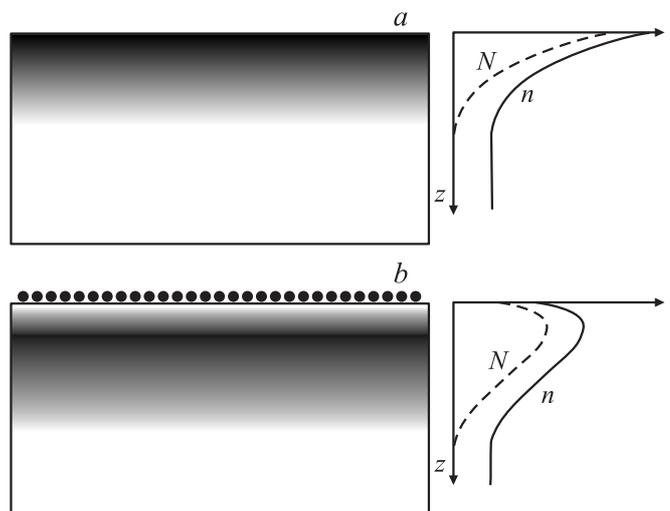


Рис. 3. Изменение концентрации (N) и показателя преломления (n) по глубине стекла после ионного обмена (a) и после термообработки в парах воды (b).

термообработке не вышло на поверхность. Контрольные эксперименты показали, что термообработка стекол после ионного обмена в сухой атмосфере не приводит к появлению описанных выше эффектов.

Таким образом, термообработка стекол в восстановительных условиях после ионного обмена приводит к выходу части серебра на поверхность стекла и формированию на поверхности наночастиц. На качественном уровне данный процесс иллюстрирует рис. 3. При

ионном обмене вблизи поверхности стекла формируется слой с высокой концентрацией серебра, которое находится в основном в виде ионов (рис. 3, *a*). В этом же слое возникает область с повышенным показателем преломления, которая представляет собой градиентный планарный волновод [16]. Ионы серебра не могут выйти на поверхность стекла, так как это привело бы к нарушению электронейтральности стекла. Кроме того, ионы серебра не могут образовать наночастицы из-за кулоновского отталкивания. При обычной термообработке происходит термическая диффузия ионов серебра в глубь стекла и расплывание волновода. При термообработке в восстановительных условиях у нейтральных атомов серебра появляется возможность выхода на поверхность стекла, так как последняя представляет собой дефектный слой с развитой сетью оборванных химических связей, рельефом и трещинами слоя, а граница стекло–воздух является областью с высоким градиентом концентрации серебра. В результате миграции по поверхности стекла атомы серебра образуют наночастицы, а концентрация серебра вблизи поверхности уменьшается (рис. 3, *b*). Необходимо отметить, что в процессе роста наночастиц существенно изменяется температура их плавления. Так, массивное серебро имеет температуру плавления 1233 К, наночастицы серебра диаметром 30 нм — 1159 К, а наночастицы диаметром 8 нм — 862 К [21]. Поэтому можно утверждать, что при зарождении и начальной стадии роста в условиях повышенной температуры наночастица может находиться в расплавленном состоянии и принимать форму, близкую к сферической. Очевидно, что описанные выше процессы могут происходить и в стеклах, в которые серебро вводилось при их синтезе (варке). Однако в этом случае ионы серебра равномерно распределены по всему объему стекла, и для достижения ими поверхности стекла при термообработке потребуется значительное время. В случае стекол с ионным обменом ионы серебра с высокой концентрацией находятся в тонком приповерхностном слое стекла. Это обеспечивает высокую эффективность образования наночастиц серебра на поверхности стекла за короткие временные интервалы.

