

Лазерно-индуцированная модификация графена в присутствии этанола на границе графен–подложка

П.А.Пивоваров, В.Д.Фролов, Е.В.Заведеев, В.И.Конов

Исследовано влияние замещения водного адсорбата на границе CVD-графен–SiO₂/Si-подложка органическим веществом (этанолом) на процесс лазерно-индуцированной модификации графена и графеновых структур на пленке SiO₂. Методами сканирующей зондовой микроскопии проведен анализ изменений электронных свойств графеновых структур на гидрофильной подложке в присутствии спирта и при локальном лазерно-индуцированном пространственном перераспределении водно-спиртового адсорбата на указанной границе. Экспериментально показано, что замещение водного адсорбата этанолом приводит к повышению поверхностного потенциала графена, что эквивалентно уменьшению работы выхода, относительно исходного уровня в нормальных условиях при относительной влажности воздуха 30%–60%. В зоне лазерного воздействия наблюдается дополнительное локальное увеличение поверхностного потенциала на 30–50 мВ. Таким образом, этанол позволяет варьировать лазерно-индуцированные электронные свойства графена на подложке. Наряду с этим обнаружено, что интеркаляция молекул этанола приводит к заметной временной нестабильности физических свойств сформированных локальным лазерным облучением графеновых структур. Продемонстрирована возможность «перезаписи» импульсным низкоинтенсивным лазерным излучением микрорайонов с измененным поверхностным потенциалом в присутствии этанола.

Ключевые слова: графен, водный адсорбат, этанол, лазерное воздействие, электронные свойства графена.

1. Введение

Чувствительность многих физических свойств графена к появлению на его поверхности молекул адсорбата представляется одним из значимых физических эффектов этого нового углеродного наноматериала. Экспериментальные и теоретические исследования, проведенные на основе первых принципов, показали, что дипольный механизм воздействия на графен адсорбатов, как неорганических (например, вода, диоксид азота), так и органических (ацетон, дихлорметан, этанол, гексан, толуол), проявляется в изменении электронных свойств графена [1, 2].

Особую роль в этом ряду играет водный адсорбат. Во многих случаях графеновые листы переносятся на гидрофильную подложку и исследуются в атмосферных условиях. Как следствие, водный адсорбат присутствует на внешней поверхности графенового листа. Но, что еще важнее, образцы графена неизбежно (и неконтролируемо) содержат водный адсорбат на границе графен–подложка. Это вызывает интересные эффекты. Так, нами было показано [3–5], что многократное облучение графена низкоинтенсивными наносекундными импульсами сфокусированного лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 0.53$ мкм и плотностью энергии $E \approx 0.04–0.08$ Дж/см² (при пороге лазерной абляции графена ~ 0.25 Дж/см²)

приводит к локальным изменениям рельефа поверхности. В зоне лазерного воздействия появляются микроуглубления глубиной до 2 нм (наноямки), в которых механические и электронные свойства графена (работа выхода электронов, электрическая проводимость) заметно отличаются от свойств исходного материала. Предполагаемая причина образования микроям-кратеров – локальный нагрев водного адсорбата на границе графена с подложкой импульсным лазерным излучением и вытеснение образовавшихся водяных паров на периферию области облучения, в результате чего толщина водного адсорбата под ямкой становится меньше. Прямая зависимость работы выхода электронов из графена от толщины слоя водного адсорбата на границе графен–подложка констатирована в [6, 7], а именно, чем тоньше слой адсорбата, тем ниже работа выхода. В работе [7] изменения электронных свойств графена авторы связывают с наличием слоя воды на границе графен–подложка, т. к. он эффективно экранирует поверхностный заряд на электрически изолирующей подложке. Вычисления, основанные на теории функционала плотности [7], показали, что наиболее сильное возрастание работы выхода происходит под влиянием 2–3 приграничных с графеном монослоев воды. Примечательно, что сформированные в наших экспериментах наноямки стабильны во времени (геометрия и электронные свойства модифицированного материала сохраняются). Было также установлено, что возможна реверсивная запись уменьшенной работы выхода на выбранных участках графена за счет локального перераспределения водного адсорбата по интерфейсу графен–подложка при повторном облучении прилегающих к кратеру участков поверхности, т. е. имеется реальная основа для создания массивов элементов реверсивной оптической памяти [4, 5].

П.А.Пивоваров, В.Д.Фролов, Е.В.Заведеев, В.И.Конов. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: p_pivovarov@hotmail.com

Поступила в редакцию 7 августа 2017 г., после доработки – 26 сентября 2017 г.

