

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ НАНОСТРУКТУР ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ*

*В.Т. Карпунин¹, М.М. Маликов¹, Г.Е. Вальяно¹,
Т.И. Бородина¹, М.А. Казарян²*

¹ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН)

стр. 2, д. 13, ул. Ижорская, Москва, 125412, Россия
тел.: +7 (495) 485-83-45; e-mail: mmalikov@oivtran.ru

²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН)

д. 53, Ленинский пр-т, Москва, 119991, Россия
тел.: +7 (499) 135-42-64; e-mail: kazar@sci.lebedev.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.13-15.141-148

Заключение совета рецензентов: 21.03.18 Заключение совета экспертов: 30.03.18 Принято к публикации: 10.04.18

Представлены результаты исследования состава и морфологии наноструктур оксидов переходных металлов: циркония, молибдена и вольфрама, полученных методом лазерной абляции чистых металлов в воде.

Высокие температура и давление в зоне взаимодействия импульсного лазерного луча с поверхностью металла в воде способствуют интенсивному синтезу оксидов в виде кластеров частиц размером около 1–2 нанометра, что характерно для металлов с высоким потенциалом ионизации. Как следует из данных рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии, кластеры являются аморфным строительным материалом для наноструктур оксидов вышеперечисленных металлов. Продемонстрирована общность картины их строения, а именно, слоистость материала, из которого сложены пенистые образования, тонкостенные полые округлые частицы, пластины, нити и другие формы наноструктур. Проведённые исследования морфологических свойств полученных в данной работе наноструктур оксидов циркония, молибдена и вольфрама указывают на то, что эти наноструктуры в качестве субстратов позволят достичь высоких значений коэффициента усиления комбинационного рассеяния $\sim 10^4$ – 10^8 . В этом диапазоне находятся данные по коэффициенту усиления, ранее полученные авторами в экспериментах по синтезу нанооксидов циркония при использовании их в качестве субстрата. Это указывает на то, что подобные наноструктуры оксидов молибдена и вольфрама также могут служить эффективными субстратами и применяться в качестве высокочувствительных сенсоров в анализаторах состава веществ на основе гигантского комбинационного рассеяния.

Ключевые слова: лазер; абляция; наноструктуры; гигантское комбинационное рассеяние; цирконий; молибден; вольфрам; оксиды металлов.

*Карпунин В.Т., Маликов М.М., Вальяно Г.Е., Бородина Т.И., Казарян М.А. Особенности морфологии наноструктур оксидов циркония, молибдена и вольфрама, синтезированных методом лазерной абляции металлов в воде // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(13-15):141-148.



THE MORPHOLOGY FEATURES OF NANOSTRUCTURE OF ZIRCONIUM, MOLYBDENUM AND WOLFRAM OXIDES SYNTHESISED BY LASER ABLATION OF METALS IN WATER

V.T. Karpukhin¹, M.M. Malikov¹, G.E. Valyano¹, T.I. Borodina¹, M.A. Kazaryan²

¹Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences (JIHT RAS)
13/2 Izhorskaya St., Moscow, 127412, Russia
tel.: +7 (495) 485 83 45, e-mail: mmalikov@oivtran.ru

²Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences (LPI RAS)
53 Leninskii Av., Moscow, 119991, Russia
tel.: +7 (499) 135 42 64, e-mail: kazar@sci.lebedev.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.13-15.141-148

Referred 21 March 2018 Received in revised form 30 March 2018 Accepted 10 April 2018

The paper gives the investigation results of composition and morphology of oxide nanostructures of transition metals – zirconium, molybdenum and wolfram synthesized by laser ablation pure metals in water.

High temperatures and pressures in zone of interaction of the pulse laser beam with the surface of metal in water contribute to the intensive synthesis of oxides in the form of clusters of particles with size about 1–2 nanometres. This is characteristic for metals with high ionization potential. As it follows from the data of X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy, specifically, the clusters are amorphous building material for nanostructures of the oxides of the metals enumerated above. The paper demonstrates the general pattern of their structure, namely, the stratification of the material from which the foam formations, thin-walled hollow round particles, plates, filaments, and other forms of nanostructures are composed. The research of morphological features of the nanostructures of zirconium, molybdenum and wolfram oxides obtained by the authors indicates that their use as substrates will achieve high gain values of Raman scattering $\sim 10^4$ – 10^8 . In this range, there are the gain data previously obtained by the authors in the experiments on the synthesis of zirconium nano-oxides when using them as a substrate.

This indicates that the nanostructures of molybdenum and wolfram nano-oxides also can serve as the effective substrates and can be used as a sensor in the high sensitive composition of substances analyzers based on surface enhanced Raman scattering.

