

退火气氛对镶嵌在 SiO₂ 中 Ag 纳米颗粒热演变影响效应的研究

乔瑜, 金腾, 于盛旺, 贺志勇, 申艳艳

(太原理工大学 表面工程研究所, 太原 030024)

摘要: 将 70 keV 的 Ag 离子以 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的剂量注入到 SiO₂ 基底中, 随后分别在 400~800℃ 的 Ar、N₂、空气气氛中退火, 详细研究了样品的表面形貌、光吸收特性、结构及成分随退火气氛及退火温度的变化规律。原子力显微镜、紫外-可见分光光度计及掠入射 X 射线衍射仪的测试结果显示: Ar 气氛退火样品中形成的 Ag 纳米粒子(NPs)细小均匀, 其颗粒密度在 700℃ 时达到最大值, 光吸收性能最佳; N₂ 气氛退火引发 Ag 纳米颗粒的团聚生长, 在样品近表面形成较大的 Ag NPs, 其颗粒密度也在 700℃ 时达到最大值; 而空气中退火后, 由于 AgO 的形成、分解, 样品的光吸收强度随退火温度升高持续下降。最后, 卢瑟福背散射研究结果表明, 样品的这些变化主要归因于 Ag 原子在不同退火气氛下随退火温度的扩散行为不同。

关键词: 离子注入; Ag 纳米颗粒; 气氛效应; Ag 扩散

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effect of Annealing Atmosphere on Thermal Evolution of Ag Nanoparticles Embedded in SiO₂ Thin Surface Layers

QIAO Yu, JIN Teng, YU Sheng-Wang, HE Zhi-Yong, SHEN Yan-Yan

(Research Institute of Surface Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Silver nanoparticles (NPs) were synthesized in thin surface layers of SiO₂ glass by 70 keV implantation of Ag ions at a fluence of $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, and were then subjected to post thermal annealing in a temperature range of 400–800℃ at different atmospheres, e.g. Ar, N₂, air. The evolution of surface morphologies, optical absorption properties, as well as compositions and structures with annealing temperature in different annealing atmospheres were studied by AFM, UV-Vis spectrophotometry and GXR. The results clearly show that uniformly distributed Ag NPs are observed in Ar ambient samples, which have high particle density and intense optical absorption at 700℃. Similar optical properties are obtained in N₂ annealed samples with larger Ag NPs. In contrast, the formation and decomposition of AgO significantly reduce optical absorption of air ambient samples. Moreover, the results of Rutherford back-scattering spectroscopy reveal that the evolution of Ag particles should be ascribed to different diffusion behaviors of Ag atoms with variation of annealing temperatures and atmospheres.

Key words: ion implantation; Ag nanoparticles; atmosphere effects; diffusion of Ag atoms

含贵金属纳米粒子(nanoparticles, NPs)的玻璃基 复合材料,因其三阶光学非线性散射大和可见光范围

收稿日期: 2014-08-21; 收到修改稿日期: 2014-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(11405114); 山西省自然科学基金(2013011012-4); 山西省回国留学人员科研资助项目(2013-048)

National Natural Science Foundation of China (11405114); Natural Science Foundation of Shanxi Province (2013011012-4); Research Project Supported by Shanxi Scholarship Council to China (2013-048)

作者简介: 乔瑜(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: qiaoyu91421@163.com

通讯作者: 申艳艳, 讲师. E-mail: shenyanyan@tyut.edu.cn

强的表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)性能,成为制造光学数据存储、超快数据通信系统、光学开关、光学传感器和分子探测器的优质潜能材料^[1-4]。因此,嵌有金属颗粒的玻璃引起了人们的极大兴趣。众所周知,SPR的光谱特性(如频率,宽度)是光电和非线性光学等未来许多应用的关键。近年来,研究者们提出了一些调控等离子体位置和宽度的可行性方法,并证明了SPR带的波长和宽度强烈依赖于金属的类型和周围介质,以及金属的尺寸、形状、分布和浓度^[5-7]。在合成金属纳米复合材料的诸多技术中^[8-10],离子注入因具有独特的优势而备受关注。注入元素浓度不受其在靶材料中的固溶度限制,注入元素的浓度和分布可以通过选择入射离子的剂量和能量作相对精确的调控等^[11-12]。这些优势使得注入的基底中产生高密度金属纳米粒子,使合成的金属纳米复合材料具有显著的光学效应^[13-14]。

