

Нелинейно-оптические свойства коллоидов наночастиц серебра, полученных методом лазерной абляции в жидкости

В.А.Караванский, А.В.Симакин, В.И.Красовский, П.В.Иванченко

Исследованы оптические и нелинейно-оптические свойства коллоидных растворов серебра, полученных методом лазерной абляции в воде и этаноле. Показано, что свежеполученные коллоиды претерпевают полную или частичную седиментацию (осаждение) с изменением нелинейно-оптических свойств. Обнаружено, что для водных коллоидов имеет место частичная седиментация, а нелинейно-оптическое поглощение в процессе седиментации переходит в нелинейно-оптическое пропускание. Полученные результаты интерпретированы в рамках модели Друде для металлических частиц с учетом их размера и удовлетворительно объясняются седиментацией более крупных частиц серебра с последующим формированием стабильного коллоида из наночастиц серебра с оболочкой предположительно из оксида серебра. Определены характерные размеры частиц для такого стабильного коллоида и значения нелинейности.

Ключевые слова: оптическая нелинейность, лазерная абляция в жидкости, металлические коллоиды, наночастицы серебра.

1. Введение

Способы формирования металлических коллоидов и изучение их характеристик привлекают внимание благодаря ряду свойств этих коллоидов, перспективных для использования в оптике, химии и биологии [1]. В частности, большой интерес представляют их высокие оптические нелинейности, обусловленные ярко выраженным эффектом усиления поля вблизи частиц за счет плазмонного резонанса. Достаточно полное описание основных методов получения металлических коллоидов дано в работе [2]. Основным недостатком большинства этих методов – значительный разброс по размерам образующихся наночастиц. Лазерная абляция является одним из перспективных способов, который представляет новые возможности управления характеристиками синтезируемых наночастиц металлов и полупроводников [3].

Выполненные к настоящему времени исследования показали, что структурными и оптическими характеристиками коллоидов можно управлять посредством изменения режимов их формирования. При этом можно формировать как аналогичные обычным коллоидные системы, которые получают седиментацией (осаждением) из растворов, так и системы с изменением формы частиц и состава коллоидов [4]. Образование коллоидных систем методом лазерной абляции в жидкости происходит в сильно неравновесных условиях, при этом в процессе абляции металл проходит через расплавленное состояние. Эти обстоятельства стимулируют физико-химические процессы взаимодействия металла как с жидкой средой, так

и с добавленными в нее различными компонентами, которые приводят к формированию более сложных структур вместо обычных частиц сферической формы. Естественно, что такие коллоидные системы обладают оптическими и нелинейно-оптическими характеристиками, отличными от характеристик коллоидов, получаемых другими методами.

Настоящая работа посвящена исследованию оптических и нелинейно-оптических свойств коллоидных растворов серебра, полученных методом лазерной абляции в воде и этаноле. Показано, что свежеполученные этим методом коллоидные растворы, так же как и коллоидные растворы, полученные другими методами, имеют высокие оптические нелинейности третьего порядка.

Исследована эволюция нелинейно-оптических свойств в процессе хранения коллоидов, которая удовлетворительно объясняется агрегацией и осаждением коллоидных частиц. Обнаружено, что наряду с уменьшением нелинейности (наведённого поглощения), обусловленной осаждением частиц, наблюдается изменение её знака (появление наведённого пропускания) с выходом на стационарное значение. Показано, что такая эволюция может быть связана с наличием в коллоидном растворе ансамбля частиц серебра, покрытых оксидной оболочкой, которые остаются во взвешенном состоянии после осаждения более крупных (и/или агрегированных) наночастиц металла (без оболочки).

2. Получение образцов и техника эксперимента

Образование наночастиц происходило при лазерной абляции серебряной мишени в жидкости. Лазерный пучок фокусировался сквозь прозрачную для него жидкость на поверхность металлической мишени. Источником излучения служил лазер на парах меди (длина волны 510.6 нм, длительность импульса 20 нс, частота следования импульсов 15 кГц). Металлические мишени пред-

В.А.Караванский, В.И.Красовский, П.В.Иванченко. Центр естественно-научных исследований при Институте общей физики РАН им. А.М.Прохорова, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: karavan@kapella.gpi.ru

А.В.Симакин. Научный центр волновых исследований при Институте общей физики РАН им. А.М.Прохорова, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