Keywords: laser; ablation; nanostructures; enhanced Raman scattering; zirconium; molybdenum; wolfram; oxides of metals.



Вячеслав Тимофеевич Карпухин
Vyacheslav Karpukhin

Сведения об авторе: д-р техн. наук, главный научный сотрудник, Объединённый институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН).

Образование: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (1959 г.).

Область научных интересов: физика плазмы; газодинамика; оптика; лазерные технологии; нанотехнологии.

Публикации: 200.

h-index: РИНЦ – 5, Scopus – 5, WoS – 6

Information about the author: D.Sc. in Engineering, Chief Researcher, Joint Institute of High Temperatures of the Russian Academy of Sciences (JIHT RAS).

Education: M.V. Lomonosov Moscow State University, 1959.

Research interests: plasma physics; gas dynamics; optics; laser technology; nanotechnology.

Publications: 200.



Михаил Максимович Маликов
Mikhail Malikov

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, Объединённый институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН).

Образование: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (1966 г.).

Область научных интересов: физика лазеров; физика низкотемпературной плазмы; оптика; лазерные технологии.

Публикации: 150.

h-index: РИНЦ – 5, Scopus – 4, WoS – 6

Information about the author: D.Sc. in Physics and Mathematics, Leading Researcher, Joint Institute of High Temperatures of the Russian Academy of Sciences (JIHT RAS).

Education: M.V. Lomonosov Moscow State University, 1966.

Research interests: physics of lasers; physics of low-temperature plasma; optics; laser technology.

Publications: 150.



Георгий Евгеньевич Вальяно
George Valyano

Сведения об авторе: старший научный сотрудник, Объединённый институт высоких температур РАН.

Образование: Московский государственный педагогический институт, физический факультет (1967 г.).

Область научных интересов: электронная микроскопия; атомно-силовая микроскопия; рентгеноспектральный анализ.

Публикации: 80.
h-index 5

Information about the author: Senior Researcher, Joint Institute of High Temperatures of RAS.

Education: Moscow State Pedagogical Institute, Faculty of Physics, 1967.

Research interests: electron microscopy; atomic force microscopy; EDX-analysis.

Publications: 80.



Татьяна Ивановна Бородина
Tatiana Borodina

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, Объединённый институт высоких температур РАН.

Образование: Московский государственный университет, физический факультет (1970 г.).

Область научных интересов: структурная кристаллография; рентгеновская дифрактометрия; комбинационное рассеяние.

Публикации: 85.
h-index 7

Information about the author: Ph.D. in Physics and Mathematics, Senior Researcher, Joint Institute of High Temperatures of RAS.

Education: M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, 1970.

Research interests: structural crystallography; X-ray diffraction; Raman scattering.

Publications: 85.



Мишик Айразатович Казарян
Mishik Kazaryan

Сведения об авторе: д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН.

Образование: Московский физико-технический институт (1970 г.).

Область научных интересов: физика лазеров и их применение; физическая оптика.

Публикации: 600.
h-index 9; Scopus 9;
РИНЦ 10; WoS 9

Information about the author: D.Sc. in Physics and Mathematics, Leading Researcher, Physical Institute named after P. N. Lebedev RAS.

Education: Moscow Institute of Physics and Technology, 1970.

Research interests: laser machining of composite materials; physical optics.

Publications: 600.

1. Введение

В настоящее время очевидна возрастающая опасность тотального загрязнения окружающей среды в результате интенсивной промышленной, сельскохозяйственной и другой производственной деятельности человека. Значительную долю общего загрязнения составляют вредные газы, жидкие и твёрдые отходы производства тепловой и электрической энергии. При решении проблемы снижения указанных видов загрязнения весьма актуальна проблема контроля состава и количества вредных веществ. Эта задача решается не только совершенствованием традиционных аналитических методов, таких как хроматография, спектрофотометрия, электрохимический анализ, но и развитием новых, более точных, быстродействующих и портативных измерительных устройств на базе физических явлений: флюоресценции, фотохромизма, гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) и др. [1–3]. При этом аналитический метод определения вещества, основанный на эффекте ГКР, обладает чрезвычайно высокой чувствительностью – практической возможностью идентификации даже одной молекулы [4, 5]. Основными

