

## НАНОЧАСТИЦЫ

# Синтез серебряных наносфероидов в серебросодержащем нанопористом стекле под действием наносекундного лазерного излучения

А.И.Сидоров, Т.В.Антропова

*Экспериментально показано, что облучение наносекундными лазерными импульсами силикатных нанопористых стекол, содержащих субнаноразмерные молекулярные кластеры серебра  $Ag_n$ , приводит к формированию в порах стекла наночастиц серебра, имеющих форму сфероида. Их форма подтверждена численным моделированием и электронно-микроскопическими изображениями. Основными процессами, происходящими при лазерном облучении, являются локальный нагрев, фотоионизация и фотофрагментация молекулярных кластеров серебра с последующей агрегацией фрагментов молекулярных кластеров в наночастицы.*

**Ключевые слова:** лазерное облучение, серебро, молекулярный кластер, наночастица, плазмонный резонанс, нанопористое стекло.

## 1. Введение

Композитные материалы с наночастицами металлов, в которых возможно возникновение плазмонного резонанса [1, 2], широко применяются в химических и биологических сенсорах [3–5], в нелинейно-оптических устройствах [6, 7] и устройствах наноплазмоники [8, 9]. Лазерное воздействие на металлосодержащие композиты позволяет модифицировать структуру, геометрию и размеры металлических наночастиц и, таким образом, управлять оптическими свойствами композита. Как было показано в [10–12], воздействие импульсного лазерного излучения на твердые или жидкие композиты, содержащие металлические наночастицы, приводит к фотодеструкции наночастиц и уменьшению их размеров или к трансформации в субнаноразмерные молекулярные кластеры. И наоборот, лазерное воздействие на стекла с ионами серебра и последующая термообработка приводят к формированию наночастиц серебра в стекле [13, 14].

Силикатные нанопористые стекла (НПС) с сообщающимися порами [15–17] являются удобной матрицей для синтеза наночастиц. Каждую пору стекла можно рассматривать как нанореактор, в котором можно проводить многостадийные химические реакции, а с помощью внешних воздействий (облучение, нагрев и т. д.) модифицировать определенные свойства синтезированных наночастиц и наноструктур. Формируя в НПС металлические или полупроводниковые наночастицы или наноструктуры, можно создавать новые функциональные материалы для электроники, оптоэлектроники, фотоники и сенсори-

ки. При нагреве композита на основе НПС до 900–950 °C поры стекла схлопываются и НПС превращается в сплошное кварцоидное стекло с включениями в виде наночастиц.

Как показано в [18], лазерное воздействие на НПС, содержащие рубидий, приводит либо к формированию наночастиц рубидия, либо к их фотодеструкции (в зависимости от условий лазерного облучения). Те же авторы в [19] показали, что при лазерном воздействии на НПС, содержащие калий, формируются сфероидные наночастицы калия. Авторы этих работ предлагают использовать наблюдаемые эффекты для оптической записи информации. Воздействие лазерного излучения на НПС, содержащие галогениды серебра, изучалось в работах [20–22]. При воздействии непрерывного лазерного излучения (с  $\lambda = 1.07$  мкм и 355 нм) в НПС формируются коллоидные наночастицы серебра. В НПС, содержащих галогениды серебра и меди, при воздействии наносекундных лазерных импульсов ( $\lambda = 1.06$  мкм) наблюдалась модификация облученной области, вызванная формированием металлических наночастиц.

В настоящей работе исследуются эффекты, возникающие при воздействии наносекундного лазерного излучения на НПС, содержащие серебро, анализируется влияние такого воздействия на оптические свойства НПС и рассматриваются механизмы формирования наночастиц серебра.

## 2. Методика экспериментов

В экспериментах использовались силикатные НПС с сообщающимися порами со средним размером 3.5 нм, синтезированные в Институте химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН. Объемная концентрация пор составляла 20%–25%. Следует отметить, что поры размером 3.5 нм содержат наночастицы вторичного кремнезема, которые и определяют объемы пустот в порах. Каркас НПС более чем на 95% состоит из  $SiO_2$ . Электронно-микроскопические изображения НПС приведены в [23]. Образцы

А.И.Сидоров. Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверкский просп., 49;

e-mail: ai.sido@yandex.ru, sidorov@oi.ifmo.ru

Т.В.Антропова. Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Россия, 199034 С.-Петербург, наб. Адм. Макарова, 2

Поступила в редакцию 27 июля 2018 г., после доработки – 25 августа 2018 г.

