

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

На правах рукописи

Подпись аспиранта

Юрина Ульяна Валерьевна

ФИО аспиранта

Формирование металлических наночастиц в кристаллах при
электронном облучении

наименование темы научно-квалификационной работы (заглавными буквами)

03.06.01 Физика и астрономия

отрасль науки (шифр и наименование научной специальности)

03.06.01_04 Физическая электроника

наименование направленности (шифр и наименование направления)

Академическая степень **Исследователь. Преподаватель-исследователь**

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Научный руководитель: д. ф.-м. н., проф, Подсви́ров Олег Алексеевич
ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

Санкт-Петербург, 2022

Научный доклад выполнен на кафедре Высшей инженерно-физической школы Института электроники и телекоммуникаций федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель: д. ф.-м. н., профессор, профессор,
Подсвиров Олег Алексеевич
ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

Рецензент: д. ф.-м. н, доцент, профессор,
Журихина Валентина Владимировна
ученая степень, ученое звание, должность, ФИО полностью

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>.

Список сокращений

НЧ – наночастица

НС – наноструктура

ЭО – электронное облучение

ТО – термическая обработка

ПП – поверхностный плазмон

ПР – плазмонный резонанс

ППР – поверхностный плазмонный резонанс

ФТР – фототерморефрактивный

НК – нанокластер

МК – молекулярный кластер

НПС – нанопористое стекло

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	8
1.1. Основные понятия наноплазмоники.....	8
1.2. Оптические свойства металлических наночастиц.....	11
1.3. Методы создания наноплазмонных устройств	12
1.4. Приложения наноплазмоники	14
1.5. Электронное облучение стекол.....	17
Выводы к 1 главе	20
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	21
2.1. Объекты исследования и методика эксперимента	21
2.2. Численное моделирование.....	22
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	24
3.1. Кристалл LiF	24
3.2. Кристаллы MgF ₂ , CaF ₂ , BaF ₂	27
3.3. Кристаллы NaCl, KCl, KBr	30
3.4. Сравнение результатов с электронным облучением стекол	33
Выводы к 3 главе	34
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	36
Список работ, опубликованных по теме научного доклада	38
Список используемой литературы	40

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы определяется активно развивающимися в настоящее время нанотехнологиями. Композитные материалы, содержащие металлические наночастицы (НЧ), представляют большой интерес для нанооплазмоники. Нанооплазмоника является областью науки, предметом которой являются оптические свойства металлических НЧ и наноструктур (НС). Важность нанооплазмоники обусловлена возможностью локального усиления оптических полей, благодаря присутствию пространственного наномасштаба вещества. Также металлические НЧ обладают собственным набором колебательных частот. Особенности их проявляются в первую очередь в способности эффективно рассеивать и поглощать свет. Наличие этих особенностей делает возможным создание различного типа устройств нанооплазмоники.

Изучая публикации по данной теме, можно увидеть возрастающий интерес к созданию все новых устройств нанооплазмоники. Такой интерес обусловлен наличием нелинейных оптических свойств, позволяющих усиливать поглощение и испускание света, создавать наноразмерные источники света, ультрабыстрые оптические переключатели, устройства записи оптической информации, оптические волноводы. Металлические НЧ также находят широкое применение в медицине, устройствах детектирования химических молекул, биосенсорах, метаматериалах.

Также актуальность данной работы определяет то, что электронное облучение (ЭО) электронами относительно низкой энергии является новым перспективным методом создания нанооплазмонных устройств. Благодаря тому, что электронный луч может сфокусирован в пятно диаметром ~ 20 нм, данный метод позволяет воздействовать на поверхность локально.

Целью работы является изучение влияния ЭО на формирование металлических НЧ в щелочных и щелочноземельных кристаллах, сравнение полученных результатов с аналогичными, полученными для стекол с ионами металлов. Для достижения цели в ходе работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучение результата воздействия ЭО на щелочные и щелочноземельные кристаллы.
2. Анализ спектральных характеристик НЧ, полученных при ЭО.
3. Исследование люминесцентных свойств в кристаллах после ЭО.

4. Выявление влияния параметров облучения на тип и свойства полученных НЧ.
5. Определение механизмов формирования НЧ при ЭО.
6. Сравнение полученных результатов с аналогичными результатами, полученными при ЭО стекол.

Научная новизна работы заключается в создании и изучении нового метода синтеза металлических НЧ в щелочных и щелочноземельных кристаллах посредством ЭО. Описание нового способа создания устройств фотоники и наноплазмоники с помощью электронного луча.

Теоретическая значимость работы заключается в исследовании результата воздействия ЭО на щелочные и щелочноземельные кристаллы, влияния параметров облучения, описании закономерностей процессов, происходящих в кристаллах при ЭО и сравнение полученных результатов с аналогичными результатами, полученными при ЭО стекол с ионами металлов, в проведении численного моделирования плазмонного резонанса (ПР) для НЧ и в сравнении полученных данных с экспериментальными.

Практическая значимость заключается в том, что описанный способ создания НЧ открывает новые возможности для создания целого ряда устройств фотоники и наноплазмоники, таких как устройства записи оптической информации, датчики химических и биологических молекул, биосенсоры, оптические волноводы, метаматериалы.

Апробация результатов работы была представлена в виде докладов на межвузовских, всероссийских и международных конференциях: международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург, Университет ИТМО, 2019, 2020); международная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва, МИФИ, 2017, 2018, 2019, 2020); международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, МГУ, 2017, 2018); всероссийская конференция и школа молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации (Нижний Новгород, ННГУ, 2016); научная конференция с международным участием «Неделя науки СПбПУ. Институт физики нанотехнологий и телекоммуникаций» (Санкт-Петербург, СПбПУ, 2015).

Основные результаты работы опубликованы в 16 печатных изданиях. Из них 10 публикаций в сборниках трудов российских и международных конференций, 5 публикаций в научных журналах, рекомендованных ВАК. Получен патент на изобретение способа записи оптической информации в стекле.

Представление научного доклада состоит из введения, 3 глав, заключения, списка сокращений, списка публикаций автора по теме работы, списка литературы, включающего 39 наименований. Материал изложен на 42 страницах и содержит 26 простых и составных рисунков, 1 таблицу и 17 формул.

Основные положения научного доклада:

1. При ЭО кристаллов LiF и BaF₂ электронами с энергией 50 и 70 кэВ и дозами 7-100 мКл/см² в приповерхностных слоях кристаллов формируются сферические НЧ Li и Ba соответственно, обладающие ПР в видимой области спектра, радиус которых не превышает 20 нм.
2. При ЭО кристалла MgF₂ электронами с энергией 50 кэВ и дозами 7-100 мКл/см² в приповерхностных слоях кристалла формируются сфероидальные НЧ Mg, обладающие ПР в видимой области спектра.
3. При ЭО кристалла CaF₂ электронами с энергией 50 кэВ и дозами 7-100 мКл/см² в приповерхностных слоях кристалла формируются сферические НЧ Ca, обладающие ПР в видимой области спектра, с радиусом более 20 нм.
4. При ЭО кристаллов NaCl, KCl и KBr электронами с энергией 50 кэВ и дозами 10-100 мКл/см² в приповерхностных слоях кристалла формируются сферические НЧ Na и K, обладающие ПР в видимой области спектра, имеющие диэлектрическую оболочку из дефектов кристаллической решетки.
5. У кристаллов LiF, CaF₂ и MgF₂ при ЭО электронами с энергией 50 кэВ и дозами 7-100 мКл/см² возникает интенсивная люминесценция дефектов кристалла, образованных в результате ЭО, в видимой области спектра.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Основные понятия наноплазмоники

Наноплазмоника представляет собой область науки, являющейся частью нанооптики, предметом изучения которой являются свойства металлических НЧ и НС. Основные свойства металлических НЧ обусловлены в первую очередь колебаниями электронов проводимости относительно кристаллической решетки и проявляются в способности эффективно рассеивать и поглощать свет [1]. НЧ представляет собой произвольной формы объект, средний размер которого составляет 0.5-100 нм.

Свойства металлов могут быть объяснены с помощью плазменной модели свободных электронов, в которой газ свободных электронов движется относительно положительно заряженной кристаллической решетки [2]. Уравнение движения свободных электронов имеет вид [1]:

$$m^* \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + m^* \frac{1}{\tau} \frac{\partial x}{\partial t} = -eE, \quad (1)$$

где m^* - эффективная масса электрона, $1/\tau$ - частота столкновений электрона. Для монохроматического поля $E(t) = E_0 e^{-i\omega t}$ решение уравнения движения свободных электронов принимает вид:

$$x(t) = \frac{e}{m^*(\omega^2 + i\omega\gamma)} E(t), \quad (2)$$

Смещение электронов приводит к появлению дипольного момента макроскопической поляризации:

$$P = -Nex = -\frac{Ne^2}{m^*(\omega^2 + i\omega\gamma)} E, \quad (3)$$

где N - концентрация электронов в металле, E - внешнее электрическое поле. Тогда диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$ примет вид

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (4)$$

Здесь $\omega_{pl} = \sqrt{\frac{4\pi Ne^2}{m^*}}$ называется плазменной частотой свободного электронного газа. Тогда действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (5)$$

$$\begin{aligned}\varepsilon' &= 1 - \frac{\omega_{pl}^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \\ \varepsilon'' &= \frac{\omega_{pl}^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)\omega}\end{aligned}\quad (6)$$

Вблизи плазменной частоты показатель преломления становится равным единице, а коэффициент отражения минимальным. Название «плазменная» связано с тем, что электронный газ представляет собой плазму, поэтому квант таких колебаний называют плазмоном. У металлов при $\omega < \omega_{pl}$ действительная часть диэлектрической проницаемости становится отрицательной, и в области высоких частот, когда $\omega\tau \gg 1$, диэлектрическую проницаемость можно записать как

$$\varepsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}. \quad (7)$$

Для неограниченного по всем направлениям вещества закон дисперсии поперечных электромагнитных колебаний:

$$\omega^2 \varepsilon(\omega) = c^2 k^2 \quad (8)$$

где k – волновой вектор. Подставив сюда выражение (7) и решив дисперсионное уравнение получаем закон дисперсии для объемных поперечных плазмонов:

$$\omega = \sqrt{\omega_{pl}^2 + c^2 k^2} \quad (9)$$

При частотах больших, чем плазменная, когда диэлектрическая проницаемость положительна, а металл является прозрачным для электромагнитной волны, могут возникать *объемные плазмоны* (рисунок 1.1). Для объемных продольных плазмонов:

$$\omega^2 = \omega_{pl}^2 + \frac{3v_F^2 k^2}{5} \quad (10)$$

где v_F – скорость Ферми. При $k \rightarrow 0$ различие между объемными продольными и поперечными плазмонами исчезает.

При частотах $\omega < \frac{\omega_{pl}}{\sqrt{1+\varepsilon_d}}$ могут возникать *поверхностные плазмоны* (ПП). ПП особенны благодаря своей двумерной природе, они локализованы на границе раздела металл-диэлектрик так, что можно их считать плоской электромагнитной волной (рисунок 1.2). ПП быстро затухают по мере удаления от границы раздела. Их свойства напрямую зависят от свойств поверхности, вдоль которой они распространяются [2].

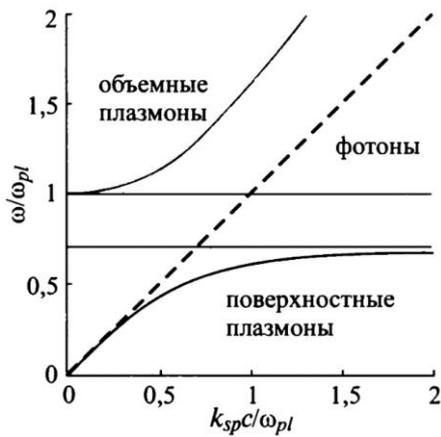


Рисунок 1.1. Закон дисперсии плазмонных колебаний для границы раздела металл-диэлектрик [1].

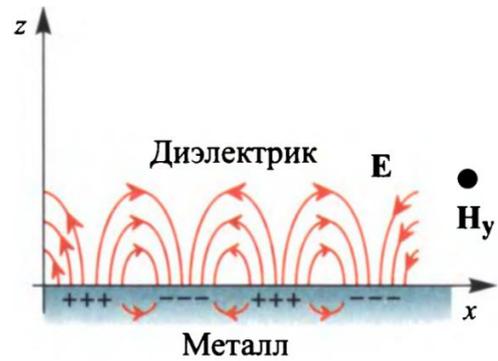


Рисунок 1.2. Распределение полей ПП на границе металл-диэлектрик [1].