ставляли собой пластинки из серебра (чистота 99.99 %) толщиной 100 мкм. В качестве жидкостей использовались дистиллированная вода и этанол. Наночастицы формировались при плотности энергии излучения около 34 и 7.2 Дж/см² в случае этанола (образцы № 1 и 2 соответственно) и 34 и 6.2 Дж/см² в случае воды (образцы № 3 и 4). Абляция серебряной мишени сопровождалась появлением жёлтой окраски жидкости, интенсивность которой увеличивалась с ростом времени облучения и плотности энергии лазерного пучка. Более подробно детали применяемого способа формирования металлических коллоидов и предварительного исследования их структурных и оптических свойств приведены в работе [5]. Оптические спектры пропускания коллоидов в видимом диапазоне измерялись спектрометром UV-VIS Specord с погрешностью не более 5 %.

Предварительная проверка свежеприготовленных коллоидных растворов показала, что их оптические свойства (пропускание) самопроизвольно (частично обратимым образом) изменяются в течение нескольких часов (от 1 до 10 ч): появляется осадок, уменьшаются светорассеяние и поглощение, а также интенсивность окраски (в случае коллоидов в этаноле – вплоть до обесцвечивания). Поскольку специальные меры для стабилизации коллоидов не применялись, для достижения квазиравновесного состояния коллоиды выдерживались в покое при комнатной температуре несколько суток (контроль осуществлялся по выходу оптического поглощения на стационарное значение). Затем измерения проводились как для квазиравновесных коллоидов (верхний слой отстоявшегося коллоида осторожно отбирался пипеткой), так и для восстановленных коллоидов, подвергнутых после осаждения механическому встряхиванию и обработке ультразвуком посредством диспергатора типа УЗДН-А в течение 10 мин. Такие восстановленные коллоиды после нескольких суток хранения снова возвращались (в пределах погрешности эксперимента) в квазиравновесное состояние.

Для измерения нелинейно-оптических свойств коллоидов нами использовалась методика *z*-сканирования с открытой аппаратурой [6, 7]. Коллоидные растворы помещались в кварцевые кюветы толщиной от 1 до 5 мм. Для коллоидов с большой экстинцией применялись кюветы меньшей толщины. Использовался наносекундный Nd:YAG-лазер (ЛТИ-404) с внутривибрационной генерацией второй гармоники (длина волны 532 нм, длительность импульса 25 нс). Энергия в импульсе на входе измерительной системы составляла 170 мкДж. В случае линзы с фокусным расстоянием 20 см радиус перетяжки гауссова пучка w_0 равнялся 26 мкм, а интенсивность в фокусе линзы достигала 320 МВт/см². Частота следования импульсов составляла 10 Гц. Для уменьшения ошибок, связанных с разбросом энергии импульсов лазера, измерения проводились только для импульсов с энергией в интервале, не превышающем 5 % от средней энергии. Для каждого положения кюветы относительно перетяжки лазерного пучка данные усреднялись по 20 измерениям.

3. Экспериментальные результаты и их обработка

Известно, что при хранении коллоидные системы в жидких средах в той или иной мере претерпевают эволю-

цию (см., напр., [8], гл. 29), которая выражается в седиментации, агрегации частиц в комплексы, а также в возможном протекании химических процессов на поверхности коллоидов. Эти процессы могут быть достаточно быстрыми (часы и сутки в зависимости от объёмов) или довольно медленными. В последнем случае коллоидную систему можно считать квазистационарной, когда мелкие частицы однородно распределены в растворе благодаря тепловому движению, практически не оседают и не агрегируют (например, из-за присутствия заряда или соответствующей оболочки). В работе были исследованы спектры пропускания серебряных коллоидов и измерено нелинейное поглощение в зависимости от условий получения этих коллоидов. Исследована также их эволюция в процессе хранения.

Эксперименты проводились в два этапа: предварительное тестирование нелинейно-оптических характеристик коллоидов методом *z*-сканирования и последующие более детальные измерения спектральных и нелинейных свойств отобранных коллоидов.

