

Оптические свойства металлических наночастиц, синтезированных в полимере методом ионной имплантации (Обзор)

© А.Л. Степанов

Казанский физико-технический институт РАН,
420029 Казань, Россия
Институт физики 1, Технический Университет Аахена
52056 Аахен, Германия
e-mail: anstep@kfti.knc.ru

(Поступило в Редакцию 30 декабря 2002 г. В окончательной редакции 3 июля 2003 г.)

Исследовались композиционные слои на основе полимера, имплантированного ионами Ag^+ энергией 30 keV и дозой от $3.1 \cdot 10^{15}$ до $7.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при плотности тока в ионном пучке $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Экспериментальный анализ композиционных структур осуществлялся методом обратного резерфордовского рассеяния, электронной микроскопии и оптической спектроскопии. На основе данных электронной микроскопии и микродифракции установлено, что ионная имплантация позволяет синтезировать в приповерхностной области полимера наночастицы серебра. Характерной особенностью спектров оптической плотности данных композиционных материалов является нетипичное слабое проявление эффекта плазменного резонанса наночастицами серебра. Обсуждаются особенности образования наночастиц серебра в условиях карбонизированных слоев, формирующихся в облученном полимере. Используя теорию Ми, были промоделированы спектры оптической экстинкции серебряных частиц, находящихся в полимерной и углеродной матрицах, а также проведены расчеты спектров наночастиц сложного состава серебряное ядро/углеродная оболочка. Обсуждаются физические процессы, обуславливающие особенности экспериментальных оптических спектров данных композиционного материала.

Задача по созданию новых композиционных материалов на базе полимеров, содержащих металлические наночастицы (МН), весьма актуальна, особенно в области приложений магнитооптики для хранения информации [1] и при проектировании и изготовлении оптических переключателей, работающих в пикосекундном диапазоне, направленных соединителей, интерферометров Маха–Цендера и т.п. [2]. Особенности нелинейно-оптических свойств подобных материалов основываются на зависимости показателя преломления среды от интенсивности падающего света. Данный эффект обусловлен присутствием МН в диэлектрике, характеризующихся проявлением высоких значений нелинейной восприимчивости третьего порядка при воздействии ультракороткими лазерными импульсами пикосекундной или фемтосекундной длительности [3].

Возбуждение электронов в МН под действием света, так называемый поверхностный плазменный резонанс (ППР) [4], который ярко выражен в линейном полглощении, стимулируют в том же спектральном диапазоне генерацию нелинейно-оптических эффектов. Поэтому, с целью повышения эффективности проявления ППР на практике стремятся увеличить содержание металлических наночастиц в композиционном материале, т.е. объемную долю (фактор заполнения) металлической фазы в диэлектрике. Для систем, характеризующихся большими величинами факторов заполнения, при прочих равных условиях зарегистрированы более высокие значения нелинейной кубической восприимчивости [5].

Известны различные способы формирования металлических наночастиц в полимерной матрице, например химические методы синтеза МН в органическом растворе [4], вакуумное осаждение на вязкотекучие полимерные материалы [6], совместная плазменная полимеризация с напылением металла [7] и др. Однако, как правило, эти способы синтеза обладают недостатками, заключающимися либо в низком факторе заполнения, либо в очень широком разбросе по размерам и формам синтезируемых МН, что нивелирует эффективность проявления оптических свойств композиционных слоев. Другим перспективным методом является ионная имплантация (ИИ) [8], позволяющая осуществлять контролируемый синтез МН на различных глубинах под поверхностью облучаемой матрицы при неограниченной доле вводимой примеси в образец. Вероятно, первыми исследованиями в данном направлении по ионному синтезу МН в полимерах следует признать работу [9]. Имплантация может быть применена для формирования композиции практически любого металла в диэлектриках, что, в частности, и было реализовано для полимеров на практике, как это видно из таблицы, в которой представлен полный обзор имеющихся к настоящему времени публикаций [9–40] с перечнем типа МН и условий их получения в различных органических матрицах. Следует отметить, что с точки зрения эффективности проявления нелинейно-оптических свойств МН в диэлектриках, предпочтительными являются благородные металлы [4], проявляющие в наибольшей степени эффект ППР. Однако,

Типы металлических наночастиц и условия их синтеза методом ионной имплантации в различных полимерных матрицах: поливинилиденфторид (ПВФ), полиимид (ПИ), полиметилметакрилат (ПММА), полиметилметакрилат с фосфорсодержащими фрагментами (ПММА–ФФ), полиэтилен (ПЭ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), фенилметил силаксановая смола с дилатуратом олова (СКТН–Ф), эпоксидная смола (ЭС), поликорбанат (ПК) и полиэтэрмид (ПЭИ)

Тип частиц	Тип матрицы	Энергия облучения, keV	Ионная доза, ion/cm ²	Плотность тока, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Температура матрицы, К	Виды частиц	Метод анализа	Литературная ссылка
Ti	ПЭТФ	40	$2.0 \cdot 10^{17}$	4.5			TEM XRD	[11]
Cr	ПЭТФ	40	$1.0 \cdot 10^{17}$	4.5			TEM XRD	[10]
Fe	ПВФ	25	$0.1-1.0 \cdot 10^{17}$	–	300		FMR	[9]
Fe	ПИ	100–150	$0.1-1.0 \cdot 10^{17}$	0.1–5		Сферические	TEM	[12]
Fe	ПИ	40	$0.25-1.2 \cdot 10^{17}$	4, 8, 12	300	Сферические и агрегаты	TEM FMR	[13] [14]
Fe	ПММА	100–150	$0.1-1.0 \cdot 10^{17}$	0.1–5		Сферические	TEM	[12]
Fe	ПММА	40	$0.1-6.0 \cdot 10^{17}$	1–10	300	Сферические и агрегаты	TEM FMR	[15] [16] [17] [18] [19]
Fe	ПММА–ФФ	40	$1.0-3.0 \cdot 10^{16}$	1–6	300	То же	TEM FMR	[17]
Fe	ПЭ	25	$0.1-1.0 \cdot 10^{17}$	–	300		FMR	[9]
Fe	ПЭТФ	100–150	$0.1-1.0 \cdot 10^{17}$	0.1–5		Сферические	TEM	[12]
Fe	ПЭТФ	40	$1.0-3.0 \cdot 10^{16}$	1–6	300		TEM FMR	[17]
Fe	СКТН–Ф	40	$0.3-1.8 \cdot 10^{17}$	4	300	Сферические и агрегаты	TEM	[20] [21] [22] [23]
Co	ПИ	100–150	$0.1-1.0 \cdot 10^{17}$	0.1–5		Сферические	TEM	[12]
Co	ПИ	40	$0.25-1.2 \cdot 10^{17}$	4, 8, 12	300	Сферические и агрегаты	TEM	[14]
Co	СКТН–Ф	40	$0.3-1.8 \cdot 10^{17}$	4	300	То же	TEM FMR	[22] [23]
Co	ЭС	40	$0.3-2.5 \cdot 10^{17}$	2–8	300	Частицы разной формы: сферические, игольчатые, каплевидные, кубические и др.	TEM	[24] [25] [26] [27] [28] [29] [30]
Cu	ПИ	150	$0.5-1.0 \cdot 10^{17}$	1–5	< 360	Сферические частицы	TEM	[31]
Cu	ПИ	80 100	$5.0 \cdot 10^{16}$	0.1	< 630		TEM	[32]
Cu	ПММА	40	$0.1-6.0 \cdot 10^{17}$	1–6	360	" "	TEM	[17]
Cu	ПММА–ФФ	40	$1.0-3.0 \cdot 10^{16}$	1–6	360	" "	TEM	[17]
Cu	ПЭТФ	40	$0.5-2.0 \cdot 10^{17}$	4–5	360	" "	TEM AFM XRD	[10] [33]
Cu	ПЭТФ	40	$1.0-3.0 \cdot 10^{16}$	1–6	360	" "	TEM	[17]
Zn	ПИ	150	$5.0 \cdot 10^{17}$	1–5	< 360	" "	TEM	[31]
Pd	ПИ	100	$0.1-1.0 \cdot 10^{17}$	0.1	< 630	" "	TEM	[32]
Ag	ПИ	130	$0.1-5.0 \cdot 10^{17}$	1–3	< 630	" "	TEM	[32]

Продолжение таблицы

Ag	ПММА	30	$1.0-7.5 \cdot 10^{16}$	4	300	Сферические частицы	TEM OS	[34] [35] [36] [19]
Ag	ПЭТФ	79	$0.5-2.0 \cdot 10^{17}$	4.5	—	" "	TEM	[10] [11] [37]
Ag	СКТН	30	$0.6-1.8 \cdot 10^{17}$	4	300	Сферические и агрегаты	TEM OS	[20] [21] [38]
Ag	ЭС	30	$0.22-7.5 \cdot 10^{17}$	4	300	Сферические частицы	TEM OS	[39] [2] [30]
Pt	ПК	106	$1.0 \cdot 10^{17}$	—	—	То же	TEM	[40]
Pt	ПЭИ	106	$1.0 \cdot 10^{17}$	—	—	" "	TEM	[40]

Примечание. Указаны методы определения наночастиц: ферромагнитный резонанс (FMR), просвечивающая микроскопия (TEM), атомно-силовая микроскопия (AFM), оптическая спектроскопия (OS) и рентгеновский дифракционный анализ (XRD). Типы ионов приведены в последовательности химической таблицы элементов.