Цель настоящей работы – исследование возможности вытеснения и замещения слоя водного адсорбата на границе графен–подложка этанолом и лазерного воздействия на такие структуры. Свойства водно-спиртовых растворов достаточно хорошо изучены. Этанол как полярная жидкость способен практически полностью (до $\sim 95\%$) растворяться в другой полярной жидкости – воде. Растворение этанола в воде энергетически выгодно: при смешивании этанола с водой выделяется тепло, т. е. происходит экзотермическая реакция, и наблюдается уменьшение объема компонентов (так называемая контракция). Вода и спирт в растворе находятся в состоянии более диссоциированном, чем в чистом виде при той же температуре. Исходя из вышесказанного, этанол представляется веществом, способным эффективно замещать водный адсорбат на границе графен–подложка.

2. Описание эксперимента

Экспериментальные образцы представляли собой поликристаллические графеновые листы, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на медной фольге и перенесенные на подложку SiO_2/Si . Толщина пленки SiO_2 на кремнии составляла ~ 300 нм. Для экспериментов использовались области многослойного (2–6 слоев) графена, отобранные с помощью микрорамановской спектроскопии. Образцы подвергались воздействию импульсов ($N = 10^4$) лазерного излучения с длиной волны 532 нм в заданных точках поверхности графена. Отметим, что такое излучение практически не поглощается в воде и этаноле. Длительность лазерного импульса составляла 7 нс, частота следования импульсов – 1000 Гц. Излучение было сфокусировано в пятно диаметром ~ 0.5 мкм по уровню $1/e$ с помощью оптического тракта сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Ntegra Spectra M, при этом выбранная длина волны излучения позволяла визуально контролировать положение областей лазерного воздействия. Плотность лазерной энергии E составляла $0.07\text{--}0.08$ Дж/см². СЗМ также использовался для контроля результатов лазерных воздействий с помощью кремниевого зонда с платиновым покрытием (Pt/Si-зонд, радиус закругления иглы ≈ 30 нм). Рельеф поверхности контролировался в колебательном режиме (так называемый tapping mode) до и после лазерного воздействия. Одновременно с измерениями рельефа поверхности регистрировался сигнал фазового контраста изображения, который возникает вследствие сдвига фаз колебаний зонда и задающего генератора (например, за счет локальных изменений упругости тестируемой поверхности).

Для характеристики работы выхода электронов из графена использовалась сканирующая кельвин-микроскопия (СКМ). Применение двухпроходного метода СКМ позволяло сравнивать топологию поверхности с распределением поверхностного потенциала. Пространственное разрешение метода с использованием Pt/Si-зонда составляло ~ 50 нм, точность измерения потенциала была ~ 1 мВ.

Лазерное облучение и измерения с использованием СЗМ проводились в атмосферных условиях при комнатной температуре и относительной влажности 30%–60%. Внедрение этанола на границу графен–подложка технически осуществлялось простым вымачиванием образцов в этаноле.

3. Лазерное воздействие во влажной атмосфере и в присутствии этанола

3.1. Исходный образец во влажной атмосфере

На рис.1 представлены карты рельефа, поверхностного потенциала и фазового контраста исходного образца графена сразу после лазерного воздействия в 25 точках кадра сканирования (exp#1).

Как видно из рис.1,а, обнаружение сформированных кратеров на фоне поликристаллического CVD-графена (с характерным размером кристаллитов 1–10 мкм) затруднено, в отличие от случая монокристаллических листов графена, полученных методом эксфолиации [5]. Од-

