

# Получение, структура и свойства металло-нанокompозитов в ниобате лития

© О.А. Плаксин<sup>\*,\*\*</sup>, Н. Кишимото<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> Nanomaterials Laboratory, National Institute for Materials Science, Tsukuba, 305-0003, Japan

<sup>\*\*</sup> Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, 249033 Обнинск, Калужская обл., Россия

E-mail: plax@mail.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 17 февраля 2006 г.)

Проведена имплантация ионов  $\text{Cu}^-$  с энергией 60 keV в кристаллы  $\text{LiNbO}_3$  при различных потоках ионов до флюенса  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. Исследованы структура, линейные и нелинейные оптические свойства имплантированных слоев. Проведены измерения оптического пропускания и ионно-индуцированного свечения  $\text{LiNbO}_3$  во время имплантации. Обнаружено, что имплантация приводит к образованию сложных нанокompозитов, состоящих из наночастиц металлической меди и нанодоменов матрицы. Распределения наночастиц и нанодоменов в имплантированном слое не коррелируют друг с другом. Показано, что вариации линейного и нелинейного оптического поглощения нанокompозитов определяются в основном вариациями химического состава и структуры матрицы.

Работа выполнена при поддержке Бюджета ядерных исследований Министерства образования, культуры, спорта, науки и технологий Японии (Budget for Nuclear Research of the MEXT).

PACS: 77.84.-s, 78.84.Dy, 85.40.Ry.

## 1. Введение

Нелинейно-оптические волноводные материалы, такие как  $\text{LiNbO}_3$  с внедренными наночастицами меди, относятся к классу перспективных материалов для оптических устройств фемтосекундного диапазона благодаря эффектам электромагнитного поля, связанным с поверхностным плазменным резонансом (ППР) в наночастицах [1,2]. Ионная имплантация позволяет вводить такие элементы, которые не смешиваются с материалом подложки при использовании других методов, а также создавать квазидвумерные наноструктуры. В частности, нанокompозиты на основе  $\text{LiNbO}_3$ , созданные методом имплантации отрицательных ионов меди, обладают самым быстрым нелинейно-оптическим откликом по сравнению с нанокompозитами на основе других оксидных подложек, таких как кварцевое стекло ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ),  $\text{SrTiO}_3$  и магневая шпинель [2,3].

Различные факторы, включая собственную оптическую нелинейность кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  [2] и структурные изменения, индуцированные ионной имплантацией, могут приводить к улучшению нелинейно-оптических свойств нанокompозитов. Оптические свойства нанокompозитов можно контролировать, изменяя энергию, поток и флюенс имплантируемых ионов, влияя тем самым на распределение металлических наночастиц по размерам и глубине залегания. Образование наночастиц сопровождается также изменениями химического состава и структуры материала подложек вследствие: 1) накопления имплантированных атомов и селективного распыления; 2) смещений атомов в каскадах столкновений [4,5].

Обычно нанокompозиты исследуют после имплантации. Однако для понимания кинетики процессов при

высоких потоках ионов необходимы методики мониторинга во время имплантации, такие как спектроскопия ионно-индуцированного свечения (ИИС) [4]. Ранее методом ИИС был исследован внешний массоперенос при имплантации оксидных подложек отрицательными ионами Cu, Ag и Au с энергией 60 keV [4,5]. Во время имплантации ионов меди с энергиями 3 MeV и 60 keV была также использована спектроскопия оптического пропускания в области ППР с целью изучения образования наночастиц [6–8].

В настоящей работе мы провели измерения оптического пропускания и ИИС во время (*in situ*) имплантации  $\text{LiNbO}_3$  ионами меди при различных потоках ионов, чтобы изучить образование наночастиц меди, а также оптимизировать процесс имплантации. Анализируется связь между нелинейно-оптическим откликом в области ППР и структурой нанокompозитов на основе кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , имплантированных ионами меди.