физическими механизмами колоссального усиления комбинационного рассеяния лазерного излучения в системе «анализируемая молекула (аналит) одного вещества – наноструктура другого вещества (субстрат)» являются плазмонный и зарядово-обменный [6]. Плазмонный механизм характерен для субстратов на основе металлов с высокой электропроводностью – золота, серебра, меди. Коэффициент усиления сигнала рассеяния $E_{\text{ГКР}}$ для таких субстратов составляет $\sim 10^{12} \div 10^{14}$ и более. Подобные субстраты используются при создании различного рода биосенсоров в медицине и биологии [7, 8]. Зарядово-обменный механизм отличает субстраты, изготовленные из полупроводниковых материалов, в частности, оксидов переходных металлов. Коэффициент усиления $E_{\text{ГКР}}$ в этом случае существенно меньше и лежит в диапазоне $10^4 \div 10^9$. Однако исследования указывают на лучшую поверхностную связь таких субстратов с аналитом. Кроме того, субстраты на основе оксидов химически более стабильны, а стоимость их производства ниже [9, 10]. Поиск эффективных субстратов ведётся не только за счёт подбора составов, но и развития технологий создания наноструктур определённого вида, поскольку доказано су-



щественное влияние морфологии структуры субстрата (размеров и формы наночастиц, плотности их упаковки и др.) на усиление рассеяния [11–14].

В настоящей работе проведено исследование морфологии наноструктур оксидов переходных металлов циркония, молибдена и вольфрама, полученных в схожих условиях методом лазерной абляции

металла в воде, с целью определения возможности использования их в качестве субстратов для ГКР. Впервые проведено сравнение свойств полученных наноструктур оксидов этих металлов. Обнаружен ряд новых закономерностей, таких как подобие форм нанообразований этих оксидов и высокая развитость их поверхности.

Список обозначений	
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
<i>E</i>	Коэффициент усиления сигнала рассеяния
<i>Индексы нижние</i>	
гкр	Гигантское комбинационное рассеяние
<i>Аббревиатуры</i>	
ГКР	Гигантское комбинационное рассеяние
СЭМ	Сканирующий электронный микроскоп

2. Теоретическая часть

Метод лазерной абляции заключается во взаимодействии мощного лазерного импульса с металлической мишенью в жидкости. В месте контакта луча и металла возникает плазменно-паровой факел (пузырь), ограниченная жидкостью. Внутри этого объема давление среды достигает нескольких ГПа, плотность частиц $10^{22} \div 10^{23} \text{ см}^{-3}$, температура $4\ 000 \div 5\ 000 \text{ К}$ и более [15, 16]. В этих условиях реакция синтеза оксидов протекает весьма интенсивно. По окончании лазерного импульса, в процессе охлаждения смеси в расширяющемся пузыре, происходит нуклеация и последующая кластеризация частиц с образованием коллоидного раствора наночастиц. В принципе, регулируя мощность и частоту следования лазерных импульсов, а также время воздействия, можно достаточно гибко влиять на процесс образования наноструктур, их размер, состав и морфологию.

3. Экспериментальный стенд и диагностический комплекс

В основе стенда для получения наноструктурированных материалов в качестве источника излучения использовался медно-паровой лазер с длиной волны излучения 510 нм и 578 нм, работавший в частотно-импульсном режиме с длительностью импульса излучения $\sim 20 \text{ нс}$, частотой следования 10 кГц и средней выходной мощностью $\sim 10 \div 15 \text{ Вт}$ [17]. Состав, кристаллическая структура образцов определялись стандартным методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-2 (линия K_{α} меди). Морфология наноструктур исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) NOVA NANOSEM 650 с системой энергодисперсионного анализа EDAX и СЭМ HITACHI S405A. Подготовка образцов к анализу включала центрифугирование коллоида при 15 000 об/мин и последующую сушку осадка.

3.1. Данные рентгеноструктурного анализа

На рис. 1 изображены дифрактограммы осадков коллоидных растворов, полученных при абляции

циркония, вольфрама и молибдена в воде (в течение трёх часов).

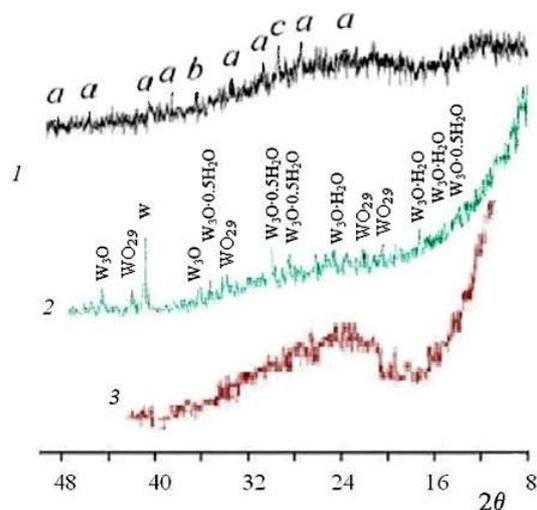


Рис. 1 – Рентгеновские дифрактограммы осадков коллоида, полученного абляцией циркония (1), вольфрама (2) и молибдена (3) в воде: *a* – моноклинная фаза; *b* – тетрагональная фаза ZrO_2 ; *c* – металлического циркония

