

06;12

## Формирование наночастиц серебра при осаждении металла на эпоксидную смолу, находящуюся в вязко-текучем состоянии

© А.Л. Степанов<sup>1,2</sup>, В.Ф. Валеев<sup>2</sup>, Ю.Н. Осин<sup>2</sup>, В.И. Нуждин<sup>2</sup>, И.А. Файзрахманов<sup>2</sup><sup>1</sup> Лазерный центр Ганновера,  
30419 Ганновер, Германия<sup>2</sup> Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского РАН,  
420029 Казань, Россия  
e-mail: a.stepanov@lzh.de; anstep@kfti.knc.ru

(Поступило в Редакцию 6 декабря 2007 г. В окончательной редакции 14 марта 2008 г.)

Представлена новая методика синтеза металлических наночастиц в полимерной матрице. Синтез наночастиц осуществляется термическим испарением металла ( $4.8 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ ) в вакууме на поверхность эпоксидной смолы в вязко-текучем состоянии (вязкость от 20 до 120 Па·с.), находящейся при комнатной температуре, что заметно ниже точки стеклования полимера. В результате были сформированы эпоксидные слои, содержащие в своем объеме наночастицы серебра, которые исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии и оптической абсорбционной спектроскопии. Были обнаружены различные типы дисперсных структур, образованных металлическими наночастицами в полимере. Установлено, что морфология композиционного материала определяется вязкостью полимера и длительностью процесса осаждения металла.

PACS: 61.46.w, 61.46.Df, 61.25.hk, 82.35.x

### Введение

В настоящее время проявляется практический интерес к композиционным метаматериалам на основе полимеров, содержащих металлические наночастицы (МН) [1].

Такие фотонные метаматериалы перспективны с точки зрения их применения в нелинейной оптике, магнитооптике и оптоэлектронике для создания эффективных отражателей, биосенсоров, каталитических систем и т.д. При их конструировании часто необходимо, чтобы носителями требуемых физико-химических свойств материала были его поверхность или приповерхностный слой, а объем полимера сохранял исходные свойства, что, например, позволяет создавать гибкие ультратонкие дисплеи и носители информации. Развитие современных нанотехнологий позволяет совершенствовать и создавать новые способы формирования структур типа полимер-МН.

Известны, по крайней мере, два технологических способа контролируемого синтеза МН на поверхности полимера или на заданной глубине. Во-первых, это метод ионной имплантации в полимеры, находящиеся на момент облучения в вязко-текучем состоянии. Как было показано ранее [2–4], облучение жидкой эпоксидной смолы при определенных значениях ее вязкости ионами серебра или кобальта позволяет синтезировать МН в приповерхностной области органической матрицы. В зависимости от вязкости эпоксидной смолы и скорости ее отверждения (полимеризации) удается формировать композиционные структуры с МН различных форм, размеров и распределения по размерам.

Другой не менее эффективный и достаточно распространенный технологический метод создания композиционного материала типа полимер-МН основан на

осаждении термически испаряемого металла (олова, селена, индия, золота, меди, серебра) на поверхность полимера, находящегося в расплавленном состоянии, т.е. органического материала, находящегося при температуре выше точки стеклования ( $T_g$ ) [5–11]. При этом обнаружено, что морфология металл-полимерного переходного слоя (интерфейса) претерпевает существенные изменения в зависимости от вида полимера, его температуры, скорости осаждения, типа металла или последующего отжига композиционного метаматериала. При данной методике могут быть использованы различные полимеры, например, стирингексометакрилат ( $T_g = 60^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{exp}} = 60\text{--}120^\circ\text{C}$ ) [5–7], полиметилметакрилат ( $T_g = 106^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{exp}} = 150^\circ\text{C}$ ) [8], полистирол ( $T_g = 93^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{exp}} = 200^\circ\text{C}$ ) [9], поликарбонат ( $T_g = 235^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{exp}} = 250^\circ\text{C}$ ) [10].

Общим для этих методов является насыщение поверхностного слоя полимера атомами металла с тем, чтобы в дальнейшем из пересыщенного раствора примесных атомов сформировать МН. При этом удается достигнуть высокого уровня заполнения металлом объема полимера [12,13].