Ag在SiO₂玻璃中具有较快的迁移率^[16-18],在离子注入过程中能自发团聚形成纳米粒子,表现出较好的SPR特性,所以人们对Ag纳米颗粒的合成及其结构和物性改性的研究依然不遗余力。Josep等^[13]研究了KeV、MeV级Ag离子注入SiO₂玻璃基底中,发现KeV级Ag离子注入可在基底中形成高密度、小尺寸Ag纳米粒子,表现出较强的SPR峰。任峰等^[15]对不同剂量Ag离子注入进行了探索,发现低于10¹⁷剂量的注入可在SiO₂基底中形成颗粒分散的球形纳米粒子。然而,由于离子注入的特点,离子注入合成的纳米颗粒尺寸不均匀、形状不规则。纳米颗粒的形状、尺寸、组成和分布等又与纳米材料的理化性质联系紧密^[18-20]。因此,如何有效地控制离子注入产生的纳米颗粒的尺寸、空间分布等,进而调控其等离子共振峰仍是目前面临的困难之一。

对离子注入后的样品进行退火处理可显著影响注入合成的纳米颗粒结构、尺寸等,是一种能够通过扩散和溶质与基底缺陷的相互作用而促进粒子形核和生长的简单、有效的方法^[8,15-17,21]。Ganeev等^[8]指出退火可能引起基底表面纳米团簇的形成,从而强烈地促进诸多催化反应。Roiz等^[21]观察到退火温度和气氛也影响着纳米粒子-分散纳米结构,从而影响材料的结构和光学性能。此外,Oliver等^[16]和毕会娟等^[22]分别研究了不同方法制备的Ag纳米粒子在氧化气氛(air)和还原气氛(50% H₂+50% N₂)中的热演变过程,均发现在还原气氛中形成的Ag纳米粒子具有更强的SPR光吸收强度。因此,通过离子注入法把金属嵌入绝缘体中,并在不同条件下进行退火处理可在一定程度上控制粒子尺寸、分布和注入深度等。然而,关于一定剂量Ag离子注入SiO₂

基底中并在惰性气氛(Ar、N₂)中的热演变机制如何,尚未见报道。因此,在前人研究的基础上,本研究将70 keV、5×10¹⁶ cm⁻²的Ag离子注入SiO₂玻璃中,在Ar、N₂和空气这三种气氛下退火,探索不同退火气氛和退火温度对Ag纳米颗粒大小、形态、分布及光吸收性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验过程

使用φ60 mm×1 mm光学抛光的SiO₂玻璃作为基底材料,利用金属蒸汽真空弧离子注入机在室温下对其进行Ag离子的注入。注入能量为70 keV,剂量为5×10¹⁶ cm⁻²,电流密度为0.8 μA/cm²。Ag离子注入后,将样品切成10 mm×10 mm的方块,选择部分样品在Ar、N₂和空气三种气氛中分别退火保温1 h,退火温度400℃~800℃,间隔温度100℃,升温速率10℃/min。

1.2 表征手段

采用UV-3600型双光束紫外-可见(UV-Vis)分光光度计在200~800 nm波长范围内测量样品的光吸收谱。使用AFM5500型原子力显微镜(AFM)观察注入样品的表面形貌。运用Philips χ' Pert X射线衍射仪进行掠入射X射线衍射(GXRD)检测,分析了注入样品的表面相组成,入射线为Cu Kα(λ=0.154 nm),扫描范围30°~70°。最后,采用卢瑟福背散射(RBS)技术研究基底中注入Ag的浓度分布。分析所用的离子束为2 MeV的He离子,束斑直径1 mm,散射角165°。

2 结果与讨论

2.1 原子力显微镜分析

注入离子在介质中因热扩散有可能相互聚集而形成小团簇以降低自由能,当由此引起的小团簇表面能的增加和其所处的自由能的减少达到平衡时,在介质内可形成稳定核,并在适宜的条件下生长成纳米晶体。因此,采用AFM扫描对样品的注入态和经Ar、N₂和空气气氛退火后样品的表面形貌随退火温度的变化规律进行了观察。