как было указано ранее в ряде работ по ионному синтезу [33,34], наночастицы даже таких металлов, как серебро, характеризующегося в доминирующих случаях высокоинтенсивным линейным ППР поглощением [4], практически не показывают характерных спектров ППР в имплантированных полимерах [34,37]. Поэтому цель настоящего исследования посвящена проблеме проявления линейных оптических ППР свойств МН, формируемых имплантацией в полимерной матрице. Задача решается на примере сопоставления экспериментальных оптических спектров, синтезированных имплантацией наночастиц серебра в полиметилметакрилате (ПММА) с модельными спектрами, рассчитанными в рамках классической электродинамической теории Ми [4,41].

1. Методика эксперимента и анализа

Для получения композиционного материала в качестве подложки были использованы пластины ПММА толщиной 1.2 mm, характеризующегося оптической прозрачностью в широком спектральном диапазоне $\sim 400-1000$ nm [42]. Имплантация проводилась ионами Ag^+ с энергией 30 keV и дозой в интервале от $3.1 \cdot 10^{15}$ до $7.5 \cdot 10^{16}$ ion/cm², плотностью тока в ионном пучке $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ в вакууме 10^{-5} Torr при комнатной температуре на ускорителе ИЛУ-3. В контрольном эксперименте подложки ПММА были имплантированы ионами ксенона при прочих равных условиях. Анализ образцов выполнялся методами просвечивающей электронной микроскопии (TEM) и микродифракции на электронном микроскопе Tesla BM-500, а также резерфордского обратного рассеяния (Rutherford backscattering — RBS) при энергии ионов $^4\text{He}^+$ 2 MeV, полученных на ускорителе Ван-де-Граафа, при угле обратного рассеяния $\theta = 150^\circ$. Разрешение по энергии было не хуже 21 keV,

а плотность ионного тока не превышала 10 nA. Измерение спектров оптической плотности (Optical density — OD) проводилось на двухлучевом спектрофотометре Hitachi 330 в области от 350 до 800 nm.

Для моделирования оптических спектров сферических МН, находящихся в различных диэлектрических средах, в настоящей работе была использована электромагнитная теория Ми [41], позволяющая вычислять сечение экстинкции σ_{ext} падающей на частицу электромагнитной волны. Данная величина может быть сопоставлена с ослаблением интенсивности света ΔI от начального значения I_0 после прохождения света через прозрачную диэлектрическую среду, содержащую частицы. Поглощение и/или рассеяние света частицами, определяется сечением поглощения σ_{abs} и рассеяния σ_{sca} , при этом $\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{sca}}$. В соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера [43]

$$\Delta I = I_0(1 - e^{-\# \sigma_{\text{ext}} l}), \quad (1)$$

где l определяет толщину оптического слоя; величина $\#$ выражает плотность наночастиц в образце, при этом сечение экстинкции пропорционально коэффициенту поглощения γ , поскольку $\gamma = \# \sigma_{\text{ext}}$.

Экспериментальные спектральные зависимости OD определяются как

$$OD = -\lg(I/I_0) = \gamma \cdot \lg(e), \quad (2)$$

и следовательно, для образцов, содержащих электромагнитно не взаимодействующие между собой МН, можно использовать соотношение пропорциональности $OD \sim \sigma_{\text{ext}}$. Поэтому в настоящей работе моделируемые спектральные зависимости, сопоставляемые с экспериментальными спектрами OD, выражаются через величины σ_{ext} , рассчитываемые по уравнениям теории Ми.

2. Ионный синтез МН

Метод ИИ является одним из эффективных технологических методов введения одиночной примеси в приповерхностную область материала на глубину до нескольких микрон [8]. Степень модификации материала обуславливается его индивидуальными особенностями, а также совокупностью параметров ИИ, таких как тип иона и его энергия, плотность ионного тока, температура мишени и др. Одним из доминирующих параметров ИИ является ионная доза F_0 , определяющая количество вводимой примеси. В зависимости от величины ионной дозы по степени модификации облучаемых диэлектриков (полимеры, неорганические стекла, ионные кристаллы, минералы и др.) ИИ можно условно подразделить на низкодозную и высокодозную (рис. 1). В случае низкодозной ИИ ($F_0 \leq 5 \cdot 10^{14}$ ion/cm²) имплантируемые ионы после торможения и остановки оказываются диспергированными и изолированными друг от друга в матрице диэлектрика. Передача энергии от внедренных ионов матрице происходит за счет возбуждения электронных оболочек (ионизация) и ядерных столкновений, приводя к появлению радиационных дефектов, которые в свою очередь могут стимулировать обратимые и необратимые изменения структуры материала [8]. На практике [44] зарегистрированы различные типы структурных нарушений полимера, такие как разрыв ковалентных связей макромолекул, образование свободных радикалов, кросс-связей, оксидизация и карбонизация облученных слоев, формирование новых химических связей между атомами, составляющих структуру диэлектрика и/или внедренных ионов и т.д. Кроме того, ИИ может сопровождаться эффективным распылением атомов поверхности облучаемого диэлектрика [37,45], а в ряде случаев, наоборот, распуханием имплантируемого полимера [15].

Стадии высокодозовой ИИ также можно разделить по дозовым (или временным) интервалам (рис. 1). Так, при накоплении дозы $\sim 10^{15} \leq F_0 \leq 10^{16}$ ion/cm² во время ИИ происходит превышение равновесного значения растворимости концентрацией внедренных ионов металла в диэлектрике, в частности в полимере, что приводит к зарождению и росту МН. Это дозовое граничное значение зависит от типа диэлектрика и имплантируемой примеси: например, для случая ИИ ионов серебра в кристалл LiNbO₃ при энергии 25 keV данная величина была определена равной $F_0 \sim 5.0 \cdot 10^{15}$ ion/cm² [46], а при облучении эпоксидной смолы теми же ионами с энергией 30 keV составила $F_0 \sim 10^{16}$ ion/cm² [39].

Последующая стадия высокодозной имплантации, определяемая примерно величиной $F_0 \geq 10^{17}$ ion/cm², приводит к коалесценции ранее зародившихся МН и образованию либо пространственных агрегатов МН, либо тонкой квазиплоских пленок, расположенных в приповерхностной области облученного диэлектрика (рис. 1). Например, при облучении эпоксидной смолы ионами кобальта с энергией 40 keV превышение

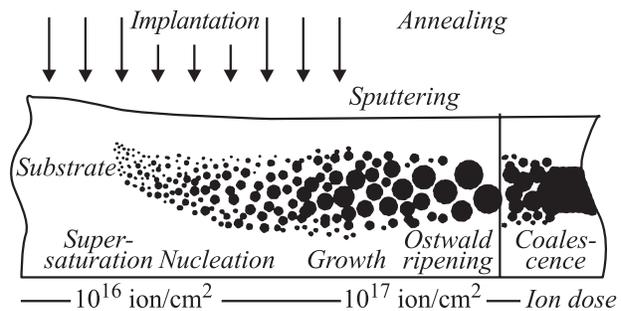


Рис. 1. Схема в поперечном сечении основных физических стадий (слева направо) формирования наночастиц из имплантируемой примеси в облучаемой матрице в зависимости от ионной дозы.