## 2. Методика эксперимента

Полированные подложки  $\text{LiNbO}_3$  в форме дисков ( $z$ -срез, диаметр 15 mm, высота 0.5 mm) облучали ионами  $\text{Cu}^-$  с энергией 60 keV при потоках ионов  $1\text{--}50 \mu\text{A/cm}^2$  ( $6 \cdot 10^{12}\text{--}3 \cdot 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> · s) до флюенса  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. Образцы помещались в массивный водоохлаждаемый держатель, изготовленный из меди, и накрывались медной маской с отверстием диаметром 12 mm, чтобы понизить тепловую нагрузку. С этой же целью с помощью диафрагмы получали ионный пучок с круглым сечением диаметром 12 mm, который направлялся точно на образец через отверстие в

маске. Ксеноновая лампа освещала обратную сторону образцов через отверстие в держателе под углом  $35^\circ$  к направлению ионного пучка. Три матрицы с постоянным зарядовым состоянием (CCD-камеры) с усилителями яркости регистрировали спектры оптического пропускания и ИИС в области энергий фотонов от 1.3 до 6.2 eV во время ионной имплантации.

После имплантации спектры оптического поглощения измерялись также с помощью двухлучевого спектрометра в диапазоне энергий фотонов от 0.5 до 6.5 eV. Спектры оптического поглощения облученных образцов представлены на рис. 1: пики оптического поглощения при 2 eV, типичные для ППП, указывают на образование наночастиц меди. Для измерений отрицательного нелинейного оптического поглощения ( $\Delta\alpha < 0$ , переходное просветление) использован метод Z-сканирования [9] с лазерным импульсом длительностью менее 200 fs, частотой повторения импульсов 1 kHz, энергией фотонов от 1.9 до 2.5 eV и интенсивностью в перетяжке лазерного луча до 200 GW/cm<sup>2</sup>.

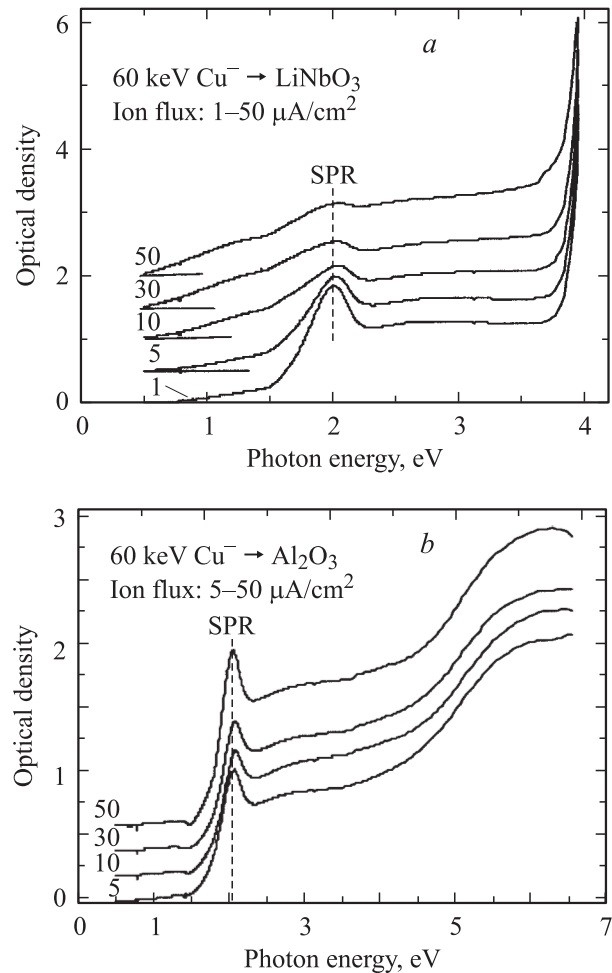
Потери энергии и распределения имплантированных ионов меди оценивались с помощью кодов TRIDYN [10] и TRIV [11]. Средний проективный пробег ионов Cu<sup>-</sup> с энергией 60 keV в LiNbO<sub>3</sub> составляет 32 nm при разбросе в 14 nm. Распределение меди по глубине и структурное состояние имплантированного слоя определялись методом обратного резерфордовского рассеяния с использованием пучка ионов He<sup>+</sup> с энергией 1 MeV. Резерфордовское рассеяние при случайной ориентации кристаллов моделировалось с помощью кода RUMP [12]. Морфология нанокompозитов, включая распределение наночастиц меди по глубине, исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Поверхность образцов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и конфокального лазерного микроскопа (Keyence Corp., разрешение 140 nm).

