T. 60, № 7

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ФИЗИКА

2017

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 621.373.826, 621.318.1

Д.А. ГОНЧАРОВА, И.Н. ЛАПИН, Е.С. САВЕЛЬЕВ, В.А. СВЕТЛИЧНЫЙ

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ОБЪЕМНЫХ МИШЕНЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МЕДИ В ВОДЕ И ЭТАНОЛЕ^{*}

Наносекундной импульсной лазерной абляцией (Nd:YAG-лазер, 1064 нм, 7 нс) медной мишени в воде и этиловом спирте получены коллоидные растворы наночастиц (НЧ). Исследованы их состав, структура и оптические свойства. Показано, что в воде преимущественно формируются НЧ одновалентного оксида Cu₂O, а в этаноле – металлической Cu. Изучено нелинейное пропускание коллоидов на длинах волн 532 и 1064 нм и установлено, что они эффективно ограничивают мощность наносекундных лазерных импульсов на длине волны 532 нм.

Ключевые слова: импульсная лазерная абляция, наночастицы, структура, оксид меди, ядро – оболочка, нелинейное пропускание.

Введение

Наноматериалы на основе соединений меди представляют большой научный и практический интерес [1-3]. Это связано с сочетанием ряда уникальных свойств Cu. Медь в своих соединениях проявляет переменную валентность (например, в оксидах Cu₂O и CuO), что определяет перспективы ее использования в катализе, биомедицине, сенсорике. Медь, с одной стороны, важный микроэлемент, влияющий на протекание многих биохимических процессов в организме человека, а также компонент ряда лекарственных препаратов, с другой – один из основных загрязнителей почвы и воды в ряду тяжелых металлов. Высокая тепло- и электропроводность меди, относительная химическая инертность в нормальных условиях делают ее одним из важных проводников для применения в электротехнике и электронике. Наночастицы металлической меди и ее оксиды обладают поглощением в видимой области спектра, что играет важную роль для многих применений в оптических технологиях. Большой интерес для нанотехнологий представляют и сплавы меди: латунь (с цинком), бронза (обычно с оловом) и мельхиор (с никелем).

Медь и НЧ на ее основе, композитные наноструктуры, в том числе из-за того, что Си недорогой и распространенный металл, широко применяются в разных видах катализа, включая электрокатализ, фотокатализ и газофазный катализ [3, 4]. Электроды с модифицированной металлическими или оксидными частицами меди поверхностью улучшают селективность и чувствительность электрохимического анализа различных органических и биологических молекул [5, 6]. Сорбционные свойства медьсодержащих НЧ используются для очистки воды от вредных загрязнителей, например, мышьяка [7]. В последнее время велик интерес к антибактериальным свойства наночастиц [8, 9]. В ряду потенциальных «наноантибиотиков» наночастицы меди и ее оксидов выгодно отличаются невысокой токсичностью [10] и отличными антипатогенными характеристиками [11, 12]. Так, НЧ оксида меди более эффективны, чем НЧ серебра и оксида цинка и по отношению к кишечной палочке [13]. Установлена и противоопухолевая активность наночастиц оксида меди (I) Cu₂O [14].

Как отмечено выше, наночастицы на основе меди обладают свойствами, делающими их привлекательными для применения в оптических технологиях. Металлические наночастицы меди имеют полосу поглощения, связанную с поверхностным плазмонным резонансом в области 570– 620 нм. В красной и ближней ИК-областях лежит поглощение оксидов меди (I) и (II) ~ 1.45 и 2.1 эВ [15]. Нанесенные на различные подложки металлические медные НЧ, наряду с частицами благородных металлов, успешно используются в спектроскопии гигантского (поверхностноусиленного) комбинационного рассеяния (SERS) для детектирования биомолекул [16, 17]. Фотокаталитические свойства НЧ СuO используются для разложения органических соединений [18]. Кроме того, активация обычным видимым светом может повышать антибактериальную активность наночастиц на основе меди, что было продемонстрировано на кишечной палочке [19]. Нано-

^{*} Результаты получены в рамках выполнения госзадания Минобрнауки России, проект № 3.9604.2017/8.9.