указанной дозы стимулирует формирование металлических тонкопленочных лабиринтовых структур [26]. Изменению топологии распределения МН в диэлектрике вследствие коалесценции или оствальдовского созревания может способствовать послеимплантационный термический или лазерный отжиг, часто применяемые на практике после ИИ.

Исследования настоящей работы направлены на изучение композиционных структур, состоящих из хорошо диспергированных и изолированных друг от друга МН в объеме полимера, т.е. синтезированных ИИ в интервале ионных доз $\sim 10^{15} - 10^{17}$ ion/cm². Для рассматриваемого случая ИИ тяжелыми ионами Ag⁺ и относительно низкой энергии 30 keV доминирующими столкновениями ускоренного иона с диэлектриком являются ядерные, что сопровождается смещением атомов в полимерной матрице и разрывом ряда химических связей в ней. Однако этот процесс сопровождается также и эффективной потерей электронов атомами мишени, что приводит к деионизации имплантируемых ионов Ag⁺ в полимере и образованию атомов серебра с нейтральным зарядом Ag⁰. В принципе атомы серебра могут образовывать химические связи с возникающими органическими радикалами и ионами полимера либо участвовать в процессах окисления. Однако вследствие различий в свободных химических энергиях Гиббса между атомом серебра и элементами, составляющими ПММА, преимущественно обладают связи Ag–Ag.

Формирование МН при ионном синтезе происходит в несколько этапов: накопление и перенасыщение атомами Ag⁰ в локальной приповерхностной области полимера, образование зародышей из нескольких атомов с последующим ростом частиц серебра на них. Полагая, что зарождение и рост наночастиц являются результатом последовательного присоединения атомов серебра (нейтрализованных внедренных ионов Ag⁺), можно заключить, что данный процесс определяется одновременно коэффициентом диффузии и локальной концентрацией атомов серебра и, следовательно, зависит от температуры матрицы. В настоящей работе все эксперименты по ИИ проводились в одинаковых услови-

ях, в частности, температура полимера при облучении поддерживалась на уровне комнатной.

Как следует из электронно-микроскопических исследований имплантация ионами серебра в настоящем эксперименте при выбранных дозах ведет к образованию наночастиц серебра. Как пример приведена микрофотография (рис. 2), сделанная при наблюдении перпендикулярно плоскости образца, соответствующая ионной дозе $5 \cdot 10^{16}$ ion/cm², на которой видно присутствие наночастиц сферической формы (темные пятна) на светлом поле, соответствующем полимеру. ИИ ПММА ионами ксенона не приводила к подобным изображениям. Анализ микродифракционных изображений показал, что образованные наночастицы обладают гранцентрированной кубической кристаллической решеткой металлического серебра. Микрофотографии характеризуются тонкими кольцами поликристаллического типа от МН, наложенных на фоне широких диффузных дифракционно размытых колец малой интенсивности от аморфной полимерной матрицы. Сравнение экспериментальных дифракционных картин со стандартными ASTM данными, позволило заключить, что образование каких-либо химических соединений с ионами серебра при ИИ отсутствует.

Как это видно из спектров RBS (рис. 3), глубина залегания имплантированного серебра, а следовательно, и МН от облученной поверхности ПММА для различных ионных доз оказывается практически одинаковой. В зависимости от дозы наблюдаются только изменения интенсивностей пиков серебра при сохранении из ширины и спектрального положения. Известно, что глубина проникновения имплантируемого иона определяется в основном его энергией ускорения [8], если не происходит драматического изменения химического состава проповерхностного слоя облучаемого материала [47]. Из подобия спектров RBS (рис. 3) следует, что зарождаемые МН при более высоких дозах не ограничивают глубину проникновения поступающих ионов серебра. Таким образом, в ПММА доза имплантации, определяя

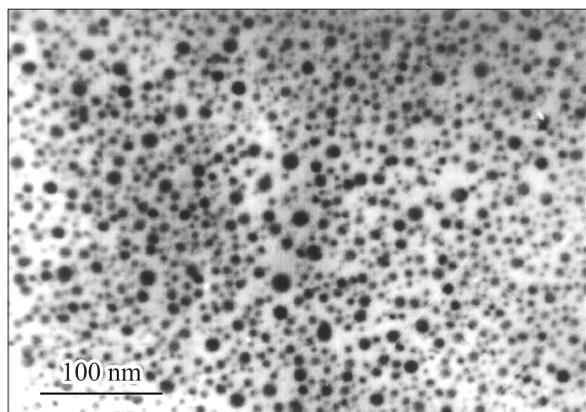


Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография наночастиц серебра для случая Ag⁺ имплантации в ПММА дозой $5.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm².

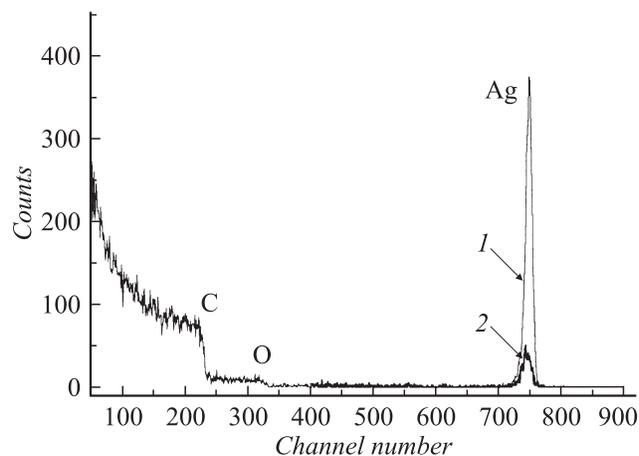


Рис. 3. Спектры RBS имплантированного ионами серебра ПММА при различных дозах: 1 — $7.70 \cdot 10^{16}$, 2 — $6.25 \cdot 10^{15}$ ion/cm².

полное количество введенной примеси, непосредственно влияет на размер образующихся МН, но не сказывается на профиле распределения имплантируемых ионов. Как уже было отмечено, зарождение МН при имплантации малыми энергиями начинается при дозе $\sim 10^{16}$ cm⁻² и для имплантации серебром в диэлектрик эта доза соответствует частицам размером около 2 nm [47], однако уже при дозе $5.0 \cdot 10^{16}$ cm⁻² (рис. 2) серебряные частицы в ПММА достигают размера 10 nm. Для рассматриваемого облучения ионами серебра с энергией 30 keV численный анализ по статистическим алгоритмам TRIM [8] и DYNA [47] для аналогичных материалов позволяет оценить глубину залегания примесных ионов и МН, которая составляет ~ 25 nm, что оказывается подобным по порядку величины с глубиной, оцениваемой из RBS-профилей.

Экспериментальные оптические спектры поглощения ПММА, имплантированного ионами ксенона и серебра при различных дозах, представлены на рис. 4. Очевидно, что облучение ионами ксенона не ведет к образованию наночастиц в ПММА, как это наблюдалось на электронных микрофотографиях (рис. 2). Как видно на рис. 4, а, имплантация ионами ксенона вызывает синфазно с ионной дозой монотонное увеличение поглощательной способности полимера в видимом спектре и особенно в области, близкой к ультрафиолету, что указывает на появление структурных радиационных дефектов в ПММА. Характерно отсутствие каких-либо селективных полос поглощения на регистрируемых спектральных зависимостях. С другой стороны, имплантация ионами серебра помимо инициации радиационных дефектов приводит к зарождению и росту МН. Поэтому наряду с изменениями в интенсивности поглощения, подобными наблюдаемым на рис. 4, а, ИИ серебром сопровождается появлением селективного максимума поглощения от МН. Для наименьшей ионной дозы максимум расположен вблизи 420 nm, с ростом дозы смещается в длинно-