Fig. 1 – X-ray diffractograms of precipitates isolated from colloidal solutions obtained with ablation and zirconium (1), wolfram (2) and molybdenum (3) in water: *a* – monoclinic phase; *b* – tetragonal phase ZrO_2 ; *c* – metallic zirconium

Анализ дифрактограммы 1 указывает на наличие в Zr-осадке в основном рентгеноаморфной фазы с размером частиц $\sim 1 \div 2 \text{ нм}$, а также в небольшом количестве кристаллов размером $60 \div 80 \text{ нм}$.

Из дифрактограммы 2 следует, что W-осадок состоит из кристаллической и рентгеноаморфной частей. В состав кристаллической части материала входят вольфрам, его оксиды W_3O , $WO_{2.9}$ и гидроксиды $WO_3 \cdot H_2O$, $WO_3 \cdot 0.5H_2O$. Основная часть материала находится в рентгеноаморфном состоянии, на что указывает присутствующее в рентгеновском дифракционном спектре диффузное гало, расположенное в области брэгговских углов $2\theta = 20^\circ - 35^\circ$. Угловое положение гало позволяет предположить, что в



рентгеноаморфной компоненте преобладает фаза $WO_3 \cdot H_2O$. В меньшем количестве в рентгеноаморфную часть материала входят $WO_3 \cdot 0,5H_2O$ и $WO_{2,9}$.

Дифрактограмма 3 Мо-осадка характеризуется наличием протяжённого гало в области углов $2\theta = 20^\circ - 38^\circ$, что отражает присутствие оксидов молибдена MoO_3 , Mo_4O_{11} , а также гидроксидов $MoO(OH)_2$, $Mo_5O_8(OH)_8$. Отсутствие ярко выраженных линий в спектре подтверждает тот факт, что основная масса осадка (~ 15 % по объёму), как и в случае с цирконием и вольфрамом, находится в рентгеноаморфном состоянии. Кроме того, в осадке имеется небольшое количество металлического молибдена.

Из сравнения вышеприведенных спектров циркония, молибдена и вольфрама следует, во-первых, что абляция в воде приводит к образованию наноразмерных частиц оксидов и гидроксидов; во-вторых, тугоплавкие металлы (цирконий, молибден, вольфрам)

дают в основном рентгеноаморфные осадки с размером частиц $\sim 1 \div 2$ нм. В то же время в осадках присутствует и небольшая доля наночастиц чистых металлов размером ~ 100 нм и более.

3.2. Морфология синтезированных оксидов

На рис. 2 показана поверхность Zr-осадка, снятая с помощью СЭМ HITACHI S405A. На первой части рисунка (рис. 2a) наблюдается однородное поле осадка с достаточно редкими, но большими «островами-конгломератами» произвольной формы средним размером $\sim 15 \div 50$ мкм. При большем увеличении (рис. 2b) видно, что конгломераты представляют собой не только ансамбли сплошных округлых частиц, но и пенистую массу с множественными включениями в виде сплошных и полых шаров (рис. 2c).

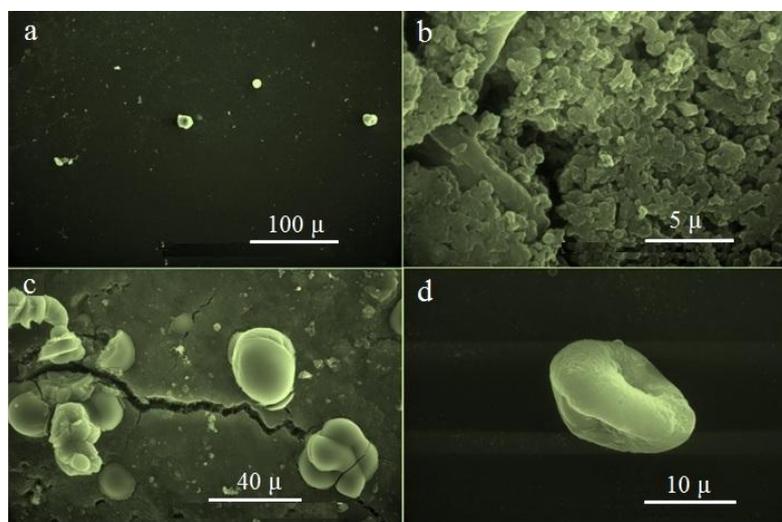


Рис. 2 – Наноструктуры твёрдого осадка коллоида, полученного абляцией циркония в воде, масштаб: a – 100 мкм; b – 5 мкм; c – 40 мкм; d – 10 мкм