### 3. Результаты и обсуждение

Данное исследование было стимулировано обнаружением зависимости оптического поглощения имплантированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub> в области пика ППП от потока ионов (рис. 1, *a*). Обычно спектры оптического поглощения нанокompозитов, полученных имплантацией ионов меди в оксиды, удовлетворительно описываются в рамках модели Максвелла-Гарнета [13] или теории Ми [14], когда учитываются только концентрация и размер наночастиц. Например, различия спектров оптического поглощения монокристаллов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имплантированных при различных потоках ионов (рис. 1, *b*), хорошо объясняются изменением объемной доли  $p$  наночастиц

$$\alpha = p \frac{18\pi\epsilon_d}{\lambda} \frac{\text{Im} \epsilon_m}{[\text{Re} \epsilon_m + 2\epsilon_d]^2 + \text{Im}(\epsilon_m)^2}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — длина волны света,  $\epsilon_m$  и  $\epsilon_d$  — диэлектрические проницаемости металла и диэлектрика соответственно.

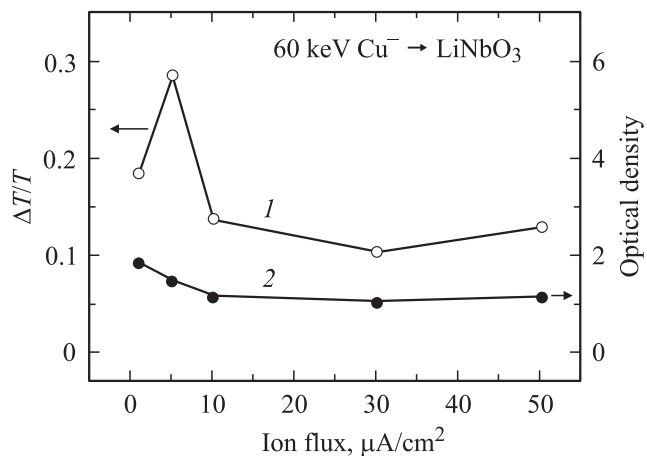


**Рис. 1.** Спектры оптического поглощения в области ППП (SPR) для монокристаллов LiNbO<sub>3</sub> (*a*) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*b*), имплантированных ионами Cu<sup>-</sup> с энергией 60 keV при различных плотностях потоков ионов до одинакового флюенса  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.

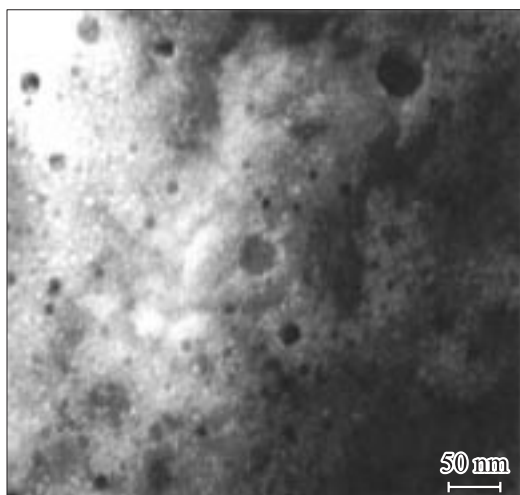
В случае LiNbO<sub>3</sub> изменения спектров не удается объяснить только изменением концентрации наночастиц.

Во многих случаях линейное ( $\alpha$ ) и нелинейное ( $\Delta\alpha$ ) оптическое поглощение металл-нанокompозитов, полученных при имплантации в различных условиях, хорошо коррелируют ( $\Delta\alpha/\alpha \approx \text{const}$ ) [15]. Теоретически в случае разбавленных композитов, когда взаимодействие наночастиц мало вследствие большого расстояния между ними, оба эти свойства должны быть пропорциональны объемной доле наночастиц [15]. Для LiNbO<sub>3</sub>, однако, нелинейно-оптический отклик в области ППП не следует этой тенденции (рис. 2), даже в случае разбавленных композитов. Структура одного из нанокompозитов показана на рис. 3, из которого видно, что наночастицы изолированы друг от друга.

Чтобы понять природу изменений оптических свойств нанокompозитов, были проведены оптические измерения в процессе ионной имплантации. Было обнаружено, что ширина пика ППП зависит от потока ионов, но слабо



**Рис. 2.** Нелинейно-оптический отклик ( $\Delta T/T$  — изменение пропускания света), измеренный методом Z-сканирования без ограничивающей диафрагмы (1), и линейное оптическое поглощение монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , имплантированных ионами  $\text{Cu}^-$  с энергией 60 keV при различных плотностях потоков ионов до одинакового флюенса  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (2). Оптические свойства измерены при энергии фотонов 2.02 eV.