На рис. 4, *a* показаны спектры оптической плотности стекла М4 до ионного обмена (кривая 1), после ионного обмена (кривая 2), после термообработки в парах воды (кривая 3) и после механического удаления наночастиц серебра с поверхности стекла (кривая 4). Из рисунка видно, что после ионного обмена происходит незначительное увеличение поглощения в широком спектральном интервале. Увеличение поглощения связано с тем, что при ионном обмене в стекле, кроме ионов серебра, могут формироваться молекулярные ионы серебра и нейтральные молекулярные кластеры серебра вида Ag_n ($n = 2-4$). Ионы Ag^+ и молекулярные ионы Ag_n^{m+} вносят вклад в поглощение, в основном в ультрафиолетовой области спектра (например, [22]). Исключением являются димеры Ag^+-Ag^+ , имеющие полосу поглощения вблизи $\lambda = 465$ нм [22]. Нейтральные

молекулярные кластеры серебра различных типов поглощают как в ультрафиолетовой, так и в видимой областях спектра [22,23]. Появление таких молекулярных кластеров связано с тем, что положительные ионы серебра при движении в стекле могут захватывать электроны с немостиковых (не полностью включенных в сетку стекла) ионов кислорода [16] и с других дефектов стекла. Термообработка в парах воды приводит к возникновению на спектре двух полос поглощения на $\lambda = 350$ и 460 нм, связанных с плазмонными резонансами наночастиц серебра. После механического удаления наночастиц серебра с поверхности стекла плазмонные полосы поглощения исчезают, и восстанавливается низкий уровень поглощения. Это подтверждает сделанный ранее вывод о том, что наночастицы серебра формируются только на поверхности стекла. Кривая 4 проходит ниже кривой 2, что связано с уменьшением концентрации серебра в приповерхностном слое стекла.

Наночастицы серебра сферической формы и диаметром 2–20 нм, окруженные средой с показателем преломления $n = 1$, имеют одну плазмонную полосу поглощения, связанную с плазмонным резонансом в спектральном интервале 390–400 нм [1]. В наших экспериментах наблюдаются две плазмонные полосы поглощения: одна с максимумом в спектральном интервале 350–360 нм, вторая с максимумом в спектральном интервале 450–470 нм. Основными факторами, определяющими форму и спектральное положение плазмонных полос поглощения, являются следующие.

1. Отклонение формы наночастиц от сферической. Известно (например, [1]), что металлические наночастицы в форме эллипсоида вращения имеют две плазмонные полосы поглощения, в форме обобщенного эллипсоида — три полосы.

2. При диаметре сферических наночастиц серебра более 20 нм происходит длинноволновый сдвиг плазмонной полосы поглощения из-за того, что в „крупных“ наночастицах существенными становятся мультипольные эффекты [1].

3. При малом расстоянии между наночастицами (менее 10 нм) существенным становится электромагнитное взаимодействие между ними. Это приводит к появлению двух плазмонных полос поглощения, смещенных в коротковолновую и длинноволновую стороны относительно плазмонной полосы изолированной сферической наночастицы [1,6].

4. В нашем случае наночастицы серебра расположены на поверхности оптического волновода. Это приводит к появлению возможности электромагнитного взаимодействия между наночастицами, расположенными на большом расстоянии, через возбуждение волноводных мод. Подобная ситуация теоретически и экспериментально рассмотрена в работе [24].

Анализ АФМ изображений поверхности стекла (рис. 1) позволяет сделать вывод, что в нашем случае вклад в формирование плазмонных спектров поглощения вносят все четыре фактора. Однако, учитывая

высокую плотность упаковки наночастиц, наибольшее влияние оказывает электромагнитное взаимодействие между наночастицами.

На рис. 4, *b* показаны спектры люминесценции стекла М4 на разных стадиях обработки. На рис. 4, *c* по-