Из рисунка 1.1 видно, что при одинаковых частотах волновой вектор фотона в плоскости раздела не может быть равен волновому вектору ПП, поэтому ввиду закона сохранения энергии фотон не может перейти в плазмон. Возбуждение ПП возможно, если каким-либо образом увеличить параллельную поверхности компоненту импульса фотона. Для этого существует ряд методов, например, метод, основанный на нарушенном полном внутреннем отражении, метод поверхностной дифракционной решетки, метод нанолокализованных источников света [1].

В НЧ свободный пробег электронов не превышает размер самой НЧ, в отличие от объемных сред. НЧ в первом приближении можно рассматривать как диполь [2]. Плазма свободных электронов в НЧ является колебательной системой, которая обладает собственным набором колебательных частот. При взаимодействии с электромагнитной НЧ поляризуется, и в такой системе могут возникать резонансные частоты (рисунок 1.3). При такой частоте падающая электромагнитная волна переходит в поверхностную, а такой резонанс называется *поверхностным плазмонным резонансом* (ППР).

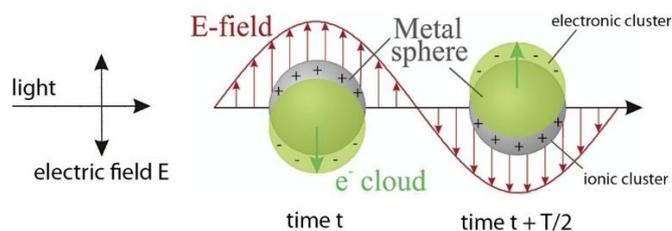


Рисунок 1.3. Модель возбуждения плазмона в НЧ [21].

Возникновение ППР возможно при обращении в ноль действительной части знаменателя поляризуемости НЧ. Поляризуемость для сферической НЧ имеет вид [18]:

$$\delta = 4\pi k^3 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h}, \quad (11)$$

где ε_p и ε_h – диэлектрическая проницаемость среды и НЧ, r – радиус НЧ. Тогда условие возникновения ПР $Re(\varepsilon_p + 2\varepsilon_h) = 0$.

1.2. Оптические свойства металлических наночастиц

Частота ПР зависит от размера, формы, сорта НЧ, показателя преломления окружающей среды. Так, например, для сферических НЧ, размер которых не превышает 20 нм [3], спектры оптической плотности могут изменять только амплитуду пика плазмонного поглощения. Такая особенность действительна ввиду применимости квазистатического дипольного приближения, которое справедливо для малых частиц. При увеличении диаметра НЧ происходит длинноволновое смещение пика плазмонного поглощения и увеличение ее амплитуды, при этом нужно учитывать вклад других членов приближения – квадрупольных и др. [2].

Также на рисунке 1.4 показано, как на поглощение может влиять форма НЧ. Например, для НЧ в форме вытянутых эллипсоидов характерно наличие двух пиков плазмонного поглощения, которые соответствуют колебательным частотам вдоль короткой и длинной осей эллипсоида. При этом, чем вытянутей эллипсоид, тем дальше удаляются друг от друга максимумы пиков плазмонного поглощения [4]. У НЧ более сложной формы могут возникать дополнительные колебательные частоты, которые соответствуют различным типам колебаний, например, для нанокуба из серебра (рисунок 1.9 в) [25].

К смещению положения пика плазмонного поглощения в длинноволновую область также может приводить наличие диэлектрической оболочки у НЧ [5], показатель преломления которой больше, чем показатель преломления окружающей среды (рисунок 1.5). При наличии у НЧ диэлектрического ядра и металлической оболочки к длинноволновому сдвигу может приводить уменьшение толщины оболочки. В таком случае влияние диэлектрического ядра уменьшается, и спектр такой структуры приближается к спектру сплошной НЧ.

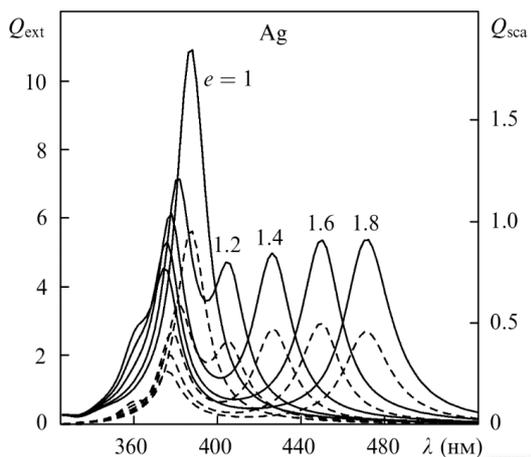


Рисунок 1.4. Трансформация спектров экстинкции серебряных вытянутых НЧ с различным соотношением осей [4].

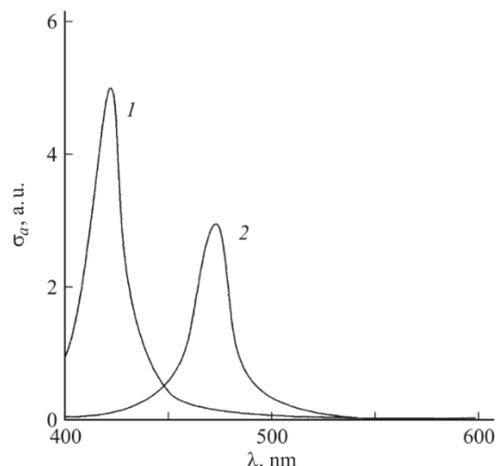


Рисунок 1.5. Влияние диэлектрической оболочки на спектральное положение и амплитуду ПР НЧ серебра. 1 — $r_c = 5$, $r_s = 6$; 2 — $r_c = 4$, $r_s = 8$ нм (r_c и r_s радиус ядра и оболочки) [5].

Расстояние между НЧ также может оказывать на спектр поглощения. Очевидно, что чем ближе НЧ расположены друг к другу, тем существеннее взаимодействие между ними. При близком расположении НЧ их поля перекрываются, и для такой связи соответственно нужно меньше энергии для возбуждения. В случае большого расстояния между НЧ их плазмонные полосы полностью совпадают, при уменьшении расстояния между ними может возникнуть дополнительная полоса поглощения.

1.3. Методы создания наноплазмонных устройств

Химические методы. Такие методы основаны на реакции термического разложения солей и комплексов металлов, которые сопровождаются формированием зародышей металлов с последующим их спеканием. Размер НЧ при этом может варьироваться в широком диапазоне 1-100 нм в зависимости от режима отжига.

Метода нанохимии. Предметом нанохимии являются химические реакции нанометрового масштаба. Например, осаждение из коллоидных растворов является одним из самых распространенных методов. Данный метод основывается на получении НЧ из коллоидных растворов и прерывании химической реакции в нужный момент. Также такой метод позволяет

синтезировать НЧ различного состава, т.е. нанокристаллические гетероструктуры. Главная проблема такого метода заключается в коалесценции полученных НЧ [1].

Газофазный метод. НЧ получают испарением металла в атмосфере инертного газа с последующей конденсацией на поверхности. Главной задачей в данном методе является сбор полученных НЧ на поверхности, т.к. НЧ малы и находятся в постоянном броуновском движении и остаются взвешенными в газе, не осаждаюсь под силой тяжести. Обычно для сбора НЧ используются улавливающие жидкие пленки или центробежное осаждение.

Литографические методы. К основным литографическим методам создания НЧ можно отнести методы электронно- и ионно-лучевой литографии. В таком методе электронный (или ионный) луч используется для облучения заданных областей через положительный фоторезист, расположенный на подложке. Облученные области определяют форму и топологию НЧ. После облучения облученные области удаляются химическим образом, а на полученную маску напыляется металлический слой заданной толщины. В результате маска с металлом удаляется с подложки, и на ней остается слой НЧ. Электронно-лучевая и ионно-лучевая литографии схожи, за исключением того, что ионы за счет большей массы разрушают связи в резисте быстрее, чем электроны. Ионный луч также может быть использован для непосредственного нанесения атомов на подложку, тем самым возможно создание НЧ без использования маски из резиста.

Электронно-лучевой метод. Перспективным методом создания НЧ является электронно-лучевой метод. Его основное достоинство заключается в том, что электронный луч может быть сфокусирован в пятно диаметром ~ 20 нм, тем самым позволяя воздействовать на поверхность локально. Это особенность очень важна для устройств записи оптической информации, так как можно производить запись с большой плотностью. При облучении стекол с ионами металлов или ионных кристаллов НЧ могут быть сформированы в приповерхностных слоях стекла, тем самым (в отличие от электронно-лучевой литографии) необходимости в маске из фоторезиста нет, так как в результате полевого дрейфа ионов металла из объема стекла (кристалла) и дальнейшего их восстановления, происходит формирование НЧ. Настоящая работа посвящена электронно-лучевому методу создания НЧ, о котором будет рассказано более подробно в следующих разделах.

1.4. Приложения наноплазмоники

Одним из приложений наноплазмоники являются оптические волноводы. Геометрия таких волноводов может быть совершенно разнообразной (рисунок 1.6). Например, как ансамбль НЧ определенной топологии или в виде цепочки НЧ [9], структура такого волновода представлена на рисунке 1.6 в. Волновод представляет собой цепочку металлических НЧ, высаженных на диэлектрическую подложку, при возбуждении которой происходит ППР. Резонанс связан со значительным усилением поглощения (рассеяния) и усилением локального поля. Такое устройство может быть использовано для передачи видимого света вдоль цепочки НЧ серебра с диаметром НЧ ~ 30 нм [10]. Цепочка может быть нанесена на подложку литографическим способом.

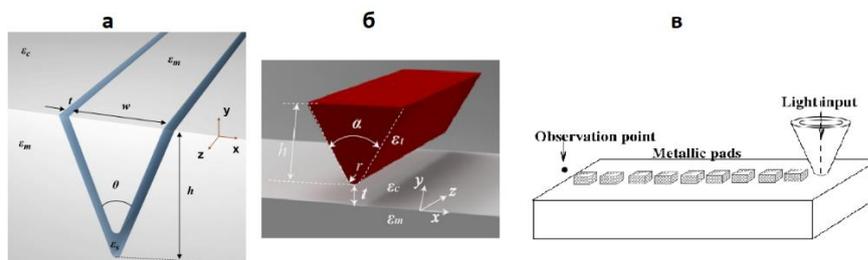


Рисунок 1.6. Схематичные иллюстрации оптических волноводов. а — v-образный щелевой волновод [12], б — треугольный волновод [13], в — вариант-схема оптического волновода в виде цепочки НЧ [9].

С помощью фемтосекундного лазера в светочувствительных стеклах с ионами серебра могут быть созданы 3-D НС применимые для создания устройств записи оптической информации [11]. Причем НС формируются в процессе записи в виде пространственного распределения частиц серебра, встроенных в стеклянную матрицу. Таким образом могут быть созданы два типа серебряных частиц, серебряные кластеры, которые действуют как излучатели флуоресценции и НЧ серебра, обладающие плазмонными свойствами. Визуализация таких структур представлена на рисунке 1.7.

В [14] описан способ создания многослойной НС, обладающей ПР, слои в которой состоят из ориентированных золотых наностержней путем электронно-лучевой литографии (рисунок 1.8 а, б). Это полезно при создании трехмерных плазмонных НС, а также для создания 3-D наноизображений (рисунок 1.8 в), что может быть использовано для хранения данных с высокой плотностью записи [17].

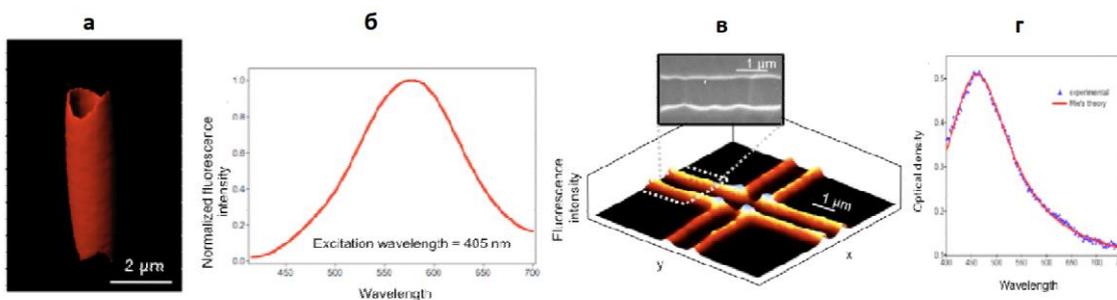


Рисунок 1.7. а — 3D-реконструкция изображений после облучения лазером, б — спектр флуоресценции кластеров серебра, в — флуоресцентная микроскопия перекрестного рисунка, созданного перемещением образца вдоль x, y, г — спектр флуоресценции НЧ серебра после лазерного облучения и ТО при 400°С в течение 20 минут [11].