представляли собой полированные пластины с размерами  $10 \times 10 \times 1$  мм. Поры заполнялись водным раствором азотнокислого серебра (0.025:1) путем погружения НПС в раствор на 3 ч. После этого образцы высушивались в темноте в течение 10 ч, затем облучались ртутной лампой в течение 20 мин при комнатной температуре. В результате фотолиза азотнокислого серебра изначально бесцветные образцы приобретали темно-серую окраску. Газообразные продукты фотолиза (оксиды азота) удалялись из пор естественным путем.

Лазерное облучение проводилось импульсами второй гармоники ( $\lambda = 532$  нм) многомодового YAG:Nd-лазера LS-2131M (Lotis ТП, Беларусь). Длительность лазерных импульсов составляла 9 нс, частота их следования была равна 10 Гц, энергия в импульсе – 75 мДж. Доза облучения определялась числом лазерных импульсов  $N$ , средняя плотность энергии лазерного импульса на образце составляла  $2.9$  Дж/см<sup>2</sup>. Диаметр облученной зоны на образце был равен 1.4 мм. Облучение проводилось при комнатной температуре в воздушной атмосфере. Предварительные эксперименты показали, что при плотности энергии 3–3.5 Дж/см<sup>2</sup> разрушения НПС и изменения его структуры не происходит. Это объясняется тем, что каркас НПС состоит из SiO<sub>2</sub>, имеющего высокую лучевую стойкость.

Спектры оптической плотности регистрировались спектрофотометром Lambda 650 (Perkin Elmer, США), спектры комбинационного рассеяния – спектрометром inVia Raman microscope (Renishaw, Великобритания). Все спектральные измерения проводились при комнатной температуре. Электронно-микроскопическое изображение наночастиц серебра в НПС было получено с помощью просвечивающего электронного микроскопа ЭМ-160.

### 3. Результаты и их обсуждение

На рис.1,а представлена фотография в проходящем свете облученного участка серебросодержащего НПС. Видно, что лазерное облучение приводит к существенному изменению окраски НПС – от темно-серой до желтой. Коэффициент пропускания в центральной части облученной зоны возрастает в 2 раза для спектральной области 550–600 нм, а по периметру облученной зоны образуется темная область.

Спектры оптической плотности НПС до и после УФ облучения ртутной лампой, а также после лазерного облучения разными дозами показаны на рис.2. Видно, что облучение ртутной лампой приводит к равномерному уве-

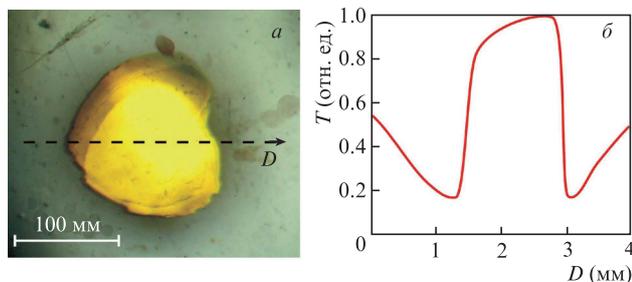


Рис.1. Фотография в проходящем свете облученного участка серебросодержащего НПС (а) и распределение нормированного коэффициента пропускания  $T$  по поперечному сечению облученной зоны в спектральной области 550–600 нм (б);  $N = 600$  импульсов. Цветной вариант рис.1,а помещен на сайте нашего журнала <http://www.quantum-electron.ru>.