Как было уже отмечено, основной особенностью методики термического испарения является необходимость нагрева полимера до температуры  $T > T_g$  для перевода его в жидкое или размягченное состояние. Для этого необходимы достаточно высокие значения температуры, зачастую более  $200^\circ\text{C}$ . Однако при таких высоких значениях температуры скорость диффузии металла в объем полимера оказывается очень высокой, вследствие чего контролировать процесс формирования МН в полимере и управлять им практически невозможно. Поэтому воспроизводимость параметров композиционных материалов оказывается невысокой.

В настоящей работе предлагается новая методика, также основанная на осаждении термически испаряемого металла, но не на нагретую органическую матрицу, а на химически разжиженный растворителем полимер (эпоксидную смолу), что позволяет обеспечить релаксационное вязко-текучее состояние (молекулярную подвижность) полимерной матрицы при более низких температурах (ниже  $T_g = 120^\circ\text{C}$  для эпоксидной смолы).

Степень динамической вязкости эпоксидной смолы можно изменять путем изменения концентрации добавляемого отвердителя. После окончания процесса осаждения металла вследствие полимеризации эпоксидная смола через некоторое время переходит в твердое состояние.

В настоящей работе исследовались металлополимерные композиционные слои, сформированные путем термического испарения серебра на поверхность эпоксидной смолы, находящейся в вязко-текучем состоянии. Выбор серебра связан с высокой химической инертностью этого металла. Интерес к эпоксидным смолам обусловлен их широким применением на практике в оптоэлектронике для передачи светового сигнала по полимерному волноводу [14].

## Методика эксперимента

Синтез наночастиц серебра в полимерной матрице, находящейся в релаксационном вязко-текучем состоянии, осуществлялся методом термического испарения металла в вакууме на размягченные (ниже точки стеклования) высокомолекулярные органические подложки при комнатной температуре. Количество осаждаемого серебра на поверхность полимера было выбрано  $4.8 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^2$ , при этом скорость осаждения составляла  $4.4 \cdot 10^{14} \text{ atom/cm}^2 \cdot \text{s}$ , а время осаждения — 60 с.

При выбранной скорости осаждения серебра парциальное давление пара в вакуумной камере столь мало, что частицы металла не могут образоваться во время дрейфа атомов серебра от испарителя до подложки. В отдельном эксперименте образцы были приготовлены при различных значениях времени осаждения от 5 до 80 с на эпоксидную смолу с вязкостью  $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ . В качестве вязко-текучей полимерной матрицы использовалась жидкая эпоксидная смола в смеси с дибутилфталатом и полиэтиленополиамином. Динамическая вязкость полимерной матрицы на момент осаждения серебра варьировалась в пределах от 20 до  $120 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ .

Выбранная химическая рецептура полимера обеспечивает оптимальные условия процесса формирования сетчатого эпоксиаминного полимера с точки зрения скорости отверждения. Жизнеспособность вязко-текучей полимерной матрицы составляла около двух часов, после чего на ее физико-механических свойствах начинает сказываться формирование пространственной сетчатой структуры полимера. Зависимость динамической вязкости эпоксидного композита от времени отверждения измерялась с помощью капиллярного вязкозиметра по

стандартной методике [15,16]. Эпоксидные слои толщиной  $\sim 10 \mu\text{m}$  наносились методом центрифугирования на тонкие стеклянные подложки. Напыление серебра проводилось на вакуумной установке ВУП-5. Величина остаточного вакуума при напылении серебра поддерживалась при  $10^{-3} \text{ Pa}$ . После проведения осаждения серебра образцы выдерживались в вакууме до полного их отверждения, как это осуществлялось в экспериментах по ионной имплантации эпоксидных смол [2–4].

