

На правах рукописи



ЖУРИХИНА Валентина Владимировна

ОПТИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И СТРУКТУРЫ
НА ОСНОВЕ ИОНООБМЕННЫХ СТЕКОЛ

специальность 01.04.04 – физическая электроника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный консультант: Липовский Андрей Александрович, профессор, д.ф.-м.н., федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук»

Официальные оппоненты: Никоноров Николай Валентинович, профессор, д.ф.-м.н., федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

Смирнов Михаил Борисович, профессор, д.ф.-м.н., федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Захаров Анатолий Юльевич, профессор, д.ф.-м.н., федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Защита состоится 18 июня 2015 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.01 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» по адресу: 195251 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.29, учебный корпус 4, ауд. 305.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «СПбПУ» и на сайте университета <http://www.spbstu.ru>

Автореферат разослан

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.т.н., профессор



Коротков Александр Станиславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В последние десятилетия наблюдается повышенный интерес к исследованиям, направленным на изучение и практическое применение ионообменных технологий для создания оптических материалов и структур фотоники. Сюда относится большая группа работ по формированию элементов градиентной оптики на основе стекол [1], по исследованию и разработке методик ионного обмена, осуществляемого в стеклах с применением маскирующих покрытий и направленного на создание оптических волноводов [2], и ряд других, связанных с ионным обменом в сегнетоэлектрических кристаллах [3] и полимерных структурах [4].

Существенно, что приложения, связанные с использованием в оптике стекол, успешно конкурируют с теми, где используются кристаллические материалы – в первую очередь, в классической объемной, интегральной и волоконной оптике, глобально уступая только полупроводникам. Тем не менее, потенциал столь мощного технологического метода, как ионный обмен, для изготовления оптических элементов на основе стекол еще не полностью реализован. В большой степени это определяется отсутствием установленных связей между свойствами стекол и характеристиками изготавливаемых на их основе оптических структур, в частности, дифракционных решеток, для формирования которых ионный обмен до настоящего времени практически не применяется. Также крайне ограничено применение ионообменных технологий для получения новых оптических материалов и для придания принципиально новых свойств существующим. Это относится и к применению ионообменных технологий для получения на основе стекол наноструктурированных сред, которые включают нанокомпозиты (стекла, содержащие кристаллические или аморфные наночастицы полупроводника, диэлектрика или металла), нанопористые среды, nanoостровковые пленки и др.

Бурный рост исследований в области оптических наноматериалов и нанокомпозитов, возросший в последнюю декаду, обусловлен их существенно новыми уникальными свойствами, представляющими фундаментальный интерес и одновременно позволяющими обеспечить улучшение характеристик изготавливаемых на их основе приборных структур: более высокую эффективность генерации света [5], повышение чувствительности солнечных элементов [6] и различного рода датчиков [7], возрастание оптической нелинейности [8], Керровского электрооптического эффекта [9] и др. В случае композитов, содержащих наночастицы металла –

стеклометаллических нанокompозитов (СМНК) – и nanoостровковых металлических пленок, этот интерес обусловлен еще и перспективностью их использования в плазмонике, в частности, в связи с недавно продемонстрированным, но не описанным теоретически распространением поверхностных плазмон поляритонов в нанокompозитных средах [10, 11] и широким применением nanoостровковых пленок металлов в усиленной поверхностью Рамановской спектроскопии [7].

Несмотря на то, что первые нанокompозиты на основе стекол были получены с помощью ионного обмена с последующей термообработкой в водороде достаточно давно [12], до выполнения настоящей работы отсутствовали адекватные физические модели, систематически описывающие процессы ионообменного формирования и модификации новых материалов, а также их свойства – линейные и нелинейные оптические, плазмонные и др. Исключение здесь составляет резонанс поверхностных плазмонов, рассчитанный для свободных или помещенных в однородный диэлектрик наночастиц различных форм и конфигураций [13]. Однако, при этом до сих пор не был рассмотрен представляющий большой практический интерес случай широко распространенных полусферических наночастиц металла, размещенных на диэлектрических подложках (nanoостровковые пленки, в том числе покрытые слоем диэлектрика для защиты от внешних воздействий).

Отсутствие физического описания рассматриваемых материалов и процессов и адекватных задачам фотоники методик их формирования и модификации существенно ограничивают применение и создание приборных оптических структур на их основе. Например, низкая механическая прочность, склонность к окислению (за исключением золота) и сульфидизации, а также слабая адгезия nanoостровков металла на поверхности подложек существенно лимитируют возможность структурирования nanoостровковых пленок металлов.

Анализ публикаций последних лет указывает на отсутствие общего подхода к описанию и разработке наноматериалов с металлическими частицами на основе ионообменных стекол и оптических структур на их основе. Для решения этой проблемы требуется проведение комплексных исследований, включающих моделирование, численные расчеты и экспериментальное исследование процессов получения таких наноматериалов, их свойств и характеристик, а также элементов и структур, изготавливаемых с использованием этих материалов. Ранее подобные исследования не проводились, в результате этого широкий круг вопросов оставался открытым. Таким образом, создание **нового научного направления**, включающего в

себя разработку физических моделей процессов ионообменного формирования стеклометаллических нанокомпозитов и наноостровковых пленок металлов, исследование и моделирование свойств таких нанокомпозитов, необходимое для корректной оценки возможностей их применения и характеристик структур на их основе, и методы модификации, которые могут быть использованы для изготовления оптических структур на основе СМНК, является актуальной и перспективной научной проблемой.

Разработка на основе экспериментальных данных адекватных физических и численных моделей соответствующих процессов формирования, материалов и структур фотоники была основным приоритетом данной работы, определяющим ее цель.

Цель работы. Целью настоящей работы является проведение комплекса исследований, направленных на физическое моделирование и исследование процессов формирования, характеристик и свойств стеклометаллических нанокомпозитов, наноостровковых пленок и структур для оптики на основе ионообменных стекол, т.е. создание нового перспективного направления в физике и оптике композитных наноматериалов.

Для достижения поставленной цели решались задачи моделирования и верификации моделей, позволяющих решить ключевые проблемы разработки и формирования на основе ионообменных стекол новых оптических материалов и структур с заданными параметрами, задачи изготовления и экспериментального исследования разрабатываемых материалов и структур на их основе.

Основные задачи работы включают:

- Построение физических моделей, описывающих формирование стеклометаллических нанокомпозитов и наноостровковых пленок на основе ионообменных стекол при восстановлении введенных в стекло ионов металлов и основные характеристики получаемых наноструктурированных сред: концентрационные профили наночастиц и их распределение по размерам. Выявление связи между этими характеристиками и условиями ионообменной обработки стекол. Численное моделирование процессов и характеристик наноматериалов. Экспериментальная верификация разработанных моделей и рассчитанных характеристик наноматериалов.

- Физическое моделирование существенных для использования в оптике и плазмонике свойств материалов с металлическими наночастицами, формируемых на

основе ионообменных стекол: комплексной диэлектрической функции и нелинейной оптической восприимчивости. Установление связи между характеристиками наноматериалов и их линейными и нелинейными оптическими свойствами, включая положение резонанса поверхностных плазмонов в nanoостровках, в том числе защищенных, т.е. с покрывающими слоями. Численное моделирование диэлектрических и оптических свойств наноматериалов. Экспериментальная верификация разработанных моделей и рассчитанных свойств наноматериалов.

- Анализ плазмон-поляритонных свойств наноматериалов с металлическими частицами: установление связи между составом и объемной долей металлических наночастиц и областью существования и дисперсионными характеристиками поверхностных плазмон-поляритонов, распространяющихся в рассматриваемых материалах; определение влияния характеристик стеклянной матрицы наноматериала на дисперсию и область существования поверхностных плазмон поляритонов; оценка области локализации поверхностных плазмон поляритонов; построение численной модели. Выработка рекомендаций по выбору металла, из которого состоят наночастицы, и матрицы стекла, в которое они внедрены.

- Разработка оптических структур на основе ионообменных стекол и изготовленных на их базе наноматериалов – стеклометаллических нанокомпозитов и nanoостровковых металлических пленок. Разработка методик изготовления, включая неразрушающую методику структурирования nanoостровковых пленок, и моделирование/исследование структур для фотоники, включая дифракционные решетки на основе стекол и нанокомпозитов, канальные оптические волноводы, изготавливаемые без использования масок, и структуры на основе nanoостровковых пленок: подложки для усиленного поверхностью Рамановского рассеяния, одномерные и двумерные решетки.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые:

1. Разработана общая модель формирования стеклометаллических нанокомпозитов и nanoостровковых пленок при отжиге в водороде стекол, содержащих восстанавливаемые ионы металла. Впервые выполнено комплексное исследование и получена детальная информация о профилях концентрации всех элементов, участвующих в процессах формирования и поляризации стеклометаллических нанокомпозитов.

2. Предложено описание процесса обнаруженного в экспериментах формирования квазипериодических слоев наночастиц металла при фазовом распаде твердого раствора нейтрального металла в стекле.

3. С помощью ионного обмена сформированы стеклометаллические нанокомпозиты, содержащие одновременно наночастицы двух металлов, серебра и меди.

4. Построена модель оптической нелинейности стеклометаллического нанокомпозита, рассчитана спектральная карта оптической нелинейности и выполнены измерения оптической нелинейности в зависимости от длин волн излучения накачки и зондирующего излучения.

5. Построена модель, описывающая плазмон-поляритонные свойства металл-диэлектрических нанокомпозитов, и выполнены расчеты дисперсионных характеристик и областей существования поверхностных плазмон поляритонов в нанокомпозитах на основе серебра, золота и меди.

6. Продемонстрировано применение обратной диффузии нейтральных атомов металла из ионообменного стекла для изготовления подложек для усиленного поверхностью Рамановского рассеяния.

7. Рассчитано влияние концентрационной зависимости коэффициента диффузии на характеристики ионообменных дифракционных решеток и оценены предельно достижимые характеристики таких структур.

8. Построена модель не использующего ионный обмен через маску процесса формирования канальных оптических волноводов с помощью поляризации легированных ионообменных стекол и выполнены численные расчеты.

9. С помощью термо-электрополевой печати изготовлены субмикронные дифракционные решетки на основе стеклометаллических нанокомпозитов.

10. Предложена и реализована новая не повреждающая островковую пленку методика, позволяющая изготавливать одномерные и двумерные структуры, в том числе дифракционные решетки, на основе островковых пленок за счет формирования nanoостровков металла в процессе обратной диффузии атомов металла из стекла, предварительно поляризованного с помощью структурированного электрода.

11. Разработана и верифицирована модель, описывающая распределение электрического потенциала и поля вблизи полусферической металлической наночастицы, находящейся на диэлектрической подложке и покрытой тонким слоем другого диэлектрика при падении на нее световой волны, и определено влияние

характеристик системы на спектральное положение резонанса поверхностных плазмонов.

Практическая значимость работы определяется применимостью построенных теоретических моделей, разработанных материалов, результатов выполненных расчетов и проведенных экспериментальных исследований для разработки технологии изготовления оптических структур. Предложенные расчетные и экспериментальные методики применимы для создания элементов интегральной оптики, плазмонных волноводов, планарных дифракционных структур, фазовых масок, подложек для усиленного поверхностью Рамановского рассеяния и других оптических элементов.

Разработанная общая модель процесса фазового распада пересыщенного твердого раствора металла в стекле в процессе восстановления металла диффундирующим в стекло водородом с учетом процессов нуклеации и роста наночастиц и полученные экспериментальные данные позволяют проводить адекватное моделирование и выбор режимов формирования нанокompозитов и nanoостровковых пленок на поверхности стекол. Разработанная методика формирования nanoостровковых пленок с помощью обратной диффузии дает возможность многократного использования подложек для измерений усиленного поверхностью Рамановского рассеяния.

