

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



На правах рукописи

Юрина Ульяна Валерьевна

**Формирование металлических наночастиц в кристаллах при электронном
облучении**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Подсвиров Олег Алексеевич

Санкт-Петербург

2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. Обзор литературы	12
1.1. Оптические свойства металлов. Плазмоны.....	12
1.2. Поверхностный плазмонный резонанс	17
1.3. Синтез плазмонных наночастиц.....	21
1.4. Приложения наноплазмоники	24
1.5. Электронное облучение стекол	33
1.6. Облучение кристаллов.....	37
ГЛАВА 2. Методическая часть	41
2.1. Объекты исследования	41
2.2. Электронное облучение.....	42
2.3. Оптические измерения и термическая обработка	44
2.4. Траектории и глубина проникновения электронов	44
ГЛАВА 3. Электронное облучение фторидных кристаллов.....	46
3.1. Кристалл LiF.....	46
3.2. Кристаллы MgF ₂ , CaF ₂ , BaF ₂	56
3.3. Выводы к главе 3.....	68
ГЛАВА 4. Электронное облучение кристаллов NaCl, KCl, KBr	70
4.1. Спектры оптического поглощения кристаллов	70
4.2. Сечение поглощения структуры типа ядро-оболочка.....	74
4.3. Особенности в длинноволновой области спектра	79
4.4. Выводы к главе 4.....	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	85

Список условных обозначений и сокращений	88
Список литературы	90
Приложение А (справочное) Пример программы расчета сечения поглощения наночастицы с оболочкой.....	103
Приложение Б (справочное) Пример программы моделирования интерференции слоистой структуры с наночастицами	104

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность данной диссертационной работы связана со стремительным развитием нанотехнологий, которые в настоящее время дают возможность синтезировать и создавать наночастицы (НЧ) практически любого типа и формы. Так как электронная подсистема металлических НЧ обладает собственным набором колебательных частот (в оптическом диапазоне, от ультрафиолетового до инфракрасного), их особые свойства проявляются в способности эффективно рассеивать и поглощать свет. Это неизбежно вызвало огромный интерес к оптике металлических НЧ и развитию такой области науки как наноплазмоника, изучающей взаимодействие электромагнитного излучения с электронной системой в металлических НЧ.

Изучая публикации по данной теме, можно увидеть возрастающий интерес к созданию новых устройств наноплазмоники. Интерес обусловлен наличием нелинейных оптических свойств НЧ и возможностью локального усиления оптических полей, благодаря наличию наномасштабных неоднородностей. Современные диагностические системы и вычислительные методы позволяют с большой точностью характеризовать, предсказывать, подбирать параметры и свойства НЧ для создания различного рода наноплазмонных устройств.

Металлические НЧ, способные поддерживать плазмонный резонанс (ПР), находят широкое применение в оптических датчиках для измерения химических и биологических величин. Поскольку ПР чрезвычайно чувствителен к изменению показателя преломления, металлические НЧ находят применение в медицине. Это особенно актуально для микрофлюидных устройств контроля протекания жидкости по микроканалам, для миниатюрных устройств иммуноанализа, так называемых «lab-on-a-chip», которые позволяют обнаруживать молекулярное связывание в режиме реального времени без использования меченых молекул.

Оптические материалы, содержащие металлические НЧ, представляют большой интерес для создания нелинейно-оптических сред, оптических фильтров, устройств записи оптической информации. Также недавние публикации

показывают, что оптические материалы с металлическими НЧ могут обладать свойствами метаматериалов, это дает возможность создания суперлинз и метапокрытий.

Актуальность данной работы определяет и то, что облучение электронами средних энергий (5-70 кэВ) является перспективным методом создания наноплазмонных устройств. Благодаря тому, что электронный луч может быть сфокусирован в пятно диаметром ~ 20 нм, а большинство электронов теряют всю энергию в тонком приповерхностном слое, данный метод позволяет воздействовать на поверхность локально. Также данный способ создания металлических НЧ хорошо сочетается с методами электронно-лучевой литографии.

Степень разработанности тематики. При написании данной работы были изучены труды российских и зарубежных авторов в области воздействия ионизирующего излучения на ионные кристаллы. Большинство публикаций посвящено исследованию влияния ионизирующего излучения на формирование центров окраски в кристаллах, но описание механизмов формирования НЧ при электронном облучении (ЭО) в настоящее время не получило достаточного освещения. Также имеющиеся публикации, посвященные воздействию ЭО на кристаллы, не затрагивают представленный в данной работе диапазон энергий электронов.

Объектами исследования являются оптические кристаллы LiF, MgF₂, CaF₂, BaF₂, NaCl, KCl, KBr. **Предметом** исследования является влияние облучения электронами средних энергий на формирование металлических НЧ и оптические свойства полученных структур в кристаллах.

Целью работы является определение механизмов формирования металлических НЧ в галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов при облучении электронами средних энергий и определение влияния параметров ЭО на характеристики полученных НЧ в кристаллах. Для достижения цели в ходе работы были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучение результата воздействия ЭО на кристаллы с щелочными и щелочноземельными металлами.

2. Анализ спектров оптического поглощения НЧ, полученных после ЭО.
3. Исследование люминесцентных свойств кристаллов после ЭО.
4. Выявление влияния параметров облучения на тип и свойства полученных НЧ.
5. Проведение компьютерного моделирования сечений поглощения НЧ в кристаллах.

Методы исследования, использованные в работе, включают оптические и спектроскопические измерения, а также компьютерное моделирование и расчет параметров НЧ в кристаллах после облучения.

Научная новизна. Впервые проведен расчет характеристик НЧ, сформированных в галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов при облучении электронами средних энергий. Обнаружено, что зависимость оптической плотности от дозы ЭО имеет нелинейный характер, вызванный ростом концентрации и размера НЧ в процессе облучения. Проведена оценка условий возникновения люминесценции дефектов в видимой области спектра при облучении галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов электронами средних энергий. Исследована вероятность нахождения НЧ в твердой или жидкой фазе при облучении кристаллов электронами средних энергий.

Теоретическая значимость работы заключается в обнаружении нового эффекта воздействия облучения электронами средних энергий на галогениды щелочных и щелочноземельных металлов. Предложено описание механизмов формирования НЧ в кристаллах при облучении электронами средних энергий. Получено большое количество экспериментальных данных, которые в последствии могут лечь в основу теории.

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

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Облучение фторидов щелочных и щелочноземельных металлов с кубической решеткой (LiF , CaF_2 , BaF_2) электронами средних энергий (5-70 кэВ) приводит к формированию сферических металлических наночастиц вблизи облучаемой поверхности, проявляющих плазмонный резонанс в видимой области спектра.
2. Облучение галогенидов щелочных металлов с высокой водорастворимостью (NaCl , KCl , KBr) электронами средних энергий (5-70 кэВ) приводит к формированию сферических металлических наночастиц, окруженных слоем диэлектрика толщиной < 7 нм с показателем преломления ниже, чем показатель преломления исходного материала.
3. Облучение галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов (LiF , CaF_2 , BaF_2 , MgF_2 , NaCl , KCl , KBr) электронами средних энергий (5-70 кэВ) приводит к появлению локальной области отрицательного заряда вблизи облучаемой поверхности материала, вызывающей полевую миграцию положительных ионов металла из объема в эту отрицательно заряженную область.

Достоверность представленных положений и выводов определяется использованием традиционных подходов и общепризнанных методов исследований, а также согласованием с результатами опубликованных работ других авторов там, где их сравнение было возможным.

Апробация результатов работы. Результаты работы были представлены в виде докладов на межвузовских, всероссийских и международных конференциях:

- Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, МГУ, 2024, 2018, 2017 гг.);
- Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью» (Москва, МИФИ, 2021 г.);
- Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург, Университет ИТМО, 2020, 2019 гг.);

- Международная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва, МИФИ, 2020, 2019, 2018, 2017 гг.);
- Всероссийская конференция и школа молодых ученых и специалистов «Физические и физико-химические основы ионной имплантации (Нижний Новгород, ННГУ, 2016 г.);
- Научная конференция с международным участием «Неделя науки СПбПУ. Институт физики нанотехнологий и телекоммуникаций» (Санкт-Петербург, СПбПУ, 2016, 2018 гг.).

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в научных изданиях, входящих в базы Scopus, Web of Science, РИНЦ и перечень ВАК РФ, 5 – в сборниках материалов конференций, входящих в список РИНЦ:

1. Сидоров А. И., Кирпиченко Д. А., Юрина У. В., Подсвиров О. А. Структурные изменения в кварцевом стекле при электронном облучении: влияние дозы облучения // Физика и химия стекла. – 2021. – Т. 47. – № 2. – С. 138-149.
2. Сидоров А. И., Юрина У. В., Подсвиров О. А. Формирование наночастиц натрия и калия при локальном электронном облучении щелочно-галогенидных кристаллов // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – № 7. – С. 1085-1091.
3. Sidorov A. I., Yurina U. V. et al. 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. Ilina E. A., Sidorov A. I., Yurina U. V., Podsvirov O. A. Effect of electron beam irradiation dose on luminescence and optical absorption of LiF crystals // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2017. – V. 412. – P. 28-33.
5. Bochkareva E. S., Sidorov A. I., Yurina U. V., Podsvirov O. A. Formation of metal nanoparticles in MgF₂, CaF₂ and BaF₂ crystals under the electron beam irradiation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. – 2017. – V. 403. – P. 1-6.

6. Юрина У. В., Ильина Е. А. Формирование металлических наночастиц в нанопористых стеклах и фторосодержащих кристаллах при электронном облучении // НЕДЕЛЯ НАУКИ ИФНиТ. – 2016. – С. 232-234.
7. Ильина Е. А., Хмелев А. Ю., Юрина У. В., Сидоров А. И. Электронно-лучевая запись оптической информации в кристаллах LiF и KBr // VI Международная конференция «Фотоника и информационная оптика» (Москва, МИФИ). – Москва, 2017. – С. 338-339.
8. Юрина У. В. и др. Электронно-лучевая запись оптической информации в серебросодержащих стеклах // VII Международная конференция «Фотоника и информационная оптика» (Москва, МИФИ, 2018). – Москва, 2018. – С. 418-419.
9. Юрина У. В. и др. Влияние электронного облучения на оптические свойства щелочно-галогидных кристаллов // XI Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург, Университет ИТМО, 2019). – Санкт-Петербург, 2018. – С. 327-328.
10. Юрина У. В. и др. Электронно-лучевые технологии для изготовления оптических микро- и наноэлементов на поверхности стекол и кристаллов // IX Международная конференция «Фотоника и информационная оптика» (Москва, МИФИ, 2020). – Москва, 2020. – С. 364-365.

Зарегистрирован патент на изобретение способа записи оптической информации в стекле:

1. Патент РФ № 2674402, СПК G11В 7/26 (2018.08), C03C 23/0025 (2018.08).
Способ записи оптической информации в стекле : № 2017146489 : заявл. 27.12.2017 : опубл. 07.12.2018 / Сидоров А. И., Никоноров Н. В., Горбьяк В. В., Подсвиров О. А., Юрина У. В.; заявитель Университет ИТМО. – 10 с.: ил.

Автором выполнены работы по ЭО кристаллов, спектроскопические и оптические измерения, компьютерная обработка результатов измерений и моделирование процессов облучения. Общая постановка целей и задач научной работы была проведена совместно с научным руководителем, Подсвировым О. А., а также с Сидоровым А. И. Обсуждение результатов и подготовка публикаций в рамках настоящей работы проводились совместно с соавторами.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка сокращений, списка используемой литературы, включающего 121 наименование. Материал диссертации изложен на 104 страницах, включая 2 приложения на 2 страницах, и содержит 51 простой и составной рисунок, 3 таблицы и 28 формул.

В первой главе приведен обзор литературы по теме диссертации, даны основные понятия наноплазмоники, описаны оптические свойства металлических НЧ, существующие способы синтеза НЧ и области их применения. Освещено современное состояние исследований воздействия ионизирующего излучения на диэлектрики (стекла и кристаллы). Отмечены преимущества облучения электронами средних энергий как способа создания НЧ в приповерхностных слоях диэлектрика в сравнении с облучением электронами низких (менее 5 кэВ) и высоких (~МэВ) энергий.

Во второй главе перечислены исследуемые материалы, их характеристики и обоснование их выбора, описана методика эксперимента, включающая в себя предварительную подготовку образцов, ЭО, снятие спектров оптической плотности, спектров люминесценции и термообработку образцов после облучения. Приведены параметры ЭО для каждого из исследуемых образцов. Приведено описание моделирования траекторий и глубины проникновения электронов при ЭО кристаллов методом Монте-Карло.

В третьей главе представлены экспериментальные результаты воздействия облучения электронами средних энергий на фториды щелочных и щелочноземельных металлов. Проведен расчет сечений поглощения НЧ в кристаллах и их сравнение с экспериментальными результатами. Установлено, что зависимость оптической плотности и интенсивности люминесценции от дозы электронного облучения имеет нелинейный характер, предложено описание механизмов формирования металлических НЧ в кристаллах при ЭО.

В четвертой главе представлены экспериментальные результаты воздействия облучения электронами средних энергий на хлориды и бромиды щелочных металлов. Проведен расчет сечений поглощения НЧ в кристаллах и их сравнение с

экспериментальными результатами. Установлено, что НЧ имеют структуру типа металлическое ядро-диэлектрическая оболочка с низким показателем преломления, проведен расчет сечений поглощения для такой структуры, определены наиболее реалистичные параметры показателя преломления и толщины оболочки, описаны причины возникновения таких структур.

В заключении перечислены основные результаты работы, описаны возможные области применения полученных результатов.

ГЛАВА 1. Обзор литературы

1.1. Оптические свойства металлов. Плазмоны

Взаимодействие металлов с электромагнитным излучением существенно отличается от взаимодействия полупроводников и диэлектриков. В широкой области частот металлы хорошо отражают и не пропускают электромагнитные волны, поэтому они используются в качестве оболочек для волноводов и резонаторов в устройствах сверхвысоких частот. Но с увеличением частоты падающего света в сторону ближнего инфракрасного и видимого спектра проникновение поля в металл может изменяться и привести к увеличению поглощения. При этом в ультрафиолетовой области некоторые металлы оказываются прозрачными, а другие являются сильно поглощающими [1].

Такое поведение может быть описано с помощью комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$, которая приводит к изменению в фазе индуцированных в металле токов относительно фазы падающего излучения в области плазменных частот [2]. В оптическом диапазоне частот свойства металлов можно понять на основе модели Друде-Зоммерфельда, в которой принимается, что в металле газ свободных электронов с большой концентрацией движется вокруг положительных атомов решетки.

Согласно модели Друде-Зоммерфельда [3] комплексная диэлектрическая проницаемость металла определяются как

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad (1)$$

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_{pl}^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega_{pl}^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)\omega}.$$

Здесь τ – время релаксации, ω – частота электромагнитной волны, а $\omega_{pl} = \sqrt{\frac{4\pi Ne^2}{m^*}}$ называется *плазменной частотой* свободного электронного газа. Вблизи плазменной частоты показатель преломления становится равным единице, а коэффициент отражения минимальным [1]. Название «плазменная» связано с тем, что электронный газ представляет собой плазму, а квант таких колебаний называют *плазмоном*.

У металлов при $\omega < \omega_{pl}$ действительная часть диэлектрической проницаемости становится отрицательной $Re(\varepsilon) < 0$, и в области высоких частот, когда $\omega\tau \gg 1$, комплексная часть диэлектрической проницаемости становится малой величиной, и тогда диэлектрическую проницаемость можно записать как

$$\varepsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2}. \quad (3)$$

При $\omega > \omega_{pl}$, когда диэлектрическая проницаемость положительна, а металл является прозрачным для электромагнитной волны, могут возникать *объемные плазмоны*.

Закон дисперсии поперечных электромагнитных колебаний для неограниченного по всем направлениям вещества:

$$\omega^2 \varepsilon(\omega) = c^2 k^2, \quad (4)$$

где k – волновой вектор. Подставив сюда выражение (3) и решив дисперсионное уравнение, получаем закон дисперсии для объемных поперечных плазмонов:

$$\omega = \sqrt{\omega_{pl}^2 + c^2 k^2}. \quad (5)$$

Закон дисперсии для объемных продольных плазмонов:

$$\omega^2 = \omega_{pl}^2 + \frac{3v_F^2 k^2}{5}, \quad (6)$$

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

Объемные плазмоны возникают в неограниченном объеме металла, однако на границе раздела металл-диэлектрик могут существовать *поверхностные*

плазмоны (ПП). ПП представляют собой коллективные колебания электромагнитного поля и электронов проводимости, которые распространяются вдоль проводящей границы [3]. В ходе такого взаимодействия электроны проводимости реагируют на воздействие электромагнитного излучения и осциллируют в резонансе с воздействующим светом. Эти колебания, возбуждаемые в ПП на его резонансной частоте, называют *плазмонным резонансом*.

Если диэлектрические проницаемости металла и диэлектрика равны ε_m и ε_d , то, решая уравнения Максвелла с учетом граничных условий для границы металл-диэлектрик, дисперсионное уравнение для ПП вдоль координаты x можно записать как [1]:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\omega)\varepsilon_d(\omega)}{\varepsilon_m(\omega) + \varepsilon_d(\omega)}}. \quad (7)$$

Из рисунка 1.1 видно, что ПП существуют при частотах $\omega < \frac{\omega_{pl}}{\sqrt{1+\varepsilon_d}}$. ПП может возникать только в области тех частот, где диэлектрическая проницаемость одной из сред отрицательна, т.е. на границе раздела металл-диэлектрик.

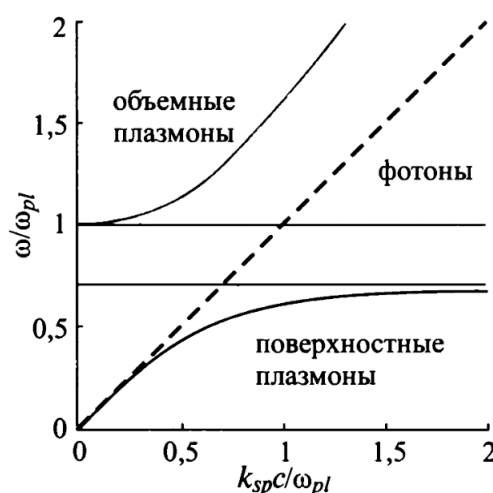


Рисунок 1.1 – Закон дисперсии плазмонных колебаний для границы раздела металл-диэлектрик [1]

ПП особенно благодаря своей двумерной природе, они локализованы на границе раздела металл-диэлектрик и экспоненциально затухают по мере удаления от границы, их свойства напрямую зависят от свойств поверхности, вдоль которой они распространяются [1, 2]. ПП также называют *плазмон-поляритон*, так как он существует сразу в двух средах – металле и диэлектрике. ПП являются перспективными для создания различного рода фотонных устройств, о которых будет сказано в следующих разделах.

На рисунке 1.2 (а) изображено распределение электромагнитного поля ПП на границе металл-диэлектрик. Магнитное поле ПП параллельно поверхности и перпендикулярно плоскости рисунка, а напряженность электрического поля имеет нормальную составляющую к поверхности, и на поверхности формируется электрический заряд. В местах выхода и входа силовых линий напряженности электрического поля локализуются положительный и отрицательный заряды соответственно. Силовые линии загибаются таким образом, чтобы удовлетворить граничным условиям. Электрическое поле (рисунок 1.2 (б)) в результате этого сильно затухает по мере удаления от поверхности, и вся энергия ПП локализована вблизи границы раздела [4]. Глубина проникновения поля в металл равна глубине скин-слоя: $\delta_m \approx \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega}}$, где σ – проводимость металла. Глубина проникновения в диэлектрик порядка длины волны: $\delta_d \approx \frac{c}{\omega}$.

Можно сказать, что ПП по своей сути нечто промежуточное между плоской электромагнитной волной и объемным плазмоном. В ПП присутствуют оба поля – электрическое и магнитное, аналогично и для плоской электромагнитной волны, объемные плазмоны же имеют только электрическую составляющую поля. В сравнении с плоской электромагнитной волной силовые линии в ПП загибаются, поскольку на поверхности формируют электрический заряд. В свою очередь подобно объемным плазмонам электрическое поле ПП связано с электрическим зарядом, а для плоской волны электрическое поле обусловлено изменением магнитного поля во времени [4].

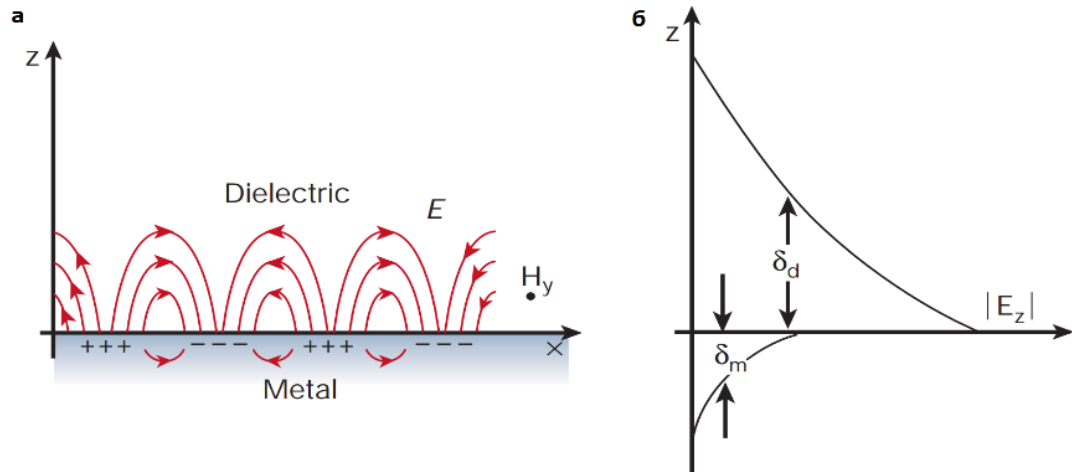


Рисунок 1.2 – а) - распределение электромагнитного поля ПП на границе металл-диэлектрик;
б) - затухание электрического поля вблизи границы раздела [5]

Для возбуждения ПП фотоном необходимо выполнение закона сохранения энергии и импульса. При этом, как видно из рисунка 1.1, одной и той же частоте излучения соответствуют различные величины волнового вектора ПП и фотона. Волновой вектор ПП по модулю больше, чем волновой вектор света, ввиду взаимодействия с электронами проводимости металла. Это говорит о наличии рассогласования полей ПП и света (отсутствие фазового синхронизма), т.е. закон сохранения энергии-импульса не выполняется [4, 6], и фотон не может перейти в ПП. Возбуждение ПП возможно, если каким-либо образом увеличить параллельную поверхности компоненту импульса фотона [1].

Возбуждение ПП на плоской границе раздела возможно в условиях полного внутреннего отражения в трехслойной структуре из тонкой металлической пленки, помещенной между диэлектриками с различными диэлектрическими проницаемостями [1, 2, 7]. Самым распространенным примером реализации этих условий могут быть конфигурации Отто и Кречмана, в которых используется стеклянная призма [1-3].

1.2. Поверхностный плазмонный резонанс

Иначе дело обстоит при взаимодействии электромагнитного излучения с проводящими объектами, размер которых не превышает длину волны падающего излучения. Такие объекты, называемые *наночастицами* (НЧ), могут иметь произвольную форму размерами от 1 до 100 нм. Колебания плазмы электронов в металлических НЧ называются *локализованными плазмонами* (ЛПП) или *локализованными поверхностными плазмонами* (ЛППП). Как было сказано выше, ПП представляют собой электромагнитную волну и связанные с ней коллективные колебания плазмы электронов, распространяющуюся на границе раздела металл-диэлектрик. ЛППП же представляют собой электромагнитное поле и связанные с ним колебания плазмы электронов, распространяющиеся в металлических НЧ. Основное отличие ПП от ЛППП связано с особенностями рассеяния электромагнитных полей на проводящих частицах, размер которых намного меньше длины волны падающего излучения [2]. Кривизна таких частиц вызывает локальное усиление поля внутри частицы и вне ее, к тому же пространственный размер поля ПП в основном определяется размером НЧ, а не длиной волны возбуждения [4]. Следствием этого становится возможным возбуждение ЛППП в НЧ фотонами.

Взаимодействие частицы размером d с электромагнитным полем может быть описано с помощью квазистатического приближения, когда $d \ll \lambda$, т.е. размер частицы намного меньше длины волны света в среде. Тогда фаза осциллирующего поля в объеме частицы может считаться постоянной, и пространственное распределение поля может быть найдено как для частицы в однородном поле [2].

В НЧ свободный пробег электронов не превышает размер самой НЧ, в отличие от объемных сред. НЧ в первом приближении можно рассматривать как диполь [1]. Электромагнитная волна, действующая на металлическую НЧ, заставляет электроны проводимости колебаться. Когда электронное облако смещается относительно ядер, возникает восстанавливающая сила из-за

кулоновского притяжения между электронами и ядрами, приводящая к колебаниям электронного облака относительно ядра (рисунок 1.3).

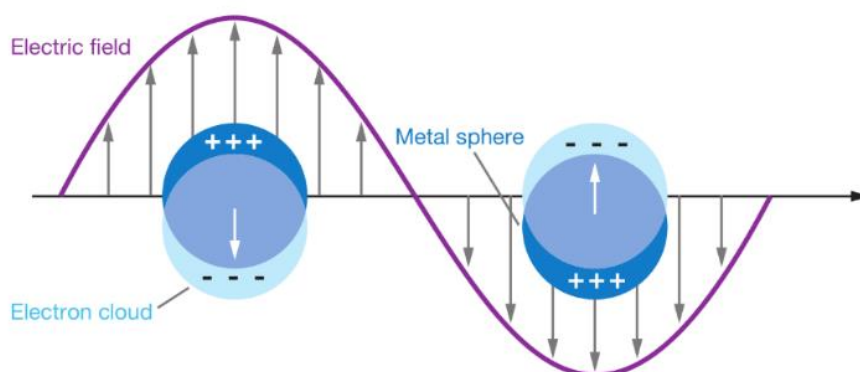


Рисунок 1.3 – Модель возбуждения плазмона в НЧ [9]

Коллективные колебания электронов проводимости в НЧ называют *локализованным плазмонным резонансом* (везде далее будет употребляться термин плазмонный резонанс, имея в виду плазмонный резонанс в НЧ). На резонансной частоте падающая электромагнитная волна в результате взаимодействия с плазмой свободных электронов переходит в поверхностную, распространяется вдоль поверхности НЧ и быстро затухает при удалении от нее. В общем случае частота ПР НЧ не совпадает с частотой падающей волны и определяется многими факторами, такими как концентрация и эффективная масса электронов, форма, структура и размер частицы [10]. Для описания оптических свойств сферической НЧ будем рассматривать ее в дипольном приближении [11].

Внешнее поле индуцирует в частице дипольный момент, пропорциональный напряженности внешнего электрического поля. Поскольку размер НЧ намного меньше длины волны воздействующего излучения, то, как было сказано выше, такое воздействие можно рассматривать как воздействие статического поля. Такое приближение для НЧ называется *квазистатическим дипольным приближением*.