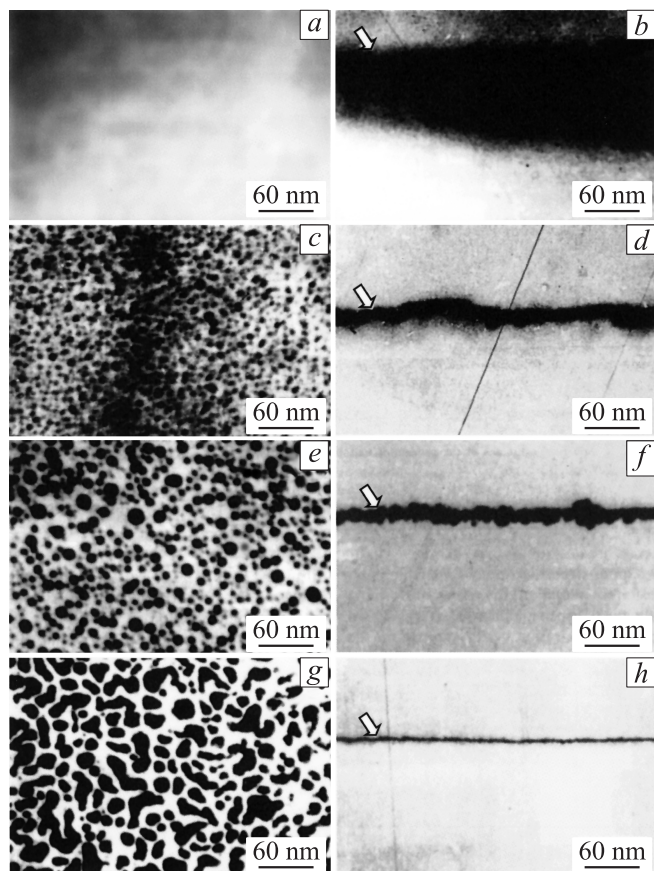
Анализ сформированных композиционных материалов выполнялся методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе TESLA-BS500 путем исследований планарной структуры и поперечных срезов образцов. Гистограммы распределения МН по размерам были получены из электронных микрофотографий с использованием компьютерной программы Scion Image 4. Спектры оптического пропускания регистрировались на двулучевом спектрофотометре Hitachi-330, при этом в канале сравнения для компенсации располагалась полимерная подложка эквивалентной толщины, не содержащая серебро.

## Результаты и их обсуждение

При осаждении серебра методом термического испарения в вакууме на подложки из эпоксидной смолы, имеющие различные значения вязкости, атомы металла могут диффундировать в объем подложки на разную глубину в зависимости от ее вязкости. Эксперименты показывают, что этот процесс ведет к формированию наночастиц серебра в приповерхностном объеме полимера. Прямым доказательством образования МН во всех сформированных образцах служит появление в их оптических спектрах пропускания характерной селективной полосы поглощения, обусловленной эффектом поверхностного плазменного резонанса в частицах серебра [1,17,18].

На микрофотографиях (рис. 1) приведены примеры дисперсных структур с МН при их исследовании методом ПЭМ на просвет перпендикулярно поверхности образцов, а также их поперечные срезы. В исследованном интервале значений вязкости эпоксидной смолы можно условно выделить формирование трех различных типов дисперсных металлических структур в приповерхностном объеме полимера в зависимости от его исходной вязкости. Так, в области вязкости полимера от 20 до  $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  наблюдается образование приповерхностного слоя толщиной 110–120 nm (рис. 1, *a, b*), содержащего ультрамалые частицы серебра ( $\sim 1.5\text{--}2 \text{ nm}$ ), которые не детектируются ПЭМ из-за недостаточного разрешения прибора. Размеры МН в данном образце соответствуют наименьшему критическому размеру  $\sim 1.5\text{--}2 \text{ nm}$ , при котором в МН может проявляться эффект плазмонного поглощения [17].

С увеличением значения вязкости эпоксидной смолы от 30 до  $90 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  происходит формирование двуслойной структуры (рис. 1, *c, d*): поверхностный монослой



**Рис. 1.** Электронно-микроскопические фотографии серебряных дисперсных пленок, синтезированных при вакуумном осаждении на жидкую эпоксидную смолу, в зависимости от ее вязкости. Изображения (*a, c, e, g*) соответствуют случаю наблюдения образцов перпендикулярно поверхности, тогда как изображения (*b, d, f, h*) показывают их поперечное сечение. Значение вязкости эпоксидной смолы на момент облучения было: *a, b* — 20; *c, d* — 36; *e, f* — 86; *g, h* — 120 Па·с. Стрелки указывают на положение поверхности полимера.