Разработанная физическая модель, позволяющая рассчитывать линейные и нелинейные характеристики стеклометаллических нанокompозитов в зависимости от их параметров, обеспечивает обратную связь с процессом изготовления нанокompозитов, необходимую для создания структур с заранее заданными характеристиками.

Предложенные методики электрополевого и ионообменного формирования структур, в частности, nanoостровковых, в сочетании с демонстрацией целого ряда элементов, которые могут послужить прототипами устройств фотоники, показывают применимость разработанных материалов и подходов.

Таким образом, в настоящей работе развиты теоретические модели процессов формирования нанокompозитов и nanoостровковых пленок на основе стеклообразных материалов, обнаружены и объяснены новые закономерности, а также разработаны новые методы и структуры, позволяющие решить целый комплекс ключевых проблем создания новых оптических материалов и элементов.

Методы исследования. Методика получения и исследования нанокompозитов включала в себя синтез наночастиц и их диагностику с помощью электронно-зондового микроанализатора Camebax-Microbeam (Cameca, Франция), ВИС-микронзонда CAMECA IMS7f (Cameca, Франция) и спектрофотометра Specord 50 (Analytik Jena AG, Германия), также в исследованиях применялась электронная микроскопия. При выполнении работы частично использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» (<http://ckp.rinno.ru/>). Численное моделирование процессов формирования нанокompозитов и nanoостровковых пленок, а также их диэлектрических свойств проводилось на языке программирования C++, а также с использованием пакетов прикладных программ MATLAB и COMSOL.

Положения, выносимые на защиту

1. При формировании нанокompозита посредством восстановления в водороде содержащихся в стекле ионов металла реализуется два не переходящих друг в друга сценария: 1) концентрация металлических наночастиц монотонно падает с глубиной; 2) образуются слои наночастиц.

2. Промежуточный отжиг в водороде между ионными обменами стекла в расплавах, содержащих ионы меди и ионы серебра, позволяет получить нанокompозит, содержащий одновременно наночастицы серебра у поверхности и квазислои наночастиц меди в глубине.

3. Обратная диффузия серебра из стекла на поверхность при термообработке в водороде серебряносодержащего стекла позволяет сформировать пленку, состоящую из полусферических nanoостровков, в которой наблюдается усиление рамановского рассеяния.

4. Оптическая нелинейность третьего порядка стеклометаллического нанокompозита на основе меди при уходе от длины волны резонанса поверхностных плазмонов падает быстрее в зависимости от длины волны зондирующего пучка, чем в зависимости от длины волны накачки.

5. Нанокompозиты на основе серебра могут поддерживать распространение поверхностных плазмон поляритонов при концентрациях наночастиц существенно меньших, чем на основе меди и золота, при этом с уменьшением размеров наночастиц их минимально необходимая концентрация увеличивается. При высоких концентрациях серебряных наночастиц спектральная область существования поверхностных плазмон поляритонов может разделяться на две.

6. Использование структурированного анодного электрода для поляризации ионообменных стекол позволяет получать одномодовые канальные волноводные структуры, а при последующей термообработке в водороде - выращивать на поверхности стекла воспроизводящие геометрию электрода структуры из островковой пленки.

7. Распределение электрического поля и положение резонанса поверхностных плазмонов в полусферических наночастицах металла, находящихся на поверхности диэлектрической подложки и покрытых тонким слоем другого диэлектрика, определяются аналитически решением уравнения Лапласа при введении зеркальных отражений полусферы и покрывающего слоя.

Личный вклад автора. Вклад автора в выбор направления исследований, постановку задач, планирование и проведение эксперимента был определяющим. Все вошедшие оригинальные результаты получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии. Автор выражает признательность научному консультанту профессору Липовскому А.А. за ценные советы, а также всем соавторам за помощь в выполнении работы.

Достоверность научных положений, результатов и выводов подтверждается результатами современных методов диагностики объектов исследований и их сопоставлением с разработанными моделями.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на международных, всероссийских и региональных конференциях, в том числе: Glass-metal nanocomposites: Materials, fabrication and applications, EMRS Fall Meeting (Warsaw, Poland, 2014); 1st International School and Conference Saint-Petersburg OPEN (St.-Petersburg, Russia, 2014); International conference Nanomeeting-2013 (Minsk, Belarus, 2013); Российской молодежной конференции по физике и астрономии «Физика. СПб» (С.-Петербург, 2013); International Scientific and Technical Conference Nanotechnologies of Functional Materials (Saint Petersburg, Russia, 2012); International Conference «Nanomaterials: Applications & Properties» (Alushta, Ukraine, 2012); Международной Балтийской Школе по Физике Твердого тела и Магнетизму (Светлогорск, Россия, 2012); 5th Finnish-Russian Photonics and Laser Symposium - PALS 2011 (St.-Petersburg, Russia, 2011); Sixteenth Annual International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE-16) (Kunming, China, 2008); Политехническом симпозиуме «Молодые ученые – промышленности Северо-Западного региона» (Санкт-Петербург, 2007); 11th International Venturing Seminar RUSSIAN TECHNOLOGIES FOR

INDUSTRY, Nanotechnologies in Electronics, Energetic, Ecology and medicine (St.Petersburg, Russia, 2007); SPIE European Symposium on Optics and Optoelectronics (Prague, Czech Republic, 2007); 4th international Workshop DIFTRANS-07 (Sofiyivka (Uman), Ukraine, 2007); Diffusion Fundamentals II, Basic Principles of Theory, Experiment and Application (L'Aquila, Italy, 2007); International Congress on Glass 2007 (Strasbourg, France, 2007); IXth Seminar on diffusion and thermodynamics of materials (Brno, Czech Republic, 2006); International Conference on Nanoscience and Technology (Basel, Switzerland, 2006); International Education and Science Cooperation (Saint Petersburg, Russia, 2006); 1st International Symposium on Innovations in Advanced Materials for Optics and Electronics (La Rochelle, France, 2006); International Symposium on Glass in connection with the Annual Meeting of the International Commission on Glass (ISG/ICG' 2005) (Shanghai, China, 2005).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 51 работе, в том числе в 30 статьях в реферируемых отечественных и зарубежных изданиях, входящих в список ВАК, и 21 труде отечественных и международных конгрессов, конференций и семинаров. Также результаты исследований, проведенных в работе, вошли в материалы учебного пособия «Элементы оптики твердого тела и твердотельных нанокompозитов», написанного в соавторстве с Липовским А.А.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений и списка цитируемой литературы (283 наименования, включая публикации автора). Материал изложен на 279 страницах машинописного текста, содержит 172 рисунка и 19 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано краткое изложение рассматриваемой проблемы, обоснована актуальность темы и сформулирована цель работы. Приведены основные положения, выносимые на защиту, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, кратко изложено содержание диссертации, а также приводится информация о личном вкладе и публикациях автора.

В каждой главе диссертации изложению научных результатов предшествует краткий обзор литературы по соответствующей тематике.

В первой главе диссертации «Ионный обмен в стеклах» рассмотрены общие модели ионообменного процесса и связь получаемых при ионном обмене профилей концентрации диффузанта с составом стекла и концентрационной зависимостью

коэффициента диффузии. Впоследствии металлические ионы, введенные в стекло при ионном обмене, могут быть восстановлены до нейтрального состояния, и на базе таких стекол возможно формирование стеклометаллических нанокompозитов, содержащих наноразмерные металлические частицы. При этом профиль концентрации металлических ионов в стекле определяет размер и концентрацию металлических наночастиц в нанокompозите, изготавливаемом на основе этого стекла.

Существенно, что профиль концентрации диффундирующих ионов находится в линейной зависимости с изменением показателя преломления в ионообменном образце (см. Рисунок 1). Это позволяет использовать неразрушающую методику модовой спектроскопии для получения данных о распределении концентрации обмениваемых ионов.

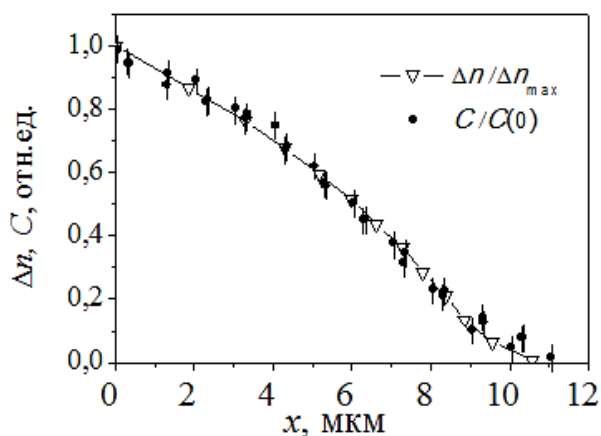


Рисунок 1 – Нормированные профиль изменения показателя преломления и профиль концентрации серебра в образце после ионного обмена. Профиль концентрации измерялся с помощью электронно-зондового микроанализа, профиль показателя преломления с помощью модовой спектроскопии

(или модификацией существующего) стекла можно добиться формирования заданных распределений профилей концентрации ионов в стекле и/или обеспечить желаемые параметры формируемых оптических структур.

Далее в Главе 1 представлены результаты выполненного экспериментального исследования ионного обмена серебро-натрий и медь-натрий и ионообменных характеристик стекол – нелинейности коэффициента диффузии и энергии активации диффузионного процесса, профилей концентрации и перепада показателя преломления, формирующихся при ионном обмене, связи состава ионообменной ванны с концентрацией диффузанта и изменением показателя преломления на

В рамках диссертационной работы рассмотрены процессы двух- и трехкомпонентного ионного обмена металлических ионов в стеклянной матрице с учетом внешнего и локального электрического поля, формирующегося из-за отличий подвижностей участвующих ионов, и нелинейности диффузии, т.е. зависимости эффективных подвижностей ионов от их концентрации. Показано, что выбором подходящего состава

поверхности стекла (см. Рисунок 2). В дальнейшем эти стекла использованы для формирования стеклометаллических нанокompозитов и nanoостровковых пленок. Здесь также приведены результаты моделирования дифракционных структур, формируемых при ионном обмене через маску, в том числе и с использованием электростимулированного ионного обмена и оценены предельные характеристики структур, которые могут быть изготовлены по этой методике.

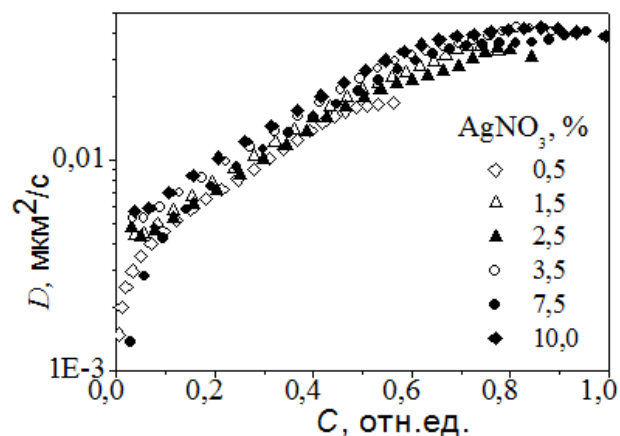


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента диффузии от концентрации серебра при температуре 358°C для различных концентраций нитрата серебра в ионообменной ванне

Вторая глава диссертации «Моделирование ионообменного формирования стеклометаллических нанокompозитов» посвящена моделированию процесса формирования наночастиц металла в объеме и металлических nanoостровков на поверхности ионообменного стекла при реактивной диффузии водорода. Также рассмотрен процесс формирования наночастиц на основе стекол, содержащих ионы восстановителя (ионы переменной валентности). В основе формирования и наночастиц, и nanoостровков лежит фазовый распад пересыщенного твердого раствора металла в стекле. Формирование островков связано также с обратной диффузией металла на поверхность стекла, являющуюся сильным стоком. Этот подход позволяет сформировать представляющие существенный интерес для применений в оптике и плазмонике медные и серебряные наночастицы, что и определяет привлекательность использования фазового распада для изготовления СМНК и островковых пленок.