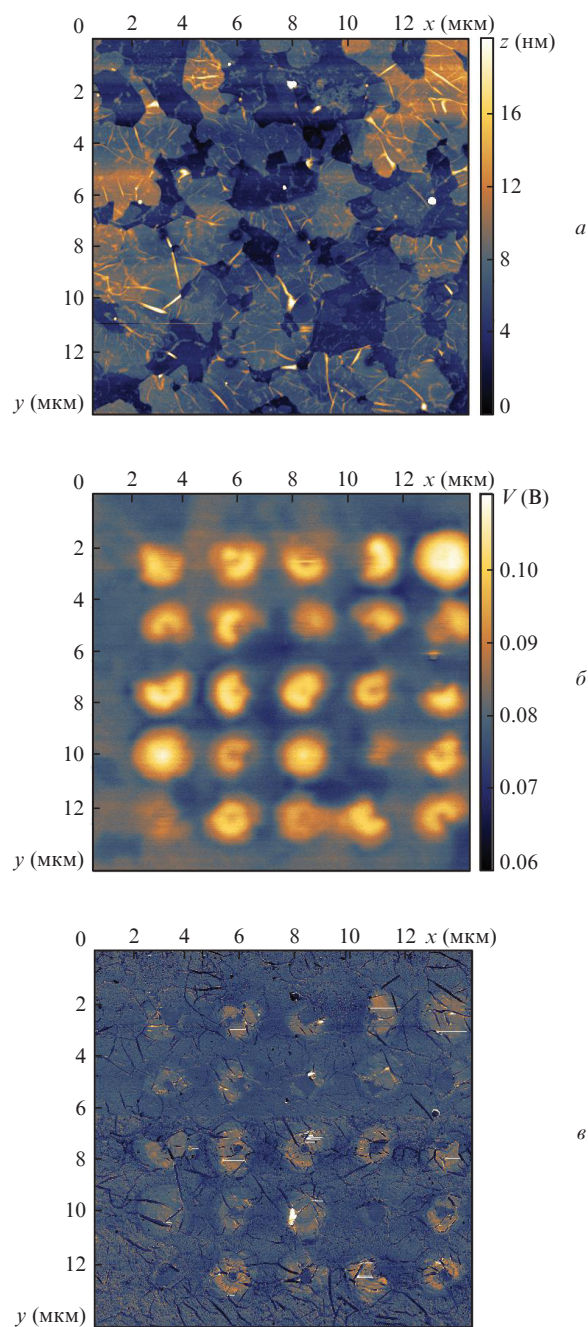


Рис.1. Вид поверхности исходного образца графена сразу после лазерного воздействия (exp#1): рельеф (а), распределение поверхностного потенциала (б), фазовый контраст изображения (в). Относительная влажность воздуха 60%.

нако карты распределения потенциала и фазового контраста изображения (рис. 1, б и в) позволяют, как и в случае с монокристаллическим графеном, однозначно выявлять места лазерного воздействия на структуру подложки – водный адсорбат – графен, несмотря на сложный рельеф поверхности. В местах лазерного воздействия наблюдается локальное возрастание поверхностного потенциала (и, соответственно, уменьшение работы выхода электронов), которое согласно результатам предыдущих исследований связано с локальным же уменьшением толщины слоя водного адсорбата на границе графен – подложка в зоне лазерного облучения [5]. Различия в распределении потенциала по областям лазерного воздействия объясняются исходной неоднородностью толщины графена и, соответственно, водного адсорбата [6, 7]. Характерный размер области с модифицированным потенциалом сопоставим с размером лазерного пятна (~ 0.5 мкм), но все же превышает его. Фазовый контраст изображения показывает увеличение твердости графеновой структуры в области фокусировки лазерного пучка за счет вытеснения слоев воды, а на его периферии наблюдается снижение твердости структуры из-за накопления в ней вытесненного водного адсорбата [4]. Данная трансформация свойств графеновой структуры стабильна во времени (по крайней мере в течение недели при нормальных условиях).

3.2. Образец, выдержанный в этиловом спирте

Необлученный образец выдерживался в этаноле в течение двух недель. Это привело к возрастанию среднего уровня поверхностного потенциала образца примерно на 50 мВ (соответствует снижению работы выхода электрона на 50 мэВ) по сравнению с исходным уровнем в нормальных условиях. Затем этот образец также был подвергнут облучению. На рис. 2 представлены распределения поверхностного потенциала этого образца сразу после лазерного воздействия (exp#2, рис. 2, а), спустя два часа после воздействия (exp#3, рис. 2, б) и спустя одни сутки после лазерного воздействия (exp#4, рис. 2, в).

Выдержанный в этаноле в течение двух недель графен продемонстрировал способность к локальной трансформации поверхности с образованием наноямок глубиной до 2 нм (довольно плохо различимых на фоне поликристаллической структуры графенового образца) и локальной модификации электронных свойств (возрастанию поверхностного потенциала) под действием лазерных импульсов. При этом временная стабильность лазерно-индуцированного образования, свойственная исходным графеновым структурам, была существенно утрачена – всего за сутки «сушки» на воздухе выдержанного в этаноле образца поверхностный потенциал большинства модифицированных областей практически сравнялся с потенциалом необлученной поверхности (см. рис. 2).

