

Лазерный синтез и модификация композитных наночастиц в жидкостях

Н.В.Тарасенко, А.В.Буцень

Приведен обзор работ, посвященных образованию и модификации наноразмерных частиц с помощью лазерной абляции твердотельных мишеней в жидкостях. Рассматриваются несколько подходов к реализации метода лазерной абляции в жидкости с целью синтеза наноразмерных частиц сложного состава: прямая лазерная абляция мишени соответствующего состава, лазерная абляция комбинированной мишени, составленной из двух различных металлов, лазерное облучение смеси двух или более коллоидных растворов, лазерная абляция в реактивных жидкостях. Обсуждаются свойства двухкомпонентных биметаллических (Ag–Cu, Ag–Au) систем, полупроводниковых нанокристаллов (ZnO, CdSe), наночастиц халькопирита, а также легированных оксидных (ZnO : Ag, Gd₂O₃ : Tb³⁺) наночастиц, образуемых при одно- и двухимпульсной лазерной абляции в различных жидкостях (вода, этанол, ацетон, растворы полисахаридов).

Ключевые слова: лазерная абляция в жидкости, синтез наночастиц, лазерно-индуцированные процессы.

1. Введение

В последние годы в связи с перспективами практических применений все большее внимание уделяется разработке методов синтеза наноразмерных структур и исследованию их физико-химических свойств. Среди новых технологий получения наночастиц большой интерес вызывают методы, основанные на лазерной абляции в жидкостях [1–3]. В отличие от химического синтеза, наночастицы, образующиеся в результате лазерной абляции в жидкостях, свободны как от посторонних ионов, так и от поверхностно-активных веществ, что для ряда применений (например, в медицине) является несомненным преимуществом. К достоинствам метода лазерной абляции относятся его универсальность (лазерная абляция может применяться в случае металлов, полупроводников и диэлектриков различного состава) и возможность регулирования характеристик синтезируемых частиц путем изменения параметров лазерного излучения. При этом в большинстве случаев получают частицы металлов и их оксидов. Работ, посвященных синтезу композитных наночастиц, в частности биметаллических частиц с различной структурой (сплав, ядро – оболочка), частиц сложного состава сравнительно немного. Тем не менее композитные системы представляют несомненный интерес, поскольку их свойства, как правило, отличаются от свойств аналогичных монокомпонентных структур. Например, установлено, что каталитические способности биметаллических наночастиц выше, чем монометаллических [4]. К тому же физические свойства композитных частиц можно варьировать путем изменения соотношения ком-

понентов в их составе. В связи с этим выяснение основных физических факторов, определяющих образование нанокompозитных частиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях, представляет несомненный интерес.

В процессах лазерной абляции малые кластеры и частицы образуются в результате либо прямого поступления с поверхности мишени, либо при конденсации в распадающемся факеле [5]. Обычно конденсационный механизм приводит к формированию частиц, состоящих из нескольких десятков – тысяч атомов/молекул. Частицы начинают расти после уменьшения температуры во время адиабатического расширения плазменного факела до уровня перенасыщения. Большие частицы, в основном, – это результат выноса вещества мишени вследствие различных гидродинамических механизмов.

Частицы сложного состава образуются при лазерной абляции благодаря химическим реакциям атомов материала мишени между собой и с молекулами окружающей среды [3]. Возможность синтеза новых, в том числе метастабильных, материалов, которые не могут быть получены в равновесных условиях, является одним из важных преимуществ импульсной лазерной абляции в жидкостях (ИЛАЖ). Такая возможность была подтверждена, например, экспериментами по получению кубического нитрида бора и алмазных наночастиц [3, 6], а также оксидных полупроводниковых нанокристаллов [7, 8] посредством соответствующих химических реакций при высоких температуре и давлении, имеющих место на начальной стадии создания лазерного факела [9].

Поскольку такие параметры лазерного факела, как концентрация компонентов и температура, непосредственно влияют на процессы, приводящие к синтезу частиц, знание динамики эволюции состава факела важно для оптимизации условий получения наночастиц методом ИЛАЖ.

В настоящей статье обобщены результаты исследований, направленных на формирование композитных наночастиц с контролируемым составом, структурой и раз-

Н.В.Тарасенко, А.В.Буцень. Институт физики им. Б.И.Степанова НАН Белоруссии, Белоруссия, 220072 Минск, просп. Независимости, 68; e-mail: tarasenk@imaph.bas-net.by

Поступила в редакцию 19 августа 2010 г., после доработки – 23 сентября 2010 г.

мерами при лазерной абляции твердотельных мишеней в жидкофазных средах. Описано несколько подходов к реализации метода лазерной абляции в жидкости с целью синтеза наноразмерных частиц сложного состава. Обсуждаются свойства наноразмерных биметаллических частиц (Ag–Cu, Ag–Au), полупроводниковых нанокристаллов (ZnO, CdSe) и ряда других наночастиц, образующихся в условиях одно- и двухимпульсной лазерной абляции в различных жидкостях.

2. Характеристики лазерно-абляционной плазмы в жидкости

Взаимодействие импульсного лазерного излучения высокой интенсивности с твердотельной мишенью в жидкости приводит к формированию над поверхностью мишени плотного плазменного образования с быстро изменяющимися параметрами. Плазма расширяется со сверхзвуковой скоростью, остывая в результате электрон-ионной излучательной рекомбинации и химических реакций. При этом продолжительность излучательной стадии лазерно-индуцированной плазмы невелика (как правило, несколько сотен наносекунд) [10–13]. После затухания плазмы формируется полусферический кавитационный пузырь, состоящий из газообразных продуктов абляции и паров окружающей жидкости [14–16]. Возникнув после воздействия лазерного импульса, газовый пузырь, постоянно расширяясь, достигает максимального размера спустя несколько сотен микросекунд (в зависимости от материала мишени и энергии лазерного импульса) и затем коллапсирует [14, 15].

Параметры лазерно-индуцированной плазмы определяют характер протекания процессов зарождения и роста наночастиц. Образовавшиеся атомы и кластеры быстро соединяются в малые эмбриональные наночастицы и затем растут, присоединяя к себе кластеры и свободные атомы. Поэтому состав образуемой при абляции лазерной плазмы, в частности плотность атомов в газовой фазе, равно как и температура плазмы, играет важную роль в процессе роста наночастиц. Один из способов управления размерами формируемых наночастиц состоит в изменении компонентного состава лазерной плазмы, достигаемом, в частности, путем изменения плотности энергии воздействующего на мишень излучения.

Лазерно-индуцированные эффекты, возникающие при взаимодействии излучения с поверхностью и приповерхностной плазмой, могут быть весьма полезными для управления характеристиками лазерного факела. В этом отношении представляет интерес техника лазерной абляции сдвоенными импульсами [11, 15, 17, 18]. В режиме двухимпульсной лазерной абляции, когда используется последовательность двух идущих друг за другом лазерных импульсов (рис.1), первый импульс создает газовую полость (газовый пузырь) из продуктов абляции, а второй индуцирует в ней плазменный факел. В настоящее время метод двухимпульсной лазерной абляции успешно используется в спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы (LIBS), поскольку позволяет существенно увеличить чувствительность определения ряда элементов в различных объектах, включая погруженные в водную среду [15, 19–22]. Достоинства использования двухимпульсной лазерной абляции в жидкостях для синтеза наночастиц обсуждаются в работах [23, 24], в которых, в частности, показано, что при одинаковом количестве

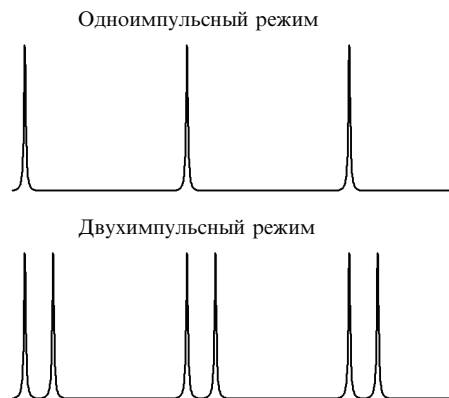


Рис.1. Последовательность лазерных импульсов в одно- и двухимпульсном режиме абляции.

воздействующих лазерных импульсов скорость наработки частиц в двухимпульсном режиме выше, чем в одноимпульсном. Ранее такого рода синергизм наблюдался также при генерации углеродных нанотрубок с помощью двухимпульсной лазерной абляции в газообразной окружающей среде [25, 26].

Эксперименты по получению наноразмерных частиц и спектроскопическая диагностика лазерной плазмы в жидкости проводились на установке, схема которой приведена на рис.2. В качестве источников излучения использовались два Nd:YAG-лазера (LOTIS LS21) с длительностью импульса 10 нс и частотой следования 10 Гц, работающих на длинах волн первой (1064 нм) и второй (532 нм) гармоник. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность металлических (Ag, Au, Cu) мишеней или на поверхность комбинированной мишени, составленной из плотно прижатых пластинок двух металлов. Мишень помещалась в кювету с жидкостью (этанол, ацетон, дистиллированная вода). Плотность мощности лазерного излучения на поверхности мишени можно было варьировать от 10^8 до 5×10^9 Вт/см².