В диссертационной работе построены физические модели, учитывающие реактивный характер диффузии при фазовом распаде, и выполнено численное моделирование ионообменного формирования стеклометаллических нанокompозитов и nanoостровковых пленок. При этом исследовано влияние концентрации восстановителя, вводимого в состав стекла при синтезе, на параметры формируемых СМНК. Для стекол, не содержащих ионы восстановителя, рассмотрено влияние параметров процесса отжига в водороде: температуры, начальных концентраций

участвующих в процессе реагентов, их коэффициентов диффузии. В этом случае удастся обеспечить существенно более высокую концентрацию наночастиц в стекле.

Созданная в рамках диссертации модель формирования металлических наночастиц при реактивной диффузии водорода в ионообменное стекло описывается системой уравнений:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial C_{Ag^+}}{\partial t} &= D_{Ag^+} \frac{\partial^2 C_{Ag^+}}{\partial x^2} - k_1 C_{H^0} C_{Ag^+} + D_{Ag^+} \frac{\partial \left(C_{Ag^+} \frac{\alpha \nabla C_i}{1 - \alpha C_i} \right)}{\partial x}, \\
 \frac{\partial C_{Na^+}}{\partial t} &= D_{Na^+} \frac{\partial^2 C_{Na^+}}{\partial x^2} + D_{Na^+} \frac{\partial \left(C_{Na^+} \frac{\alpha \nabla C_i}{1 - \alpha C_i} \right)}{\partial x}, \\
 \frac{\partial C_{H^0}}{\partial t} &= D_{H^0} \frac{\partial^2 C_{H^0}}{\partial x^2} - k_1 C_{H^0} C_{Ag^+}, \\
 \frac{\partial C_{Ag^0}}{\partial t} &= D_{Ag^0} \frac{\partial^2 C_{Ag^0}}{\partial x^2} + k_1 C_{H^0} C_{Ag^+} - k_2 C_{H^0} \ln(\xi) \frac{4\pi}{3\omega} R_{cr}^3 \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2(\xi)}\right) - \int_0^\infty 4\pi R^2 V N dR, \\
 \frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial (N V_r)}{\partial R} &= k_2 C_{Ag^0} \ln \xi \cdot \exp\left(-\frac{k_3}{\ln^2(\xi)}\right) \delta(R - R_{cr}), \\
 R_{cr}(\xi) &= \frac{2\gamma\omega}{kT \ln(\xi)}.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь C_{H^0} , C_{Ag^0} и C_{Ag^+} – концентрации нейтрального водорода, нейтрального и ионного серебра, соответственно; D_{H^0} , D_{Ag^+} и D_{Ag^0} – коэффициенты диффузии водорода, ионного и нейтрального серебра; D_{Na^+} , C_{Na^+} – коэффициент диффузии и концентрация ионов натрия; отличие коэффициентов диффузии серебра и натрия характеризуется коэффициентом $\alpha = 1 - D_{Ag^+}/D_{H^+}$; отношение суммарной концентрации ионов серебра и натрия к начальной концентрации ионов в стекле $C_i = (C_{Ag^+} + C_{Na^+})/C_0$; k_1 характеризует скорость реакции восстановления, зависящую от сечения взаимодействия ионов серебра и водорода, k_2 – скорость нуклеации, k_3 – безразмерная постоянная, $k_3 = 16\pi(\gamma/kT)^3 \cdot \omega^2/3$ [14], где γ – поверхностное натяжение на границе серебро – стекло, ω – атомный объем серебра, T – температура, k – константа Больцмана; $N=N(x,R,t)$ – функция распределения наночастиц по размерам, описывающая концентрацию частиц радиуса R на глубине x в момент времени t ; $V_r = \partial R/\partial t$ – скорость роста сферической наночастицы; R_{cr} – критический радиус наночастицы [15]; $\xi = C_{Ag^0}/C_{Ag^0}^0$ – пересыщение твердого раствора серебра в стекле, $C_{Ag^0}^0$ – растворимость нейтрального серебра в стекле.

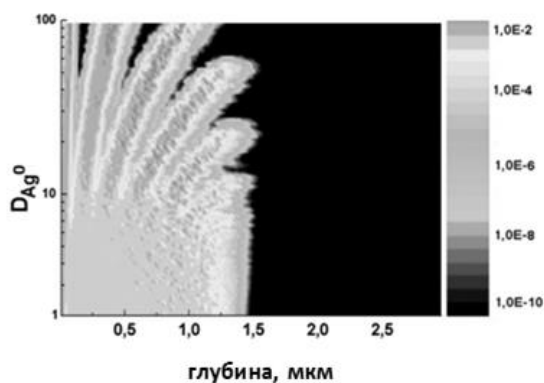


Рисунок 3 – Зависимость объемной доли серебра (обозначена цветом), содержащегося в наночастицах, от расстояния от поверхности стекла и коэффициента диффузии нейтрального серебра D_{Ag0}

Тот или другой сценарий процесса определяется концентрацией и соотношением коэффициентов диффузии участвующих в рассматриваемом процессе реагентов. В частности, установлено, что коэффициент диффузии нейтрального серебра является критичным для формирования слоистой структуры нанокompозита: его увеличение приводит к формированию слоистой структуры и к росту расстояний между слоями (см. Рисунок 3), а начальное распределение ионов серебра в стекле задает характер формируемой слоистой структуры, позволяя, в том числе, получать эквидистантные слои. Результаты численных расчетов по разработанным моделям

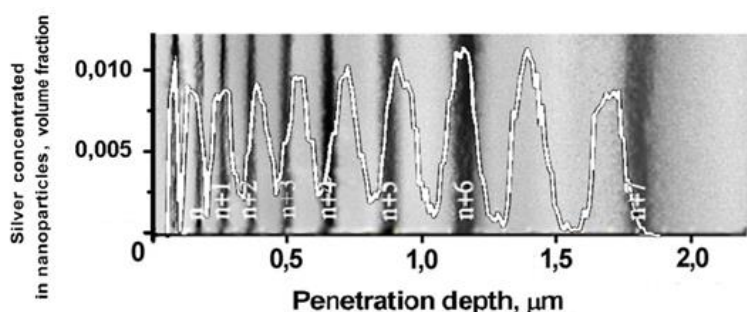


Рисунок 5 – Сравнение результатов моделирования (белая сплошная кривая) с экспериментально определенной зависимостью концентрации серебра в наночастицах от расстояния от поверхности подложки, представленной в работе [16] (фотография).

В соответствии с моделью в работе были проведены численные расчеты. Показано, что при реактивной диффузии водорода в стекло, содержащее восстанавливаемые ионы, возможно либо формирование нанокompозита, концентрация металлических наночастиц в котором монотонно спадает с глубиной, либо многослойного нанокompозита, при этом в каждом слое размер наночастиц увеличивается при удалении от поверхности

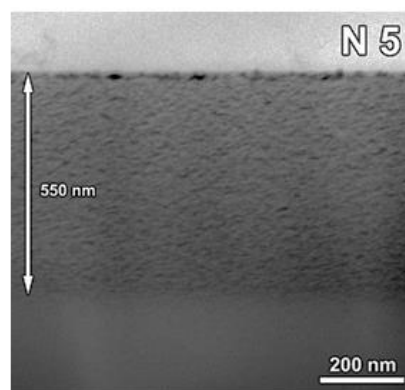


Рисунок 4 – ТЕМ-изображение композита. Монотонный профиль концентрации наночастиц

сравниваются с известными экспериментальными данными, наблюдается хорошее совпадение (см. Рисунки 4 и 5). Таким образом, помимо построения общей модели формирования наночастиц и nanoостровков, в диссертационной работе впервые предложено

физическое объяснение ранее обнаруженному в экспериментах формированию слоев металлических наночастиц в стекле [16].

Третья глава диссертации «Изготовление и экспериментальные исследования стеклометаллических нанокompозитов» представляет разработанные методики синтеза и результаты исследований нанокompозитных материалов. Для формирования серебряных наночастиц использовался ионный обмен серебро-натрий, который проводился из расплава смеси нитратов серебра и натрия. В большей части экспериментов использовались натрий-кальциевые силикатные (НКС) стекла. Соотношение серебра и натрия в расплаве, температура и длительность ионного обмена варьировались в широких пределах. Для формирования медных наночастиц использовался ионный обмен медь-натрий в эвтектическом расплаве смеси сульфатов меди и натрия, в этом случае варьировалась только длительность ионообменной обработки. В результате термообработки ионообменных стекол в водороде формировались стекло-металлические нанокompозиты.

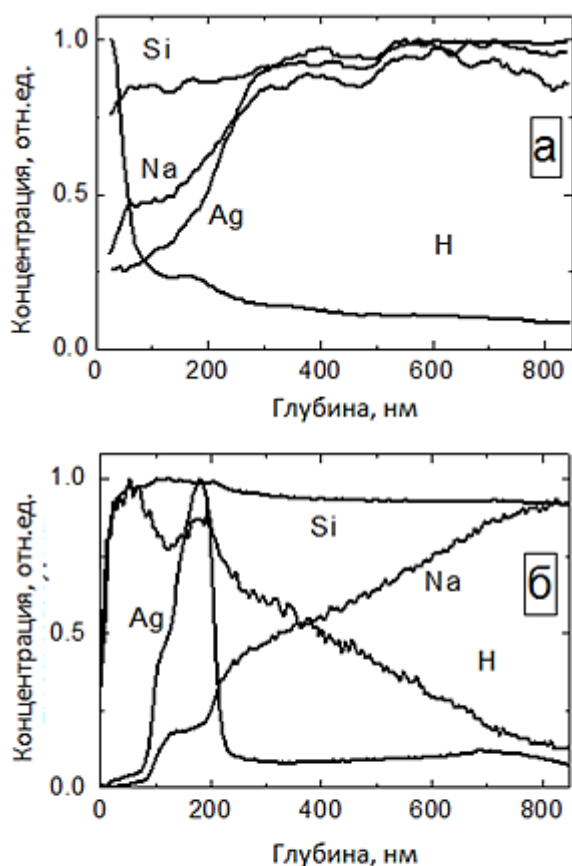


Рисунок 6 – Распределения концентраций элементов в образцах. Формирование наночастиц

Также в Главе 3 представлены результаты экспериментов по формированию СМНК, содержащих одновременно наночастицы двух металлов, серебра и меди, при использовании двухступенчатого ионного обмена.

Изготовленные образцы исследовались с помощью вторично-ионной масс-спектрометрии, Резерфордского обратного рассеяния, электронно-зондового микроанализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и абсорбционной спектроскопии. Результаты ВИМС исследования серебросодержащих ионообменных образцов до и после

термообработки в водороде представлены на Рисунке 6. После обработки в водороде наблюдается перераспределение серебра в стекле, соответствующее формированию наночастиц в его подповерхностном слое (пик концентрации серебра на Рисунке 6).

В результате экспериментальных исследований была получена информация о характеристиках образцов, установлена связь этих характеристик с режимами изготовления образцов и завершена верификация моделей процессов формирования рассматриваемых наноматериалов. В частности, на основании данных вторично-ионной масс-спектрометрии, свидетельствующих о наличии нескольких максимумов концентрации меди в глубине образца с наночастицами двух металлов, сделан вывод о формировании квазислоистой структуры наночастиц под поверхностью стекла (см. Рисунок 7). Проведенные в диссертационной работе исследования позволили установить связь между условиями синтеза и характеристиками нанокompозитов, а также разработать воспроизводимую методику получения нанокompозитов с заданными параметрами.