从图1(a)中可以看到,离子注入后的样品表面有众多小突起,是离子注入过程中溅射玻璃表层形成的纳米粒子高于表面的部分,即注入态中形成了Ag NPs^[23]。但注入态样品表面粗糙,有许多凹坑和沟道,这主要是注入过程中Ag离子对SiO₂表面的溅射效应引起的。因为高能离子连续不断的注入基底中,不仅使已形成的纳米颗粒生长,而且引入的

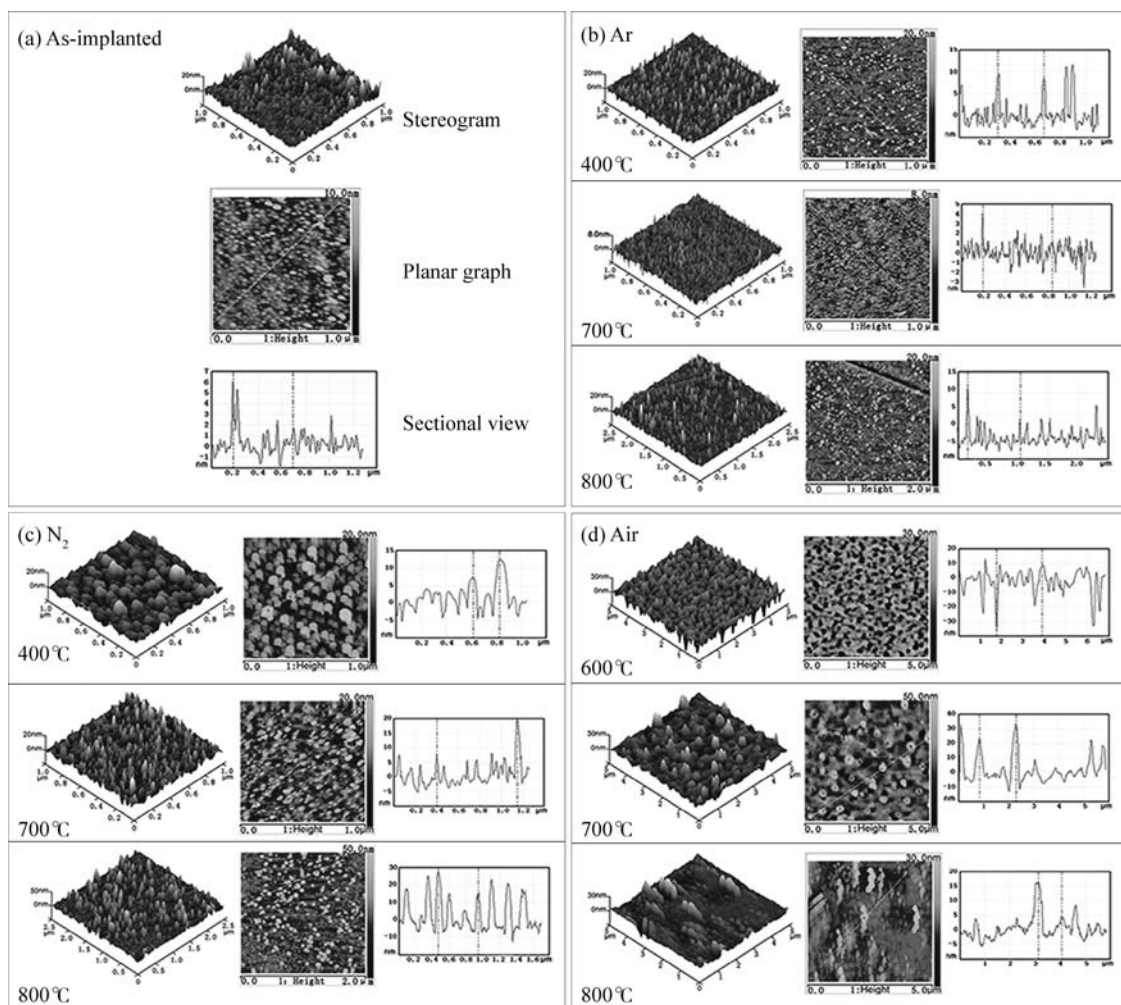


图1 样品注入态(a)及在(b)Ar、(c)N₂、(d)空气气氛不同温度下退火后的 AFM 图片

Fig. 1 AFM images of samples before and after annealing at elevated temperatures under different atmospheres
(a) As-implanted; (b) Annealed in Ar; (c) Annealed in N₂; (d) Annealed in air