Оптические датчики, позволяющие быстро обнаруживать неизвестные химические соединения, пользуются большим спросом в медицине и в вопросах безопасности. Это приводит к появлению новых устройств детектирования на основе ПР. Такие устройства имеют ряд преимуществ – они компактные, быстрые и не требуют специальных лабораторных условий. В работе [16] описали работу оптического волновода для детектирования химических молекул.

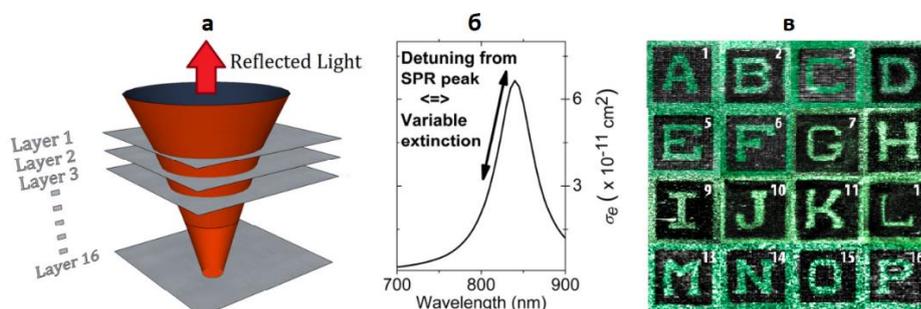


Рисунок 1.8. а — схема многослойной записи, б — график сечения поглощения для одного золотого наностержня, в — считанное изображение на 16-слойном образце (50×50 мкм²) [17].

Среди всех возможных областей применения важную роль занимают устройства для нанобиотехнологий, датчики биологических молекул, устройств визуализации клеточных структур и устройств направленной доставки лекарственных средств. Использование НЧ благородных металлов и меди особенно важно ввиду наличия ПР в видимой и ИК областях спектра.

В [25] представлено вариант датчика обнаружения молекулярного связывания с поверхностями без меток. В работе показан датчик, состоящий из кубических НЧ серебра (нанокубов), встроенных в липидную двуслойную мембрану на стеклянной основе (рисунок 1.9). Экспериментально показано, что

связывание молекулярных лигандов с их родственными рецепторами в мембране приводит к сдвигам пиков на спектрах ППР, которые отслеживаются в режиме реального времени. Это возможно благодаря сильно чувствительному к окружающей среде рассеянию, вызванному ППР на поверхности НЧ.

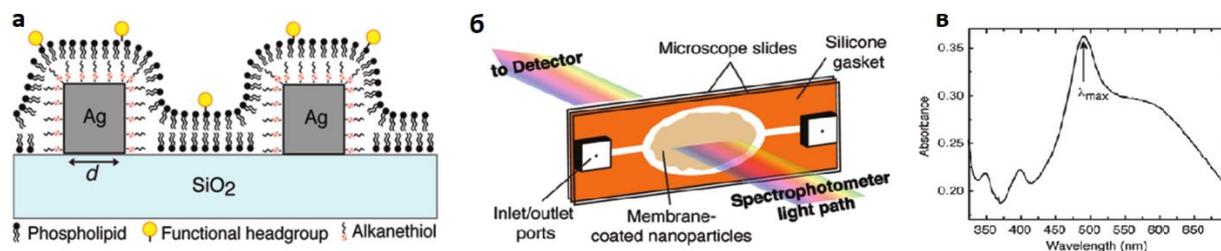


Рисунок 1.9. а — схема встроенных нанокубов в субстрате мембраны, б — изображение устройства проточной камеры, в — спектр мембранно-нанокубической подложки [25].

В [26] ППР используется в микрофлюидных устройствах для обнаружения взаимодействия антител и антигенов в иммунологическом анализе в режиме реального времени без меток. Сообщалось также о возможности создания микрофлюидных устройств на основе ППР для определения маркеров заболеваний и токсинов окружающей среды [27]. Такие приборы уже доступны, их основные преимущества — это компактность, надежность и дешевизна.

В последнее время широкое применение получили метаматериалы. Метаматериалы — композитные оптические материалы, в которых методами нанотехнологий создают новые оптические свойства [2]. Они могут представлять собой среды, с отрицательным, очень высоким или близким к нулю показателем преломления, композитные среды, замедляющие распространение света и др. На основе материалов с отрицательным показателем преломления могут быть созданы суперлинзы [15], позволяющие преодолеть дифракционный предел.

Метаматериалы дают возможность в манипулировании электромагнитными волнами, создании поверхностей, делающих объект «невидимым». Например, в [28] представлена технология создания такого материала (рисунок 1.10), причем которые могут искривлять не только микроволны, но и видимый свет.

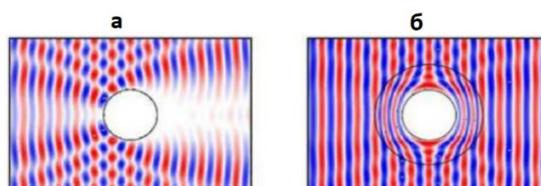


Рисунок 1.10. а — обычный объект, б — метаматериал со скрытым замаскированным [28].

1.5. Электронное облучение стекол

Основным преимуществом модификации оптических свойств оптических материалов (таких как стёкла и кристаллы) методами ЭО является возможность локального воздействия, ведь электронный луч может быть сфокусирован в пятно диаметром 10-200 нм. Это особенно важно при создании устройств записи оптической информации, так как таким пучком можно записывать с большой плотностью информацию на носители малых размеров. Данный метод также хорошо сочетается с электронно-лучевой литографией.

Известно, что ЭО облучение стекол с ионами металлов приводит к формированию НЧ в стекле. В [5] показано, что ЭО и термообработка (ТО) фототерморелаксационных (ФТР) стекол с ионами серебра электронами с энергией 7-30 кэВ и дозами 2-100 мКл/см² приводит к формированию НЧ серебра в приповерхностных слоях стекла (рисунок 1.11). Авторы показывают, что формирование НЧ происходит как непосредственно при ЭО, так и при последующей ТО. Эксперименты показывают, что процессы, происходящие в стекле при ЭО, носят весьма сложный характер, а пространственное распределение НЧ представляет собой чередование слоев НЧ различной толщины.

Основные процессы, происходящие в стекле при ЭО следующие. Нагрев поверхности стекла и образование объемного отрицательного заряда под поверхностью стекла; полевой дрейф подвижных положительных ионов серебра в эту область, разрыв химических связей стекла и ионизация компонентов стекла быстрыми электронами; восстановление ионов серебра термализованными электронами; формирование НЧ [5, 6]. В данном случае имеет место обратный процесс – разрушение НЧ быстрыми электронами, однако, он не является преобладающим. Стадия ТО вызывает термостимулированный рост НЧ, а также может вызывать появление НС с ядром из серебра и оболочкой из галогенидов серебра и натрия.

ЭО кристаллического диэлектрика приводит к формированию слоев объемного заряда с чередующимися знаками. Это вызвано разной подвижностью носителей зарядов, в данном случае электроны и ионы серебра. Напряженность электрического поля между такими слоями может достигать 100 кВ/см. В эту область дрейфуют положительные ионы металла, а малоподвижные

отрицательные ионы металла формируют следующую область отрицательного объемного заряда, это в свою очередь приводит к дальнейшей миграции подвижных ионов металла в эту область и формированию еще одной области отрицательного объемного заряда. Одновременно происходят процессы рекомбинации. Таким образом, в результате в стекле возникает набор слоев с высокой концентрацией положительных ионов и атомов. ЭО также может приводить к появлению таких типов структур как ядро-оболочка, которая может представлять собой НЧ из металлического ядра с диэлектрической оболочкой и наоборот.

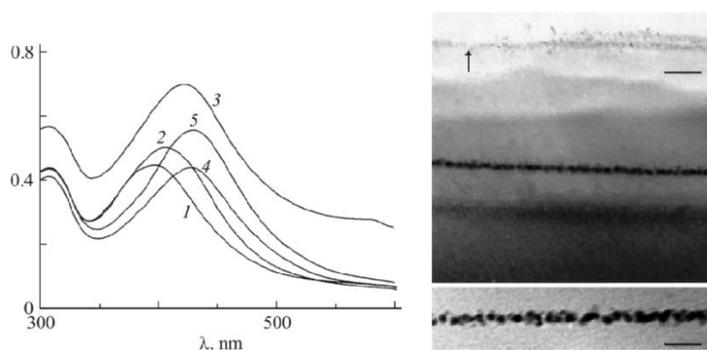


Рисунок 1.11. Слева — спектр оптической плотности ФТР стекла после ЭО ($E = 20$ кэВ, $Q = 2$ мКл/см²) и ТО при 200 °С. 1 — до ТО; 2–5 — длительность ТО: 2) 1, 3) 2, 4) 4, 5) 6 часов. Справа — ТЕМ-изображения слоев наночастиц Ag в ФТР стекле после ЭО и ТО масштаб 100 нм/50 нм [5].

В работе [6] представлены исследования динамики формирования НЧ серебра в ФТР стеклах при ЭО электронами с энергией 20 кэВ и дозами 10-50 мКл/см² и дальнейшей ТО (рисунок 1.12). Показано, что при ЭО в приповерхностном слое стекла формируется отрицательно заряженная область. В эту область за счет полевой диффузии движутся положительно заряженные ионы серебра. В этой области значительно повышается концентрация серебра, в результате чего формируются нанокластеры (НК), которые в свою очередь еще не обладают ПР. Такие кластеры могут захватывать электроны и заряжаться отрицательно. В результате чего формируется электрическое поле, которое вызывает полевую диффузию ионов серебра из объема стекла, формируя тем самым оболочку вокруг кластеров из стекла с повышенным содержанием ионов серебра и более высоким показателем преломления. Дальнейшая ТО приводит к нейтрализации ионов серебра в оболочке с дальнейшим их соединением с НК. Рост НК приводит к формированию НЧ, которые уже обладают ПР.

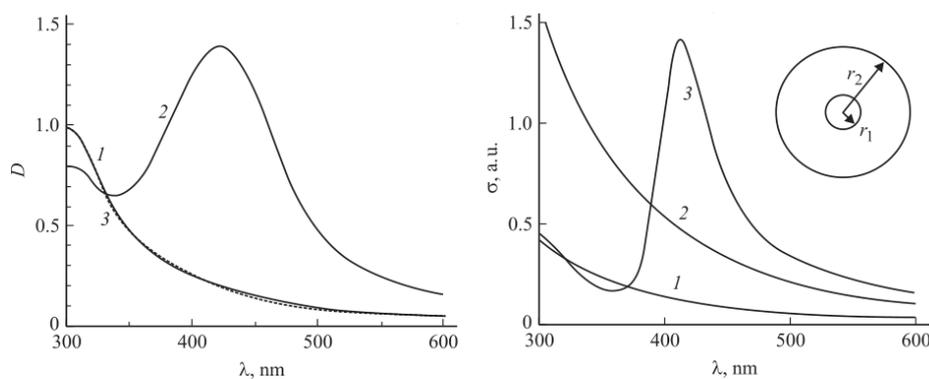


Рисунок 1.12. Слева — спектр оптической плотности ФТР-стекла при $Q = 50$ мКл/см²: 1 — после ЭО, 2 — после ТО при 520 °С 2 часа; 3 — расчетная зависимость. Справа — расчетные спектры сечения рассеяния НС с ядром из Ag: 1 — $r_1 = 0.25$ нм, $r_2 = 40$ нм; 2 — $r_1 = 0.25$ нм, $r_2 = 100$ нм; 3 — $r_1 = 1$ нм, $r_2 = 100$ нм [6].

В [7] показано, что ЭО силикатных нанопористых стекол (НПС) со средним диаметром пор 7 и 17 нм электронами с энергией 20 кэВ и дозой 20 мКл/см² приводит к появлению люминесценции в интервалах 500-700 нм и 900-950 нм. НПС представляли собой пластины толщиной 1 мм. Поры образовывали сквозные каналы по всему объему стекла, а каркас на 95% состоял из SiO₂. НПС с диаметром пор 7 нм содержали НЧ вторичного кремнезема, за счет которых уменьшался эффективный размер пор. До ЭО люминесценция в образцах отсутствовала.

После ЭО наблюдалась люминесценция при возбуждении на $\lambda = 365$ нм. На спектрах люминесценции образцов после ЭО (рисунок 1.13) наблюдалось две полосы люминесценции. Их появление связывают с радикалами Si-H и Si-OH. Люминесценция НЧ кремния наблюдалась в красной области спектра и связана с излучательными межзонными переходами.