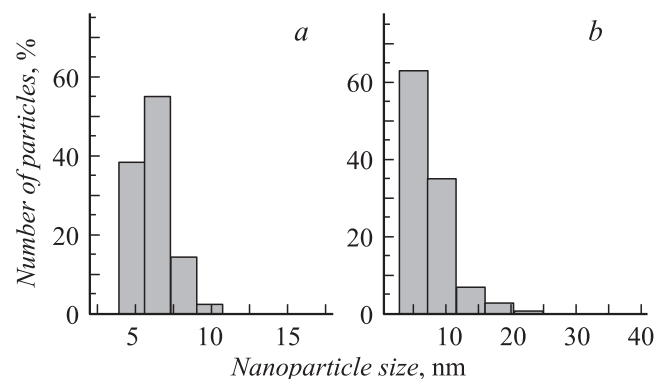
сферических наночастиц серебра со средним диаметром 6–8 нм и слой толщиной 35–60 нм в объеме полимера непосредственно под первым слоем, содержащий ультрамалые МН (~1.5–2 нм). Наличие в подобном образце слоя с ультрамалыми МН частицами было также продемонстрировано ранее в работе [18] при сравнении расчетных оптических спектров композиционного метаматериала со слоевой структурой с экспериментальными спектрами плазмонного поглощения МН. Заметим, что двуслойная структура формируется и в случае осаждения термически испаряемого металла на поверхность полимера, находящегося в расплавленном состоянии [6–8].

В настоящей работе обнаружено, что с увеличением вязкости полимера, средний размер и разброс по размерам МН в поверхностном слое увеличивается. В качестве примера на рис. 2 приведены гистограммы распределения наночастиц серебра по размерам для двух

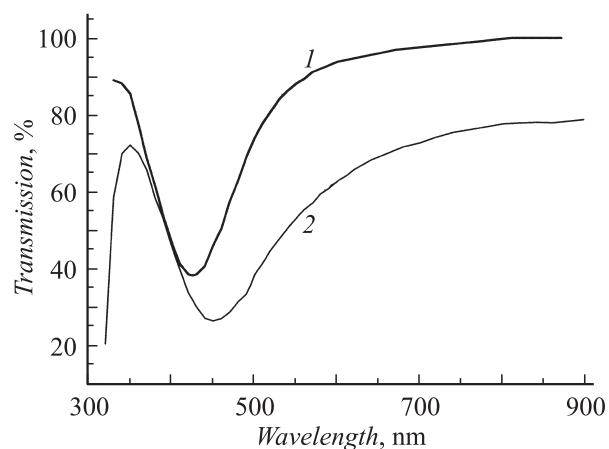
значений вязкости эпоксидной смолы 36 Па·с (рис. 2, *a*) и 48 Па·с (рис. 2, *b*).

Для этих же образцов на рис. 3 показаны спектры оптического пропускания, на которых отчетливо видны селективные полосы плазмонного поглощения МН. Максимум поглощения образца, соответствующего вязкости 48 Па·с, оказывается расположенным в более длинноволновой области спектра по сравнению с более жидким образцом, что также свидетельствует об образовании более крупных МН [13,19] при повышении вязкости эпоксидной смолы.

При осаждении серебра на эпоксидную смолу с вязкостью от 60 до 100 Па·с наблюдается формирование металлической пленки, состоящей из сферических наночастиц серебра (рис. 1, *e, f*), только на поверхности полимера. Образование МН в объеме полимера при превышении вязкости 100 Па·с не обнаружено. При более высоких значениях вязкости эпоксидной смолы (> 120 Па·с) на поверхности полимера формируется тонкая островковая пленка серебра (рис. 1, *g, h*), как это



**Рис. 2.** Гистограммы распределения наночастиц серебра по размерам для случая осаждения на эпоксидную смолу, характеризующую различными значениями вязкостей: *a* — 36, *b* — 48 Па·с.



**Рис. 3.** Спектры оптического пропускания для образцов, полученных при напылении серебра на эпоксидную смолу с вязкостью 36 (кривая 1) и 48 Па·с (2).

происходит при традиционном напылении металла на поверхность твердых материалов [20]. Таким образом, в зависимости от отношения объемной и поверхностной диффузий осаждаемых атомов серебра, которые определяются вязкостью полимера, на его поверхности могут формироваться три типа тонких пленок, различающихся по своей структуре.