На рис. 3 показан профиль сечения распределения поверхностного потенциала сразу после лазерного воздействия для образца, выдержанного в этаноле (exp#2, серая кривая), в сравнении с профилем исходного графенового образца сразу после облучения (соответствует распределению потенциала на рис. 1, в) (exp#1, черная кривая). Видно, что характерный размер областей с измененным поверхностным потенциалом под действием излучения близок к расстоянию между точками лазерного воздействия, которое составляло 3 мкм. Рисунок наглядно иллюстрирует отмеченное выше заметное (более чем на 40 мВ)

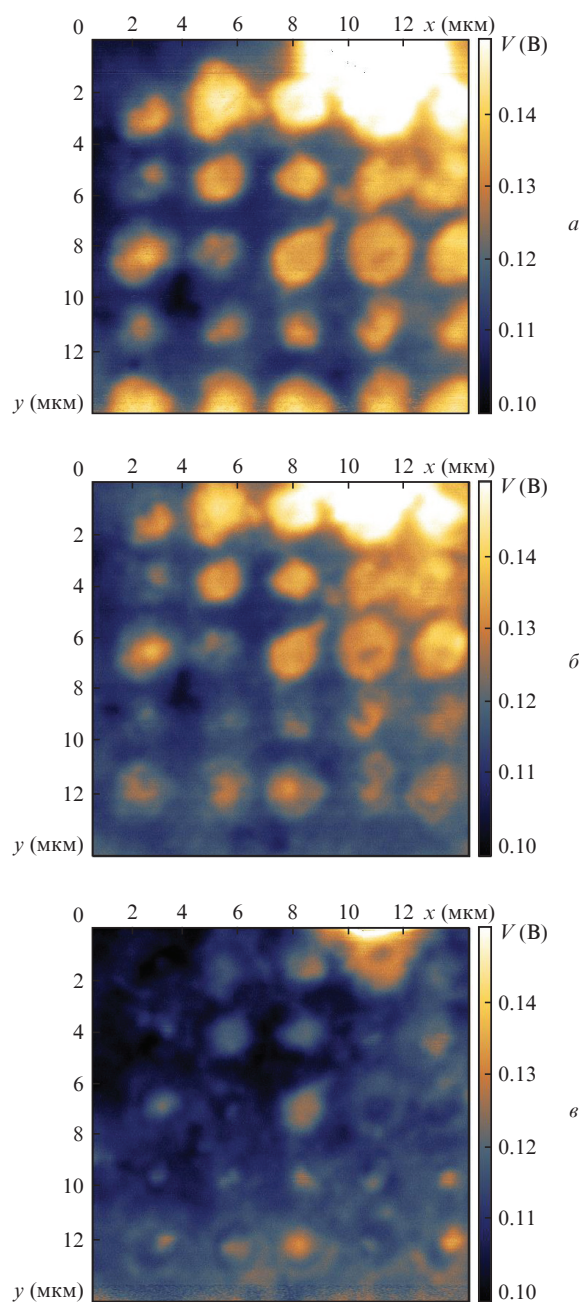


Рис. 2. Распределение поверхностного потенциала для образца, выдержанного в этаноле в течение двух недель: сразу после лазерного воздействия (а), спустя два часа «сушки» на воздухе после лазерного воздействия (б), спустя сутки «сушки» на воздухе (в). Относительная влажность воздуха 60%.

возрастание общего уровня поверхностного потенциала, невозмущенного лазерным воздействием, в присутствии этилового спирта и слабое уменьшение амплитуды локальных изменений потенциала под действием лазерного излучения.

Отмеченные изменения в распределении поверхностного потенциала в области лазерного облучения и вне ее могут указывать на замещение этанолом молекул воды на границе графен – подложка, на медленное перераспределение водно-спиртового адсорбата во время «сушки» в нормальных условиях и возможное восстановление при этом слоя водного адсорбата, т. к. образец во время экспериментов по лазерному облучению находился в атмосфере воздуха в нормальных условиях с $RH = 60\%$.

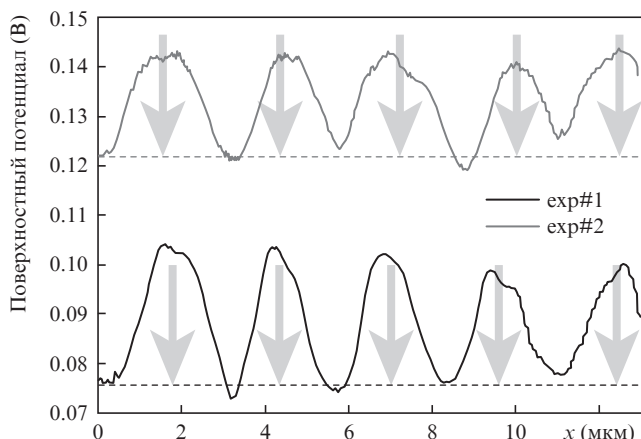


Рис.3. Профили сечений распределения поверхностного потенциала для исходного графенового образца (черная кривая) и выдержанного в этаноле (серая кривая) после серий лазерного воздействия. Штриховыми линиями показаны средние уровни поверхностного потенциала для двух образцов до лазерного воздействия; стрелками указаны области лазерного воздействия на поверхности образцов.