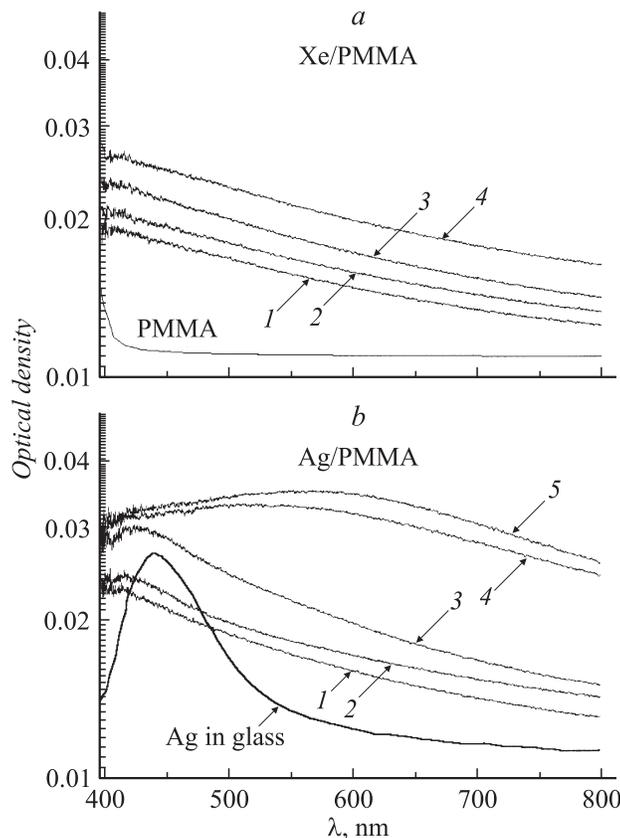


Рис. 4. Спектры оптической плотности ПММА, имплантируемого ионами ксенона (*a*) и серебра (*b*) дозами: 1 — $0.3 \cdot 10^{16}$, 2 — $0.6 \cdot 10^{16}$, 3 — $2.5 \cdot 10^{16}$, 4 — $5.0 \cdot 10^{16}$, 5 — $7.5 \cdot 10^{16}$ ion/cm². Для сравнения приведен спектр неорганического силикатного стекла, имплантированного ионами серебра дозой $5.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm² [48].

волновую область, примерно до 600 nm, при заметном уширении полосы поглощения. Следует отметить, что интенсивность этой полосы относительно невелика, хотя и определяется эффектами ППР в частицах серебра. Столь невысокие интенсивности ППР поглощения для наночастиц серебра в ПММА являются не типичными и не могут объясняться непосредственно полимерным окружением частиц. Так, в работе [48] частицы серебра были синтезированы в ПММА конвекционным методом и характеризовались высокоинтенсивным ППР поглощением, не наблюдаемом в настоящем эксперименте. Также нельзя объяснить слабое ППР поглощение особенностями методики ИИ. На рис. 4, *b* в качестве примера приведен спектр оптической плотности неорганического силикатного стекла (SiO₂), характеризующегося близким к ПММА показателем преломления $n \approx 1.5$ и облученного ионами серебра в схожих с настоящими условиями ионного синтеза [47]. Как видно из рисунка, стекло с наночастицами серебра проявляет намного более интенсивное поглощение при учете фонового от структурных нарушений матрицы, чем МН в полимере (рис. 4, *b*). При этом заметим, что размерные распре-

ления МН в стекле были подобны тем, что наблюдались в ПММА. Для объяснения обнаруженных особенностей ППР поглощения наночастиц серебра, синтезированных ИИ в ПММА в следующих разделах, будут представлены результаты по моделированию оптических свойств композиционной системы и проведено обсуждение причин, приводящих к регистрируемым спектральным оптическим закономерностям.

3. Моделирование оптических свойств композиционных материалов

3.1. Оптическая экстинкция серебряных наночастиц в зависимости от типа окружающей матрицы. Ослабление световой волны (экстинкция), проходящей через среду, содержащую металлические наночастицы, зависит как от проявления частицами ППР поглощения, так и от эффективности рассеяния света. При этом определяющими факторами оказываются длина волны света, размерные параметры частиц и свойства окружающей их среды. Точное решение задачи взаимодействия плоской электромагнитной волны с отдельной сферической частицей в рамках классической электродинамики на основе уравнений Максвелла с позиций оптических постоянных частицы и окружающей ее среды было предложено Г. Ми в [41,49]. Согласно этой теории, оптические сечения экстинкции и рассеяния выражаются в виде бесконечной суммы парциальных электрических и магнитных волн в сферической симметрии, создающие поля, подобны тем, как если бы частица рассматривалась в виде возбужденного мультиполя. В общем случае выражение для сечения экстинкции выглядит как

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{2\pi}{|k^2|} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}(a_L + b_L), \quad (3)$$

где k — волновое число, L — порядок сферического мультипольного возбуждения в частице.

Например, $L=1$ соответствует диполью, $L=2$ — квадруполью и т.д. Коэффициенты Ми a_L и b_L выражаются через Риккати-Бесселя цилиндрические функции Ψ_L и η_L с аргументами mx или x . При этом $mx = \varepsilon_{\text{Ag}}/\varepsilon_{\text{ПММА}}$ отражает отношение оптических постоянных металлических наночастиц и окружающей их полимерной матрицы, а x является размерным параметром $x = |k|R$, R — радиус частицы. Данные коэффициенты выражаются уравнениями [49]

$$a_L = \frac{m\Psi_L(mx)\Psi'_L(x) - \Psi'_L(mx)\Psi_L(x)}{m\Psi_L(mx)\eta'_L - \Psi'_L(mx)\eta_L(x)}, \quad (4)$$

$$b_L = \frac{\Psi_L(mx)\Psi'_L(x) - m\Psi'_L(mx)\Psi_L(x)}{\Psi_L(mx)\eta'_L - m\Psi'_L(mx)\eta_L(x)}. \quad (5)$$

В общем случае электромагнитная теория Ми не имеет ограничений в отношении прикладываемой длины

волны света и, как следствие, манипулирование данной теорией с оптическими константами металлических частиц и матрицы приводит к спектрам экстинкции, так называемым полосам Ми резонанса [4], хорошо согласующимся с экспериментом. Однако теория Ми, опирающаяся на спектральные зависимости оптических констант, не позволяет судить о реальных физических процессах и причинах, вызывающих появление у частиц оптических Ми пиков. Тем не менее из независимых исследований [4] в отношении наночастиц серебра малых размеров известно, что данные Ми-резонансы обусловлены эффектом ППР и, несомненно, расчетные Ми-спектры могут быть сопоставлены с экспериментальными зависимостями.

Воспользуемся уравнениями теории Ми (3)–(5) для моделирования спектров экстинкции наночастиц серебра, находящихся в полимерной матрице, и сопоставим их с экспериментальными зависимостями, приведенными на рис. 4. В данных теоретических расчетах были использованы комплексные значения оптических постоянных серебра ϵ_{Ag} в видимой области спектра [50], полученными посредством экспериментальных измерений на системе малых серебряных частиц. Такой подход к выбору более точных зависимостей ϵ_{Ag} [50] позволяет отказаться от практики корректирования оптических констант объемного серебра [51] за счет учета ограничения длины свободного пробега электрона в частицах различного размера и вызванным этим рассеянием электронов на границе частица/диэлектрик [52–54]. Основаниями для этого послужили результаты, применяемые в вычислениях, спектральные комплексные значения ϵ_{PMMA} полимерной матрицы были ранее определены в работе [55]. Вычисления экстинкции были проведены для частиц различных радиусов от 1 до 10 nm, принимая во внимание размеры МН, наблюдаемых на микрофотографии (рис. 1).

На первом этапе моделирования рассмотрим наиболее очевидную композицию материала, при которой наночастицы серебра находятся в матрице ПММА. Спектры экстинкции, соответствующие данному материалу, в зависимости от размера металлических частиц приведены на рис. 5. Как видно из рисунка, данные спектры характеризуются широкой селективной полосой, охватывающей весь видимый диапазон. Из представленных спектральных зависимостей следует, что в рассматриваемом интервале размеров наночастиц серебра положение максимума поглощения ППР практически не изменяется, находясь вблизи 440 nm. Увеличение размеров частиц сопровождается только повышением интенсивности полосы экстинкции при некотором ее сужении. Сравнивая расчетные спектры с экспериментальными, видим, что экстинкция, приведенная на рис. 5, в большей степени соответствует имплантированному ПММА, облученному дозами ионов серебра в интервале от $0.3 \cdot 10^{16}$ до $2.5 \cdot 10^{16}$ ion/cm² (кривые 1–3 на рис. 4, b). Данные дозы отражают начальный этап зарождения и роста

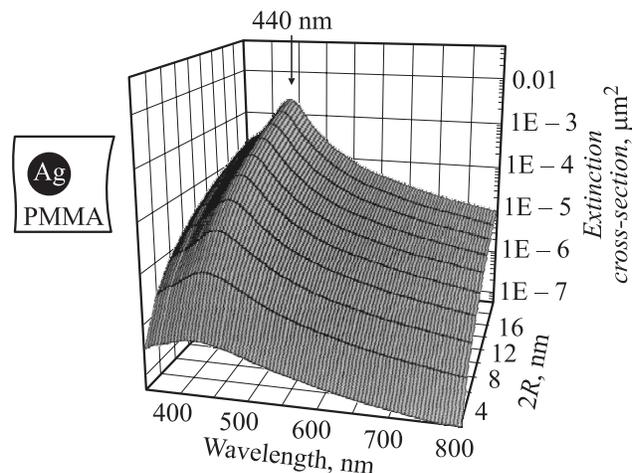


Рис. 5. Расчетные спектры оптической экстинкции наночастиц серебра, находящихся в ПММА, в зависимости от размера частиц.