Наиболее интересным и ранее не изученным, судя по литературным данным [5–11], является обнаруженный нами факт формирования композиционного слоя с ультрамалыми МН при осаждении серебра на поверхность полимера с вязкостью от 20 до 30 Па·с при комнатной температуре. Поэтому эта область вязкости полимерной подложки нами была рассмотрена более детально. Для того чтобы изучить кинетику роста МН в вязко-текучем полимере, была проведена серия экспериментов по напылению серебра на жидкую эпоксидную смолу (20 Па·с) при различных значениях времени осаждения от 5 до 80 с. В данных образцах размер частиц серебра оценивался только оптическим методом. Поскольку размер МН (~ 1.5–2 nm) заметно меньше длины свободного пробега электрона в объемном металле, то средний размер наночастиц серебра в данных образцах можно оценить по ширине полосы оптического плазмонного поглощения ( $\Delta W_{1/2}$ ), согласно формуле [17]

$$d = 2v_F / \Delta W_{1/2}, \quad (1)$$

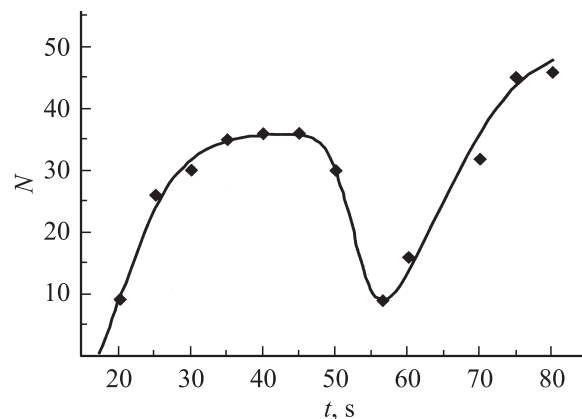
где  $d$  — диаметр наночастиц,  $v_F = 1.4 \cdot 10^{15}$  nm/s — скорость электронов на поверхности Ферми.

С использованием полученных таким образом значений  $d$  были смоделированы оптические спектры поглощения композиционных материалов, согласно теории эффективной среды Бруггемана. При этом была применена методика, описанная в работах [18,21]. Основываясь на результатах модельных расчетов, была оценена плотность наночастиц серебра на единицу площади  $N$  в каждом из полученных образцов. Зависимость  $N$  от времени осаждения серебра  $t$  на жидкую эпоксидную смолу с вязкостью 20 Па·с приведена на рис. 4.

Из представленной на рис. 4 зависимости видно, что образование МН вблизи поверхности полимера происходит через ~ 17 с после начала процесса осаждения. Можно оценить концентрацию атомов серебра вблизи поверхности полимера, при которой формируются оптически детектируемые МН. При диффузии атомов серебра их концентрация ( $C_{Ag}$ ) на расстоянии  $h$  от поверхности полимера может быть описана следующим уравнением:

$$C_{Ag} = \frac{2G}{D} \left[ \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\frac{2h}{\sqrt{Dt}}} - \frac{h}{2} \operatorname{erfc} \left( \frac{h}{\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (2)$$

где  $t$  — время осаждения,  $G$  — поток атомов серебра на поверхность полимера,  $D$  — коэффициент диффузии [22].



**Рис. 4.** Число ультрамалых наночастиц серебра на единицу площади образца  $N$ , образующихся при осаждении металла на эпоксидную смолу при ее вязкости 20 Па·с в зависимости от времени осаждения (точки). Сплошная кривая соответствует моделированию.

Коэффициент диффузии атомов серебра в эпоксидной смоле можно оценить, используя формулу Стокса–Эйнштейна [23]

$$D = kT / 3\pi\phi\mu, \quad (3)$$

где  $\mu$  — динамическая вязкость полимера,  $T$  — абсолютная температура полимера,  $\phi$  — диаметр атома серебра и  $k$  — константа Больцмана. Согласно этим оценкам, коэффициент объемной диффузии атомов серебра составляет  $D = 8 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s. Тогда концентрация атомов серебра после 17 с осаждения в приповерхностной области толщиной порядка диаметра атома серебра составляет  $\sim 7 \cdot 10^{20}$  atom/cm<sup>3</sup>, что свидетельствует о значительном пересыщении приповерхностного слоя полимера. За это время формируются наночастицы серебра со средним размером  $d = 1.6$  nm, что следует из данных оптических измерений. В течение последующих 25 с осаждения вследствие диффузии серебра глубина залегания МН в полимере достигает 50–55 nm, при этом число частиц возрастает, а их средний диаметр монотонно увеличивается примерно на 0.1–0.2 nm вследствие захвата атомов серебра сформировавшимися на предыдущем этапе наночастицами. После следующих 10–15 s наблюдается резкое снижение концентрации МН при одновременном увеличении их среднего размера до 2.5 nm.