Применялись два режима лазерной абляции: одноимпульсный, когда плазма создавалась при воздействии на мишень излучения лазерного импульса с длиной волны 532 нм, и двухимпульсный, когда лазерный импульс ($\lambda = 532$ нм) следовал с некоторой задержкой ($\tau \leq 100$ мкс) относительно предшествующего ($\lambda = 1064$ нм). При

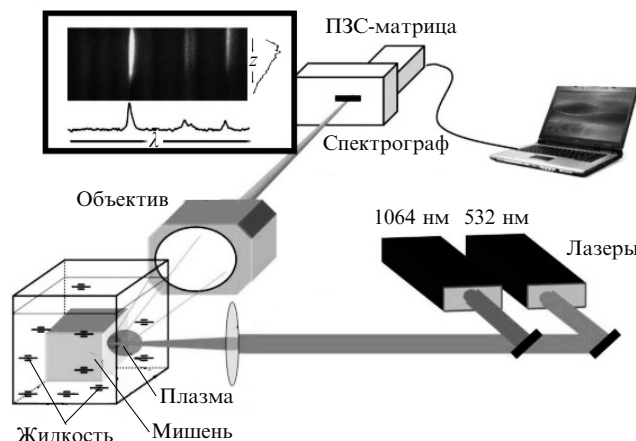


Рис.2. Экспериментальная установка для спектроскопических исследований лазерной плазмы с временным и пространственным разрешениями.

этом пучки излучения обоих лазеров совмещались на поверхности мишени.

Экспериментальная установка позволяла анализировать временную эволюцию спектров излучения факела с пространственным разрешением. Для регистрации излучения использовались ПЗС-матрица (1024×256 пикселей) со стробируемым электронно-оптическим усилителем яркости (минимальная ширина затвора 10 нс). Типичные шаги затворов составляли 100, 200 и 500 нс, а ширины были равны 50, 100 и 200 нс, и они выбирались таким образом, чтобы получить оптимальные отноше-

ние сигнал/фон и временное разрешение. Чувствительность ПЗС-матрицы с усилителем яркости была приблизительно постоянной в спектральной области регистрации выбранных линий. Подробное описание применяемых методов диагностики плазмы дано в [27].

Для получения информации о размерах и форме лазерного факела использовалась методика регистрации изображений с временным разрешением [27]. Типичные изображения и распределения интенсивности светящейся области плазменного факела приведены на рис.3. Анализ полученных изображений показывает существенные раз-

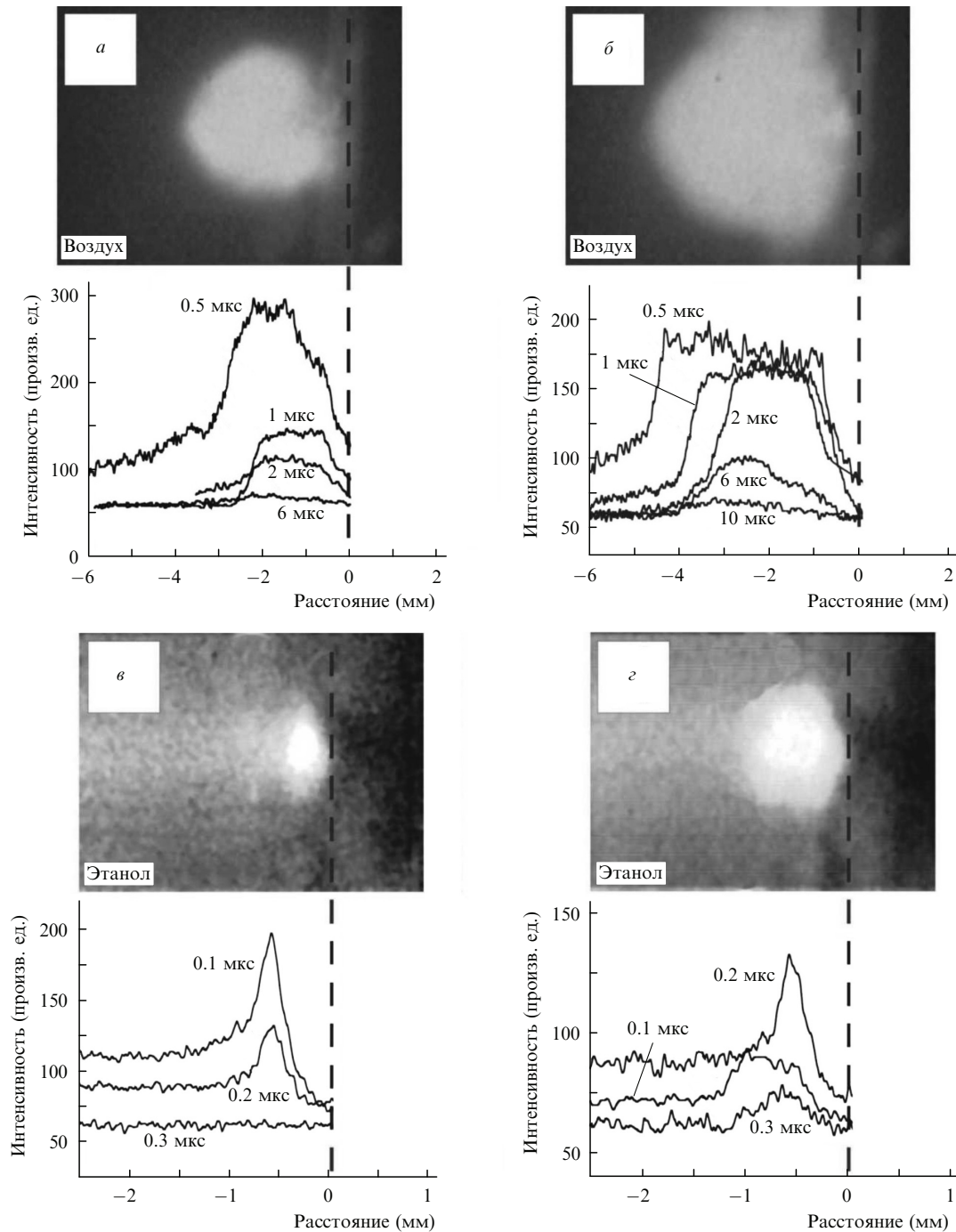


Рис.3. Изображения плазменного факела через 1.5 мкс (*а, б*) и 200 нс (*в, г*) после лазерного воздействия и соответствующие профили распределения интенсивности излучения (для различных моментов времени) плазмы, образуемой в одноимпульсном (*а, в*) и двухимпульсном (1064–532 нм) (*б, г*) режимах абляции медной пластинки в направлении нормали к поверхности мишени, полученные в воздухе и этаноле. Положение поверхности мишени показано штриховой линией. Длительность временного окна регистрации изображения равна 100 и 50 нс для плазмы в этаноле и в воздухе соответственно.

личия характера зарождения и эволюции плазменного факела в жидкости и в воздухе. Как видно из рис.3, размеры и время жизни плазмы в жидкости как при одно-, так и при двухимпульсной лазерной абляции в несколько раз меньше, чем у плазмы в воздухе. Основные различия между лазерной абляцией в жидкости и в газе (вакууме) связаны с тем, что расширению плазменного факела препятствует окружающая жидкость, а это оказывает существенное влияние на термодинамические и кинетические аспекты эволюции факела и протекание в нем процессов конденсации. В частности, ударная волна, генерируемая в случае расширения плазменного факела при наличии жидкости, вызывает увеличение температуры и давления первоначально лазерно-индуцированной плазмы [28]. Состояние плазмы с высокой температурой и плотностью оказывается благоприятным для протекания эндотермических химических реакций, а короткие времена существования таких состояний способствуют формированию метастабильных фаз синтезируемых структур [3].

На стадии распада лазерной плазмы в жидкости (как и в газовой атмосфере или в вакууме) происходит ее охлаждение и конденсация продуктов абляции. Основная часть продуктов конденсации диспергируется в жидкости, образуя наноразмерные частицы, параметры которых в конечном итоге определяются термодинамическим состоянием распадающейся плазмы (ее температурой, плотностью атомов и ионов). При этом более быстрое затухание лазерно-плазменного образования в жидкости способствует ограничению роста размера формируемых частиц [29].

Плотность атомов (ионов) в лазерно-индуцированной плазме в жидкости можно оценить на основе измерений объема плазмы (размера изображения светящейся области факела) и расчета количества аблируемого материала мишени. Масса выносимого вещества, определенная по результатам взвешивания медной мишени до и после лазерного воздействия с заданными длительностью и частотой импульсов, оказалась равной 4.7×10^{-5} мг/имп. В предположении линейной зависимости массы выносимого вещества мишени от числа лазерных импульсов и полной атомизации испаренного материала концентрация атомов меди в плазме составила 1.4×10^{19} см⁻³.

Температуру и концентрацию заряженных частиц лазерной плазмы можно определить из анализа спектра ее излучения. На рис.4 представлены фрагменты интегрального по времени спектра лазерного факела (500–525 нм), полученного при одно- и двухимпульсной абляции медной мишени в воде и различных временных задержках между лазерными импульсами. Видно, что в спектре плазмы после одиночного импульса преобладает сплошное излучение. Сплошной спектр испускания определяется такими процессами, как фотоионизация, радиационная рекомбинация и обратный тормозной процесс. Следует отметить, что, как показали разрешенные во времени измерения, эмиссионный сигнал исчезал в течение нескольких сотен наносекунд вследствие быстрого охлаждения плазмы [30]. Интенсивный сплошной спектр доминирует также в эмиссионном спектре, полученном при двухимпульсной абляции при коротких задержках окна регистрации. С увеличением времени задержки в двухимпульсном режиме абляции начинают появляться отдельные спектральные линии атомов материала мишени.