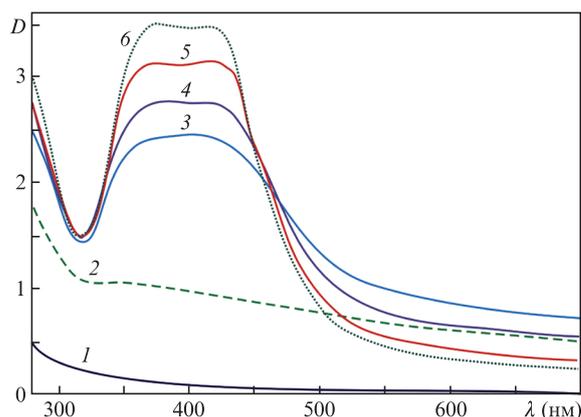


Рис.2. Спектры оптической плотности  $D$  серебросодержащего НПС до УФ облучения (1), после УФ облучения (2) и после лазерного облучения (3–6);  $N = 50$  (3), 350 (4), 450 (5) и 620 импульсов (6).

личению оптической плотности в спектральном диапазоне 250–700 нм с небольшим максимумом на  $\lambda = 350$  нм. Сравнение с данными, приведенными в [24–28], позволяет сделать вывод, что основной вклад в поглощение в данном случае вносят субнаноразмерные молекулярные кластеры серебра  $Ag_n$  ( $n = 2–15$ ). В коротковолновой части спектра поглощение вызвано присутствием в НПС молекулярных кластеров  $Ag_2$  и  $Ag_4$ , в длинноволновой – молекулярных кластеров  $Ag_3$  и  $Ag_n$  с  $n \geq 5$ . Появление в НПС молекулярных кластеров серебра является результатом фотолиза  $AgNO_3$  под действием УФ излучения ртутной лампы. Некоторый вклад в поглощение может вносить также оксид серебра  $Ag_2O$ .

После воздействия лазерных импульсов в спектрах оптической плотности появляется интенсивная полоса поглощения в интервале 320–500 нм. Эта полоса имеет плоскую вершину и является суперпозицией нескольких полос поглощения. Полосы поглощения подобной формы типичны для поглощения в области плазмонного резонанса несферических металлических наночастиц [1, 2], в данном случае – наночастиц серебра. Амплитуда полосы поглощения растет с увеличением дозы облучения. Из рис.2 видно, что увеличение поглощения в спектральном интервале 350–500 нм сопровождается уменьшением поглощения на  $\lambda > 480$  нм. Зависимости оптической плотности для  $\lambda = 400$  и 550 нм от дозы облучения показаны на рис.3. Оптическая плотность для  $\lambda = 400$  нм при

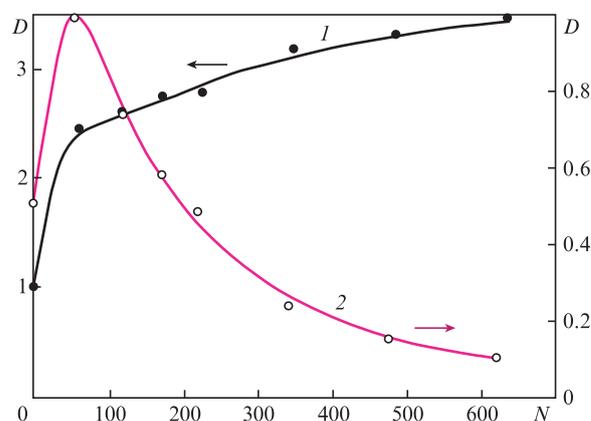


Рис.3. Зависимости оптической плотности  $D$  для  $\lambda = 400$  (1) и 550 нм (2) от дозы лазерного облучения.

увеличении дозы облучения растет в 3.5 раза. Это вызвано ростом концентрации наночастиц серебра и их размеров. Однако, поскольку средний размер пор НПС не превышает 3.5 нм, размер наночастиц серебра также не может превышать эту величину. Для  $\lambda = 550$  нм с увеличением дозы облучения оптическая плотность сначала увеличивается в 2 раза, а затем уменьшается в 4 раза по сравнению с начальной оптической плотностью.