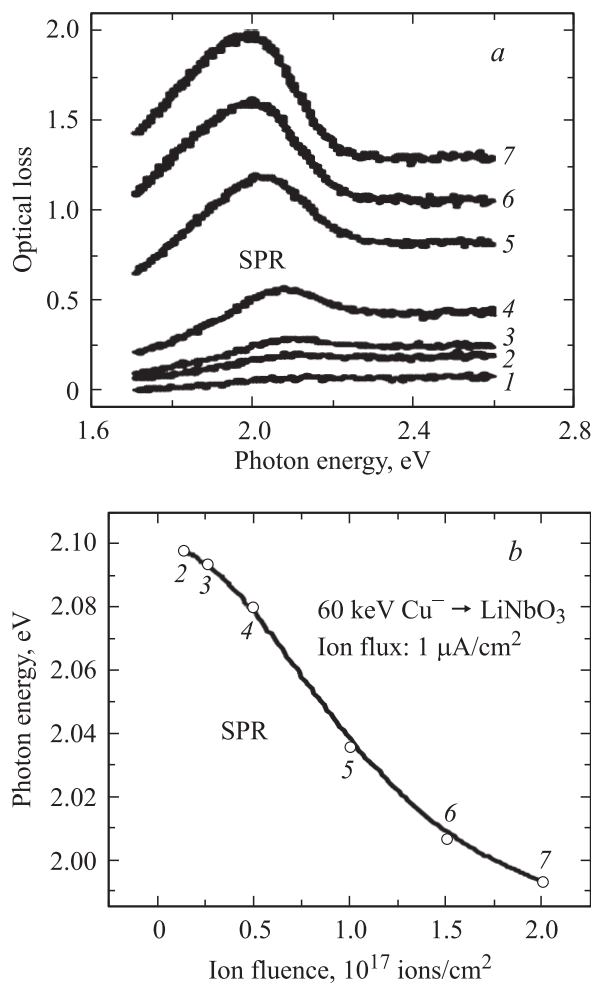
**Рис. 3.** ПЭМ-изображение  $\text{LiNbO}_3$  в плоскости имплантации ионами  $\text{Cu}^-$  с энергией 60 keV (плотность тока ионного пучка  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , флюенс  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>).

зависит от флюенса ионов (рис. 4, *a*). Более широкий пик ППР наблюдается для более сильных потоков ионов. Такая же тенденция видна из рис. 1, *a*. Измерения *in situ* также показали, что пик ППР сдвигается в сторону низких энергий фотонов („красный“ сдвиг) с увеличением флюенса ионов (рис. 4, *b*). Сдвиг пика ППР не зависел от потока ионов.

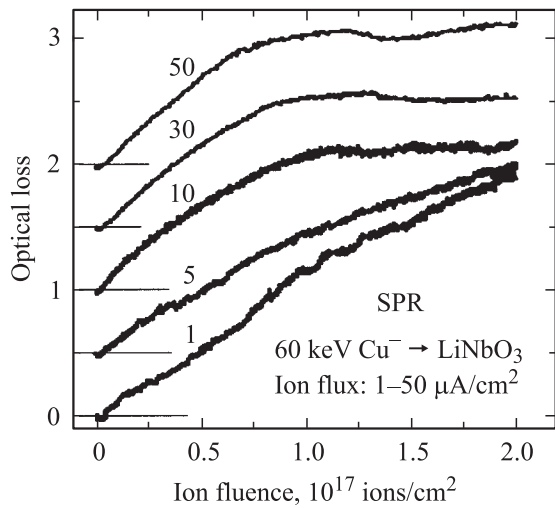
При измерениях *in situ* мы учитывали возможность возникновения переходного радиационно-индуцированного оптического поглощения (поглощения, существующего только при облучении). При  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  после выключения пучка происходило небольшое снижение

поглощения в области хвоста ППР при энергиях фотонов менее 2 eV. Переходное поглощение не было обнаружено для плотности тока ионов от 1 до  $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , т.е. спектры поглощения в процессе и после облучения были одинаковыми. Это позволяет анализировать спектры поглощения, полученные при облучении, в рамках приближения Максвелла-Гарнета [13] или теории Ми [14]. В частности, „красный“ сдвиг ППР может быть связан с размерными эффектами [16].