3.3. Повторное вымачивание образца в этаноле

Далее образец, выдержанный в спирте, мы повторно выдержали в этаноле еще в течение двух недель (итого в сумме четыре недели) (exp#5) и подвергли лазерному воздействию необлученный ранее участок образца.

На рис.4 показаны профили сечений распределения поверхностного потенциала, измеренного сразу после облучения сериями лазерных импульсов графенового образца, выдержанного повторно в этаноле (серая кривая, exp#5), и исходного образца (черная кривая, exp#1). Локальные изменения свойств графеновых структур в результате лазерного воздействия также наблюдаются, но стали еще менее выраженными на фоне продолжающегося медленного роста среднего уровня (серая штриховая линия на рис.4) поверхностного потенциала необлученной поверхности образца (уровень поднялся еще примерно на 10 мВ). Это может указывать на достижение некоторого максимально возможного для данной графеновой структуры значения поверхностного потенциала в ре-

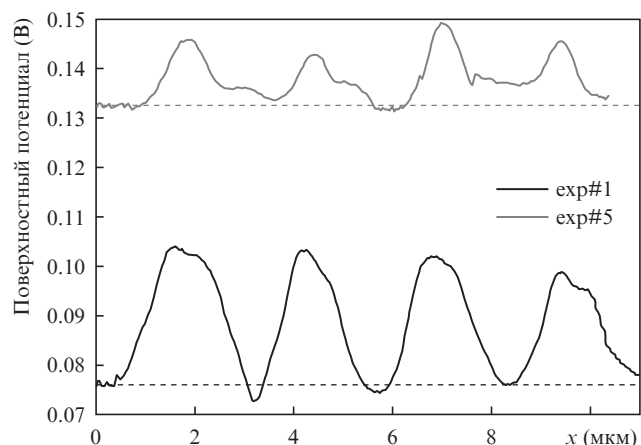


Рис.4. Профиль сечения распределения поверхностного потенциала для облученного сериями лазерных импульсов образца, выдержанного дополнительно в этаноле в течение еще двух недель (exp#5, серая кривая), в сравнении с профилем распределения облученного исходного графенового образца (exp.#1, черная кривая). Штриховыми линиями показаны средние уровни поверхностного потенциала для этих образцов до лазерного воздействия.

зультате дальнейшего вытеснения водного адсорбата этанолом с границы графен–гидрофильная подложка.

4. Обсуждение механизмов наблюдаемых эффектов

Разберем более подробно отдельные наблюдаемые изменения в отклике графеновых структур на лазерное воздействие после вымачивания в спирте. Для наглядности представим диапазоны значений поверхностного потенциала по всей области сканирования СЗМ в местах лазерного воздействия в виде «плавающих» столбцов (floating columns), отмеченных на диаграмме на рис.5 серым, и вне этих участков – черным цветом.

Сначала обсудим поведение графена вне зоны лазерного облучения. Есть основания полагать, что наблюдаемый рост уровня поверхностного потенциала графена в необлученной области примерно на 50 мВ после выдержки в этаноле (сравни столбцы exp#1 и exp#2, отмеченные черным) является следствием частичного замещения молекул воды молекулами этанола с образованием водно-спиртовой смеси на интерфейсе графен–подложка за две недели выдержки в спирте. Это происходит скорее всего в результате проникновения этанола через дефекты графенового листа и в меньшей степени за счет диффузии молекул этанола через решетку графена, поскольку размер молекулы этанола составляет $\sim 4 \text{ \AA}$, а атомной ячейки графена – 2.5 \AA . Параллельно возникает диффузия молекул воды в обратном направлении: с границы графен–подложка во внешнюю среду – спиртовой раствор (в том числе, возможно, и через графеновый слой, т.к. размер молекулы воды составляет $\sim 3 \text{ \AA}$). Согласно дипольному механизму воздействия адсорбата на графен [7] изменения электронных свойств (увеличение работы выхода по сравнению с «идеальным» графеном) обусловлены влиянием электрического поля полярных молекул адсорбата (в нашем случае как воды, так и этанола) на электронные состояния графена. При этом дипольный момент молекулы воды $\mu_w = 1.86 \text{ D}$, а дипольный момент молекулы этанола несколько меньше: $\mu_e = 1.69 \text{ D}$. Следовательно, водно-спиртовая смесь, в принципе, слабее влияет на электронные состоя-