Характерные зависимости относительного пропускания *T* от координаты *z*, полученные методом *z*-сканирования восстановленных коллоидов сразу после обработки ультразвуком и через указанные промежутки времени, приведены на рис. 1 для коллоидов в этаноле и воде. Видно, что сначала коллоиды проявляют наведённое поглощение, характерное и для серебряных коллоидов, полученных другими способами [9]. Последовательные измерения одних и тех же образцов показывают, что наведённое поглощение со временем уменьшается. Видно также, что эволюция коллоидов в этаноле заметно отличается от их эволюции в воде. Если для коллоида в этаноле характерно полное исчезновение наведённого поглоще-

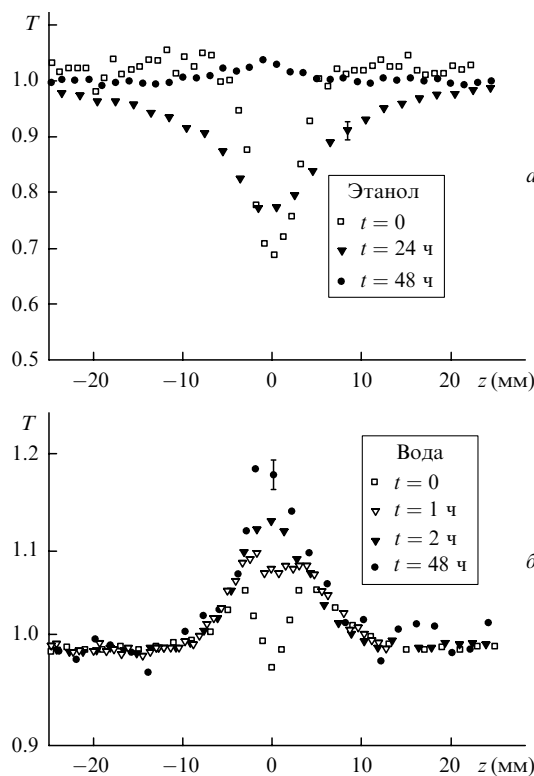


Рис. 1. Типичные зависимости относительного пропускания T от координаты z , полученные методом *z*-сканирования для восстановленных коллоидов серебра в этаноле сразу после обработки и через 24 и 48 ч (а), а также в воде сразу после обработки и через 1, 2 и 48 ч (б).

ния при практически незаметном появлении наведённого пропускания, то в случае водного коллоида почти сразу после его перемешивания четко видна комбинация наведённого поглощения и пропускания. В дальнейшем наведённое пропускание начинает превалировать и выходит на стационарное значение.

Если наведённые поглощение и пропускание в металлических коллоидах наблюдались другими авторами и ранее [10], то смена наведённого поглощения пропусканием в процессе хранения, насколько нам известно, наблюдается впервые. Изучение свойств такого коллоида и являлось объектом настоящего исследования. Следует заметить, что в имеющихся публикациях детальная информация о состоянии коллоида в момент измерения часто отсутствует (время, прошедшее с момента изготовления, условия перемешивания, наличие светорассеяния, осадка и др.). Можно предположить, что в процессе абляции наряду с более крупными частицами серебра (легко подвергающимися седиментации и агрегации и обнаруживаемыми при исследованиях), формируются частицы, которые практически все время находятся во взвешенном состоянии.

Таким образом, установлено, что водные растворы коллоидов серебра после отстаивания формируют более стабильную во времени фазу, обладающую заметным нелинейным пропусканием. Эта фаза была отделена от осадка, и ее оптические и нелинейно-оптические характеристики измерены отдельно.

Характерный спектр коллоидных растворов фазы, полученной после отстаивания и отделения от осадка, показан на рис.2 (образцы № 3 и 4). Видно, что это спектр, обычный для металлического коллоида, с практически симметричным пиком, описываемым плазмонным поглощением в наночастицах металла. Для интерпретации найденных спектров использовалась классическая теоретическая модель для металлических шаров, приведённая, например, в [11]. В этой модели спектр диэлектрической проницаемости коллоида может быть удовлетворительно описан с помощью спектров диэлектрической проницаемости объёмного металла и окружающей среды, а влияние размера частиц учитывается как увеличение частоты столкновений электронов в металле. В конечном итоге плазменная частота металла и показатель прелом-

ления окружающей среды задают положение максимума поглощения коллоидного раствора, высота которого определяется объёмной долей металла, а ширина – частотой столкновения электронов с учётом вклада, связанного с размерами наночастиц. Спектр поглощения коллоидного раствора в таком приближении имеет вид [11]

$$\alpha(\omega) = 9 \frac{f\omega n^{3/2}}{c} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[2n + \varepsilon_1(\omega)]^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (1)$$