Fig. 2 – Nano-structures of the solid phase of a colloid obtained by ablation of zirconium in water, scale: a – 100 μm; b – 5 μm; c – 40 μm; d – 10 μm

В этой же части рисунка заметны трещины в сплошной массе осадка. Крупные округлые структуры (рис. 2d), в свою очередь, состоят из тонких слоёв более мелких частиц.

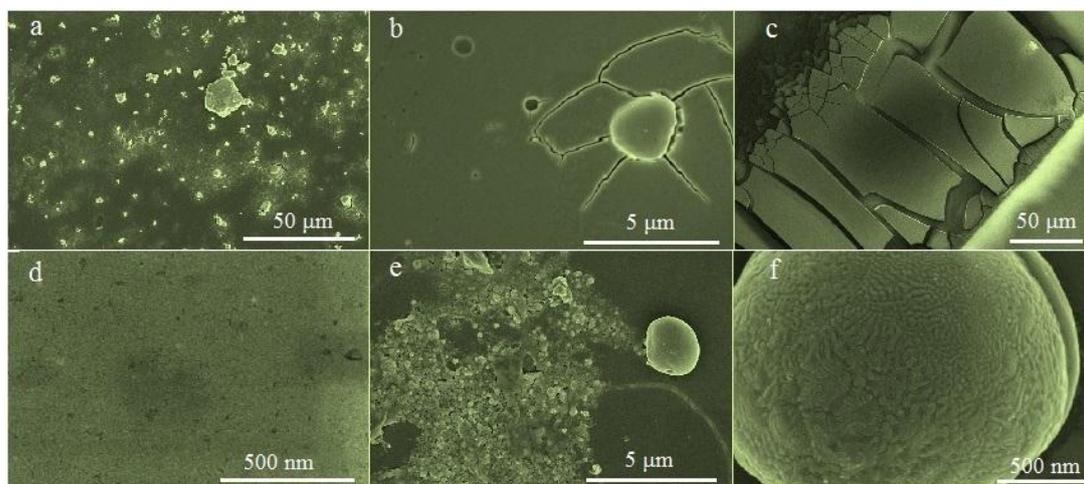


Рис. 3 – Наноструктуры твёрдого осадка коллоида, полученного абляцией молибдена в воде, масштаб: a, c – 50 мкм, b, e – 5 мкм, d, f – 500 мкм

Fig. 3 – Nano-structures of the solid phase of a colloid, obtained by ablation of molybdenum in water, scale: a, c – 50 μm, b, e – 5 μm, d, f – 500 μm



Исследование высохших Мо-суспензий показало, что они имеют две основные составляющие микро-структуры (рис. 3а): растрескавшиеся плотные аморфные массы и расположенные на их поверхности и в приповерхностном слое агрегаты округлых частиц, а также пенные образования, достигающие в некоторых зонах десятков микрон. Приблизительно оценить суммарное содержание агрегатов и образований можно в несколько объёмных процентов. При более высоком увеличении в местах растрескивания аморфной массы (рис. 3б) можно видеть её слоистую структуру (рис. 3с). Границы между частицами в плотных слоях явно не выражены (рис. 3д).

Как следует из рассмотрения отдельных агрегатов частиц и пенных образований, они состоят из сплошных и полых квазисфер размером, как правило, от единиц до нескольких десятков нанометров (рис. 3е). На основе анализа строения поверхности наиболее крупных частиц (рис. 3ф) можно заключить, что все частицы (и полые, и сплошные) сложены из структур существенно меньшего размера.

На рис. 4 представлены элементы картины поверхности W-осадка. Как и в случае с цирконием и молибденом, поверхность осадка представляет сплошную растрескавшуюся аморфную массу (рис. 4а).



Рис. 4 – Наноструктуры твёрдого осадка коллоида, полученного абляцией вольфрама в воде, масштаб: а – 100 мкм, б – 5 мкм, с – 400 нм
Fig. 4 – Nano-structures of the solid phase of a colloid, obtained by ablation of wolfram in water scale: а – 100 µm, б – 5 µm, с – 400 nm

При большем увеличении видно, что фрагменты сплошной массы состоят из слоистых образований различных форм размерами от сотен нанометров до единиц, десятков микрон (рис. 4б). В свою очередь, на поверхности этих образований расположены округлые структуры размерами в десятки нанометров (рис. 4с).