辐照缺陷为纳米颗粒提供了新的有效形核位点, 导致注入后的样品有较大的尺寸分布^[24]。

图 1(b)为 Ar 气氛中退火的样品, 由于基底温度的升高将增加其中 Ag 原子的迁移率^[25-26], 导致 Ag NPs 的形核与生长。结果 Ag NPs 的平均高度从注入态的 2 nm 生长到 400℃退火后的 6~10 nm, 同时颗粒分布的不均匀性得到了明显改善, 证明离子注入后退火能有效改变已形成纳米粒子的尺寸和分布。经 700℃退火后, 粒子平均高度降至 1~2 nm, Ag NPs 呈细小颗粒均匀分布于基底表面。800℃退火后 Ag NPs 的平均高度略有下降(~1 nm), 可能表面较小的 Ag 纳米团簇在高温下发生了熔融蒸发^[26]。图 1(c)N₂ 气氛中退火时, 400℃退火后粒子平均高度仅为 4~5 nm, 700℃退火后明显增加(6~7 nm)。继续提高温度至 800℃时, Ag NPs 生长迅速, 粒子平均高度达到 20 nm, 但 Ag NPs 在 700℃时最为密集。说明 N₂ 气氛中退火, 有利于 Ag 纳米粒子在表面生长。图

1(d)中, 经空气气氛退火后, Ag NPs 的特征随着温度的继续升高而变得不再明显, 颗粒密度逐渐降低, 发生无序团聚现象, 样品表面一些凹坑逐步出现。Marques 等^[27]发现 α -Al₂O₃ 基底中注入 Ag 离子的样品经氧化气氛退火后造成 Ag 纳米粒子偏析再结晶, 并伴随着蒸发损失。因此, 样品表面大量凹坑应该是退火时基底内粒子运动的结果, 即退火过程中在缺陷处聚集形成的 Ag NPs 迁移出样品表面^[26], 留下了缺陷形成的凹坑。而剩余的 Ag 原子由于热效应聚集成团, 无序地分散在基底表面。

2.2 紫外-可见光谱分析

图 2 给出了 Ag 离子注入后及样品在不同气氛中退火的 UV-Vis 光吸收图谱。由图 2 可以看出, Ag 注入后的样品在 419 nm 附近出现吸收峰, 为 Ag NPs 的 SPR 峰^[28], 证明注入态的 SiO₂ 基底中形成了 Ag NPs。图 2(a)所示在 Ar 气氛中, 由于低温退火时大量分散的、相邻凝结核团聚形成 Ag NPs, 导致样

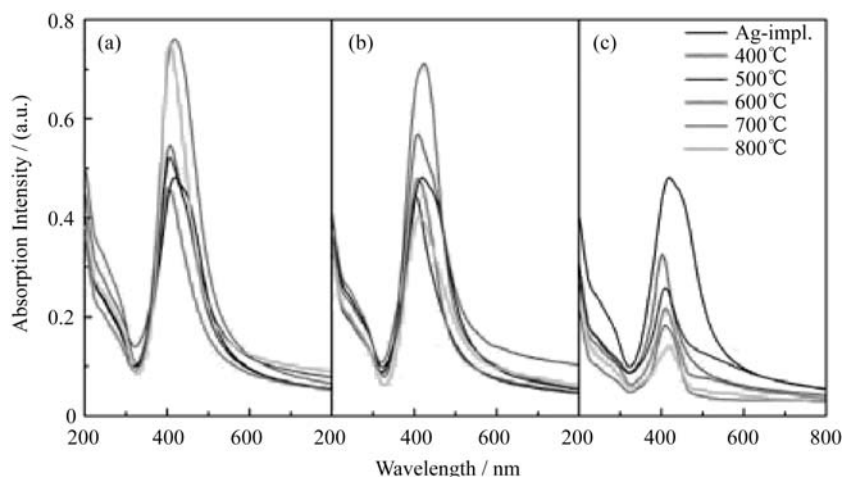


图2 Ag注入样品(a)Ar、(b) N_2 、(c)空气气氛中退火测得的UV-Vis光吸收谱

Fig. 2 UV-Vis optical absorption spectra of samples before and after annealing at elevated temperatures under different atmospheres
(a) Annealed in Ar; (b) Annealed in N_2 ; (c) Annealed in air