Большая четкость эмиссионных линий атомов меди при двухимпульсном облучении, чем при одноимпульс-

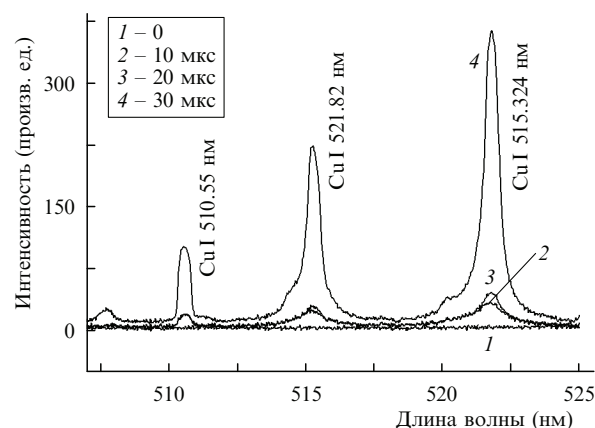


Рис.4. Фрагменты интегрального по времени спектра лазерной плазмы, полученного при одноимпульсной (1) и двухимпульсной (2–4) абляции медной мишени в воде и различных временных задержках между лазерными импульсами.

ном, обусловлена тем, что второй импульс индуцирует плазму внутри газового пузыря, образованного в результате распада плазмы первого импульса. После первого импульса плазма расширяется и рекомбинирует, ее электронная плотность уменьшается со временем. Вторым лазерным импульсом проходит через относительно разреженную среду и поэтому эффективнее взаимодействует с поверхностью. Это приводит к увеличению сигнала вследствие как увеличения количества испаренного материала мишени, так и более однородного распределения плотности и температуры в результирующей плазме. Представленные на рис.4 спектры отражают изменение со временем давления и температуры в газовом пузыре при его расширении.

Из спектра излучения лазерной плазмы в жидкости оценены температура и концентрация электронов. В предположении выполнения условий локального термодинамического равновесия и исключения влияния процессов самопоглощения для переходов меди, из болцмановского распределения населенностей по линиям Cu I 510.55 нм, Cu I 515.324 нм и Cu I 521.82 нм определена электронная температура плазмы. Полученные значения температуры электронов в плазме в двухимпульсном режиме составляют от 0.8 эВ (на периферии лазерного факела) до 1.4 эВ (в его центральной части).

Электронная плотность лазерной плазмы в жидкости определялась исходя из анализа контуров регистрируемых спектральных линий Cu I 515.324 нм и Cu I 521.82 нм, испытывающих уширение в результате квадратичного эффекта Штарка. В условиях наших экспериментов влияние других типов взаимодействий на уширение спектральных линий значительно меньше и может быть отнесено к ошибке измерения ширины линии. Определенная по экспериментально найденным ширинам линий концентрация электронов составляла от 2×10^{18} см⁻³ в центральной части факела до 1×10^{18} см⁻³ на его периферии.

3. Свойства наночастиц, образуемых при одно- и двухимпульсной лазерной абляции в жидкости

Первичный контроль образования наночастиц при лазерной абляции в жидкостях осуществляется, как правило, путем регистрации спектров поглощения коллоид-

ных растворов. Спектры поглощения коллоидных растворов серебра, золота и меди обладают характерными полосами поглощения с максимумами около 400, 520 и 570 нм для наночастиц серебра, золота и меди соответственно. Как известно, эти полосы связаны с коллективным возбуждением электронов проводимости металла (так называемые поверхностные плазмонные резонансы) [31]. Присутствие в спектре одиночной полосы поглощения свидетельствует о том, что форма частиц близка к сферической. В случае эллипсоидальной формы частиц абсорбционный спектр обладает двумя пиками поглощения [32].

При учете зависимости от длины волны оптических постоянных частиц относительно окружающей среды спектры поглощения сферических частиц описываются в рамках теории Ми [31]. Положение, ширины и амплитуды резонансов зависят от диэлектрических постоянных металла и окружающей среды, от морфологии частицы, а также от наличия/отсутствия адсорбированных на поверхности частицы веществ [33]. Сферические частицы, не взаимодействующие друг с другом, проявляют одиночный резонанс, пока имеет силу неравенство $r \ll \lambda$, где r и λ – размер частицы и длина волны падающего света. Металлические частицы, создаваемые методом лазерной абляции, имеют типичные размеры 3–20 нм. В этом диапазоне сильная зависимость спектров поглощения от размера частицы отсутствует, однако при изменении распределения по размерам формируемых частиц и степени их агрегации положение максимума в спектре может измениться. Следует отметить, что спектры поглощения коллоидных частиц металлов экстенсивно исследовались экспериментально, включая изучение влияния на спектры изменения размера частицы и ее формы [32, 34], но картина формирования спектров является далеко не полной. На экспериментальные спектры существенно влияют полидисперсность, наличие агрегатов и отклонение формы частиц от сферической.

Следует отметить, что наночастицы меди, полученные в воде, не являются стабильными – после прекращения лазерного воздействия в течение получаса в кювете появляется осадок и полоса, соответствующая плазмону поглощению с максимумом около 580 нм, исчезает. Скорее всего, происходит окисление частиц меди кислородом, растворенным в воде [35]. Напротив, использование этилового спирта в качестве рабочей жидкости позволяет получать более стабильные наночастицы. Серия экспериментов по лазерной абляции медной пластинки в ацетоне показала, что наночастицы меди, полученные в ацетоне, обладают еще большей стабильностью, чем частицы, полученные в этаноле. Способность ацетона стабилизировать металлические наночастицы серебра была описана в [36, 37]. Возможным механизмом стабилизирующего действия ацетона является взаимодействие карбонильной группы молекулы ацетона с поверхностью частицы, приводящее к появлению препятствующего агрегации частиц защитного дипольного слоя.

В условиях наших экспериментов интенсивность и форма полос поглощения растворов наночастиц зависела также от режима абляции. Как показано в [23], абляция в жидкостях в двухимпульсном режиме более эффективна, чем в одноимпульсном.

Комбинация двух лазерных импульсов для абляции в последовательности как 1064 нм + 1064 нм, так и 1064 нм + 532 нм приводила к изменениям в спектре по-

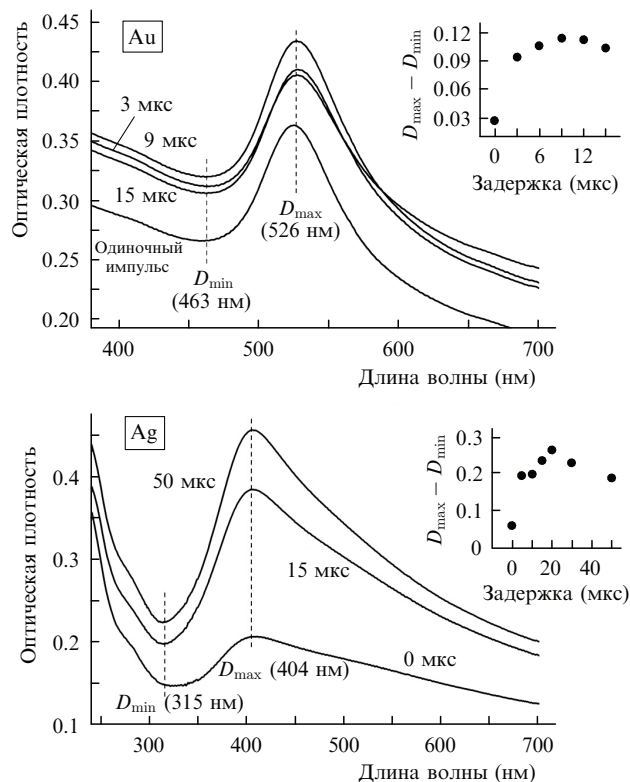


Рис.5. Спектры поглощения растворов наночастиц золота и серебра, формируемых при двухимпульсной лазерной абляции в этаноле при различных временных интервалах между импульсами. На вставках приведены зависимости разностей оптических плотностей $D_{\max} - D_{\min}$ от задержки между лазерными импульсами.

глощения образующихся частиц (рис.5). Коллоиды, приготовленные в режиме двухимпульсной абляции, обнаруживают по сравнению с одноимпульсным режимом большую оптическую плотность при одинаковом общем количестве воздействующих лазерных импульсов. Кроме того, спектр поглощения становится более симметричным и уменьшается уширение спектра в красную область.

Наблюдаемые спектральные особенности зависят от временной задержки между лазерными импульсами (рис.5, вставки). Оптимальные временные задержки между импульсами находятся в пределах 10–20 мкс и 10–12 мкс для наночастиц серебра и золота соответственно. Отмеченные изменения в спектрах поглощения указывают на различие функций распределения частиц по размерам, а именно на уменьшение размеров частиц, сформированных с помощью двухимпульсной лазерной абляции. Микрофотографии подтвердили, что частицы, сформированные в режиме двухимпульсной абляции, были в 2–3 раза меньше полученных в режиме одноимпульсной абляции [23]. Сокращение размера частиц, наиболее вероятно, достигается при условии подходящих временных задержек в результате нагрева и фрагментации частиц, произведенных первым лазером.

4. Лазерный синтез биметаллических наночастиц

Согласно литературным данным, для получения биметаллических наночастиц использовались различные лазерно-индуцированные процессы. Например, лазерная абляция в жидкости мишеней, представляющих со-

бой металлические сплавы, применялась для получения частиц золото-серебряного сплава [38] и латуни [39]. Наночастицы метастабильного серебряно-никелевого сплава были синтезированы с помощью непрерывного CO_2 -лазера и импульсного Nd:YAG-лазера в нитратном и ацетатном прекурсорах серебра и никеля [40], а наночастицы Au–Ag-сплава были получены двухступенчатым способом – путем лазерной абляции чистых металлических образцов в воде и последующего облучения смеси коллоидных растворов [41]. В [42] и [43] сообщалось о получении наночастиц сплава в результате лазерного облучения наночастиц Au–Ag со структурой ядро–оболочка; авторы этих работ считают, что взаимодействие лазерного излучения с наночастицами приводит к композиционным изменениям в частице через процесс сплавления. Следует отметить, что анализ спектров поглощения в ряде случаев позволял однозначно установить, имеют ли биметаллические Au–Ag-наночастицы структуру ядро–оболочка или являются сплавными.