4. Результаты и их обсуждение

Детальное сравнение изображений поверхности наноструктур оксидов циркония, молибдена и вольфрама выявляет ряд общих особенностей. Первой и, по-видимому, главной является то, что строительным материалом всех элементов структур (агрегатов сплошных и полых частиц разнообразных форм, пенных образований и др.) служит аморфная масса. Как следует из дифрактограмм, эта масса «рентгеноаморфна», иначе говоря, размер частиц (кластеров атомов, молекул), из которых она состоит, не превышает $1 \div 2$ нм. Известно, что переходные металлы с высоким потенциалом ионизации (молибден и др.) склонны к образованию кластерных структур [18, 19]. Этому способствует и режим резкого охлаждения плазменно-парового объёма при абляции. Во-вторых, можно говорить о «слоистом» строении практически всех видов наноструктур. Как отмечалось в работе [20], основным механизмом создания слоистых образований являются эффекты

Оствальда и Киркендала. В-третьих, для всех оксидов характерна высокая развитость поверхности наноструктур. Отмеченные особенности структур указанных оксидов позволяют сделать предположение о возможности использования их в качестве субстратов, обеспечивающих достаточно высокий коэффициент усиления комбинационного рассеяния. Это предположение основывается на результате экспериментов по измерению $E_{\text{гкр}}$ для оксидов циркония, где были зафиксированы значения коэффициента усиления в области 10^4 [21].

5. Заключение

В настоящей работе проведено экспериментальное изучение структурных и морфологических характеристик наноксидов циркония, молибдена и вольфрама, синтезированных методом лазерной абляции чистых металлов в воде. Показаны аморфность материала, из которого сложены наноструктуры, высокая развитость поверхности и подобие форм нанообразований этих оксидов. Отмеченные особенности структур указывают на перспективность применения этих оксидов в качестве субстратов в аналитическом методе на основе ГКР. Полученные в настоящей работе данные могут быть использованы при создании высокочувствительных измерителей состава потоков газов и жидкостей [22, 23], а также твёрдых веществ.

Список литературы

[1] Koeber, R. Determination of benzo[a]pyrene diones in air particulate matter with liquid chromatography mass spectrometry / R. Koeber, J.M. Bayona, R. Niessner // *Environ. Sci. Technol.* – 1999. – Vol. 33. – No. 10. – P. 1522–1558.

[2] Hilmi, A. Micromachined electrophoresis chips with electrochemical detectors for analysis of explosive compounds in soil and groundwater / A. Hilmi, J.H.T. Luong // *Environ. Sci. Technol.* – 2000. – Vol. 34. – No. 14. – P. 3046–3050.

[3] Li, Da-Wei. Recent progress in surface enhanced Raman spectroscopy for the detection of environmental pollutants / Da-Wei Li [et al.] // *Microchim Acta.* – 2013. DOI 10.1007/s00604-013-1115-3.

[4] Зуев, В.С. Поверхностные поляритоны и плазмоны: спонтанное излучение атома вблизи тела малого размера / В.С. Зуев // *ФИАН.* – 2006. – препринт – № 3. – С. 16.

[5] Емельянов, В.И. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами / В.И. Емельянов, Н.И. Коротева // *УФН.* – 1981. – Т. 135. – С. 345–361.

[6] Lombardi, J.R. Theory of Surface-Enhanced RAMAN Scattering in Semiconductors / J.R. Lombardi, R.L. Birke // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – Vol. 118. – No. 20. – P. 11120–11130.

[7] Мамичев, Д.А. Оптические сенсоры на основе поверхностного плазмонного резонанса для высокочувствительного биохимического анализа / Д.А. Мамичев [и др.] // *Молекулярная медицина.* – 2012. – № 6. – P. 56–61

[8] Нобиев, И.П. Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул / И.П. Нобиев, Р.Г. Ефремов, Г.Д. Чуманов // *УФН.* – 1988. – Т. 154. – С. 459–496.

[9] Wei, Ji. Semiconductor materials in analytical applications of surface-enhanced Raman scattering / Ji Wei, Zhao Bing, Ozaki Yukihiko // *J. Raman Spectroscopy.* – 2016. – Vol. 47. – P. 51–58.

[10] Aroca, R. Surface enhanced Vibrational Spectroscopy / R. Aroca. – Wiley, Chichester, 2006.