Авторы описывают процессы, происходящие в НПС при ЭО следующим образом. Электроны по порам растекаются по всему объему стекла, теряя при этом энергию и в результате стекая на заземленную подложку, расположенную под образцом (в отличие от силикатных стекол, на поверхность которых напыляется металлическая пленка для стока поверхностного заряда). При этом электроны могут размножаться в порах за счет вторичной электронной эмиссии. Электроны взаимодействуют со стенками пор и НЧ вторичного кремнезема и восстанавливают оксиды кремния согласно SiO₂-Si₂O₃-Si₃O₄-SiO-Si. На стенках пор могли присутствовать следы воды, а для НПС 7 нм во вторичном кремнеземе мог присутствовать водород. ЭО привело к образованию связей Si-H и Si-OH,

которые и вызвали интенсивную люминесценцию. Для НПС с диаметром пор 7 нм большая интенсивность люминесценции говорит о влиянии НЧ вторичного кремнезема, который легко восстанавливается электронами и является источником водорода и радикалов ОН.

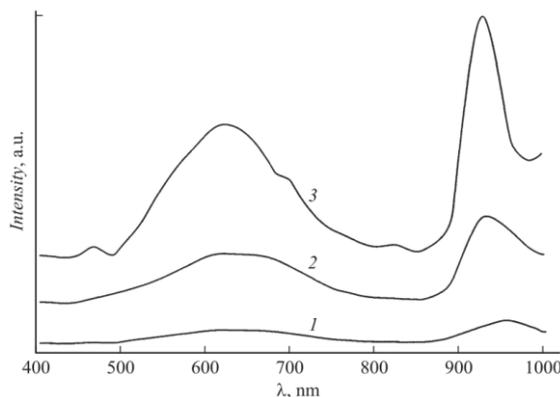


Рисунок 1.13. Спектры люминесценции. 1 — НПС 7 нм до ЭО; 2, 3 — НПС 17 и 7 нм соответственно, после облучения электронами. Возбуждение: $\lambda = 365\text{nm}$ [7].

Выводы к 1 главе

Наноплазмоника является активно развивающейся областью науки. Устройства, принцип работы которых основан на ПР металлических НЧ, получили широкое применение в медицине, обеспечении безопасности, хранении и записи информации, метаматериалах за счет простоты, компактности и отсутствия необходимости в специальных лабораторных условиях. Стремительное развитие науки и техники позволяет создавать все новые и новые устройства наноплазмоники, используя современные, усовершенствованные технологии.

ЭО как новый, простой в реализации, перспективный способ синтеза НЧ является многообещающим методом для создания плазмонных структур и требует более детального изучения. Данный метод также позволяет воздействовать на поверхность локально, благодаря тому, что электронный луч можно сфокусировать в пятно диаметром ~ 20 нм, что позволяет создавать субмикронные структуры, а также данный метод отлично сочетается с электронно-лучевой литографией.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования и методика эксперимента

В работе были исследованы следующие группы кристаллов: фторидные кристаллы MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 и LiF , хлориды натрия и калия ($NaCl$, KCl) и KBr . Кристаллы MgF_2 , CaF_2 и BaF_2 имеют одинаковую кристаллическую структуру, элементы находятся во II группе таблицы Менделеева и у всех существенно отличаются атомные массы: Mg - 24.3, Ca – 40.1 и Ba – 137.3. Кристаллы также обладают хорошей прочностью и не растворимы в воде. Кристалл LiF широко используется для изготовления различных оптических элементов, как и другие образцы, не гигроскопичен, прочен и прозрачен в широком спектральном интервале – от ультрафиолетового до инфракрасного. Хлоридные кристаллы широко используются в среднем инфракрасном диапазоне, там они являются наиболее прозрачными. Кристаллы имеют широкое применение в оптике, в лазерах, так как хорошо выдерживают лазерные мощности.

Перед ЭО для удаления поверхностного заряда на образцы наносился тонкий слой алюминия ~ 60 нм. Перед проведением спектрометрических измерений пленка удалялась. ЭО производилось на модифицированной установке для электронно-лучевой сварки в высоком вакууме JEVD-2. Облучение проводилось при энергиях – 50-70 кэВ, дозы облучения 7-100 мКл/см². Плотность тока составляла 50 мкА/см². Температура поверхности под пучком при таком токе не превышает 200° С. ЭО проводилось при комнатной температуре. Электронный луч был сфокусирован в пятно диаметром 1.5-2 мм. Такой диаметр пучка выбран для удобств проведения спектроскопических измерений.

Спектры оптической плотности были получены с помощью спектрофотометра Lambda 650 (PerkinElmer). Измерения проводились на интервале 200-800 нм с шагом 1 нм при комнатной температуре. Сглаживание и фильтрация шумов на полученных зависимостях производились в программе ORIGIN. Для измерения спектров люминесценции использовался спектрометр EPP2000-UVN-SR (StellarNet) с возбуждающими диодным и полупроводниковым лазерами с $\lambda = 405$ нм и $\lambda = 450$ нм.

2.2. Численное моделирование

Численное моделирование сечений поглощения сферических НЧ, радиус которых не превышает 20 нм, проводилось в квазистатическом дипольном приближении, которое справедливо для НЧ, имеющих размер намного меньше длины волны, когда размер НЧ практически не влияет на поглощение [1]. В дипольном квазистатическом приближении сечение поглощения σ_a для сферической НЧ имеет вид:

$$\sigma_a = k \operatorname{Im}(\delta),$$

где δ – поляризация НЧ (формула 11):

$$\delta = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h}$$

Для НЧ, размер которых превышает 20 нм, согласно [18, 20], реальная часть диэлектрической проницаемости ε'_p при ПР связана с размером НЧ как

$$\varepsilon'_p = -2\varepsilon_h - \frac{12}{5} \cdot \frac{4\pi^2 r^2 \varepsilon_h^2}{\lambda_0^2}, \quad (12)$$

где ε_h – диэлектрическая проницаемость среды. Тогда с корректировкой по размеру НЧ сечение поглощения σ_a для сферической НЧ имеет вид [20]:

$$\sigma_a = \frac{2\pi^2 r^3}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon_h^{\frac{3}{2}} \varepsilon''}{\varepsilon''^2 + \left(\varepsilon' + 2\varepsilon_h + \frac{48\pi^2 r^2 \varepsilon_h^2}{5\lambda_0^2} \right)^2}, \quad (13)$$

Здесь ε' и ε'' действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости.

Так как при ЭО кристаллов могут образовываться структуры, представляющие собой металлическую НЧ с диэлектрической оболочкой, поляризуемость такой структуры имеет вид [18]:

$$\begin{aligned} \delta &= 4\pi r_s^3 \frac{\varepsilon_s \varepsilon_a - \varepsilon_h \varepsilon_b}{\varepsilon_s \varepsilon_a + 2\varepsilon_h \varepsilon_b} \\ \varepsilon_a &= \varepsilon_c (3 - 2P) + 2\varepsilon_s P \\ \varepsilon_b &= \varepsilon_c + \varepsilon_s (3 - P) \\ P &= 1 - \left(\frac{r_c}{r_s} \right)^3 \end{aligned} \quad (14)$$

Здесь ε_h , ε_c , ε_s — диэлектрические проницаемости среды, ядра и оболочки НЧ; r_c — радиус ядра; r_s — радиус оболочки. При моделировании радиус

оболочки принимался равным 7 нм. Условие возникновения ПР это обращение в ноль действительной части знаменателя поляризуемости НЧ [1].

Так как ЭО диэлектриков приводит к формированию тонкого композитного слоя из НЧ, будет показано, что в такой структуре может происходить интерференция. Расчет оптических свойств трехслойной интерференционной системы с композитным слоем с металлическими НЧ проводился по формулам Френеля. Оценка фактора заполнения композитного слоя из НЧ с оболочкой проводилась с использованием метода «гомогенизации» [22]. Для этого была введена эквивалентная НЧ без оболочки и определена ее диэлектрическая проницаемость ϵ согласно теории М. Гарнетта и Дж. Ми:

$$\frac{\epsilon - 1}{(\epsilon + 2) - (\epsilon - 1)x^2 - \frac{(\epsilon - 1)x^2 2i}{3}} = \frac{3ia_1}{2x^3} p, \quad (15)$$

где $p = rc^3/rs^3$, a_1 — дипольный электрический коэффициент из теории Дж. Ми, связанный с поляризуемостью НЧ:

$$\delta = \frac{3ia_1}{2x^3}, x = \frac{2\pi r_s}{\lambda} \quad (16)$$

Фактор заполнения f согласно теории М. Гарнетта:

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_h}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_h} = f \frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} \quad (17)$$

Здесь ϵ_{eff} — эффективная диэлектрическая проницаемость композитного слоя. При моделировании использовались оптические константы из [23,24].

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Кристалл LiF

После ЭО кристалл поменял окраску в области облучения, с увеличением дозы от бледно-желтого до коричневого (рисунок 3.1 на вставках). Также на спектре оптической плотности (рисунок 3.1 а) можно увидеть появление полосы поглощения при $\lambda = 445$ нм, интенсивность которой растет с увеличением дозы облучения. ЭО для доз $Q > 35$ мКл/см² приводит к появлению дополнительных полос поглощения по всей области спектра, спектральное положение максимума при этом не меняется (рисунок 3.1 а, б).

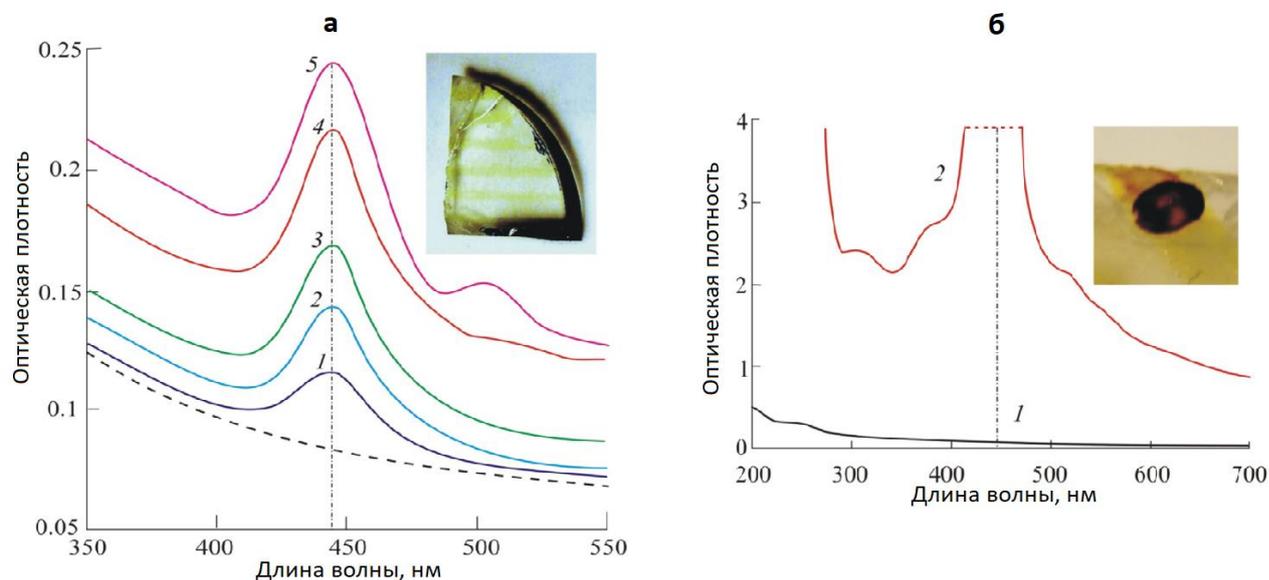


Рисунок 3.1. Спектры оптической плотности облученных кристалла LiF. а: 1 – $Q = 15$ мКл/см², 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 35, штриховая линия – до облучения. б: 1 – до облучения, 2 – $Q = 100$ мКл/см².

Полоса поглощения при 445 нм соответствует поглощению НЧ лития [29]. Из рисунка видно, что пик плазмонного поглощения имеет симметричную форму и не содержит дополнительных полос поглощения. Такая форма пика характерна для сферических НЧ без электромагнитного взаимодействия между ними и диаметром меньшим длины волны [1]. Для подтверждения этого было проведено компьютерное моделирование сечения поглощения сферической НЧ лития в квазистатическом дипольном приближении. Как было сказано в главе 2, квазистатическое дипольное приближение применимо для частиц с радиусом $r =$

1-20 нм, где положение пика плазмонного поглощения не зависит от размера частицы.

Расчетная характеристика сечения поглощения для сферических НЧ лития в квазистатическом дипольном приближении хорошо согласуется с экспериментальными данными (рисунок 3.2 кривая 2). Разница в ширине пиков вызвана разницей оптических констант для кристалла LiF, которые сильно зависят от подготовки образца.

ЭО приводит также к образованию дефектов в кристалле. Появление дополнительных полос поглощения говорит о наличии дефектов (рисунок 3.1). Полосы при 300-350 нм можно отнести к R_1 -, F- и F_3 -центрам, при 500-520 нм к N-центрам [36, 19, 10].