Количественной характеристикой дипольного момента является комплексная поляризуемость среды δ , которая описывает поляризацию частицы

как диполя при взаимодействии с излучением и в квазистатическом дипольном приближении для сферической НЧ, определяется как

$$\delta = 4\pi r^3 \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_h}, \quad (8)$$

где ε_p и ε_h – диэлектрические проницаемости НЧ и среды, r – радиус НЧ [12]. Тогда условие возникновения ПР обеспечивает стремление знаменателя формулы (8) к нулю, т.е. $Re(\varepsilon_p + 2\varepsilon_h) = 0$. Выполнение этого условия обеспечивается тем, что при частотах меньших, чем плазменная, действительная часть диэлектрической проницаемости у металлов отрицательна.

Оптическими характеристиками НЧ являются *сечение поглощения* и *сечение рассеяния*, которые определяются как $\sigma_a = W_a/S$, $\sigma_s = W_s/S$, где W_a и W_s – скорости поглощения и рассеяния энергии частицей соответственно, S – количество энергии, падающей в единицу времени на единицу площади. При ПР происходит резкое увеличение сечений поглощения и рассеяния металлических НЧ.

Сечения поглощения и рассеяния НЧ связаны с ее поляризуемостью и определяются как

$$\sigma_a = k \operatorname{Im}(\delta) \quad (9)$$

$$\sigma_s = \frac{k^4}{18\pi} |\delta|^2, \quad (10)$$

где $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ – волновое число.

Квазистатическое дипольное приближение применимо для частиц размерами 1-20 нм [1-3, 13]. Для крупных частиц следует использовать мультипольное приближение (рисунок 1.4 (а, б)). На оптические свойства также влияют форма, сорт НЧ и наличие диэлектрических оболочек [1-3, 14]. Так, например, спектр поглощения для сферических НЧ имеет симметричную форму и имеет один максимум. Для сфероидальных же НЧ на спектре поглощения будут присутствовать дополнительные максимумы, появление которых связано с

появлением колебаний вдоль короткой и длинной осей эллипсоида [11]. Причем чем вытянутее эллипсоид, тем дальше друг от друга находятся максимумы (рисунок 1.4 (в)). Соотношение амплитуд в данном случае будет определяться поляризацией излучения.

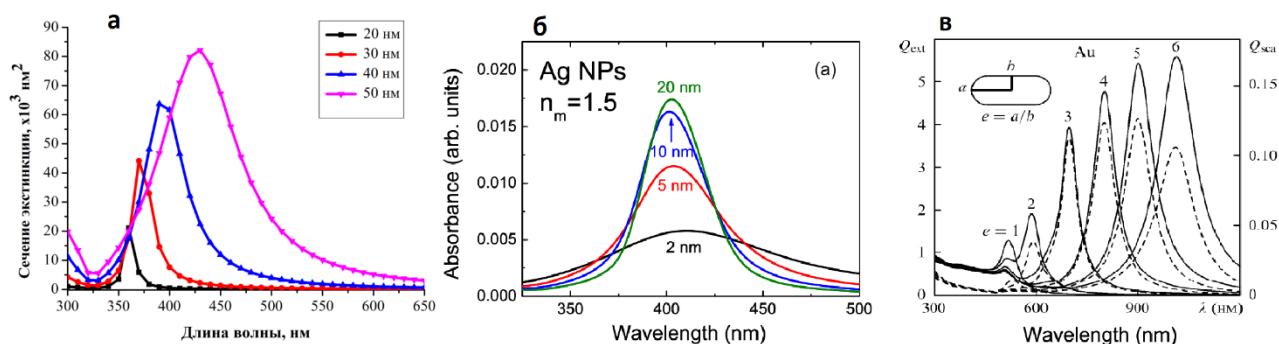


Рисунок 1.4 – а) -, б) - влияние размера [8, 13] и в) - формы [11] НЧ на спектр оптического поглощения

Для НЧ сложной формы могут возникать несколько плазмонных полос. Например, для нанокубика из серебра может наблюдаться до 6 полос поглощения [3, 15], которые соответствуют различным типам колебаний. Для более сложных НЧ поглощение зависит от поляризации [16].

На положение максимума плазмонного поглощения также может влиять наличие у металлической НЧ диэлектрической оболочки, показатель преломления которой больше, чем показатель преломления окружающей среды [14]. У такой НЧ наблюдается длинноволновый сдвиг плазмонной полосы поглощения (рисунок 1.5 (а)). Увеличение показателя преломления оболочки и ее толщины приводит к дальнейшему длинноволновому смещению.

Длинноволновый сдвиг при уменьшении толщины оболочки наблюдается у НЧ в виде диэлектрического ядра и металлической оболочки (рисунок 1.5 (б)). Увеличение толщины металлической оболочки приводит к уменьшению влияния диэлектрического ядра на спектр поглощения, и он приближается к спектру однородной металлической НЧ [12].

Расстояние между НЧ также может оказывать влияние на спектр поглощения (рисунок 1.5 (в)). Чем ближе НЧ расположены друг к другу, тем существеннее взаимодействие между ними. При близком расположении НЧ их электромагнитные поля перекрываются, и для такой связи требуется меньше энергии для возбуждения. В случае большого расстояния между НЧ их плазмонные полосы полностью совпадают и при расстоянии $l > 5r$ НЧ ведут себя как отдельные частицы. При уменьшении расстояния между ними может возникнуть дополнительная полоса поглощения [17]. При расстоянии между НЧ $l \sim 2r$ полоса поглощения раздваивается. Такая цепочка НЧ подобна сплюснутым эллипсоидам.

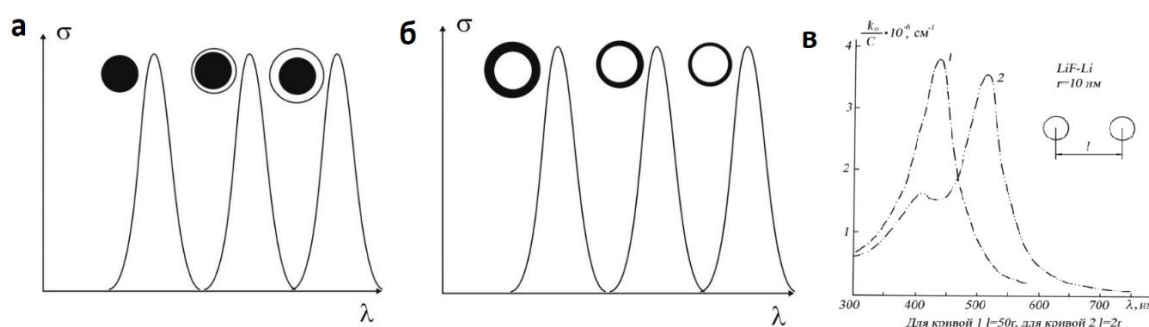


Рисунок 1.5 – а) -, б) - влияние наличия диэлектрической оболочки на спектр поглощения НЧ [3]; в) - влияние расстояния между НЧ на оптические характеристики [17]

1.3. Синтез плазмонных наночастиц

Современные методы синтеза НЧ позволяют синтезировать огромное разнообразие НЧ с хорошо определенной формой, размерами и структурой [1]. При этом существуют два принципиально разных подхода к синтезу НЧ: так называемые методы «снизу-вверх», в которых отдельные атомы и молекулы выстраиваются в упорядоченную структуру, и «сверху-вниз», которые предусматривают обработку макромасштабного объекта или структуры и постепенное уменьшение их размеров [18, 19]. При этом методы создания можно сгруппировать по признаку среды, в которой происходит рост НЧ: газофазный метод синтеза НЧ, в котором НЧ получают путем испарения вещества с

последующей конденсацией; методы синтеза НЧ в жидкой фазе, где НЧ растут за счет химической реакции; твердофазные методы синтеза, такие как выделение НЧ при термической обработке (ТО) стекла или керамики; гибридные методы. При этом методы получения НЧ в твердой или газовой фазах относят к физическими методами получения НЧ, в то время как синтез НЧ в жидкой фазе относится к химическим.

По всей видимости, к самым древним методам синтеза НЧ относятся методы, основанные на химических реакциях в твердом теле. В этих методах используется реакция термического разложения солей с образованием зародышей и последующим их спеканием. Или же твердые нанокластеры (НК) можно получить методами фотохимических реакций, также с образованием зародышей и спеканием [1]. Знаменитым примером полученных таким методом НЧ является чаша Ликурга, которая была изготовлена еще в 4 веке в древнем Риме и, как показали исследования, стекло, из которого сделана чаша, содержит НЧ золота размером 70 нм.

К химическим методам получения НЧ относится один из первых эффективных методов получения НЧ осаждением из коллоидных растворов. В Лондонском музее хранятся стеклянные сосуды с коллоидными растворами золота, полученными М. Фарадеем еще в первой половине 19 века. Метод заключается в химической реакции между компонентами раствора и прерывании ее в определенный момент [1]. При этом образуются коллоидные кластеры размерами 1-100 нм. Для предотвращения слипания поверхность кластеров пассивируют действием поверхностно-активных веществ. Размером НЧ можно управлять, например, ультразвуковой обработкой раствора, содержащего крупные НЧ [18]. Метод осаждения из коллоидных растворов позволяет получать НЧ с узким распределением по размерам.

Для синтеза НЧ широко используются такие методы, как обратной мицеллы [1, 20], золь-гель метод [21], лазерная абляция [23, 24], электроосаждение [22] и др. В стекле НЧ могут быть синтезированы путем ионного обмена. В [25] ввод НЧ серебра в натрий-силикатное стекло производят путем ионного обмена из расплава

смеси AgNO_3 (5 масс.%) + NaNO_3 (95 масс.%) при температуре 350°C в течение 15 минут. Дальнейшая ТО в водяном паре позволяет получить НЧ серебра кубической и сферической формы на поверхности стекла в виде монослоя, аналогичным образом синтезированы НЧ на поверхности в [26]. ТО фторофосфатных стекол также приводит к образованию НЧ натрия, но уже в объеме стекла [27].

НЧ серебра в нанопористых стеклах (НПС) в объеме пор могут быть синтезированы путем кластеризации атомов металла, восстановленных из заполняющего поры раствора серебросодержащего прекурсора [28]. Еще один способ заключается в заполнении пор водным раствором нитрата серебра с последующим полным фотолизом нитрата серебра до НЧ серебра [29]. НПС позволяют синтезировать различного рода НЧ, размер которых не превышает 20 нм, так как ограничен размером самих пор.

К физическим методам синтеза изолированных НЧ относится метод термического испарения, в котором происходит резистивное нагревание материала (электронным лучом или лазером) с последующей его конденсацией на подложку [22]; метод испарения-конденсации, в котором испарение материала происходит в атмосфере инертного газа низкого давления и дальнейшей конденсации на холодной поверхности [1]; распылительное осаждение, в котором распыляющая мишень играет роль катода, а подложка, на которую происходит осаждение, роль анода; плазмохимический синтез, лазерная абляция с получением НЧ в облаке продуктов абляции [23], электродуговой и др. [22, 18].

Метод ионной имплантации нашел применение для синтеза НЧ в приповерхностных слоях полупроводников и диэлектриков. Данный метод позволяет достичь высокого коэффициента заполнения НЧ в облучаемой зоне на заданной глубине. Например, НЧ меди могут получены в приповерхностном слое при ионной имплантации сапфировой матрицы [31] или оксиде цинка [32] ионами Cu^+ . В сочетании лазерным отжигом данный метод также позволяет контролировать размеры НЧ [30]. Данный метод, стоит заметить, имеет ряд минусов. К ним относятся различные типы структурных дефектов образца, порождаемых ионным пучком. К таким дефектам относятся различные типы

точечных и протяженных дефектов, аморфизация, локальная кристаллизация поверхности и др. Также ионная имплантация может сопровождаться распылением атомов поверхности образца [30].

Для синтеза НЧ широко применяются методы нанолитографии. К самым распространенным литографическим методам можно отнести электронно- и ионно-лучевую литографию [1, 33- 36]. Электронно-лучевая и ионно-лучевая литографии схожи, за исключением того, что ионы за счет большей массы разрушают связи в резисте быстрее, чем электроны. Данные методы являются комбинацией двух подходов «сверху-вниз» и «снизу-вверх» при изготовлении маски и напылении металла соответственно [1]. Наносферная литография также применяется для создания упорядоченных НЧ [37, 38].

В настоящей работе облучение электронами средних энергий (5-70 кэВ) представлено как метод получения НЧ в приповерхностных слоях галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Основное достоинство такого метода заключается в том, что электронный луч может быть сфокусирован в пятно диаметром ~ 20 нм, тем самым позволяя воздействовать на поверхность локально. Это свойство привлекательно для устройств записи оптической информации, так как можно производить запись с большой плотностью. Кроме того, данный метод хорошо сочетается с методами электронно-лучевой литографии. Особенности данного метода будут рассмотрены в двух последних разделах настоящей главы.

1.4. Приложения наноплазмоники

Плазмонные волноводы

Одним из приложений наноплазмоники являются оптические волноводы. Геометрия таких волноводов может быть совершенно разнообразной, например, самая простейшая конфигурация может представлять собой ансамбль НЧ различной формы в виде цепочки [39] или тонкую металлическую полосу [40], нанесенные на диэлектрическую подложку, при воздействии локализованным

источником света на которые происходит возбуждение ПП (рисунок 1.6). Резонанс связан со значительным усилением поглощения (рассеяния) и усилением локального поля. Такое устройство может быть использовано для передачи видимого света, например, вдоль цепочки НЧ серебра с диаметром НЧ ~ 30 нм [39]. Цепочка или полоска может быть нанесена на подложку методами литографии.

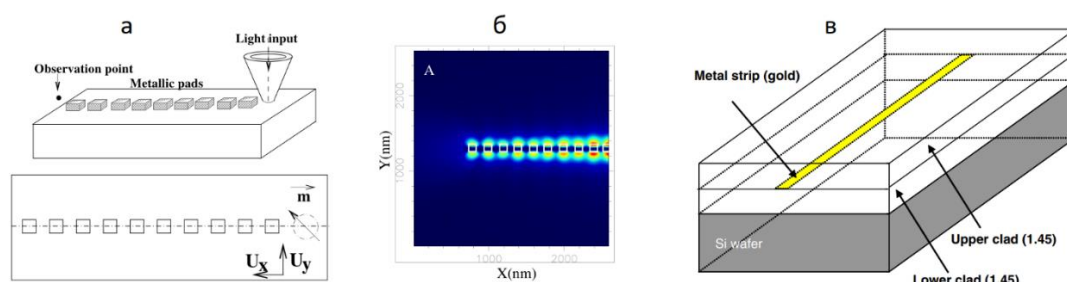


Рисунок 1.6 – а) - схематичное изображение плазмонного волновода в виде металлических НЧ на диэлектрической подложке [39]; б) - изображение в ближнем поле возбужденного волновода с цепочкой из НЧ золота при длине волны возбуждения 692 нм [39]; в) - схема металлического ленточного волновода [40]

Плазмонные волноводы привлекательны благодаря двумерному ограничению распространения субволнового поля. Конфигурации посложнее могут представлять собой остроугольную канавку, вырезанную на металлической подложке. Канавки могут быть покрыты диэлектрическим материалом [41] или контактировать с воздухом [42].

Запись оптической информации

Надежное хранение больших объемов данных на долговечных носителях, создание устройств с возможностью записи информации с высокой плотностью являются актуальными в современном мире. Основной проблемой является сокращение срока службы по мере увеличения плотности хранения. Например, огромное количество данных, записанных отдельными атомами, может храниться только в течение 10 пс при комнатной температуре [43], срок хранения на CD/DVD-дисках ограничен несколькими десятилетиями. Хорошие показатели демонстрирует оптическая запись в наноструктурированных матрицах, например,

в кварцевом стекле. В [44] продемонстрирован процесс записи и считывания мультиплексированных данных с помощью фемтосекундного лазерного структурирования кварцевого стекла. Хранилище обеспечивает плотность данных порядка сотен терабайт на диск и термостойкость до 1000°C и практически неограниченный срок службы при комнатной температуре.

Устройства оптической записи на основе ПР дают возможность для многоуровневой записи информации. В [45] показана пятимерная оптическая запись на основе ПР на золотых наностержнях. Формирование рисунка проводилось с использованием одного фемтосекундного лазерного импульса на пиксель на длинах волн 700 нм, 840 нм и 980 нм с горизонтальной и вертикальной поляризацией. Изображения были нанесены на три параллельных слоя толщиной 1 мкм с расстоянием между слоями 10 мкм и битовым интервалом 1,33 мкм. Считывание производилось за счет двухфотонной люминесценции.

В [46] продемонстрирована запись информации в стекле со встроенными НЧ серебра. Метод записи представляет собой фемтосекундное импульсное лазерное преобразование формы первоначально сферических НЧ в вытянутые сфероиды. Емкость хранилища предлагаемого метода сравнима с емкостью диска blu-ray.

Главной сложностью многослойного хранения является проблема считывания сигнала на самых глубоких слоях, так как часть излучения теряется при прохождении верхних слоев как в прямом, так и в обратном направлениях, следовательно, возникает необходимость в увеличении мощности считывающего излучения. В [47] описан способ многоуровневой записи на золотых случайно ориентированных цилиндрических наностержнях. Устройство представляет собой 16 слоев (рисунок 1.7), на каждом из которых последовательно выращены золотые наностержни. Авторы показали, что путем подстройки длины волны считывания для конкретного слоя, можно добиться максимального сигнала рассеяния. При этом мощность считывающего излучения снизилась на порядок при расстройке на 60 нм (рисунок 1.7 (б-в)). Изображения, записанные и считанные на 16-ти слоях показаны на рисунке 1.7 (г). Другой способ считывания для глубоких слоев путем

изменения угла взаимной ориентации наностержней между слоями и поляризацией падающего излучения показан в [48].

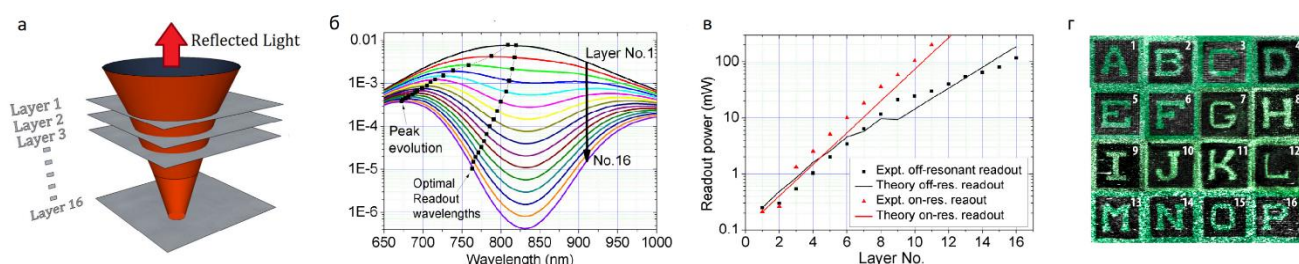


Рисунок 1.7 – а) - схема типичного многослойного оптического носителя записи; б) спектр рассеяния 16-слойного носителя; в) - мощность непрерывного лазера на различных слоях с подстройкой и без; г) - считанные изображения ($50 \times 50 \text{ мкм}^2$) на 16-слойном образце [47]

С помощью импульсного лазерного излучения в светочувствительных стеклах с ионами серебра могут быть созданы трехмерные НС, которые могут быть использованы для хранения информации [49]. Поверхностный плазмонный резонанс (ППР) также может служить инструментом для количественного исследования тонких пленок на металлических поверхностях [50].

Датчики и биосенсоры

Оптические датчики, основанные на явлении ППР, уже на протяжении нескольких десятилетий являются предметом огромного количества исследований. Потенциал сенсоров для детектирования биологических [51] и химических [52] молекул в современном мире очевиден. Наноструктурированные плазмонные сенсоры являются перспективными устройствами, поскольку ПР чрезвычайно чувствителен к малейшим изменениям показателей преломления анализируемого вещества в окружающей среде, и сдвиги длины волны позволяют обнаруживать опасное вещество благодаря возможности динамического мониторинга в режиме реального времени, высокой чувствительности и возможности обнаружения без меток [7, 53]. В таких датчиках производится измерение изменений показателей преломления [51, 54, 55], длины волны [56] или люминесценции при взаимодействии с молекулами анализируемого вещества [57].

Использование оптических волноводов в ППР-датчиках обеспечивает простой способ управления оптической траекторией в сенсорной системе, такие датчики имеют небольшие размеры и обладают высокой прочностью. Световая волна направляется волноводом и, попадая в область с тонким металлическим покрытием, проникает сквозь металлический слой. Световая волна возбуждает ПР на внешней границе раздела металлов. В таких устройствах измерение показателя преломления анализируемого вещества может производиться путем изменений выходной мощности сигнала [55].

В [15] представлен вариант датчика обнаружения молекулярного связывания с поверхностями без меток. В работе показан датчик, состоящий из кубических НЧ серебра, встроенных в липидную двуслойную мембрану на стеклянной основе (рисунок 1.8). 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.

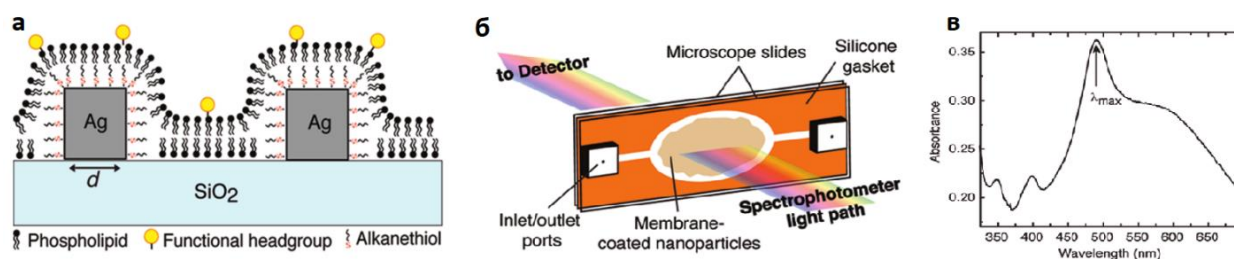


Рисунок 1.8 – а) - схема встроенных нанокубов в субстрате мембраны; б) - изображение устройства проточной камеры; в) - спектр мембранно-нанокубической подложки [15]

Микрофлюидные устройства

Микрофлюидные системы, изготовленные по технологии микроэлектромеханических систем, часто называемые «лаборатория на чипе», могут выполнять полный цикл анализа: предварительная обработка образца, транспортировка, смешивание, реакция, разделение, обнаружение [58]. Микронасосы, микроклапаны, микрофильтры, микрореакторы могут быть изготовлены в одно единое устройство для проведения конкретного анализа [59,

60]. Обычно такие устройства изготавливают методами литографии или методом мягкого литья [61].

При иммуноанализе один из иммуноагентов должен быть ассоциирован со специфическими мечеными молекулами, чтобы облегчить обнаружение анализируемых веществ. Наиболее распространенными методами обнаружения, используемыми в микрофлюидных иммуноанализах, являются флуоресцентный [62] и люминесцентный [63] методы обнаружения. Электрохимическое обнаружение, основанное на измерении разницы в электропроводности между фоновым электролитом в растворе и анализируемым веществом, также популярно из-за его возможности миниатюризации и простоты измерительных приборов [60]. Перспективным методом обнаружения в области микрофлюидного иммуноанализа являются методы, основанные на ППР, которые позволяют проводить измерения без использования меток. Сочетание платформы микрофлюидного иммуноанализа с дешевыми и миниатюрными приборами ППР обеспечивает многообещающий инструмент для практических приложений биохимического зондирования [59].

Поскольку волна распространяется по границе раздела металла и внешнего слоя диэлектрика, ППР очень чувствителен к любым изменениям на этой границе, таким как плотность и температура слоя диэлектрика и структура поверхности металла. Простейший датчик может представлять собой микрофлюидное устройство, в котором дифракционные зеркала прикрепляются к призме для фокусировки падающего света в направлении волновых векторов, а жидкий раствор в качестве диэлектрического материала вводится в микроканал с металлическим покрытием. Когда свет под разными углами падения попадает на поверхность призмы и металла, часть света, которая совпадает с углом ППР, рассеивается, а остальная часть света отражается. На торце устройства может быть установлен фотоприемник для улавливания и контроля интенсивности отраженной волны [61].

Авторы [64] разработали микрофлюидную систему, интегрированную с системами двухмерной фазовой визуализации ППР для иммуноанализа на микрочипах. Микрофлюидное устройство состояло из модуля подачи

пробы/реагента для контроля транспортировки жидкости и модуля контроля микротемпературы, изготовленных на основе натриево-известкового стекла (рисунок 1.10). Используя эту систему, было успешно обнаружено взаимодействие анти-кроличьего IgG и IgG кролика с пределом обнаружения 1×10^{-4} мг/мл.

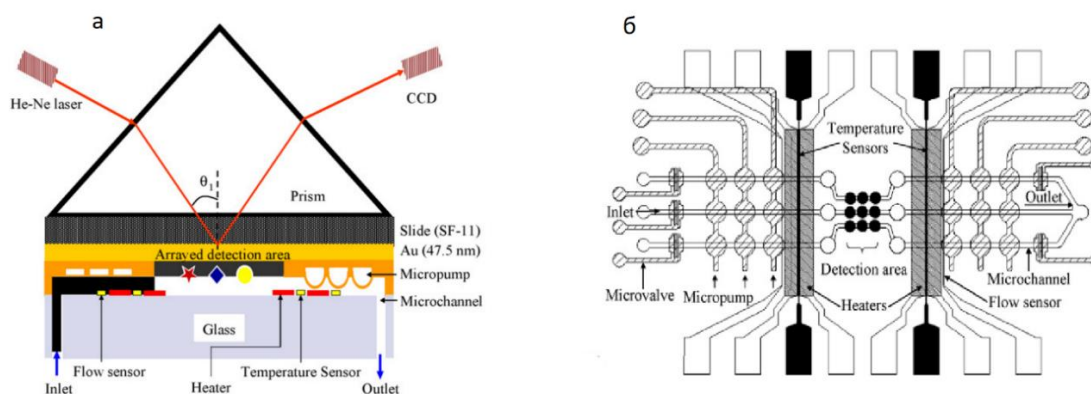


Рисунок 1.9 – а) - схематичное изображение микрофлюидной системы, интегрированной с 2D-системой фазовой визуализации ППР для обнаружения иммуноферментного анализа с использованием микрочипов; б) - схематичное изображение микрофлюидного чипа, состоящего из сходящихся микроканалов, микронасосов, датчиков расхода, нагревателей и датчиков температуры [64]

Метаматериалы

Обычный оптический объектив не способен различать мелкие детали объекта, размер которых меньше половины длины волны света из-за наличия предела дифракции. Материалы с отрицательным показателем преломления могут быть альтернативой обычной линзе [3]. Д. Пендри показал, что пластина из идеального материала (без потерь) с отрицательным показателем преломления в совершенстве воспроизводит изображение объекта, помещенного в ближнее поле с одной стороны пластины, на таком же расстоянии с обратной стороны. Эта возможность обусловлена резонансным усилением затухающих компонент изображения поверхностными плазмонами [65]. Такая линза позволяет видеть объекты диаметром всего в несколько нанометров.