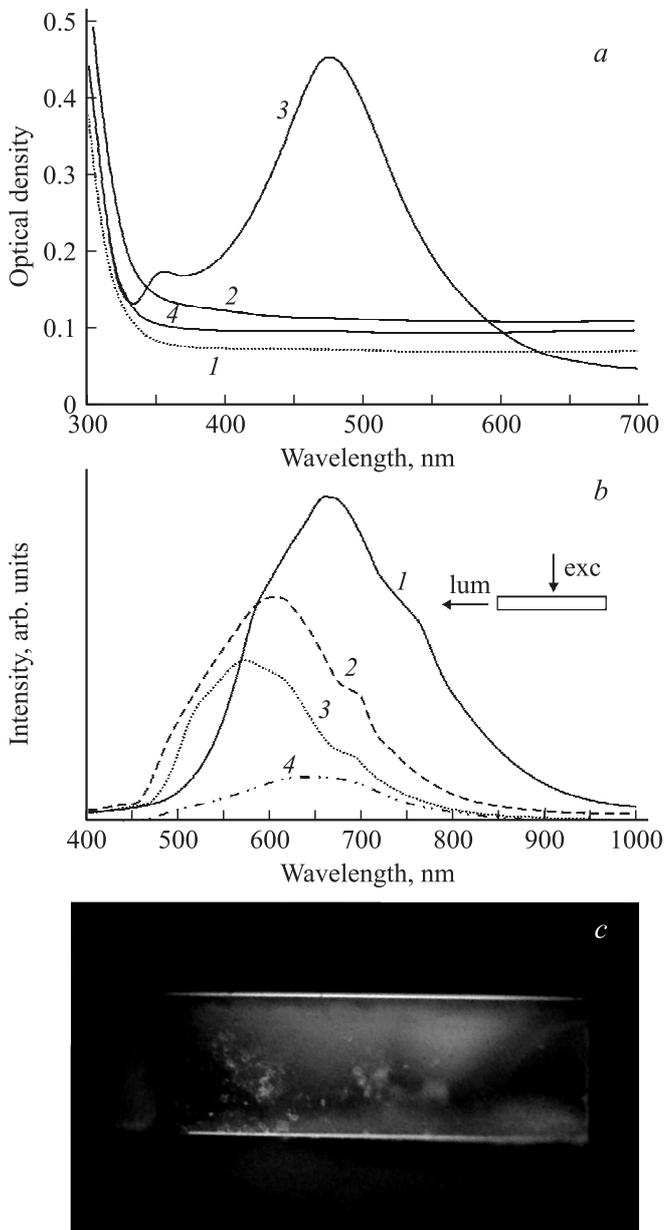


Рис. 4. *a* — спектры оптической плотности стекла М4 до ионного обмена (1), после ионного обмена (2), после термообработки в парах воды при $t = 350^\circ\text{C}$ в течение 30 min (3) и после удаления наночастиц серебра с поверхности стекла (4). *b* — спектры люминесценции стекла М4 после ионного обмена (1), после термообработки в парах воды при $t = 350^\circ\text{C}$ в течение 30 min (2), после удаления наночастиц серебра с поверхности стекла (3) и разность спектров 2 и 3 (4). Длина волны возбуждения 405 nm. На вставке — оптическая схема измерений. *c* — фотография люминесценции волноводных слоев в стекле после ионного обмена. Длина волны возбуждения 405 nm.

казана фотография торца стекла с люминесцентными волноводами, сделанная с помощью оптического микроскопа. Из рис. 4, *c* видно, что большая часть излучения люминесценции сосредоточена в приповерхностных волноводных слоях стекла. Свечение в объеме стекла связано с рассеянным излучением люминесценции, не захваченным волноводными слоями. Спектр люминесценции стекла после ионного обмена (рис. 4, *b*, кривая 1) представляет собой широкую структурированную полосу в спектральном интервале 500–900 nm с максимумом на $\lambda = 650$ nm. Сопоставление с литературными данными [22,25] позволяет сделать вывод, что вклад в данную полосу люминесценции при возбуждении светом с $\lambda = 405$ nm вносят, в основном, нейтральные молекулярные кластеры Ag_2 и Ag_3 . Атомарное серебро и молекулярные ионы серебра в данном случае не участвуют в люминесценции, так как их полосы возбуждения люминесценции лежат в ультрафиолетовой области спектра [22]. После термообработки в парах воды интенсивность полосы люминесценции уменьшается и она смещается в спектральный интервал 460–800 nm с максимумом на $\lambda = 590$ nm (рис. 4, *b*, кривая 2). Появление люминесценции в спектральном интервале 460–500 nm указывает на увеличение концентрации молекулярных кластеров Ag_4 , имеющих полосу люминесценции в данном спектральном интервале [26]. После удаления наночастиц серебра с поверхности стекла интенсивность и форма полосы люминесценции изменяются (рис. 4, *b*, кривая 3). Это указывает на то, что в люминесценцию стекла после термообработки вносят вклад и наночастицы серебра на его поверхности. Разность спектров 2 и 3 позволяет выделить полосу люминесценции наночастиц серебра на поверхности стекла (рис. 4, *b*, кривая 4). Данная полоса люминесценции расположена в спектральном интервале 500–800 nm с максимумом вблизи $\lambda = 640$ nm, что хорошо согласуется с литературными данными (например, [27]).