частицы и нанослои оксидов меди Cu₂O и CuO – узкозонных полупроводников *p*-типа – применяются в различных оптоэлектронных устройствах, например для преобразования солнечного излучения (solar cell) [20]. Как металлические, так и оксидные НЧ в растворах, аморфных матрицах и пленках проявляют нелинейно-оптические свойства и могут применяться в различных устройствах нелинейной оптики [21, 22].

Для указанных выше применений требуется развитие методов получения высокочистых НЧ на основе меди с заданной структурой и составом в дисперсиях и порошках. Одним из перспективных способов получения НЧ без использования химических реагентов является метод импульсной лазерной абляции (ИЛА) объемных мишеней в жидкости или газе/вакууме [23, 24]. При этом ИЛА в жидкости, с одной стороны, позволяет получать устойчивые коллоидные растворы, что важно для ряда приложений, с другой – использование жидкого окружения дает больше возможностей для управления составом и структурой получаемых НЧ.

Несмотря на то, что работ по ИЛА меди в жидкостях достаточно много, например [25–29], такие исследования по-прежнему представляют большой интерес. Это связано с отсутствием единого мнения о механизмах формирования НЧ даже в воде, а также со сложной структурой получаемых частиц и, как следствие, сложностью описания и противоречивым результатам, даже при экспериментах в близких экспериментальных условиях. Вместе с тем управление структурой Cu/Cu₂O/CuO в нанометровом диапазоне позволяет осуществлять тонкую настройку оптических и оптоэлектронных свойств таких материалов [30].

Цель настоящей работы – получение коллоидных растворов при наносекундной импульсной лазерной абляции меди в воде и этиловом спирте без использования дополнительных химических реагентов, определение состава и структуры получаемых НЧ и исследование их оптических свойств, включая нелинейное пропускание.

Экспериментальная часть

Получение коллоидных растворов наночастиц

Коллоидные растворы НЧ были получены методом ИЛА металлической мишени меди в свежеприготовленной дистиллированной воде и этиловом ректификованном спирте марки «Люкс» по ГОСТ 5962-2013 с содержанием не менее 96.3 об. % без дополнительной очистки (зарубежный аналог Ethanol Analytical Specification). В качестве материала мишени использовалась пластинка из высокочистой металлической меди марки М00к по ГОСТ 859-2014 (зарубежный аналог S185 Cu-CATH-1 по BS EN 1412:1996 и ISO 1190-1:1982) с чистотой > 99.98 % и размерами 10×40×4 мм. Эксперименты по ИЛА проводились на установке, описанной в [31].

Мишень, закрепленная в специальном держателе из нержавеющей стали, погружалась в открытый цилиндрический реактор (стеклянный стакан) с жидкостью объемом 50 мл. При помощи двух моторизированных линейных трансляторов Standa 8МТ175-100 мишень автоматически перемещалась в плоскости *X*–*Y*, ортогональной пучку лазера. Перемещение обеспечивало равномерное воздействие на всю поверхность мишени без образования кратеров.

Излучение основной гармоники Nd:YAG-лазера LS2131M-20, LOTIS TII (1064 нм, 180 мДж, 7 нс, 20 Гц) фокусировалось короткофокусной линзой F = 50 мм на поверхность мишени через боковую поверхность стеклянного реактора. Слой жидкости перед мишенью не превышал 5 мм, что минимизировало эффекты возможного вторичного взаимодействия HЧ в коллоиде с лазерным излучением [32]. Начальная плотность мощности излучения на поверхности мишени составляла 0.5– 0.6 ГВт/см². Такая большая плотность мощности для ИЛА с наносекундным возбуждением обусловлена теплофизическими характеристиками меди, влияющими на эффективность и пороговые характеристики процесса – высокой температурой (1356 и 2840 К) и большой теплотой (13.01 и 304.6 кДж/моль) плавления и испарения соответственно. Облучение проводилось в течение 5– 10 мин. Количество произведенных НЧ оценивалось по потере массы мишени, максимальная концентрация не превышала 200 мг/л.