В [66] продемонстрирована экспериментальная установка, с помощью которой было получено субволновое изображение. С помощью ионной литографии

был создан хромированный фотошаблон, расположенный на расстоянии 40 нм от серебряной пластины, толщиной 35 нм (рисунок 1.10 (а)). При освещении ультрафиолетом на длине волны 365 нм изображение было перенесено на слой фоторезиста, расположенного с другой стороны серебряной пластины.

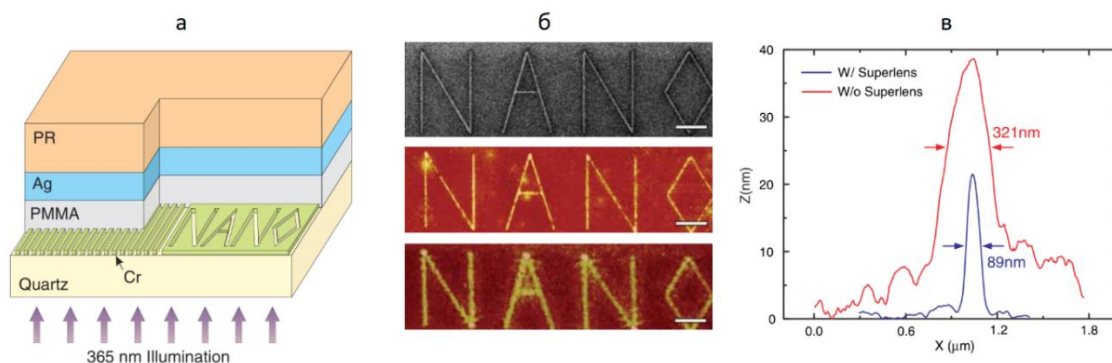


Рисунок 1.10 – а) - схема нанесения изображения с помощью суперлинзы; б) - изображение объекта (ширина линии 40 нм, шкала 2 мкм) с пластиной серебра толщиной 35 нм (в середине) и с замененной пластиной на слой фоторезиста (нижнее изображение); в) - усредненное поперечное сечение буквы «А» [66]

В экспериментах также было проведено сравнение контраста изображения при замене слоя серебра на слой PMMA толщиной 35 нм (рисунок 1.10 (б)). Хотя в эксперименте не удалось воспроизвести толщину букв 40 нм, конфигурация с серебряной пластиной демонстрирует высокий контраст изображения в сравнении с конфигурацией с PMMA (рисунок 1.10 (в)).

В работе [67] проведено сравнение материалов пленок суперлинз, состоящих из серебра и щелочных и щелочноземельных металлов. Показано, что проблемы с потерями в серебре и ограничениями полосы пропускания приводят к появлению изображения с конечным разрешением. Проблему с потерями в серебряных пленках авторы предлагают решить, используя альтернативный металл, а именно калий. Показано, что пленка калия толщиной 40 нм способна восстанавливать изображение, сформированное решеткой с периодом 57 нм.

Авторы [68] отмечают, что суперлинзы, изготовленные из тонкой металлической пластины носят резонансный характер и могут работать только на

одной заданной частоте, удовлетворяющей условию линзы $\varepsilon(\omega) = -\varepsilon h$, что является существенным недостатком таких линз. Авторы показали, что, используя металл-диэлектрические композиты, заполненные НЧ благородных металлов, вместо объемных металлов, можно разработать перестраиваемый прибор, который может работать на любой желаемой длине волны видимого или ближнего инфракрасного диапазона с частотой, регулируемой коэффициентом заполнения композита металлом.

Благородные металлы, такие как золото и серебро, имеют отрицательную диэлектрическую проницаемость на оптических частотах ниже плазменной частоты. Тогда, например, добавление металлической пленки может обеспечить отрицательную диэлектрическую проницаемость. В видимом и ближнем инфракрасном диапазоне пленки из нитрида титана также могут обеспечить высокую эффективность при создании метаматериалов [69]. Конструкция, похожая на рыболовную сеть, состоящую из металлических и диэлектрических композитных пленок, позволяет осуществлять контроль электромагнитного излучения в видимой области спектра [70].

Искусственно структурированные метаматериалы показывают свою гибкость в манипулировании электромагнитными волнами и, по крайней мере теоретически, дают возможность сделать объект «невидимым». Одна из новых технологий «*quantum stealth*» демонстрирует применение метаматериалов для невидимости. Этот метаматериал удаляет не только визуальные, инфракрасные и тепловые сигналы, но и тень объекта [71]. Чередующиеся слои серебра и диэлектрика печатаются на большой площади гибкой подложки, и подбираются таким образом, чтобы получить почти идеальную геометрию с лучшими оптическими свойствами.

1.5. Электронное облучение стекол

Основным преимуществом модификации оптических свойств оптических материалов (таких как стекла и кристаллы) методом 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.

В [72] показано, что ЭО и последующая ТО приводит к формированию металлических НЧ в приповерхностных слоях фототерморефрактивных (ФТР) стекол. Причем НЧ в стекле формируются слоями [73], параллельными поверхности (рисунок 1.11 (а)). Также подробно описаны процессы, происходящие при ЭО стекол. На начальном этапе происходит нагрев поверхности стекла и образование объемного отрицательного заряда под поверхностью стекла. Глубина залегания объемного заряда соответствует максимуму энергитических потерь электронов. Объемный заряд вызывает полевой дрейф подвижных положительных ионов металла из объема стекла, что приводит к разрыву химических связей стекла и ионизация компонентов стекла быстрыми электронами. Малоподвижные отрицательные ионы формируют вторую область отрицательного объемного заряда (рисунок 1.11 (б)) на большом расстоянии от поверхности, что приводит к полевой миграции ионов металла в данную область и к образованию третьего слоя отрицательного объемного заряда и т.д. Далее происходит восстановление ионов серебра термализованными электронами. Стадия ТО вызывает термостимулированный рост НЧ.

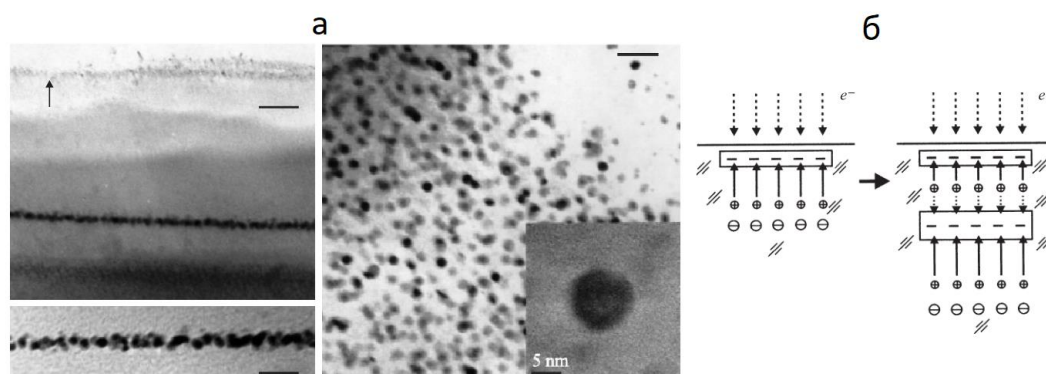


Рисунок 1.11 – а) - ТЕМ-изображения слоев НЧ Ag в ФТР стекле после ЭО и ТО при $E = 30$ кэВ, $Q = 100$ мКл/см². ТО в течение 6 ч, масштаб 100 нм; б) - модель формирования слоев объемного заряда [73]

В работах [72, 74-76] представлены исследования динамики формирования НЧ серебра в ФТР стеклах при ЭО электронами с энергией 5-20 кэВ и дозами 10-100 мКл/см² и дальнейшей ТО. Стекла имели следующий исходный состав: $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ag}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Br}-\text{F}$ с концентрацией Ag_2O 0.5 масс.%. В процессе ЭО в тонком приповерхностном слое образуется отрицательно заряженная область, сформированная термализованными электронами. Подвижные ионы серебра диффундируют в эту область, где они агрегируются с образованием стабильных атомных кластеров субнонометрового масштаба. Дальнейшая ТО приводит к захвату свободных электронов ионами металла и агрегации их за счет диффузии в НЧ.

ЭО и последующая ТО фоточувствительных стекол электронами с энергией 20 кэВ и дозой 11 мКл/см² приводит к формированию НК серебра вблизи поверхности, а также металлических микроструктур, имеющих линзоподобную форму [77]. Такие структуры могут найти применение в интегральной оптике для создания матриц, микролинз и плазмонных волноводов.

В [78] показано, что при электронно-лучевой обработке и ТО фотохромных стекол в приповерхностном слое стекла формируются НЧ меди. Стекла $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ с добавками NaCl и оксидами меди были облучены электронами с энергиями 10 и 20 кэВ и подвергнуты ТО при 520°C в течение 1 часа. После ЭО наличие плазмонного поглощения не наблюдалось. После ТО

появляются полосы поглощения при $\lambda = 563$ нм (рисунок 1.12 (а, б)), что говорит о формировании НЧ меди.

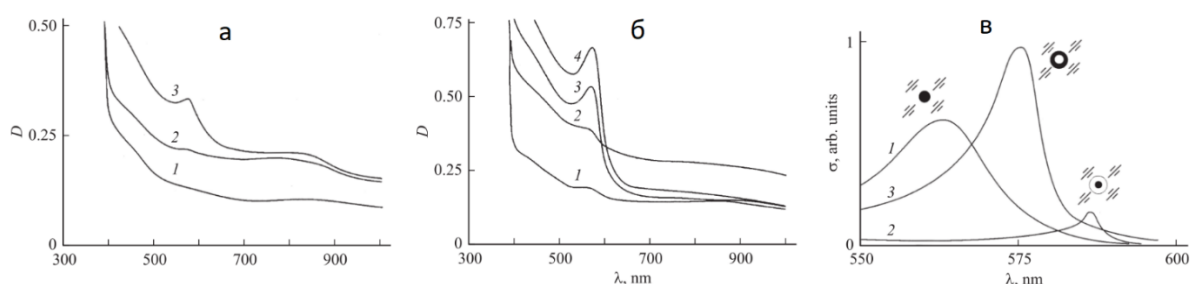


Рисунок 1.12 – а) -, б) - спектральные зависимости оптической плотности фотохромного стекла до и после ЭО и ТО; в) - расчетные спектральные зависимости сечения поглощения сферических НЧ в стекле: 1 - НЧ меди, 2 - НЧ меди с оболочкой из CuCl, 3 - НЧ CuCl с оболочкой из меди [78]

Стекла того же состава, предварительно подвергнутые ТО при температуре 560°C в течение 50 часов для формирования НК CuCl с высоким содержанием меди, демонстрируют слабое поглощение для максимальной дозы облучения уже в результате ЭО ($\lambda = 575$ нм). Это происходит из-за высокой концентрации ионов меди в НК CuCl. Последующая ТО приводит к появлению полос поглощения для всех доз облучения. Для стекол данного типа НЧ имеют структуру ядро-оболочка, состоящую из ядра CuCl с оболочкой из меди (рисунок 1.12 (в)). В щелочно-силикатных стеклах ЭО и дальнейшая ТО также приводит к формированию НЧ типа ядро-оболочка с оксидной оболочкой [79].

ЭО и ТО натрийсодержащих силикатных стекол может приводить к формированию НЧ натрия с твердым или жидким натриевым ядром и двумя оболочками [80]. Стекла $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--MgO--CaO}$ облучались электронами с энергией 35 кэВ и дозами 20-65 мКл/см² при комнатной температуре. Компьютерное моделирование показало, что наиболее реалистичная модель для полученной структуры НЧ представляет собой твердое или жидкое натриевое ядро с двумя оболочками, внутренняя из оксида натрия и вакуумная или газовая внешняя оболочка (рисунок 1.13).

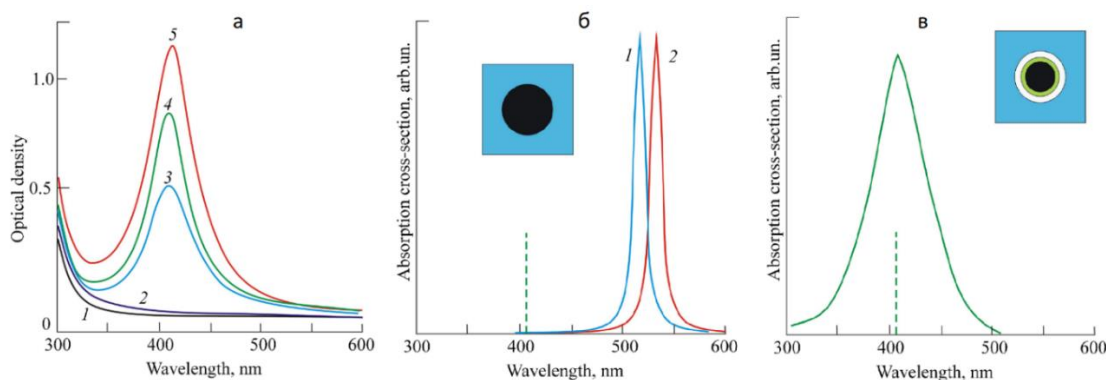


Рисунок 1.13 – а) - спектры оптической плотности образцов: 1 - до ЭО, 2 - после ЭО (50 мКл/см²), 3-5 - после ЭО и ТО при 580°C в течение 1 ч (20, 50, 65 мКл/см²);
 б) - расчетные спектры поглощения 1 - твердой и 2 - жидкой сферической НЧ натрия в стекле;
 в) - расчетные спектры поглощения для НЧ типа ядро-оболочка [80]

НПС могут быть использованы для синтеза НЧ в порах стекла [81]. В объеме НПС могут быть созданы изолированные гибридные НЧ, состоящих из полупроводниковых и металлических НЧ [29]. ЭО силикатных 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 [82].

Облучение серебросодержащих стекол электронами с энергией 5-7 кэВ и дозами 20-50 мКл/см² приводит к формированию тонкой сплошной металлической пленки и НЧ серебра на поверхности стекла [83]. Дальнейшая ТО дает возможность получения пленки серебра под поверхность, как, например, в [84] наблюдается появление металлической пленки под поверхность стекла при увеличении длительности ТО после ЭО. Во время ТО после ЭО в местах с высокой концентрацией ионов натрия в результате диффузии происходит ионный обмен ионов натрия и серебра. В результате чего в приповерхностном слое накапливается высокая концентрация серебра, нейтрализованного электронами, находящимися в структурных дефектах стекла, формируя металлическую пленку. Данный способ может быть полезен в качестве контроля процесса ионного обмена.

ЭО силикатных стекол, содержащих НЧ серебра на поверхности стекла, синтезированных ионным обменом и ТО, может быть использовано в качестве инструмента для модификации размера и концентрации НЧ на поверхности [25].

1.6. Облучение кристаллов

Прежде чем начать разговор о влиянии ЭО на ионные кристаллы, стоит отметить, что ионизирующее излучение приводит к образованию так называемых центров окраски (и дальнейшему формированию металлических НЧ) в кристалле [85, 86]. *Центрами окраски* (ЦО) называют точечные дефекты кристаллической решетки, которые поглощают видимый свет в той области спектра, в которой собственное поглощение кристалла отсутствует [87], при этом в спектрах поглощения обнаруживаются широкие полосы поглощения.

Простейшим ЦО является F -центр. Он представляет собой анионную вакансию, захватившую электрон. В щелочно-галогенных кристаллах полоса поглощения F -центров обычно находится в видимой области спектра и смещается в длинноволновую область для кристаллов с одинаковыми анионами и разными катионами в зависимости от атомного веса катиона [88]. При этом кристаллы, в которых присутствуют такие дефекты, имеют характерный для данного типа дефекта цвет.

ЦО могут представлять собой более сложную комбинацию дефектов. К ним относятся F -агрегатные электронные центры, такие как F_2 , F_3 или F_4 , представляющие собой две, три или четыре анионные вакансии, захватившие два, три или четыре электрона [87]. Эти ЦО в различной литературе могут быть обозначены как M , R или N соответственно. ЦО могут также представлять собой ионизированные F -агрегатные центры, например, F_2^+ - и F_2^- -центры. Иллюстрация некоторых ЦО представлена на рисунке 1.14.

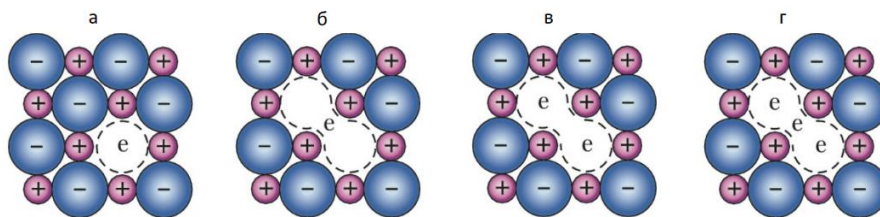


Рисунок 1.14 – Центры окраски в кристаллах галогенидов щелочных металлов:

а) - F -центр; б) - F_2^+ -центр; в) - F_2 -центр; г) - F_2^- -центр [89]

Дырочные ЦО в щелочно-галогенных кристаллах представляют собой молекулярные ионы галогена, занимающие положение двух (или одного) нормальных иона, так называемые V_k -центры (или H -центры), захватившими дырку (т.е. отдавшими электрон). Эти ЦО также могут находиться в сочетании с соседней катионной вакансией, например, V_F -центр и др.

Рентгеновские лучи могут быть использованы как способ создания F_2^- и F_3^{+} -ЦО в ионных кристаллах, обладающих люминесценцией в ближней ультрафиолетовой области спектра [90, 91]. Это позволяет создавать цветные узоры с высоким пространственным разрешением на больших площадях. Такие устройства являются перспективными для реализации миниатюрных оптических устройств. Лазерное облучение также приводит к формированию люминесцентных центров и НЧ в кристаллах [92, 93].

Облучение γ -радиацией кристаллов LiF и NaF приводит к формированию радиационных дефектов в кристалле и НЧ лития [94]. γ -облучение кристалла LiF приводит к появлению интенсивных полос поглощения, соответствующие F^- и F_2^- -центрам при 250 и 445 нм и НЧ Li в интервале 420-520 нм. Также в спектрах присутствуют и агрегатные центры окраски, такие как R_1^- , R_2^- , N^- , F_2^- и F_3^- -центры. Одновременно с этим в кристалле присутствуют дефекты протяженной формы в виде двумерных пластин лития (аналогичное наблюдалось при облучении кристалла LiF нейтронами в [85, 95]). ТО при 450-500 К после облучения вызывает рост новых НЧ и укрупнение уже существующих, при дальнейшей ТО кристалла при 600-650 К образуются хаотично расположенные НЧ лития примерно одного размера 10-30 нм (рисунок 1.15 (а, б)). Также влияние отжига кристалла LiF на дефекты описали авторы [95].

γ -облучение и высвечивание ксеноновой лампой кристалла NaF также приводит к появлению НЧ Na при 513 нм, а также различного рода дефектам, таким как, например, F^- -центры при 340 нм и F_4^- и F_2^{+} -центры при 600 и 760 нм (рисунок 1.15 (в, г)). Также у кристалла наблюдается люминесценция вблизи 614, 760 и 800 нм при возбуждении на 470 нм.

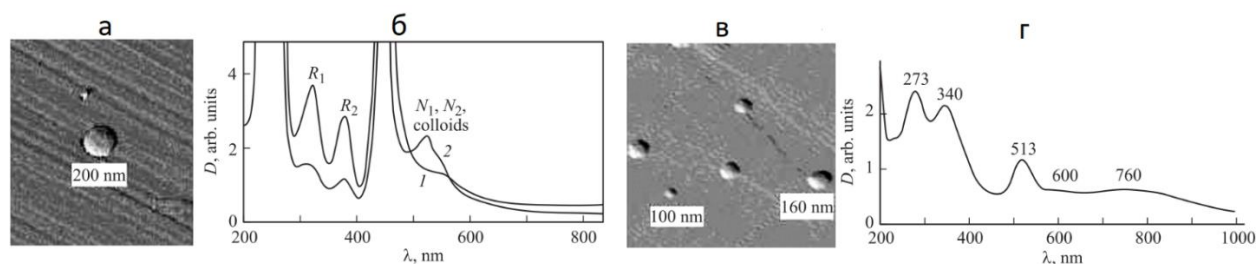


Рисунок 1.15 – а) -, в) - микроснимки сколов γ -облученных LiF:Mg и NaF:Mg соответственно; б) - спектры поглощения кристалла LiF, γ -облученного до дозы $5 \cdot 10^8$ R (1) и отожженного при 450–500 K в течение часа (2); г) - спектры поглощения кристалла NaF, γ -облученного до дозы $5 \cdot 10^8$ R и высвеченного ксеноновой лампой при 300 K [94]

НЧ кальция радиусом 22-28 нм образуются в кристалле CaF_2 при лазерном импульсном облучении при длине волны 193 нм [97]. Причем размер НЧ зависит от класса прочности кристалла, для самого прочного класса кристалла образуются НЧ меньшего радиуса, чем при аналогичном облучения кристалла меньшего класса прочности.

К образованию центров окраски и их агрегации в НЧ в галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов приводит и ЭО. ЭО кристалла CaF_2 электронами с энергией 2-2,5 кэВ приводит образованию высокой плотности дефектов вблизи поверхности кристалла за счет небольшой глубины проникновения электронов в кристалл [86]. Кроме того, диффузия и агломерация могут приводить к образованию комплексных дефектов и в результате к образованию металлических НЧ. В [86] исследование проводилось для различных температур облучения в интервале 150 K. Показано, что средний радиус НЧ растет от 18 нм до 32 нм при увеличении температуры облучения. Также в [96] показано, что увеличение времени облучения приводит к появлению коллоидов кальция на поверхности кристалла.

В [97] говорится и о конкурирующем процессе во время лазерного облучения – разрушении НЧ кальция, поэтому лазерное облучение кристалла, содержащего НЧ может быть использовано для отбеливания кристалла. Так, например, в работе [98] в кристалле CaF_2 были созданы НЧ кальция с помощью ЭО электронами с энергией 2 кэВ. Пик поглощения для НЧ кальция (согласно теории Ми) приходится

на 560 нм. Также на экспериментальных спектрах поглощения для максимальных доз наблюдается полоса поглощения при 375 нм, которая соответствует поглощению F -центров. Далее кристалл облучался с помощью импульсного лазера на длине волны близкой к длине волны ПР НЧ кальция (562 нм). В результате можно наблюдать значительное уменьшение поглощения, обусловленного НЧ. При 1000 лазерных импульсов на длине волны 532 нм интенсивность поглощения падает как минимум до 5% от первоначальной интенсивности.

В [99] показано, что ЭО кристалла LiF электронами с энергией 2 МэВ приводит к образованию НЧ лития в кристалле. Наличие металлических НЧ было охарактеризовано с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [85], который дает информацию о количестве электронов проводимости. Также, определено влияние параметров облучения на размер полученных НЧ. Показано, что при низких интенсивности и потоке ЭО образуются НЧ меньшего размера.

ГЛАВА 2. Методическая часть

2.1. Объекты исследования

В работе были исследованы следующие группы оптических кристаллов: фторидные кристаллы MgF_2 , CaF_2 , BaF_2 и LiF , хлориды натрия и калия (NaCl , KCl) и KBr . Все кристаллы имеют широкое применение в оптике при изготовлении различного рода оптических компонентов.

Кристаллы представляли собой гладкие полированные пластины толщиной 3-4 мм. Кристаллы имеют одинаковый тип кристаллической решетки – кубическая типа NaCl , за исключением фторида магния, который имеет тетрагональный тип кристаллической решетки (рисунок 2.1). Катионы кристаллов MgF_2 , CaF_2 и BaF_2 находятся во II группе таблицы Менделеева и у всех существенно отличаются атомные массы (см. таблицу 2.1).

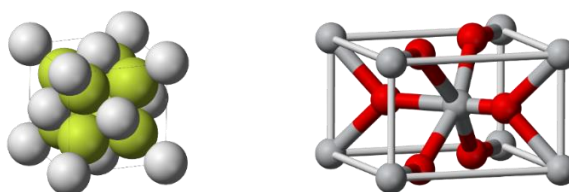


Рисунок 2.1 – Кристаллическая структура исследуемых кристаллов: типа NaCl (слева) и MgF_2 (справа)

Кристаллы фторидной группы обладают хорошей прочностью, практически не гигроскопичны и прозрачны 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.

Таблица 2.1 – Свойства катионов объектов исследования [100]

Кристалл	Группа	Период	Порядковый номер	Относительная атомная масса	Ионный радиус
LiF	I	2	3	6.941	0.92 Å
MgF ₂	II	3	12	24.305	1.02 Å
CaF ₂	II	4	20	40.08	1.26 Å
BaF ₂	II	6	56	137.33	1.42 Å

Также некоторые исследования показывают, что материалы с щелочными и щелочноземельными металлами имеют ряд преимуществ перед материалами с благородными металлами при изготовлении суперлинз [72].

2.2. Электронное облучение

ЭО производилось в СПбПУ на модифицированной установке для электронно-лучевой сварки в высоком вакууме JEVD-2 (рисунок 2.2 (а)). Образец закреплялся на подвижном столике с помощью фиксаторов, под одну из ножек которого была зажата токоотводящая лапка. Наблюдение за процессом облучения происходило с помощью оптического микроскопа, расположенного в окне камеры.



Рисунок 2.2 – а) - схема установки JEVD-2; б) - установка образцов в рабочую камеру: 1 - токоотвод, 2 - цилиндр Фарадея, 3 - образец, 4 - держатели; в) - схема ЭО малыми дозами кристалла LiF; г) - фото образца сразу после ЭО

Для удобства оптических измерений электронный луч был сфокусирован в пятно диаметром 1,5-2 мм. Однако стоит отметить, что электронный луч при необходимости может быть сфокусирован в пятно диаметром ~ 10 нм, что является важным для создания различного рода наноразмерных плазмонных устройств. Доза ЭО регулировалась временем облучения. Распределение энергии в электронном пучке является неоднородным. Профиль пучка имеет форму колокола (в центре плотность максимальная).

ЭО проводилось при комнатной температуре в условиях вакуума $5 \cdot 10^{-5}$ торр при энергии электронов $E = 50-70$ кэВ. Плотность тока составляла 50 мкА/см^2 . При этом ЭО при такой энергии и плотности тока вызывает нагревание приповерхностного слоя кристалла толщиной 1 мкм до температуры $150-190^\circ\text{C}$ [73, 78, 79, 84], что увеличивает подвижность ионов в кристалле уже во время ЭО.

Перед ЭО для удаления поверхностного заряда на образцы напылялся тонкий слой алюминия ~ 100 нм. Перед проведением спектрометрических измерений пленка удалялась в растворе КОН. В случае с кристаллами с высокой химической активностью, пленка удалялась механически.

Таблица 2.2 – Параметры ЭО кристаллов [100]

Образец	Энергия, кэВ	Доза облучения, мКл/см ²	Плотность тока, мкА/см ²
LiF	50	5-100	50
MgF ₂ , CaF ₂	50	7-100	50
BaF ₂	70	50, 100	50
NaCl, KCl, KBr	50	10-100	50

В таблице 2.2 представлены параметры ЭО для исследуемых образцов. Энергия электронов для кристалла BaF₂ была выбрана 70 кэВ – такую максимальную энергию позволяет получить лабораторная установка. Это обусловлено тем, что атом бария имеет большую атомную массу, поэтому глубина проникновения электронов небольшая по сравнению с остальными кристаллами.