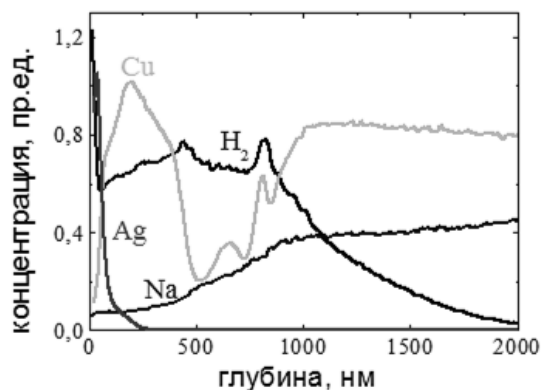


Рисунок 7 – Формирование композитов, содержащих медные и серебряные наночастицы. Слоистая структура

В четвертой главе диссертации «Линейные и нелинейные диэлектрические свойства стеклометаллических нанокompозитов» сравниваются различные подходы к описанию диэлектрического отклика в приближении эффективной среды и моделируется дисперсия диэлектрических свойств материалов, содержащих металлические нановключения. Диэлектрическая функция металла при этом моделируется в приближении ангармонического осциллятора. Также рассматривается влияние размеров нановключений на характеристики СМНК.

В соответствии с разработанной моделью нелинейности металлов в приближении ангармонических осцилляторов, нелинейную восприимчивость третьего порядка для металла в режиме зонд-накачка можно записать следующим образом:

$$\chi_{Me}^{(3)}(\omega_{probe}) = \frac{-48\xi \frac{e^4}{m^3} N_0}{(\omega_0^2 - i\omega_{probe}\Gamma - \omega_{probe}^2)^2 (\omega_0^2 - i\omega_{pump}\Gamma - \omega_{pump}^2) (\omega_0^2 + i\omega_{pump}\Gamma - \omega_{pump}^2)} \frac{1}{|E_{pump}|^2 E_{probe}}, \quad (2)$$

где m , e – масса и заряд электрона, N_0 – средняя плотность электронов в металле, Γ – параметр затухания, ω_0 – резонансная частота осциллятора, ω_{probe} и ω_{pump} , E_{probe} и E_{pump} – частоты и амплитуды волн зонда и накачки, соответственно. При выводе формулы (2) уже учтено, что амплитуда волны накачки $E_{pump} \gg E_{probe}$

Далее в работе строится модель нелинейной восприимчивости нанокомпозитных сред с учетом усиления локального поля в окрестности металлической наночастицы и рассматривается влияние размера наночастиц на спектральные характеристики и амплитуду нелинейной диэлектрической восприимчивости третьего порядка. Поскольку нелинейная восприимчивость стекла много меньше аналогичного параметра для металла [17], ей можно пренебречь и записать эффективную нелинейную восприимчивость композита в виде

$$\chi_{eff}^{(3)} = \chi_{Me}^{(3)} \frac{\frac{1}{V} \int |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 \mathbf{E}(\mathbf{r})^2 dV}{|\mathbf{E}_0|^2 \mathbf{E}_0^2} = f \chi_{Me}^{(3)} L^2 |L|^2, \quad (3)$$

где f – объемная доля металлических включений, \mathbf{E}_0 – усредненное поле по объему. L – фактор усиления локального поля (Лоренц-фактор). Для композита, состоящего из матрицы с диэлектрической проницаемостью ε_m и включений с диэлектрической проницаемостью ε_{in} , фактор усиления локального поля может быть записан в виде [18]:

$$L = \frac{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m}{\varepsilon_{in} + 2\varepsilon_m}. \quad (4)$$

В формуле (4) ε_{eff} – эффективная диэлектрическая проницаемость композитной среды, которая может быть вычислена с помощью приближения Гарнетта [19] для малых объемных долей включений и с помощью приближения Шенга для произвольной объемной доли [20].

В случае режима зонд-накачка в подынтегральное выражение (3) будут входить электрические поля E на частотах ω_{probe} и ω_{pump} . Для такого режима эффективную нелинейную восприимчивость можно записать следующим образом [18]:

$$\begin{aligned} \chi_{eff}^{(3)}(\omega_{probe}; \omega_{probe}, \omega_{pump}, -\omega_{pump}) &= \\ &= 6f \chi_{Me}^{(3)}(\omega_{probe}; \omega_{probe}, \omega_{pump}, -\omega_{pump}) |L_{pump}|^2 (L_{probe})^2. \end{aligned} \quad (5)$$

В работе было проведено моделирование оптической нелинейности стеклометаллических нанокомпозитов и исследование ее зависимости от параметров материала. В частности показано, что при увеличении размеров наночастиц сужается спектральный диапазон области высокой оптической нелинейности и возрастает ее амплитуда. Продемонстрированная зависимость знака нелинейности от длины световой волны и размера наночастиц позволяет объяснить противоречивость экспериментальных данных, представленных в литературе. Также в работе проводится сравнение спектральной карты нелинейной диэлектрической восприимчивости нанокомпозита с частицами меди, измеренной с использованием фемтосекундных импульсов в режиме “зонд-накачка”, с рассчитанной согласно разработанной модели. Продемонстрировано хорошее совпадение результатов расчетов и эксперимента (см. Рисунок 8).

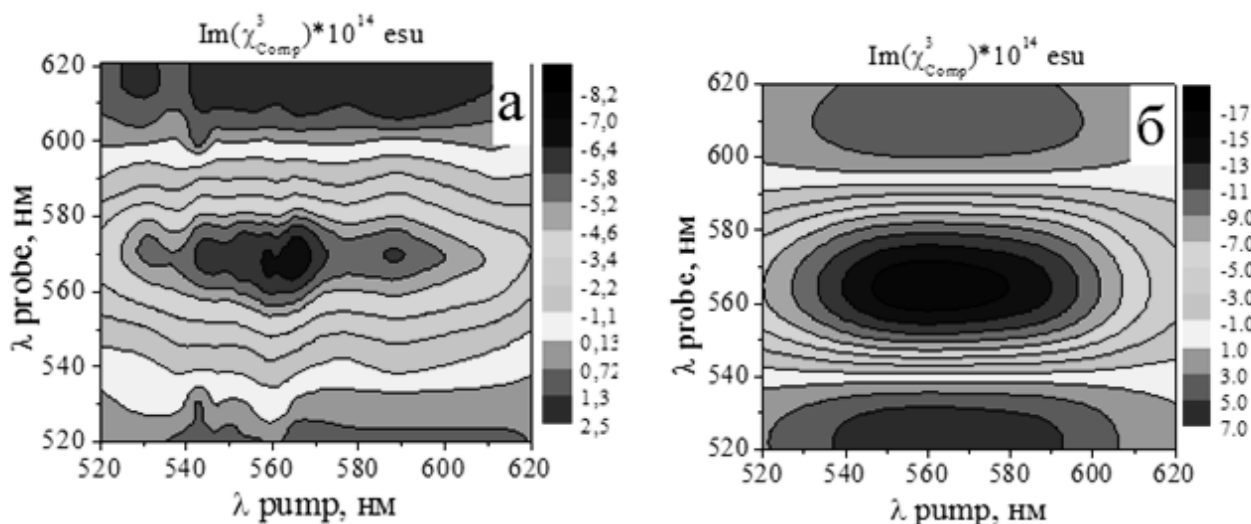


Рисунок 8 – Мнимая часть нелинейной восприимчивости медного композита с содержанием меди $f=5 \cdot 10^{-5}$, полученная экспериментально (а) и теоретически (б)

В пятой главе диссертации «Плазмон-поляритоны в стеклометаллических нанокомпозитах» на основе модели эффективной среды проведен теоретический анализ распространения поверхностных плазмон-поляритонов (ППП) в композите Друде (композите, характеристики которого могут быть рассчитаны с использованием диэлектрической функции металла Друде без потерь) и определены частотные области существования ППП в зависимости от объемной доли металла и диэлектрической проницаемости стеклянной матрицы. Показано, что в композитах с малым содержанием металла спектральная зона существования ППП, $\omega_{TO} \leq \omega \leq \omega_{SC}$, расширяется при увеличении содержания металла в композите:

$$\frac{1}{\sqrt{1+2\varepsilon_m}} \left[1 - \frac{3\varepsilon_m}{2(1+2\varepsilon_m)} f \right] < \frac{\omega}{\omega_p} < \frac{1}{\sqrt{1+2\varepsilon_m}} \left[1 + \frac{3\varepsilon_m(2\varepsilon_m-1)}{4(\varepsilon_m+1)(1+2\varepsilon_m)} f \right], \quad (6)$$

ω_p – плазменная частота Друде. Разность частот, ограничивающих диапазон существования ППП, $\omega_{LO} - \omega_{SC} \propto f$, т.е. спектральный диапазон сужается при уменьшении объемной доли металла и исчезает при $f = 0$.

В СМНК с высокой объемной долей металла формируются две зоны существования ППП, разделенные запрещенной зоной. Возникновение второй зоны связано с резонансом поверхностных плазмонов на границе металл-диэлектрик. В этом случае характерные частоты, определяющие спектральную область существования ППП, можно представить в виде

$$\Omega_{TO}^2 = \frac{2\omega_p^2}{2+\varepsilon_m} \left(1 + \frac{3\varepsilon_m}{2(2+\varepsilon_m)} (1-f) \right), \quad (7)$$

$$\Omega_{LO}^2 = \frac{2\omega_p^2}{2+\varepsilon_m} \left(1 - \frac{3\varepsilon_m}{2+\varepsilon_m} (1-f) \right), \quad (8)$$

$$\begin{cases} \omega_{SC1} = \omega_p \sqrt{\frac{2}{2+\varepsilon_m} \left[1 - (1-f) \frac{3\varepsilon_m(\varepsilon_m+1)}{2(\varepsilon_m^2-4)} \right]} \\ \omega_{SC2} = \omega_p \frac{1}{\sqrt{2}} \left[1 + (1-f) \frac{3(\varepsilon_m+1)}{4(\varepsilon_m-2)} \right] \end{cases}. \quad (9)$$

Для композитов с высокой объемной долей металла существуют две частоты поверхностного плазмона $\omega_{SC1,2}$.

Частотная зависимость диэлектрической функции Друде-СМНК с объемной долей металла $f = 0.9$ представлена на Рисунке 9. Наблюдаются две зоны ППП, разделенные зоной поперечной электромагнитной волны (ТЕМ) между Ω_{TO} и Ω_{LO} и «запрещенной» зоной между ω_{SC1} и Ω_{LO} , а также зона поперечной электромагнитной волны (ТЕМ) на частотах выше ω_p . Наличие двух ППП зон – отличительная особенность СМНК с высоким содержанием металла.

Далее в рамках диссертации проводится анализ распространения ППП в нанокompозитах на основе реальных металлов – серебра, золота и меди, при этом используются известные из литературы экспериментальные данные о дисперсии комплексной диэлектрической функции этих металлов [21].

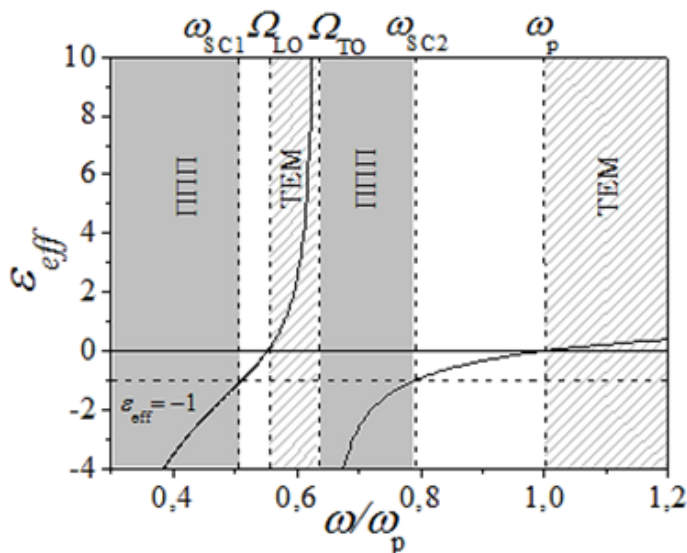


Рисунок 9 – Частотная зависимость эффективной диэлектрической проницаемости Друде-композита с объемной долей металла $f=0.9$. Диэлектрическая проницаемость стекла $\epsilon_m=3.42$. Серая и штрихованная области обозначают PPP и TEM режимы, соответственно.