На рис. 5 показаны SEM-изображения наночастиц серебра на поверхности стекла К8 после ионного обмена и термообработки в парах воды в течение 20 min при $t = 200^\circ\text{C}$ (*a*) и 10 min при $t = 400^\circ\text{C}$ (*b*). Спектры оптической плотности стекла К8 на разных стадиях обработки показаны на рис. 6 (кривые 1–5). Из рис. 5, *a, b* видно, что термообработка стекла К8 в парах воды стекла также приводит к образованию наночастиц серебра на поверхности стекла. Однако в данном случае плотность упаковки наночастиц серебра на поверхности меньше, чем в случае стекла М4. Причиной этого является наличие в стекле К8 ионов K^+ , которые в отличие от ионов Na^+ существенно уменьшают коэффициент диффузии ионов и атомов серебра в стеклах [19,20]. Спектры оптической плотности для стекла К8, как и для стекла М4, имеют две плазмонные полосы поглощения. При этом увеличение температуры термообработки для $t > 200^\circ\text{C}$ приводит к „красному“ сдвигу длинноволновой полосы поглощения и „синему“ коротковолновой полосы поглощения. Это связано с увеличением концен-

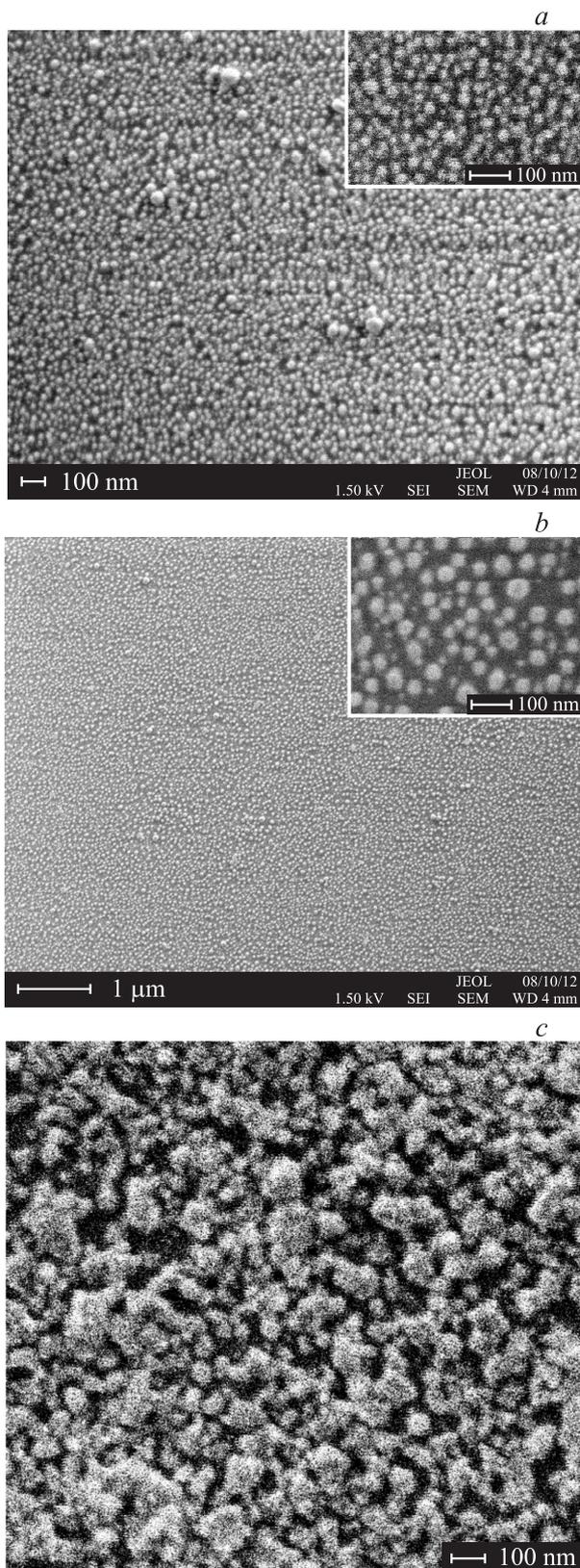


Рис. 5. SEM-изображения наночастиц серебра на поверхности стекла К8 после ионного обмена и термообработки в парах воды в течение 20 min при $t = 200^\circ\text{C}$ (a) и 10 min при $t = 400^\circ\text{C}$ (b). c — SEM-изображение поверхности стекла К8 после ионного обмена и хранения во влажной атмосфере при комнатной температуре в течение 20 суток.