где

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1^L(\omega) + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_c^2};$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2^L(\omega) + 1 - \frac{\omega_p^2 \omega_c}{\omega(\omega^2 + \omega_c^2)}; \quad \omega_c = \frac{v_F}{l_e} + \frac{2v_F}{D}; \quad \omega = 2\pi \frac{c}{\lambda};$$

f – объёмная доля металла в коллоидном растворе; $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ – действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости металла с учётом вклада столкновений электронов с поверхностью металлических частиц коллоида; $\varepsilon_1^L(\omega)$, $\varepsilon_2^L(\omega)$ – действительная и мнимая части диэлектрической постоянной металла, обусловленной вкладом решётки и связанных электронов; n – показатель преломления окружающей жидкой среды; ω_p – плазменная частота, для серебра равная $1.39 \times 10^{16} \text{ с}^{-1}$; ω_c – частота столкновений электронов; v_F – скорость Ферми, для серебра равная $1.38 \times 10^6 \text{ м/с}$; l_e – длина свободного пробега электронов, для объёмного серебра равная 57 нм; D – диаметр частиц серебра; λ – длина волны излучения (в нм); c – скорость света в вакууме.

При моделировании спектров поглощения использовались известные эмпирические данные для действительной и мнимой частей показателя преломления объёмного серебра. Сравнение эмпирических спектров диэлектрической проницаемости с модельными зависимостями позволяло также определить величины $\varepsilon_1^L(\omega)$ и $\varepsilon_2^L(\omega)$. Выражение (1) применялось для моделирования спектров поглощения коллоидов с последующей подгонкой расчётных и экспериментальных спектров методом наименьших квадратов (подгоночными параметрами являлись D, f и n).

Расчётные кривые поглощения исследуемого коллоида наночастиц Ag также приведены на рис.2 (сплошные кривые). Параметры D, f и n , при которых достигается минимальное среднеквадратичное отклонение, равны 15.5 нм, 4.6×10^{-6} и 1.45 для образца № 3 и 15.2 нм, 3.3×10^{-7} и 1.46 для образца № 4 (с погрешностью ± 2 во втором десятичном знаке). Из сравнения расчётных и экспериментальных кривых следует, что использованное приближение удовлетворительно описывает плазмонный пик поглощения исследованных коллоидов. Видно, что после отстаивания коллоида параметры частиц, остающихся в растворе, практически одинаковы для обоих коллоидов, различны только объёмные доли, которые составляют довольно малую величину ($\sim 10^{-6}$). В то же время моделирование даёт показатель преломления окружающей металлические шарики среды $n \sim 1.45 - 1.46$, что существенно выше показателя преломления воды ($n \sim 1.33$).

Можно предположить, что при абляции в растворе образуются частицы не только с разными размерами, но и, возможно, с тонкой оболочкой из подокисленного серебра. Эта оболочка, в частности, может быть результатом окисления в воде поверхности расплавленных мел-

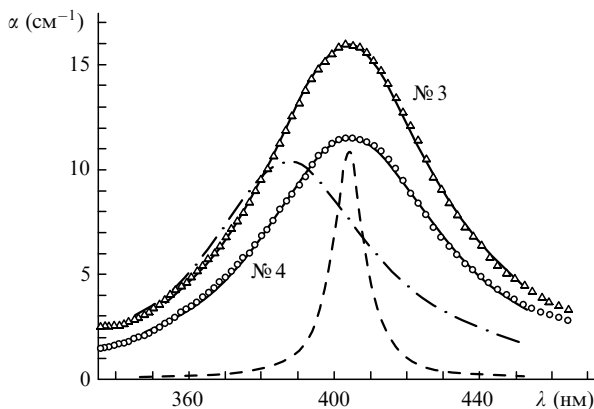


Рис.2. Спектры поглощения коллоидных растворов серебра в воде (образцы № 3 и 4). Точки – эксперимент, сплошные кривые – результат подгонки, штриховая кривая – расчёт для больших частиц диаметром 200 нм (с оболочкой, $n = 1.45$) штрих-пунктирная кривая – расчёт для частиц диаметром ~ 30 нм, но в окружении воды (без оболочки, $n = 1.33$).