для Друде-композита, характерно появление новой запрещенной для PPP области на карте, построенной в координатах частота-объемная доля металла (см. Рисунок 11). Верхняя граничная концентрация, при которой эта область появляется, близка к чистому металлу для Друде-композита, а для реальных металлов она сдвигается в сторону меньших объемных долей металла (см. Рисунок 11).

Для представляющих наибольший интерес СМНК с серебром также исследовано влияние диэлектрических характеристик матрицы, в которую заключены металлические наночастицы, на свойства PPP, рассчитаны длины распространения и области поперечной локализации PPP.

Показано, что только композиты с наночастицами серебра достаточно близки по своим характеристикам к Друде-композитам, то есть способны к поддержанию распространения PPP при малом объемном содержании металла (см. Рисунок 10). При уменьшении размера металлических наночастиц нижняя граничная концентрация металла, при которой возможно существование PPP, увеличивается. При высоких концентрациях металлических наночастиц для композитов на основе серебра, как и

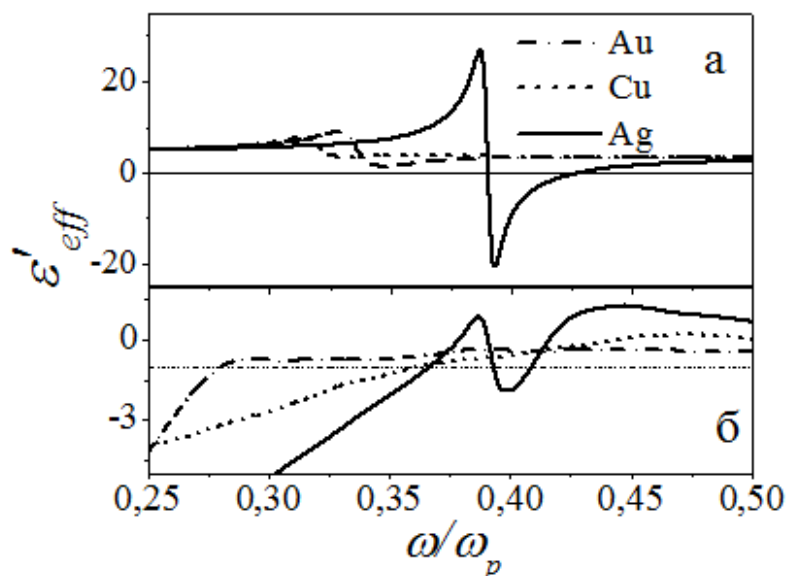


Рисунок 10 – Вещественная часть эффективной диэлектрической проницаемости композитов на основе благородных металлов. При расчете использовалась формула Гарнетта, объемная доля металла $f=0.1$ (а) и $f=0.9$ (б), проницаемость диэлектрика $\epsilon_m=3.42$.

Показано, что при уменьшении диэлектрической проницаемости матрицы

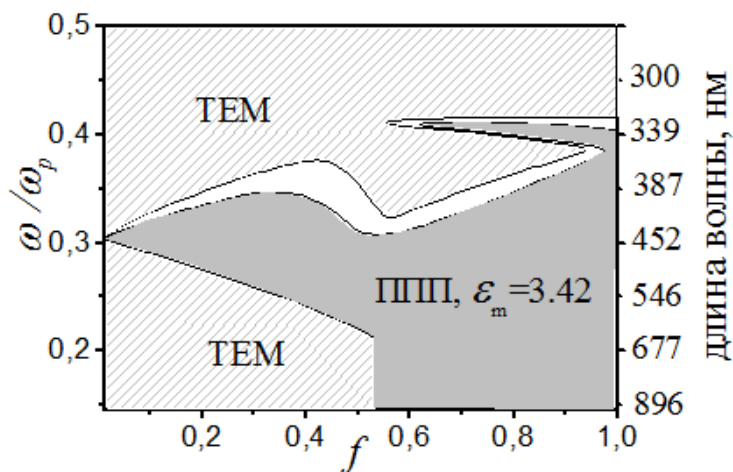


Рисунок 11 - Карта электромагнитных волн в координатах $f-\omega$ для СМНК на основе серебра. Проницаемость диэлектрика $\epsilon_m=3.42$. ППП и ТЕМ режимы реализуются в серой и заштрихованной области, соответственно.

воздуха, и найдены длины волн и периоды дифракционных решеток, обеспечивающие возбуждение ППП на границе СМНК-воздух при нормальном падении.

В шестой главе диссертации «Формирование металлических наноструктурных пленок при отжиге ионообменного стекла в водороде и их исследование» рассматривается образование наноструктурных металлических пленок на поверхности стекол. В рамках диссертационной работы разработана новая методика формирования самоорганизующихся металлических наноструктур на поверхности ионообменных стекол при термической обработке таких стекол в атмосфере водорода. Обработка в атмосфере водорода, восстанавливающая ионы металла, приводит не только к образованию наночастиц в объеме ионообменного стекла, но и к формированию наноструктур металла на его поверхности. В Главе 6 приведены результаты, относящиеся к моделированию роста островков на поверхности стекла при термообработке в водороде.

В диссертационной работе впервые построена модель, описывающая рост наноструктур металла в результате реактивной диффузии. В рамках этой модели предполагается, что количество атомов J_1 , поглощаемое единицей площади поверхности островка радиуса R из подложки в единицу времени, определяется следующим образом:

$$J_1(R) = \pi R^2 D_{Ag0} \left. \frac{\partial C_{Ag0}}{\partial x} \right|_{x=0} . \quad (10)$$

При этом количество атомов J_2 , поглощаемых по поверхностному механизму, описывается, согласно [22], формулой:

$$J_2(R) = 2\pi D_{Ag0}^S \left(C_{Ag0}^S - S^S \left(1 + \frac{\gamma\omega}{RkT} \right) \right). \quad (11)$$

Здесь и далее индекс S относится к поверхностным величинам – поверхностному коэффициенту диффузии D_{Ag0}^S , двумерной концентрации C_{Ag0}^S , двумерной растворимости S^S и т.д. Необходимо отметить, что выражение (11) справедливо, если расстояние между растущими островками больше, чем их характерный размер. Только в этом случае устанавливается концентрационное поле, которое предполагается при выводе этой формулы. Однако в диссертационной работе показано, что по мере роста островков один механизм заменяет другой, и при достаточно большом размере островков основной механизм роста – это рост за счет диффузии из подложки.

Увеличение объема наночастицы определяется выражением $\omega(J_1(R) + J_2(R))$, а скорость изменения радиуса может быть записана в виде:

$$V^S(R) = \frac{dR}{dt} = \frac{\omega}{2\pi R^2} (J_1(R) + J_2(R)). \quad (12)$$

Суммарный расход атомарного серебра на рост всех частиц радиуса R :

$$J(R) = N^S (J_1(R) + J_2(R)) = \pi R^2 N^S D_{Ag0} \left. \frac{\partial C_{Ag0}}{\partial x} \right|_{x=0} + 2\pi N^S D_{Ag0}^S \left(C_{Ag0}^S - S^S \left(1 + \frac{\gamma\omega}{RkT} \right) \right) \quad (13)$$

Кроме того, необходимо учесть изменение концентрации атомного серебра за счет образования новых островков. Таким образом, окончательно поток нейтрального серебра, обусловленный зарождением и ростом наночастиц, запишется в виде:

$$J = \int_0^\infty J(R) dR + \frac{2\pi}{3\omega} (R_{cr}^S)^3 k_2^S C_{Ag0}^S \ln \xi^S \cdot \exp\left(-\frac{k_3^S}{\ln^2(\xi^S)}\right) \quad (14)$$

Будем считать, что этот поток равен потоку нейтрального серебра из объема стекла на поверхность:

$$J = D_{Ag0} \left. \frac{\partial C_{Ag0}}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (15)$$

Отсюда найдем граничное условие для нейтрального серебра:

$$x=0: \frac{\partial C_{Ag0}}{\partial x} = \frac{2\pi \left[D_{Ag0}^S \left(C_{Ag0}^S - S^S \left[1 + \frac{\gamma\omega}{RkT} \right] \right) \cdot \int_0^\infty N^S dR + \frac{k_2^S C_{Ag0}^S}{3\omega} R_{cr}^S \ln \xi^S \exp\left(-\frac{k_3^S}{(\ln \xi^S)^2}\right) \right]}{D_{Ag0} (1 - \pi \int_0^\infty R^2 N^S dR)} \quad (16)$$

Выражение в знаменателе накладывает естественное ограничение модели: доля площади, занимаемая островками, должна быть меньше единицы.

В соответствии с построенной моделью в работе проведены численные расчеты распределения островков по размерам и эффективной толщины металлической пленки в зависимости от температуры и времени обработки (см. Рисунок 12). Показано, что увеличение коэффициента диффузии водорода приводит к уменьшению

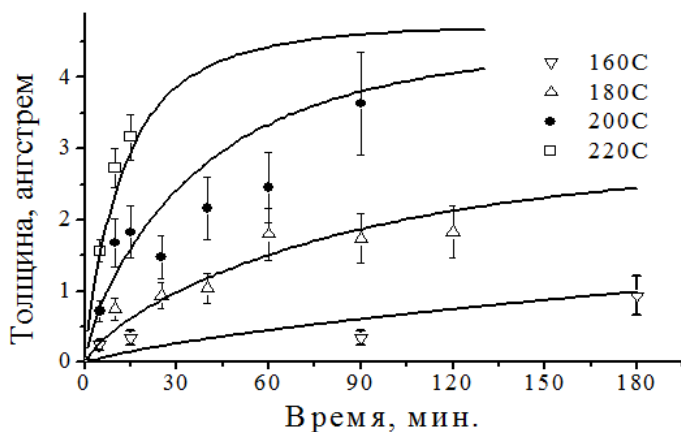


Рисунок 12 – Расчетная зависимость эффективной толщины островковой пленки серебра на поверхности стекла и АСМ - данные о толщине пленки

толщины формирующейся nanoостровковой пленки, а коэффициент диффузии нейтрального серебра практически не влияет на эффективную толщину пленки на начальном этапе роста nanoостровков. В то же время начальная концентрация ионов серебра в стекле существенно влияет на конечную эффективную толщину nanoостровковой пленки.

В Главе 6 также приведены результаты экспериментальных исследований морфологии и оптических свойств формирующихся островков и nanoостровковых пленок с помощью атомно-силовой микроскопии, электронной микроскопии и спектроскопии оптического поглощения. Одна из АСМ-фотографий nanoостровков серебра на поверхности представлена на Рисунке 13. Показано, что формирующиеся на

поверхности стекла наночастицы имеют полусферическую форму. В экспериментах по исследованию nanoостровковых пленок, сформированных на поверхности подложек из силикатного и фосфатного стекл при обратной диффузии серебра, обнаружено, что термообработка ионообменного силикатного стекла в водороде при 150°C позволяет получить наивысшую концентрацию nanoостровков серебра, а

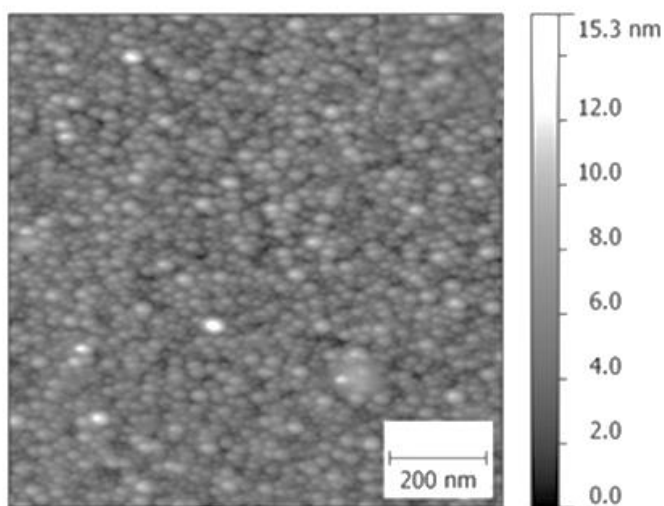


Рисунок 13 – Nanoостровки серебра на поверхности стекла, сформированные после 10-минутного отжига при температуре 200°C

повышение температуры приводит к появлению менее многочисленных крупных

наноостровков; увеличение длительности отжига в водороде при фиксированной температуре приводит к увеличению размеров наноостровков. Продемонстрировано удовлетворительное совпадение результатов моделирования и экспериментальных данных (см. Рисунок 12). Установлена связь между оптическими характеристиками наноостровковых пленок и режимами их формирования.