Рассмотрим форму полосы поглощения наночастиц серебра в области плазмонного резонанса, представленной на рис.2. Известно, что сферические металлические наночастицы диаметром менее 20 нм имеют одну симметричную и узкую полосу поглощения в области плазмонного резонанса с одним максимумом [1, 2]. Полученные в эксперименте спектры существенно отличаются по форме от спектра поглощения сферических наночастиц серебра в области плазмонного резонанса. Экспериментальный спектр, приведенный на рис.2, может быть представлен в виде суперпозиции двух полос поглощения гауссовой формы (гауссианов) (рис.4, кривые 2 и 3). Такой спектр типичен для металлических наносфероидов с осями  $a = b \neq c$ . Две полосы поглощения в данном случае соответствуют колебаниям электронной плазмы вдоль длинной и короткой осей наносфероида. Поскольку средний размер наночастиц не превышает 3.5 нм, то для численного моделирования их оптических свойств может быть использовано дипольное квазистатическое приближение [29]. В общем случае в данном приближении сечение поглощения  $\sigma_a$  наноэллипсоида может быть представлено в следующем виде [1, 2, 29]:

$$\sigma_a = k \text{Im} \delta,$$

где  $\delta$  – поляризуемость наночастицы;  $k = 2\pi/\lambda$ .

Компоненты поляризуемости наноэллипсоида с осями  $a, b$  и  $c$  по трем координатам ( $i = 1, 2, 3$ ) могут быть представлены в виде [29]

$$\delta_i = 4abc \frac{\epsilon_p - \epsilon_h}{3\epsilon_h + 3L_i(\epsilon_p - \epsilon_h)},$$

$$L_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{dx}{(z_i^2 + x)\sqrt{(a^2 + x)(b^2 + x)(c^2 + x)}}, \quad z_i = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}.$$

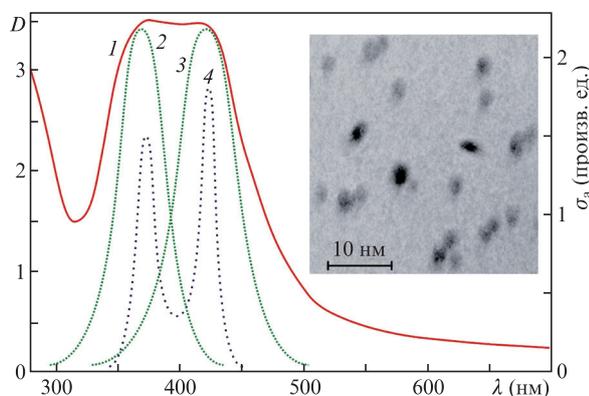


Рис.4. Экспериментальный спектр поглощения НПС, содержащих серебро, при  $N = 620$  лазерных импульсов (1), разложение экспериментального спектра на гауссианы (2, 3) и расчетное сечение поглощения  $\sigma_a$  серебряного наносфероида в стекле с отношением осей  $a : c = 1 : 1.3$  (4). На вставке – электронно-микроскопическое изображение наночастиц серебра в НПС.

Здесь  $\epsilon_p$  и  $\epsilon_h$  – диэлектрические проницаемости материала наночастицы и окружающей среды соответственно;  $L_i$  – фактор деполаризации для трех координат. Поскольку наносфероиды ориентированы в НПС хаотически, то сечения поглощения должны быть усреднены по трем координатам. При численном моделировании использовались дисперсия оптических констант серебра из [30] и  $a = 3.5$  нм. Как видно из рис.4, для отношения  $a : c = 1 : 1.3$  расчетный спектр сечения поглощения наносфероида (кривая 4) хорошо согласуется с экспериментальным спектром поглощения (кривая 1). Уширение экспериментальной зависимости по сравнению с расчетной вызвано дисперсией геометрических форм реальных наночастиц серебра в НПС. Дополнительным подтверждением сфероидной формы наночастиц серебра является электронно-микроскопическое изображение облученной зоны НПС, показанное на вставке рис.4. Из рисунка видно, что наночастицы имеют форму вытянутых сфероидов с характерным размером 3–5 нм.

Тот факт, что при лазерном воздействии происходит формирование не сферических, а сфероидных наночастиц, имеет простое объяснение. Поры в НПС имеют не форму сфер, а представляют собой протяженные каналы. Поэтому при формировании наночастиц их рост в поперечном направлении ограничен стенками пор; предпочтительным направлением роста является направление вдоль оси канала.