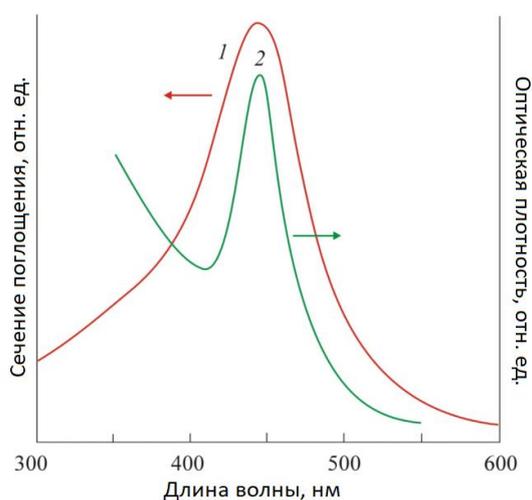


Рисунок 3.2. Расчетный спектр сечения поглощения сферических НЧ Li в кристалле LiF (1) и экспериментальный спектр облученного LiF для $Q = 25$ мКл/см² (2).

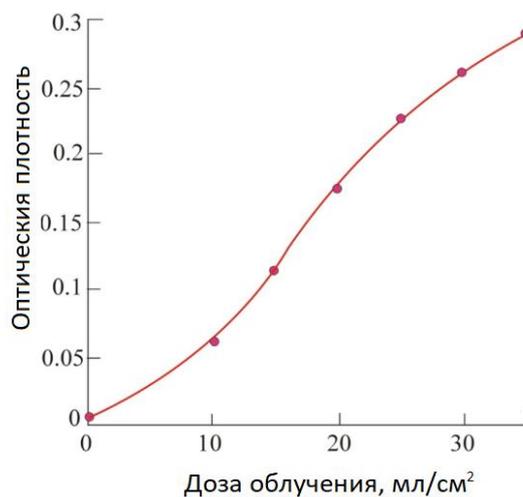


Рисунок 3.3. Оптическая плотность кристалла LiF при $\lambda = 445$ нм в зависимости от дозы ЭО.

На рисунок 3.3 показана зависимость оптической плотности от дозы облучения при $\lambda = 445$ нм. Для доз 10-20 мКл/см² зависимость близка к линейной. При дальнейшем увеличении дозы облучения до 35 мКл/см² поглощение увеличивается в 6 раз.

Оценка глубины проникновения электронов в кристалл позволяет определить глубину залегания слоя, в котором происходят основные процессы при ЭО. Оценка методом Монте-Карло [30] показала, что максимум потерь

энергии электронов происходит на глубине 15-20 мкм, а максимальная глубина проникновения составляет 30 мкм.

Основные процессы, происходящие при ЭО кристалла электронами относительно низких энергий ($E = 50$ кэВ) следующие. Под поверхностью кристалла образуется отрицательно заряженная область с высокой концентрацией термализованных электронов. Напряженность электрического поля в этой области может превышать 100 кВ/см. Это поле вызывает полевую миграцию подвижных положительных ионов лития из кристалла в эту область, в результате чего концентрация ионов лития в этой области значительно возрастает. Далее ионы лития восстанавливаются до нейтрального состояния термализованными электронами заряженной области и группируются в НЧ, проходя через стадию МК [31].

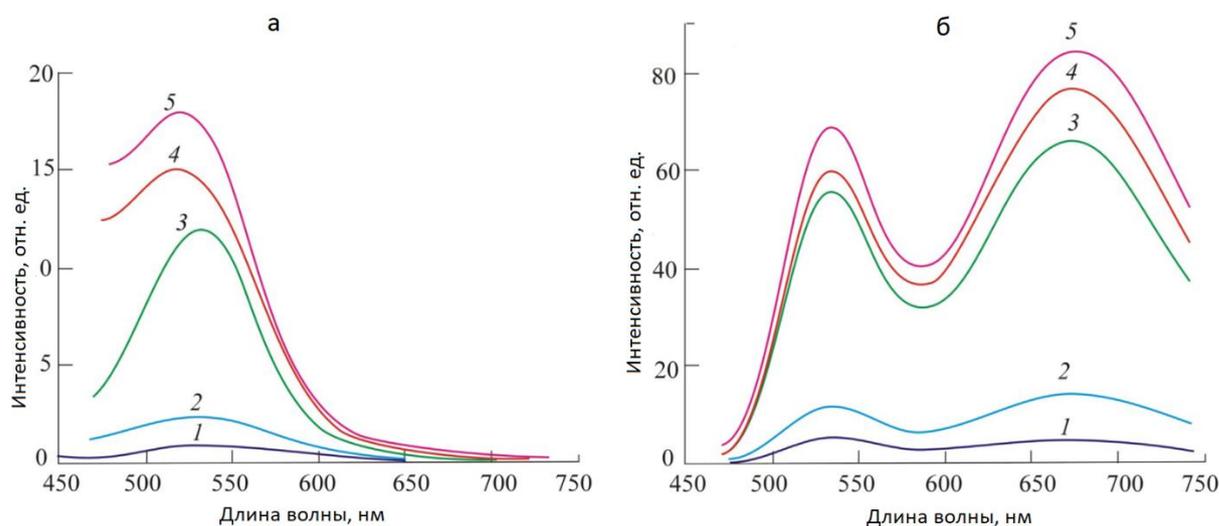


Рисунок 3.4. Спектры люминесценции кристалла LiF после ЭО. Дозы облучения: 1 – 15 мКл/см², 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 35; Длины волн возбуждения: а – $\lambda = 405$ нм, б – $\lambda = 450$ нм.

ЭО кристалла LiF привело к появлению интенсивной люминесценции в видимой области спектра. На рисунке 3.4 показаны спектры люминесценции кристалла при $Q = 15-40$ мКл/см² и при возбуждении на $\lambda = 405$ нм и 450 нм для разных доз облучения. При возбуждении на 450 нм на спектрах наблюдается две полосы люминесценции с максимумами при $\lambda = 540$ нм (совпадает с максимумом при возбуждении на 405 нм) и 670 нм.

Таким образом, при ЭО кристалла LiF формируется по крайней мере два центра люминесценции. Образование центров люминесценции вызвано появлением точечных дефектов в кристалле, к ним можно отнести F_2 , F_3 –центры

[32, 33]. Точечные дефекты могут образовываться не только в зоне облучения, но и за ее пределами, так как за пределами происходит уменьшение концентрации ионов лития.

3.2. Кристаллы MgF_2 , CaF_2 , BaF_2

ЭО кристалла MgF_2 электронами с энергией $E = 50$ кэВ приводит к появлению нескольких полос поглощения рисунок 3.5. Три перекрывающиеся полосы поглощения при 250, 300 и 325 нм, две интенсивные при 375 и 400 нм и две слабые при 470 и 520 нм. Для максимальной дозы облучения (100 мКл/см^2) поглощение сильно возрастает на всем интервале. Также ЭО привело к окрашиванию кристалла от желтого до коричневого в зависимости от дозы облучения.

На рисунке 3.6. представлена зависимость оптической плотности от дозы облучения при 375 нм. При дозах $Q > 60 \text{ мКл/см}^2$ зависимость резко возрастает и становится экспоненциальной.

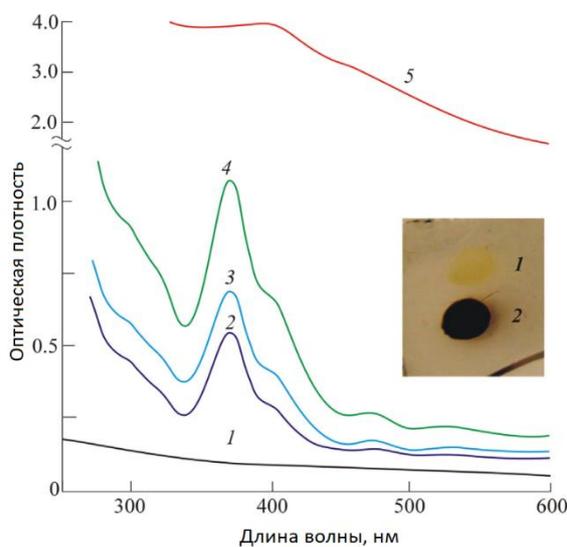


Рисунок 3.5. Спектры оптической плотности MgF_2 для $E = 50$ кэВ. 1 – до ЭО, 2 – 50 мКл/см^2 , 3 – 60, 4 – 80, 5 – 100. Вставка: фото облученных зон.

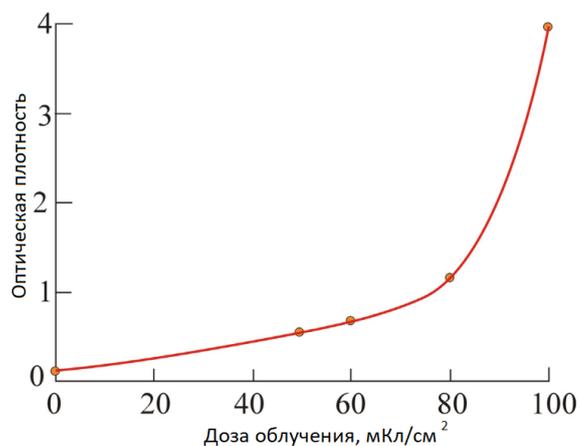


Рисунок 3.6. Оптическая плотность MgF_2 при 375 нм в зависимости от дозы электронного облучения. $E = 50$ кэВ.

ЭО кристалла MgF_2 , как и в случае с LiF , приводит к появлению люминесценции в видимой области спектра (рисунок 3.7). Из рисунка видно, что появляется широкая полоса люминесценции на 500-700 нм. Для дозы 100 мКл/см^2

свечение наблюдается только по периметру облученной зоны. Это связано с тем, что электронный луч в поперечном сечении имеет колоколообразную форму, поэтому доза облучения в центральной части пятна превышает дозу облучения по краям.

На рисунке 3.8 показаны спектры поглощения для кристалла CaF_2 при энергии электронов 50 кэВ и различных дозах облучения. Появляются перекрывающиеся полосы поглощения, с максимумом поглощения при 560 нм. Также облучение приводит к изменению окраски кристалла. Люминесценция у CaF_2 также наблюдалась, однако, была слабо выражена.

ЭО кристалла BaF_2 проводилось при энергии электронов 70 кэВ, так как атом Ва имеет большую атомную массу, что уменьшает глубину проникновения электронов. После ЭО наблюдались три слабо выраженные полосы поглощения при 280, 410 и 650 нм. Окрас зоны облучения даже для максимальной дозы (100 мКл/см²) менялся слабо. Люминесценции у BaF_2 не наблюдалось.

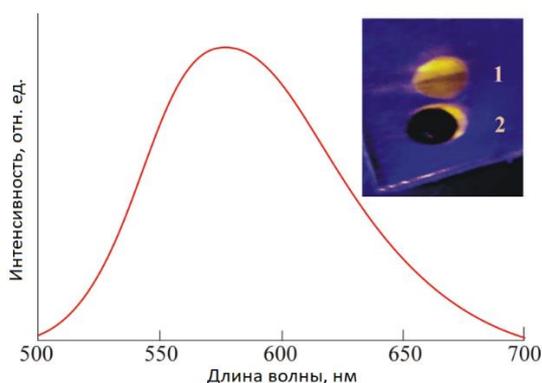


Рисунок 3.7. Спектр люминесценции MgF_2 для $E = 50$ кэВ и $Q = 50$ мКл/см². Вставка: фото люминесценции облученных зон. Длина волны возбуждения $\lambda = 405$ нм.

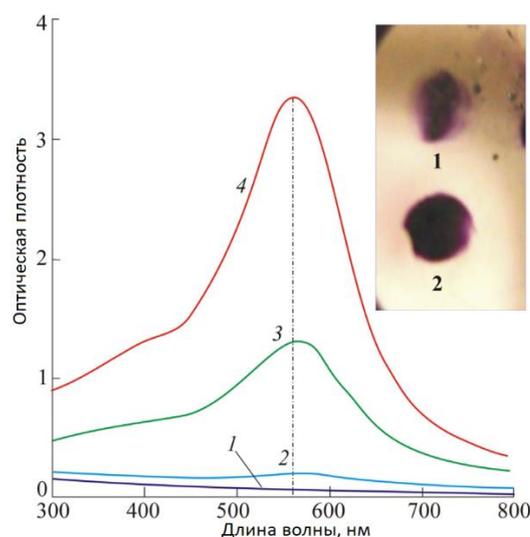


Рисунок 3.8. Спектры оптической плотности CaF_2 для $E = 50$ кэВ. 1 – до ЭО, 2 – 7 мКл/см², 3 – 50, 4 – 100. Вставка: фото облученных зон.