В диссертационной работе впервые построена электродинамическая модель полусферического островка на поверхности подложки, включая островок, покрытый защитным диэлектрическим слоем. Принципиальная схема рассматриваемой системы приведена на Рисунке 14. Для определения электрического потенциала были введены отражения полусферы и покрывающего слоя в подложке, так же, как это было предложено в работе [23] для одиночной полусферы в вакууме.

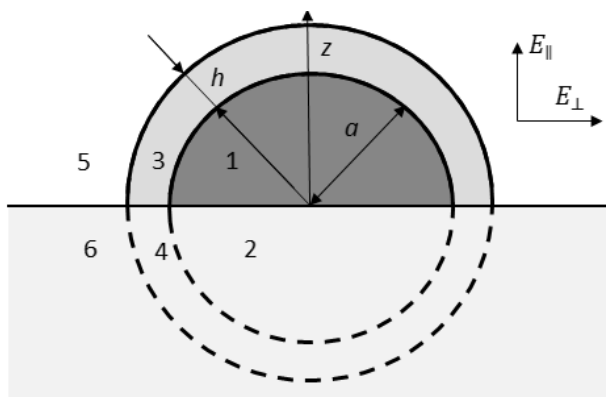


Рисунок 14 – Схематическое изображение полусферы, покрытой слоем диэлектрика, на подложке

Для анализа рассматриваемой системы разделим пространство на шесть областей (Рисунок 14), потенциал в которых в случае $E_{\perp}z$ может быть представлен в виде

$$\varphi_{in}^1 = \sum_0^{\infty} C_n^1 r^n P_n^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (17a)$$

$$\varphi_{in}^2 = \sum_0^{\infty} C_n^2 r^n P_n^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (17b)$$

$$\varphi_{coat}^3 = \sum_0^{\infty} (D_n^3 r^n + F_n^3 r^{-(n+1)}) P_n^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (18a)$$

$$\varphi_{coat}^4 = \sum_0^{\infty} (D_n^4 r^n + F_n^4 r^{-(n+1)}) P_n^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (18b)$$

$$\varphi_{out}^5 = \sum_0^{\infty} B_n^5 r^{-(n+1)} P_n^1(\cos \theta) \cos \psi - E r P_1^1(\cos \theta) \cos \psi, \quad (19a)$$

$$\varphi_{out}^6 = \sum_0^{\infty} B_n^6 r^{-(n+1)} P_n^1(\cos \theta) \cos \psi - E r P_1^1(\cos \theta) \cos \psi. \quad (196)$$

где P_1^1 – присоединенный полином Лежандра первого порядка, θ – зенитный угол, ψ – азимутальный угол, r – радиус, E – внешнее поле. Неизвестные коэффициенты $C_n^{1,2}$, $D_n^{3,4}$, $F_n^{3,4}$ и $B_n^{5,6}$, входящие в (17) – (19), можно найти из условия непрерывности потенциала и вектора диэлектрического смещения.

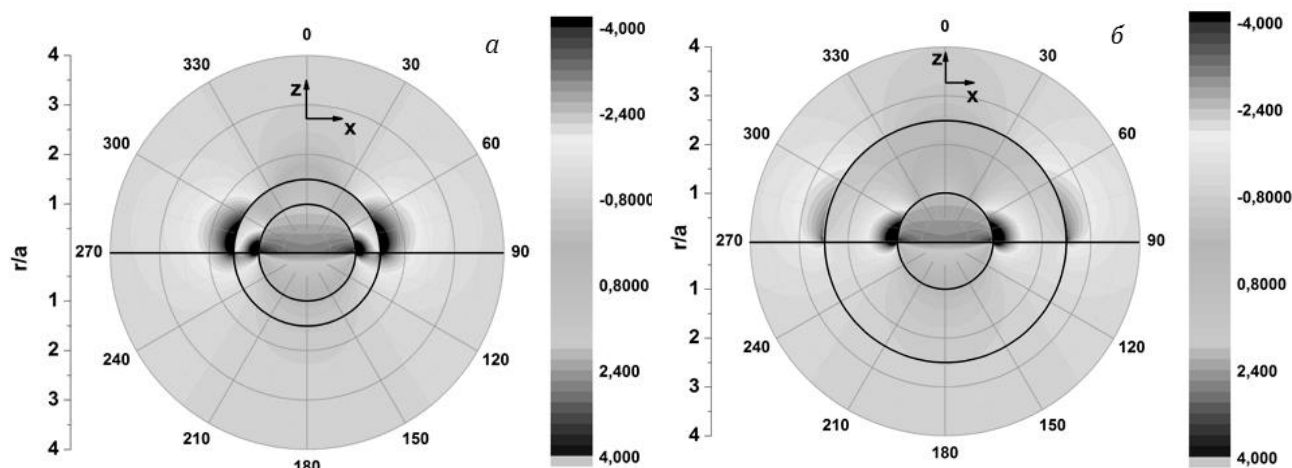


Рисунок 15 – Распределение x -компоненты электрического поля для серебряной полусферы с покрытием TiO_2 . Толщина покрытия $h=0.5a$ (а) и $h=1.5a$ (б)

Выполненные в рамках модели расчеты позволили определить характер распределения электрического поля падающей световой волны в окрестности наночастицы (см. Рисунок 15) и положение пика плазмонного резонанса в зависимости от толщины и показателя преломления покрывающего слоя и от показателя преломления подложки (см. Рисунок 16). Сравнение результатов расчетов с измеренными положениями плазмонного резонанса в серебряных nanoостровковых пленках, покрытых слоями двуокиси титана различной толщины, продемонстрировало хорошее совпадение, которое подтверждает правомерность модели (см. Рисунок 16).

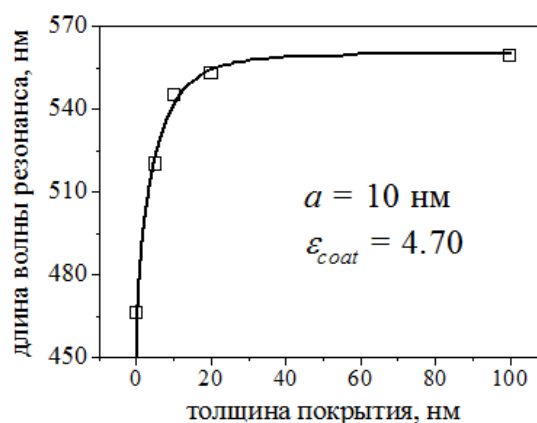


Рисунок 16 – Расчетная (сплошная линия) и экспериментальная (точки) зависимости положения плазмонного резонанса от толщины покрытия

Также в этой главе демонстрируется применимость стекол с наноструктурными пленками, формирующимися в результате обратной диффузии серебра при отжиге стекла на его поверхности, в качестве подложек для усиленного поверхностью

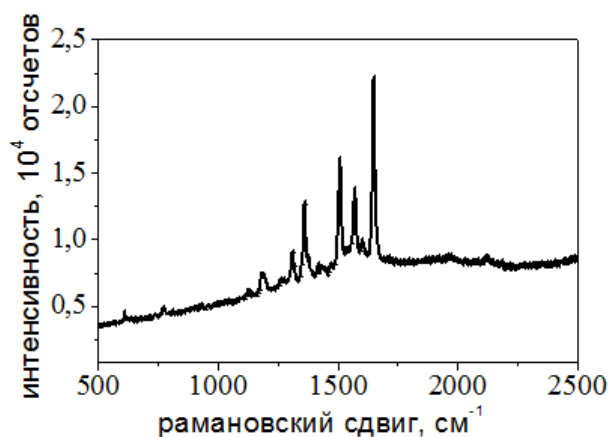


Рисунок 17 – Рамановский спектр роданина БЖ в концентрации 10^{-7} моль

Рамановского рассеяния.

Продемонстрированы высокое усиление Рамановского сигнала (см. Рисунок 17) и, в случае фосфатных стекол, в состав которых входит серебро, возможность многократного использования одних и тех же подложек, поскольку после удаления наноструктур они снова могут быть многократно сформированы на поверхности стекла при его термообработке в водороде.

Седьмая глава диссертации «Оптические структуры на основе стекло-металлических нанокompозитов и поляризованных ионообменных стекол» посвящена методикам формирования, а также моделированию и экспериментальному исследованию оптических структур на основе СМНК и ионообменных стекол. К числу рассматриваемых в настоящей работе методик относятся поляризация ионообменных стекол и электро-полевое просветление СМНК.

В большинстве случаев для создания тех или иных структур для фотоники необходима локальная модификация оптических материалов, к которым относятся, в том числе, и рассматриваемые в настоящей работе стекла, стеклометаллические нанокompозиты и островковые пленки. Эта модификация традиционно проводится на стадии ионного обмена в стекле (обмен через литографически нанесенную маску), однако латеральные диффузионные потоки «размывают» структуру и делают крайне неэффективным формирование структур субмикронного масштаба. Поляризация ионообменных стекол с помощью профилированного электрода перспективна для формирования двумерного распределения показателя преломления в ионообменном стекле и одномерных и двумерных структур на основе островковых пленок. Электро-полевое просветление СМНК использует поляризацию уже сформированного нанокompозита с помощью профилированного анодного электрода и также позволяет получить высокое пространственное разрешение по сравнению с разрешением, достижимым чисто ионообменными методами.

При поляризации ионообменного стекла с помощью профилированного анодного электрода ионы, введенные в него при ионном обмене, под выступами электрода уходят вглубь подложки, формируя при этом требуемое распределение показателя преломления. Это дает возможность использования такого подхода для изготовления оптических волноводов, фазовых дифракционных решеток и фазовых транспарантов. При отжиге таких структур в водороде оказывается возможным подобрать такой режим термообработки, при котором ушедшие вглубь ионы не восстанавливаются. Соответственно, на поверхности этого участка стекла не происходит формирования nanoостровков металла. В отличие от литографических методов, такой подход не требует проведения литографии по сформированным и крайне чувствительным к внешним воздействиям островковым пленкам, но в то же время позволяет

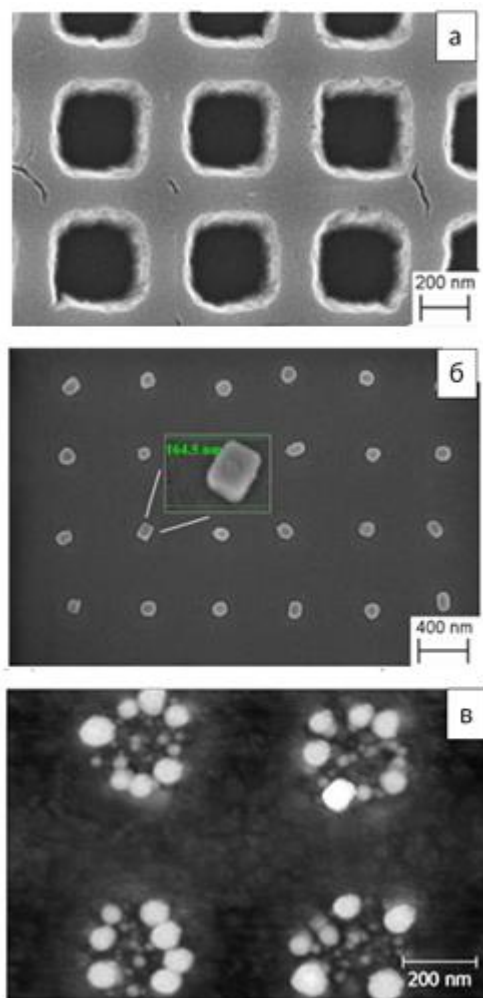


Рисунок 18 – СЭМ стеклографитового электрода – штампа (а) и сформированные периодические структуры из nanoостровков (б) и групп nanoостровков (в)

осуществлять тиражирование при многократном применении одного и того же анодного электрода.