Методы исследования

Морфология полученных НЧ была изучена с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Philips CM 12, с ускоряющим напряжением 120 кВ. Для проведения микроскопических исследований свежеполученная дисперсия наносилась на медную сетку для микроскопии с углеродной пленкой на поверхности и высушивалась при комнатной температуре. Кристаллическая структура полученного материала была изучена методом рентгеновской дифракции порошка наночастиц, полученного высушиванием синтезированной дисперсии в вакууме, на дифрактометре XRD 6000, Shimadzu (Cu K_{α} -излучение с длиной волны 1.54056 Å, диапазон углов сканирования составлял 10–70°, шаг сканирования – 0.02°). Идентификация состава фаз производилась при помощи базы PDF4. Распределение процентного содержания кристаллических фаз в образцах оценивалось при помощи программного комплекса PowderCell 2.4.

Линейные спектры поглощения коллоидных растворов исследовали при помощи спектрофотометров Cary 100, Varian в интервале длин волн 200–900 нм, для определения начального пропускания на длине волны 1064 нм дополнительно использовался спектрофотометр CM2203, Солар.

Нелинейные оптические свойства коллоидных растворов исследовались методом прямого нелинейного пропускания (NLT) излучения основной (1064 нм) и второй (532 нм) гармоник того же наносекундного Nd:YAG-лазера, который применялся для получения наночастиц методом ИЛА. Схема установки приведена на рис. 1. Метод NLT [33], или так называемое E-сканирование, основан на определении пропускания среды Т при постоянной фокусировке, но различной энергии импульса Е (и соответственно плотности мощности W_{in} или энергии F_{in}). Лазар работал в режиме одиночных импульсов. Кювета с исследуемым коллоидным раствором (К) длиной оптического пути 2 мм была установлена в сходящемся пучке, который формировался длиннофокусной сферической линзой L с фокусным расстоянием f = 250 мм, и перемещалась в плоскости, перпендикулярной оптической оси системы для предотвращения влияния изменений оптических свойств образцов. Кроме того, дисперсии НЧ были дополнительно стабилизированы высокомолекулярным полимером (MW = 35000) – поливинилпирролидоном (ПВП) в концентрации 0.5 мас. %, а раствор регулярно перемешивался. При измерении зависимости $T(W_{in})$ проводились контрольные измерения пропускания, подтверждающие неизменность характеристик раствора. Изменение плотности мощности/энергии импульса падающего на образец излучения осуществлялось при помощи призмы Глана (GL). Апертура измерителей энергии D (термоэлектрические головки Ophir 3A-P и 12A с дисплеем Nova II) превышала диаметр пучка в 3 раза. Результаты измерений линейного (начального) пропускания T_0 и нелинейного пропускания $T(W_{in})$ коллоидного раствора нормировались на пропускание аналогичных кювет сравнения с чистым растворителем.



Рис. 1. Схема установки для исследования нелинейно-оптических свойств коллоидных растворов методом прямого нелинейного пропускания

Результаты и их обсуждение

Морфология и структура наночастиц

Методом просвечивающей электронной микроскопии были исследованы размерные характеристики и форма НЧ из коллоидных растворов. ПЭМ-изображение на рис. 2, *а* иллюстрирует НЧ, полученные ИЛА меди в воде. Из изображения видно, что сформированные частицы имеют ограненную, близкую к кубической форму. Такая форма частиц характерна для оксида Cu₂O, который, как известно, кристаллизуется к кубической решетке [34]. Основная масса частиц находится в диапазоне размеров 10–25 нм.

На рис. 2, *б* приведено ПЭМ-изображение для частиц, полученных ИЛА меди в этиловом спирте. Из рисунка видно, что частицы, в основном, имеют сферическую форму, что более характерно для металлических НЧ. В отличие от НЧ из водных дисперсий, разброс по размерам частиц из спиртовых дисперсий гораздо больше. Так, имеется наличие крупной фракции частиц диаметром до 50 нм.