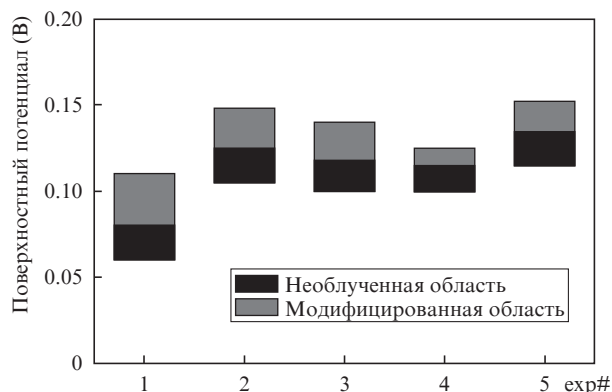


Рис.5. Диаграмма диапазонов значений поверхностного потенциала в облученных участках (отмечены серым цветом) и в местах вне лазерного воздействия (отмечены черным цветом): exp#1 – исходный образец сразу после воздействия; exp#2 – образец, выдержанный 14 суток в этаноле, сразу после воздействия; exp#3 – образец, выдержанный 14 суток в этаноле, через 2 ч после воздействия; exp#4 – образец, выдержанный 14 суток в этаноле, через 24 ч после воздействия; exp#5 – образец, выдержанный дополнительно еще две недели в этаноле, сразу после нового лазерного воздействия.

ния графена, чем чисто водный адсорбат, предопределяя большой поверхностный потенциал (более низкую работу выхода электронов) графена, что и наблюдается в эксперименте. Снижение за сутки уровня поверхностного потенциала необлученной области примерно до 0.10–0.13 В (сравни столбцы exp#2, exp#3 и exp#4 на рис.5, отмеченные черным) указывает на процесс испарения водно-спиртовой смеси в ходе «сушки» в нормальных условиях. Уровень поверхностного потенциала снова возрастает после дополнительной двухнедельной выдержки (столбец exp#5) и становится несколько выше уровня, установившегося после первичного выдерживания образца в спирте (exp#2), что свидетельствует о дальнейшем вытеснении молекул воды этанолом.

Проанализируем теперь поведение графена в зоне лазерного облучения, в том числе рассмотрим обнаруженную в экспериментах временную нестабильность поверхностного потенциала облученных областей (столбцы exp#2, exp#3 и exp#4 на рис.5, отмеченные серым). Будем исходить из того, что механизм формирования модифицированных областей – локальный нагрев графеновых листов лазерным излучением, сопровождающийся образованием под графеном паров адсорбата и их вытеснением на периферию лазерного пятна, действует и в случае водно-спиртовой смеси. Влиянием наведенной лазерным облучением фотоэдс в кремнии (эффект Дембера) на поверхностный потенциал можно пренебречь, т.к. ее величина порядка теплового потенциала, а толщина диэлектрической пленки SiO₂ достаточно велика (~300 нм). Таким образом, одним из факторов повышения поверхностного потенциала в модифицированной области относительно необлученной поверхности графена является уменьшение толщины слоя водно-спиртового адсорбата в зоне лазерного облучения. Кроме того, лазерное облучение может вызывать изменение соотношения концентраций компонентов водно-спиртовой смеси в зоне воздействия, предположительно повышая концентрацию этанола. Учитывая суммарный эффект, изменение поверхностного потенциала графена ΔV в зоне воздействия относительно уровня поверхностного потенциала платинового покрытия зонда СЗМ (нулевого уровня на диаграмме) составляет ~0.15 В (см. столбец exp#2 на рис.5, отмеченный на диаграмме серым). Работа выхода платинового покрытия зонда СЗМ $W_{pt} \approx 5.3$ эВ, так что минимальное значение работы выхода графена W_{gr} в данной серии экспериментов, в соответствии с формулой $W_{gr} = W_{pt} - e\Delta V$, зарегистрировано на уровне ~5.15 эВ. Работа выхода «идеального» многослойного графена, содержащего от 2 до 6 слоев, составляет около 4.5–4.6 эВ [9]. Таким образом, сочетание двух указанных выше факторов приводит в ходе лазерного облучения и выдерживания в этаноле к повышению работы выхода исследованных образцов графена по сравнению с «идеальным» графеном примерно на 12%.