2.3. Оптические измерения и термическая обработка

Оптические измерения проводились в НИУ ИТМО. 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.

Для измерения спектров люминесценции использовался спектрометр EPP2000-UVN-SR (StellarNet) с возбуждающими диодным и полупроводниковым лазерами с $\lambda = 405$ нм и $\lambda = 450$ нм.

Сглаживание и фильтрация шумов на полученных спектрах производились в программе ORIGIN.

ТО образцов проводилась в атмосфере воздуха в муфельной печи Nabertherm с программным управлением. ТО кристаллов при 300°C в течение 1 часа проводилась для оценки стабильности полученных структур в кристаллах при изменении параметров окружающей среды.

2.4. Траектории и глубина проникновения электронов

Для определения глубины залегания и толщины отрицательно заряженной области, в которой имеют место все основные процессы, происходящие при ЭО галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, было проведено компьютерное моделирование траекторий движения электронов. Глубина и толщина отрицательно заряженного слоя будет определяться глубиной с максимальными потерями энергии и максимальной глубиной проникновения электронов [72, 76, 80, 84, 83]. Упругие и неупругие рассеяния электронов на атомах вещества носят случайных характер, и их вероятность определяется дифференциальными сечениями [101]. Для решения таких задач используются методы статистических испытаний, к которым относится метод Монте-Карло [101, 102], который был использован в данной работе.

В методе Монте-Карло для моделирования принимается, что электрон с энергией E_0 попадает на поверхность образца в точке P_0 (рисунок 2.3). Электрон может испытывать случайные упругие и неупругие соударения и может быть обратно отражен. В данном случае методика расчета предполагает, что электрон после рассеяния в некоторой точке P_i на углы ω_i и φ_i между случайными столкновениями преодолевает в образце отрезок пути ΔS_i с энергией E_i . В расчете определяются величины ω_i , φ_i и E_i в каждой точке P_i . Значение энергии электрона и его направление после каждого соударения определяется из соответствующих распределений с помощью случайных чисел. Расчет траекторий производится до тех пор, пока величина энергии электронов после ряда неупругих соударений не уменьшится до энергии электронов в твердом теле или же до некоторой пороговой энергии, например, при которой электрон уже не сможет вызывать ионизацию [102].

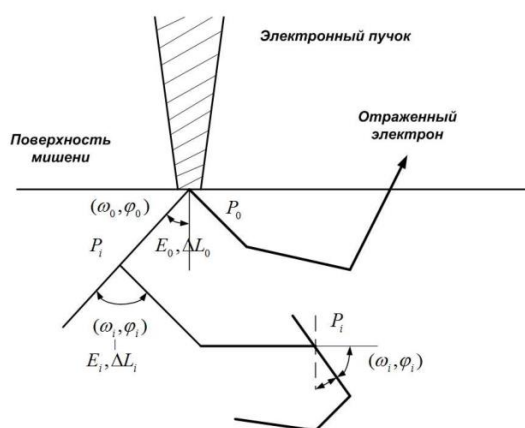


Рисунок 2.3 – Упрощенная модель траектории движения электронов [102]

Моделирование траекторий электронов в кристаллах было произведено с использованием программы CASINO при 10^4 электронов (на рисунках представлены траектории для 200 электронов) с использованием выражения Мотта для поперечного сечения рассеяния. Для сечения ионизации был использован метод по эмпирической формуле Каснати, описанный в работе [103]. При моделировании было учтено потери энергии электронов в пленке Al на поверхности кристаллов.

ГЛАВА 3. Электронное облучение фторидных кристаллов

3.1. Кристалл LiF

Облучение кристалла LiF электронами с энергией $E = 50$ кэВ приводит к появлению интенсивной полосы поглощения с максимумом при $\lambda = 445$ нм. При увеличении дозы облучения от 15 мКл/см² до 35 мКл/см² амплитуда поглощения увеличивается более чем в 2 раза. При дозах облучения $Q > 50$ мКл/см² наблюдается появление поглощения значительно возрастает на всем спектральном интервале, спектральное положение максимума поглощения с увеличением дозы облучения не меняется (рисунок 3.1).

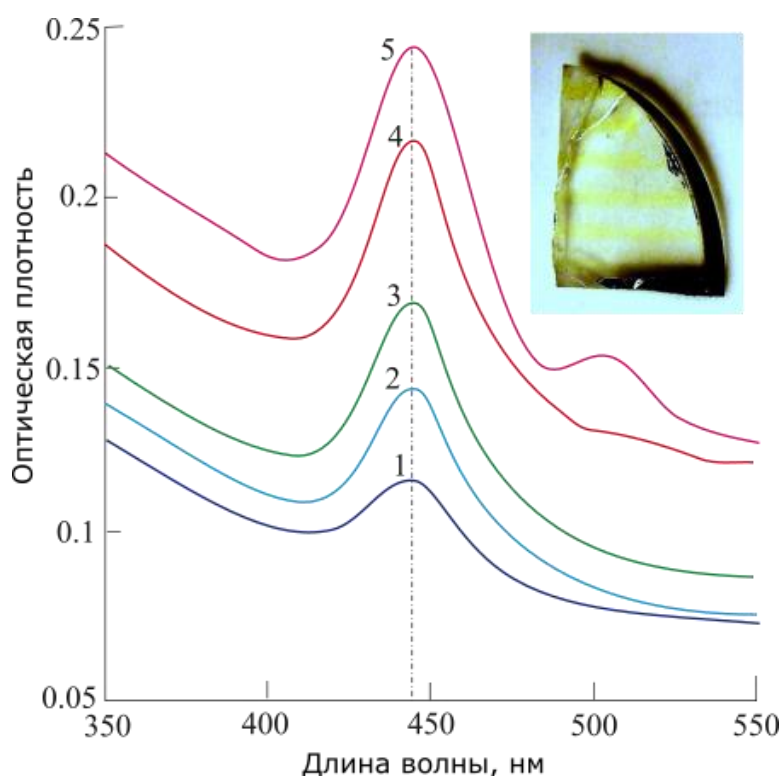


Рисунок 3.1 – Спектры оптической плотности кристалла LiF после ЭО для различных доз облучения: 1) - 15; 2) - 20; 3) - 25; 4) - 30; 5) - 35 мКл/см². Энергия электронов $E = 50$ кэВ.

Вставка: фотография облученных зон

На рисунке 3.2 представлен спектр оптической плотности для максимальной дозы облучения $Q = 100 \text{ мКл/см}^2$. Из рисунка видно, что появляются дополнительные полосы поглощения на всем спектральном интервале. Однако вне зависимости от дозы облучения положение максимума поглощения при $\lambda = 445 \text{ нм}$ остается неизменным. ЭО также приводит к изменению окраски кристалла (вставка рисунка 3.2) в зоне облучения: от бледно-желтого до темно-коричневого в зависимости от дозы облучения.

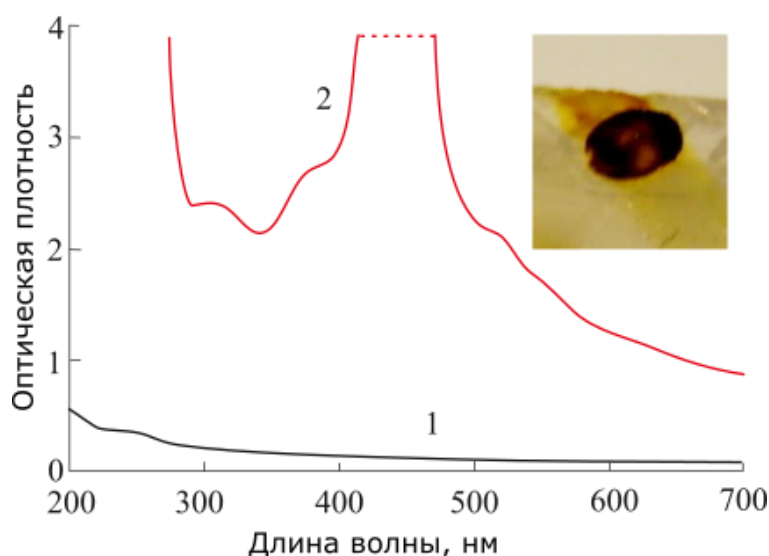


Рисунок 3.2 – Спектр оптической плотности кристалла LiF: 1) - до ЭО; 2) - $Q = 100 \text{ мКл/см}^2$.

Вставка: фотография облученной зоны

Увеличение дозы облучения привело к значительному увеличению поглощения. На рисунке 3.3 представлена зависимость оптической плотности облученного кристалла LiF при $\lambda = 445 \text{ нм}$ от дозы ЭО.

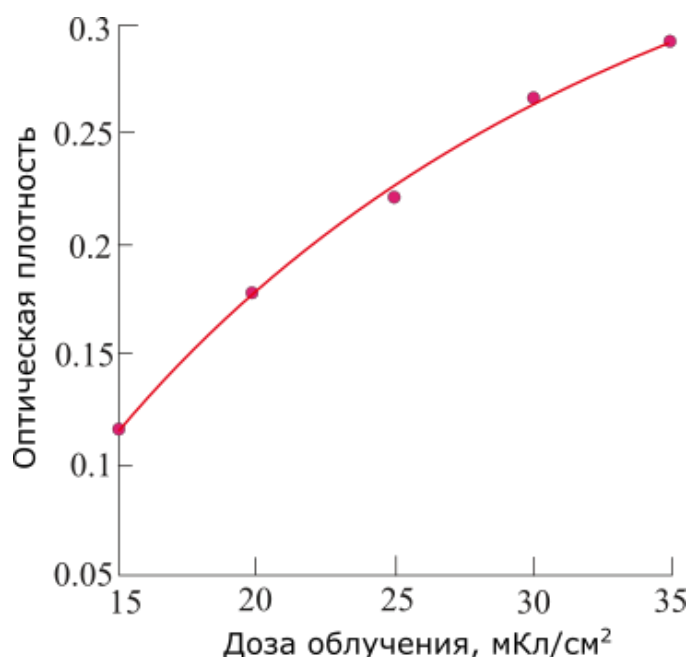


Рисунок 3.3 – Зависимость оптической плотности от дозы облучения кристалла LiF при $\lambda = 445$ нм. Энергия электронов $E = 50$ кэВ

На рисунке 3.4 слева представлен результат моделирования траекторий электронов в кристалле LiF при облучении электронами с энергией 50 кэВ. Красные линии соответствуют траектории упруго рассеянных электронов. Расчеты показали, что максимальные потери энергии электронов в кристалле LiF при $E = 50$ кэВ приходятся на глубину 27-35 мкм и максимальная глубина проникновения электронов составляет 53 мкм. Максимум энергетических потерь определяет глубину залегания отрицательно заряженного слоя, сформированного термализованными электронами, и толщину приповерхностного слоя, в котором имеют место основные процессы, происходящие при ЭО.

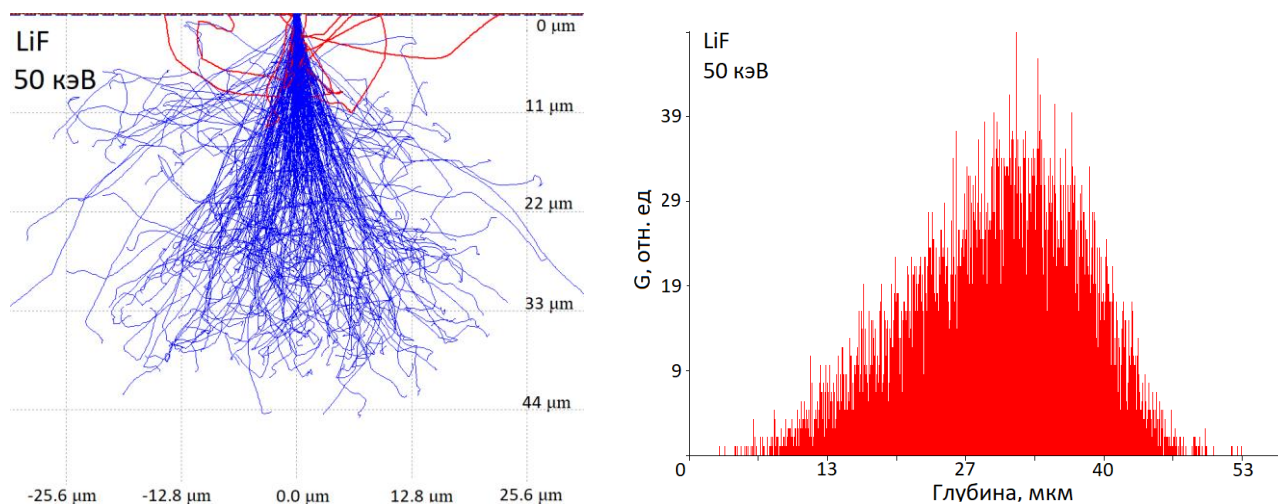


Рисунок 3.4 – Траектории электронов и распределение поглощенной энергии электронов по глубине при облучении электронами с энергией 50 кэВ кристалла LiF

ЭО ионных кристаллов приводит к образованию различного рода точечных дефектов. На ряду с этим, ионизирующее излучения приводит к образованию металлических НЧ в кристаллах [87]. Крупные агрегаты ЦО, такие как F -центры, образуют коллоидные центры, т.е. НЧ [97]. Интенсивную полосу поглощения кристалле LiF с максимумом при 445 нм можно идентифицировать с НЧ лития, обладающими ПР в видимой области спектра [17, 73, 85, 90]. Также в данном спектральном интервале в оптическое поглощение вносят вклад F -центры, однако их вклад в поглощение незначителен по сравнению с поглощением НЧ [94].

На рисунке 3.1 видно, что полосы плазмонного поглощения симметричны, не расширены и не содержат дополнительных полос. Такие формы полос типичны для сферических металлических НЧ с диаметром, значительно меньшим длины волны [1, 2, 17]. В подтверждение этого было проведено компьютерное моделирование сечения поглощения сферических НЧ Li в кристалле LiF в квазистатическом дипольном приближении.

Поляризуемость и сечение поглощения сферической НЧ в квазистатическом дипольном приближении определяются выражениями (8) и (9). Приближение справедливо для НЧ, размер которых не превышает 20 нм. При моделировании радиус НЧ принимался равным 10 нм, оптические константы взяты для расчета из [104], при этом диэлектрическая проницаемость определяется как

$$\varepsilon(\lambda) = n(\lambda)^2 - k(\lambda)^2 + i \cdot 2 \cdot n(\lambda) \cdot k(\lambda), \quad (11)$$

где n и k показатель преломления и коэффициент поглощения.

На рисунке 3.5 показан нормализованный спектр поперечного сечения поглощения для сферической НЧ Li диаметром 10 нм в кристалле LiF. Сравнение кривых 1 и 2 на рисунке 3.10 демонстрирует, что положение максимума рассчитанного спектра поглощения соответствует экспериментальному. Разница в ширине спектра может быть вызвана разницей в дисперсии оптических констант Li, которая сильно зависит от метода подготовки образца LiF.

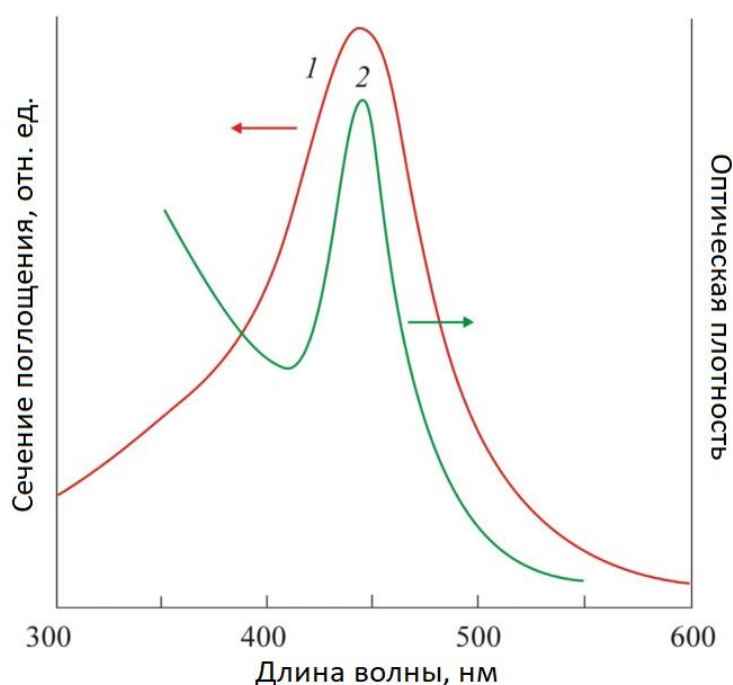


Рисунок 3.5 – 1) - рассчитанный спектр сечения поглощения сферических НЧ Li в кристалле LiF; 2) - экспериментальный спектр облученного кристалла LiF при $Q = 25$ мКл/см²

Механизм роста НЧ Li в кристалле LiF при ЭО подобен механизму роста НЧ в стеклах при ЭО [25, 72-77, 79, 80, 84]. При ЭО кристалла LiF под поверхностью кристалла образуется отрицательно заряженная область с высокой концентрацией термализованных электронов. Сильное электрическое поле, напряженность которого может превышать 100 кВ/см [110], вызывает полевую миграцию подвижных положительных ионов Li из объема кристалла в эту отрицательно

заряженную область [97]. В результате концентрация ионов Li в облучаемой зоне значительно возрастает. Термализованные электроны в заряженной области нейтрализуют положительно заряженные ионы Li, и на начальной стадии атомы Li собираются в молекулярные кластеры, состоящие из нескольких атомов [111]. С энергетической точки зрения атомам Li выгодно группироваться в молекулярные кластеры, а затем в НЧ (рисунок 3.6), так как потенциальная энергия таких структур уменьшается по мере увеличения их размера [74].

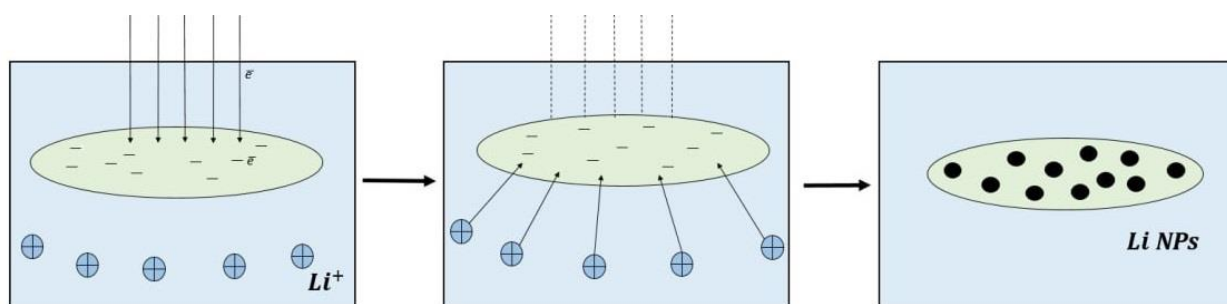


Рисунок 3.6 – Процесс формирования НЧ Li в кристалле LiF при ЭО

Пространственное распределение заряженной области из-за разной подвижности носителей заряда, вероятнее всего, не имеет однородного пространственного распределения при облучении электронами средних энергий, аналогично тому, как это происходит при ЭО серебросодержащих стекол [72, 73]. Заряженные области располагаются слоями, параллельными поверхности, таким же образом и располагаются НЧ.

Радиационные дефекты и нагрев поверхности кристалла электронным пучком повышает эффективность процесса образования НЧ. Стоит отметить, что имеет место и конкурирующий процесс: ионизация атомов металла быстрыми электронами в процессе ЭО, однако возникающие при этом свободные электроны в основном остаются в облученной зоне и снова участвуют в нейтрализации ионов металла.

Здесь преимущество ЭО кристалла LiF перед ЭО стекол заключается в том, что для формирования НЧ нет необходимости в последующей ТО. Причиной этого

является высокая концентрация ионов Li в кристалле LiF, малый радиус ионов и их высокая подвижность.

При малых дозах облучения напряженность электрического поля невелика из-за небольшой концентрации в ней ионов Li, соответственно скорость накопления ионов Li в этой области невелика. Результатом этого является низкая концентрация НЧ Li в облученной зоне (рисунок 3.3). Очевидно, что увеличение дозы облучения приведет к увеличению концентрации НЧ Li. Но при облучении большими дозами происходит снижение концентрации ионов Li вокруг облучаемой зоны. Кроме того, отрицательные ионы фтора, которые остаются на своих местах, образуют электрическое поле, которое частично компенсирует поле, образованное термализованными электронами. Результатом этого является насыщение процесса образования НЧ Li.

По сравнению с облучением электронами с высокими энергиями (несколько МэВ) [97, 96, 99], описанный здесь процесс является более эффективным. Это связано с тем, что большинство низкоэнергетических электронов теряют свою энергию на очень малой площади, что приводит к высокой концентрации термализованных электронов и к высокой амплитуде электрического поля, которое формируется локально.

ЭО кристалла LiF вызывает не только увеличение поглощения, но и появление интенсивной люминесценции в видимой области спектра. На рисунке 3.7 показаны фотографии люминесценции кристалла LiF при $Q = 15-40$ мКл/см² для длин волн возбуждения 405 и 450 нм. Из рисунка видно, что при длине волны возбуждения 405 нм кристалл в местах облучения светится зеленым, а при длине волны возбуждения 450 нм красным.

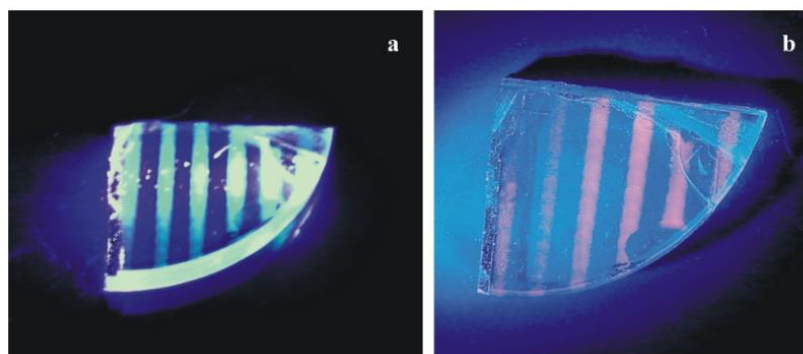


Рисунок 3.7 – Люминесценция кристалла LiF в местах облучения дозами 15-49 мКл/см² для различных длин волн возбуждения: а) - $k = 405$ нм; б) - $k = 450$ нм

Спектры люминесценции облученных участков кристалла LiF представлены на рисунке 3.8. Для длины волны возбуждения 405 нм имеется одна полоса люминесценции в спектральном диапазоне 470-600 нм с максимумом при $k = 540$ нм. Для длины волны возбуждения 450 нм имеются две полосы люминесценции с максимумами на $k = 540$ нм и 670 нм.

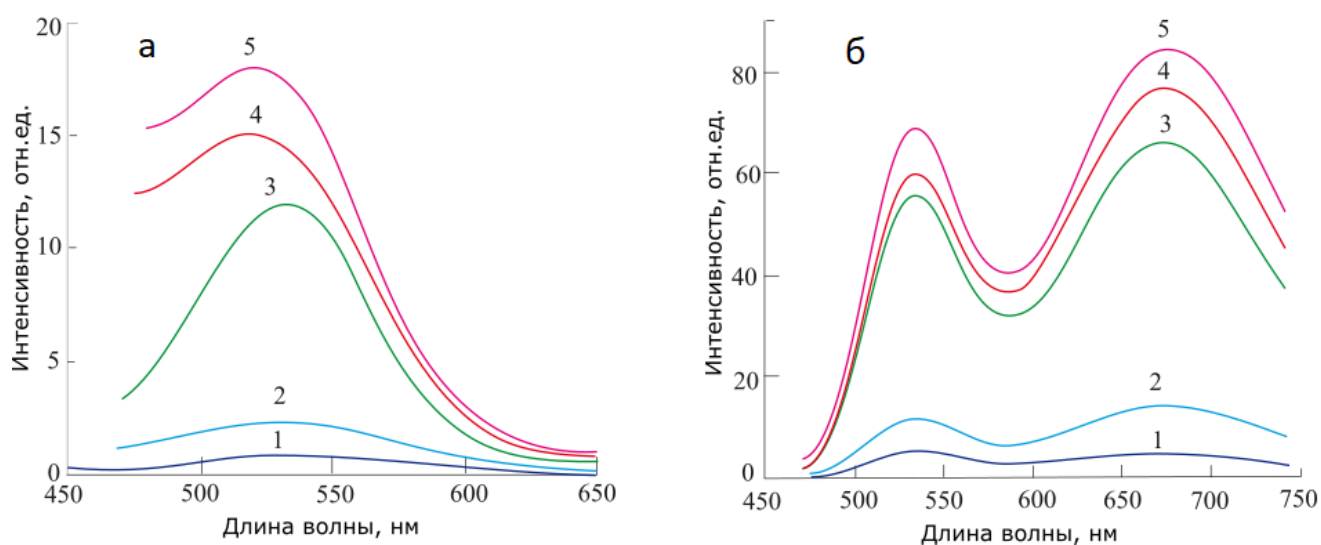


Рисунок 3.8 – Спектры люминесценции кристалла LiF после ЭО для различных доз облучения: 1) - 15; 2) - 20; 3) - 25; 4) - 30; 5) - 35 мКл/см². Длина волны возбуждения: а) - 405 нм; б) - 450 нм

ЭО кристаллов приводит к возникновению точечных дефектов в кристалле [85]. При облучении кристалла LiF могут быть образованы такие типы дефектов как F^- , F_2^- , F_2^{+} , F_3^- , F_3^{+} , F_4^- , F_4^{+} -центры [112], но вклад в люминесценцию вносят

F_2 - и F_3^+ -центры [90, 113], так как обладают интенсивной люминесценцией в видимой области спектра [114, 94]. При этом первая зеленая полоса свечения при 540 нм относится к F_3^+ -центрам, а вторая красная полоса при 670 нм к F_2 -центрам [114]. Также дефекты образуются не только в области, занятой термализованными электронами, но и вокруг нее. Причиной этого является снижение концентрации ионов Li за пределами облучаемой зоны.

Образовавшиеся люминесцентные центры стабильны и сохраняют свои свойства, по крайней мере, в течение нескольких месяцев, так как F_2 - и F_3^+ -центры в кристалле LiF являются долгоживущими [114]. ТО при 200°C в течение 1,5 часов приводит к уменьшению интенсивности зеленой полосы люминесценции и слабо влияет на интенсивность красной полосы люминесценции. Для доз облучения $Q > 50$ мКл/см² люминесценция исчезает из-за значительного увеличения поглощения на длинах волн возбуждения и люминесценции, вызванного большой концентрацией НЧ.