品中 Ag NPs 的颗粒密度增加, 出现 400℃退火后 SPR 吸收强度的增强。因为超微颗粒的熔点远低于其块体材料的熔点(960.8℃)^[27,29], 且粒子表面张力不同, 因此在样品退火过程中, Ag NPs 可通过 Ostwald 成熟机制生长^[30], 导致 Ag NPs 的总体密度下降, 出现经 500℃和 600℃退火后 SPR 峰强开始下降, 且带宽变窄。继续提高退火温度至 700℃和 800℃后, SPR 峰强急剧升高, 在 700℃达到最值, 此时注入层中的 Ag NPs 颗粒细小均匀且具有较高的颗粒密度(图 1(b))。 N_2 气氛中退火(图 2(b))的样品, 退火温度由 400℃升高到 700℃时, 材料光吸收强度呈现出与 Ar 中相似的演变趋势, 即先增后减再急剧增强。但是经 800℃退火后, 样品内 Ag NPs 的颗粒密度减小(图 1(c)), 导致光吸收强度大幅度下降。然而, 空气中退火的样品(图 2(c))却表现出与 Ar 和 N_2 中不同的光吸收特性。随着退火温度的升高, SPR 吸收峰的强度持续下降。 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的 Ag 离子注入 SiO_2 基底中并在空气中退火后, 其光吸收谱也出现了类似的现象^[16]。其原因为: 空气中退火, 由于氧的存在, 基底表面的 Ag 被氧化或蒸发(图 1(d)), 降低了 Ag NPs 的密度, 导致 SPR 峰强显著下降。

然而, 由于大多数氧化银的颗粒非常小, 无定型, 很难在 TEM 中验证它们的存在^[22]。因此, 本研究对试样进一步作了 GXRD 检测。

2.3 掠入射 X 射线衍射(GXRD)分析

图 3 给出了样品的注入态及分别经 Ar、 N_2 和空气气氛不同温度退火处理后样品的 GXRD 图谱。从图 3(a)中可以看到, 注入态在 2θ 为 38.17° 、 44.11° 和 64.51° 处均出现明显的衍射峰, 分别对应 Ag(111)、Ag(200)和 Ag(220)晶面^[28]。对于 Ar 气氛

中退火(图 3(a))的样品, 随着温度的升高, Ag(111)、Ag(200)和 Ag(220)衍射峰的强度均增强, 且在 700℃退火后达到最高, 且半高宽最窄。表明此时的 Ag NPs 平均尺寸最大, 且有较好的结晶度。 N_2 气氛中退火的样品中(图 3(b)), 也出现了上述的三个衍射峰, 且衍射峰强度随退火温度的升高而增强。经 800℃退火后, Ag(111)衍射峰强度达到最高, 而 Ag(200)和 Ag(220)峰未有明显增强, 说明 N_2 退火更有利于 Ag(111)晶面的生长。如图 3(c)所示, 样品在 400℃空气中退火后, GXRD 衍射谱在 $2\theta=32.0^\circ$ 处出现新的衍射峰, 为 AgO(200)晶面衍射, 证明空气中退火, 氧气扩散进入基底中与已形成的金属团簇相互作用形成金属氧化物^[31-32]。值得注意的是, 随着退火温度升高到 700℃, GXRD 图谱出现多个晶化- SiO_2 衍射峰。其原因为: Ag 离子的掺杂, 降低了表层 SiO_2 的晶化温度^[33], 因而在氧化气氛中退火时, 注入层区域的无定形 SiO_2 发生晶化转变。需要指出的是, 由于 AgO 的熔点(100℃)要明显低于 Ag 的熔点(960.8℃), 因此在高温下更容易受热分解, 则经 800℃退火后, 样品中 Ag 含量明显减少, 只能检测到微弱的 Ag(111)和 Ag(200)晶面衍射峰。

2.4 卢瑟福背散射谱分析

图 4 给出了样品在不同气氛、不同温度退火后测量得到的 RBS 图谱。该 RBS 图谱在 400~450 沟道数范围内出现的峰, 对应于 Ag 原子引起的背散射峰。从图中可以看到, 剂量为 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的 Ag 离子注入 SiO_2 玻璃后, Ag 元素近似呈高斯分布。图 4(a)显示, 随退火温度的升高, 大沟道数范围内 Ag 的背散射峰面积变化不大, 峰位向低沟道数方向略有移动, 说明样品在 Ar 气氛中退火后仍保留大量