В случае  $\text{LiNbO}_3$  на спектры поглощения кроме концентрации и размеров может влиять форма наночастиц. Несмотря на то что наночастицы меди обычно принимают сферическую форму как в аморфных (*a*- $\text{SiO}_2$ ), так и в кристаллических (магниева шпинель) подложках [17] они представляли собой сфероиды с отношением осей около 1.5, когда подложками были *x*-срезы  $\text{LiNbO}_3$  [18]. Если наночастицы имеют форму сфероидов, то ППР расщепляется на два резонанса (три резонанса для эллипсоидов). Вариации отношения осей эллипсоидов



**Рис. 4.** Спектры оптического поглощения в области ППР (*a*) и сдвиг пика ППР (*b*), измеренные во время имплантации  $\text{LiNbO}_3$  ионами  $\text{Cu}^-$  с энергией 60 keV. Плотность тока ионов  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Флюенс ионов,  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>: 1 — 0.06, 2 — 0.12, 3 — 0.25, 4 — 0.5, 5 — 1, 6 — 1.5, 7 — 2.



**Рис. 5.** Зависимости оптического поглощения от флюенса ионов при энергии фотонов, соответствующей ППР (2 eV), измеренные во время имплантации LiNbO<sub>3</sub> ионами Cu<sup>-</sup> с энергией 60 keV при различных плотностях потоков ионов. Оптические потери нормированы так, что они в конце имплантации равны оптической плотности образцов, измеренной на двухлучевом спектрометре после облучения.

в нанокмозите могут приводить к размытию соответствующих пиков до такой степени, что вместо них наблюдается один широкий пик ППР [15]. Для такого широкого пика ППР теория предсказывает небольшой сдвиг при изменении статистического распределения эксцентриситетов наночастиц. В настоящей работе мы наблюдали сферические наночастицы меди (рис. 3) в *z*-срезах LiNbO<sub>3</sub>. Следовательно, форма наночастиц не служила источником дополнительных эффектов в спектрах поглощения исследованных образцов.

Зависимости оптических потерь в области ППР от флюенса ионов, измеренные во время имплантации при различных плотностях потоков ионов, представлены на рис. 5. Отметим две важные особенности. Во-первых, металлизация кластеров меди начинается при очень низких дозах по сравнению, например, с имплантацией α-SiO<sub>2</sub> [7]. Пик ППР уже различим при флюенсе  $6 \cdot 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> при концентрации имплантированной меди около  $8 \cdot 10^{20}$  ions/cm<sup>3</sup> (0.8 at.%). Во-вторых, по резкому изменению наклона дозовых зависимостей можно различить две стадии формирования нанокмозита.

Такое поведение оптических свойств указывает на то, что формирование нанокмозита на ранней стадии определяется динамикой накопления имплантированных ионов меди в матрице, после чего в силу вступают другие факторы. Мы предполагаем, что образование наночастиц при низких дозах контролируется радиационно-стимулированной диффузией. При высоких дозах, когда концентрация наночастиц достаточно велика, эволюция нанокмозита зависит от устойчивости наночастиц при их бомбардировке ионами меди, т.е. если нанокмозит облучается при высоких плотностях потоков ионов

(от 10 до 50 μA/cm<sup>2</sup>), то наночастицы разрушаются настолько быстро, что дальнейшая имплантация становится неэффективной. Возможно, причиной этого является конкуренция между накоплением имплантированной меди и распылением поверхности. В этом случае время насыщения приблизительно равно отношению пробега ионов меди в нанокмозите к скорости распыления. Более подробно этот эффект будет рассматриваться в других публикациях.

Существует другой процесс, от которого может зависеть насыщение в области ППР: преимущественная (по сравнению с матрицей) передача энергии налетающих ионов меди металлическим наночастицам. С помощью кода TRIM [11] мы провели расчеты потерь энергии для многослойной структуры, в которой тонкий сплошной слой меди внутри LiNbO<sub>3</sub> заменяет слой плотноупакованных наночастиц. Расчеты показали, что ионы меди преимущественно теряют энергию за счет столкновений с атомами в слое меди. Для слоя меди толщиной 10 nm, расположенного на глубине 15 nm, энергия, переданная выбитым атомам в этом слое (2.5 keV/nm), приблизительно в 1.5 раза больше, чем энергия, переданная в решетку LiNbO<sub>3</sub> (1.5 keV/nm). Таким образом, облучение может стимулировать выход меди из металлической фазы в твердый раствор.