Что касается временной нестабильности поверхностного потенциала облученных областей, то предлагаются две альтернативные гипотезы. Какая из них более отражает реальную ситуацию, покажут дальнейшие исследования. Согласно первой гипотезе лазерное облучение вызывает перепад концентраций компонентов смеси от центра кратера к его периферии. Это инициирует осмос-диффузию молекул растворителя в сторону большей концентрации растворенного вещества из объема с меньшей концентрацией – диффузию молекул воды с периферии в зону облу-

чения и молекул этанола из зоны облучения на периферию. В результате соотношение компонентов смеси в зоне облучения и вне ее с течением времени выравнивается и возвращается к первоначальным значениям до лазерного воздействия (см. рис.5). Скорость этого диффузионного процесса определяет темп деградации поверхностного потенциала облученных областей.

По второй гипотезе временная нестабильность поверхностного потенциала облученных областей непосредственно связана с агрегатным состоянием адсорбата на границе графен–подложка. Как отмечалось в ряде работ (см., напр., [10] и ссылки в ней), молекулярный слой водного адсорбата на границе графен–SiO₂/Si-подложка существует в квазитвердом состоянии – в виде льда. Именно это обстоятельство обеспечивает стабильность образований, возникающих в результате локального лазерного воздействия на исходный графен. Проникновение молекул этанола на границу графен–подложка и замена ими молекул воды приводит к преобразованию адсорбата в жидкость, что нарушает стабильность формы и физических свойств лазерно-индуцированных трансформаций.

5. Стирание информации, наведенной лазерным излучением на графене, с помощью этанола

В дополнительной серии экспериментов нами был осуществлен цикл «перезаписи» информации на графеновых структурах. Результаты представлены на рис.6 в виде диаграммы диапазонов поверхностного потенциала в зонах лазерного облучения (отмечены серым) и вне их (отмечены черным). Графеновый образец с матрицей из лазерно-модифицированных микрообластей с повышенным поверхностным потенциалом (exp#6 на рис.6), подготовленный аналогично exp#1 (см. разд. 3.1), помещался в 95%-ный этанол на семь суток (exp#7). Далее образец подвергался «сушке» на воздухе также в течение семи суток при относительной влажности 30%–35% (exp#8), после чего был повторно подвергнут лазерному облучению. Сформированная новая матрица снова была картографирована (exp#9).

После выдержки в этаноле поверхностный потенциал графена в целом повысился (сравните положения столб-

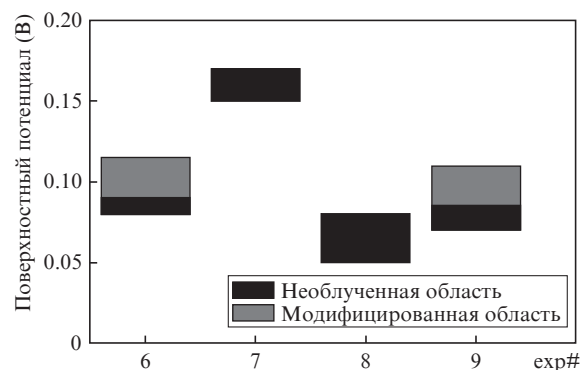


Рис.6. Диаграмма диапазонов значений поверхностного потенциала облученных участков (отмечены серым) и участков вне лазерного воздействия (отмечены черным): exp#6 – исходный образец сразу после воздействия; exp#7 – образец после выдержки в этаноле в течение 7 суток; exp#8 – образец после «сушки» на воздухе в течение 7 суток; exp#9 – образец сразу после повторного лазерного облучения.