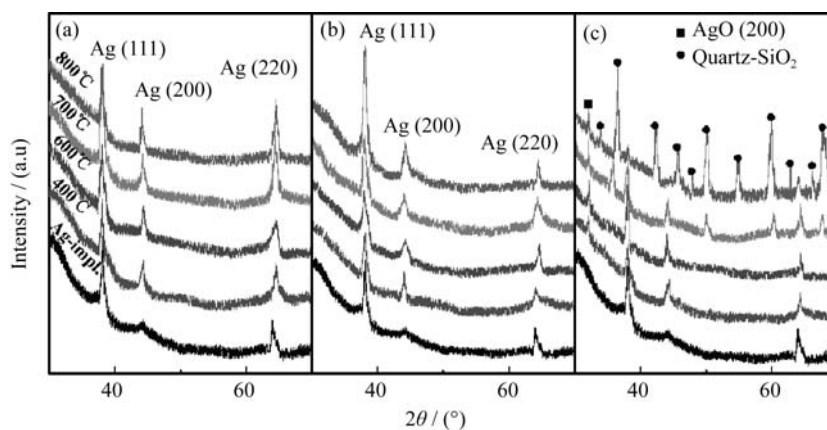


图3 样品在(a)Ar、(b)N₂、(c)空气气氛中不同温度退火后得到的GXR D图谱

Fig. 3 GXR D patterns of samples before and after annealing at elevated temperatures under different atmospheres (a) Ar; (b) N₂; (c) Air

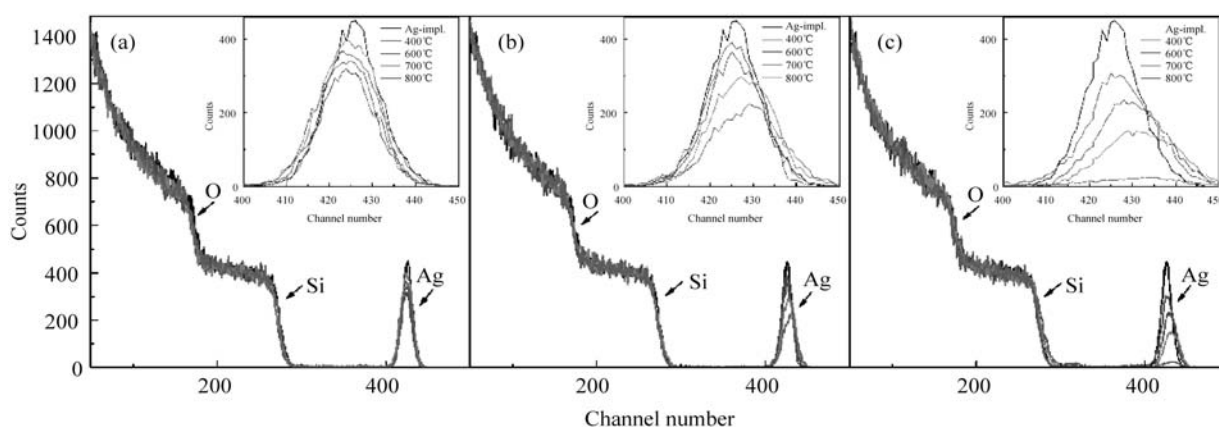


图4 样品在(a) Ar、(b) N₂、(c)空气气氛中不同温度退火后得到的RBS图谱

Fig. 4 RBS spectra of samples before and after annealing at elevated temperatures under different atmospheres (a) Annealed in Ar; (b) Annealed in N₂; (c) Annealed in air (The insets show the corresponding magnified profiles for clarity)

的Ag元素,同时Ag原子向样品深处扩散,使得Ag NPs更加稳定地嵌入SiO₂玻璃中,出现AFM结果所显示的基底表面Ag NPs的高度随退火温度的升高而降低的现象。图4(b)显示N₂气氛中退火时,随退火温度的升高,Ag背散射峰空间分布区域变窄,峰位向高沟道数方向移动较多,表明N₂中退火提高了样品中Ag原子的迁移率,使Ag原子从最初注入的位置向外迁移,不仅导致Ag NPs在样品近表层聚集生长形成大的Ag纳米团簇^[26],而且出现近表层Ag原子受热蒸发,明显降低了基底中Ag元素的含量(Ag元素的RBS产额在800℃退火后大量减少)。不难看出,图4(c)Ag NPs在空气中退火的RBS图谱具有与N₂中退火相似的移动规律,可以把它归因于空气中大量N₂的存在。但是,空气中退火Ag的RBS产额随温度的升高显著下降,峰面积大幅下降^[27],尤其是800℃退火后样品中仅剩余少量的Ag元素。因此,空气退火过程中促使基底内的Ag原子具有大的向外