МН, проявляющийся в спектральных полосах оптической плотности с максимумами в области 420–440 nm. Таким образом, можно заключить, что ИИ при рассматриваемом интервале доз приводит к формированию серебряных частиц в ПММА; это согласуется с электронномикроскопическими исследованиями. При этом можно полагать, что радиационные дефекты ПММА не оказывают существенного влияния на оптические свойства образующихся МК. Однако спектры оптической плотности ПММА, имплантированного более высокими дозами, не соответствуют расчетам, приведенным на рис. 5, а следовательно, рассмотренной простой структуре композиционного материала.

С тем, чтобы найти объяснение экспериментальным зависимостям ПММА, имплантированного серебром при более высоких дозах, следует рассмотреть особенности имплантации полимеров в отличие от иных диэлектриков, таких как неорганические силикатные стекла, монокристаллы, минераллы и др. Наиболее существенными отличительными факторами является то, что по мере накопления доз облучения полимера происходит разрыв большого числа химических связей вдоль трека имплантируемого иона, приводящий к освобождению в матрице и выделению из нее в виде газообразного продукта водорода и низкомолекулярных углеводородов, таких как ацетилена CO и CO₂ [56]. В частности, ПММА при ионном облучении теряет метоксильные группы HCOOCH₃ [57]. Эти процессы улетучивания ряда органических фракций ведет к накоплению углерода в имплантируемом слое полимера, а вследствие радиационно-химических процессов появляется возможность сшивания разрушенных полимерных цепей, что ведет к образованию аморфного гидрогенизированного углерода. Процесс карбонизации полимера начинается с формирования полиядерных соединений, по сути дела первичных углеродосодержащих кластерных структур,

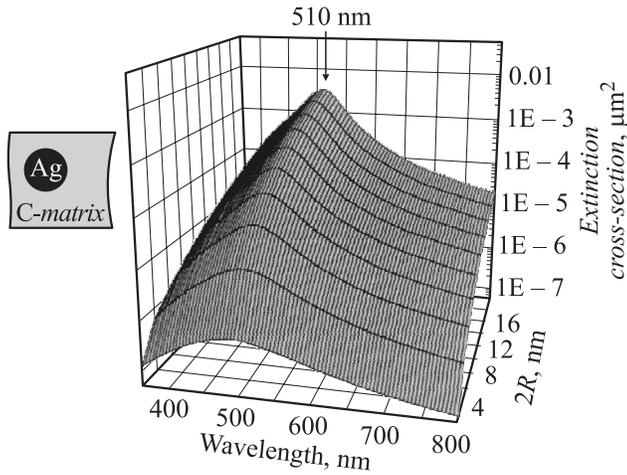


Рис. 6. Расчетные спектры оптической экстинкции наночастиц серебра, находящихся в C-matrix, в зависимости от размера частиц.

и при более высоких дозах сопровождается формированием развитой карбонизированной фазы за счет связывания отдельных углеродных кластеров.

Очевидно, что, исходя из особенностей фазовой структуры имплантированного полимера, представляет интерес рассмотреть оптические свойства экстинкции наночастиц серебра, находящихся в аморфной углеродной матрице (C-matrix). Моделирование спектров сечения экстинкции для данной системы в зависимости от размера МН (рис. 6) было выполнено аналогично системе НЧ серебра в ПММА при использовании комплексных оптических постоянных аморфного углерода ϵ_C , представленных в работе [58]. Как и в предыдущем случае (рис. 4, b), для всех рассматриваемых размеров НЧ спектры экстинкции характеризуются одной широкой полосой, охватывающей всю видимую область, с неизменным спектральным положением максимума, но расположенным при более длинноволновой позиции 510 nm. Наблюдаемое смещение максимума полосы в расчетах при смене окружающей частицы матрицы можно соотнести с проявлением полосы оптической плотности в наблюдаемых в экспериментальных спектрах ПММА в более длинноволновой области при превышении дозы имплантации серебром $2.5 \cdot 10^{16}$ ion/cm² (кривые 3 и 4 на рис. 4, b). Вероятно, данное спектральное смещение можно трактовать как изменения с дозой окружения серебряных НЧ в имплантированном слое от чисто полимерного к аморфному углеродному. Более широкие полосы экстинкции НЧ, находящихся в C-matrix (рис. 6), по сравнению с ПММА (рис. 5), также способствуют данному предположению, поскольку и в эксперименте наблюдается уширение полос экстинкции (рис. 4, b). Однако, как показано в ряде экспериментов [56], карбонизация приповерхностной области полимера зависит от типа полимерной матрицы и имплантируемого иона, а также параметров ИИ и практически полностью за-

вершается при дозе порядка $0.5-5.0 \cdot 10^{16}$ ion/cm², но при этом полной карбонизации не происходит. Размеры углеродных образований могут достигать несколько десятков нанометров [59]. Таким образом, предположение об полной карбонизации облученного полимера, используемое для моделирования (рис. 6), не может достаточно удовлетворять реальным реализуемым условиям при продолжительной ИИ. Для того чтобы рассмотреть динамику изменения спектров экстинкции от доли накапливающегося количества углерода в имплантируемом приповерхностном слое ПММА, в следующем разделе работы рассмотрим новую модель, основанную на оптических свойствах сложных НЧ типа ядро/оболочка. Проведем расчет спектров экстинкции ПММА, содержащего серебряные НЧ, покрытые оболочкой аморфного углерода, в зависимости от ее толщины.

3.2. Оптическая экстинкция наночастиц структуры серебряное ядро/углеродная оболочка. Для расчета спектров экстинкции НЧ сложного состава, состоящих из серебряного ядра, покрытого углеродной оболочкой, находящихся в диэлектрической матрице (ПММА), воспользуемся соотношениями теории Ми, развитой для случая частиц ядро/оболочка [60]. В таких частицах появляется дополнительная внутренняя граница между составляющими материалами, для которой отдельно должны быть рассмотрены электродинамические граничные условия. Плазмон-поляритонные моды могут возбуждаться как в ядре, так и в оболочке, при этом они взаимодействуют через внутреннюю границу в частице, приводя к результирующему спектру экстинкции. Коэффициенты Ми a_L и b_L , соответствующие однородной сфере, для сферического ядра с одной оболочкой, заменяются следующими выражениями [61,62]:

$$a_L = \frac{m\Psi_L(mx)[\Psi'_L(x) + T_L\vartheta'_L(x)] - \Psi'_L(mx)\Psi_L(x)[\Psi_L(x) + T_L\vartheta_L(x)]}{m\xi_L(mx)[\Psi'_L(x) + T_L\vartheta'_L(x)] - \xi'_L(mx)[\Psi_L(x) + T_L\vartheta_L(x)]}, \quad (6)$$

$$b_L = \frac{\Psi_L(mx)[\Psi'_L(x) + S_L\vartheta'_L(x)] - m\Psi'_L(mx)[\Psi_L(x) + S_L\vartheta_L(x)]}{\xi_L(mx)[\Psi'_L(x) + S_L\vartheta'_L(x)] - m\xi'_L(mx)[\Psi_L(x) + S_L\vartheta_L(x)]}, \quad (7)$$

где функции T_L и S_L определяются как

$$T_L = -\frac{m\Psi_L(mx)[\Psi'_L(x) + \vartheta'_L(x)] - \Psi'_L(mx)[\Psi_L(x) + \vartheta_L(x)]}{m\vartheta_L(mx)[\Psi'_L(x) + \vartheta'_L(x)] - \vartheta'_L(mx)[\Psi_L(x) + \vartheta_L(x)]}, \quad (8)$$

$$S_L = -\frac{\Psi_L(mx)[\Psi'_L(x) + \vartheta'_L(x)] - m\Psi'_L(mx)[\Psi_L(x) + \vartheta_L(x)]}{\vartheta_L(mx)[\Psi'_L(x) + \vartheta'_L(x)] - m\vartheta'_L(mx)[\Psi_L(x) + \vartheta_L(x)]}. \quad (9)$$

Как и в уравнениях (4) и (5), в выражениях (6)–(9) величины L , m и x определяют функции Риккати–Бесселя Ψ_L , ϑ_L и ξ_L , а размерный параметр kR зависит от R , являющегося радиусом ядра вместе с оболочкой.