[11] Yuko S. Yamamoto. Why and how do the shapes of surface enhanced Raman scattering spectra change Recent progress from mechanistic studies / Yuko S. Yamamoto and Tamitake Itoh // *J. Raman Spectroscopy.* – 2016. – Vol. 47. – P. 78–88.

[12] LienDeng, Yu. Black silicon SERS substrate: Effect of surface morphology on SERS detection and application of single algal cell analysis / Yu. LienDeng, Yi . JeJuang // *Biosensors and Bioelectronics.* – 15 march 2014. – Vol. 53. – P. 37–42.

[13] Rigo, I. Comparative analysis of SERS substrates of different morphology / I. Rigo [et al.] // *Procedia Engineering.* – 2016. – 30th Eurosensors Conference, EUROSENSORS 2016.

[14] Li, W.Q. Geometrical and morphological optimizations of plasmonic nanoarrays for high – performance SERS detection / W.Q. Li [et al.] // *Nanoscale.* – 2015. – Vol. 7. – P. 15487.

[15] Yang, G.W. Laser ablation in liquids: Application in synthesis of nanocrystals / G.W. Yang // *Progress in Material Science.* – 2007. – Vol. 52. – No. 4. – P. 648–698.

[16] Simakina, A.V. Nanoparticle formation during laser ablation of solids in liquids / A.V. Simakina, V.V. Voronov, G.A. Shafeyev // *Phys. of Wave Phenomena.* – 2007. – Vol. 15. – P. 218.

[17] Батенин, В.М. Лазеры на самоограниченных переходах атомов металлов / В.М. Батенин [и др.]. – М.: Физматлит, 2011. – Т. 2. – С. 608.

[18] Novogonov, V.A. Introduction into inorganic chemistry / V.A. Novogonov. – Publ. into Altai state university, Barnaul, 2001.

[19] Бурцева, К.Г. Об изополисоединениях молибдена и вольфрама / К.Г. Бурцева, Л.А. Воропанова, Л.А. Кочубей // *ЖХХ.* – 1984. – Т. 29. – № 6. – С. 1463–1467.

[20] Karpukhin, V.T. Structural Morphological and Optical Properties of Nanoproducts of Zirconium Target Laser Ablation in Water and Aqueous SDS Solutions / V.T. Karpukhin [et al.]. – Chemical and Structure Modification of Polymers. Edited by K. Pyrzynski. G. Nyszko and G.E. Zaikov. Apple Academic Press. – 2015. – P. 187–204.

[21] Karpukhin, V.T. An investigation of the effect of surface-enhanced Raman scattering on zirconium and molybdenum nanostructures synthesized by laser ablation in a liquid environment in book “Laser Ablation: Advances in Research and Applications” / V.T. Karpukhin [et al.] // Nova Science Publishers, Hauppauge, New York 2017. – P. 179–192. ISBN: 978-1-53612-405-7.

[22] Varaksin, A.Yu. Controlling the Behavior of Air Tornados / A.Yu. Varaksin, M.E. Romash, V.N. Kopeitsev // *High Temperature.* – 2009. – Vol. 47. – № 6. – P. 836–842.

[23] Varaksin, A.Yu. Simulation of Free Heat Vortexes: Generation, Stability, Control / A.Yu. Varaksin [et al.] // *High Temperature.* – 2010. – Vol. 48. – № 6. – P. 918–925.

References

[1] Koeber R., Bayona J.M., Niessner R. Determination of benzo[a]pyrene diones in air particulate matter with liquid chromatography mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 1999;33(10):1522–1558.

[2] Hilmi A, Luong JHT. Micromachined electrophoresis chips with electrochemical detectors for analysis of explosive compounds in soil and groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 2000;34(14):3046–3050.

[3] Da-Wei Li, Wen-Lei Zhai, Yuan-Ting Li, Yi-Tao Long. Recent progress in surface enhanced Raman spectroscopy for the detection of environmental pollut-



ants. *Microchim Acta*, 2013, DOI 10.1007/s00604-013-1115-3.

[4] Zuev V.S. Surface polaritons and plasmons: spontaneous emission of an atom near a small body (Poverkhnostnye polyaritony i plazmony: spontannoe izluchenie atoma vblizi tela malogo razmera), *FIAN*, 2006, 16 p. (preprint no. 3) (in Russ.).

[5] Emel'yanov V.I., Koroteev N.I. The effect of giant Raman scattering of light by molecules (Effekt gigant'skogo kombinatsionnogo rasseyaniya sveta molekulam). *UFN*, 1981;135:345–361 (in Russ.).

[6] Lombardi J.R., Birke R.L. Theory of Surface-Enhanced RAMAN Scattering in Semiconductors. *J. Phys. Chem. C*, 2014;118(20):11120–11130.