迁移率,且易与空气中的O₂分子结合形成AgO,而AgO的热分解导致基底表层Ag元素蒸发损失。

3 结论

1)不同气氛中退火可以有效调控注入Ag离子在基底表面的分布和生长状态。Ar气氛下退火促使基底中Ag原子向基底内迁移,形成分布均匀、颗粒细小且稳定嵌埋于SiO₂介质中的Ag NPs。N₂气氛中退火则有利于基底中Ag原子向表层扩散,引发Ag NPs的团聚生长,形成较大的纳米颗粒。而空气中退火,由于退火过程中AgO的形成、分解,导致注入的Ag原子随温度的升高大量迁移出基底表面。

2) SiO₂介质中Ag NPs的光吸收性能与介质所处的环境密切相关,Ar气氛中经700℃退火后的Ag NPs的光吸收性能达到最佳。相比于在N₂和空气中退火,Ar气氛中退火有利于形成稳定嵌埋于SiO₂基

底中的 Ag NPs, 从而 Ag NPs 在高温退火过程中不易从表层扩散蒸发, 得到具有高颗粒密度的 Ag-SiO₂ 纳米复合材料。

参考文献:

- [1] INOUE H, TANAKA K, TANAHASHI I, *et al.* Ultrafast optical switching in a silver nanoparticle system. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39(9A)**: 5132–5133.
- [2] DONG P P, LIN Y Y, DENG J J, *et al.* Ultrathin gold-shell coated silver nanoparticles onto a glass platform for improvement of plasmonic sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5(7)**: 2392–2399.
- [3] SHARMA A K, JHA R, GUPTA B D. Fiber-optic sensors based on surface plasmon resonance: a comprehensive review. *IEEE Sens. J.*, 2007, **7(8)**: 1118–1129.
- [4] FUERTES G, SANCHEZ-MUNOZ O L, PEDRUEZA E, *et al.* Switchable bactericidal effects from novel silica-coated silver nanoparticles mediated by light irradiation. *Langmuir*, 2011, **27(6)**: 2826–2833.
- [5] KELLY K L, CORONADO E, ZHAO L L, *et al.* The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107(3)**: 668–677.
- [6] ZHANG L, JIANG C Z, REN F, *et al.* Optical absorption of nanoclusters by sequentially implanting into SiO₂ glass and subsequently annealing in a selected atmosphere. *Acta Phys. Sin.*, 2004, **53(9)**: 2910–2914.
- [7] MOCK J J, BARBIC M, SMITH D R, *et al.* Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *J. Chem. Phys.*, 2002, **116(15)**: 6755.
- [8] GANEEV R A, BABA M, RYASNYANSKY A I, *et al.* Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids. *Optics Communications*, 2004, **240(4)**: 437–448.
- [9] MA Y, LIN J, ZHU L F, *et al.* Optical properties of Ag nanoparticle embedded silicate glass prepared by field-assisted diffusion. *Appl. Phys. A*, 2011, **102(3)**: 521–525.
- [10] POPOK V N, STEPANOV A L, ODZHAEV V B. Synthesis of silver nanoparticles by the ion implantation method and investigation of their optical properties. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2005, **72(2)**: 229–234.
- [11] STEPANOV A L, ZHIKHAREV V A, KHAIBULIN I B. Depth profiles of metal ions implanted in dielectrics at low energies. *Phys. Sol. State*, 2001, **43(4)**: 766–771.
- [12] ZHANG D C, SHEN Y Y, HUANG Y J, *et al.* Theoretical study of nanoparticles in insulators fabricated by metal ion implantation. *Acta Phys. Sin.*, 2010, **59(11)**: 7974–7978.
- [13] JOSEPH B, SUCHAND SANDEEP C S, SEKHAR B R, *et al.* Nonlinear optical properties of MeV and keV ion beam synthesized Ag nanoclusters. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 2007, **265(2)**: 631–636.
- [14] STEPANOV A L, GANEEV R A, RYASNYANSKY A I, *et al.* Non-linear optical properties of metal nanoparticles implanted in silicate glass. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 2003, **206**: 624–628.
- [15] REN F, JIANG C Z, LIU C, *et al.* Controlling the morphology of Ag nanoclusters by ion implantation to different doses and subsequent annealing. *Physical Review Letters*, 2006, **97(16)**: 165501–1–4.