ких частиц серебра (непосредственно в процессе абляции или даже при последующем воздействии лазерного излучения на коллоидные частицы). Большая часть частиц, по-видимому, подвергается седиментации и агрегации, а частицы с оболочкой продолжают оставаться во взвешенном состоянии. Причиной стабильности такого коллоидного раствора может быть как наличие оболочки, так и обусловленные ею зарядовые состояния частиц на границе, которые препятствуют их агрегации. Как показывают расчёты [12], тонкая оболочка оказывает достаточно сильное влияние на положение плазмонного пика (для серебряных частиц в воздухе оболочка толщиной 1 нм с показателем преломления $n = 1.496$ вызывает длинноволновый сдвиг пика на ~ 10 нм). При толщине оболочки не менее 15 нм сдвиг становится максимальным и параметры среды за её пределами уже перестают влиять на плазмонный пик. Надо иметь в виду, что используемая нами модель не учитывает оболочку непосредственно, а даёт эффективные значения n для оболочки и воды. Вследствие этого или оболочка должна быть достаточно толстой, или материал оболочки должен иметь ещё больший показатель преломления. Это хорошо согласуется с данными работы [13], в которой указывается, что показатель преломления окисла серебра зависит от стехиометрии и может достигать 2.8 при большом содержании кислорода. Для получения более точных данных требуются дополнительные исследования. На рис.3 приведены экспериментальные кривые, полученные при z -сканировании коллоидов серебра в воде (коллоиды № 3 и 4).

В приближениях, определяющих применимость метода z -сканирования (гауссов пучок, толщина образца меньше длины перетяжки в фокусе, нелинейность второго порядка, нелинейные изменения амплитуды и фазы в

образце много меньше единицы и π соответственно), для изменения пропускания образца при открытой апертуре можно получить аналитическое выражение [6]

$$\Delta T(x) = -\frac{2(x^2 + 3)}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta \Psi_0, \quad (2)$$

где $\Delta \Psi_0 = \beta I_0 L_{\text{eff}}/2$; $x = z/z_0$ – координата положения образца по отношению к фокусу, нормированная на длину перетяжки фокуса $z_0 = (2\pi/\lambda)w^2/2$; w – радиус гауссова пучка в перетяжке; β – коэффициент нелинейного поглощения (пропускания); $L_{\text{eff}} = (1 - e^{-\alpha l})/\alpha$; α – коэффициент линейного поглощения на длине волны измерений; l – толщина кюветы; I_0 – интенсивность излучения в фокусе линзы. Вдали от фокуса (где вкладом нелинейности можно пренебречь) пропускание T стремится к единице, а ΔT – к нулю.

Используя аппроксимацию экспериментальных кривых методом наименьших квадратов, из формулы (2) можно определить параметр кривой $\Delta \Psi_0$, а через него, зная параметры пучка и оптической схемы, найти и коэффициент β . На рис.3 сплошными кривыми приведены результаты численной подгонки экспериментальных данных с помощью выражения (2). Полученные значения β для коллоидов № 3 и 4 составили -10.4 и -3.7 см/ГВт соответственно (с погрешностью ± 1 в первом десятичном знаке).

4. Обсуждение результатов

Исходя из описанной процедуры получения исследуемых коллоидов и их оптических спектров, можно заключить, что при лазерной абляции серебра в воде в коллоиде формируется компонента, которая не подвержена заметной агрегации и седиментации. Эта компонента состоит из частиц, покрытых оболочкой, по-видимому, из оксида серебра, с показателем преломления существенно выше, чем в жидкой среде (воде). Численное моделирование показывает, что пик плазмонного поглощения этого коллоида хорошо описывается спектром набора серебряных шариков одного размера в воде. Это можно объяснить, если предположить, что частицы малых размеров в процессе абляции не образуются (или они полностью окислены), а частицы больших размеров и без оболочки подвержены процессам седиментации и агрегации. Вопрос о том, каковы условия и причины, приводящие к такой квазистабильности отстоявшихся коллоидов, требует более подробного изучения. Можно только констатировать, что при описанных условиях в коллоиде происходит самопроизвольная селекция частиц. При этом параметры частиц (полученные на основе анализа оптических спектров) мало различаются для разных плотностей энергии абляции. Изучение нелинейных свойств серебряного коллоида показало, что он, в отличие от восстановленных механическим взбалтыванием и ультразвуком коллоидов, обладает наведенным просветлением.