Расчет глубины проникновения электронов для электронов с энергией 50 кэВ показал, что максимум потерь энергии происходит на глубине 5-10 мм, а максимальная глубина проникновения 12-20 мм. Так как облучение кристаллов приводит не только к образованию НЧ, но и к образованию дефектов, полоса поглощения MgF_2 при 250 нм можно отнести к F- и F-центрам [34], при 300 и 325

к R_1 - и F_3 – центрам [35], 440-490 нм к F_3^+ - и F_2 – центрам [36], 500-550 к N – центрам [35].

Появление двух интенсивных полос с максимумами при 375 и 400 нм вызвано образованием НЧ магния в MgF_2 . Несимметричный спектр характерен для НЧ, имеющих не сферическую форма. Наличие двух полос поглощения характерно для эллипсоидальных НЧ с осью $a \neq b = c$ [1, 3]. На рисунке 3.9 представлены результаты моделирования в квазистатическом дипольном приближении для НЧ магния с размером НЧ $r < 20$ нм с соотношением осей $a/b = 1,055$. Из рисунка видно, что расчет совпадает с экспериментом. Причинами образования сфероидальных НЧ может быть кристаллографическая ориентация кристалла MgF_2 по отношению к электронному лучу, а также образование нанотрещин в кристалле в процессе роста НЧ. Люминесценция в кристалле обусловлена люминесценцией F_3^+ - центров, которые имеют полосу люминесценции при 541 нм [33]. Смещение в красную область в данном случае может быть обусловлена вкладом F_2 – центров, которые имеют максимум люминесценции при 678 нм [33].

Полоса поглощения при 350-400 нм для кристалла CaF_2 может быть отнесена к F_3^- , R_1 - и R_2 - центрам [35, 36], при 450-500 нм к F_2 – и F_3^+ - центрам [35]. Интенсивная полоса поглощения при 560 нм вызвана образованием НЧ Ca в кристалле. Симметричная форма полосы поглощения говорит о том, что НЧ имеют сферическую форму. На рисунке 3. 9 показаны результаты расчета сечения поглощения для сферических НЧ кальция в квазистатическом дипольном приближении (кривая 1). Расчетная характеристика не соответствует экспериментальной, которая смещена в длинноволновую область. Это говорит о том, что нужно учесть влияние размера НЧ на поглощение. С корректировкой по размеру НЧ $r = 32$ нм.

На рисунке 3.9 кривая 2 соответствует расчету с поправкой на размер, результат совпадает с положением, полученным в эксперименте. Слабая люминесценция в кристалле CaF_2 может быть вызвана наличием F_2 – и F_3^+ - центров.

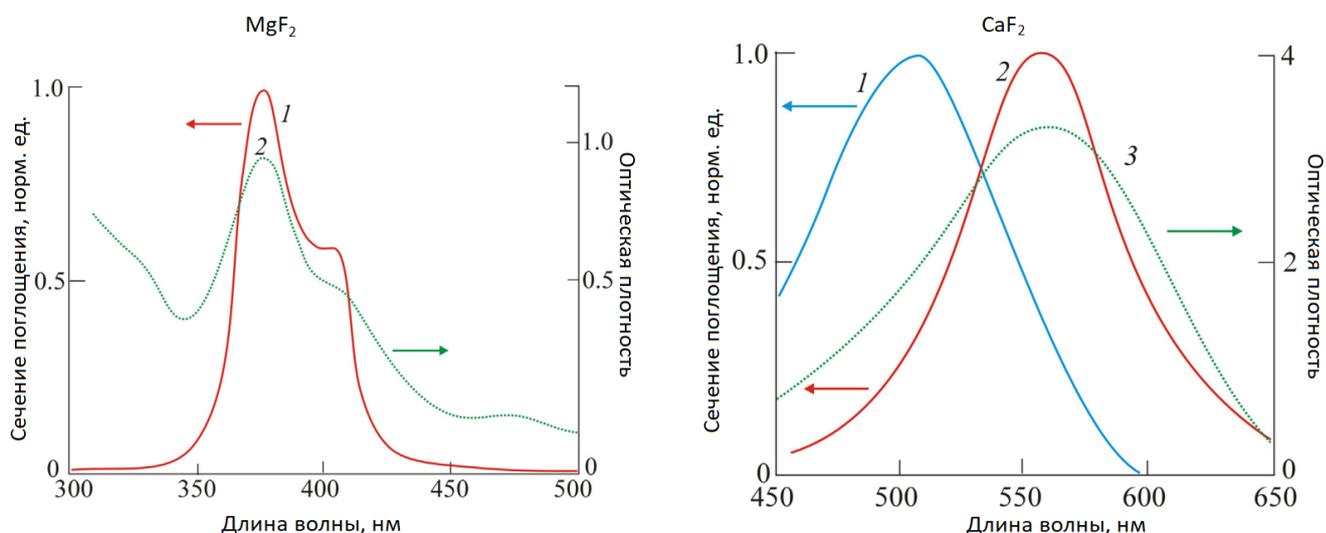


Рисунок 3.9. Слева: 1 – спектры сечения поглощения сфероидальной НЧ Mg с $a/b = 1,055$ в матрице MgF_2 . 2 – экспериментальный спектр оптической плотности для $Q = 80$ мКл/см². Справа: спектры сечения поглощения сферических НЧ Ca в матрице CaF_2 . 1 – в дипольном приближении без поправки на размер НЧ, 2 – с поправкой на $r = 32$ нм. 3 – эксперимент для $Q = 100$ мКл/см².

Полоса поглощения при 250 нм для кристалла BaF_2 может быть отнесена к F^- – и F^- – центрам [35, 36], при 400 нм к F_3^- – и R_2^- – центрам. Полоса при 650 нм соответствует НЧ Ba. Это подтвердилось при расчете сечения поглощения в квазистатическом дипольном приближении. Отсутствие люминесценции и слабые полосы поглощения могут быть вызваны тем, что атом Ba имеет большую атомную массу, а кристалл BaF_2 большую плотность по сравнению с MgF_2 и CaF_2 . Это значительно уменьшает глубину проникновения электронов в кристалл при ЭО, а за счет большого радиуса атома бария подвижность ионов в кристалле значительно меньше. Следовательно, количество дефектов в кристалле намного меньше.

3.3. Кристаллы NaCl, KCl, KBr

ЭО кристалла NaCl привело появлению полосы поглощения на интервале 350-550 нм с максимумом при $\lambda = 450$ нм (рисунок 3.10), также можно увидеть появление дополнительных полос поглощения в длинноволновой области спектра. Амплитуда полос поглощения увеличивается с увеличением дозы облучения. На вставке можно увидеть, что кристалл изменил свою окраску в местах облучения, а также можно увидеть след перемещения электронного луча

по образцу. Это значит, что даже при малых дозах облучения ($Q < 1$ мКл/см²) в приповерхностной области кристалла происходят заметные изменения.

ЭО кристалла KCl приводит к появлению полосы поглощения с максимумом при $\lambda = 550$ нм, амплитуда которой зависит от дозы облучения. Также появляются дополнительные полосы поглощения в длинноволновой области спектра.

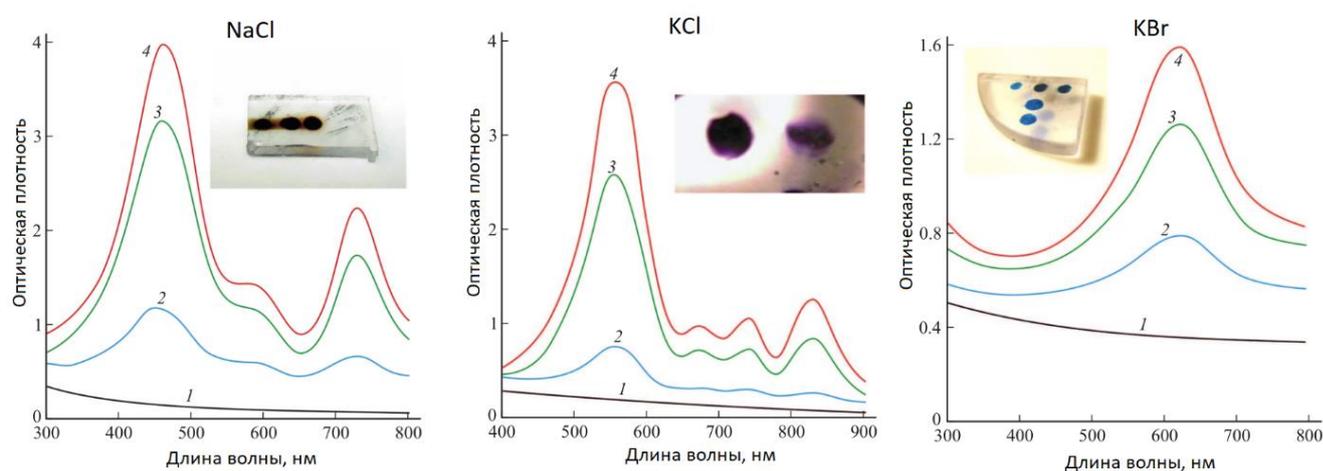


Рисунок 3.10. Спектры оптической плотности кристаллов. NaCl: 1 — до ЭО, 2 — $Q = 10$, 3 — 50, 4 — 100 мКл/см². KCl: до ЭО, 2 — $Q = 10$, 3 — 50, 4 — 100 мКл/см². KBr: до ЭО, 2 — $Q = 10$, 3 — 50, 4 — 100 мКл/см². На вставках — фотографии кристаллов после ЭО.

ЭО кристалла KBr также приводит к появлению полосы поглощения в облученной зоне. Максимум полосы наблюдается при $\lambda = 610$ нм. В данном случае дополнительные полосы поглощения отсутствуют. Амплитуда пика плазмонного поглощения также зависит от дозы облучения.

Расчет глубин проникновения электронов в кристаллы при ЭО показал, что максимум потерь происходит на глубине 10-15 мкм.

Полосы поглощения для кристаллов при 450, 550 и 610 нм симметричны, что указывает на то, что НЧ имеют сферическую форму. Однако, численное моделирование показало, что положение пика плазмонного поглощения смещено в коротковолновую область спектра относительно поглощения НЧ в идеальном кристалле. Это говорит о том, что НЧ может быть окружена дефектами. На рисунке 3.11 показаны расчетные спектры поглощения для НЧ натрия с оболочкой в виде идеального кристалла NaCl (кривая 1) и для НЧ с оболочкой, показатель преломления которой меньше показателя преломления идеального кристалла. Из рисунка видно, что расчетный максимум поглощения для оболочки

из дефектов кристалла совпадает с полученным максимумом в эксперименте. При моделировании использовалась толщина оболочки 7 нм. Дальнейшее увеличение толщины оболочки практически не влияет на положение пика, что говорит о том, НЧ воспринимает оболочку как протяженную окружающую среду. Появление оболочки вызвано увеличением концентрации дефектов вокруг НЧ из-за уменьшения концентрации ионов Na в кристаллической решетке. Также это может быть вызвано появлением нанотрещин из-за локальных механических напряжений, появляющихся в процессе роста НЧ.

Моделирование для кристаллов KCl и KBr показало аналогичные результаты. Как и в случае с НЧ натрия в кристалле NaCl, НЧ калия окружены диэлектрической оболочкой с показателем преломления ниже, чем показатель преломления идеального кристалла.

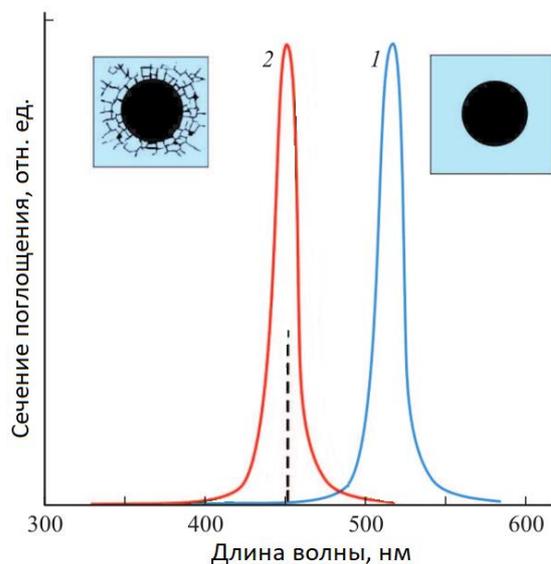


Рисунок 3.11. Расчетные спектры сечения поглощения сферических НЧ Na в кристалле NaCl: 1 — твердый Na в идеальном кристалле, 2 — твердый Na в оболочке из дефектов кристалла. Штрих — спектральное положение максимума ПР, полученное в эксперименте.

На вставках — геометрия НЧ.