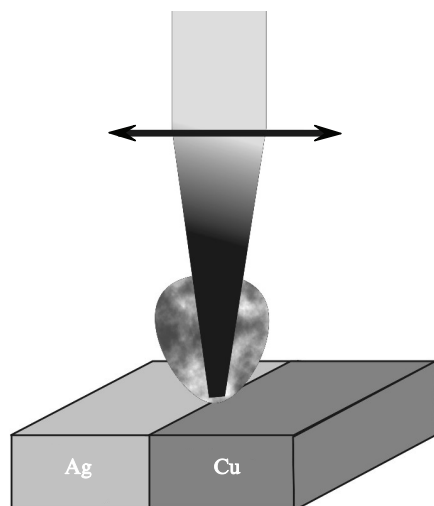


Рис.6. Схематическое изображение лазерного воздействия на комбинированную мишень.

Метод ИЛАЗ использовался для получения композитных частиц со структурой металл–металл, полупроводник–металл, металл–полупроводник, полупроводник–полупроводник [41, 44, 45], в том числе наночастиц с металлическим ядром и оксидной оболочкой, например Zn–ZnO, Sn–SnO₂ [45, 46]. Недавно сообщалось [47] об использовании процесса лазерной абляции металлической мишени (Sn) в растворе частиц другого металла (Au) для образования оболочечных Au–SnO₂-наночастиц. Предполагается, что образование тонкой оболочки вокруг наночастицы происходит в результате осаждения на нее продуктов абляции другого металла.

Подобный подход, основанный на последовательной лазерной абляции различных мишеней в один и тот же раствор, может быть применен также для получения смесей различных частиц. В этом случае относительной концентрацией наночастиц различных материалов можно управлять, варьируя продолжительность обработки каждой мишени.

В наших экспериментах биметаллические наноразмерные частицы Ag–Cu и Ag–Au синтезировались методом лазерной абляции комбинированной мишени (рис.6), составленной из двух пластинок соответствующих металлов, например серебро–медь или серебро–золото [24]. Мишень помещалась в кювету с жидкостью (ацетон, этанол), для абляции использовалось излучение второй гармоники алюмоиттриевого лазера (532 нм). Лазерный пучок фокусировался на границу раздела двух металлов в пятно диаметром 0.5 мм, плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени составляла 15 Дж/см². В процессе абляции наблюдалось окрашивание жидкости, что свидетельствовало о формировании наноразмерных частиц материала мишени. На основе регистрации изменений спектров поглощения коллоидных частиц отдельных металлов и их композитов, а также результатов электронно-микроскопического и рентгеноструктурного анализов установлены состав и структура образующихся частиц.

На рис.7 приведены полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) изображе-

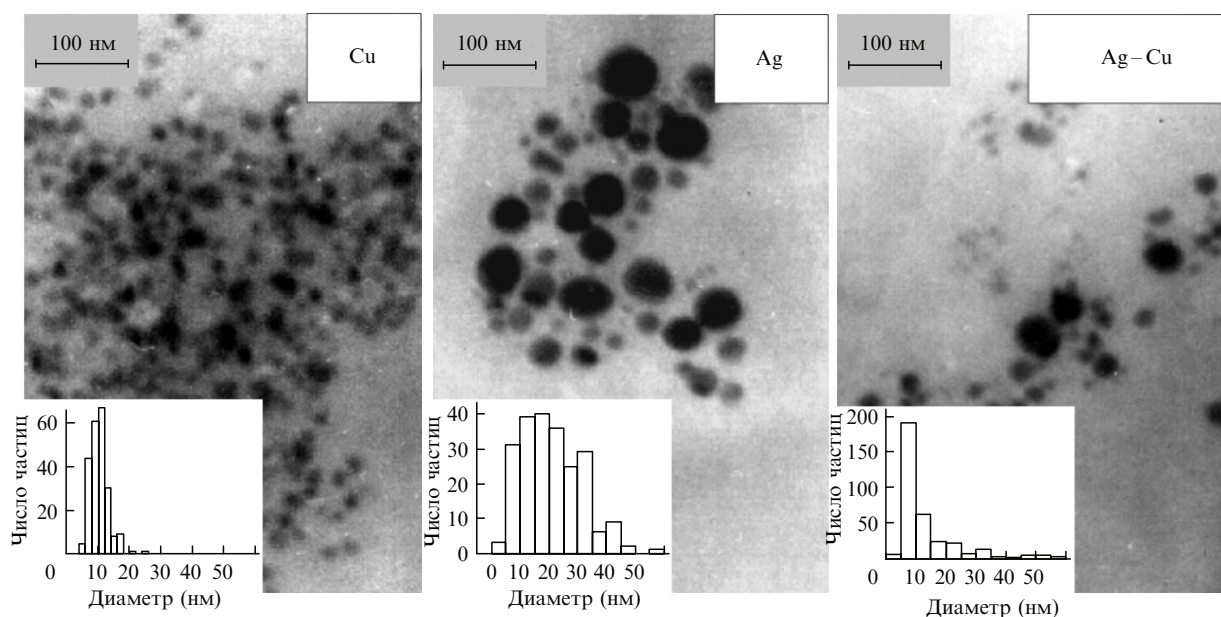


Рис.7. Электронно-микроскопические изображения наночастиц меди, серебра и биметаллических Ag–Cu-частиц, полученных при лазерной абляции соответствующих мишеней в этаноле в течение 3 мин, и гистограммы распределений частиц по размерам.

ния монометаллических частиц серебра и меди, а также частиц, сформированных при лазерной абляции стыка металлов (Ag–Cu). Видно, что средний размер частиц серебра составляет примерно 15 нм с асимметричным распределением размеров в пределах 5–50 нм. Средний размер частиц меди, формируемых в тех же условиях эксперимента, составляет 10 ± 2 нм. При абляции комбинированной Ag–Cu-мишени, как следует из рис.7, образуются частицы со средним диаметром 5–7 нм. Обращает на себя внимание отсутствие в этом случае бимодального распределения частиц по размерам – свидетельство в пользу того, что полученные коллоидные растворы не являются смесью частиц.

На рис.8 приведены оптические спектры трех типов образцов, приготовленных лазерной абляцией в этаноле: это коллоидные растворы монометаллических частиц серебра и меди, а также раствор, полученный при абляции комбинированной Ag–Cu-мишени. Все спектры демонстрируют характерные полосы поглощения с максимумами, возникающими в результате коллективного возбуждения электронов проводимости. Частицы серебра имеют максимум поглощения в области 405 нм, для раствора частиц меди характерно общее поглощение во всей видимой области с небольшим максимумом около 570 нм. Следует отметить, что экспериментально полученные спектры поглощения коллоидов отдельных металлов хорошо согласуются с литературными данными [33].

Спектр поглощения раствора, полученного при абляции комбинированной Ag–Cu-мишени, отличается как от спектров монометаллических частиц серебра и меди, так и от спектра смеси этих частиц. В случае абляции поверхности составной Ag–Cu-мишени наблюдается одиночная полоса поглощения, максимум которой сдвинут в красную область относительно максимума поглощения частиц серебра. Кроме того, пик поглощения, соответствующий частицам меди, отсутствует, а полоса несколько уширена в красную область спектра. Вид спектра зависит от соотношения концентраций элементов в лазерном факеле, которое изменялось путем изменения соотношения площадей пятен облучения обоих металлов

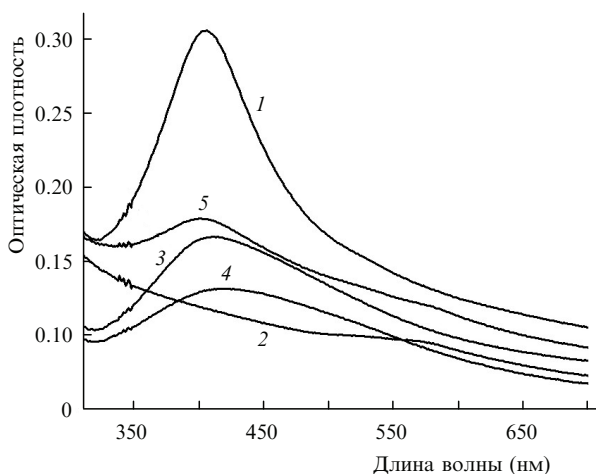


Рис.8. Спектры оптического поглощения коллоидных растворов наночастиц, полученных в этаноле при абляции ($\lambda = 532$ нм) серебра (1), меди (2) и комбинированной Ag–Cu-мишени (3, 4) при различном соотношении концентраций элементов в лазерном факеле, а также спектр поглощения смеси (в объемном соотношении 1:1.4) коллоидов серебра и меди в этаноле (5).

в фокальной области линзы, фокусирующей излучение на мишень. Хотя в данном случае количественно определить пропорцию образующихся атомов серебра и меди сложно, установить общую тенденцию в изменении вида спектров удается.

При увеличении количества меди в абляционном факеле, что достигалось смещением пятна фокусировки в сторону медной мишени, пик поглощения уширялся и смещался в красную область спектра (кривая 4, рис.8). При этом заметного увеличения поглощения в области плазмонного резонанса наночастиц меди не наблюдалось. Известно, что частота поверхностных плазмонных колебаний наночастиц серебра и межзонные переходы расположены в разных диапазонах длин волн, тогда как плазмонное поглощение наночастиц меди накладывается на межзонное поглощение. Поэтому весьма вероятно, что красный сдвиг спектра связан с изменением диэлектрической функции частиц, происходящим при образовании двухкомпонентных наночастиц [34, 48].