Вопрос о механизмах нелинейности коллоидных растворов серебра до сих пор остается открытым. Разные исследователи сообщают как о наведенном поглощении (в большинстве случаев при использовании в эксперименте второй гармоники неодимового лазера), так и о наведенном просветлении (особенно при работе вблизи частоты плазмонного резонанса) в жидкой среде или о формировании серебряного коллоида в специфической твер-

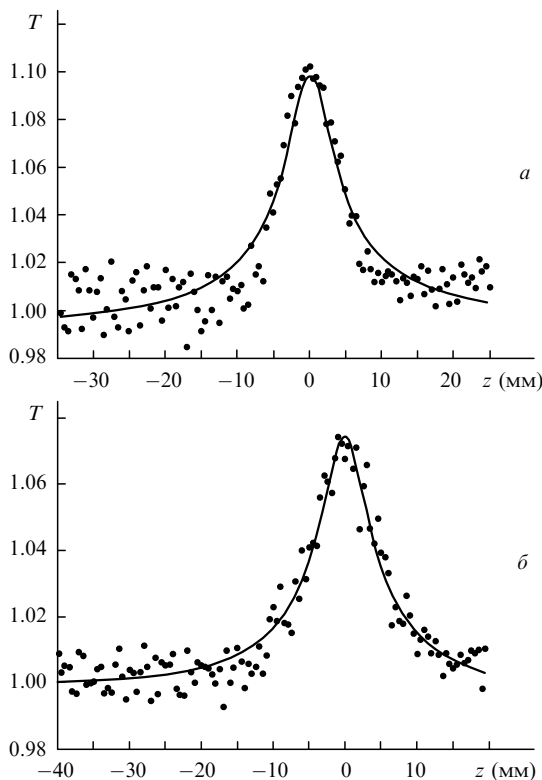


Рис.3. Зависимости относительного пропускания T от координаты z , полученные методом z -сканирования для образцов № 3 (а) и 4 (б). Точки – эксперимент, сплошная линия – подгонка по уравнению (2).

дотельной матрице. Согласно существующим модельным представлениям, источником нелинейности металлических коллоидов может быть как сам металл, так и матрица, объёмные нелинейности которых увеличиваются на несколько порядков за счёт усиления поля при плазмонном резонансе. Что касается непосредственно металлических частиц, то в приближении коротких импульсов в изменение поглощения дают вклад три процесса: размерное ограничение электронов проводимости, межзонные переходы и изменение мнимой части диэлектрической проницаемости из-за перераспределения электронов по энергиям [14].

Первые два процесса приводят к просветлению, причём они существенны только в случае резонанса (для плазмонов и межзонных переходов), а последний вызывает наведённое поглощение во всём диапазоне длин волн, и его вклад превышает вклад первых двух процессов вдали от резонанса. Ситуация осложняется, если окружающая среда также обладает нелинейными свойствами или зарядовые свойства поверхности зависят от интенсивности падающего поля. В случае наносекундных импульсов предполагается, что нелинейность, обусловленная кумулятивными процессами выделения тепла (сильный нагрев и даже локальное вскипание жидкой среды вблизи наночастиц), является большой. Вкладом тепла объясняют наблюдаемое в серебряных коллоидах изменение знака фазовой нелинейности, а нагрев металла сам по себе увеличивает наведённое поглощение.

В конечном счёте необходимо рассматривать интегральную экстинкцию, т. к. локальное вскипание увеличивает и рассеяние. Для отстоявшихся коллоидов наблюдалось просветление, хотя измерения выполнялись в области вне резонанса. Таким образом, природа наведённого пропускания в исследуемых коллоидах не связана непосредственно с нелинейностью серебра и требует более детального изучения, включая изучение структурных свойств коллоидов и зарядового состояния поверхности. Можно, однако, предположить, что окисная оболочка играет при этом ключевую роль. Одно из объяснений состоит в том, что её локальный нагрев в результате изменения показателя преломления приводит к сдвигу плазмонного пика в коротковолновую сторону, уменьшая поглощение на длине волны измерения. Кроме того, к этому же приводит не нагрев оболочки, а усиление локального поля в ней. Оба эффекта могут также суммироваться. Проверку этих предположений можно выполнить, проведя измерения с использованием короткоимпульсного, например пикосекундного, лазера на различных длинах волн и наблюдая с хорошим разрешением динамику наведённого пропускания.