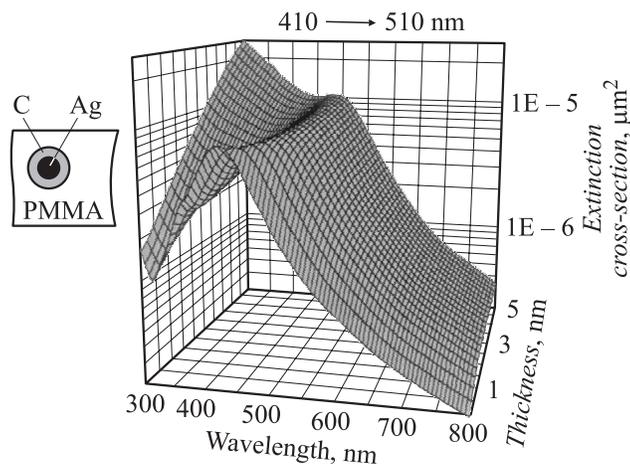


Рис. 7. Расчетные спектры оптической экстинкции наночастиц серебра размером 4 nm с углеродной оболочкой, находящихся в матрице ПММА, в зависимости от толщины оболочки.

Результаты расчета спектров оптической экстинкции наночастицы серебра с фиксированным размером ядра 4 nm при монотонно изменяющейся толщине углеродной оболочки до 5 nm приведены на рис. 7. Как следует из рисунка, при увеличении толщины оболочки максимум спектральных полос ППР наночастиц серебра синфазно смещается от длины волны 410 nm, соответствующей НЧ серебра без оболочки (рис. 5), до примерно 500 nm. При этом в спектре наблюдается снижение интенсивности полос ППР, сопровождающееся усилением поглощения в ультрафиолетовой области спектра так, что при максимальной оболочке плечо в спектре поглощения при 300 nm по интенсивности превосходит поглощение ППР от МН. Данные эффекты, а именно смещение полосы ППР в длинноволновую часть спектра и увеличение поглощения в близкой к ультрафиолетовой области, находятся в качественном согласии с наблюдаемыми изменениями в экспериментальных спектрах оптической плотности (рис. 4, b) при превышении дозы имплантации $2.5 \cdot 10^{16}$ ion/cm². Таким образом, предположение о том, что увеличивающаяся доля карбонизированной фазы в полимере с дозой облучения, стимулирующей соответствующие изменения в спектре оптической плотности (рис. 4, b), находит подтверждение в приведенных моделированиях оптической экстинкции сложных частиц ядро/оболочка (рис. 7).

Несмотря на качественное согласие в поведении модельных спектров от толщины углеродной оболочки и экспериментальных зависимостей от дозы, все же имеются расхождения между спектрами, в частности в более длинноволновом положении максимума полосы ППР в спектре оптической плотности и в заметно большей ширине экспериментального спектра. Ряд причин, объясняющих данное количественное расхождение, обсуждается в следующем разделе.

3.3. Эффекты, возникающие на пограничном слое серебряного ядра и углеродной

оболочки, и их влияние на спектры ППР. Отметим, что на практике интерес к композиционным материалам на основе углеродных слоев, содержащим МН, проявляется достаточно давно. В качестве примера можно привести исследования магнитных свойств частицы кобальта [63], измерения электрических и оптических характеристик слоев с наночастицами меди [64–66] или серебра [67,68] и др. В частности, было обнаружено, что в экспериментах по оптическому поглощению [64,68] наночастицы меди и серебра, диспергированные в углеродные матрицы, также очень слабо проявляли ППР, аналогично тому, как это наблюдается в настоящей работе (рис. 4, b, 6 и 7).

Анализируя оптические свойства МН, находящихся в какой-либо матрице или среде, следует принимать во внимание эффекты возникающие на границе интерфейса между МН и матрицей. К таким эффектам относятся статическое и динамическое перераспределения зарядов, возникающие между электронными состояниями в МН и окружающей частицей материала в зависимости от их химической природы [69].

Первоначально рассмотрим эффект статического перераспределения заряда. При осаждении некоторого атома на поверхность МН энергетические уровни этого атома ϵ_a несколько смещаются от соответствующего свободного состояния, как это показано на рис. 8 [69,70]. При контакте множества атомов матрицы, заключающей в себе МН, формируется широкое распределение плотностей состояний адсорбированных атомов. Чаще всего адсорбированные атомы оказываются отделенными от поверхностных атомов металла туннельным барьером. В зависимости от типа адсорбированных атомов их энергетические положения ϵ_a различаются по отношению к уровню Ферми ϵ_F МН (рис. 8). В зависимости от степени перекрытия энергетических уровней атомов матрицы, адсорбированных на поверхности МН с уровнями поверхностных атомов серебра, определяется спо-

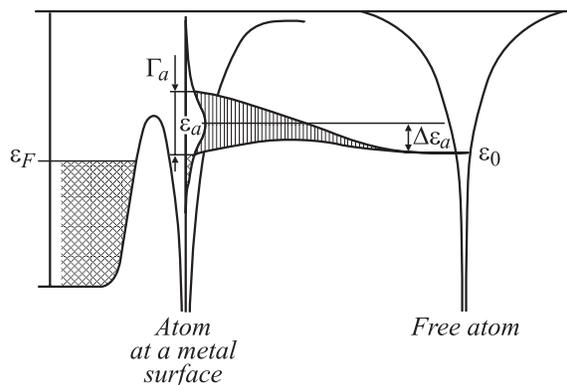


Рис. 8. Электронная энергетическая схема атома, адсорбированного на поверхности металла [70]. Свободный атом (справа) достигает поверхности металла (слева). Γ_a указывает разброс энергетических состояний ϵ_a . На рисунке металл характеризуется зоной проводимости с заполненными электронными уровнями до состояния Ферми ϵ_F ,

способность электронов туннелировать через барьер между МН и матрицей. Это приводит к тому, что плотность электронов проводимости в МН по сравнению с МН, находящимся в вакууме, т.е. без адсорбентов, изменяется, понижается в случае туннелирования электронов к адсорбированным атомам или повышается при обратном туннелировании. В конечном счете при помещении МН в матрицу наступает равновесие, выражающееся в формировании на поверхности МН постоянного электрического заряда, так называемого кулоновского барьера.

Такое статическое перераспределение заряда, сопровождающее изменение плотности электронов в МН, при осаждении адсорбента на поверхности МН проявляется и в спектральных зависимостях ППР поглощения [4,69]. В металлах, таких как серебро, натрий, алюминий и др., характеризующихся доминирующей долей свободных электронов проводимости, положение спектрального максимума ППР $h\omega_{\max}$ зависит от плотности электронов N и МН как

$$h\omega_{\max} \approx [N/(\epsilon_0 m_{\text{eff}})]^{1/2} \cdot [2\epsilon_m + 1 + \chi_1^{\text{inter}}]^{1/2}, \quad (10)$$

где ϵ_m является функцией диэлектрической проницаемости матрицы и χ_1^{inter} определяет вклад от реальной части восприимчивости оптических межзонных переходов в металле величина m_{eff} характеризует эффективную массу электрона.