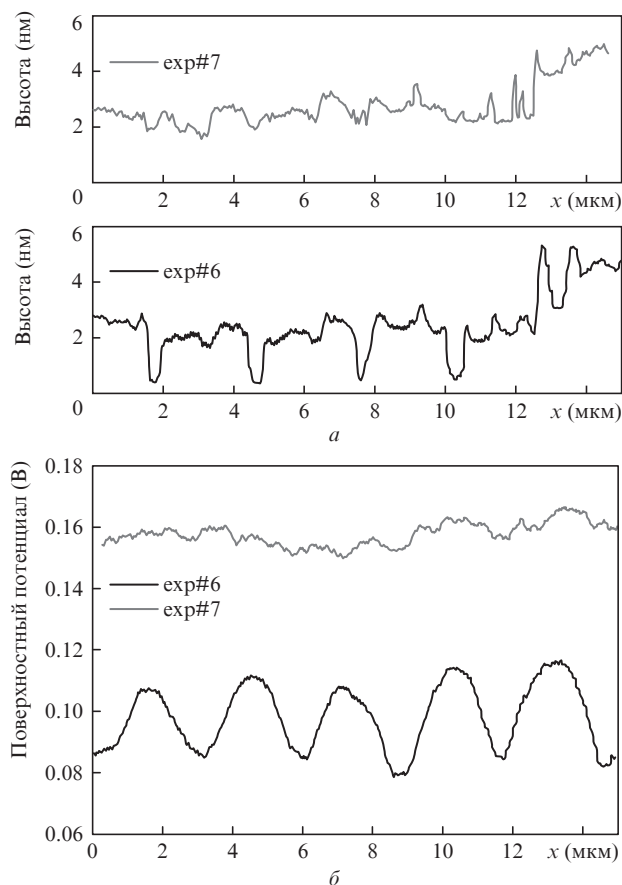


Рис.7. Профили сечения поверхности образца (а) и распределения поверхностного потенциала (б) до (черная кривая) и после (серая кривая) выдержки в этаноле.

цов exp#6 и exp#7). Наряду с этим исчезли наноямки на поверхности графена, исчез и потенциальный контраст зоны лазерного облучения. Для более наглядного представления произошедших изменений в результате интеркаляции этанола на границу графен–подложка на рис.7 приведены профили сечений поверхности графена и распределения поверхностного потенциала для одной из строк матрицы до (exp#6) и после (exp#7) вымачивания в этаноле.

Последующая длительная (в течение недели) «сушка» образца в атмосферном воздухе с $RH = 30\%$ привела к снижению поверхностного потенциала (exp#8 на рис.6) за счет обратного вытеснения этанола молекулами воды. Таким образом, проведенные операции вызвали полное стирание записанной информации и возвращение носителя в исходное состояние. Положение столбцов exp#8 и exp#9 показывают, что образец сохранил способность к записи новой информации. Стоит отметить, что при вы-

держивании образца в этаноле в течение заметно меньшего периода времени наблюдалось неполное стирание матрицы.

6. Заключение

Представленные экспериментальные результаты по исследованию многослойного (2–6 слоев) CVD-графена демонстрируют возможность замещения водного адсорбата, интеркалированного на границу графен–подложка, этанолом и обратный процесс – замещение этанола водой. Вытеснение водного адсорбата этанолом приводит к уменьшению работы выхода графена и устанавливает ее ближе к значениям для «идеального» графена. При этом показано, что локальные изменения электронных свойств под действием лазерного излучения существенно зависят от состава слоя адсорбата на указанной границе. Установлено также, что выдержка в этаноле графеновых структур, сформированных под действием лазерного облучения в присутствии интеркалированного водного адсорбата, может приводить к их полному исчезновению. Данное свойство в сочетании с возможностью осуществления обратного процесса – замещения этанола водой – позволяет осуществлять на графеновом носителе операции записи и стирания информации. Таким образом, предложен и опробован комбинированный метод управления электронными свойствами графеновых структур за счет реверсивного вытеснения водного адсорбата с интерфейса графен–подложка молекулами этилового спирта в сочетании с локальным перераспределением адсорбата на данной границе при многоимпульсном лазерном воздействии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №14-22-00243).

1. Wehling T.O., Novoselov K.S., Morozov S.V., Vdovin E.E. *Nano Lett.*, **8** (1), 173 (2008).
2. Karlický P.L.F., Jurečka P., Kocman M., Otyepková E., Šafářová K., Otyepka M. *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (16), 6372 (2013).
3. Фролов В.Д., Заведеев Е.В., Пивоваров П.А., Хомич А.А., Григоренко А.Н., Конов В.И. *Квантовая электроника*, **45** (12), 1166 (2015) [*Quantum Electron.*, **45** (12), 1166 (2015)].
4. Pivovarov P.A., Frolov V.D., Zavedeev E.V., Khomich A.A., Konov V.I. *Laser Phys.*, **26** (8), 084002 (2016).
5. Frolov V.D., Pivovarov P.A., Zavedeev E.V., Konov V.I. *Opt. Laser Technol.*, **90**, 216 (2017).
6. Shim J., Lui C.H., Ko T.Y., Yu Y.-J., Kim P., Heinz T.F. *Nano Lett.*, **12**, 648 (2012).
7. Bollmann T.R.J., Antipina L.Yu., Temmen M., Reichling M., Sorokin P.B. *Nano Res.*, **8** (9), 3020 (2015).
8. Волков А.И., Жарский И.М. *Большой химический справочник* (Минск: Современная школа, 2005, с. 608).
9. Hibino H., Kageshima H., Kotsugi M., Maeda F., Guo F.-Z., Watanabe Y. *Phys. Rev. B*, **79**, 125437 (2009).
10. Gowthami T., Tamilselvi G., Jacob G., Raina G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 13964 (2015).