Уменьшение числа частиц, которое сопровождается их укрупнением, может быть объяснено эффектом оствальдовского созревания, когда на определенном этапе синтеза наиболее мелкие частицы растворяются, а освободившиеся атомы металла присоединяются к более крупным МН [24]. При этом среднее расстояние между частицами заметно возрастает и, если процесс осаждения продолжается, то в свободном от наночастиц объеме подложки возможны повторное зарождение и рост МН [20]. Наблюдаемое увеличение числа частиц серебра в вязко-текучем эпоксиде после 57 с от начала

напыления соответствует эффекту повторного зарождения МН. Поскольку в слое толщиной порядка 50 nm увеличивается число мелких частиц, то средний размер МН в образце на этот момент времени уменьшается и составляет порядка 1.4–1.6 nm. Более продолжительное осаждение ведет к увеличению как концентрации, так и среднего размера МН.

Как следует из электронно-микроскопических наблюдений, имеется определенное распределение размеров наночастиц по глубине. Наиболее крупные наночастицы серебра ( $d \sim 4\text{--}5\text{ nm}$ ) находятся непосредственно в поверхностном слое полимера, и чем дальше от поверхности, тем меньше их размер. Это вполне понятно и связано с диффузионным профилем концентрации примеси по глубине — чем выше концентрация, тем быстрее растут наночастицы. Увеличение вязкости полимера при той же скорости осаждения серебра, очевидно, должно уменьшить время, требуемое для образования слоя, состоящего из крупных МН. При этом диффузия серебра в объем полимера снижается, толщина слоя с ультрамалыми частицами уменьшается, и при достижении определенной вязкости будет формироваться только поверхностная дисперсная металлическая пленка.

В литературе обсуждается также механизм формирования композиционного слоя с МН в приповерхностной области жидкого полимера ( $T > T_g$ ), связанный с погружением в этот слой МН [5–11]. Согласно [6], на металлические наночастицы, находящиеся на поверхности жидкого полимера, при условии полного или частичного смачивания, действуют две силы [6]. Сила Ван-дер-Ваальса стремится погрузить МН в объем полимера, тогда как сила энтропийной природы (обусловленная сжатием полимерных цепей вблизи частиц) стремится вытолкнуть их на поверхность. Равнодействующая этих сил ведет к формированию потенциальной ямы на кривой зависимости свободной энергии частиц от глубины их погружения. Наличие этого минимума обеспечивает стабилизацию частиц (или их ансамбля) под поверхностью вязко-текучего полимера на глубине, которая, однако, не превышает диаметр МН. Модельные расчеты показали [11], что с уменьшением размера частиц глубина потенциальной ямы быстро уменьшается и, в частности, для наночастиц золота размером менее 50 nm потенциальная яма отсутствует. Это означает, что для достаточно мелких МН механизм погружения не работает. Этот вывод может быть отнесен и к настоящей работе, поскольку при использованных режимах осаждения размер наночастиц серебра не превышал 5 nm.

Приводя результаты настоящих экспериментов по термическому осаждению серебра на эпоксидную смолу, находящуюся вследствие химического разбавления при температуре  $T < T_g$ , следует упомянуть еще один способ, позволяющий понизить поверхностную температуру стеклования полимера по сравнению с его объемной  $T_g$ . Как следует из результатов работ [11,25], при облучении ультрафиолетовым светом поверхности полистирола во время осаждения на него наночастиц золота

из раствора, также наблюдается погружение наночастиц в тонкий приповерхностный слой полимера, что свидетельствует о понижении поверхностной температуры стеклования полимера. Однако, очевидно, что данная методика существенно отличается от предлагаемого в настоящей работе технологического подхода.