Рис. 2. ПЭМ-изображения НЧ из коллоидных растворов, полученных ИЛА меди в воде (*a*) и этиловом спирте (б)

Для определения фазового состава частиц порошки, полученные из дисперсий «мягкой» вакуумной сушкой без нагрева (чтобы минимизировать изменения в составе и структуре), были исследованы методом рентгеновской дифракции (рис. 3). Дифрактограммы подтвердили, что при ИЛА меди в воде формируется кубическая фаза Cu₂O с размером области когерентного рассеяния около 15 нм. Эти результаты хорошо согласуются с данными ПЭМ и говорят, что каждая частица является отдельным кристаллитом. В образцах также присутствует небольшой пик кубической фазы металлической меди (по оценке, приведенной при помощи программы PowderCell 2.4. – около 2–3 %). Это могут быть как металлические ядра, так и отдельные металлические частицы. На присутствие металлической фазы в образцах при длительном хранении раствора указывает рефлекс металлической меди при 43° (дифрактограммы на рис. 3). При этом в водной дисперсии оксид (I) полностью переходит в оксид (II), т.е. CuO с моноклинной структурой.



Рис. 3. Дифракторгаммы порошков из дисперсий, полученных ИЛА меди в воде и этиловом спирте, и дифрактограммы известных кристаллических структур меди и ее оксидов из базы данных PDF4: металлической меди (PDF Card 04-010-6011), Cu₂O (PDF Card 01-080-7711) и CuO (PDF Card 04-006-4186)

При ИЛА меди в этиловом спирте основной фазой является металлическая медь кубической сингонии (около 80 %), остальное – кубическая одновалентная медь Cu₂O (до 20 %). Средний размер областей когерентного рассеяния металлической фазы составляет 16 нм, а оксидной – 11 нм. Можно предположить, что оксидные частицы в среде присутствуют как в виде отдельных частиц, так и на поверхности металлических частиц. При этом нельзя исключить, что часть оксида меди образовалась в процессе пробоподготовки при сушке дисперсий.

Спектры поглощения коллоидных растворов

НЧ меди и ее оксидов имеют полосы поглощения как в УФ, так и видимой областях спектра (рис. 4). Несмотря на то, что поглощение монокристаллических оксидов меди достаточно хорошо изучено, в наноразмерном состоянии нет однозначной интерпретации оптических свойств медьсодержащих НЧ, особенно в коллоидных растворах [15, 30, 35]. Это связано с целым рядом факторов: квантово-размерными эффектами, зависящими как от размера частиц, так и от искажения их кристаллической решетки и дефектностью; рассеянием, искажающим результаты измерений; сложной структурой частиц, имеющих не только переменный состав (от металлической Сu до оксидов разной валентности и нестехиометрического состава, гидроксида и сорбированных молекул на поверхности НЧ). При этом положение полос поверхностного плазмонного резонанса металлических частиц и оксидов меди близко, что дополнительно усложняет задачу.



Рис. 4. Спектры поглощения коллоидных растворов, полученных ИЛА в воде (*a*) и этиловом спирте (δ); спектры свежеприготовленных растворов – кр. *1* и через 30 дней хранения – кр. *2*

Исходная дисперсия НЧ с концентрацией 50–200 мг/л, полученная ИЛА в воде, имеет зеленый (изумрудный) цвет. При длительном хранении раствор желтеет, затем переходит в коричневый, после чего выпадает в осадок. При интенсивном механическом перемешивании или ультразвуковой обработке осадок достаточно легко переходит обратно в коллоид. При получении концентрированных растворов при более длительном воздействии на мишень или при дополнительном облучении готового коллоида сфокусированным лазерным излучением того же источника, что

103

использовался для синтеза, цвет также меняется от изумрудного до желто-зеленого. Это согласуется с предполагаемыми механизмами физико-химических процессов, протекающих в коллоидах как во время процесса абляции, так и при хранении растворов. Изменение цвета происходит за счет процессов окисления, приводящих на начальной стадии к доокислению металлических ядер частиц и переходу одновалентного оксида меди Cu₂O в двухвалентный CuO.