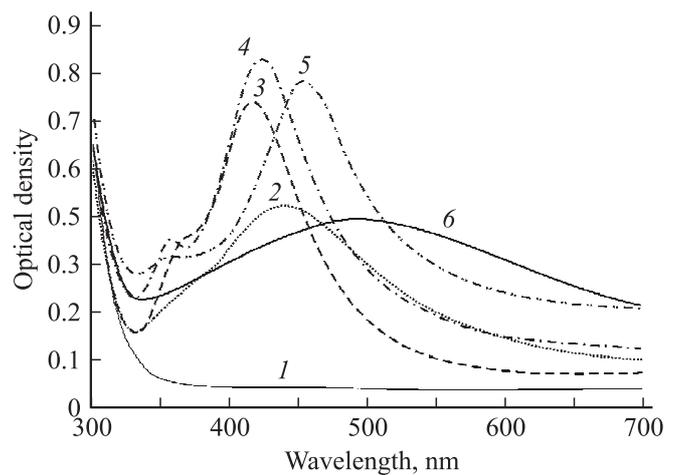


Рис. 6. Спектры оптической плотности стекла К8 до ионного обмена (1), после ионного обмена и термообработки в парах воды в течение 20 min при $t = 150$ (2), 200 (3), 300 (4) и 400 (5), после ионного обмена и хранения во влажной атмосфере при комнатной температуре в течение 20 суток (6).

трации наночастиц серебра, что приводит к увеличению электромагнитного взаимодействия между ними.

Влияние температуры и времени термообработки на размеры наночастиц серебра на поверхности стекла К8 показано в таблице. Из таблицы видно, что при увеличении температуры и времени термообработки наблюдается тенденция к увеличению размеров наночастиц.

Зависимость размеров наночастиц серебра от режимов термообработки в парах воды для стекла К8.

Одной из причин разброса частиц по размерам является наличие в приповерхностном слое стекла микро- и нанотрещин, возникающих при механической полировке стекла [28]. Такие трещины облегчают доступ паров воды в глубь стекла, что способствует увеличению эффективности восстановительных процессов. Кроме того, в области трещин облегчается выход атомарного серебра на поверхность стекла. Поэтому вблизи микротрещин образуются наиболее крупные наночастицы.

Зависимость размеров наночастиц серебра от режимов термообработки в парах воды для стекла К8

	Размер наночастиц, nm		
	мин.	средний	макс.
$t, ^\circ\text{C}$	Время термообработки 20 min		
150	10	20	40
200	15	25	40
300	15	30	50
400	15	35	50
τ, min	Температура термообработки 400°C		
10	10	30	50
20	15	35	50
30	20	40	75

Неожиданным оказался результат длительного (в течение 20 суток) хранения образца К8 с серебром, введенным ионным обменом, во влажной (90–100%) атмосфере при комнатной температуре. Исходно бесцветный образец приобрел сиреневую окраску, а анализ с помощью SEM показал появление на поверхности стекла слоя плотноупакованных наночастиц серебра неправильной формы с размерами от 30 до 120 нм (рис. 5, с). На спектре оптической плотности данного образца (рис. 6, кривая б) возникла широкая плазменная полоса поглощения в спектральном интервале 350–700 нм с максимумом вблизи $\lambda = 480$ нм. Столь широкая полоса поглощения обусловлена спектральным наложением плазменных полос поглощения наночастиц различной формы, а также электромагнитным взаимодействием между ними. Необходимо отметить, что во фрактальных образованиях близкорасположенных металлических наночастиц электромагнитное взаимодействие между ними может приводить к появлению „горячих точек“ — областей, в которых локальное усиление амплитуды поля электромагнитной волны в десятки-сотни раз превышает усиление поля вблизи изолированной наночастицы [1,6]. Поэтому такие образования представляют практический интерес при разработке химических сенсоров и биосенсоров на основе усиления люминесценции или рамановского рассеяния.