Следует отметить также, что абсорбционная кривая для раствора частиц Ag–Cu не может быть получена простым сложением кривых поглощения растворов серебра и меди. Спектр смеси частиц серебра и меди, получаемой путем соединения двух соответствующих растворов, обладает двумя пиками поглощения, соответствующими монометаллическим частицам (кривая 5). Отсутствие в спектре коллоидов, формируемых при лазерной абляции комбинированной мишени, двух плазмонных пиков указывает на то, что полученные коллоиды не являются смесью частиц отдельных металлов, а состоят из частиц смешанного состава. Появления двух плазмонных полос следовало бы ожидать в случае смеси отдельных частиц с соотношением интенсивностей полос, зависящим от соотношения компонентов в частице [43, 49].

Описанный метод был также апробирован для лазерной абляции стыка серебряной и золотой пластинок в этиловом спирте. ПЭМ-изображения формируемых частиц приведены на рис.9,а. Отчетливые полосы с максимумами на 405 и 540 нм наблюдались для растворов, приготовленных при раздельной абляции указанных мишеней (рис.9,б, кривые 1, 2). Полосы поглощения с единичными максимумами около 430 и 445 нм имели место при абляции поверхности стыка двух образцов (кривые 3, 4). Указанные пики расположены в промежутке между максимумами плазмонных полос монометаллических частиц серебра и золота, поэтому регистрируемые спектры соответствуют плазмонному поглощению частиц сплава. Максимумы плазмонного поглощения биметаллических Ag–Au-частиц смещаются (линейно) от положения максимума монометаллических частиц серебра пропорционально увеличению содержания золота в частицах [38]. Эти спектральные особенности свидетельствуют о том, что Ag–Au-частицы, формируемые описанным методом, являются гомогенно сплавленными наночастицами.

Элементный состав полученных биметаллических частиц определялся с помощью энергетически разрешенного рентгеноструктурного анализа (EDX), типичный результат которого для Ag–Cu-частиц представлен на рис.10. EDX-спектры указывают на присутствие в исследуемых частицах обоих металлов. Других элементов зарегистрировано не было.

Фазовый состав синтезируемых частиц определялся с помощью метода рентгеновской дифрактометрии

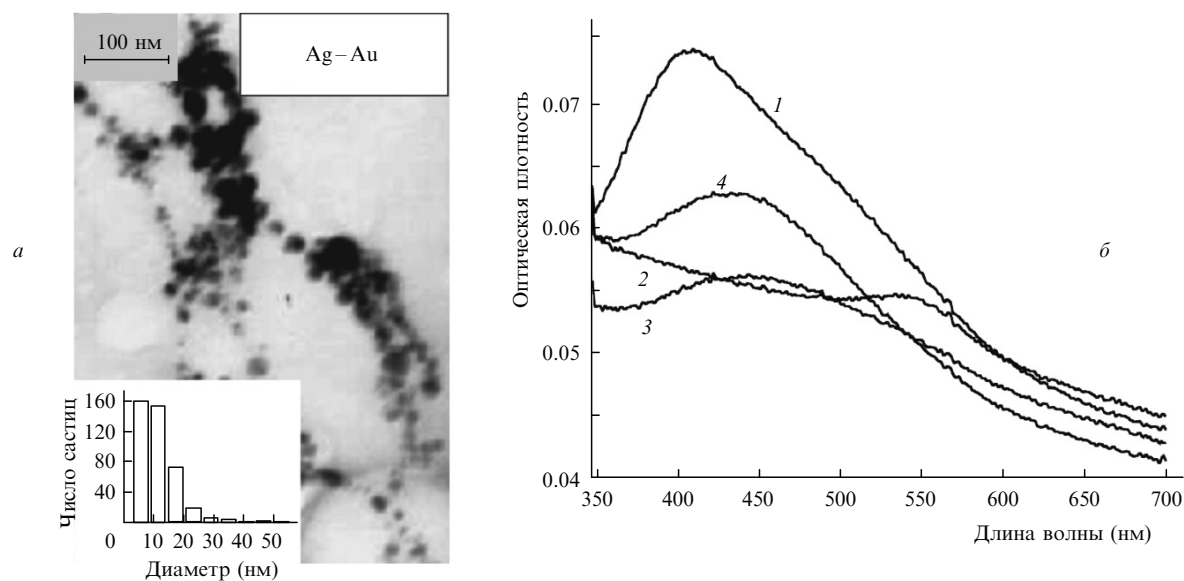


Рис.9. ПЭМ-изображения (а) и спектры оптического поглощения коллоидных растворов наночастиц, полученных при абляции ($\lambda = 532$ нм) серебра (1), золота (2) и комбинированной Ag – Au-мишени в этаноле (3, 4), при различном соотношении концентраций элементов в лазерном факеле (б).

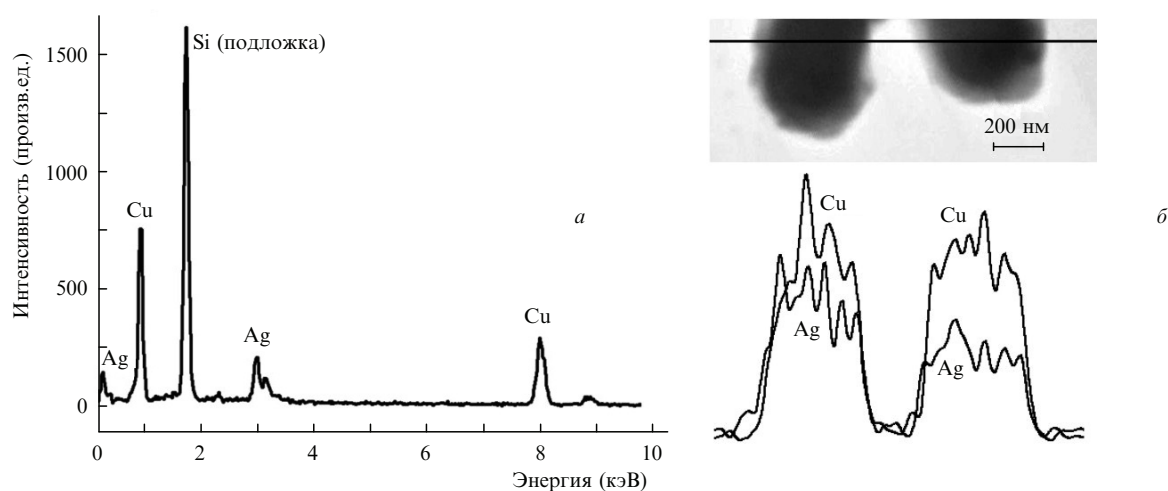


Рис.10. Элементный состав (а) и распределение элементов вдоль линии наблюдения (б) для порошка, синтезированного с помощью лазерной абляции комбинированной Ag – Cu-мишени.

(XRD). Были идентифицированы дифракционные рефлексы и определены параметры решеток наночастиц серебра и биметаллических частиц. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, порошок частиц, полученных при лазерной абляции стыка Ag – Cu, содержит рефлексы как серебра, так и меди кубической структуры с периодами решетки $a = 4.08610$ и 3.61505 Å соответственно. Это, как и предполагалось выше, отвечает факту образования биметаллических частиц, состоящих из кристаллических кластеров серебра и меди. В случае образования сплавных наночастиц на дифрактограмме должны были бы присутствовать рефлексы сплава. Присутствие в оптическом спектре поглощения одной полосы, положение которой зависит от концентрации того или иного металла, может свидетельствовать об образовании сплава, однако поскольку для серебра и меди характерна незначительная взаимная растворимость, то, по-видимому, с большей вероятностью происходит образование частиц, состоящих из зародышей кристаллических фаз серебра и меди [49].

Биметаллические Au – Ag-нанопорошки имели ту же XRD-структуру, что и чистые частицы Ag и Au; при дифракционных пиках $2\theta = 38.2^\circ, 44.3^\circ, 64.5^\circ$ и 77.6° она характеризуется четырьмя пиками, соответствующими плоскостям решетки (111), (200), (220) и (311). Так как у золота та же структура (fcc) и постоянная решетки, что и у серебра (0.408 нм против 0.409 нм), у них одинаковые XRD-рефлексы, и поэтому на основе только XRD-анализа нельзя отличить золото-серебряный сплав от любой монометаллической фазы.

Поскольку при любом соотношении Ag и Au образуются идеальные твердые растворы, смешивание двух металлов является термодинамически выгодным процессом, а формируемые наночастицы представляют собой гомогенный сплав.

Таким образом, метод лазерной абляции комбинированной мишени в жидкости обеспечивает получение наноразмерных композитных Ag – Cu- и Ag – Au-частиц. Установлено, что спектры поглощения образованных наночастиц характеризуются плазмонным резонансом,

лежащим между резонансами соответствующих монометаллических частиц. Положение пика меняется при изменении соотношения размеров пятен облучения составной мишени, что свидетельствует об изменении соотношения концентраций элементов в частицах. Спектры оптического поглощения показали, что частицы, синтезированные с помощью лазерной абляции комбинированных образцов, являются не простой смесью монометаллических наночастиц, а имеют смешанный состав. Как следует из результатов электронно-микроскопических исследований, размеры монометаллических и биметаллических частиц различаются между собой (биметаллические частицы меньше частиц серебра). Ожидается, что развитая методика может применяться для приготовления и других двухкомпонентных систем.