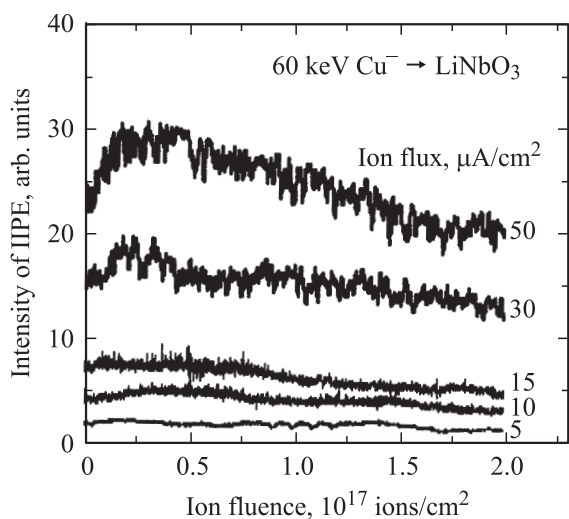
Проведенные оптические измерения *in situ* показывают, что концентрационные и размерные эффекты сильно смазаны, вероятно вследствие изменения химического состава и структуры имплантированных слоев LiNbO<sub>3</sub> (см. также [19]). На эту мысль наводит то, что уширение пика ППР не зависит от флюенса ионов, хотя во время имплантации происходят изменения размеров и, возможно, формы наночастиц. В работе [18] было также показано, что кристаллическая структура LiNbO<sub>3</sub> становится неустойчивой при высоких потоках ионов (30 μA/cm<sup>2</sup>).

Расчеты с помощью кода TRIDYN показывают, что изменение химического состава матрицы может происходить не только за счет накопления атомов меди, но и в результате селективного выхода атомов кислорода и лития при распылении поверхности [5]. Измеряя спектры ИИС, мы изучали внешний массоперенос (выход атомов) при имплантации LiNbO<sub>3</sub> ионами меди. В спектрах ИИС наиболее сильными являются линии Li I ( $3d^2D_{3/2} \rightarrow 2p^2P_{1/2}$  и т.д.: 2.03 eV;  $2p^2P_{3/2} \rightarrow 2s^2S_{1/2}$  и т.д.: 1.85 eV,  $3s^2S_{1/2} \rightarrow 2p^2P_{1/2}$  и т.д.: 1.52 eV), Cu I ( $4p^2P_{3/2} \rightarrow 4s^2S_{1/2}$ : 3.81 eV и  $4p^2P_{1/2} \rightarrow 4s^2S_{1/2}$ : 3.79 eV) и Nb I (3.01–3.06 eV) [5]. Изменения интенсивности атомных линий с дозой указывают на следующие изменения: 1) скорости внешнего массопереноса; 2) химического состава имплантированного слоя; 3) распределения распыленных атомов по энергии, что уже обсуждалось в работах [4,5]. Интенсивность линий ниобия сначала растет с дозой, а затем наблюдается насыщение. Линии меди почти неразличимы в начале облучения, но после дозы около  $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> наблюдается их постепенный рост. Зависимости интенсивности линии Li I (1.85 eV) от флюенса ионов, измеренные

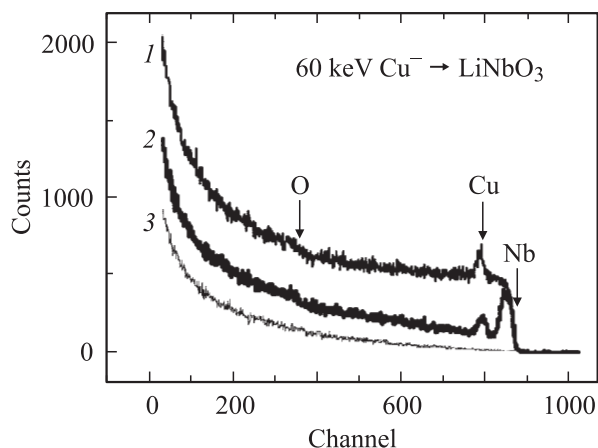
при различных плотностях потоков ионов, показаны на рис. 6. Изменения линий лития и ниобия указывают на образование области, обедненной литием, вблизи поверхности. Наиболее сильные изменения выхода лития с дозой наблюдались для  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