В спектре поглощения свежеприготовленных ИЛА в воде коллоидных растворов (рис. 4, a, кривая I) проявляется малоинтенсивная широкая полоса в красном диапазоне спектра с максимумом на 630 нм, которая может относиться как к плазмону металлической меди, так и к экситонному поглощению одновалентного оксида. Полосы, которые можно наблюдать в спектре поглощения – от 220 до 450 нм, по разным данным также относятся к переходам различной природы для металлической меди и оксида Cu₂O, например, отмеченная на рис. 4, a полоса в области 335 нм относиться к переходам в запрещенной зоне Cu₂O [25, 26], а коротковолновое поглощение в области 200–230 нм может относиться к межзонному поглощению свободных электронов металлических НЧ меди и их переходу на уровень Ферми [36]. При хранении раствора максимум плавно сдвигается в длинноволновую область в результате окисления НЧ [35]. Итоговый широкий спектр с максимумом 660 нм (рис. 4, a, кривая 2) характеризует, в основном, поглощение двухвалентного оксида CuO.

Для коллоидных растворов, полученных ИЛА меди в этиловом спирте, окраска темно-зеленая. В процессе хранения цвет дисперсии меняется слабо, после нескольких недель на дне сосуда наблюдается темный осадок. Спектры поглощения для дисперсий в этиловом спирте приведены на рис. 4, δ . Длинноволновая полоса в области 585 нм и коротковолновая в области 220 нм относятся к металлической меди (рис. 4, δ , кривая *1*). Очень слабый перегиб в области 335 нм – к одновалентному оксиду, подтверждая данные рентгеновской дифракции. Природа широкого длинноволнового плеча в области 680–700 нм дискуссионна и может быть связана, в том числе, с плазмонным резонансом агломератов медных частиц. Длительное хранение приводит к сдвигу на 600 нм и уширению длинноволновой полосы в спектре поглощения (рис. 4, δ , кривая *2*), что вызвано увеличением доли оксида Cu₂O и, возможно, формированием структур Cu@Cu₂O.

Нелинейное пропускание

На рис. 5 приведены результаты исследования нелинейного пропускания коллоидных растворов полученных НЧ.

Для наглядности кривые представлены как в координатах зависимости пропускания от плотности мощности/энергии падающего излучения (рис. 5, *a*), так и в координатах зависимости выходной плотности мощности/энергии (W_{out}) от входной (рис. 5, δ).

На длине волны 1064 нм у дисперсий практически отсутствует линейное поглощение. Начальное пропускание составило 97 %. Интересно, что при повышении W_{in} до ~ 40 MBT/см² пропускание достаточно быстро уменьшается примерно до 85 %. При дальнейшем повышении мощности до 100 MBT/см² пропускание остается постоянным, после чего наблюдается его монотонное уменьшение до 400 MBT/см². При максимальной плотности мощности накачки пропускание составляет 54 % для НЧ в спирте и 50 % – в воде. Исследований нелинейного пропускания НЧ меди и ее оксидов на длине волны 1064 нм не так много, тем более при наносекундном возбуждении. Можно отметить исследование нелинейного поглощения малых кластеров Cu, имплантированных в аморфную кремниевую матрицу (стекло) при пикосекундных импульсах [37]. В то же время достаточно исследований нелинейного пропускания при фемтосекундном возбуждении 800 нм [21, 29]. Основным первичным механизмом нелинейного поглощения в этом случае принято считать многофотонное (двухфотонное) поглощение.

Начальное пропускание дисперсий на длине волны 532 нм составило 86 %, поскольку в этой области имеется линейное поглощение как для оксидов, так и для металлических кластеров меди. Ход зависимостей пропускания от плотности мощности для обоих коллоидных растворов отличается от таковых для возбуждения с длиной волны 1064 нм – ослабление более эффективное, кривые пропускания близки к экспоненциальным. Такие зависимости обычно характерны для сред, работающих по механизму обратного насыщенного поглощения (RSA), например органических красителей [38]. RSA-механизм часто обсуждается и для HЧ [29]. Нелинейное поглощение оксида меди при наносекундном возбуждении с длиной волны 532 нм продемонстрировано в [39] для композита (полимер с ZnO/CuO).