5. Образование наночастиц при лазерной абляции мишеней сложного состава в жидкостях

Метод ИЛАЖ позволяет получать наноструктуры различного состава, используя комбинации различных твердотельных мишеней и рабочих жидкостей. В частности, ИЛАЖ в жидкой среде применялась нами для формирования наночастиц халькопирита (CuFeS_2) и селенида кадмия (CdSe) при лазерной абляции соответствующих мишеней, а также карбида гадолиния при абляции металлической мишени гадолиния в углеродсодержащих средах (этанол, ацетон) [17, 50].

Наноразмерные частицы халькопирита (CuFeS_2) были синтезированы путем лазерного распыления образца исходного минерала в воде. Фазовый и элементный составы полученных частиц исследованы с помощью XRD-и EDX-анализов.

Мишень из халькопирита помещалась в кювету с дистиллированной водой и подвергалась воздействию излучением Nd:YAG-лазера ($\lambda = 1064$ нм, энергия в импульсе 60 мДж, частота следования и длительность импульсов 10 Гц и 12 нс соответственно). При лазерной абляции мишени над ее поверхностью образовывался небольшой плазменный факел. В процессе наработки частиц происходило видимое окрашивание жидкости. Синтезированные частицы образовывали коллоидный раствор.

Оптические спектры поглощения свежеприготовленных коллоидных растворов халькопирита представляли собой плавно спадающие кривые, имеющие тенденцию к постепенному уменьшению общего поглощения с увеличением длины волны. Как было обнаружено, относительное содержание атомных компонентов Fe–Cu–S в полученных частицах, определенное из EDX-спектра, близко к стехиометрическому соотношению для фазы CuFeS_2 . Хотя EDX-анализ допускал присутствие оксидов, рентгеноструктурный анализ не показал наличия оксидных фаз в образце. Это позволяет предположить, что образцы содержали в себе примесные включения, поглощающие кислород. Ими могли быть атомы углерода, которые постоянно присутствуют на поверхности образца.

Как следует из дифрактограммы (рис. 11), синтезированный порошок состоит из тетрагонального халькопирита CuFeS_2 (дифракционные пики $2\theta = 29.5^\circ, 48.7^\circ, 49.1^\circ, 57.9^\circ$ и 58.7°). Отметим, что около дифракционных пиков, принадлежащих CuFeS_2 , регистрируется также несколько небольших пиков, относящихся к CuFe_2S_3 и $\text{Cu}_2\text{Fe}_4\text{S}_7$. Таким образом, не исключается формирова-

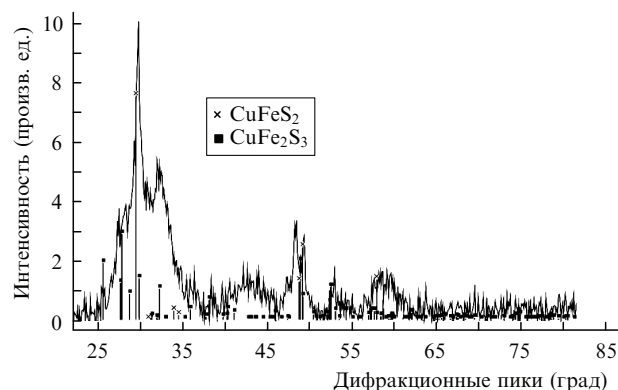


Рис.11. Дифрактограмма наночастиц, полученных лазерной абляцией мишени из халькопирита.

ние метастабильных медь- и железосодержащих соединений. Однако оксидных фаз зарегистрировано не было.

Исследования синтезированных частиц методом ИК фурье-спектроскопии обнаружили в спектре полосы, лежащие между $1094-1200$ cm^{-1} , которые можно отнести к характеристическим полосам халькопирита [51, 52]. Для синтезированных порошков положение пиков несколько отличается от положения пиков для объемного материала, что может являться следствием образования метастабильных фаз.

Атомно-силовые микрофотографии частиц халькопиритов, осажденных на слюдяные подложки, выявили агломераты наночастиц, образованные, скорее всего, в процессе осаждения. Исходные частицы имели приблизительно одинаковые размеры (50–100 нм).

Интересно отметить, что образование стехиометрических наночастиц при лазерной абляции халькопирита в воде является достаточно неожиданным. Ранее о сохранении стехиометрии при импульсной лазерной абляции составных полупроводников в жидкости сообщалось в [53]. Образование полупроводниковых нанокристаллов CdS и ZnSe наблюдалось при абляции соответствующих монокристаллов излучением лазера на парах меди в ряде жидкостей (диэтиленгликоль, изобутанол, этанол, диметилсульфоксид). Авторы предполагают, что стехиометрия CdS и ZnSe сохраняется вследствие большой плотности паров окружающей жидкости, не позволяющей расплавленной наночастице полупроводника диссоциировать на компоненты.

В заключение отметим, что, как показали наши эксперименты, лазерная абляция монокристалла селенида кадмия в этаноле излучением второй гармоники Nd:YAG-лазера также приводит к образованию частиц соответствующей стехиометрии. Типичный вид наночастиц CdSe, полученных лазерной абляцией, приведен на рис.12. Видно, что при плотности энергии 0.2 Дж/см² формируются сферические частицы со средним диаметром 25 нм.

6. Лазерный синтез наноструктур оксида цинка

Оксидные частицы при лазерной абляции могут быть получены либо путем прямой абляции твердотельной оксидной мишени, либо в результате абляции соответствующих металлов в реактивных жидкостях. О синтезе нанокристаллов различных оксидов, в том числе TiO_2 , SnO_2 и др., сообщалось в ряде работ [29, 46, 54, 55]. На-

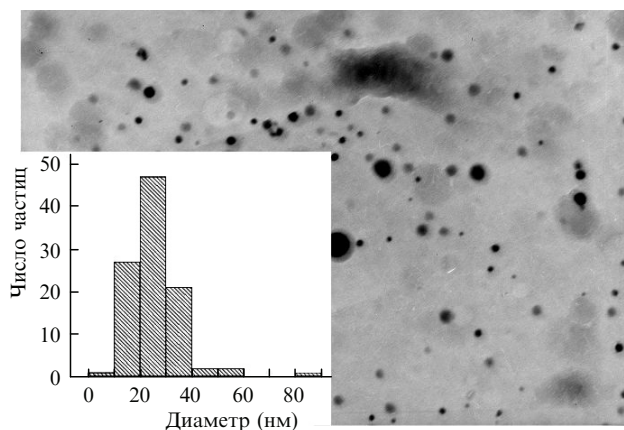


Рис.12. Наночастицы CdSe, образованные при абляции кристалла CdSe в этаноле излучением второй гармоники Nd : YAG-лазера.

пример, сверхмалые (диаметром 3–5 нм) наночастицы TiO_2 получены с помощью импульсной лазерной абляции (третья гармоника Nd : YAG лазера, работающего с частотой 10 Гц при длительности импульса 7 нс) титановой мишени, погруженной в водный раствор додецилсульфата натрия ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (SDS)), а также в деионизованную воду [29]. Использование раствора SDS предотвращает агрегацию полученных частиц, аналогично осуществляется управление размерами наночастиц благородных металлов.

Возможность применения импульсной лазерной абляции в жидкости для получения нанокристаллов оксида цинка обсуждались в работах [8, 56–59]. Так, наночастицы ZnO были получены при лазерной абляции металлического цинка в деионизованной воде [57], в воде и изопропиловом спирте [59], в деионизованной воде, смешанной с перекисью водорода, в дистиллированной воде с одновременным пропусканием кислорода и с использованием додецил сульфата натрия в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) для предотвращения агломерации наночастиц [58]. Кроме того, нанокристаллы ZnO с узким распределением по размерам были получены в условиях кислой или щелочной среды без добавления ПАВ благодаря увеличению поверхностного заряда частиц по сравнению с зарядом частиц, образуемых в деионизованной воде. Однако наночастицы ZnO, формируемые в растворе NaCl, быстро соединялись из-за уменьшения поверхностного заряда [57].

Оксид цинка – это широкозонный ($E_g = 3.37$ эВ) полупроводниковый материал, перспективный для создания полупроводниковых лазеров и светодиодов в УФ области спектра. По сравнению с другими полупроводниковыми материалами ZnO имеет более высокую энергию экситонного возбуждения, более устойчив к радиации и является многофункциональным материалом, обладая пьезоэлектрическими, ферроэлектрическими и ферромагнитными свойствами [60, 61]. Оксид цинка может применяться в солнечных элементах, пьезопреобразователях, а также в качестве каталитических частиц и сенсоров при определении молекулярного состава газов. Наконец, ZnO является экологически безопасным и биосовместимым материалом, что важно для медицинских применений. К настоящему времени в этом материале уже удалось получить ферромагнетизм при комнатной температуре при легировании его ванадием, кобальтом и железом (обычно доля магнитных ионов составляет

несколько процентов). Структуры из ZnO, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне, представляют особый интерес благодаря ожидаемым новым свойствам вследствие поверхностных и квантоворазмерных эффектов.

Следует отметить, что ZnO практически всегда обнаруживает проводимость n-типа; получить образцы с дырочной проводимостью довольно сложно [62]. Для получения проводимости p-типа требуется найти оптимальные легирующие элементы и способ их введения в состав ZnO. В качестве легирующих добавок обычно используют фосфор, азот и другие элементы пятой группы. Легирующая примесь должна не только создавать необходимую величину и тип проводимости, но и не ухудшать излучательные характеристики и прозрачность кристаллов оксида цинка.