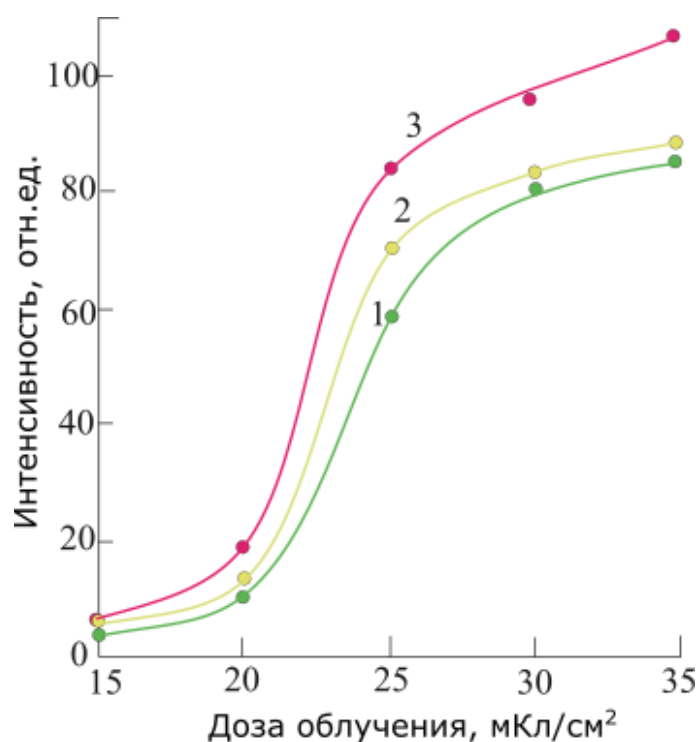


Рисунок 3.9 – Нормализованная интенсивность люминесценции кристалла LiF после ЭО в зависимости от дозы облучения в максимумах интенсивности: 1) -, 2) - $\lambda = 540$ нм; 3) - $\lambda = 670$ нм. Длина волны возбуждения: 1) - $k = 405$ нм; 2) -, 3) - $k = 450$ нм

На рисунке 3.9 показана нормализованная интенсивность люминесценции кристалла LiF после ЭО в зависимости от дозы облучения в максимумах интенсивности для двух длин волн возбуждения. Увеличение дозы облучения с 10 мКл/см² до 35 мКл/см² приводит к увеличению интенсивности свечения в 30-40 раз для различных длин волн. Здесь можно выделить три области: первая при $Q < 18$ мКл/см², вторая при $Q = 18-25$ мКл/см² и третья при $Q > 25$ мКл/см². В первой области наблюдается слабая зависимость интенсивности люминесценции от дозы облучения, а затем резкое увеличение во второй области. Причиной этого является низкая концентрация ионов Li в облучаемой зоне из-за низкой концентрации в ней термализованных электронов. На начальной стадии концентрация точечных дефектов в кристалле очень мала, в основном там присутствуют F-центры. При увеличении дозы облучения, и как следствие увеличение концентрации термализованных электронов, происходит полевая миграция положительных ионов Li в эту отрицательно заряженную область. В результате наравне с ростом НЧ происходит формирование большого количества комплексных дефектов, которые в свою очередь уже обладают люминесценцией.

В третьей области наблюдается постепенное насыщение, которое вызвано главным образом тремя механизмами: увеличение концентрации НЧ Li приводит к увеличению оптического поглощения; увеличение концентрации F_2^- и F_3^+ -центров приводит к концентрационному обесцвечиванию люминесценции; увеличение относительной концентрации фтора приводит к образованию крупных дефектов, которые не обладают люминесценцией.

Выводы к разделу 3.1.

Облучение кристалла LiF сфокусированным электронным пучком средних энергий приводит к формированию НЧ Li и образованию люминесцентных центров, причем формирование НЧ происходит непосредственно во время ЭО. При дозах ЭО $Q = 10-35$ мКл/см² амплитуда полосы плазмонного поглощения увеличивается в 6 раз, а интенсивность люминесценции возрастает в несколько десятков раз. Данный интервал доз является оптимальным для модуляции

оптических свойств кристалла LiF, т.е. оптического поглощения и интенсивности люминесценции. Такой модуляции достаточно для многоуровневой записи оптической информации в восьмеричном или шестнадцатеричном коде, что позволяет производить запись информации с высокой плотностью. Для считывания можно использовать полупроводниковый лазер или светодиод с $k = 450$ нм.

3.2. Кристаллы MgF_2 , CaF_2 , BaF_2

Облучение кристалла MgF_2 электронами с энергией $E = 50$ кэВ привело к появлению нескольких полос поглощения. На спектрах оптической плотности (рисунок 3.10) видно, что появились три перекрывающиеся полосы поглощения с максимумами при 250, 300 и 325 нм. Также на спектрах присутствуют две ярко выраженные перекрывающиеся полосы поглощения при 375 и 400 нм и две слабые полосы при 470 и 520 нм. Для $Q = 100$ мКл/см² поглощение значительно увеличивается во всем спектральном диапазоне. ЭО также привело к окрашиванию кристаллов от слабо-желтого при $Q < 50$ мКл/см² до черного при $Q = 100$ мКл/см² (вставка рисунка 3.10).

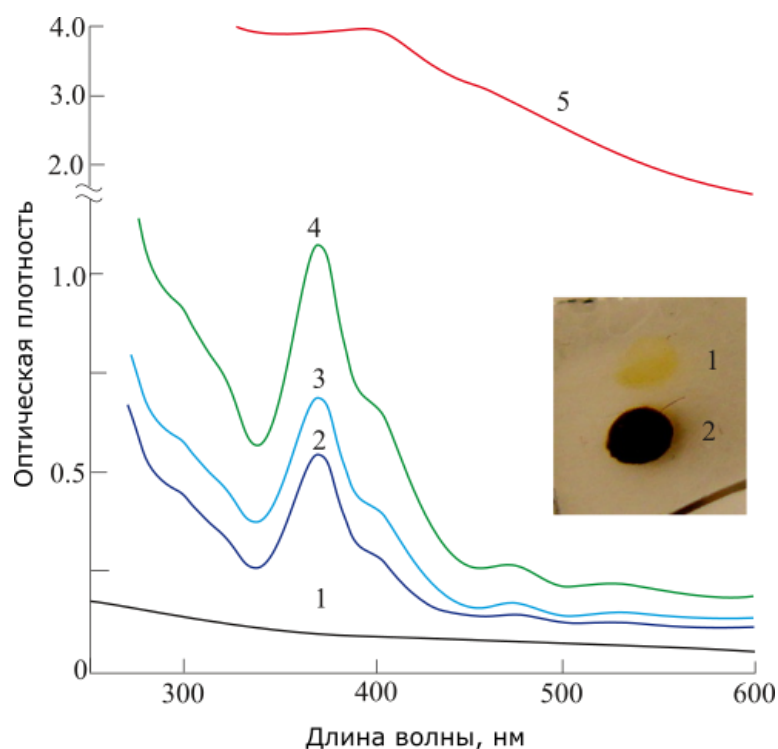


Рисунок 3.10 – Спектры оптической плотности кристалла MgF_2 после ЭО при $E = 50$ кэВ и различных дозах облучения: 1) - до ЭО; 2) - 50; 3) - 60; 4) - 80; 5) - 100 мКл/см².

Вставка: фотография облученных зон: 1) - $Q = 50$ мКл/см²; 2) - $Q = 100$ мКл/см²

На рисунке 3.11 показана зависимость оптической плотности кристалла MgF_2 в максимуме поглощения при 375 нм от дозы ЭО при $E = 50$ кэВ. Зависимость имеет нелинейный характер, и наблюдается сильное увеличение поглощения для $Q > 60$ мКл/см². При $Q > 50$ мКл/см² зависимость близка к экспоненциальной.

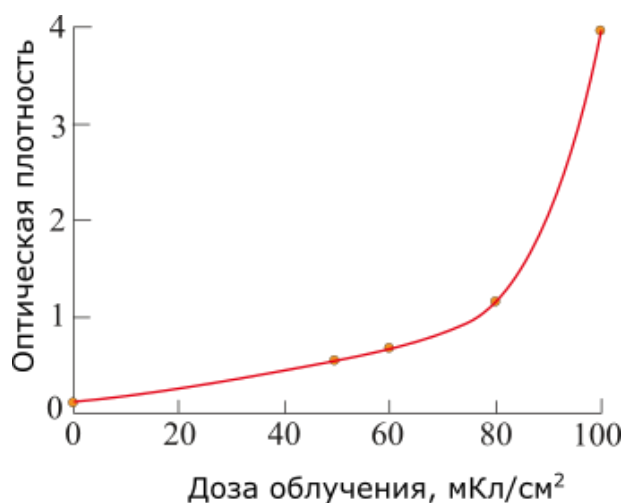


Рисунок 3.11 – Зависимость оптической плотности от дозы кристалла MgF_2 при $\lambda = 375$ нм ЭО и $E = 50$ кэВ

ЭО кристалла MgF_2 приводит не только к увеличению поглощения, но и к появлению люминесценции в видимом диапазоне. На рисунке 3.12 показан спектр люминесценции MgF_2 для $E = 50$ кэВ и $Q = 50$ мКл/см² для длины волны возбуждения 405 нм. Широкая полоса свечения появляется в спектральной области 500-700 нм с максимумом при 570 нм.

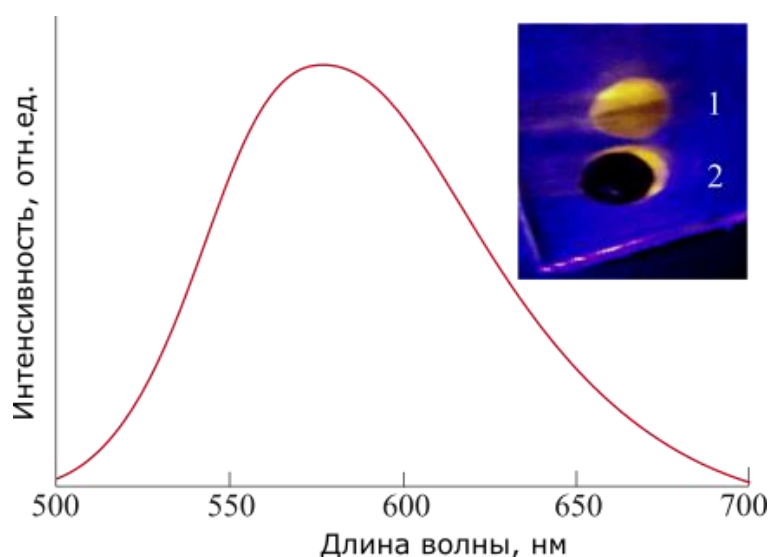


Рисунок 3.12 – Спектр люминесценции кристалла MgF_2 при $E = 50$ кэВ и $Q = 50$ мКл/см².

Вставка: фотография свечения облученных зон: 1) - $Q = 50$ мКл/см²; 2) - $Q = 100$ мКл/см².

Длина волны возбуждения 405 нм

Для дозы облучения $Q = 50$ мКл/см² люминесцентные центры заполняют всю облучаемую площадь, а для $Q = 100$ мКл/см² свечение наблюдается только по периметру облучаемой зоны. Такая особенность связана с тем, что электронный пучок в поперечном сечении не однородный, и по периметру облучаемой зоны доза облучения меньше, чем в ее центральной части. Таким образом, во внешних областях могут проявляться люминесцентные центры.

В случае CaF_2 электронное облучения привело к появлению трех перекрывающихся полос поглощения: широкая полоса низкой интенсивности на интервале 300-400 нм, слабая полоса при 450-500 нм и интенсивная полоса с максимумом при 560 нм. Увеличение дозы облучения изменяет цвет облучаемой зоны от сиреневого до черного (рисунок 3.13).

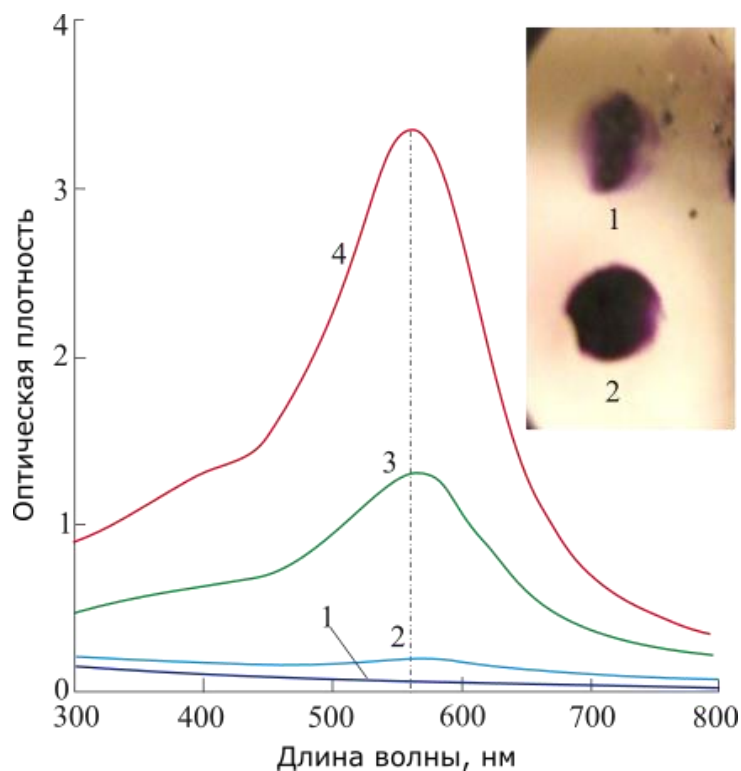


Рисунок 3.13 – Спектры оптической плотности кристалла CaF_2 после ЭО при $E = 50$ кэВ и различных дозах облучения: 1) - до ЭО; 2) - 7; 3) - 50; 4) - 100 мКл/см². Вставка: фотография облученных зон: 1) - $Q = 50$ мКл/см²; 2) - $Q = 100$ мКл/см²

Увеличение дозы облучения привело к увеличению оптической плотности (рисунок 3.14). Свечение облученного CaF_2 в видимой области спектра очень слабое, в отличие от случая с MgF_2 .

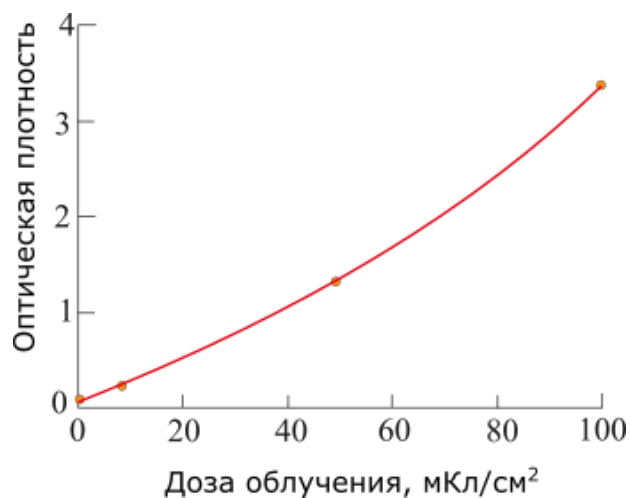


Рисунок 3.14 – Зависимость оптической плотности от дозы ЭО кристалла CaF_2 при $\lambda = 560$ нм и $E = 50$ кэВ

На рисунке 3.15 представлен результат моделирования траекторий электронов для кристаллов MgF_2 , CaF_2 и BaF_2 , которое показало, что максимальные потери энергии электронов для кристаллов MgF_2 и CaF_2 приходятся на глубину 15–24 мкм для энергии электронов 50 кэВ, в то время как для кристалла BaF_2 максимальная глубина проникновения электронов составляет 17 мкм (рисунок 3.16).

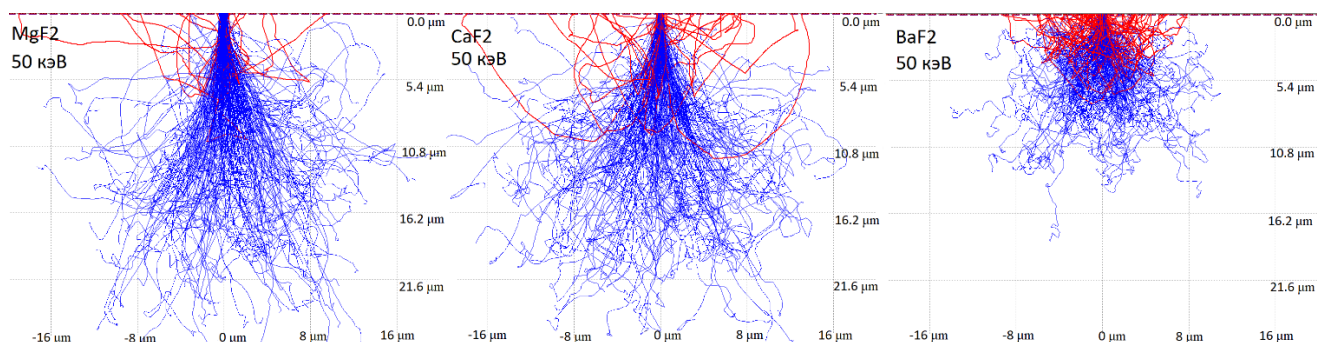


Рисунок 3.15 – Траектории электронов при ЭО кристаллов MgF_2 , CaF_2 и BaF_2 электронами с энергией 50 кэВ

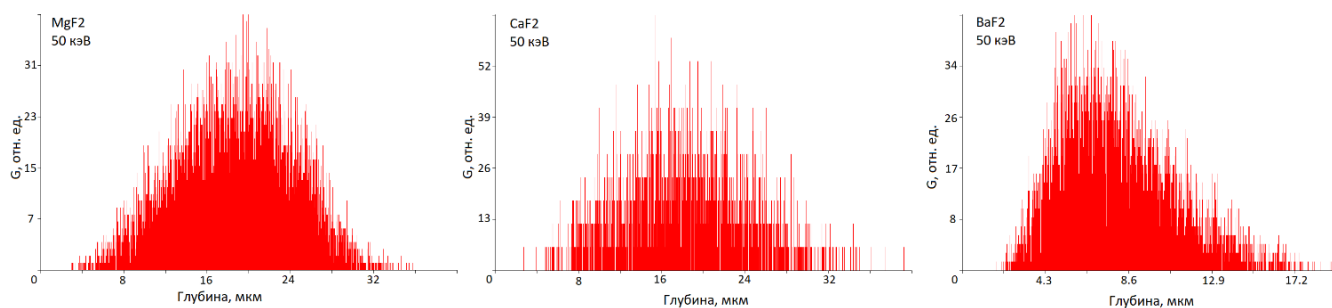


Рисунок 3.16 – Распределение поглощенной энергии электронов по глубине при ЭО кристаллов MgF_2 , CaF_2 и BaF_2 электронами с энергией 50 кэВ

Из-за большой атомной массы и радиуса атомов бария длина свободного пробега электронов в кристалле BaF_2 значительно меньше, чем для кристаллов MgF_2 и CaF_2 , и значительная часть электронов упруго отражается в тонком приповерхностном слое, не позволяя электронам проникать глубже [109]. По этой причине в работе при ЭО кристалла BaF_2 энергия электронов была увеличена до

максимальной, которую позволяла экспериментальная установка, и составляла 70 кэВ.

На рисунке 3.17 представлен результат моделирования траекторий электронов при ЭО с энергией электронов 70 кэВ кристалла BaF_2 . Из рисунка видно, что для данной энергии максимум потерь энергии электронов приходится на глубину 10-20 мкм, а максимальная глубина проникновения электронов составляет 34 мкм.

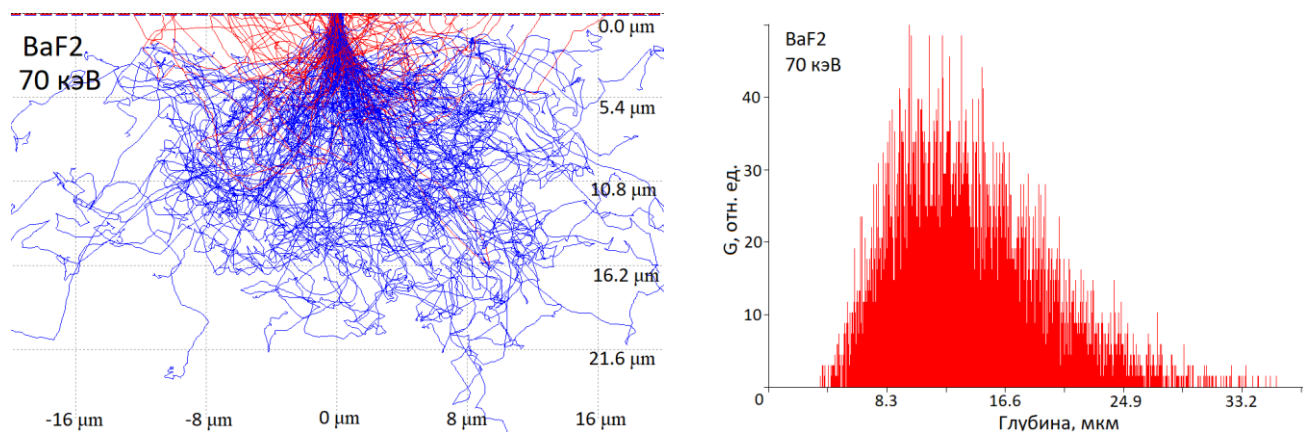


Рисунок 3.17 – Траектории электронов и распределение поглощенной энергии электронов по глубине при ЭО электронами с энергией 70 кэВ кристалла BaF_2

Максимум энергетических потерь определяет глубину залегания отрицательного слоя, в котором формируются НЧ. При этом, как говорилось выше, НЧ в кристалле, вероятнее всего, располагаются слоями, параллельными поверхности.

На спектре оптической плотности (рисунок 3.18) видно, что после облучения при энергии электронов $E = 70$ кэВ появляются три очень слабые полосы поглощения с максимумами при 280, 410 и 650 нм. Для дозы облучения $Q = 100$ мКл/см² облученная зона стала слабожелтой. Никакого свечения в облученных зонах не наблюдалось.

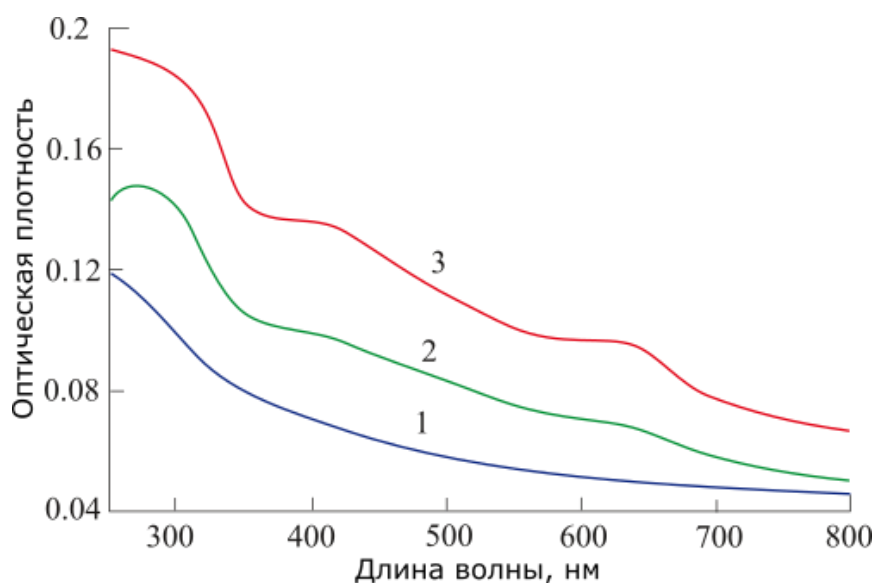


Рисунок 3.18 – Спектры оптической плотности кристалла BaF₂ после ЭО при $E = 70$ кэВ и различных дозах облучения: 1) - до ЭО; 2) - 50; 3) - 100 мКл/см²

Вклад в спектральные характеристики трех данных видов кристаллов также вносят различного рода дефекты, образующиеся при ЭО, как и в случае с кристаллом LiF. Полоса поглощения при 250 нм в кристалле MgF₂ после ЭО (рисунок 3.15) может быть отнесена к F^- - и F^- -центрам [115]. Полосы поглощения при 300 и 325 нм – к F_3^- -центрам [116], полосы поглощения при 440–490 нм к F_3^{+} - и F_2^- -центрам [117], полосы поглощения при 500–550 нм к F_4^- -центрам [116].

Появление двух интенсивных перекрывающихся полос поглощения в кристалле MgF₂ с максимумами при 375 и 400 нм вызвано образованием НЧ Mg. Наличие двух полос поглощения может быть вызвано тем, что НЧ не имеют сферической формы, а представляют собой сфероиды с осями $a = b \neq c$, так как сфероидальные НЧ имеют два плазмонных резонанса, которые соответствуют колебаниям вдоль длинной и короткой осей.

Для более общего случая, для НЧ в виде эллипсоида, выражение для поляризуемости и сечения поглощения [12]

$$\delta_i = 4\pi abc \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_h}{3\varepsilon_p + 3L_i(\varepsilon_p - \varepsilon_h)}, \quad (12)$$

$$L_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dx}{(z_i^2 + x) \sqrt{(a^2 + x)(b^2 + x)(c^2 + x)}}, \quad z_i = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad (13)$$

$$\sigma_a = k \operatorname{Im} \left(\frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \delta_i \right) \quad (14)$$

Множитель L_i в выражении для поляризуемости НЧ зависит от отношения осей эллипсоида. Для вытянутого эллипсоида ($a > b$, $b = c$) выражение можно записать как [17]

$$L_1 = \frac{1 - r^2}{r^2} \left(\frac{-1 + \frac{1}{2r} \ln(1 + r)}{1 - r} \right), \quad (15)$$

$$L_2 = \frac{1 - L_1}{2}, \quad (16)$$

где $r = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}$ – количественное выражение степени вытянутости НЧ.

На рисунке 3.19 показан нормализованный спектр сечения поглощения для сфероидальных НЧ Mg в кристалле MgF_2 с соотношением осей $a/b = 1,055$. Из рисунка видно, что расчетный спектр хорошо согласуется с экспериментальным.

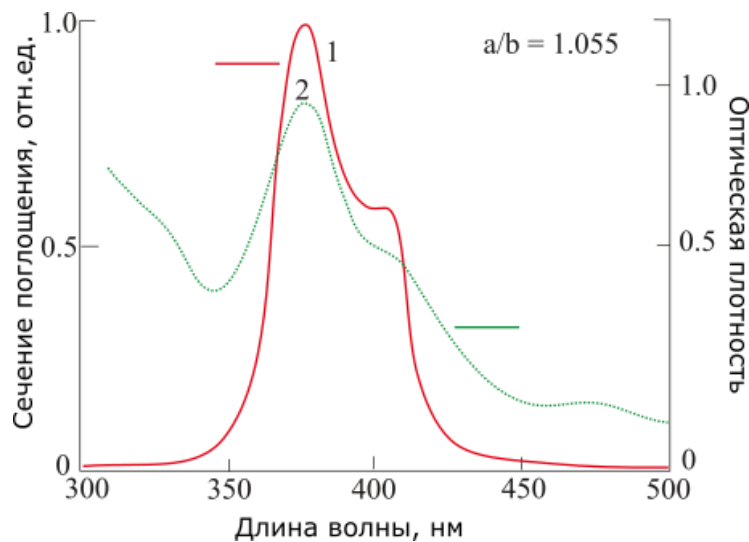


Рисунок 3.19 – 1) - нормализованный спектр сечения поглощения сфероидальных НЧ Mg в кристалле MgF_2 с соотношениями осей $a/b = 1,055$; 2) - экспериментальный спектр оптической плотности кристалла при дозе облучения 80 мКл/см^2

Причинами образования сфероидальных НЧ в кристалле могут быть кристаллографическая ориентация кристалла MgF_2 относительно электронного пучка, а также тип кристаллической решетки, поскольку кристалл MgF_2 единственный из всех исследуемых образцов имеет тетрагональную структуру, и размеры элементарной ячейки не равны по трем направлениям ($a = b \neq c$). Также формирование сфероидальных НЧ может быть вызвано образованием нанотрещин в окружающем кристалле во время роста НЧ.