При ЭО кристаллов в них возникают радиационные дефекты F_2 - и F_3 - центры [38], однако их спектральные положения не совпадают с наблюдаемыми особенностями в длинноволновой части спектра. Причины образования этих особенностей могут быть следующие. Как уже было сказано выше, основными

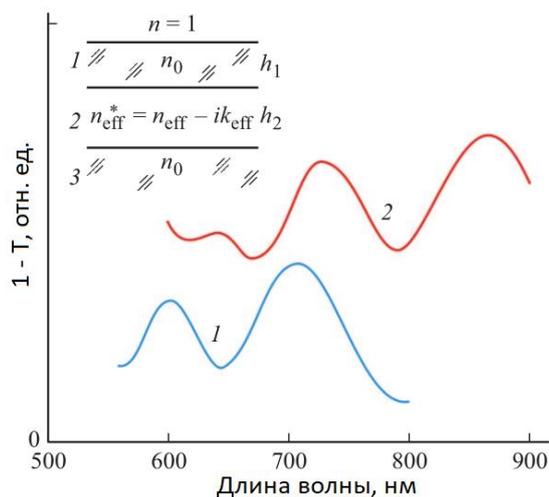


Рисунок 3.12. Расчетные интерференционные спектры трехслойной структуры, показанной на вставке: 1 — для кристалла NaCl, 2 — для кристалла KCl; n_0 — показатель преломления кристалла NaCl или KCl.

процессами формирования НЧ во время электронного облучения являются формирование области отрицательного заряда под поверхностью кристалла и дальнейшая полевая миграция ионов металла в эту область с последующим их восстановлением. Также ЭО приводит к формированию радиационных дефектов в кристалле и нагреву поверхностного слоя, которые способствуют полевой миграции. При ЭО диэлектрика в нем формируются тонкие заряженные слои, параллельные поверхности. Таким же образом располагаются НЧ [5]. В композитном слое, содержащем НЧ, эффективный показатель преломления отличается от показателей преломления окружающих слоёв, в такой слоистой структуре (рисунок 3.12 вставка) может возникнуть интерференция, приводящая к модуляции коэффициента пропускания. Было проведено моделирование для различных толщин слоев и различных эффективных показателей преломления центрального слоя (таблица 3.1). Из рисунка видно, что расчет хорошо согласуется с экспериментом, и можно сказать, что данные особенности вызваны интерференционными эффектами в композитном слое с НЧ [37].

Кристалл	n_{eff}	k_{eff}	$h_1, \mu\text{m}$	$h_2, \mu\text{m}$	f
NaCl	1.3	0.0065	0.55	1.28	0.27
KCl	1.2	0.0050	0.42	1.95	0.25

Таблица 3.1. Расчетные характеристики трехслойной интерференционной структуры, показанной на рисунке 3.12.

3.4. Сравнение результатов с электронным облучением стекол

На рисунке 3.13 представлены спектры оптической плотности для фосфатного стекла $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ допированного Ag_2O с концентрацией 17mol% (PG17). На спектре оптической плотности после ЭО без ТО наблюдается слабое увеличение поглощения на интервале от 700 до 320 нм, появляются слабые полосы поглощения при 370 и 530 нм, обусловленные наличием МК серебра в стекле. Причем изначально в стекле присутствуют нейтральные атомы и МК серебра [39].

ТО при температуры выше температуры стеклования (410 °С) приводит к появлению пиков плазмонного поглощения на спектрах оптической плотности, которые соответствуют НЧ серебра [5]. При $E = 5$ кэВ полосы можно разложить

на две полосы с максимумами при $\lambda = 390$ и 420 нм. Для $E = 50$ кэВ наблюдается одна полоса поглощения при $\lambda = 420$ нм. Причем амплитуда пиков плазмонного поглощения для $E = 5$ кэВ больше, чем для $E = 50$ кэВ.

Основные механизмы, происходящие в стекле при ЭО аналогичны, описанным ранее. Это разрыв химических связей, ионизация компонентов стекла быстрыми электронами и появление дефектов в сетке стекла; накопление термализованных электронов и образование отрицательно заряженной области вблизи поверхности стекла; полевая миграция положительных ионов металла из объема стекла в эту заряженную область; восстановление ионов металла до нейтрального состояния термализованными электронами; нагрев облучаемой поверхности.

При ТО в результате термодиффузии атомов серебра и их соединением с МК серебра, происходит увеличение МК серебра с дальнейшим превращением их в НЧ серебра, которые обладают ПР. Причем для $E = 5$ кэВ на спектрах оптической плотности видно, что НЧ имеют сфероидальную форму, что может быть обусловлено тем, что при таких энергиях электронов максимум потерь происходит на глубине 100-150 нм, НЧ образуются вблизи поверхности, которая может иметь микро- и нанотрещины. Для $E = 5$ кэВ наличие нанотрещин создает благоприятные условия для увеличения размеров и концентрации НЧ при ТО, что может быть причиной в разнице амплитуды плазмонного поглощения.

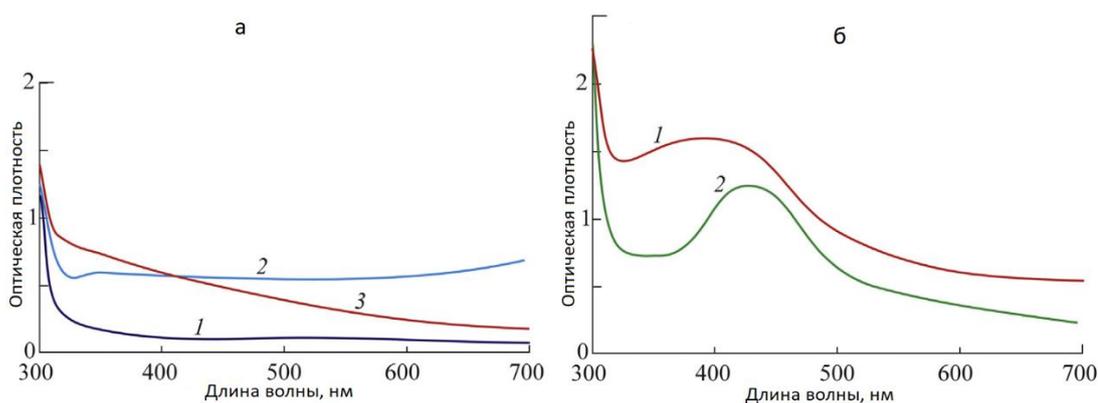


Рисунок 3.13. Спектры оптической плотности фосфатного стекла PG17, а: 1 – до ЭО; 2,3 – после ЭО с $E = 5$ кэВ (2) и 50 кэВ (3); б: после ЭО и ТО с $E = 5$ кэВ (1) и 50 кэВ (2) [39].

Выводы к 3 главе

Механизмы роста НЧ в кристаллах аналогичны механизмам роста НЧ в стеклах. Главное преимущество создания НЧ в кристаллах по сравнению со

стеклами заключается в том, что нет необходимости в дальнейшей ТО. НЧ растут в кристаллах непосредственно во время ЭО. Причиной этого является высокая концентрация ионов металла в кристаллах в исходном виде.

Для кристалла LiF высокая концентрация и малый радиус ионов лития приводит к их высокой подвижности во время ЭО. Однако, при малых дозах облучения напряженность электрического поля в заряженной области невелика из-за маленькой концентрации термализованных электронов в этой области. Скорость накопления ионов лития в этой области мала, соответственно и восстановление до нейтрального состояния выражено слабо. В результате при малых дозах облучения в кристалле LiF наблюдается малая концентрация НЧ лития. Увеличение дозы облучения приводит к увеличению концентрации НЧ лития. При максимальных дозах облучения наблюдается процесс насыщения образования НЧ лития за счет того, что происходит сильное уменьшение концентрации ионов лития вокруг облучаемой зоны. Вокруг облучаемой зоны также остаются отрицательно заряженные ионы фтора, которые частично компенсируют поле в облученной зоне, препятствуя дальнейшему росту НЧ.

В сравнении с работами [10], в которых ЭО проводилось при энергии (порядка МэВ), описанный здесь метод для электронов относительно низкой энергии (порядка кэВ) является более эффективным. Это связано с тем, что большинство низкоэнергетических электронов теряют свою энергию в очень малой области, что приводит к высокой концентрации термализованных электронов и появлению сильного электрического поля в локальной области.

Модуляции амплитуды плазмонного поглощения в кристаллах может быть достаточно для многоуровневой записи оптической информации. Для считывания информации может быть использован лазер. Для кристаллов LiF, MgF₂ и CaF₂ модуляции люминесценции также достаточно для многоуровневой записи оптической информации, для считывания которой могут быть использованы лазер или светодиод. Также очевидно, что наличие центров люминесценции может быть использовано при создании наноразмерных источников света за счет возможности воздействовать электронным лучом локально.

Дефекты, образующиеся в кристаллах при ЭО вносят основной вклад в люминесценцию. Они существенно отличаются от дефектов, образующихся в стеклах [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с целью настоящей работы продемонстрирован новый метод модификации приповерхностных слоев кристаллов посредством ЭО, в процессе которого происходит формирование металлических НЧ в кристалле в зоне облучения. Рост НЧ происходит непосредственно во время облучения и не требует ТО, благодаря высокой концентрации металла, что является преимуществом перед стеклами. Данный метод может быть использован для создания устройств наноплазмоники.

На основе исследованных процессов получены следующие результаты:

1. ЭО кристалла LiF электронами с энергией 50 кэВ и дозами 50-100 мКл/см² приводит к формированию сферических НЧ лития в кристалле на глубине 15-20 мкм радиусом менее 20 нм. ЭО облучение также приводит к формированию точечных дефектов, таких как F₂, F₃ –центры.
2. ЭО кристалла BaF₂ электронами с энергией 70 кэВ и дозами 7-100 мКл/см² приводит к формированию сферических НЧ бария в кристалле на глубине 5-10 нм радиусом менее 20 нм. ЭО облучение также приводит к формированию точечных дефектов, таких как F, F⁻, R₂, F₃ –центры.
3. ЭО кристалла MgF₂ электронами с энергией 50 кэВ и дозами 7-100 мКл/см² приводит к формированию сфероидальных НЧ магния в кристалле на глубине 5-10 нм с соотношением осей a/b = 1,055. ЭО облучение также приводит к формированию точечных дефектов, таких как F₂, R₁, F₃, F₃⁺ –центры.
4. ЭО кристалла CaF₂ электронами с энергией 50 кэВ и дозами 7-100 мКл/см² приводит к формированию сферических НЧ кальция в кристалле на глубине 5-10 нм радиусом 32 нм. ЭО облучение также приводит к формированию точечных дефектов, таких как F₂, R₁, R₂, F₃, F₃⁺ –центры.
5. ЭО кристаллов NaCl и KCl электронами с энергией 50 кэВ и дозами 10-100 мКл/см² приводит к формированию сферических НЧ натрия и калия соответственно в кристалле, имеющих диэлектрическую оболочку из кристаллических дефектов кристалла, на глубине 10-15 нм радиусом менее 20 нм. ЭО облучение также приводит к формированию точечных дефектов, таких как F₂, F₃ –центры. Композитный слой из НЧ с

диэлектрической оболочкой с показателем преломления 1.2-1.3 приводит к возникновению интерференции в длинноволновой области спектра.

6. ЭО кристалла КВг электронами с энергией 50 кэВ и дозами 10-100 мКл/см² приводит к формированию сферических НЧ калия в кристалле, имеющих диэлектрическую оболочку из кристаллических дефектов кристалла, на глубине 10-15 нм радиусом менее 20 нм. ЭО облучение также приводит к формированию точечных дефектов, таких как F₂, F₃ – центры.

Список работ, опубликованных по теме научного доклада

Публикации в изданиях, рецензируемых ВАК:

1. А.И. Сидоров, Д.А. Кирпиченко, **У.В. Юрина**, О.А. Подсвилов. Структурные изменения в кварцевом стекле при электронном облучении: влияние дозы облучения // Физика и химия стекла. – 2021. – Т. 47. – № 2. – С. 138-149.
2. А.И. Сидоров, **У.В. Юрина**, О.А. Подсвилов. Формирование наночастиц натрия и калия при локальном электронном облучении щелочно-галлоидных кристаллов // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – № 7. – С. 1085-1091.
3. Alexander I. Sidorov, **Uliana V. Yurina**, Gulnaz R. Rakhmanova, Marina N. Shinkarenko, Oleg A. Podsvirov, Yuri K. Fedorov, Alexey V. Nashchekin. Electron-beam modification of optical properties of phosphate glasses with high concentration of silver // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – V. 499. – P. 278–282.
4. Elena A. Ilina, Alexander I. Sidorov, **Uliana V. Yurina**, Oleg A. Podsvirov. Effect of electron beam irradiation dose on luminescence and optical absorption of LiF crystals // J. NIMPB. – 2017. – V. 412. – P. 28-33.
5. Elizaveta S. Bochkareva, Alexander I. Sidorov, **Uliana V. Yurina**, Oleg A. Podsvirov. Formation of metal nanoparticles in MgF₂, CaF₂ and BaF₂ crystals under the electron beam irradiation // J. NIMB. – 2017. – V. 403. – P. 1-6.