В наших экспериментах наночастицы оксида цинка были синтезированы с помощью лазерной абляции мишеней из металлического цинка и прессованного промышленного порошка ZnO, затем осаждались на кремниевую подложку. Исследовались состав, морфология и оптические свойства сформированных структур. Для абляции использовался Nd : YAG-лазер (длина волны 1064 нм, энергия в импульсе 50 мДж, частота следования 10 Гц). Мишени закреплялись на дне стеклянного сосуда, заполненного дистиллированной водой. Лазерный пучок фокусировался через двухсантиметровый слой жидкости в пятно диаметром 0.4 мм на поверхности мишени, максимальная плотность энергии в пятне составляла около 250 Дж/см².

Детали морфологической структуры полученных частиц ZnO иллюстрирует рис.13, где представлены ПЭМ-изображения частиц. На микрофотографиях видны слабо соединенные группы, состоящие из почти сферических частиц. Средний диаметр частиц находится в диапазоне 30–40 нм в случае лазерной абляции металлической цинковой мишени и 15–20 нм при лазерной абляции таблетки ZnO.

Спектры поглощения коллоидных растворов полученных наночастиц показаны на рис.14. Видно, что коллоидные растворы имеют широкие полосы поглощения в УФ области спектра с характерным для полупроводниковых материалов быстрым подъемом уровня поглощения вблизи границы запрещенной зоны. Из спектра поглощения суспензий в координатах $(k \times hv)^2$, hv (k – коэффициент поглощения, hv – энергия фотона) можно оценить ширину запрещенной зоны полупроводника. Спектры поглощения частиц, полученных лазерной абляцией мишеней из Zn и ZnO, дают соответственно ширины за-

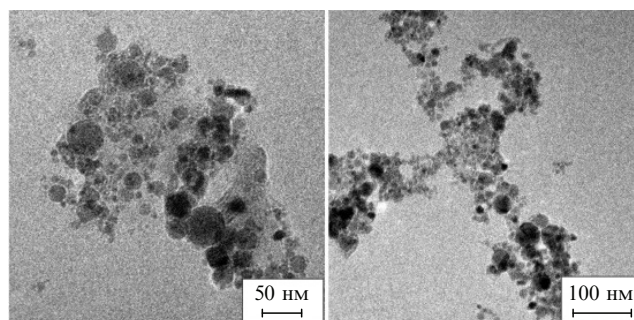


Рис.13. ПЭМ-изображения наночастиц оксида цинка, полученных лазерной абляцией в дистиллированной воде мишени из металлического цинка (слева) и прессованного порошка (справа).

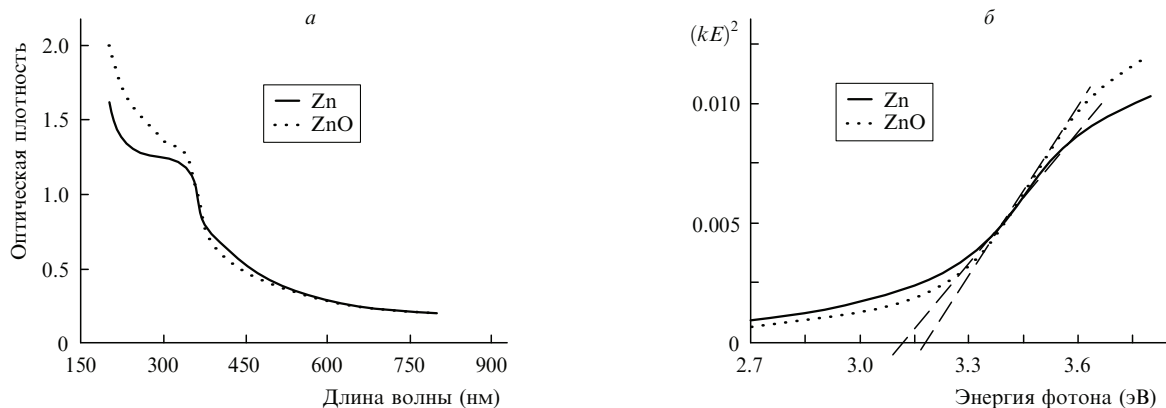


Рис.14. Спектры поглощения коллоидных растворов оксида цинка, синтезированных при лазерной абляции металлического цинка и пресованного порошка ZnO в дистиллированной воде (а) и зависимость величины $(kE)^2$ от энергии фотона $h\nu$ (б).

прецессной зоны, равные приблизительно 3.10 и 3.18 эВ (см. рис.14,б), что меньше, чем у массивного материала ($E_g = 3.37$ эВ согласно данным [60, 63]). Это может быть вызвано как размерным эффектом, так и образованием дефектных уровней энергии вблизи дна зоны проводимости вследствие, например, нестехиометричности процесса абляции [64].

Результаты дифракционного рентгеноструктурного анализа синтезированного материала выявили наличие четких рефлексов на рентгеновских дифрактограммах, что подтверждает кристаллическую структуру образцов. На дифрактограммах наблюдались пики, соответствующие гексагональному ZnO с параметрами решетки $a = 0.325$ нм и $c = 0.521$ нм, которые находятся в хорошем соответствии с данными картотеки JCPDS для ZnO. С помощью формулы Шерера $D_{cr} = 0.89\lambda_R / (\Delta \cos \theta)$ (D_{cr} – размер кристаллита, λ_R – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол дифракции, Δ – ширина рефлекса на полувысоте) был определен размер кристаллитов оксида цинка (~ 25 нм), усредненный по пикам в измеренном интервале углов. При использовании промышленного порошка оксида цинка средний размер кристаллитов составлял около 500 нм.

В последние годы интенсивно исследуются фотолюминесцентные свойства ZnO, важные для определения структурных дефектов и примесей в оксидных структурах. По данным [65–68] при комнатной температуре и возбуждении наноструктур оксида цинка наблюдаются УФ полоса люминесценции с максимумом вблизи 380 нм и одна или более полос в видимой области спектра.

Спектры люминесценции структур ZnO, синтезированных методом лазерной абляции в воде и осажденных на кремниевую подложку, приведены на рис.15. Для сравнения приведен спектр люминесценции промышленного порошка ZnO. В спектре люминесценции образца ZnO, синтезированного лазерной абляцией мишени из ZnO, наблюдаются интенсивная УФ люминесценция с максимумом около 380 нм и относительно слабая фиолетовая эмиссия. Полоса в зеленой области, которая коррелирует с наличием кислородных вакансий, отсутствует. Для образцов, полученных лазерной абляцией металлического цинка, спектр люминесценции имеет два максимума – при 416 и 435 нм. В спектре образца, приготовленного из промышленного порошка ZnO, наблюдаются относительно слабая УФ полоса (383 нм) и широкая зеленая полоса с максимумом приблизительно на 515 нм.

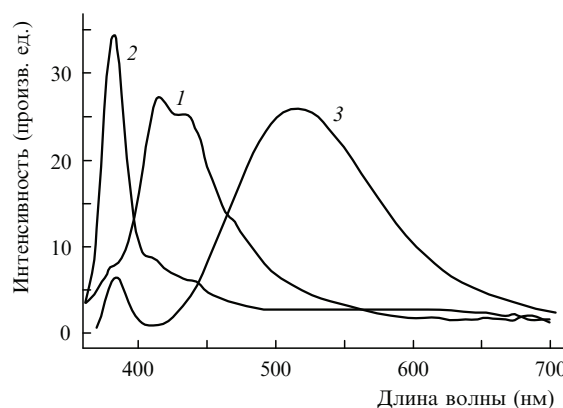


Рис.15. Спектры люминесценции структур оксида цинка (длина волны возбуждающего излучения 270 нм), полученных лазерной абляцией в воде мишеней из Zn (1) и ZnO (2), а также спектр люминесценции промышленного порошка оксида цинка (3).

Для объяснения фотолюминесцентных свойств наноструктур ZnO предложено несколько механизмов. Полосу люминесценции в УФ области около 380 нм приписывают рекомбинационному излучению электронно-дырочных пар [65]. Появление полос в видимой области обусловлено наличием различных точечных дефектов структуры оксида цинка, вызванных внесением примесей, либо внутренними дефектами кристаллической решетки. В частности, фиолетовый спектр люминесценции у образца, приготовленного лазерной абляцией цинковой мишени (кривая 1 на рис.15), может быть связан с наличием дефектов типа цинковых междоузлий и кислородных вакансий.

Наиболее часто наблюдаемую зеленую полосу с максимумом в диапазоне 450–550 нм связывают с наличием кислородных вакансий. Отжиг порошков в атмосфере кислорода обычно приводит к снижению интенсивности этой полосы и увеличению УФ максимума [69]. В дополнение к общепринятой гипотезе присутствие на поверхности частиц гидроокиси было интерпретировано как возможная причина слабой УФ и более сильной желто-зеленой люминесценции [68]. Оранжево-красную люминесценцию с максимумом в районе 640–650 нм обычно связывают с наличием поверхностных дислокаций или с дефектами типа цинковых междоузлий [68].

Следует отметить, что, как показали наши измерения, у осажденных на подложку наноструктур ZnO имела место более сильная УФ люминесценция по сравнению

с наночастицами ZnO в коллоидных растворах, в спектре которых наблюдалась интенсивная оранжево-красная полоса. Отношение интенсивностей УФ и видимой полос в спектре фотолюминесценции ZnO может использоваться для оценки качества образуемых нанокристаллов. Высокая интенсивность зеленой эмиссии указывает на высокую плотность дефектов и кислородных вакансий, тогда как интенсивная УФ люминесценция при комнатной температуре свидетельствует о чистоте и бездефектности образуемых нанокристаллов.