В соответствии с результатами обратного резерфордского рассеяния самый большой избыток ниобия также обнаруживается после имплантации при  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Обработка спектров резерфордского рассеяния показала, что атомный состав (Li/Nb/O) имплантированного слоя (18/24/58) наиболее сильно отличался от состава необлученных образцов (20/20/60).

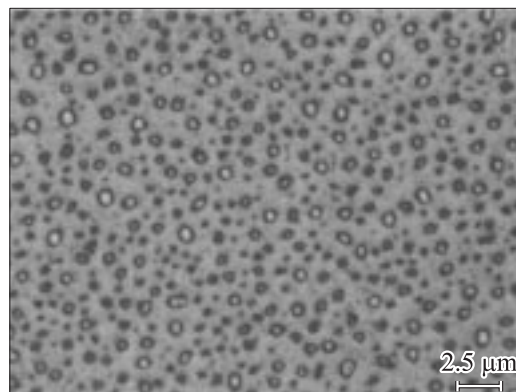
Изменение структуры имплантированного слоя проявляется в спектрах обратного резерфордского рассея-



**Рис. 6.** Зависимости интенсивности линии ИИС Li I (1.85 eV) от флюенса ионов, измеренные при различных плотностях потоков ионов.



**Рис. 7.** Спектры обратного резерфордского рассеяния монокристалла  $\text{LiNbO}_3$ , имплантированного ионами  $\text{Cu}^-$  с энергией 60 keV (плотность тока ионного пучка  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , флюенс  $2 \cdot 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$ ). 1 — случайная ориентация образца, 2 — режим каналирования, 3 — спектр необлученного монокристалла  $\text{LiNbO}_3$  в режиме каналирования.



**Рис. 8.** Изображение поверхности  $\text{LiNbO}_3$  в лазерном конфокальном микроскопе (имплантация ионами  $\text{Cu}^-$ , энергия 60 keV, плотность тока ионного пучка  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , флюенс  $2 \cdot 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$ ).

ния: в условиях каналирования ионов гелия в спектре виден поверхностный пик (кривая 2 на рис. 7). Эффективная толщина модифицированного слоя составляет 80 nm. Атомы меди распределены в пределах такой же глубины. Под изменением структуры не обязательно следует понимать радиационные повреждения и аморфизацию слоя. Существует другая возможность — образование доменов новых фаз, например  $\text{CuNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CuNbO}_3$  и твердого раствора  $\text{Cu}_x\text{Li}_{1-x}\text{NbO}_3$  [20], за счет замещения атомов лития атомами меди.

На СЭМ-изображении поверхность облученных образцов выглядела гладкой, без какой-либо микроструктуры. Распределение химических элементов (Cu, Nb, O) было гомогенным в пределах разрешения СЭМ (менее 10 nm). В связи с этим, а также учитывая возможный дефицит лития и кислорода можно предположить, что модифицированный слой преимущественно состоит из твердого раствора  $\text{Cu}_x\text{Li}_{1-y}\text{NbO}_{3-z}$ . Однако в конфокальном лазерном микроскопе наблюдаются домены диаметром в несколько сотен нанометров (рис. 8). Работа конфокального лазерного микроскопа основана на числовой обработке набора изображений, полученных в перемещающемся перпендикулярно поверхности образца фокусе лазерного луча. Поскольку фаза отраженного луча чувствительна к вариациям коэффициента преломления, оптические домены (с постоянным коэффициентом преломления в пределах домена) могут выглядеть как бугры и впадины на поверхности. Отметим также, что среднее расстояние между доменами на порядок больше, чем расстояние между наночастицами. Домены, ориентированные случайным образом, могут вносить сильный вклад в поверхностный пик обратного резерфордского рассеяния и, что более важно, взаимодействовать с наночастицами, определяя тем самым нелинейно-оптический отклик и его зависимость от условий облучения.