Электро-полевое просветление СМНК также использует поляризацию с помощью профилированного анодного электрода. Это позволяет локально растворить металлические наночастицы в областях под выступами электрода, т.е. сформировать структуру с профилем оптического пропускания, воспроизводящим профиль поверхности электрода.

В Главе 7 после краткого описания процессов поляризации ионообменных стекол и электро-полевого просветления СМНК приводятся результаты моделирования формирования оптических волноводов при поляризации ионообменных стекол по разработанной методике и результаты экспериментов по применению поляризации стекол для формирования одномерных и двумерных структур из островковых пленок (см.

Рисунок 18). Также здесь представлены экспериментальные результаты, относящиеся к формированию субмикронных дифракционных решеток из СМНК с помощью электрополевого просветления.

В Заключении приводятся основные выводы работы, которые также даны в конце каждой главы.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в рецензируемых журналах

1. Redkov, A. Plasmonic molecules via glass annealing in hydrogen / A. Redkov, S. Chervinskii, A. Baklanov, I. Reduto, V. Zhurikhina, A. Lipovskii // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – V.9. – P.606 (6p.).
2. Scherbak, S. A. Electric properties of hemispherical metal nanoparticles: influence of dielectric substrate and cover / S. A. Scherbak, O. V. Shustova, V. V. Zhurikhina, A. A. Lipovskii // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2014. – V.541. –P.012077 (6p.).
3. Red'kov, A. Bottom-up approach for the formation of regular layers of metal nanoparticles in glass: numerical simulation /A. Red'kov, A. Lipovskii, V. Zhurikhina // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2014. – V.541. – P.012005 (6p.).
4. Redkov, A.V. Formation and self-arrangement of glass-metal nanocomposite via glass anneal in hydrogen / A.V. Redkov, A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina // *Journal of Non-Crystalline solids*. – 2013. – V.376. – P.152–157.
5. Журихина, В.В. Формирование канальных оптических волноводов при поляризации стекол / В.В. Журихина, З.Ф. Садриева // *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. – 2013. – № 4-1. – С. 105 – 111.
6. Zhurikhina, V.V. Plasmonic bandgap in random media / V.V. Zhurikhina, M. I. Petrov, O.V. Shustova, Yu. Svirko, A.A. Lipovskii // *Nanoscale Research Letters*. – 2013. – V.8. – P.324 (6 p.).
7. Petrov, M.I. Dissolution of metal nanoparticles in glass under a dc electric field / M.I. Petrov, V.G. Melehin, V.V. Zhurikhina, Yu.P. Svirko, A.A. Lipovskii // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2013. – V.46. – P.045302 (14p.).
8. Sokolov, K.S. Studies of copper–silver glass–metal nanocomposites / K.S. Sokolov, V.V. Zhurikhina, D.Yu. Kazantsev, A.P. Kovarsky // *Surf. Interface Anal.* – 2013. – V.45. – P.366–368.

9. Zhurikhina, V. On the origin of the high Kerr coefficient measured in thallium–zinc–tellurite glasses / V. Zhurikhina, J.-R. Duclère, A. Lipovskii, A.P. Mirgorodski, D. Tagantsev, P. Thomas // *Journal of Non-Crystalline solids*. – 2012. – V.358. – P.1870-1872.
10. Lipovskii, A.A. On the modeling of spectral map of glass-metal nanocomposite optical nonlinearity / A.A. Lipovskii, O.V. Shustova, V.V. Zhurikhina, Yu. Svirko // *Optics Express*. – 2012. – V.20. – N.11. – P.12040–12047.
11. Zhurikhina, V. V. Self-assembled silver nanoislands formed on glass surface via out-diffusion for multiple usages in SERS applications/ V.V. Zhurikhina, P.N. Brunkov, V.G. Melehin, T. Kaplas, Yu. Svirko, V.V. Rutckaia, A.A.Lipovskii // *Nanoscale Research Letters*. – 2012. – V.7. – P.676.
12. Sokolov, K. On spatially periodical poling of silica glass / K. Sokolov, V. Melehin, M. Petrov, V. Zhurikhina, A. Lipovskii // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V.111. – N.10. – P.104307-1 - 104307-4.
13. Lipovskii, A.A. Bleaching vs poling: comparison of electric field induced phenomena in glasses and glass-metal nanocomposites / A.A. Lipovskii, V.G. Melehin, M.I. Petrov, Yu.P. Svirko, V.V. Zhurikhina // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – V.109. – N.1. – P.011101-1-11.
14. Афросимов, В.В. Массоперенос при термо-электрополевой модификации стеклометаллических нанокмпозитов / В.В. Афросимов, Б.Я. Бер, В.В. Журихина, М.В. Заморянская, Д.Ю. Казанцев, Е.В. Колесникова, А.А. Липовский, В.Г. Мелехин, М.И. Петров // *ЖТФ*. – 2010. – Т.80. – №11. – С. 53-61.
15. Журихина, В.В. Ионнообменные характеристики натриево-кальциево-силикатного стекла: определение по модовым спектрам / В.В. Журихина, М.И. Петров, К.С. Соколов, О.В. Шустова // *ЖТФ*. – 2010. – Т.80. – №10. – С.58-63.
16. Lipovskii, A.A. Formation and studies of highly-nonlinear glass-copper nanocomposite / A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina, M. Halonen, Yu.P. Svirko, Yu. Kaganovksii // *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A*. – 2010. – V.51. – N.5. – P.216-219.
17. Duclere, J.R. Kerr studies of several tellurite glasses / J.R. Duclere, A.A. Lipovskii, A.P. Mirgorodsky, Ph. Thomas, D.K. Tagantsev, V.V. Zhurikhina // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2009. – V.355. – P.2195–2198.
18. Halonen, M. Spectral mapping of the third-order optical nonlinearity of glass-metal nanocomposites / M. Halonen, A. Lipovskii, V. Zhurikhina, D. Lyashenko, Yu. Svirko // *Optics Express*. – 2009. – V.17. – N.19. – P.17170-17178.

19. Lipovskii, A.A. Electric field imprinting of sub-micron patterns in glass-metal nanocomposites / A.A. Lipovskii, M. Kuittinen, P. Karvinen, K. Leinonen, V.G. Melehin, V.V. Zhurikhina, Yu. P. Svirko // *Nanotechnology*. – 2008. – V.19. – P.1-5.
20. Lipovskii, A.A. Aluminum-boron-silicate glasses for ion exchange: characterization and influence of diffusion non-linearity / A.A. Lipovskii, D.V. Svistunov, D.K. Tagantsev, V.V. Zhurikhina // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – V.354 – P.1164-1168.
21. Kaganovskii, Yu. Formation of nanoclusters through silver reduction in glasses: the model / Yu. Kaganovskii, A. Lipovskii, M. Rosenbluh, V. Zhurikhina // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – V.353. – P.2263–2271.
22. Kaganovskii, Yu. Spatially periodic formation of nanoparticles in metal-doped glasses / Yu. Kaganovskii, A.A. Lipovskii, M. Rosenbluh, V. Zhurikhina // *Defect and Diffusion Forum*. – 2007. – V. 263. – P. 57-61.
23. Kaganovskii, Yu. Kinetics of bulk nano-clustering in silver-doped glasses during reactive hydrogen diffusion / Yu. Kaganovskii, A. A. Lipovskii, E. Mogilko, V. Zhurikhina, M. Rosenbluh // *Diffusion Fundamentals*. – 2007. – V.6. – P. 42.1 - 42.2.
24. Lipovskii, A.A. Diffusion nonlinearity in aluminum-boron-silicate glasses for ion-exchanged GRIN structures: A simple technique to evaluate diffusion nonlinearity of glasses / A.A. Lipovskii, D.V. Svistunov, D.K. Tagantsev, V.V. Zhurikhina // *Optical Materials*. – 2006. – V.28. – N.3. – P.276-284.
25. Lipovskii, A.A. Is it possible to use ion exchange in glasses for producing effective diffraction gratings? / A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2005. – V.351. – P.3784–3788.
26. Gordova, M.R. A prototype of hybrid diffractive/graded-index splitter for fiber optics / M.R. Gordova, J. Liñares, A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina, D.K. Tagantsev, B.V. Tatarintsev, J. Turunen // *Optical Engineering*. – 2001. – V.40. – N.8. – P.1507-1512.
27. Журихина, В.В. Влияние нелинейности диффузии и внешнего электрического поля на формирование ионообменных дифракционных решеток в стекле / В.В. Журихина // *Оптика и спектроскопия*. – 2001. – Т.91. – №1. – С.144-146.
28. Linares, J. New glasses for graded-index optics: influence of non-linear diffusion in the formation of optical microstructures / J. Linares, D. Sotelo, A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina, D.K. Tagantsev, J. Turunen // *Opt.Materials*. – 2000. – V.14. – N.2. – P.145-153.
29. Карапетян, Г.О. Влияние нелинейности диффузии на характеристики градиентных дифракционных структур, формируемых в стеклах методом

- ионного обмена / Г.О. Карапетян, В.В. Журихина, А.А. Липовский, Д.К. Таганцев, Б.В. Татаринцев // Физика и химия стекла. – 2000. – Т.26. – №2. – С. 258-269.
30. Журихина, В.В. Диффузионные фазовые дифракционные решетки / В.В. Журихина // Оптика и спектроскопия. – 2000. – Т.89. – №6. – С.1000-1004.