4. Заключение

Экспериментально показано, что термообработка в парах воды силикатных стекол, содержащих ионы серебра, введенные методом ионного обмена, приводит к появлению на поверхности стекла слоя наночастиц серебра со средним размером 20–40 нм. Основными механизмами, приводящими к появлению данного эффекта, являются восстановление ионов серебра в стекле, термодиффузия атомов серебра на поверхность стекла, миграция атомов по поверхности и формирование наночастиц. Высокая эффективность данных процессов объясняется высокой концентрацией ионов серебра в приповерхностном слое стекла после ионного обмена.

Список литературы

- [1] В.В. Климов. Наноплазмоника. Физматлит, М. (2009). 480 с.
- [2] M. Eichelbaum, K. Rademann. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1 (2009).
- [3] Y. Chen, J. J. Jaakola, A. Saynatjoki, A. Tervonen, S. Honkanen. *J. Raman Spectrosc.* **42**, 936 (2011).
- [4] Silver nanoparticles / Ed D.P. Perez. In-Tech, Vukovar, Croatia (2010). 334 p.
- [5] Л.А. Дыкман, В.А. Богатырев, С.Ю. Щеголев, Н.Г. Хлебцов. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение. Наука, М. (2008). 319 с.
- [6] С.В. Карпов, В.В. Слабко. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2003). 265 с.
- [7] L. Shang, S. Dong, G.U. Nienhaus. *Nano Today*. **6**, 401 (2011).
- [8] B.S. Gonzalez, M.J. Rodriguez, C. Blanco, J. Rivas, M.A. Lopez-Quintela, J.M.G. Martinho. *Nano Lett.* **10**, 4217 (2010).
- [9] А.П. Болтаев, Н.А. Пенин, А.О. Погосов, Ф.А. Пудонин. *ЖЭТФ* **123**, 1067 (2003).
- [10] Р.А. Ганеев, А.И. Ряснянский, А.Л. Степанов, М.К. Кодиров, Т. Усманов. *Опт. и спектр.* **95**, 1034 (2003).
- [11] A.L. Stepanov. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **4**, 45 (2003).
- [12] А.И. Игнатъев, А.В. Нащекин, В.М. Неведомский, О.А. Подсвилов, А.И. Сидоров, А.П. Соловьев, О.А. Усов. *ЖТФ*. **81**, 75 (2011).
- [13] C. Mohr, M. Dubiel, H. Hofmeister. *J. Phys.: Cond. Matter* **13**, 525 (2001).
- [14] Yu. Kaganovskii, E. Mogilko, A.A. Lipovskii, M. Rosenbluh. *J. Phys.: Conf. Ser.* **61**, 508 (2007).
- [15] Н.В. Никоноров, Г.Т. Петровский. *Физ. и хим. стекла.* **25**, 1, 21 (1999).
- [16] A. Tervonen, B.R. West, S. Honkanen. *Opt. eng.* **50**, 071 107 (2011).
- [17] U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical properties of metal clusters.* Springer-Verlag, Berlin (1995).
- [18] S.I. Najafi. *Introduction to glass integrated optics.* Artech House, USA (1992).
- [19] G.H. Chartier, P.J.R. Laybourn, A. Girod. *Electron. Lett.* **22**, 925 (1986).
- [20] A. Tervonen, S. Honkanen. *Opt. Lett.* **13**, 71 (1988).
- [21] C. Tang, Y.-M. Sung, J. Lee. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 201 903 (2012).
- [22] W. Zheng, T. Kurobori. *J. Lumin.* **131**, 36 (2011).
- [23] G.A. Ozin, H. Huber. *Inorg. Chem.* **17**, 1, 155 (1978).
- [24] B.J. Soller, D.G. Hall. *JOSA B* **19**, 2437 (2002).
- [25] S. Fedrigo, W. Harbich, J. Buttet. *J. Chem. Phys.* **99**, 5712 (1993).
- [26] C. Felix, C. Sieber, W. Harbich, J. Buttet, I. Rabin, W. Schulze, G. Ertl. *Chem. Phys. Lett.* **313**, 105 (1999).
- [27] H. Xu, K.S. Suslick. *ACS Nano*. **4**, 3209 (2010).
- [28] Справочник технолога-оптика / Под ред. С.М. Кузнецова, М.А. Окатова. Машиностроение, Л. (1983). 414 с.