## 4. Заключение

Имплантация ионов  $\text{Cu}^+$  с энергией 60 keV в  $\text{LiNbO}_3$  приводит к образованию сложного нанокмполита, состоящего из наночастиц металлической меди и нанодоменов матрицы. Нанодомены представляют собой области диаметром в несколько сотен нанометров (предположительно с постоянным коэффициентом преломления). Распределения наночастиц меди и нанодоменов в имплантированном слое не коррелируют друг с другом. Вариации линейного и нелинейного оптического поглощения нанокмполитов, полученных при имплантации с различными потоками ионов, определяются в основном вариациями химического состава и структуры матрицы. Форма наночастиц не является определяющим фактором для спектров оптического поглощения.

Измерения оптического пропускания и ИИС во время имплантации кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  позволяют оптимизировать процесс имплантации (например, с целью получения нанокмполитов с высоким содержанием металлических наночастиц). Образование металлических наночастиц в  $\text{LiNbO}_3$  начинается при концентрации меди около 0.8 at.%. При плотности тока ионов  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  формируются нанокмполиты с содержанием меди до 25 at.%.

Авторы выражают особую благодарность К. Kuramoto (Keyence Corp.) за помощь в проведении исследований на микроскопе VK-9500.

## Список литературы

- [1] R.F. Haglund. *Mater. Sci. Eng. A* **253**, 275 (1998).
- [2] Y. Takeda, C.G. Lee, N. Kishimoto. *Nucl. Instr. Meth. B* **191**, 422 (2002).
- [3] Y. Takeda, N. Umeda, V.T. Gritsyna, N. Kishimoto. *Nucl. Instr. Meth. B* **175–177**, 463 (2001).
- [4] N. Kishimoto, V.V. Bandourko, Y. Takeda, N. Umeda, C.G. Lee. *Nucl. Instr. Meth. B* **190**, 207 (2002).
- [5] O.A. Plaksin, Y. Takeda, H. Amekura, K. Kono, N. Umeda, N. Kishimoto. *Vacuum* **74**, 367 (2004).
- [6] O.A. Plaksin, N. Okubo, Y. Takeda, H. Amekura, K. Kono, N. Umeda, N. Kishimoto. *Trans. Mater. Res. Soc. Jap.* **29**, 623 (2004).
- [7] O.A. Plaksin, Y. Takeda, K. Kono, N. Umeda, N. Kishimoto. *Appl. Surf. Sci.* **244**, 79 (2005).
- [8] O.A. Plaksin, N. Okubo, Y. Takeda, H. Amekura, K. Kono, N. Kishimoto. *Nucl. Instrum. Meth. B* **219–220**, 294 (2004).
- [9] Y. Takeda, J. Lu, O.A. Plaksin, H. Amekura, K. Kono, N. Kishimoto. *Nucl. Instrum. Meth. B* **219–220**, 737 (2004).
- [10] TRIDYN Vs. 4.0 / W. Möller, W. Eckstein. Department of Surface Physics, Max-Planck Institute of Plasma Physics, Garching, Germany (1989).
- [11] J.F. Ziegler, J.P. Biersack. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, N.Y. (1985). 321 p.
- [12] M. Thompson. (<http://www.genplot.com/RUMP/index.html>).
- [13] J.C. Maxwell-Garnett. *Philosoph. Royal Soc. (London)* **205**, 237 (1904).
- [14] G. Mie. *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908).

- [15] K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara, A.J. Ikushima. *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 1236 (1994).
- [16] U. Kreibig, M. Volmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, Berlin (1995). 532 p.
- [17] N. Kishimoto, Y. Takeda, N. Umeda, V.T. Gritsyna, C.G. Lee, T. Saito. *Nucl. Instrum. Meth. B* **166–167**, 840 (2000).
- [18] N. Kishimoto, N. Okubo, O.A. Plaksin, N. Umeda, J. Lu, Y. Takeda. *Nucl. Instrum. Meth. B* **218**, 416 (2004).
- [19] O.A. Plaksin, Y. Takeda, H. Amekura, N. Umeda, K. Kono, N. Okubo, N. Kishimoto. *Appl. Surf. Sci.* **241**, 213 (2005).
- [20] F. Caccavelle, C. Sada, F. Segato, L.D. Bogomolova, N.A. Krasil'nikova, Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov, T.V. Morozova. *J. Mater. Res.* **15**, 1120 (2000).