Публикации в других изданиях

31. Scherbak, S.A. Electric properties of hemispherical metal nanoparticles: influence of dielectric substrate and cover / S.A. Scherbak, O.V. Shustova, V.V. Zhurikhina, A.A. Lipovskii // 1st International School and Conference Saint–Petersburg OPEN 2014 (St.-Petersburg, Russia. March 25-27, 2014): Book of abstracts. – St. Petersburg: Academic University Publishing, 2014. – P.292-293.
32. Red'kov, A.V. Self-arrangement of periodic layers of silver nanoparticles in silicate glass / A.V. Red'kov, A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina // 1st International School and Conference Saint–Petersburg OPEN 2014 (St.-Petersburg, Russia. March 25-27, 2014): Book of abstracts. – St. Petersburg: Academic University Publishing, 2014. – P.36-37.
33. Chervinskii, S. Silver nanoisland films by out-diffusion from glass substrate / S. Chervinskii, N. Kapralov, A. Red'kov, I. Reduto, V. Sevriuk, A. Lipovskii, V. Zhurikhina // "Physics, chemistry and application of nanostructures": Proceedings of the International conference Nanomeeting-2013 (Minsk, Belarus. 28-31 May, 2013). – Singapore: World scientific, 2013. – P.444 – 447.
34. Zhurikhina, V.V. Metal-dielectric nanocomposites: novel materials for plasmonics / V.V. Zhurikhina, A.A. Lipovskii, O.V. Shustova, E.O. Slivina, Yu. Svirko // "Physics, chemistry and application of nanostructures": Proceedings of the International conference Nanomeeting-2013 (Minsk, Belarus. 28-31 May, 2013). – Singapore: World scientific, 2013. – P.254 – 256.
35. Червинский, С.Д. Дифракционные решетки на основе nanoостровковой пленки серебра / С.Д. Червинский, О.В. Шустова, В.В. Журихина, А.А. Липовский // Российская молодежная конференция по физике и астрономии «Физика. СПб» (С.-Петербург, Россия. 23-24 октября, 2013): Тезисы докладов – С.-Петербург: Квадра-принт, 2013. – С.92-94.
36. Lipovskii, A.A. Spectral peculiarities of optical nonlinearity of nanocomposites containing metal inclusions / A.A. Lipovskii, O.V. Shustova, V.V. Zhurikhina, Yu.P. Svirko // International Scientific and Technical Conference Nanotechnologies of Functional

- Materials (NFM'2012) (Saint Petersburg, Russia. June 27–29, 2012): Book of abstracts. – Saint Petersburg: Polytechnic University Publishing, 2012 – P. 98-102.
37. Редьков, А.В. Формирование и самоорганизация нанокompозитов при отжиге стекол в водороде / А.В. Редьков, В.В. Журихина, А.А. Липовский // Международная Балтийская школа по физике твердого тела и магнетизму (Светлогорск, Россия. 11 - 18 августа, 2012): Тезисы докладов. – Калининград: Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, 2012. – С.66-68.
38. Redkov, A.V. Formation and self-arrangement of nanocomposite materials via glass anneal in hydrogen / A.V. Redkov, A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina // International conference “Nanomaterials: applications and properties” (Alushta, Ukraine. 17-22 September, 2012): Proceedings of the conference. – Sumy: Sumy State University Publishing, 2012. – V. 1. – N.1. – P.01PCN05 (4p.).
39. Halonen, M. Studies of fast optical nonlinearity of glass-metalnanocomposites / M. Halonen, Yu.P. Svirko, A.A. Lipovskii, V.V. Zhurikhina // 5th Finnish-Russian Photonics and Laser Symposium - PALS 2011 (St.-Petersburg, Russia. 18-20 October, 2011): Proceedings of the conference. – St.-Petersburg: Institution “Universities Telecommunications”, 2011. – P. 3-4.
40. Mogilko, E. Kinetics of surface clustering in silver doped glasses during reactive hydrogen diffusion / E. Mogilko, Yu. Kaganovskii, A. Lipovskii, V. Zhurikhina // Proceedings of sixteenth annual international conference on composites/nano engineering (ICCE-16) (Kunming, Yunnan Province, China. July 20-26, 2008.): Proceedings of the conference. – Sun Light Publishing, Canada, 2008. – P. 491-492.
41. Журихина, В.В. Электролитография на основе нового нанокompозитного материала. / В.В. Журихина // Политехнический симпозиум «Молодые ученые – промышленности Северо-Западного региона» (Санкт-Петербург, Россия. 6 декабря, 2007): Материалы конференции. – Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2007. – С.107-108.
42. Zhurikhina, V.V. Electrolithography based on a novel nanocomposite material / V.V. Zhurikhina, A.A. Lipovskii, V.G. Melehin // 11th International Venturing Seminar “Russian technologies for industry, nanotechnologies in electronics, energetic, ecology and medicine” (St.Petersburg, Russia. 20-23 November, 2007): Book of Abstracts. – St. Petersburg, 2007. – P.81.
43. Kaganovskii, Yu. Spatially periodic formation of nanoparticles in metal-doped glasses / Yu. Kaganovskii, A. Lipovskii, V. Zhurikhina, M. Rosenbluh // 4th international

- Workshop DIFTRANS-07 (Sofiyivka (Uman), Ukraine. July 16-21, 2007): Proceedings of the conference. – Cherkasy, 2007. – P. PL-4.
44. Halonen, M. Formation and studies of highly-nonlinear glass-metal nanocomposite / M. Halonen, Yu. Kaganovskii, A.A. Lipovskii, Yu.P. Svirko, V.V. Zhurikhina // Proceedings of International Congress on Glass 2007 (Strasbourg, France. July 1-6, 2007): Proceedings of the conference. – Strasbourg, 2007. – Paper K32.
45. Tagantsev, D.K. Silver-phosphate glasses for grin lenses with high numerical aperture / D.K. Tagantsev, A.A. Lipovskii, P.C. Schultz, B.V. Tatarintsev, V.V. Zhurikhina // International Congress on Glass (Strasbourg, France. July 1-6, 2007): Proceedings of the conference. – Strasbourg, 2007. – Paper L17.
46. Zhurikhina, V. Formation of glass-metal metamaterials via reactive diffusion: a model / V. Zhurikhina, A. Lipovskii, Y. Kaganovskii // SPIE Europe Optics and Optoelectronics, Conference 6581: Metamaterials (Prague, Czech Republic. 16-19 April, 2007): Proceedings of the conference. – Proceedings of SPIE, Volume 6581: Metamaterials II Editor(s): Vladimir Kuzmiak, Peter Markos, Tomasz Szoplik, 2007. – Paper 6581-09.
47. Kaganovskii, Yu. Spatially periodic formation of nanoparticles in metal-doped glasses / Yu. Kaganovskii, A. A. Lipovskii, M. Rosenbluh, V. Zhurikhina // IXth Seminar on diffusion and thermodynamics of materials (Brno, Czech Republic, 2006): Proceedings of the conference. – Trans. Tech. Publications, 2006. – P.19.
48. Kaganovskii, Yu. Nano-clustering in silver-doped glass in hydrogen atmosphere / Kaganovskii Yu., Lipovskii A., Rosenbluh M., Zhurikhina V. // International Conference on Nanoscience and Technology (Basel, Switzerland, 2006): Abstracts book. – P.105.
49. Zhurikhina, V.V. Design and studies of new glasses for GRIN optics within the frames of joint research project under CRDF / V.V. Zhurikhina, A.A. Lipovskii, D.K. Tagantsev, P.C. Schultz // International Education and Science Cooperation (Saint Petersburg, Russia, 21-25 June, 2006): Proceedings of the conference. – P.121-128.
50. Kaganovskii, Yu. Formation of metallic nanoparticles in glasses: the model / Yu. Kaganovskii, A. Lipovskii, M. Rosenbluh, V. Zhurikhina // 1st International Symposium on Innovations in Advanced Materials for Optics and Electronics (La Rochelle, France. 14 -17 June, 2006): Proceedings of the conference. – Universite de La Rochelle, 2006. – P.17.
51. Lipovskii, A.A. Aluminum-boron-silicate glasses for ion exchange: characterization and influence of diffusion non-linearity / A.A. Lipovskii, D.V. Svistunov, D.K. Tagantsev, V.V.Zhurikhina // International Symposium on Glass in connection with the Annual

Meeting of the International Commission on Glass (ISG/ICG' 2005) (Shanghai, China. April 10-14, 2005): Proceedings of the conference. – Paper P-44.

52. Журихина, В.В. Элементы оптики твердого тела и твердотельных наноконструкций // В.В. Журихина, А.А. Липовский: Учеб. пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2008. – 125 с. (Физика в политехническом университете).

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Moore, D. T. Gradient-index optics: a review / D. T. Moore // Applied Optics. – 1980. – V.19. – N.7. – P.1035-1038.
2. Tervonen, A. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review / A. Tervonen, B. R. West, S. Honkanen // Optical Engineering. – 2011. – V.50. – N.7. – P.071107 (15 p.).
3. Korkishko, Yu. N. Ion exchange in single crystals for integrated optics and optoelectronics / Yu. N. Korkishko, V. A. Fedorov – Cambridge International Science Publishing, 1999. – 512 p.
4. Ji, S. Polymeric nanolayered gradient refractive index lenses: technology review and introduction of spherical gradient refractive index ball lenses / S. Ji, K. Yin, M. Mackey, A. Brister, M. Ponting, E. Baer // Optical Engineering. – 2013. – V.52. – N.11. – P.112105 (8 pp).
5. Pelton, M. Introduction to metal-nanoparticle plasmonics / M. Pelton, G. W. Bryant – Wiley, 2013. – 296 p.
6. Catchpole, K.R. Plasmonic solar cells / K.R. Catchpole, A. Polman // Optics Express. – 2008. – V.16. – N.26. – P.21793-21800.
7. Willets, K. A. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing / K. A. Willets, R. P. Van Duyne // Annual Review of Physical Chemistry. – 2007. – V.58. – P.267-297.
8. Bigot, J.Y. Electron dynamics in metallic nanoparticles / J.-Y. Bigot, V. Halte, J.-C. Merle, A. Daunois // Chemical Physics. – 2000. – V.251. – P.181–203.
9. Lipovskii, A.A. Raman spectroscopy and the origin of electrooptical Kerr phenomenon in niobium alkali-silicate glasses / A. A. Lipovskii, D. K. Tagantsev, A. A. Vetrov, O. V. Yanush // Optical Materials. – 2002. – V.21. – N.4. – P.749 – 757.
10. Lu, D. Tunable surface plasmon polaritons in Ag composite films by adding dielectrics or semiconductors / D. Lu, J. Kan, E.E. Fullerton, Z. Liu // Applied Physics Letters. – 2011. – V.98. – P.243114-243117.

11. Shi, Z. Surface plasmon polaritons on metal-dielectric nanocomposite films / Z. Shi, G. Piredda, A.C. Liapis, M.A. Nelson, L. Novotny, R.W. Boyd // *Optics Letters*. – 2009. – V.34. – P.3535-3537.
12. De Marchi, G. Silver nanoclusters formation in ion-exchanged waveguides by annealing in hydrogen atmosphere / G. De Marchi, F. Caccavale, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, G. Battaglin, A. Quaranta // *Applied Physics A*. – 1996. – V.63. – P.403-407.
13. Klimov, V. *Nanoplasmonics* / V. Klimov. – Pan Stanford Publishing, 2014. – 250 p.
14. Кукушкин, С.А. Процессы конденсации тонких пленок / С. А. Кукушкин, А. В. Осипов // *УФН*. – 1998. – Т.168. – С.1083-1116.
15. Лифшиц, Е.М. *Физическая кинетика* / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. – М.: Наука, 1979. – 432 с.
16. Mohr, C. Formation of silver particles and periodic precipitate layers in silicate glass induced by thermally assisted hydrogen permeation / C. Mohr, M. Dubiel, H. Hofmeister // *J. Phys. Condensed Matter*. – 2001. – V.13. – P.525-536.
17. Boyd, R.W. Nonlinear optical materials in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* / K. H. J. Buschow, R. Cahn, M. Flemings, B. Ilshner, E. Kramer, S. Mahajan, P. Veysiere (Eds.) – Elsevier Science Ltd., 2001. – pp. 6237-6244.
18. Sipe, J. E. Nonlinear susceptibility of the composite optical materials in the Maxwell Garnett model / J. E. Sipe, R. W. Boyd // *Physical Review A*. – 1992. – V.46. – N.3. – P.1614-1629.
19. Garnett, J.C.M. Colours in metal glasses and in metallic films / J.C.M. Garnett // *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* – 1904. – V.203. – P.385–420.
20. Sheng, P. Theory for the dielectric function of the granular composite media / P. Sheng // *Physical Review Letters* – 1980. – V.45. – N.1. – P.60 – 63.
21. Johnson, P.B. Optical constants of noble metals / P. B. Johnson, R. W. Christy // *Physical Review B* – 1972. – V.6. – P.4370–4379.
22. Кукушкин, С.А. Дисперсные системы на поверхности твердых тел: механизмы образования тонких пленок (эволюционный подход) / С. А. Кукушкин, В. В. Слезов. – М.: Наука, 1996. – 309 с.
23. Kettunen, H. Electrostatic resonances of a negative-permittivity hemisphere / H. Kettunen, H. Wallén, A. Sihvola // *J. Applied Physics*. – 2008. – V.103. – P. 094112 (8p.).