Дополнительную информацию о процессах, происходящих при формировании наночастиц, можно получить из спектров комбинационного (рамановского) рассеяния, представленных на рис.5. Рамановский спектр НПС, не содержащего серебра, состоит из широкой полосы с максимумом вблизи  $2000 \text{ см}^{-1}$  (кривая 1 на рис.5). Известно, что НПС при нормальных условиях содержат монослой физически и химически адсорбированной воды [31]. Таким образом, отмеченная полоса может быть отнесена к суперпозиции  $\nu_2 + L_2$  колебательных мод молекул воды [32]. Эта полоса с различной амплитудой присутствует и на других спектрах рис.5. Основные полосы колебательных мод растяжения ОН лежат в области частот  $3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$  [32–34] и на рис.5 не показаны. Природа слабой и широкой полосы с максимумом на частоте  $500 \text{ см}^{-1}$  не установлена. После формирования в НПС молекулярных кластеров серебра на рамановском спектре появляются пять новых полос – на частотах 160, 330, 780, 1330 и  $1600 \text{ см}^{-1}$  (кривая 2 на рис.5). Первые две полосы можно соотнести

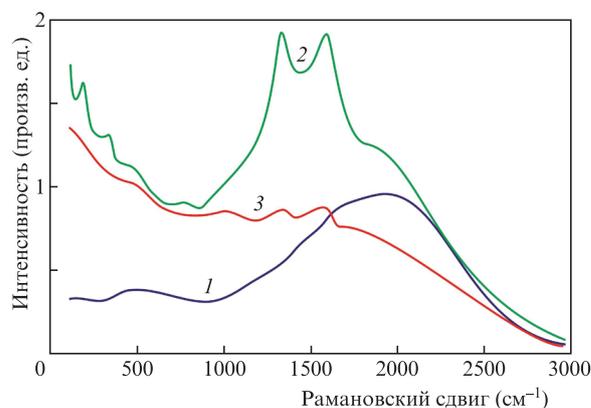


Рис.5. Спектры комбинационного рассеяния НПС, не содержащего серебра (1), и НПС, содержащего серебро, до (2) и после (3) лазерного облучения;  $N = 620$  импульсов.

с молекулярными кластерами серебра  $Ag_n$  с  $n < 10$  [35], третью полосу – с анионным гидридным комплексом  $Ag_7H^-$  [36], четвертую и пятую полосы – с катионным гидридным комплексом  $Ag_3H^+$  и нейтральным гидридным комплексом  $Ag_3H$  соответственно [36]. Известно также, что молекулярные кластеры серебра могут образовывать заряженные и нейтральные комплексы с ОН-группами, такие как  $Ag_n(OH)_n$  [37] и  $Ag_nO_xH_y$  [38], однако их рамановские спектры к настоящему времени еще не изучены. После лазерного воздействия амплитуды всех полос существенно уменьшаются (кривая 3 на рис.5). Уменьшение амплитуд полос, связанных с молекулярными кластерами серебра и их комплексами, указывает на уменьшение их концентрации в результате трансформации в наночастицы. Известно [39,40], что наночастицы серебра также имеют колебательные полосы, связанные с акустическими колебаниями. Однако эти полосы лежат в интервале частот  $20-100\text{ см}^{-1}$ , что находится за пределами рабочего диапазона использованного рамановского спектрометра.