В результате нелинейного поглощения импульсного излучения с длиной волны 532 нм пропускание спиртовой дисперсии при плотности мощности 400 MBt/cm² уменьшается до 15 %, а водной до 10 %. При этом, начиная с входной плотности мощности 200—250 MBt/cm², выходная практически не возрастает (рис. 5, δ), оставаясь на уровне ~ 40 MBt/cm² для водной и ~ 55 MBt/cm² для спиртовой дисперсий.



Рис. 5. Зависимости пропускания коллоидных растворов, полученных ИЛА меди в воде и этаноле, от плотности мощности излучения наносекундных импульсов основной и второй гармоник Nd:YAG-лазера; кр. 1 и 2 – аппроксимация в отсутствие нелинейного поглощения для начального пропускания 97 и 86 % соответственно

Результаты по нелинейному поглощению коллоидных растворов, полученных ИЛА меди, показывают, что при мощном лазерном возбуждении оно должно влиять и на процесс абляции при их синтезе, снижая эффективность наработки частиц и инициируя вторичные физико-химические процессы в среде. Особенно значительно это влияние при воздействии излучения видимой области спектра, что необходимо учитывать при выборе лазера и оптимизации условий фокусировки при ИЛА.

Заключение

В результате проведенных исследований, используя ИЛА меди в воде и этаноле, были получены два вида коллоидных растворов. В воде образуются НЧ одновалентного оксида Cu₂O кубической структуры с размерами около 15 нм и незначительным количеством металлической меди. В спиртовом коллоидном растворе преобладают металлические НЧ со средним диаметром около 16 нм, с добавкой одновалентного оксида (до 20 %). Спиртовые коллоидные растворы обладают хорошей устойчивостью и не изменяют свои свойства в течение продолжительного времени. В свою очередь, водные дисперсии при хранении окисляются до двухвалентного оксида CuO и выпадают в осадок.