5. Заключение

Таким образом, в результате исследований оптических и нелинейно-оптических свойств коллоидных растворов серебра, полученных методом лазерной абляции в воде и этаноле, было установлено следующее:

– свежие (или восстановленные перемешиванием и обработкой ультразвуком) коллоиды частиц серебра обладают оптической нелинейностью третьего порядка (наведённым поглощением).

– оптические характеристики свежих (или восстановленных) коллоидов релаксируют во времени, причём для коллоидов в этаноле как собственное, так и наведённое

поглощение через несколько суток практически полностью исчезают (с одновременным выпадением осадка), что удовлетворительно объясняется процессами агрегации и седиментации коллоидных частиц;

– для коллоидных растворов в воде по сравнению с твердотельной матрицей характер изменения нелинейности во времени имеет особенности: нелинейность меняет знак и выходит на стационарное значение, что удовлетворительно объясняется наличием в исходном коллоиде ансамбля частиц, долго остающихся во взвешенном (квазистационарном) состоянии;

– для квазистационарных коллоидов серебра в воде измеренные спектры пропускания удовлетворительно описываются в рамках классической модели металлических шариков серебра, причём показатель преломления окружающей среды соответствует не воде, а, скорее всего, окислу серебра (образующего, по-видимому, оболочку вокруг серебряных частиц). Наличие такой плёнки (и, возможно, обусловленных ею зарядовых состояний поверхности), вероятно, препятствует агрегации частиц, что, в свою очередь, и обеспечивает большую стабильность такого коллоида;

– квазистационарные коллоиды серебра в воде имеют нелинейность противоположного знака (вместо наведённого поглощения – наведённое просветление) по отношению к свежим (восстановленным) коллоидам; высказано предположение о ключевой роли окисной оболочки в изменении знака нелинейности.

Авторы выражают благодарность Г.А.Шафееву и Ю.П.Шумкиной за помощь в проведении эксперимента и полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Российских программ ФЦП «Интеграция высшей школы и фундаментальной науки», ФЦНТП «Неравновесные явления и быстропротекающие процессы в наноструктурах» и Президиума РАН «Низкоразмерные квантовые структуры», а также РФФИ (гранты № 01-02-17724, 01-02-16495, 02-02-16549 и 00-15-96636).

1. Englebienne P., VanHoonacker A., Verhas M. *Spectroscopy*, **17**, 255 (2003).
2. Perenboom J.A.A.J., Wyder P., Meier F. *Phys. Rep.*, **78**, 173 (1981).
3. Dolgaev S.I., Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A., Bozon-Verduraz F. *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 546 (2002).
4. Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A., Brayner R., Bozon-Verduraz F. *Chem. Phys. Lett.*, **348**, 182 (2001); Anikin K.V., Melnik N.N., Simakin A.V., Shafeev G.A., Vitukhnovsky A.G. *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 357 (2002).
5. Бозон-Вердюр Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **33**, 714 (2003).
6. Sheik-Bahae M., Said A.A., Van Stryland E.W. *Opt. Lett.*, **14**, 955 (1989).
7. Yin M., Li H.P., Tang S.H., Ji W. *Appl. Phys. B*, **70**, 587 (2000).
8. Мушкамбаров Н.Н. *Физическая и коллоидная химия: курс лекций* (М.: ГЭОТАР-МЕД, 2002, с. 384).
9. Ganeev R.A., Rysnyansky A.I., Kamalov Sh.R., Kodirov M.K., Usmanov T. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 1602 (2001); Карпов С.В., Кодиров М.К., Ряснянский А.И. *Квантовая электроника*, **31**, 904 (2001).
10. Unnikrishnan K.P., Nampoore V.P.N., Ramakrishnan V., Umadevi M., Vallabhan C.P.G. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, 1242 (2003).
11. Mandal S.K., Roy R.K., Pal A.K. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, 2196 (2002).
12. Xu H., Kall M. *Sensors and Actuators B*, **87**, 244 (2002).
13. Barik U.K., Srinivasan S., Nagendra C.L., Subrahmanyam A. *Thin Solid Films*, **429**, 129 (2003).
14. Flytzanis C. *NATO ASI, ser. E*, **162**, 1 (1989).