Представленные результаты показывают, что облучение наносекундными лазерными импульсами содержащих серебро НПС приводит к трансформации субнано-размерных молекулярных кластеров серебра в наночастицы серебра. Основные процессы, которые имеют место при лазерном облучении, это локальный нагрев и фотоионизация молекулярных кластеров, происходящие в результате поглощения излучения. Как видно из рис.2, оптическая плотность на  $\lambda = 532\text{ нм}$  равна 0.8. Поэтому эффективность обоих процессов достаточно велика. Результатом нагрева и фотоионизации является фрагментация некоторых молекулярных кластеров и появление свободных электронов и ионов серебра, которые остаются в порах НПС. После окончания лазерного импульса начинаются процессы рекомбинации, ионы серебра переходят из заряженного состояния в нейтральное. Поскольку при этом исчезает кулоновское отталкивание, атомы серебра могут присоединяться к молекулярным кластерам, размеры и стабильность которых возрастают. Это объясняет увеличение оптической плотности в спектральном интервале  $480-700\text{ нм}$  при относительно малых дозах облучения (менее 50 импульсов). В то же время оксид серебра в порах не формируется, т.к. он термически нестабилен. Увеличение размеров молекулярных кластеров при увеличении дозы облучения в конечном счете приводит к формированию наночастиц серебра, в которых возможно возникновение плазмонного резонанса. Дальнейшее увеличение дозы облучения вызывает увеличение размеров наночастиц и их концентрации, что сопровождается ростом амплитуды полосы поглощения в области плазмонного резонанса (кривая 1 на рис.3). В то же время концентрация молекулярных кластеров в облученной зоне уменьшается. Это приводит к уменьшению поглощения в спектральном интервале  $480-700\text{ нм}$  (кривая 2 на рис.3). Поскольку распределение лазерного излучения в поперечном сечении пучка имеет колоколообразную форму, на периферии облучаемой зоны доза облучения относительно мала. Поэтому в данной области имеет место только увеличение размеров молекулярных кластеров, без формирования наночастиц серебра, что объясняет появление темного кольца вокруг облучаемой зоны (см. рис.1). Как отмечалось выше, обычно НПС содержат монослои адсорбированной воды, фотокаталитическое разложение которой во время лазерного облучения сопровождается образованием водорода в порах стекла. Это так-

же может вносить вклад в восстановление ионов и заряженных молекулярных кластеров серебра после окончания лазерного импульса.

Полученные результаты можно сравнить с результатами работы [19], где при лазерном воздействии в НПС наблюдалось формирование наносфероидов калия. Следует также отметить, что в сплошных стеклах, содержащих наночастицы серебра, лазерное облучение приводит к противоположному эффекту – фотодеструкции наночастиц [10–12].

## 4. Заключение

Представленные результаты показывают, что воздействие наносекундных лазерных импульсов на НПС, содержащие молекулярные кластеры серебра, приводит к формированию в порах стекла сфероидных наночастиц серебра. Это существенно изменяет оптические свойства НПС: в спектре оптического поглощения появляется широкая и интенсивная полоса в области плазмонного резонанса в спектральном интервале  $350-500\text{ нм}$ . В то же время в спектральном интервале  $480-700\text{ нм}$  поглощение уменьшается в 4 раза. Локальное формирование лазерным излучением наночастиц серебра в НПС может быть использовано для создания химических и биологических сенсоров, в том числе в микрофлюидном исполнении, в устройствах нелинейной оптики и наноплазмоники. Управление оптическими свойствами серебросодержащих НПС лазерным излучением может также использоваться для записи оптической информации, включая цифровую информацию в кодах высших порядков.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 16.1651.2017/4.6).

1. Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer, 1995).
2. Klimov V., Sharonova A. *Nanoplasmonics* (Singapore: Pan Stanford Publ., 2014).
3. Thomas S., Nair S.K., Jamal A., Al-Harathi S.H., Varma M.R., Anantharaman M.R. *Nanotechnol.*, **19**, 075710 (2008).
4. Larsson M.E., Langhammer C., Zoric I., Bengt K. *Science*, **326**, 1091 (2009).
5. *Silver Nanoparticles* (Ed. by D.P. Perez) (Croatia: In-Tech, 2010).
6. Hamaoka Y., Nakamura A., Omi S., Del Fatti N., Flitzanis C. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1712 (1999).
7. Kyoung M., Lee M. *Opt. Commun.*, **171**, 145 (1999).
8. Li Y., Koshizaki N., Cai W. *Coord. Chem. Rev.*, **255**, 357 (2011).
9. Sarkar D.K., Cloutier F., El Khakani M.A. *J. Appl. Phys.*, **97**, 084302 (2005).
10. Badr Y., Abd El Wahed M.G., Mahmoud M.A. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2502 (2006).
11. Badr Y., Mahmoud M.A. *Phys. Lett. A*, **370**, 158 (2007).
12. Podlipensky A.V., Grebenev V., Seifert G., Graener H. *J. Lumin.*, **109**, 135 (2004).
13. Ignatiev A.I., Klyukin D.A., Leontieva V.S., Nikonov N.V., Shakhverdov T.A., Sidorov A.I. *Opt. Mater. Express*, **5**, 1635 (2015).
14. Klyukin D.A., Dubrovin V.D., Pshenova A.S., Putilin S.E., Shakhverdov T.A., Tsympkin A.N., Nikonov N.V., Sidorov A.I. *Opt. Eng.*, **55**, 067101 (2016).
15. Kreisberg V.A., Antropova T.V. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **190**, 128 (2014).
16. Andreeva O.V., Obyknovennaya I.E., Gavriluk E.R., Paramonov A.A., Kushnarenko A.P. *J. Opt. Technol.*, **72**, 916 (2005).
17. Gutina A., Antropova T., Rysiakiewicz-Pasek E., Virnik K., Feldman Y. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **58**, 237 (2003).
18. Буркьянти А., Маринелли К., Мариотти Э., Борджи А., Мармуджи А., Джоми С., Маккари М., Веронези С., Мои Л. *Квантовая электроника*, **44**, 263 (2014) [*Quantum Electron.*, **44**, 263 (2014)].