Как было показано ранее [71], внедрение наночастиц серебра в углеродную матрицу фуллерена C_{60} , или, другими словами, осаждение углерода на поверхности МН приводит к снижению плотности электронов (5 sp) в серебряной частице примерно на 20% вследствие их акцептирования молекулами матрицы. В соответствии с выражением (10) такое снижение N должно сопровождаться смещением спектра экстинкции МН в длинноволновую область спектра, как это и наблюдалось при сравнении экспериментальных спектров наночастиц в вакууме (без адсорбента) со спектрами частиц в матрице C_{60} [71]. Условия данного эксперимента оказываются схожими с образцами, полученными ИИ и характеризующимися образованием карбонизированного слоя в области синтеза серебряных частиц в облучаемом полимере. Таким образом, смещение максимума экстинкции полос ППР МН в длинноволновую область спектра при увеличении дозы имплантации, наблюдаемое в настоящем эксперименте (рис. 4), может найти объяснение в образовании углеродного окружения вокруг наночастиц серебра, которое акцептирует электроны проводимости из МН. Несмотря на то, что смещению максимума ППР соответствуют модельные расчеты (рис. 7), в классической модели Ми эффекты динамического изменения заряда не учитываются, поэтому смещение полосы ППР МН в длинноволновую область, вызванное статическими распределениями зарядов на интерфейсе частицы и матрицы, оказывается дополнительной причиной, способствующей проявлению экспериментальных спектров при более длинных волнах, чем в модельных (рис. 6 и 7).

Помимо статического перераспределения заряда между МН и окружающей средой в системе с МН может происходить и быстро изменяющееся во времени, т.е. динамическое, перераспределение зарядов на том же интерфейсе [69]. Так, после того как установится статическое равновесное состояние зарядов и стабилизируется уровень Ферми на рассматриваемой границе, электроны МК, находящиеся при возбуждении светом на уровнях, превышающих уровень Ферми (горячие электроны) вследствие флуктуаций, могут туннелировать в окружающую матрицу поверх или через созданный статический барьер (рис. 8). Состояние между электронными уровнями между матрицей и МН зависит от их химической природы. По прошествии некоторого „резидентного времени жизни“ эти электроны могут вновь туннелировать с акцепторных уровней матрицы обратно в МН, и такой процесс может повторяться многократно.

Такое динамическое изменение заряда во времени на границе МН и матрицы индуцирует флуктуацию плотности электронов в МН, которая в свою очередь оказывает непосредственное влияние на релаксационные времена резонансных электронных возбуждений (ППР). Времена жизни возбуждений электронов проводимости в МН определяют ширину спектральных полос ППР и помимо вклада от рассеяния электронов на границах МН вследствие ограничения длины свободного пробега электронов [4] добавляется фактор динамического изменения заряда на границе частицы и матрицы. Таким образом, временный захват электронов проводимости МН акцепторами матрицы приводит к уширению спектров экстинкции частицы, обусловленного ППР, что и было продемонстрировано ранее на примере системы, состоящей из серебряных наночастиц, помещенных в C_{60} -матрицу [71]. Частицы серебра в углеродной матрице характеризовались заметно более широкой полосой ППР по сравнению с теми же МН в вакууме. Данный результат дает основание полагать, что фактор динамического изменения заряда может обуславливать уширение спектров ППР частиц серебра, синтезированных имплантацией в ПММА при увеличении дозы облучения, поскольку накопление дозы ведет к карбонизации имплантированного слоя и увеличению доли акцепторных уровней на поверхности МН, способствующих изменению времени релаксации возбужденных электронов. Поскольку эффект динамического изменения заряда не может быть учтен в классических Ми-расчетах, то модельные спектры (рис. 7) заведомо должны быть уже экспериментальными, что и наблюдается на практике.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе изучается формирование наночастиц серебра в ПММА методом ИИ и анализируются особенности спектров оптической плотности, обусловленные ППР наночастиц серебра. При

этом рассматриваются особенности ИИ полимеров, в частности образование карбонизированных слоев в приповерхностной области образца. Используя классическую электродинамическую теорию Ми, были промоделированы спектры оптической экстинкции серебряных частиц, находящихся в полимерной или углеродной матрице, а также смоделированы спектры МН сложного состава серебряное ядро/углеродная оболочка, помещенных в ПММА, в зависимости от толщины оболочки. Получено качественное согласие между расчетными и экспериментальными спектрами. Рассмотрена динамика образования МН в зависимости от дозы ИИ, заключающаяся в последовательном от дозы формировании простых моноатомных частиц серебра, которые сменяются сложными частицами ядро/оболочка при более высоких дозах. Обсуждаются причины количественного расхождения экспериментальных и расчетных спектров, соответствующих теории Ми, заключающиеся в неучете данной теорией эффектов статического и динамического перераспределения зарядов на границе МН и матрицы. Анализируются влияния данных физических процессов на экспериментальные оптические спектры композиционного материала, полученного имплантацией серебра в полимерную матрицу при высоких дозах и сопровождающегося эффективной карбонизацией облученного полимера.

Составленная в ходе выполнения данной работы обзорная таблица по проведенным к настоящему времени экспериментам по ионному синтезу МН в полимерной матрице и соответствующим им публикациям является на сегодняшний день первым такого рода справочником, способствующим практической работе.

В заключение хотелось бы поблагодарить научный фонд им. Александра Гумбольдта (Германия) за финансирование исследований в Германии и Государственный фонд поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (грант № НШ 1904.2003.2).

Выражаю мою признательность С.Н. Абдуллину и В.И. Нуждину за помощь в проведении ионной имплантации и электронно-микроскопических наблюдений, а также D.E. Hole (University of Sussex, UK) за измерения RBS-спектров.

Список литературы

- [1] Рандошкин В.В., Червоненкис А.Я. Прикладная магнитооптика. М.: Энергоиздат, 1990. 320 с.
- [2] Степанов А.Л., Хайбуллин Р.И., Абдуллин С.Н., Хайбуллин И.Б. Патент РФ. № 97109708. 1997.
- [3] Muto S., Kubo T., Kurokawa Y., Suzuki K. // *Thin Solid Films*. 1998. Vol. 322. P. 233–238.
- [4] Kreibitz U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin: Springer, 1995. 234 p.
- [5] Minyung L., Taek S.K., Young S.C. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1997. Vol. 211. P. 143–149.
- [6] Abdullin S.N., Stepanov A.L., Osin Yu.N., Khaibullin I.B. // *Surf. Sci.* 1998. Vol. 395. P. L242–L245.
- [7] Quinten M., Heilmann A., Kiesow A. // *Appl. Phys. B*. 1999. Vol. 68. P. 707–712.
- [8] Townsend P.T., Chandler P.J., Zhang L. *Optical Effects of Ion Implantation*. Cambridge: University Press, 1994. 157 p.
- [9] Koon N.C., Weber D., Penrsson P., Shindler A.I. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1984. Vol. 27. P. 4466–4470.
- [10] Wu Y., Zhang T., Zhang Y., Zhang H., Zhang X., Deng Z., Zhou G. // *Nucl. Instr. Meth. B*. 2000. Vol. 169. P. 89–93.
- [11] Wu Y., Zhang T., Zhang Y., Zhang H., Zhang X., Zhou G. // *Nucl. Instr. Meth. B*. 2001. Vol. 173. P. 292–298.
- [12] Ogawa K. // *US Patent*. 4.751.100. 1988.
- [13] Khaibullin R.I., Popok V.N., Bazarov V.V., Zheglov E.P., Rameev B.Z., Okay C., Tagirov L.B., Aktas B. // *Nucl. Instr. Meth. B*. 2002. Vol. 191. P. 810–815.
- [14] Popok V.N., Khaibullin R.I., Bazarov V.V., Valeev V.F., Hnatowicz V., Mackova A., Odzhaev V.B. // *Nucl. Instr. Meth. B*. 2002. Vol. 191. P. 695–699.
- [15] Петухов В.Ю., Жихарев В.А., Хабибуллина Н.Р., Найбуллин И.Б. // *Высокочистые вещества*. 1993. Т. 3. С. 45–48.
- [16] Петухов В.Ю., Жихарев В.А., Маковский В.А., Осин Ю.Н., Митряйкина М.А., Хайбуллин И.Б., Абдуллин С.Н. // *Поверхность*. 1995. Т. 4. С. 24–36.
- [17] Петухов В.Ю., Ибрагимова М.И., Хабибуллина Н.Р., Шульгин С.В., Осин Ю.Н., Жеглов Е.П., Вахонина Т.А., Хайбуллин И.Б. // *Высокомолекулярные соединения А*. 2001. Т. 43. Вып. 11. С. 1973–1983.
- [18] Petukhov V., Zhikharev V., Ibragimova M., Zheglov E., Bazarov V., Khaibullin I. // *Sol. St. Commun.* 1996. Vol. 97. P. 361–364.
- [19] Bazarov V.V., Petukhov V.Yu., Zhikharev V.A., Khaibullin I.B. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. Vol. 388. P. 417–420.
- [20] Khaibullin R.I., Osin Yu.N., Stepanov A.L., Khaibullin I.B. // *Vacuum*. 1998. Vol. 51. P. 289–294.
- [21] Khaibullin R.I., Osin Yu.N., Stepanov A.L., Khaibullin I.B. // *Nucl. Instr. Meth. B*. 1999. Vol. 148. P. 1023–1028.
- [22] Khaibullin R.I., Zhikharev V.A., Osin Yu.N., Zheglov E.P., Khaibullin I.B., Rameev B.Z., Aktas B. // *Nucl. Instr. Meth. B*. 2000. Vol. 166/167. P. 897–902.
- [23] Rameev B.Z., Aktas B., Khaibullin R.I., Zhikharev V.A., Osin Yu.N., Khaibullin I.B. // *Vacuum*. 2000. Vol. 58. P. 551–560.
- [24] Stepanov A.L., Khaibullin R.I., Abdullin S.N., Osin Yu.N., Khaibullin I.B. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1994. Vol. 392. P. 161–165.
- [25] Stepanov A.L., Khaibullin R.I., Abdullin S.N., Osin Yu.N., Valeev V.F., Khaibullin I.B. // *Pros. Inst. Phys. Conf. Ser.* 1995. Vol. 147. P. 357–362.
- [26] Абдуллин С.Н., Степанов А.Л., Хайбуллин Р.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н., Хайбуллин И.Б. // *ФТТ*. 1996. Т. 38. Вып. 8. С. 2574–2581.
- [27] Абдуллин С.Н., Степанов А.Л., Хайбуллин Р.И., Хайбуллин И.Б. Патент РФ. № 2096835. 1996.
- [28] Abdullin S.N., Stepanov A.L., Osin Yu.N., Khaibullin R.I., Khaibullin I.B. // *Surf. Coat. Techn.* 1998. Vol. 106. P. 214–219.
- [29] Хайбуллин Р.И., Абдуллин С.Н., Степанов А.Л., Осин Ю.Н., Хайбуллин И.Б. // *Письма в ЖТФ*. 1996. Т. 22. Вып. 3. С. 48–53.