Основной вклад в люминесценцию кристалла в облученных зонах в спектральном интервале 500-700 нм вносят F_3^+ -центры, которые имеют полосу люминесценции при 541 нм [118]. При этом красное смещение может быть вызвано вкладом F_2 -центров, максимум люминесценции у которых приходится на 678 нм [118].

Полосу поглощения при 350-400 нм в кристалле CaF_2 после ЭО (рисунок 3.18) можно отнести к F - и F_3 -центрам [86, 115, 117]. Слабая полоса поглощения при 450-500 нм обусловлена присутствием F_2 - и F_3^+ -центров [117]. Появление интенсивной полосы поглощения с максимумом при 560 нм соответствует НЧ Са в кристалле CaF_2 . Форма полосы поглощения ПР говорит о том, что НЧ Са имеют сферическую форму.

Расчет сечения поглощения сферических НЧ Са в кристалле CaF_2 показывает, что экспериментальный максимум поглощения имеет длинноволновое смещение на 60 нм (рисунок 3.20, кривая 1, 3). Длинноволновое смещение может говорить о присутствии крупных НЧ, размер которых превышает 20 нм. Также крупные НЧ Са с радиусами 20-30 нм образовывались в [97] при облучении кристалла CaF_2 ультрафиолетовым лазером. Для НЧ, размер которых превышает 20 нм и при этом $r \ll \lambda$, согласно [67], реальная часть диэлектрической проницаемости ε'_p при ПР связана с размером НЧ как

$$\varepsilon'_p = -2\varepsilon_h - \frac{12}{5} \cdot \frac{4\pi^2 r^2 \varepsilon_h^2}{\lambda_p^2}, \quad (17)$$

где ε_h – диэлектрическая проницаемость среды. Тогда с корректировкой по размеру НЧ сечение поглощения σ_a для сферической НЧ имеет вид [67]:

$$\sigma_a = \frac{2\pi^2 r^3}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon_h^{\frac{3}{2}} \varepsilon''}{\varepsilon''^2 + \left(\varepsilon' + 2\varepsilon_h + \frac{48\pi^2 r^2 \varepsilon_h^2}{5\lambda^2} \right)^2}, \quad (18)$$

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

На рисунке 3.20 (кривая 2) приведен спектр сечения поглощения, рассчитанный с поправкой на размер. На рисунке можно увидеть, что этот результат согласуется с полученным в эксперименте (кривая 3 на рисунке 3.20).

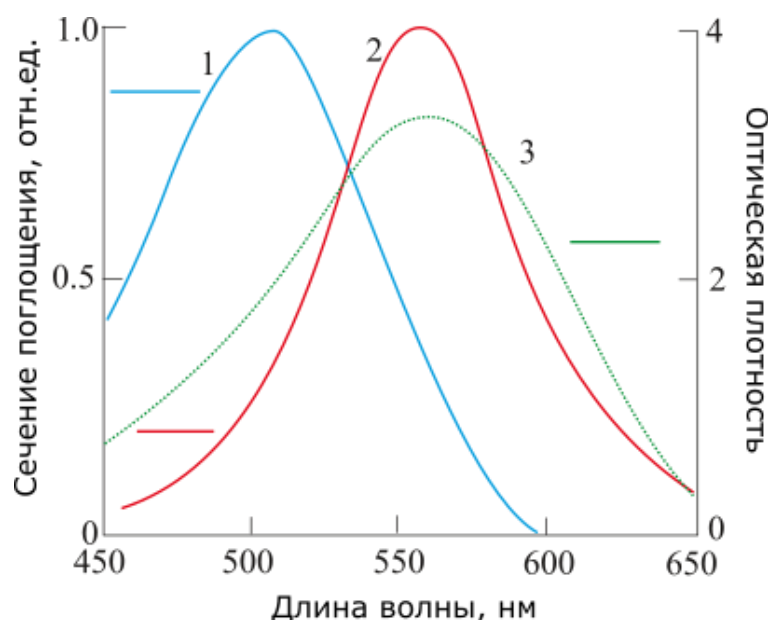


Рисунок 3.20 – 1) - нормализованный спектр сечения поглощения сферических НЧ Са в кристалле CaF_2 ; 2) - нормализованный спектр сечения поглощения сферических НЧ Са в кристалле CaF_2 с поправкой на размер НЧ ($r = 32$ нм); 3) - экспериментальный спектр оптической плотности кристалла при дозе облучения 100 мКл/см^2

Слабая люминесценция кристалла CaF_2 после ЭО может быть вызвана тем, что полосы поглощения и люминесценции люминесцентных центров (F_2^- и F_3^{+} -центров) перекрываются полосой поглощения ПР НЧ Са в кристалле CaF_2 .

Полоса поглощения при 250 нм в облученном BaF_2 (рисунок 3.23) может быть отнесена к F^- и $F^{\cdot-}$ -центрам [115, 117]. Полоса с максимумом при 400 нм может

быть вызвана присутствием F_3 - и R_2 -центров в облученной области [115]. Полоса поглощения с максимумом при 650 нм может быть отнесена к НЧ Ва. В подтверждение этого было проведено моделирование сечения поглощения сферических НЧ Ва в кристалле BaF_2 . Положение рассчитанного максимума сечения поглощения (рисунок 3.21, кривая 1) хорошо согласуется с экспериментальным результатом (кривая 2 на рисунке 3.21).

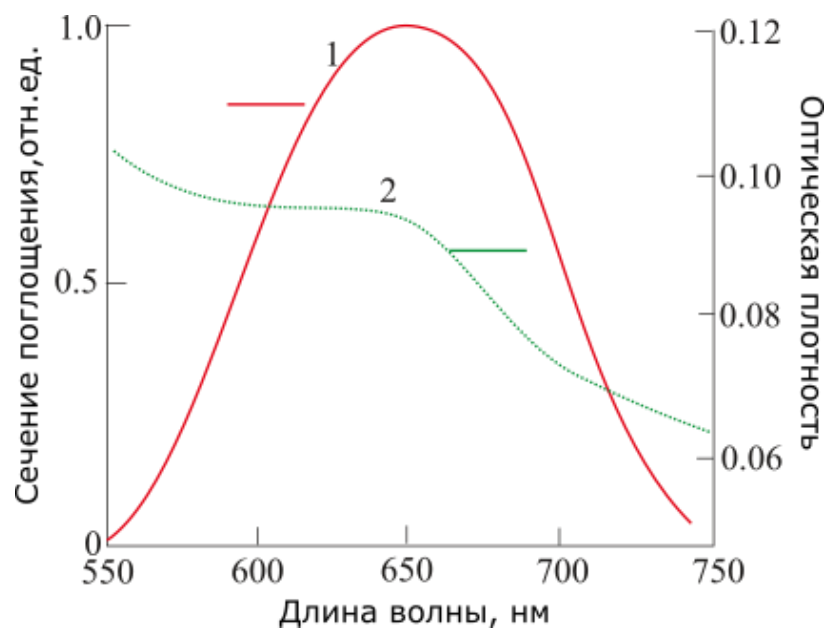


Рисунок 3.21 – 1) - нормализованный спектр сечения поглощения сферических НЧ Ва в кристалле BaF_2 ; 2) - экспериментальный спектр оптической плотности кристалла при дозе облучения 100 мКл/см^2

Отсутствие люминесценции, слабые полосы поглощения точечных дефектов и полоса ПР НЧ Ва могут быть вызваны следующим. Ва имеет большую атомную массу, а сам кристалл BaF_2 имеет большую плотность материала по сравнению с кристаллами MgF_2 и CaF_2 . Это значительно уменьшает толщину слоя, в котором действуют электроны. Ионный радиус Ва больше, чем ионные радиусы Mg и Ca. Это уменьшает подвижность ионов Ва в кристалле. Это привело к уменьшению точечных дефектов и концентрации НЧ Ва.

Механизмы роста НЧ Mg, Ca и Ва при ЭО аналогичны механизмам роста НЧ Li в кристалле LiF, описанным в предыдущем разделе. Это формирование

термализованными электронами отрицательно заряженной области в приповерхностном слое кристаллов. Электрическое поле вызывает миграцию положительно заряженных ионов металла в эту область. В результате возникает высокая концентрация ионов в этом слое, которые нейтрализуют быстрые электроны, что приводит в конечном счете к формированию НЧ Mg, Ca, Ba в кристаллах. Опять же, формирование НЧ происходит непосредственно во время ЭО и не требует дальнейшей ТО.

При росте НЧ происходит несколько процессов, влияющих на оптическую плотность. На начальной стадии облучения концентрация металлических НЧ малого радиуса увеличивается, тем самым увеличивая оптическую плотность. С повышением концентрации конкурируют два процесса. Во-первых, это зависимость скорости роста НЧ от их диаметра, т.е. чем больше НЧ, тем больше скорость его роста. Второй — это «кулоновский взрыв». Во время ЭО НЧ могут ионизироваться электронами. В результате происходит их диссоциация, вызванная электростатическими силами. Эффективность этого процесса возрастает с уменьшением размера НЧ. Таким образом, при длительном ЭО увеличение концентрации малых НЧ замедляется, а концентрация крупных НЧ возрастает. Основным процессом на данном этапе является увеличение размеров НЧ. Известно, что поперечное сечение поглощения НЧ пропорционально ее объему [1]. Например, для сферических НЧ поперечное сечение поглощения пропорционально r^3 . Таким образом, увеличение размеров НЧ приводит к нелинейной зависимости оптической плотности от дозы облучения.

Выводы к разделу 3.2.

Облучение кристаллов MgF_2 , CaF_2 и BaF_2 электронами с энергиями 50 и 70 кэВ приводит к локальному образованию в приповерхностном слое кристаллов НЧ Mg, Ca или Ba, которые обладают ПР в видимой области спектра. В случае MgF_2 образуются сфероидальные НЧ, в случаях CaF_2 и BaF_2 — сферические НЧ. Зависимость поглощения от дозы ЭО не линейна. Это вызвано двумя факторами: увеличением концентрации НЧ и увеличением размера НЧ во время облучения. В

зонах облучения MgF_2 при дозах менее 80 мКл/см^2 наблюдается интенсивная люминесценция в видимой области спектра.

Значительное изменение поглощения при изменении дозы облучения для кристаллов MgF_2 , CaF_2 является перспективным для многоуровневой записи информации в кодах высокого порядка, например, в восьмеричном и шестнадцатеричном. Информация может считана ультрафиолетовым светодиодом с $k = 365 \text{ нм}$ или полупроводниковым лазером с $k = 405 \text{ нм}$.

3.3. Выводы к главе 3

Таким образом, исследовано влияние ЭО облучения на оптические галогенные кристаллы. Показано, что облучение кристаллов электронами средних энергий приводит к формированию металлических НЧ в приповерхностном слое кристаллов, а также к формированию различного рода точечных дефектов, которые обладают люминесценцией в видимой области спектра. Благодаря высокой концентрации ионов металла в кристаллах, рост НЧ в кристаллах происходит непосредственно во время ЭО.

Формирование плазмонных НЧ в кристаллах сфокусированным электронным пучком средних энергий может быть перспективным методом для устройств записи оптической информации, изготовления нелинейных оптических элементов со свойствами метаматериала или для изготовления субмикрометровых источников света.

Образование цветных и люминесцентных центров во фторидных кристаллах при облучении электронами средних энергий позволяет использовать их в интегральной оптике, наноплазмонных устройствах и для записи оптической информации. Формирование НЧ металлов в кристаллах может быть использовано при создании нелинейных оптических материалов и метаматериалов. Стоит отметить, что в интегрированных оптических и наноплазмонных устройствах и при записи оптической информации важно формировать НЧ локально в наноразмерной

области и вблизи поверхности подложки. При облучении электронами высоких энергий (или другими ионизирующими излучениями), электроны проникают внутрь через всю толщину кристалла, что делает невозможным локальное создание НЧ. Поэтому для данных областей применения предпочтительно облучение электронами средних энергий.

Для большинства практических применений материалов с цветными и люминесцентными центрами важно контролировать интенсивность свечения. Примером таких применений является многоуровневая [45] запись оптической информации в кодах высокого порядка. В данном случае при контроле дозы ЭО можно осуществлять контроль интенсивности люминесценции, а также концентрации ЦО.

ГЛАВА 4. Электронное облучение кристаллов NaCl, KCl, KBr

4.1. Спектры оптического поглощения кристаллов

На спектрах оптической плотности для кристалла NaCl до и после облучения электронами с энергией $E = 50$ кэВ видно появление трех полос поглощения при 450, 580 и 730 нм. Амплитуда поглощения увеличивается по мере увеличения дозы облучения кристалла (рисунок 4.1).

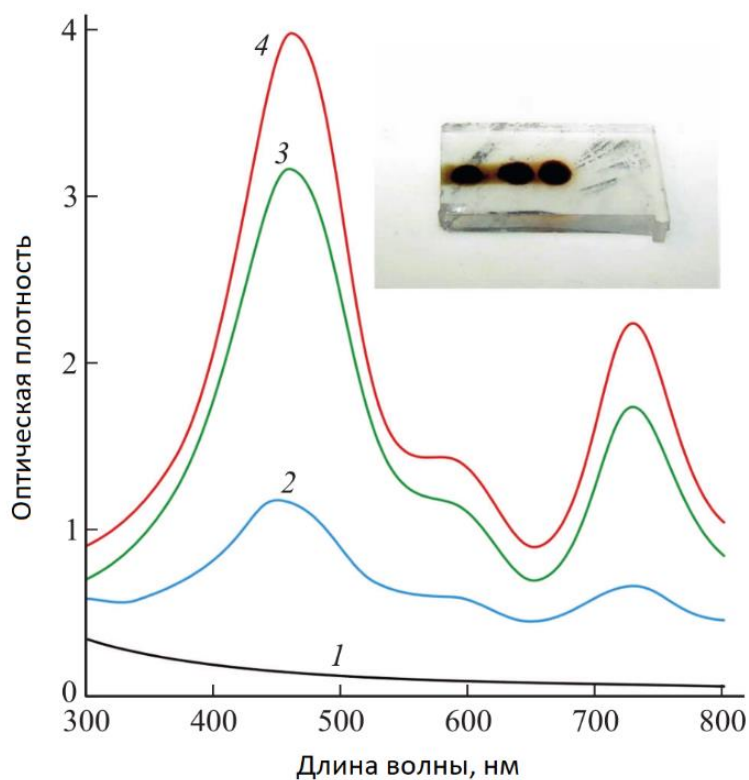


Рисунок 4.1 – Спектры оптической плотности кристалла NaCl для различных доз облучения: 1) - до ЭО; 2) - 10; 3) - 50; 4) - 100 мКл/см². Вставка: фотография кристалла NaCl после ЭО

ЭО кристалла NaCl также привело к изменению окраски кристалла в зоне облучения: от темно-коричневого до черного в зависимости от дозы облучения. На образце также присутствует след от перемещения луча между зонами облучения.

Это говорит о том, что даже при малых дозах облучения (менее 1 мКл/см²) в кристалле происходят заметные изменения (рисунок 4.1, вставка).

ЭО кристалла KCl приводит к появлению нескольких полос поглощения. Максимальная амплитуда поглощения при $\lambda = 550$ нм и три полосы поглощения при 660, 730 и 830 нм. Увеличение дозы облучения приводит к росту амплитуды всех полос поглощения (рисунок 4.2). У кристалла также наблюдалось появление окраски в местах облучения: от светло- до темно-сиреневого (рисунок 4.2, вставка).

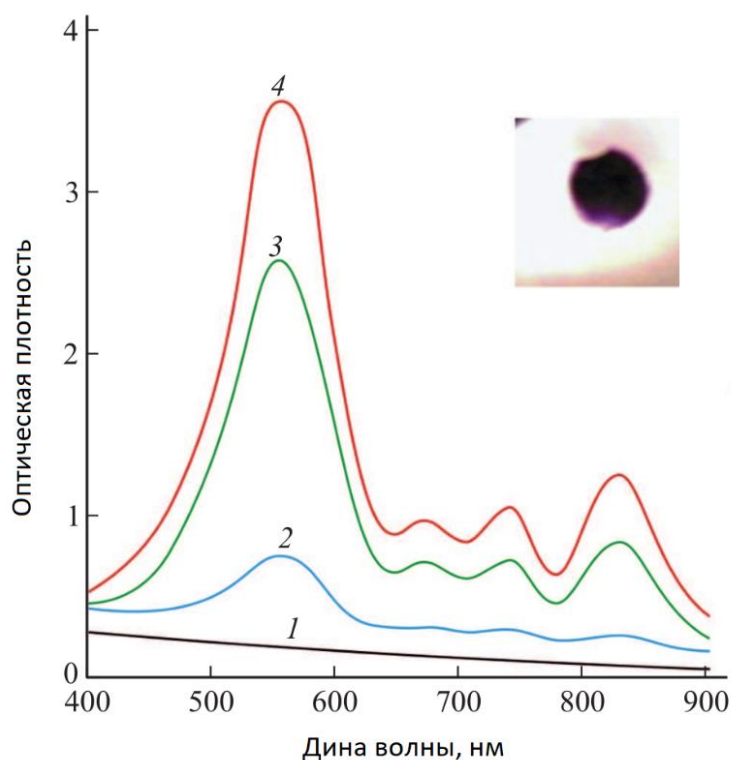


Рисунок 4.2 – Спектры оптической плотности кристалла KCl для различных доз облучения: 1) - до ЭО; 2) - 10; 3) - 50; 4) - 100 мКл/см². Вставка: фотография кристалла KCl после ЭО

ЭО кристалла KBr приводит к появлению интенсивной полосы поглощения с максимумом при $\lambda = 610$ нм (рисунок 4.3). Дополнительные полосы поглощения в длинноволновой области спектра в данном случае отсутствуют. Амплитуда поглощения увеличивается при увеличении дозы облучения. Окраска кристалла изменяется в местах облучения от голубого до темно-синего (рисунок 4.3, вставка).

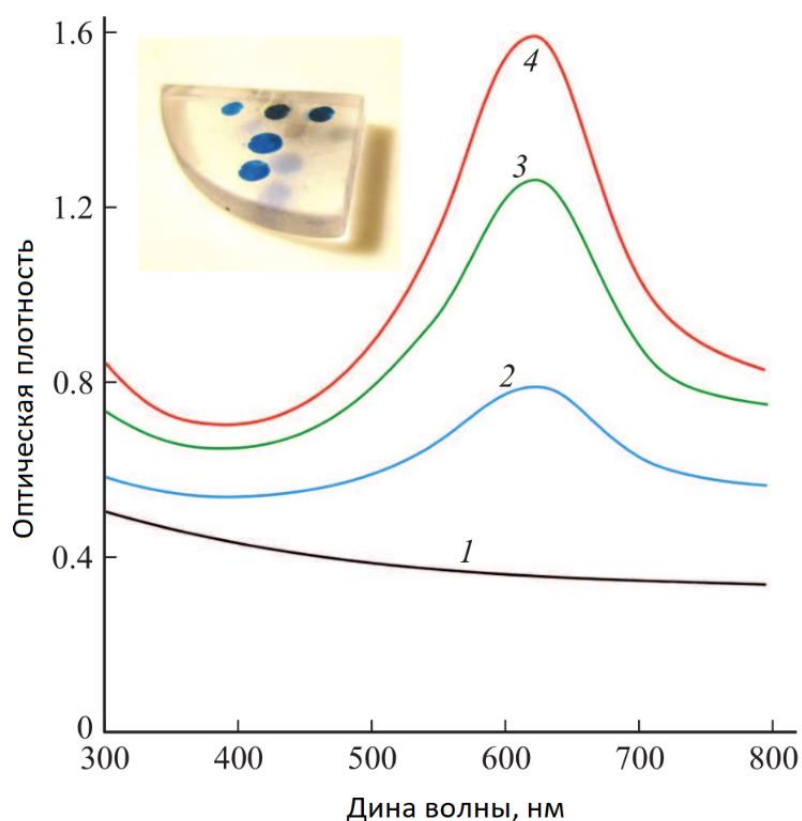


Рисунок 4.3 – Спектры оптической плотности кристалла KBr для различных доз облучения: 1) - до ЭО; 2) - 10; 3) - 50; 4) - 100 мКл/см². Вставка: фотография кристалла KBr после ЭО

Зависимость оптической плотности в максимуме поглощения от дозы облучения для трех кристаллов показана на рисунке 4.4. На начальном участке зависимости ЭО приводит к резкому росту оптической плотности. При дальнейшем увеличении дозы облучения кристаллы NaCl и KCl демонстрируют схожее поведение, увеличение оптической плотности при максимальной дозе облучения в десятки раз. При этом у кристалла KBr наблюдается меньшая зависимость оптической плотности от дозы облучения и возрастает приблизительно в 3,2 раза.

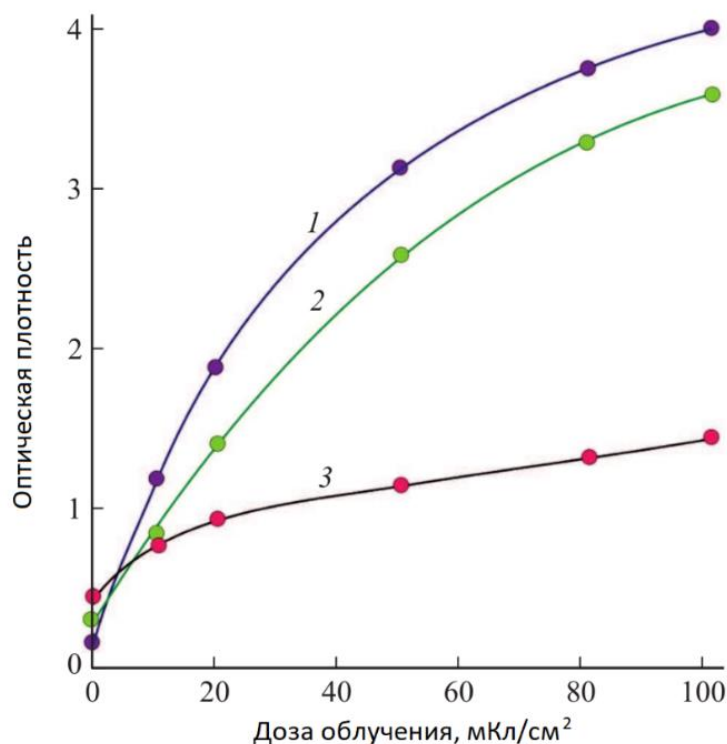


Рисунок 4.4 – Зависимость оптической плотности в максимуме поглощения от дозы ЭО:

1) - NaCl при 450 нм; 2) - KCl при 550 нм; 3) - KBr при 610 нм

Для всех трех кристаллов окраска и поглощение сохраняются при комнатной температуре, по крайней мере в течение нескольких месяцев. Также для данных кристаллов была проведена ТО при 300°C в течение 1 часа. ТО приводит к незначительному уменьшению интенсивности окраски и амплитуды поглощения.

Для кристаллов NaCl, KCl и KBr максимум потерь энергии электронов при ЭО кристаллов электронами с энергией 50 кэВ приходится на глубину 15-20 мкм. Траектории электронов и распределение потерь энергии электронов по глубине представлены на рисунках 4.5 и 4.6.

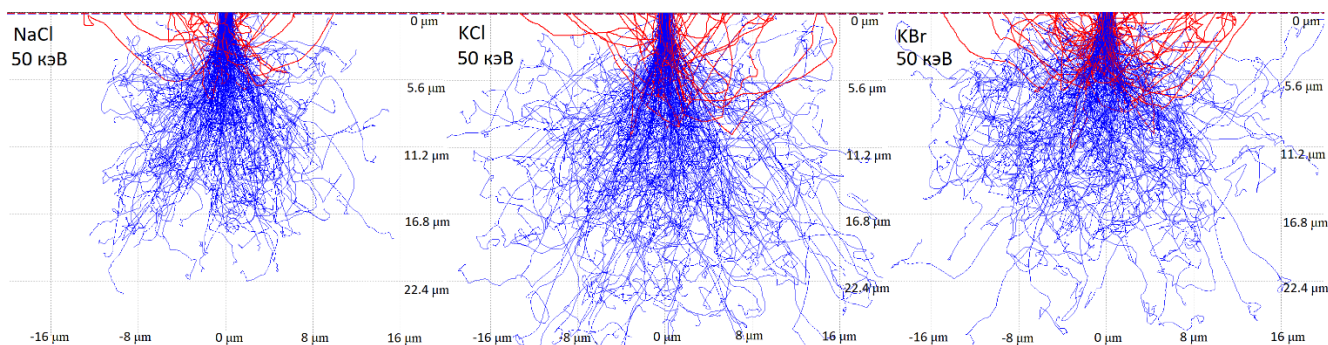


Рисунок 4.5 – Траектории электронов при ЭО кристаллов NaCl, KCl и KBr электронами с энергией 50 кэВ

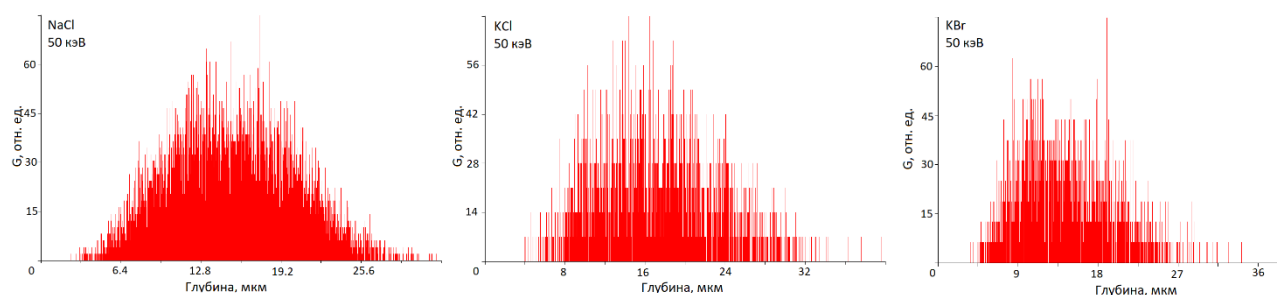


Рисунок 4.6 – Распределение поглощенной энергии электронов по глубине при ЭО кристаллов NaCl, KCl и KBr электронами с энергией 50 кэВ

4.2. Сечение поглощения структуры типа ядро-оболочка

Как уже говорилось в предыдущих главах, облучение ионных кристаллов приводит к образованию различного рода дефектов в кристалле и к формированию металлических НЧ. Процессы, происходящие при ЭО в данной группе кристаллов аналогичны процессам, происходящим во фторидных кристаллах, описанных в предыдущей главе.