19. Marmugi L., Mariotti E., Burchianti A., Veronesi S., Moi L., Marinelli C. *Laser Phys. Lett.*, **11**, 085902 (2014).
20. Kostyuk G.K., Sergeev M.M., Girsova M.A., Yakovlev E.B., Anfimova I.N., Antropova T.V. *Glass Phys. Chem.*, **40**, 415 (2014).
21. Girsova M.A., Drozdova I.A., Antropova T.V. *Glass Phys. Chem.*, **40**, 162 (2014).
22. Sergeev M.M., Kostyuk G.K., Zakoldaev R.A., Girsova M.A., Anfimova I.N., Antropova T.V. *Glass Phys. Chem.*, **43**, 395 (2017).
23. Antropova T.V., Baran J., Gavrilko T., Gnatyuk I., Morawska-Kowal T., Melnik V., Puchkovska G., Vorobjev V. *Opt. Applicata*, **35**, 725 (2005).
24. Ozin G.A., Huber H. *Inorg. Chem.*, **17**, 155 (1978).
25. Ozin G.A., Hugues F. *J. Phys. Chem.*, **87**, 94 (1983).
26. Ozin G.A., Hugues F., Mattar S.M., McIntosh D.F. *J. Phys. Chem.*, **87**, 3445 (1983).
27. Félix C., Sieber C., Harbich W., Buttet J., Rabin I., Schulze W., Ertl G. *Chem. Phys. Lett.*, **313**, 105 (1999).
28. Fedrigo S., Harbich W., Buttet J. *J. Chem. Phys.*, **99**, 5712 (1993).
29. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998).
30. Irani G.B., Huen T., Woolen F. *J. Opt. Soc. Am.*, **61**, 128 (1971).
31. Agamalian M., Drake J.M., Sinha S.K., Axe J.D. *Phys. Rev. E*, **55**, 3021 (1997).
32. Crupi V., Longo F., Majolino D., Venuti V. *Eur. Phys. J. Spec. Topics*, **141**, 61 (2007).
33. Artlett C.P., Pask H.M. *Opt. Express*, **23**, 31844 (2015).
34. Yakovenko A.A., Yashin V.A., Kovalev A.E., Fesenko E.E. *Biophys.*, **47**, 891 (2002).
35. Bosnick K.A., Haslett T.L., Fedrigo S., Moskovits M., Chan W-T., Fournier R. *J. Chem. Phys.*, **111**, 8867 (1999).
36. Zhao S., Liu Z.-P., Li Z.-H., Wang W.-N., Fan K.-N. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 11537 (2006).
37. Bertolusa M., Brenner V., Milli P. *Eur. Phys. J. D*, **11**, 387 (2000).
38. Brechignac C., Cahuzac P., Leygnier J., Tignerres I. *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 304 (1999).
39. Margueritat J., Gonzalo J., Afonco C.N., Bacchelier G., Mlayah A., Laarakker A.S., Murray D.B., Sviot L. *Appl. Phys. A*, **89**, 369 (2007).
40. Kurbatova N.V., Galyautdinov M.F., Shtyrkov E.I., Nuzhdin V.I., Stepanov A.L. *Phys. Sol. State*, **52**, 1255 (2010).