- [30] Khaibullin I.B., Khaibullin R.I., Abdullin S.N., Stepanov A.L., Osin Yu.N., Bazarov V.V., Kurzin S.P. // Nucl. Instr. Meth. B. 1997. Vol. 127/128. P. 685–690.
- [31] Yoshida K., Iwaki M. // Nucl. Instr. Meth. B. 1987. Vol. 19/20. P. 878–881.
- [32] Kobayashi T., Iwata T., Doi Y., Iwaki M. // Nucl. Instr. Meth. B. 2001. Vol. 175/177. P. 548–553.
- [33] Wu Y., Zhang T., Zhang Y., Zhou G., Zhang H., Zhang X. // Surf. Coat. Technol. 2001. Vol. 148. P. 221–225.
- [34] Stepanov A.L., Abdullin S.N., Khaibullin R.I., Osin Yu.N., Khaibullin I.B. // Proc. Roy. Micr. Soc. 1994. Vol. 29. P. 226–230.
- [35] Stepanov A.L., Abdullin S.N., Petukhov V.Yu., Osin Yu.N., Khaibullin R.I., Khaibullin I.B. // Phil. Mag. B. 2000. Vol. 80. P. 23–28.
- [36] Stepanov A.L., Popok V.N., Khaibullin I.B., Kreibig U. // Nucl. Instr. Meth. B. 2002. Vol. 191. P. 473–477.
- [37] Wu Y., Zhang T., Liu A., Zhou G., Zhou G. // Surf. Coat. Technol. 2002. Vol. 157. P. 262–266.
- [38] Stepanov A.L., Khaibullin R.I., Khaibullin I.B. // Phil. Mag. Lett. 1998. Vol. 77. P. 261–266.
- [39] Stepanov A.L., Abdullin S.N., Khaibullin R.I., Valeev V.F., Osin Yu.N., Bazarov V.V., Khaibullin I.B. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1995. Vol. 392. P. 267–271.
- [40] Rao G.R., Monar K., Lee E.H., Treglio J.R. // Surf. Coat. Technol. 1994. Vol. 64. P. 69–74.
- [41] Mie G. // Ann. Phys. 1908. Vol. 25. P. 377–422.
- [42] Khashan M.A., Nassif A.Y. // Optic Comm. 2001. Vol. 188. P. 129–139.
- [43] Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973.
- [44] Оджаев В.Б., Козлов И.П., Попок В.Н., Свиридов Д.В. Ионная имплантация полимеров. Минск: Изд-во БГУ, 1998.
- [45] Степанов А.Л., Жихарев В.А., Хайбуллин И.Б. // ФГТ 2001. Т. 43. Вып. 4. С. 733–738.
- [46] Deying S., Saito Y., Suganomata S. // Jap. J. Appl. Phys. 1994. Vol. 33. P. L966–L969.
- [47] Stepanov A.L., Hole D.E. // Recent Res. Devel. Applied Phys. 2002. Vol. 5. P. 1–25.
- [48] Scheunemann W., Jäger H. // Z. Physik. 1973. Vol. 265. P. 441–458.
- [49] Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1980.
- [50] Quinten M. // Z. Phys. B. 1996. Vol. 101. P. 211–217.
- [51] Johnson P.B., Christy R.W. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. P. 4370–4387.
- [52] Kreibig U. // J. Phys. F. 1974. Vol. 4. P. 999–1014.
- [53] Пришивалко А.П., Синюк А.Ф. // Опт. и спектр. 1995. Т. 79. С. 139–147.
- [54] Степанов А.Л. // Опт. и спектр. 2001. Т. 91. С. 868–873.
- [55] Kreibig U., Bour G., Hilger A., Gartz M. // Phys. St. Sol. A. 1999. Vol. 175. P. 351–366.
- [56] Свиридов Д.В. // Успехи химии. 2002. Т. 71. С. 1–15.
- [57] Pignataro B., Fragala M.E., Puglisi O. // Nucl. Instr. Meth. B. 1997. Vol. 131. P. 141–148.
- [58] Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids. London: Academic Press, 1997.
- [59] Rao G.R., Wang Z.L., Lee E.H. // J. Mater. Res. 1993. Vol. 8. P. 927–932.
- [60] Aden A., Kerker M. // J. Appl. Phys. 1951. Vol. 22. P. 1242–1245.
- [61] Sinzig J., Radtke U., Quinten M., Kreibig U. // Z. Physik D. 1993. Vol. 26. P. 242–248.
- [62] Sinzig J., Quinten M. // Appl. Phys. A. 1994. Vol. 58. P. 157–162.
- [63] Wang H., Wong S.P., Cheung W.Y., Ke N., Chiah M.F., Liu H., Zhang X.X. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. P. 2063–2071.
- [64] Ivanov-Omskii V.I., Tolmatchev A.V., Yastrebov S.G. Philos. Mag. B. 1996. Vol. 73. P. 715–724.
- [65] Ивано-Омский В.И., Сиклицкий В.И., Ястребов С.Г. // ФГТ. 1998. Т. 40. С. 568–576.
- [66] Василевская Т.Н., Ястребов С.Г., Андреев Н.С., Дроздова И.А., Звонарева Т.К., Филипович В.Н. // ФГТ. 1999. Т. 41. С. 2088–2094.
- [67] Biederman H., Chmel Z., Fejfar A., Misina M., Pesicka J. // Vacuum. 1990. Vol. 40. P. 377–385.
- [68] Stenzel O., Kupfer H., Pfeifer T., Lebedev A., Schulze S. // Optic. Mater. 2000. Vol. 15. P. 159–165.
- [69] Kreibig U. / Ed. R.E. Hummel, P. Wissmann. Handbook of Optical Properties. Vol. II. Optics of Small Particles, Interfaces, and Surfaces. London: CRC Press, 1997. 145 p.
- [70] Hölzl J., Schulte F., Wagner H. Solid. Surface Physics. Berlin: Springer, 1979.
- [71] Kreibig U., Gartz M., Hilger A. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1997. Vol. 101. P. 1593–1602.