[7] Mamichev I.E., Kuznetsov N.E., Maslova M.L., Zaneskin S.S. Optical sensors based on surface plasmon resonance for highly sensitive biochemical analysis, (Opticheskie sensory na osnove poverkhnostnogo plazmonnogo rezonansa dlya vysokochuvstvitel'nogo biokhimitseskogo analiza). *Molekulyarnaya meditsina*, 2012;6:56–61 (in Russ.).

[8] Nobiev I.R., Efremov R.G., Chumanov G.D. Giant Raman scattering and its application to the study of biological molecules (Gigantskoe kombinatsionnoe rasseyanie i ego primeneniye k izucheniyu biologicheskikh molekul). *UFN*, 1988;154:459–496 (in Russ.).

[9] Wei Ji, Bing Zhao, Yukihiko Ozaki. Semiconductor materials in analytical applications of surface-enhanced Raman scattering. *J. Raman Spectroscopy*, 2016;47:51–58.

[10] Aroca R. Surface enhanced Vibrational Spectroscopy. Wiley, Chichester, 2006

[11] Yamamoto Yuko S., Tamitake Itoh. Why and how do the shapes of surface enhanced Raman scattering spectra change? Recent progress from mechanistic studies. *J. Raman Spectroscopy*, 2016;47:78–88.

[12] Yu-LienDeng, Yi-JeJuang. Black silicon SERS substrate: Effect of surface morphology on SERS detection and application of single algal cell analysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014;53:37–42.

[13] Rigo I., Veres V., Himics L., Toth S., Czitrovszky A., Nagy A., Furjes P. Comparative analysis of SERS substrates of different morphology. *Procedia Engineering*, 2016; 30th Eurosensors Conference, EUROSENSORS 2016.

[14] Li W.Q., Wang G., Zhang X.N., Geng H.P., Shen J.L., Wang L.S., Zhao J., Xu L.F., Zhang L.J., Wu Y.Q., Tai R.Z., Chen G. Geometrical and morphological optimizations of plasmonic nanoarrays for high-performance SERS detection. *Nanoscale*, 2015;7:15487.

[15] Yang G.W. Laser ablation in liquids: Application in synthesis of nanocrystals. *Progress in Material Science*, 2007;52(4):648–698.

[16] Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A. Nanoparticle Formation During Laser Ablation of Solids in Liquids. *Phys. of Wave Phenomena*, 2007;15:218.

[17] Batenin V.M., Bokhan P.A., Buchanov V.V., Evtushenko G.S., Kazaryan M.A., Karpukhin V.T., Klimovskii I.I., Malikov M.M. The self-terminating lasers the transitions of atoms of metals (Lazery na samoogranichennykh perekhodakh atomov metallov), Vol. 2. Moscow: Fizmatlit Publ., 2011 (in Russ.).

[18] Novogonov V.A. Introduction into inorganic chemistry. Barnaul: Altai State University Publ., 2001.

[19] Burtseva K.G., Voropanova L.A., Kochubei L.A. About isopoliteia of molybdenum and wolfram (Ob izopolisoedineniyakh molibdena i vol'frama). *ZhNKh*, 1984;29(6):1463–1467 (in Russ.).

[20] Karpukhin V.T., Malikov M.M., Borodina T.I., Val'ano G.E., Gololobova O.A. and Strikanov D.A. Structural Morphological and Optical Properties of Nanoproducts of Zirconium Target Laser Ablation in Water and Aqueous SDS Solutions. Chemical and Structure Modification of Polymers. Edited by Pyrzynski K., Nyszko G., and Zaikov G.E. Apple Academic Press, 2015; pp.187–204.

[21] Karpukhin V.T., Malikov M.M., Borodina T.I., Val'ano G.E., Gololobova O.A. An investigation of the effect of surface-enhanced Raman scattering on zirconium and molybdenum nanostructures synthesized by laser ablation in a liquid environment in book “Laser Ablation: Advances in Research and Applications”, 2017; ch. 6, pp. 179–192, Nova Science Publishers, Hauppauge, New York 2017, 199 p. ISBN: 978-1-53612-405-7.

[22] Varaksin A.Yu., Romash M.E., Kopeitsev V.N. Controlling the Behavior of Air Tornados. *High Temperature*, 2009;47(6):836–842.

[23] Varaksin A.Yu., Romash M.E., Kopeitsev V.N., Gorbachev M.A. Simulation of Free Heat Vortexes: Generation, Stability, Control. *High Temperature*, 2010;48(6):918–925.

Транслитерация по BSI