Публикации в других изданиях:

6. А.И. Сидоров, Д.А. Кирпиченко, **У.В. Юрина**, О.А. Подсвилов. Структурные изменения в кварцевом стекле при электронном облучении: влияние дозы облучения // Сборник трудов XII международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики». Санкт-Петербург. – 2020. – С. 328-330.
7. **У.В. Юрина**, А.И. Сидоров, О.А. Подсвилов. Электронно-лучевые технологии для изготовления оптических и микро- и наноэлементов на поверхности стекол и кристаллов // Сборник трудов IX международной конференции по фотонике и информационной оптике. Москва. – 2020. – С. 364-365.
8. **У.В. Юрина**, А.И. Сидоров, А.И. Немцев, О.А. Подсвилов. Влияние электронного облучения на оптические свойства щелочно-галлоидных кристаллов // Сборник трудов XI Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики». Санкт-Петербург. – 2019. – С. 327-328.
9. Д.А. Назарова, А.И. Немцев, О.А. Подсвилов, А.И. Сидоров, **У.В. Юрина**. Модификация оптических свойств фосфатных стекол с высоким содержанием серебра посредством электронного облучения // Сборник трудов VIII международной конференции по фотонике и информационной оптике. Москва. – 2019. – С. 495-496.
10. В.В. Горбьяк, А.И. Сидоров, О.А. Подсвилов, **У.В. Юрина**. Электронно-лучевая запись оптической информации в серебросодержащих стеклах // Сборник трудов VII международной конференции по фотонике и информационной оптике. Москва. — 2018. – С. 418-419.

11. О.А. Подсвиров, **У.В. Юрина**, Г.Р. Рахманова, А.И. Сидоров, М.Н. Шинкаренко, Ю.К. Федоров. Модификация приповерхностных слоев серебросодержащих стекол электронным облучением // Тезисы докладов XLVIII международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. Москва. – 2018. – С. 164.
12. Сидоров А.И., Никоноров Н.В., Горбьяк В.В, Подсвиров О.А., **Юрина У.В.** Способ записи оптической информации в стекле. Патент №2674402 РФ, МПК G11B 7/26 (2018.08); С03С 23/0025 (2018.08). № 2017146489; Заявл. 27.12.2017, Опубл. 27.12.2018, Бюл. №34.
13. О.А. Подсвиров, А.И. Немцев, А.И. Сидоров, **У.В. Юрина**. Формирование металлических наночастиц в щелочногалоидных кристаллах при электронном облучении // Тезисы докладов XLVII международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. Москва. – 2017.
14. Е.А. Ильина, А.Ю Хмелев, **У.В. Юрина**, А.И. Сидоров. Электронно-лучевая запись оптической информации в кристаллах LiF и KBr // Сборник трудов VI международной конференции по фотонике и информационной оптике. Москва. – 2017. – С. 338-339.
15. О.А. Подсвиров, А.И. Сидоров, А.С. Пшенова, Д.И. Маркина, **У.В. Юрина**. Воздействие электронного облучения и электрического поля на нанопористые силикатные стекла с наночастицами серебра и йодида меди // Сборник трудов VI Всероссийской конференции и школы молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации». Нижний Новгород. – 2016. – С. 133-134.
16. **У.В. Юрина**, Е.А. Ильина. Формирование металлических наночастиц в нанопористых стеклах и фторосодержащих кристаллах при электронном облучении // Сборник трудов научной конференции с международным участием «Неделя науки СПбПУ. Институт физики нанотехнологий и телекоммуникаций». Санкт-Петербург. – 2015. – С. 232-235.

Список используемой литературы

- [1] Климов, В.В. Наноплазмоника / В.В. Климов – М.: Физматлит, 2009. – 480 с.
- [2] Никоноров Н.В. Нанофотоника и Наноплазмоника // Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров – СПб.: НИУ ИТМО, 2014. – 119 с.
- [3] U. Kriebig, M. Vollmer. Optical Properties of Metal Clusters// Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [4] Н. Г. Хлебцов. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // Квантовая электроника. – 2008. – Т. 38. – № 6. – С. 504-529
- [5] А.И. Игнатъев, А.В. Нащекин, В.М. Неведомский, О.А. Подсвиров, А.И. Сидоров, А.П. Соловьев, О.А. Усов. Особенности формирования наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах при электронном облучении // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. – № 5. – С. 75-80.
- [6] А.В. Востоков, А.И. Игнатъев, Н.В. Никоноров, О.А. Подсвиров, А.И. Сидоров, А.В. Нащекин, Р.В. Соколов, О.А. Усов, В.А. Цехомский. Влияние электронного облучения на формирование нанокластеров серебра в фототерморефрактивных стеклах // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – № 17. – С. 58-63.
- [7] О.В. Андреева, О.А. Подсвиров, А.И. Сидоров. Люминесценция нанопористых силикатных стекол после электронного облучения // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – № 13. – С. 78-82.
- [8] А. И. Сидоров, Д. А. Кирпиченко, У. В. Юрина, О. А. Подсвиров. Структурные изменения в кварцевом стекле при электронном облучении: влияние дозы облучения // Физика и химия стекла. – 2021. – Т 47. – № 2. – С. 138-149.
- [9] Christian Girard, Romain Quidant. Near-field optical transmittance of metal particle chain waveguides // Optics express. – 2004. – V. 12. – № 25. – P. 6141-6146.
- [10] V.I. Dubinko, A.A. Turkin, D.I. Vainshtein, H.W. den Hartog. A new mechanism for radiation damage processes in alkali halides // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 86. – № 11. – P. 5957-5960.
- [11] Matthieu Bellec, Arnaud Royon, Bruno Bousquet, Kevin Bourhis, Mona Treguer, Thierry Cardinal, Martin Richardson, Lionel Canioni. Beat the diffraction limit in 3D direct laser writing in photosensitive glass // Optics express. – 2009. – V. 17. – № 12. – P. 10304-10318.
- [12] Yusheng Biana, Zheng Zheng, Xin Zhao, Pengfei Yang, Lei Liu, Jinsong Zhu, Tao Zhou. Gain enhancement in a V-shaped plasmonic slot waveguide for efficient loss compensation at the subwavelength scale // Optics Communications. – 2013. – V. 294. – P. 414-419
- [13] Qijing Lu, Chang-Ling Zou, Daru Chen, Pei Zhou, Genzhu Wu. Extreme light confinement and low loss in triangle hybrid plasmonic waveguide // Optics Communications. – 2014. – V. 319. – P. 141-146.
- [14] Adam B. Taylor, Pierrette Michaux, Abu S. M. Mohsin, and James W. M. Chon. Electron-beam lithography of plasmonic nanorod arrays for multilayered optical storage // Optical Society of America. – 2014. – V. 22. – № 10. – P. 13234-13243.
- [15] J.B. Pendry. Negative refraction makes a perfect lens // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V. 85. – № 18. – P. 3966-3971.

- [16] Lavers, Chris and Itoh, K and Wu, S.C and Murabayashi, M and Mauchline, Iain and Stewart, Graham and Stout, T. Planar optical waveguides for sensing applications // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2000. – V. 69. – P. 85-95.
- [17] Adam B. Taylor, 1 Jooho Kim, James W. M. Chon. Detuned surface plasmon resonance scattering of gold nanorods for continuous wave multilayered optical recording and readout // *Optics express*. – 2012. – V. 20. – № 5. – P. 5069-5081.
- [18] Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. // NY.: John Wiley & Sons, 1983. – 544 p.
- [19] L.C. Courrol, R.E. Samad, L. Gomes, I.M. Ranieri, S.L. Baldochi, A.Z. de Freitas, N. D. Vieira Jr. Color center production by femtosecond pulse laser irradiation in LiF crystals // *Opt. Express*. – 2004. – V. 12. – P. 228-234.
- [20] M.G. Blaber, M.D. Arnold, N. Harris, M.J. Ford, M.B. Cortie. Plasmon absorption in nanospheres: a comparison of sodium, potassium, aluminum, silver and gold // *Physica B*. – 2007. – V. 394. – P. 184-187.
- [21] Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107. – P. 668-677.
- [22] Gutierrez Y., Ortiz D., de la Osa R.A., Sanz J.M., Saiz J.M., Gonzalez F., Moreno F. // Препринт arXiv:1705.02248v1 [physics.optics] 5 May 2017.
- [23] Воронцова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров Н.П. Оптические материалы для инфракрасной техники. // М.: Наука, 1965. – 335 с.
- [24] Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids. // USA: Academic press, 1998. – V. 3. – 320 p.
- [25] William J. Galush, Sarah A. Shelby, Martin J. Mulvihill, Andrea Tao, Peidong Yang, Jay T. Groves. A Nanocube Plasmonic Sensor for Molecular Binding on Membrane Surfaces // *Nano Lett*. – 2009. – V. 9. – № 5. – P. 2077-2082.
- [26] Chun-Che Lin, Jung-Hao Wang, Hui-Wen Wu, and Gwo-Bin Lee. Microfluidic Immunoassays // *Journal of Laboratory Automation*. – 2010. – V. 15. – P. 253-274.
- [27] Lee, K. H.; Su, Y. D.; Chen, S. J.; Tseng, F. G.; Lee, G. B. Microfluidic systems integrated with two-dimensional surface plasmon resonance phase imaging systems for microarray immunoassay // *Biosens. Bioelectron*. – 2007. – V. 23. – № 4. – P. 466-472.
- [28] Kurapati Srinivas. The Role of Nanotechnology in Making Metamaterials for Object Invisibility // *International Journal of Emerging Research in Management & Technology*. – 2017. – V. 6. – № 4. – P. 172-176.
- [29] G. Baldacchini, F. Bonfigli, F. Flora, R.M. Montekali, D. Murra, E. Nichelatti, A. Faenov, T. Piku. High-contrast photoluminescent patterns in lithium fluoride crystals produced by soft X-rays from a laser-plasma source // *Appl. Phys. Lett*. – 2002. – V. 80. – P. 4810–4812.
- [30] A.I. Ignatiev, A.V. Nashchekin, V.M. Nevedomskii, O.A. Podsvirov, A.I. Sidorov, A. P. Soloviev, O.A. Usov. Formation of silver nanoparticles in photothermorefractive glasses during electron irradiation // *Techn. Phys*. – 2011. – V. 56. – № 5. – P. 662–667.

- [31] E. Casnati, A. Tartari, C. Baraldi. An empirical approach to K-shell ionisation cross-section by electrons // *J. Phys. B: Atom. Mol.* – 1982. – V. 15. – P. 155-164.
- [32] Y. Luab, W. Chen. Sub-nanometer sized metal clusters: from synthetic challenges to the unique property discoveries // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – P. 3594-3623.
- [33] G. Baldacchini, F. Bonfigli, F. Flora, R.M. Montereali, D. Murra, E. Nichelatti, A. Faenov, T. Pikuz. High-contrast photoluminescent patterns in lithium fluoride crystals produced by soft X-rays from a laser-plasma source // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 80. – P. 4810-4812.
- [34] R.M. Montereali, F. Bonfigli, M. Piccinini, E. Nichelatti, M.A. Vincenti. Photoluminescence of color centers in lithium fluoride thin films: from solid-state miniaturised light sources to novel radiation imaging detectors // *J. Lumin.* – 2016. – V. 170. – P. 761-769.
- [35] A. Müller, R. Neumann, K. Schwartz, T. Steckenreiter, C. Trautmann. Heavy-ion induced modification of lithium fluoride observed by scanning force microscopy // *Appl. Phys. A.* – 1998. – V. 66. – P. 1147-1150.
- [36] L.I. Bryukvina, E.F. Martynovich. Formation and properties of metallic nanoparticles in lithium and sodium fluorides with radiation-induced color centers // *Phys. Solid State.* – 2012. – V. 54. – P. 2374-2378.
- [37] F. Somma, R.M. Montereali, M.A. Vincenti, S. Polosan, M. Secu. Radiation induced defects in Pb_2^+ -doped LiF crystals // *Phys. Procedia.* – 2009. – V. 2. – P. 211-221.
- [38] А.И. Сидоров, У.В. Юрина, О.А. Подсвилов. Формирование наночастиц натрия и калия при локальном электронном облучении щелочно-галогидных кристаллов // *Журнал технической физики.* – 2019. – Т. 89. – № 7. – С. 1085-1091.
- [39] Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. // М.: Наука, 1989. – 263 с.
- [40] Alexander I. Sidorov, Uliana V. Yurina, Gulnaz R. Rakhmanova, Marina N. Shinkarenko, Oleg A. Podsvirov, Yuri K. Fedorov, Alexey V. Nashchekin. Electron-beam modification of optical properties of phosphate glasses with high concentration of silver // *Journal of Non-Crystalline Solids.* – 2018. – V. 499. – P. 278–282.