Полосы поглощения кристаллов 450 нм – NaCl, 550 нм – KCl и 610 нм – KBr соответствуют НЧ Na и K в кристаллах соответственно. В то же время на спектрах оптической плотности видно, что пики поглощения, соответствующий поглощению НЧ имеют симметричную форму. Такая форма говорит о том, что НЧ имеют сферическую форму.

Результаты численного моделирования сечений поглощения для сферических НЧ Na показаны на рисунке 4.7. Из рисунка 4.7 (кривая 1) видно, что спектральное поглощение НЧ Na в идеальном кристалле NaCl смещено в длинноволновую область спектра относительно экспериментальных данных. Это может говорить о том, что НЧ имеет оболочку с показателем преломления ниже, чем показатель преломления идеального кристалла [3, 12, 80].

Поляризуемость структуры, представляющей собой металлическую НЧ с диэлектрической оболочкой, имеет вид [12]:

$$\delta = 4\pi r_s^3 \frac{\varepsilon_s \varepsilon_a - \varepsilon_h \varepsilon_b}{\varepsilon_s \varepsilon_a + 2\varepsilon_h \varepsilon_b}, \quad (19)$$

$$\varepsilon_a = \varepsilon_c(3 - 2P) + 2\varepsilon_s P,$$

$$\varepsilon_b = \varepsilon_c + \varepsilon_s(3 - P),$$

$$P = 1 - \left(\frac{r_c}{r_s}\right)^3.$$

Здесь ε_h , ε_c , ε_s – диэлектрические проницаемости среды, ядра и оболочки НЧ; r_c – радиус ядра; r_s – радиус оболочки. Пример программы для расчета сечений поглощения НЧ типа ядро-оболочка можно найти в приложении А в конце данной работы.

Результат численного моделирования сечения поглощения твердого Na с оболочкой с показателем преломления ниже, чем показатель преломления окружающей среды показаны на рисунке 4.7 (кривая 2). При моделировании показатель преломления оболочки $n_s = 1.4$, а толщина оболочки принималась равной 7 нм. Дальнейшее увеличение толщины оболочки не влияет на спектральное положение ПР, так как НЧ начинает воспринимать оболочку как протяженную окружающую среду.

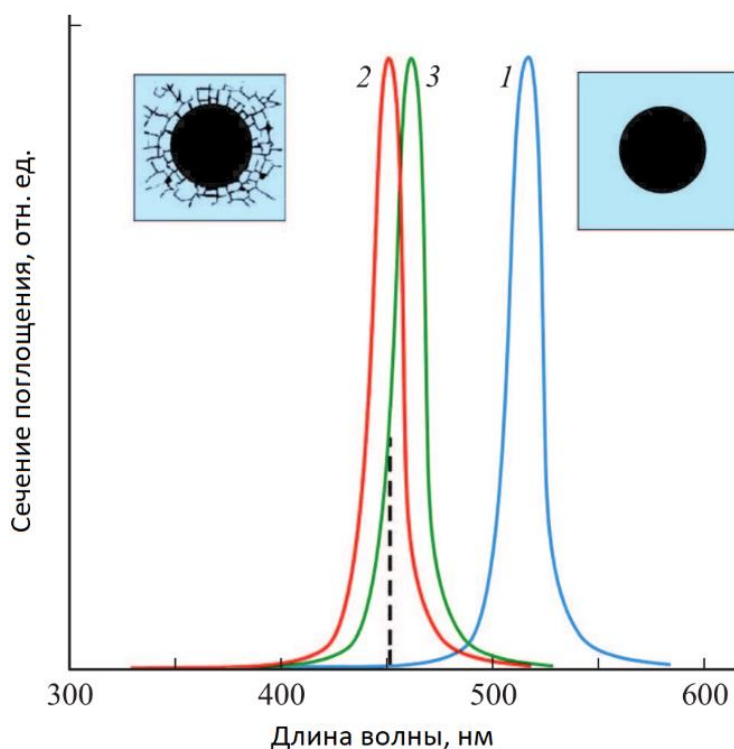


Рисунок 4.7 – Расчетные нормированные спектры сечения поглощения сферических НЧ Na в кристалле NaCl: 1) - твердый Na в идеальном кристалле; 2) -, 3) - твердый/жидкий Na в оболочке из дефектов кристалла. Штриховая линия - экспериментальное положение пика ПР.
Вставки - геометрия НЧ

Поскольку ЭО приводит к нагреванию поверхности образца до 180-190°C, а температура плавления Na и K равны 97.8 и 63.5°C, существует вероятность того, что НЧ могут находиться в кристаллах в виде переохлажденной жидкости. Поэтому было проведено моделирование сечения поглощения жидкого Na с диэлектрической оболочкой с низким показателем преломления в кристалле NaCl (рисунок 4.7, кривая 3). В данном случае происходит незначительный сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область спектра.

Аналогичные результаты численного моделирования сечений поглощения НЧ Na и K в кристаллах KCl и KBr представлены на рисунках 4.8 и 4.9. Из рисунков видно, что экспериментальные данные согласуются с моделью, которая была справедлива для НЧ Na в кристалле NaCl. В данном случае также на спектрах наблюдается коротковолновый сдвиг поглощения, и НЧ в кристалле представляют собой структуру ядро с оболочкой, показатель преломления которой ниже

показателя преломления исходного идеального кристалла. При этом показатель преломления для KCl хорошо согласуется при $n_s = 1.3$ и для KBr при $n_s = 1.36$. Расчет сечения поглощения для жидкого ядра с диэлектрической оболочкой также незначительно отличаются от расчета для твердого ядра с оболочкой: наблюдается длинноволновый сдвиг.

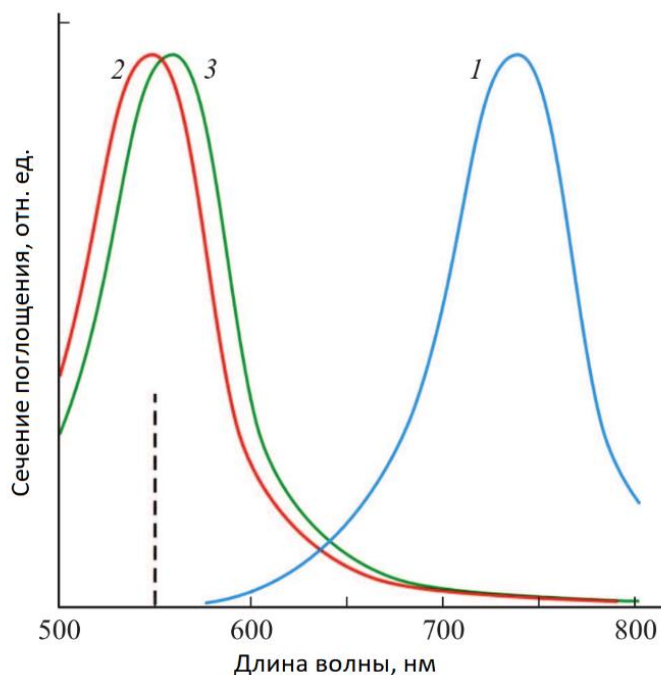


Рисунок 4.8 – Расчетные нормированные спектры сечения поглощения сферических НЧ К в кристалле KCl: 1) - твердый К в идеальном кристалле, 2) - твердый К в оболочке из дефектов кристалла, 3) - жидкий К в оболочке из дефектов кристалла. Пунктир - экспериментальное положение пика ПР

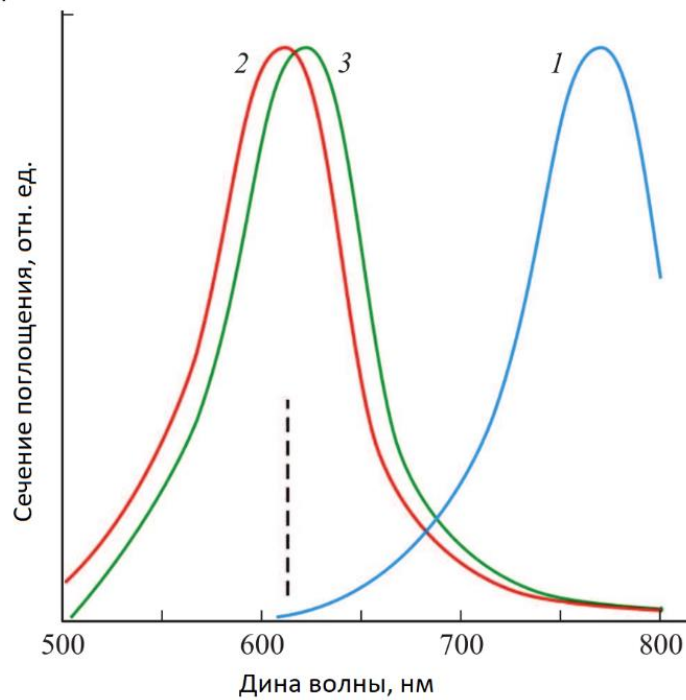


Рисунок 4.9 – Расчетные нормированные спектры сечения поглощения сферических НЧ К в кристалле КВг: 1) - твердый К в идеальном кристалле, 2) - твердый К в оболочке из дефектов кристалла, 3) - жидкий К в оболочке из дефектов кристалла. Пунктир - экспериментальное положение пика ПР

Анализируя рисунки 4.7-4.9 определенно ответить на вопрос в каком состоянии, жидком или твердом, находятся НЧ в кристалле нельзя. Это связано с тем, что оптические константы твердых и жидких Na и K в кристаллах NaCl, KCl и KBr отличаются незначительно, а экспериментальные полосы плазмонного поглощения имеют значительную ширину. Уширение полосы плазмонного поглощения, полученного в эксперименте, может быть вызвано разбросом показателей преломления оболочки вокруг НЧ в облученной зоне кристалла, ее неоднородной толщины, а также с отклонением ее формы от сферической.

Наличие диэлектрической оболочки может быть обусловлено большим количеством кристаллических дефектов, образующихся вокруг НЧ. Дефекты формируются в процессе ЭО из-за перемещения подвижных ионов натрия и калия в отрицательно заряженную область в приповерхностном слое кристалла, сформированную термализованными электронами. Также дефекты могут быть обусловлены образованием нанотрещин в процессе роста НЧ.

4.3. Особенности в длинноволновой области спектра

На спектрах оптической плотности после блуечения кристаллов NaCl и KCl электронами с энергией $E = 50$ кэВ (рисунки 4.1 и 4.2) присутствуют дополнительные пики поглощения в длинноволновой области спектра. В данной группе кристаллов могут образовываться радиационные дефекты, такие как F -, F_2 - и F_3 -центры, однако, их спектральное положение полос поглощения не совпадает [119]. К тому же данные типы дефектов в кристаллах при комнатной температуре нестабильны.

Возможной причиной таких особенностей может быть интерференция, возникающая в слоистой структуре, поскольку ЭО приводит к формированию отрицательно заряженных слоев, параллельных поверхности, НЧ также располагаются слоями. В композитном слое, содержащем металлические НЧ, эффективный комплексный показатель преломления отличается от показателя преломления окружающей среды. Такая структура может приводить к модуляции коэффициента пропускания.

Моделирование слоев с различными показателями преломления проводилось с использованием рекуррентного метода [105]. Расчет оптических свойств трехслойной интерференционной системы с композитным слоем с металлическими НЧ проводился по формулам Френеля. В данной работе рассматривается нормальное падение света на поверхность кристалла, поэтому формулы Френеля для преломленной и отраженной волн можно записать как

$$E_1 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \cdot E_0, \quad (20)$$

$$E_1 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \cdot E_0,$$

$$E_2 = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \cdot E_0, \quad (21)$$

где n_1 – показатель преломления среды, из которой падает волна, n_2 – показатель преломления среды, в которую волна проходит. Коэффициент отражения при этом имеет вид:

$$R = \frac{E_1^2}{E_0^2} = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2 \quad (22)$$

Для наглядности рассмотрим отражение света в системе из двух прозрачных сред с показателями преломления n_1 и n_3 , разделенных между собой тонким слоем толщины h (слоем НЧ в нашем случае) с показателем преломления n_2 , причем толщина слоя меньше длины волны падающего излучения. Примерная схема представлена на рисунке 4.10.

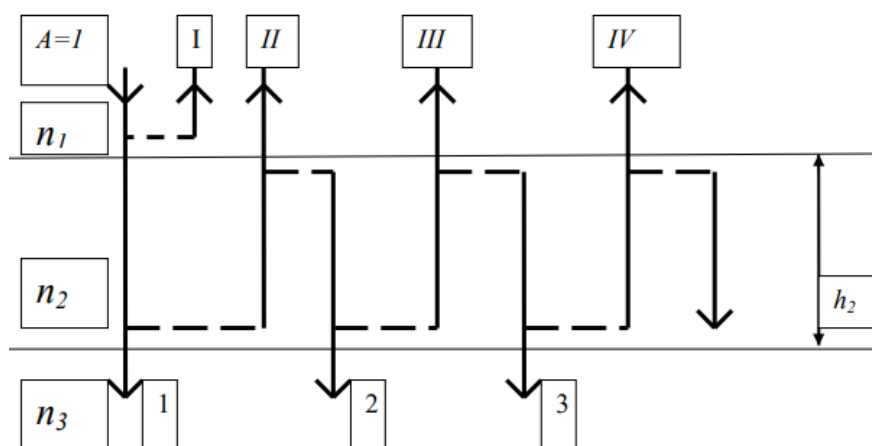


Рисунок 4.10 – Схема отражения света в трехслойной структуре с различными показателями преломления [105]

Плоская волна с амплитудой E_0 падает по нормали к поверхности границы раздела и частично отражается. Амплитуда отраженного луча I равна $r_{12} = (n_1 - n_2)/(n_1 + n_2)$. Луч II имеет амплитуду $\delta_{12}r_{23}\delta_{21}e^{-i\Delta_2}$, где r_{23} , δ_{12} , δ_{21} – коэффициенты Френеля для двух границ раздела. После двукратного прохождения слоя лучом II , между лучами I и II возникает разность хода $\Delta_2 = 4\pi n_2 h_2 / \lambda$. Амплитуда луча III после выхода в первую среду равна $\delta_{12}r_{23}^2\delta_{21}e^{-2i\Delta_2}$, и т. д. для

последующих лучей. Результирующая амплитуда отраженной волны будет определяться как сумма бесконечного ряда $I+II+III+IV\dots$

$$r_{13} = r_{12} + \delta_{12}r_{23}\delta_{21}e^{-i\Delta_2} + \delta_{12}r_{23}^2\delta_{21}e^{-2i\Delta_2} + \dots \quad (23)$$

или

$$r_{13} = \frac{\left(\frac{r_{23}(1 - r_{12})^2 + e^{(-i\Delta_2)}}{1 + r_{12}r_{23}e^{(-i\Delta_2)}} + r_{12} + r_{23}e^{(-i\Delta_2)} \right)}{(1 + \dots + r_{12}r_{23}e^{(-i\Delta_2)})}, \quad (24)$$

$$\delta_{13} = \frac{\delta_{12}\delta_{23}e^{(-i\Delta_2)}}{1 + r_{12}r_{23}e^{(-i\Delta_2)}} \quad (25)$$

При моделировании вводилось понятие эффективного показателя преломления среды n_{eff}^* , содержащей НЧ (рисунок 4.11) и проводилось варьирование толщины слоев и эффективного показателя преломления. Пример программы для моделирования такой трехслойной структуры представлен в приложении Б.

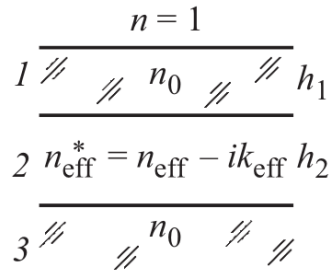


Рисунок 4.11. – Геометрия трехслойной интерференционной структуры с композитным слоем НЧ с комплексным показателем преломления

На рисунке 4.12 представлены результаты моделирования трехслойной интерференционной структуры с композитным слоем НЧ. Расчетные характеристики такой структуры для кристаллов приведены в таблице 4.1.

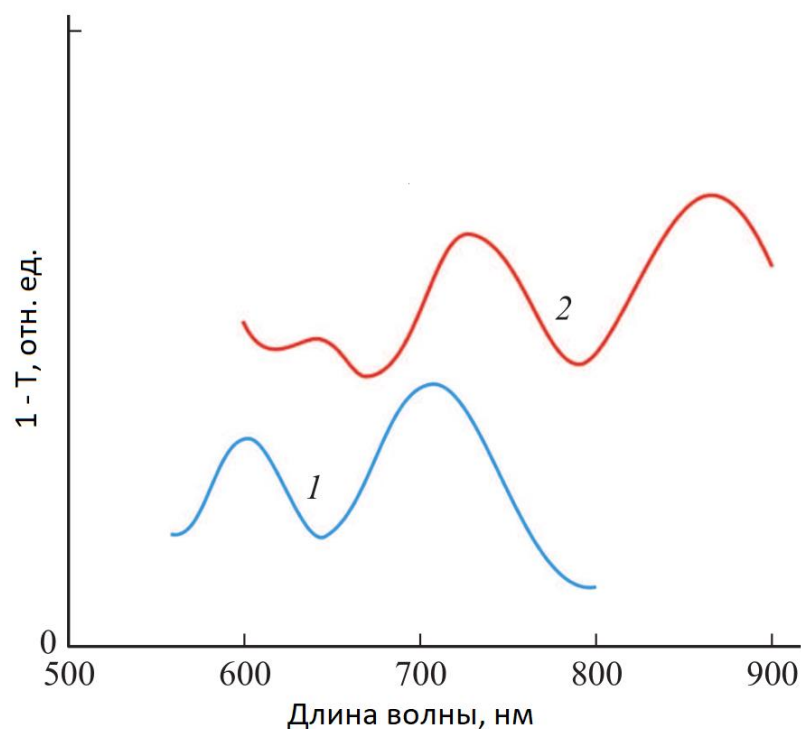


Рисунок 4.12 – Расчетные интерференционные спектры трехслойной структуры:

1) - кристалл NaCl; 2) - кристалл KCl

Таблица 4.1 – Расчетные характеристики интерференционной слоистой структуры

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

Сравнивая рисунки 4.1, 4.2 и 4.12, можно увидеть соответствие расчетных интерференционных характеристик и экспериментальных результатов. При этом интерференция отсутствует в спектральном интервале ПР НЧ, так как ПР значительно снижает эффективность интерференции. Из таблицы 5.1 видно, что эффективные показатели преломления таких композитных слоев, содержащих НЧ, близки к единице, это вызвано тем, что показатели преломления НЧ Na и K на этом интервале очень малы (для Na $n \approx 0.035$, для K $n \approx 0.05$ [120]).

Оценка фактора заполнения композитного слоя из НЧ с оболочкой проводилась через введение эквивалентной НЧ без оболочки и определение ее

эффективной диэлектрической проницаемости ϵ согласно М. Гарнетту и Дж. Ми [106]:

$$\frac{\epsilon - 1}{(\epsilon + 2) - (\epsilon - 1)x^2 - \frac{(\epsilon - 1)x^2 2i}{3}} = \frac{3ia_1}{2x^3} p, \quad (26)$$

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

$$\delta = \frac{3ia_1}{2x^3}, x = \frac{2\pi r_s}{\lambda} \quad (28)$$

Фактор заполнения f согласно теории М. Гарнетта [106, 107, 108]:

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_h}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_h} = f \frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + 2\epsilon_h} \quad (28)$$

Здесь ϵ_{eff} – эффективная диэлектрическая проницаемость композитного слоя.

Рассчитанные характеристики позволяют оценить фактор заполнения f композитного слоя с НЧ, который составляет 0.25-0.27.

При численном моделировании использовались оптические константы из [120, 122].

4.4. Выводы к главе 4

ЭО кристаллов NaCl, KCl, KBr приводит к формированию плазмонных металлических НЧ Na и K в приповерхностных слоях кристаллов. Методами численного моделирования сечений поглощения НЧ в кристаллах установлено, что НЧ представляют собой структуру типа металлическое ядро – диэлектрическая оболочка из дефектов кристалла, показатель преломления которой ниже показателя преломления исходного идеального кристалла. При этом оптические методы

исследования не дают точного ответа, в твердом или жидком состоянии находятся НЧ.

Благодаря высокой концентрации ионов металла в кристаллах, рост НЧ в кристаллах происходит непосредственно во время облучения. ЭО также может приводить к формированию композитного слоя НЧ с низким эффективным показателем преломления в приповерхностном слое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с целью настоящей диссертационной работы исследован метод модификации приповерхностных слоев оптических галогенных кристаллов посредством облучения электронами средних энергий, в процессе которого происходит формирование металлических НЧ в кристаллах в зоне облучения.

Рост НЧ происходит непосредственно во время облучения и не требует дальнейшей ТО, благодаря высокой концентрации ионов металла, что является преимуществом перед стеклами. Выбранный диапазон энергий является более эффективным по сравнению с облучением электронами высоких энергий, так как большинство электронов теряют энергию в тонком приповерхностном слое, высокой амплитуде электрического поля и высокой концентрации ионов металла в облучаемой зоне. Данный метод может быть использован для создания устройств наноплазмоники.

На основе исследованных процессов получен следующие результаты:

- Облучение кристалла LiF электронами средних энергий и дозами 7-100 мКл/см² приводит к формированию сферических НЧ лития в кристалле на глубине 30-35 мкм радиусом менее 20 нм.
- Облучение кристалла LiF электронами средних энергий и дозами 7-50 мКл/см² приводит к появлению интенсивной люминесценции в видимой области спектра, обусловленной формированием точечных дефектов, таких как F_2^- и F_3^{+} -центры.
- Облучение кристалла BaF₂ электронами средних энергий и дозами 50-100 мКл/см² приводит к формированию сферических НЧ бария в кристалле на глубине 10-12 мкм радиусом менее 20 нм.
- Облучение кристалла MgF₂ электронами средних энергий и дозами 7-100 мКл/см² приводит к формированию сфероидальных НЧ магния в кристалле на глубине 18-22 мкм с соотношением осей $a/b = 1,055$.

- Облучение кристалла MgF_2 электронами средних энергий и дозами 7-80 мКл/см² приводит к появлению интенсивной люминесценции в видимой области спектра, обусловленной формированием точечных дефектов, таких как F_2^- , F_3^+ -центры.
- Облучение кристалла CaF_2 электронами средних энергий и дозами 7-100 мКл/см² приводит к формированию сферических НЧ кальция в кристалле на глубине 18-22 мкм радиусом 32 нм.
- Облучение кристаллов NaCl , KCl и KBr электронами средних энергий и дозами 10-100 мКл/см² приводит к формированию сферических НЧ натрия и калия соответственно, имеющих диэлектрическую оболочку с низким показателем преломления, на глубине 10-20 мкм для различных кристаллов радиусом менее 20 нм.

Таким образом, в диссертационной работе предложено описание механизмов формирования металлических НЧ в галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов при облучении электронами средних энергий. Представленные исследования базируются на результатах исследований влияния ионизирующего излучения на щелочные и щелочноземельные кристаллы, а также на результатах исследований влияния ЭО на стекла с ионами металлов российских и зарубежных авторов. Структурные свойства полученных НЧ установлены с помощью полученных экспериментально спектров оптической плотности с рассчитанными сечениями поглощения металлических НЧ в кристаллах.

Полученные структуры могут найти широкое применение в медицине и иммуноанализе, ввиду простоты изготовления, компактности и функциональности, а также возможности исследования количественного анализа химических и биологических величин в режиме реального времени.

Так как в композитных средах с металлическими НЧ в условиях ПР нелинейная восприимчивость может значительно возрасти, то результаты работы также могут быть полезны для изготовления различного рода элементов нелинейной оптики, и структуры типа металлическое ядро с диэлектрической

оболочкой могут быть применены в качестве таких элементов, так как спектральное положение ПР зависит от соотношения радиусов ядра и оболочки.

Автор благодарит своего научного руководителя Олега Алексеевича Подсвирова за научное руководство и помощь в проведении и обсуждении эксперимента, выражает огромную признательность Александру Ивановичу Сидорову за поддержку, наставление и помощь в обсуждении и интерпретации результатов.

Список условных обозначений и сокращений

ЛП – локализованный плазмон

ЛПП – локализованный поверхностный плазмон

НК – нанокластер

НПС – нанопористое стекло

ПР – плазмонный резонанс

НЧ – наночастица

ПП – поверхностный плазмон

ППР – поверхностный плазмонный резонанс

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТО – термическая обработка

ФТР – фототерморефрактивный

ЦО – центр окраски

ЭО – электронное облучения

РММА – полиметилметакрилат

E – падающая волна, энергия электронов

e – заряд электрона

ω – частота излучения

ε – диэлектрическая проницаемость

c – скорость света

k – волновой вектор

λ – длина волны излучения

n – показатель преломления

δ – поляризуемость

σ_a, σ_s – сечение поглощения и рассеяния

r – радиус наночастицы

Q – доза электронного облучения

j – плотность электронного тока

R – коэффициент отражения

T – коэффициент пропускания

$r_{i-1,i}, \delta_{i-1,i}$ – амплитудные коэффициенты Френеля

h – толщина композитного слоя с наночастицами

Список литературы

1. Климов, В. В. Наноплазмоника / В. В. Климов. – М.: Физматлит, 2010. – 480 с.
2. Майер, С. А. Плазмоника: теория и приложения // С. А. Майер – М.–Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2011. – 296 с.
3. Никоноров, Н. В. Нанопотоника и Наноплазмоника // Н. В. Никоноров, А. И. Сидоров – СПб.: НИУ ИТМО, 2014. – 120 с.
4. Лисица, В. С. Введение в нанооптику. – М.: МФТИ, 2012. 159 с.
5. William L. Barnes, Alain Dereux, Thomas W. Ebbesen. Surface Plasmon Subwavelength Optics // Nature. – 2003. – V. 424. – P. 824-830.
6. Вартамян, Т. А. Основы физики металлических наноструктур: учебное пособие, курс лекций / Т. А. Вартамян – Санкт-Петербург: НИУ ИТМО, 2014. – 133 с.
7. Homola, Jiri. Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species // Chemical reviews. – 2008. – V. 108. – P. 462-493.
8. Щербинин, Д. П. Практикум по моделированию оптических свойств металлических наноструктур / Д. П. Щербинин, Т. А. Вартамян. – СПб: Университет ИТМО, 2021. – 99 с.
9. Willets, Katherine A., Richard P. Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing // Annual review of physical chemistry. – 2007. – V. 58. – P. 267-297.
10. Kelly, K. Lance, Coronado Eduardo, Zhao Lin Lin et al. 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.
11. Хлебцов, Н. Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // Квантовая электроника. – 2008. – Т. 38. – № 6. – С. 504-529.
12. Дёмишев, И. А. Численное моделирование оптических свойств металлических наночастиц: учебное пособие / И. А. Дёмишев, А. И. Сидоров. – СПб: Университет ИТМО, 2016. – 52 с.