Исследование пропускания дисперсий при импульсном лазерном возбуждении показало, что они обладают хорошим нелинейным поглощением на длинах волн 532 и 1064 нм, причем на длине волны 532 нм наблюдается эффект полного ограничения мощности импульсов наносекундного лазера. При одинаковом начальном пропускании водные растворы НЧ обладают лучшим нелинейным поглощением по отношению к спиртовым. Связано это с преобладанием оксида Cu₂O в частицах или термооптическими свойствами растворителя будет исследовано в дальнейшем в экспериментах с учетом вклада рассеяния в нелинейное пропускание коллоидных растворов НЧ на основе меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Metallic Nanomaterials / ed. C.S.S.R. Kumar. Weinheim: Wiley, 2009. 571 p. 1.
- Zoolfakar A.S., Rani R.A., Morfa A.J., et al. //J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 5247-5270. 2.
- Gawande M.B., Goswami A., Felpin F.-X., et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. -3. P. 3722-3811.
- Svintsitskiy D.A., Kardash T.Y., Stonkus, et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. -4 P. 14588-14599.
- Reddy S., Swamy B.E.K., and Jayadevappa H. // Electrochim. Acta. 2012. V. 61. P. 78-86. 5.
- Шабалина А.В., Лапин И.Н., Белова К.А. и др. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 4. 6 C. 417–422.
- McDonald K.J., Reynolds B., and Reddy K.J. // Sci. Rep. 2015. V. 5. Art. No. 11110. P. 1-7. 10.
- Huh A.J. and Kwon Y.J. // J. Controlled Release. 2011. V. 156. P. 128-145. 8
- Svetlichnyi V., Shabalina A., Lapin I., et al. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 372. P. 20-29.
- 10. Hostynek J.J. and Maibach H.I. Copper and the Skin. New York: Informa, 2006. 328 p.
- 11. Badaraev A.D., Nemoykina A.L., Bolbasov E.N., and Tverdokhlebov S.I. // Resource-Efficient Technol. - 2017. - V. 3. - No. 2. - 204-211.
- 12. Grass A.G., Rensing C., and Solioz M. // Appl. Environm. Microbiol. 2011. V. 77. No. 5. -P. 1541-1547.
- 13. Svetlichnyi V.A., Goncharova D.A., Shabalina A.V., et al. // Nano Hybrids and Composites. - 2017. - V. 13. - P. 75-81.
- 14. Bhaisare M.L., Khan M.S., Pandey S., et al. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 23607-23614.
- 15. Гижевский Б.А., Сухоруков Ю.П., Москвин А.С. и др. // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. № 2. - C. 336-342.
- 16. Neddersen J., Chumanov G., and Cotton T.M. // Appl. Spectr. 1993. V. 47. P. 1959-1964.
- 17. Muniz-Miranda M., Gellini C., and Giorgetti E. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. No. 12. - P. 5021-5027.
- 18. Meshram S.P., Adhyapak P.V., Mulik U.P., and Amalnerkar D.P. // Chem. Eng. J. -2012. - V. 204-206. - P. 158-168.
- 19. Castro C., Sanjines R., Pulgarin C., et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2010. V. 216. -P. 295-302.
- 20. Takiguchi Y. and Miyajima S. // Jpn. J. Appl. Phys. 2015. V. 54. Art. No. 112303. P. 1-6.
- 21. Anand B., Kaniyoor A., Swain D., et al. // J. Mater. Chem. C. 2014 V. 2. P. 10116-10123.
- Yang G., Chen A., Fu M., et al. // Appl. Phys. A. 2011. V. 104. P. 171-175.
- 23. Laser Ablation in Liquids: Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials / ed. G. Yang. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2012. - 1164 p.
- 24. Zeng H., Du X.-W., Singh S.C., et al. // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. P. 1333–1353. 25. Nath A. and Khare A. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. No. 043111. P. 1–6.
- 26. Gondal M.A., Qahtan T.F., Dastageer M.A., et al. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 286. P. 149-155.
- 27. Swarnkar R.K., Singh S.C., and Gopal R. // Bull. Mater. Sci. 2011. V. 34. No. 7. P. 1363-1369.
- 28. Tilaki R.M., Irajizad A., and Mahdavi S.M. // Appl. Phys. A. 2007. V. 88. P. 415-419.
- 29. Fan G., Ren S., Qu S., et al. // Opt. Comm. 2014. V. 330. P. 122-130.
- 30. Yin M., Wu C.-K., Lou Y., et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. No. 26. P. 9506-9511.
- 31. Светличный В.А., Лапин И.Н. // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 5. С. 86–91.

- 32. Светличный В.А., Лапин И.Н. // Изв. вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 12. С. 150–152.
- 33. Ehrlich J.E., Wu X.L., Lee I.-Y.S., et al. // Opt. Lett. 1997. V. 22. No. 24. P. 1843-1845.
- 34. Heinemann M., Eifert B., and Heiliger C. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. Art. No. 115111. P. 1-5.
- 35. Rice K.P., Walker Jr. E.J., Stoykovich M.P., and Saunders A.E. // J. Phys. Chem. 2011. V. 115. P. 1793-1799.
- 36. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.
- 37. Wang Y.H., Wang Y.M., Han C.J., et al. // Physica B. 2010. V. 405. P. 2664-2667.
- Копылова Т.Н., Светличный В.А., Майер Г.В. и др. // Квантовая электроника. 2003. Т. 33. – № 11. – С. 967–974.
- 39. Shanshool H.M., Yahaya M., Yunus W.M.M., and Abdullah I.Y. // Opt. Quant. Electron. 2017. V. 49. Art. No. 18. P. 1–21.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Поступила в редакцию 28.02.17. г. Томск, Россия

Гончарова Дарья Алексеевна, аспирантка, инженер-исследователь, e-mail: dg_va@list.ru; **Лапин** Иван Николаевич, науч. сотр., e-mail: 201kiop@mail.ru;

Савельев Егор Сергеевич, магистрант, инженер-исследователь, e-mail: savelyev.eg@gmail.com; Светличный Валерий Анатольевич, к.ф.-м.н., ст. науч. сотр., e-mail: v_svetlichnyi@bk.ru.