- [16] OLIVER A, CHEANG-WONG J C, ROIZ J, *et al.* Metallic nanoparticle formation in ion-implanted silica after thermal annealing in reducing or oxidizing atmospheres. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 2002, **191(1)**: 333–336.
- [17] SAHU G, RATH S K, JOSEPH B, *et al.* Saturation effects observed in high fluence heavy ion implantation at few tens of keV. *Vacuum*, 2009, **83(5)**: 836–840.
- [18] SHERRY L J, CHANG S H, SCHATZ G C, *et al.* Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes. *Nano Lett.*, 2005, **5(10)**: 2034–2038.
- [19] HAYNES C L, VAN DUYNE R P. Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105(24)**: 5599–5611.
- [20] CHAN G H, ZHAO J, HICKS E M, *et al.* Plasmonic properties of copper nanoparticles fabricated by nanosphere lithography. *Nano Lett.*, 2007, **7(7)**: 1947–1952.
- [21] ROIZ J, OLIVER A, MUNOZ E, *et al.* Modification of the optical properties of Ag-implanted silica by annealing in two different atmospheres. *J. Appl. Phys.*, 2004, **95(4)**: 1783–1791.
- [22] BI H J, CAI W P, ZHANG L D. Annealing-induced reversible change in optical absorption of Ag nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81(27)**: 5222–5224.
- [23] STEPANOV A L, POPOK V N. Nanostructuring of silicate glass under low-energy Ag-ion implantation. *Surface Science*, 2004, **566-568(Part2)**: 1250–1254.
- [24] STEPANOV A L, VALEEV V F, NUZHIDIN V I, *et al.* Specificity of silver nanoparticle synthesis in quartz glass upon low-energy ion implantation. *Nanotechnologies in Russia*, 2011, **6(7/8)**: 490–495.
- [25] SEO H W, CHEN Q Y, RUSAKOVA I A, *et al.* Formation of silver nanoparticles in silicon by metal vapor vacuum arc ion implantation. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 2012, **292**: 50–54.
- [26] CHEANG-WONG J C, OLIVER A, RODRIGUEZ-FERNANDEZ J, *et al.* Relationship between the Ag depth profiles and nanoparticle formation in Ag-implanted silica. *J. Phys. Condens. Matter*, 2001, **13(45)**: 10207–10209.
- [27] MARQUES C, SILVA R C, WEMANS A, *et al.* Optical properties tailoring by high fluence implantation of Ag ions on sapphire. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 2006, **242(1/2)**: 104–108.
- [28] WANG J, JIA G Y, MU X Y, *et al.* Quasi-two-dimensional Ag nanoparticle formation in silica by Xe ion irradiation and subsequent Ag ion implantation. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, **102(13)**: 133102–1–4.
- [29] POPOK V N, GROMOV A V, NUZHIDIN V I, *et al.* Optical and AFM study of ion-synthesised silver nanoparticles in thin surface layers of SiO₂ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, **356(25/26/27)**: 1258–1261.
- [30] XU J X, REN F, FU D J, *et al.* Effect of thermal annealing on the optical properties of low-energy Cu-implanted silica glass. *Physica B: Condensed Matter*, 2006, **373(2)**: 341–345.
- [31] REN F, JIANG C Z, LIU C, *et al.* Interface influence on the surface plasmon resonance of Ag nanocluster composites. *Solid State Communications*, 2005, **135(4)**: 268–272.
- [32] PAL S, DE G. Reversible transformations of silver oxide and metallic silver nanoparticles inside SiO₂ films. *Materials Research Bulletin*, 2009, **44(2)**: 355–359.
- [33] BANIJAMALI S, AGHAEI A R, EFTEKHARI YEKTA B. Non-isothermal crystallization kinetics and microstructure of a silver doped calcium aluminophosphate glass. *Ceramics International*, 2012, **38(3)**: 2395–2402.