13. Garcia, M. A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2011. – V. 44. – P. 283001.
14. Gutierrez, Vela Yael, Ortiz Dolores, Osa Rodrigo et al. Evaluation of effective medium theories for spherical nano-shells // *arXiv: Optics*. – 2017.
15. Galush, William, Shelby Sarah, Mulvihill Martin et al. A nanocube plasmonic sensor for molecular binding on membrane surfaces // *Nano Letters*. – 2009. – V. 9. – P. 2077-2082.
16. Mock, J., Barbic Mladen, Smith D. et al. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles // *The Journal of Chemical Physics*. – 2002. – V. 116. – P. 6755–6759.
17. Назаренко, В. Н., Нестеренко О. В., Радченко И. С., Степанкина И. Б. Оптические свойства наночастиц лития // *ВЕЖПТ*. – 2013. – №5 (63). – С. 8-18.
18. Михайлов, М. Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов / М. Д. Михайлов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 259 с.
19. Чекман, И., Яскевич Я. Нанотехнологии и наноэтика: инновационные приоритеты // *Наука и инновации*. – 2012. – № 12 (118). – С. 60-66.
20. Begletsova, Nadejda, Selifonova Ekaterina, Zakharevich Andrey et al. Preparation of colloidal solution of copper nanoparticles using cationic surfactant. – 2017. – V. 9. – P. 14-21.
21. Сидский, В. В. Золь-гель технологии в микро- и наноэлектронике : практическое пособие / В. В. Сидский, А. В. Семченко, В. В. Васькевич; Гомельский гос. ун-т им. Ф. Скорины. – Гомель: ГГУ им. Ф. Скорины, 2020. – 45 с.
22. Синтез и свойства наночастиц, сплавов и композиционных наноматериалов на основе переходных металлов : коллект. моногр. / Д. Г. Муратов, Л. В. Кожитов, И. В. Запороцкова, В. С. Сонькин [и др.] ; Федер. гос. авт.

- образоват. учреждение высш. образования «Волгогр. гос. ун-т», Нац. исслед. технол. ун-т «МИСиС». – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2017. – 644 с.
23. Особенности электропроводности наноструктурированных систем : учеб. пособие / С. М. Аракелян [и др.] ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2015. – 108 с.
 24. Гырылов, Е. И. Исследование коллоидных растворов наночастиц, полученных при лазерной абляции твердых тел в жидкости / Е. И. Гырылов, А.В. Номоев // Заводская лаборатория, диагностика материалов. – 2018. – Т. 84. – № 9. – С. 41-45.
 25. Сидоров А. И., Просников М. А., Боричева И. К. Влияние электронного облучения на размеры и концентрацию наночастиц серебра на поверхности силикатного стекла // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – № 12. – С. 138-142.
 26. Obraztsov, P. A., Nashchekin A. V., Nikonorov N. V. et al. Formation of silver nanoparticles on the silicate glass surface after ion exchange // Physics of the Solid State. – 2013. – V. 55. – P. 1272–1278.
 27. Kolobkova, E., Nikonorov N., Metal sodium nanoparticles in fluorophosphate glasses // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 637. – P. 545-551.
 28. Аракчеев, В. Г., Бекин А. Н., Владимирова Ю. В. и др. Синтез и характеристика серебряных наночастиц в нанопористом стекле // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2014. – № 4. – С. 55-60.
 29. Андреева, О. В., Сидоров А. И., Стаселько Д. И. и др. Синтез и оптические свойства гибридных «плазмон-экситонных» наноструктур на основе Ag–AgI в нанопористом силикатном стекле // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – № 6. – С. 1215–1219.
 30. Stepanov, A. L., Khaibullin I. B. Fabrication of metal nanoparticles in sapphire by low-energy ion implantation // Adv. Mater. Sci. – 2005. – V. 9. – P. 109-129.
 31. Степанов, А. Л. Синтез наночастиц меди в сапфире методом ионной имплантации // Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28. – № 20. – С. 58-65.

32. Степанов, А. Л., Хайбуллин Р. И., Кан Н. и др. Применение ионной имплантации для синтеза наночастиц меди в оксиде цинка с целью создания новых нелинейно-оптических материалов // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30. – № 20. – С. 8-16.
33. Луныкина, Т. А. Электронная литография как наиболее инновационный метод литографии // Форум молодых ученых. – 2018. – № 5-2 (21). – С. 530-536.
34. Ditlbacher, H., Krenn J. R., Lamprecht B., Leitner A. Et al. Spectrally coded optical data storage by metal nanoparticles // Opt. Lett. – 2000. – V. 25. – P. 563-565.
35. Лапшинов, Б. А. Технология литографических процессов. Учебное пособие – Московский государственный институт электроники и математики. М., 2011. – 95 с.
36. Кирчанов, В. С. Наноматериалы и нанотехнологии : учебное пособие / В. С. Кирчанов. — Пермь : ПНИПУ, 2016. – 241 с.
37. Панфилова, Е. В., Нгуен Тхи Хонг Хань, Дюбанов В. А. Разработка процесса получения коллоидного монослоя полистирола для технологии микросферной литографии // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2020. – № 10 (106).
38. Абрамчук, Н. С. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю. Д. Третьякова. - 2-е изд., испр. и доп. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 368 с.
39. Girard, C., Quidant R. Near-field optical transmittance of metal particle chain waveguides // Optics Express. – 2004. – V. 12. – P. 6141-6146.
40. Park, S., Kim M.-S., Kim J. T. et al. Long range surface plasmon polariton waveguides at 1.31 and 1.55 μm wavelengths // Optics Communications. – 2008. – V. 281. – № 8. – P. 2057–2061.
41. Vernon, Kristy C., Gramotnev Dmitri K., Pile D. F. P. Channel plasmon-polariton modes in V grooves filled with dielectric // Applied Physics Letters. – 2008. – V. 103. – № 3. – P. 034304.

42. Bozhevolnyi, Sergey I., Volkov Valentyn S., Devaux Eloïse et al. Channel Plasmon-Polariton Guiding by Subwavelength Metal Grooves // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 95. – № 4. – P. 046802.
43. Begtrup, G., Gannett W., Yuzvinsky T. et al. A. Nanoscale Reversible Mass Transport for Archival Memory // *Nano letters*. – 2009. – V. 9. – № 5. – P. 1835-1838.
44. Zhang, Jingyu, Gecevičius Mindaugas, Beresna Martynas et al. Seemingly unlimited lifetime data storage in nanostructured glass // *Physical Review Letters*. – 2014. – V. 112. – № 3. – P. 033901.
45. Zijlstra, Peter, Chon J., Gu M. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods // *Nature*. – 2009. – V. 459. – P. 410-413.
46. Stalmashonak, Andrei, Abdolvand Amin, Seifert Gerhard. Metal-glass nanocomposite for optical storage of information // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V. 99. – № 20. – P. 201904.
47. Taylor, Adam B., Kim Jooho, Chon James W. M. 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.
48. Taylor, Adam B., Michaux Pierrette, Mohsin Abu S. M. et al. Electron-beam lithography of plasmonic nanorod arrays for multilayered optical storage // *Optics Express*. – 2014. – V. 22. – № 11. – P. 13234-13243.
49. Bellec, Matthieu, Royon Arnaud, Bousquet Bruno et al. Beat the diffraction limit in 3D direct laser writing in photosensitive glass // *Optics Express*. – 2009. – V. 17. – № 12. – P. 10304-10318.
50. Pockrand, I., Swalen J. D., Gordon J. G. et al. Surface plasmon spectroscopy of organic monolayer assemblies // *Surface Science*. – 1977. – V. 74. – № 1. – P. 237-244.
51. Liu, Chao, Wang Jianwei, Wang Famei et al. Surface plasmon resonance (SPR) infrared sensor based on D-shape photonic crystal fibers with ITO coatings // *Optics Communications*. – 2020. – V. 464. – P. 125496.

52. Liu Wei, Shi Ying, Yi Zao et al. A surface plasmon resonance chemical sensor composed of microstructured optical fibers for detection of an ultra-wide refractive index range and gas-liquid pollutants // *Optics Express*. – 2021. – V. 29. – № 25. – P. 40734-40747.
53. Homola, Jiří Yee, Sinclair S., Gauglitz Günter. Surface plasmon resonance sensors: review // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1999. – V. 54. – № 1-2. – P. 3-15.
54. Li T, Zhu L, Yang X et al. A refractive index sensor based on H-shaped photonic crystal fibers coated with Ag-graphene layers // *Sensors*. – 2020. – V. 20. – № 3. – P. 741.
55. Lavers, Chris. Planar Optical Waveguides for Civil and Military Applications // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2009. – V. 178. – P. 012010.
56. Huang, Tianye. Highly sensitive SPR sensor sased on D-shaped shotonic srystal fiber coated with Indium tin oxide at near-infrared wavelength // *Plasmonics*. – 2017. – V. 12. – P. 583-588.
57. Reynoso, Eduardo, Laschi Serena, Palchetti Ilaria et al. Advances in Antimicrobial Resistance Monitoring Using Sensors and Biosensors: A Review // *Chemosensors*. – 2021. – V. 9. – P. 232.
58. Curtis, Chin, Vincent Linder, Samuel Sia. Commercialization of microfluidic point-of-care diagnostic devices // *Lab on a chip*. – 2012. – V. 12. – № 12. – P. 2118-34.
59. Lin C-C, Wang J-H, Wu H-W et al. Microfluidic immunoassays // *Journal of the Association for Laboratory Automation*. – 2010. – V. 15. – № 3. – P. 253-274.
60. Nge, Pamela, Rogers Chad, Woolley Adam. Advances in microfluidic materials, functions, integration, and applications // *Chemical reviews*. – 2013. – V. 113. – № 4. – P. 2550-2583.
61. Zhang, Daiying, Men Liquiu, Chen Qiying. Microfabrication and applications of opto-microfluidic sensors // *Sensors (Basel, Switzerland)*. – 2011. – V. 11. – № 5. – P. 5360-5382.

62. Hosokawa, Kazuo, Omata M., Sato K. et al. Power-free sequential injection for microchip immunoassay toward point-of-care testing // *Lab on a chip*. – 2006. – V. 6. – № 2. – P. 236-241.
63. Sista, R. S., Eckhardt A. E., Srinivasan V. et al. Heterogeneous immunoassays using magnetic beads on a digital microfluidic platform // *Lab on a chip*. – 2008. – V. 8. – № 12. – P. 2188-2196.
64. Lee, K. H., Su Y. D., Chen S. J. et al. Microfluidic systems integrated with two-dimensional surface plasmon resonance phase imaging systems for microarray immunoassay // *Biosensors & bioelectronics*. – 2007. – V. 23. – № 4. – P. 466-472.
65. Pendry, J. B. Negative refraction makes a perfect lens // *Physical review letters*. – 2000. – V. 85. – № 18. – P. 3966-3969.
66. Fang, Nicholas, Lee Hyesog, Sun Cheng et al. Sub-diffraction-limited optical imaging with a silver superlens // *Science*. – 2005. – V. 308. – № 5721. – P. 534-537.
67. Blaber, Martin, Arnold Matthew, Harris, N. et al. Plasmon absorption in nanospheres: A comparison of sodium, potassium, aluminium, silver and gold. *Physica B: condensed Matter*. – 2007. – V. 394. – № 2. – P. 184-187.
68. Cai, Wenshan, Genov Dentcho, Shalaev Vladimir. A superlens based on metal-dielectric composites // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72. – № 19. – P. 193101.
69. Naik, Gururaj, Schroeder Jeremy, Ni Xingjie et al. Sands Timothy, Boltasseva Alexandra. Titanium nitride as a plasmonic material for visible and near-infrared wavelengths // *Optical Materials Express*. – 2012. – V. 2. – P. 478-489.
70. Kurapati, Srinivas. The role of nanotechnology in making metamaterials for object invisibility // *International Journal of Emerging Research in Management and Technology*. – 2017. – V. 6. – P. 172-176.
71. Quantum Stealth. The invisible military becomes a reality: [Электронный ресурс]. Vancouver. 2012. URL: <http://www.hyperstealth.com/Quantum-Stealth/index.html>. (Дата обращения: 10.03.2023).

72. Sidorov, A., Nashchekin A., Nevedomskii V. et al. Self-assembling of silver nanoparticles in glasses under electron beam irradiation // International Journal of Nanoscience. – 2012. – 10. – № 6. – P. 1256-1268.
73. Игнатьев, А. И., Нащекин А. В., Неведомский В. М. и др. Особенности формирования наночастиц серебра в фототерморефрактивных стеклах при электронном облучении // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81. – № 5. – С. 75-80.
74. Востоков, А. В., Игнатьев А. И., Никоноров Н. В. и др. Влияние электронного облучения на формирование нанокластеров серебра в фототерморефрактивных стеклах // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – № 17. – С. 58-63.
75. Usov, O., Sidorov A., Nashchekin A. et al. SPR of Ag nanoparticles in photothermochromic glasses // Processing of SPIE. – 2009. – V. 7394.
76. Podsvirov, O., Ignatiev A., Nashchekin A. et al. Modification of Ag containing photo-thermo-refractive glasses induced by electron-beam irradiation // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-beam Interactions With Materials and Atoms. – 2010. – V. 268. – № 19. – P. 3103-3106.
77. Никоноров, Н. В., Сидоров А. И., Цехомский В. А. и др. Модификация приповерхностных слоев фоточувствительных стекол при электронно-лучевой обработке // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35. – № 7. – С. 35-40.
78. Подсвиров, О. А., Сидоров А. И., Цехомский В. А. и др. Формирование нанокристаллов меди в фотохромных стеклах при электронном облучении и термообработке // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – № 9. – С. 1776-1779.
79. Бочкарева, Е. С., Сидоров А. И., Игнатьев А. И. и др. Формирование наночастиц щелочных металлов в щелочно-силикатных стеклах при электронном облучении и термообработке // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87. – № 2. – С. 243-248.

80. Bochkareva, E., Sidorov A., Ignatiev A. et al. Formation of alkali-metal nanoparticles in alkali-silicate glasses under electron irradiation and thermal processing // Technical Physics. – 2017. – V. 62. – № 2. – P. 270-275.
81. Андреева О. В., Обыкновенная И. Е. Нанопористые матрицы НПС-7 и НПС-17 - возможности использования в оптическом эксперименте // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2010. – Т. 1. – №1. – С. 37-53.
82. Андреева, О. В., Подсвиров О. А., Сидоров А. И. Люминесценция нанопористых силикатных стекол после электронного облучения // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37. – № 13. – С. 78-82.
83. Брунов, В. С., Подсвиров О. А., Сидоров А. И. и др. Формирование тонких пленок и наночастиц серебра в серебросодержащих стеклах и на их поверхности при электронном облучении // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – № 8. – С. 112-117.
84. Sidorov, A. I., Prosnikov M. A. The effect of electron beam irradiation on silver-sodium ion exchange in silicate glasses // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2016. – V. 372. – P. 44-49.
85. Hughes, A. E., Jain S. C. Metal colloids in ionic crystals, Advances in Physics. – 1979. – V. 28. – № 6. – P. 717-828.
86. Bennewitz, R., Günther C., Reichling M. et al. Size evolution of low energy electron generated Ca colloids in CaF₂ // Applied Physics Letter. – 1995. – V. 66. – № 3. – P. 320-322.
87. Арбузов, В. И. Основы радиационного оптического материаловедения : учебное пособие / В. И. Арбузов. – Санкт-Петербург : НИУ ИТМО, 2008. – 284 с.
88. Большая советская энциклопедия. в 30-ти т. – 3-е изд.. – М.: Совет. энцикл., 1969-1986.
89. Басиев, Т. Т., Зверев П. Г. Лазер на центрах окраски // Большая российская энциклопедия: научно-образовательный портал [Электронный ресурс] – URL: <https://bigenc.ru/c/lazer-na-tsentrakh-okraski-e49900/?v=7716878>. (Дата обращения: 04.07.2023).

90. Baldacchini, G., Bonfigli F., Flora F. et al. High-contrast photoluminescent patterns in lithium fluoride crystals produced by soft x-rays from a laser-plasma source // *Applied Physics Letter*. – 2002. – V. 80. – № 25. – P. 4810–4812.
91. Bulíř, J., Zikmund T., Novotný M. et al. Photoluminescence excitation of lithium fluoride films by surface plasmon resonance in Kretschmann configuration // *Applied Physics A*. – 2016. – V. 122. – № 4. – P. 412.
92. Мартынович Е. Ф., Кузнецов А. В., Кирпичников А. В. и др. Создание люминесцентных эмиттеров интенсивным лазерным излучением в прозрачных средах // *Квант. электрон.* – 2013. – Т. 43. – № 5. – С. 463–466.
93. Shcheulin, Aleksandr, Angervaks Aleksandr, Veniaminov Andrei et al. Self-organization of color centers in holograms recorded in additively colored CaF_2 crystals // *Optical Materials*. – 2015. – V. 47. – P. 190-195.
94. Брюквина, Л. И., Мартынович Е. Ф. Образование и свойства металлических наночастиц во фторидах лития и натрия с радиационно-созданными центрами окраски // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54. – № 12. – С. 2248-2253.
95. Izerrouken, M., Souami N., Guerbous L. et al. Li colloids formation study induced by reactor neutrons in LiF single crystals // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2008. – V. 266. – № 12–13. – P. 2745-2749.
96. Bennewitz, R., Smith D., Reichling M. Bulk and surface processes in low-energy-electron-induced decomposition of CaF_2 // *Physical Review B (Condensed Matter)*. – 1999. – V. 59. – № 12. – P. 8237-8246.
97. Rix, Stephan, Natura Ute, Loske Felix et al. Formation of metallic colloids in CaF_2 by intense ultraviolet light // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V. 99. – № 26. – P. 261909.
98. Cramer, L. P., Schubert B. E., Petite P. S. et al. Laser interactions with embedded Ca metal nanoparticles in single crystal CaF_2 // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 97. – № 7. – P. 074307.

99. Beuneu, Francois, Vajda Peter, Nakamori Y. et al. Lithium colloids and color center creation in electron-irradiated Li_2NH observed by electron-spin resonance // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. – 2006. – V. 74. – P. 149-153.
100. Бацанов, С. С. Структурная химия. Факты и зависимости / С. С. Бацанов. – М.: Диалог-МГУ, 2000. – 292с.
101. Кузнецова, Е. В. Моделирование методом Монте-Карло образования вторичных электронов в кристаллическом кремнии // *Труды МФТИ*. – 2018. – Т. 10. – № 1. – 33-40.
102. Масловская, А. Г., Илика С. Н., Сивунов А. В. Моделирование электронных траекторий в твердых телах методом Монте-Карло // *Вестник Амурского государственного университета. Серия: Естественные и экономические науки*. – 2010. – № 51. – С. 23-32.
103. Casnati E., Tartari A., Baraldi C. An empirical approach to K-shell ionisation cross section by electrons // *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*. – 1982. – Т.15. – №. 1. – С. 155.
104. Polyanskiy, M. N. Refractive index database [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://refractiveindex.info>.
105. Проектирование, изготовление и исследование интерференционных покрытий: Учебное пособие / Е. Н. Котликов, Г. А. Варфоломеев, Н. П. Лавровская, А. Н. Тропин, Е. В. Хонинева. – СПб.: ГУАП, 2009. – 188 с.
106. Gutiérrez, Y., Ortiz D., Osa R.A. et al. Evaluation of effective medium theories for spherical nano-shells // *arXiv: Optics*. – 2017.
107. Ruppín, R., Evaluation of extended Maxwell-Garnett theories // *Optics Communications*. – 2000. – V. 182. – № 4–6. – P. 273-279
108. Апресян, Л. А., Власов Д.В., Задорин Д. А. и др. О модели эффективной среды для частиц со сложной структурой // *Журнал технической физики*. – 2017. – Т. 87. – № 1. – С. 10-17.

109. Поздеева, Т. Ю., Сметкин А. А. Моделирование методом Монте-Карло взаимодействия электронного луча с веществом // Машиностроение. – 2017. – №2. – С. 7-21.
110. Touzin, M., Goeuriot D., Guerret-Piécourt C. et al. Electron beam charging of insulators: A self-consistent flight-drift model // Journal of Applied Physics. – 2006. – V. 99. – № 11. – P. 114110.
111. Vázquez-Vázquez, Carlos, Bañobre-López Manuel, Mitra Atanu et al. Synthesis of small atomic copper clusters in microemulsions // Langmuir. – 2009. – V. 25. – № 14. – P. 8208-8216.
112. Дресвянский, В. П., Зилов С. А., Мартынович Е. Ф. Флукутирующая флуоресценция одиночных центров окраски в кристаллах фторида лития // Оптика и спектроскопия. – 2022. – Т. 130. – № 1. – С. 138-145.
113. Милютин, Е. В., Петровский А. Ф., Ракевич А. Л. и др. Образование центров окраски в тонком слое кристаллов LiF под действием ВУФ-излучения барьерного разряда // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40. – № 9. – С. 64-71.
114. Мартынович, Е. Ф., Кузнецов А. В., Кирпичников А. В. и др. Создание люминесцентных эмиттеров интенсивным лазерным излучением в прозрачных средах // Квантовая электроника. – 2013. – Т. 43. – № 5. – С. 463-466.
115. Müller, A., Neumann R., Schwartz K. et al. Heavy-ion induced modification of lithium fluoride observed by scanning force microscopy // Applied Physics A. – 1998. – V. 66. – № 1. – P. 1147-1150.
116. Bryukvina, L. I., Martynovich, E. F. Formation and properties of metallic nanoparticles in lithium and sodium fluorides with radiation-induced color centers // Physics of the Solid State. – 2012. – V. 54. – № 12. – P. 2374-2379.
117. Somma, F., Montemali R. M., Vincenti M. A. et al. Radiation induced defects in Pb_2^+ -doped LiF crystals // Physics Procedia. – 2009. – V. 2. – № 2. – P. 211-221.
118. Montemali, R. M., Bonfigli F., Piccinini M. et al. Photoluminescence of colour centres in lithium fluoride thin films: From solid-state miniaturised light sources

to novel radiation imaging detectors // Journal of Luminescence. – 2016. – V. 170. – № 3. – P. 761-769.

119. Лущик, Ч. Б., Лущик А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. – 264 с.
120. Palik, E. D. Handbook of Optical Constants of Solids. Vol. 3 / E. D. Palik. – San Diego, USA : Academic press, 1998. – 320 p.
121. Воронцова Е.М., Гречушников Б.Н., Дистлер Г.И., Петров Н.П. Оптические материалы для инфракрасной техники. – М.: Наука, 1965. – 335 с.

Приложение А (справочное)

Пример программы расчета сечения поглощения наночастицы с оболочкой

```

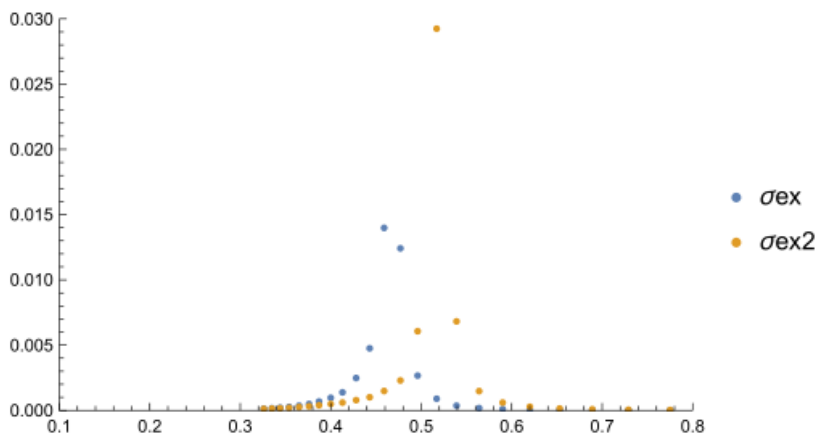
nh := 1.5; (* показатель преломления среды λ=500 нм *)
ns := 1.4; (* показатель преломления оболочки *)
rc := 0.02; (* радиус ядра *)
rs := 0.03; (* радиус оболочки *)
eh := nh2; (* диэлектрическая проницаемость среды *)
es := ns2; (* диэлектрическая проницаемость оболочки *)
points = Import["CNa.txt", "Table"]

(* расчет диэлектрической проницаемости нч *)
e := Table[
  (points[[i]][2])2 - (points[[i]][3])2 + 2 i (points[[i]][2]) × (points[[i]][3]), {i, 1, 33}];
P = 1 -  $\left(\frac{rc}{rs}\right)^3$ 
(* расчет поляризуемости для НЧ ядро-оболочка *)
α := Table[
  
$$\frac{es \times (e[[i]] \times (3 - 2 \times P) + 2 \times es \times P) - eh \times (e[[i]] + es \times (3 - P))}{es \times (e[[i]] \times (3 - 2 \times P) + 2 \times es \times P) + 2 \times eh \times (e[[i]] + es \times (3 - P))} \times 4 \times \pi \times rs^3, \{i, 1, 33\}];$$

(* расчет поляризуемости для сферической НЧ *)
α2 := Table[ $\frac{e[[i]] - eh}{e[[i]] + 2 \times eh} \times 4 \times \pi \times rc^3, \{i, 1, 33\}];$ 

(* расчет сечения поглощения для НЧ ядро-оболочка *)
σex := Table[{points[[i]][1],  $\frac{2 \times \pi}{points[[i]][1]} \times Im[\alpha[[i]]]$ }, {i, 1, 33}];
(* расчет сечения поглощения для сферической НЧ *)
σex2 := Table[{points[[i]][1],  $\frac{2 \times \pi}{points[[i]][1]} \times Im[\alpha2[[i]]]$ }, {i, 1, 33}];
ListPlot[{σex, σex2}, PlotRange → {{0.1, 0.8}, {0, 0.03}},
  PlotLegends → LineLegend[{σex, σex2}]]

```



Приложение Б (справочное)

Пример программы моделирования интерференции слоистой структуры с
наночастицами

```

n1 = 1; n2 = 1.5; n33 = 1.3; n4 = 1.5;
d2 = 0.4; d3 = 1.9;
keff = 0.005; neff = 1.2;
N3 = neff - i * keff;
r12 = (n1 - n2) / (n1 + n2); r23 = (n2 - N3) / (n2 + N3); r34 = (N3 - n4) / (N3 + n4);
δ12 = (2 * n1) / (n1 + n2); δ23 = (2 * n2) / (n2 + N3); δ34 = (2 * N3) / (N3 + n4);
λ = Table[0.55 + L * (0.5 / 250), {L, 0, 250}];

r13 = Table[(r12 + r23 * Exp[-i * (4 * π * n2 * d2) / λ[[L]])] / (1 + r12 * r23 * Exp[-i * (4 * π * n2 * d2) / λ[[L]])], {L, 0, 250}];

δ13 = Table[(δ12 * δ23 * Exp[-i * (4 * π * n2 * d2) / λ[[L]])] / (1 + r23 * r12 * Exp[-i * (4 * π * n2 * d2) / λ[[L]])], {L, 0, 250}];

r14 = Table[(r13[[L]] + r34 * Exp[-i * (4 * π * N3 * (d3 + d2) / λ[[L]])] / (1 + r13[[L]] * r34 * Exp[-i * (4 * π * N3 * (d3 + d2) / λ[[L]])]), {L, 0, 250}];

δ14 = Table[(δ13[[L]] * δ34 * Exp[-i * (4 * π * N3 * (d3 + d2) / λ[[L]])] / (1 + r34 * r13[[L]] * Exp[-i * (4 * π * N3 * (d3 + d2) / λ[[L]])]), {L, 0, 250}];

ListLinePlot[1 - Abs[δ14]^2, PlotRange -> All]

```