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе предложен и изучен новый способ синтеза дисперсной пленки, состоящей из наночастиц серебра, на поверхности и в объеме вязко-текучего полимера (эпоксидной смолы), находящегося при комнатной температуре, при осаждении металла методом термического испарения в вакууме. Проанализированы обнаруженные особенности структуры и морфологии поверхности металлополимерных слоев в зависимости от вязкости полимерной подложки во время осаждения металла. Рассмотрена динамика образования МН в зависимости от длительности осаждения металла на поверхность вязко-текучего полимера и проведено обсуждение механизма формирования наноструктурного металлополимерного слоя.

Данная работа была поддержана ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ и РФФИ (№ 06-02-08147-офи). А.Л. Степанов выражает признательность Немецкому научному фонду им. Александра Гумбольдта и Австрийскому научному фонду по программе им. Лизы Майтнер за финансовую поддержку.

Авторы также благодарят С.Н. Абдуллина за помощь в синтезе образцов.

## Список литературы

- [1] *Stepanov A.L.* Metal-Polymer nanocomposites / Ed. by L. Nikolais and G. Carotenuto. NY: John Wiley & Sons, 2004.
- [2] *Stepanov A.L., Abdullin S.N., Khaibullin R.I., Valeev V.F., Osin Yu.N., Bazarov V.V., Khaibullin I.B.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1995. Vol. 392. P. 267–272.
- [3] *Абдуллин С.Н., Степанов А.Л., Хайбуллин Р.И., Валеев В.Ф., Осин Ю.Н., Хайбуллин И.Б.* // ФТТ. 1996. Т. 38. Вып. 8. С. 2574–2581.
- [4] *Abdullin S.N., Stepanov A.L., Osin Yu.N., Khaibullin R.I., Bazarov V.V., Khaibullin I.B.* // Surf. Coat. Technol. 1998. Vol. 106. P. 214–219.
- [5] *Goffe W.L.* // Photogr. Sci. Eng. 1971. Vol. 15. P. 304–308.
- [6] *Kovacs G.J., Vincett P.S.* // J. Colloid. Interface Sci. 1982. Vol. 90. P. 335–351.
- [7] *Kovacs G.J., Vincett P.S.* // Thin Solid Films. 1984. Vol. 111. P. 65–81.
- [8] *Pattabi M., Sastry M.S., Sivaramkrishnan V.* // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. P. 9959–9965.
- [9] *Panyne R.S., Swann A., Mills P.J.* // J. Mater. Sci. 1990. Vol. 25. P. 3133–3138.
- [10] *Bechtolsheim C.V., Zaporozhchenko V., Faupel F.* // J. Mater. Res. 1999. Vol. 14. P. 3538–3543.
- [11] *Рудой В.М., Яминский И.В., Дементьева О.В., Огарев В.А.* // Коллоид. журн. 1999. Т. 61. С. 861–866.

- [12] Степанов А.Л., Абдуллин С.Н., Хайбуллин Р.И., Хайбуллин И.Б. Патент РФ. № 97109708. 1997.
- [13] Степанов А.Л. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 1–12.
- [14] Филоненко В.И., Безручко В.Т., Шубин Н.Е. // Зарубежная электронная техника. М.: ЦНИИ Электроника, 1987. Т. 6. С. 55–72.
- [15] Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Наука, 1979. 304 с.
- [16] Abdullin S.N., Stepanov A.L., Osin Yu.N., Khaibullin R.I., Khaibullin I.B. // Surf. Coat. Techn. 1998. Vol. 106. P. 214–219.
- [17] Kreibitz U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer Verlag, 1995.
- [18] Степанов А.Л. // Опт. и спектр. 2001. Т. 91. № 5. С. 868–873.
- [19] Mie G. // Ann. Phys. 1980. Vol. 25. P. 377–422.
- [20] Maissel L.I., Gland R. Handbook of Thin Film Technology. NY: McGraw–Hill, 1972. 768 p.
- [21] Granqvist C.G., Hunderi O. // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 16. P. 3513–3534.
- [22] Robertson D., Pundsack A.L. // J. Appl. Phys. 1981. Vol. 52. P. 455–462.
- [23] Reif F. Fundamentals of statistical and thermal physics. NY: McGraw–Hill, 1965.
- [24] Zettlemoyer A.C. Nucleation. NY: Marcel Dekker, 1969. 289 p.
- [25] Rudoy V.M., Dement'eva O.V., Yaminskii I.V., Sukhov V.M., Kartseva M.E., Ogarev V.A. // Colloid Journal. 2002. Vol. 64. P. 746–754.