7. Получение легированных наночастиц

В случае лазерной абляции комбинированной Zn–Ag-мишени, погруженной в кювету с дистиллированной водой, когда лазерный пучок сфокусирован на линии раздела двух металлов, спектр полученного раствора не имеет явного максимума, соответствующего монометаллическим частицам серебра (рис.16).

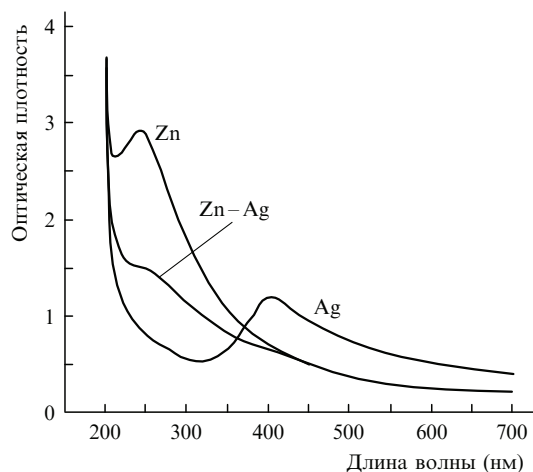


Рис.16. Оптические спектры поглощения коллоидных растворов, полученных лазерной абляцией цинка, серебра и комбинированной мишени Zn–Ag в дистиллированной воде.

Наиболее вероятно, что в этом случае формируются композитные ZnO-структуры, легированные серебром. Некоторые исследовательские группы [67, 70] сообщали о реализации ZnO с проводимостью р-типа при использовании серебра в качестве акцептора. Как можно видеть из рис.16, для легированных частиц ZnO:Ag имеет место заметное уменьшение наклона спектральной поглощательной способности на краю фундаментальной полосы поглощения по сравнению с нелегированным ZnO. Ширина запрещенной зоны для образцов ZnO:Ag при этом смещается в область меньших энергий по сравнению с E_g для нелегированного ZnO (3.37 эВ).

Таким образом, метод лазерной абляции может успешно применяться для формирования нанокристаллов оксида цинка, состав, структуру и оптические свойства которых можно менять, варьируя экспериментальные условия.

8. Лазерная абляция гадолиния

Лантаноиды и их сплавы привлекают внимание как магнитные материалы, подходящие для ряда технологических и биомедицинских применений [71]. В частности, гадолиний и его соединения используются в качестве кон-

трастных веществ для магниторезонансной томографии, как терапевтические средства при гипертермии новообразований и для доставки лекарственных средств. Гадолиний является ферромагнетиком, обладающим большим магнитным моментом. Кроме того, Gd и его соединения обладают высоким магнитокалорическим эффектом (МКЭ) и имеют температуру магнитного фазового перехода, близкую к температуре человеческого тела [72, 73]. Задача создания магнитных наночастиц с температурой Кюри, близкой к температуре тела и способных нагреваться до 43–45 °С, чрезвычайно актуальна для разработки метода контролируемой локальной гипертермии. Препараты на основе таких материалов делают возможным «саморегулирование» температуры, поскольку выше температуры Кюри магнитная наночастица теряет возможность нагреваться внешним электромагнитным полем. В качестве магнитного материала предложено использовать сплавы 3d-металлов с благородными металлами (родий, палладий, платина) и сплавы и/или интерметаллические соединения на основе редкоземельных металлов, например гадолиний-кремний Gd_5Si_4 (с максимальной температурой МКЭ $\Delta T = 8.8$ К при температуре $T = 336$ К и магнитном поле $H = 5$ Т); гадолиний-кремний-германий $Gd_5Si_{2.06}Ge_{1.94}$ ($\Delta T = 8$ К при $T = 306$ К и $H = 5$); гадолиний-палладий Gd_7Pd_3 ($\Delta T = 8.5$ К при $T = 323$ К и $H = 5$ Т) и др. Из магнитных измерений известно, что в сплавах и соединениях редкоземельных металлов температуры магнитных фазовых переходов сильно зависят от концентрации сплавляемых элементов. Варьированием содержания определенного элемента в сплаве можно достичь необходимого МКЭ и обеспечить требуемую температуру магнитного фазового перехода.

Частицы оксида гадолиния, легированные ионами Tb, Eu, Dy и др., могут служить эффективными люминесцентными метками в биоанализе благодаря своим оптическим свойствам (четкие эмиссионные спектры, большие времена жизни люминесценции), а также фотостабильности и возможности дешевого синтеза.

Следует отметить, что для биомедицинских применений обязательно, чтобы частицы, кроме всего прочего, были стабильны в воде и/или в физиологических растворах, что иногда достигается за счет использования наночастиц, покрытых биосовместимой оболочкой. Преимущества применения частиц нанометрических размеров обусловлены размерно-зависимой модификацией их структурных и магнитных свойств [74]. Например, использовать наноразмерные (субдоменные) частицы для магнитной гипертермии предпочтительнее, чем субмикронные (мультидоменные) частицы благодаря большей эффективности нагрева первых при предельно допустимой величине магнитного поля [75].

В связи с изложенным представляет интерес исследование возможности применения метода лазерной абляции в жидкостях для синтеза гадолиниевых и гадолиний-содержащих частиц, а также определение состава и размеров образуемых частиц.

Что касается наночастиц гадолиния, то исследования в этой области крайне немногочисленны, главным образом из-за чрезвычайной чувствительности Gd к окислению. Насколько нам известно, имеются лишь отдельные сообщения о получении наночастиц гадолиния газозащитным методом или химическим путем [76, 77]. Большинство работ посвящено синтезу наночастиц оксида гадо-

линия, легированных ионами редкоземельных элементов [78–80].

Возможность использования метода лазерной абляции в жидкости для получения устойчивых наноразмерных частиц Gd впервые исследована в [50]. Эксперименты выполнялись при использовании импульсного Nd : YAG-лазера, работающего на длине волны первой (1064 нм) гармоники с энергией и длительностью импульса 50 мДж и 12 нс. Мишень из металлического гадолиния находилась в подвижном держателе на дне сосуда, заполненного жидкостью (этанол, вода, ацетон). Излучение лазера фокусировалось на поверхности мишени, плотность энергии составляла около 40 Дж/см². При лазерной абляции гадолиниевой мишени в жидкости наблюдался эрозионный факел вблизи ее поверхности. Интенсивность свечения факела зависела от энергии лазерного импульса. По истечении нескольких минут от начала воздействия раствор приобретал серую окраску и образовывался коллоидный раствор.

Микрофотографии наночастиц, полученных лазерной абляцией гадолиния в воде и этаноле, показаны на рис.17. Видно, что в образцах преобладают сферические частицы со средним размером от 10 до 12 нм в случае абляции в воде и от 6 до 10 нм – в этаноле. При этом распределение по размерам частиц, формируемых в этаноле, уже, чем частиц, формируемых в воде.

Для определения состава образованных наночастиц использовался EDX-анализ. В спектрах образцов, полученных лазерной абляцией в этаноле, присутствуют гадолиний и углерод, на основании чего можно предположить, что наночастицы в этом случае состоят либо из карбида гадолиния, либо имеют углеродную оболочку. Действительно, при абляции в плазменном факеле возможна температурная декомпозиция этилового спирта, и образующийся углерод может реагировать с гадолинием с образованием карбида GdC₂. Наряду с этим, вероятно, происходит образование и свободного углерода, который впоследствии может покрывать частицы гадолиния, предотвращая их окисление.

В случае лазерной абляции в дистиллированной воде в спектрах EDX обнаруживаются только гадолиний и кислород (в соотношении, близком к стехиометрическому отношению оксидной фазы Gd₂O₃). Этот вывод подтверждается результатами рентгеновской дифрактометрии, показавшей, что при лазерной абляции металлического гадолиния в дистиллированной воде формируются нанокристаллические частицы оксида гадолиния моноклинной фазы с константами решетки $a = 14.095$ нм, $b =$

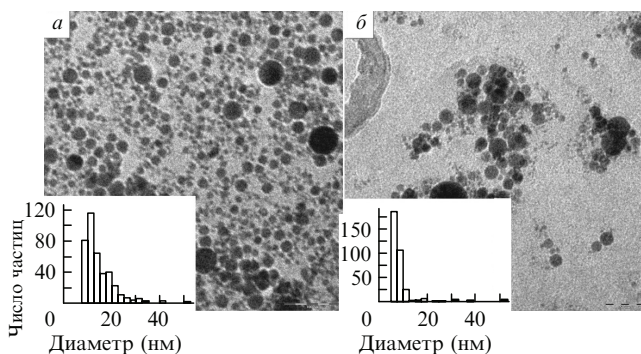


Рис.17. Микрофотографии и гистограммы распределений по размерам наночастиц, полученных лазерной абляцией (1064 нм) гадолиниевой мишени в дистиллированной воде (а) и этаноле (б).

3.576 нм и $c = 8.769$ нм. Никакие другие фазы обнаружены не были [50].

Подобные XRD-диаграммы для порошка, полученного в этаноле, имели более сложный фазовый состав. Порошок состоял из смеси карбида гадолиния GdC₂ и гидрида гадолиния GdH₃, регистрировались также рефлексы металлического Gd. Некоторые рефлексы на широком фоне (вероятно, от аморфной фазы) на диаграмме рентгеновской дифракции не были идентифицированы. Нужно отметить, что эти неопознанные пики не могли быть приписаны оксидным фазам, несмотря на то что металлический гадолиний очень чувствителен к окислению. Наиболее вероятно, что в этом случае образуются некоторые другие карбидные фазы, а также покрытые углеродом Gd – GdC₂-наночастицы.

В случае лазерной абляции в воде гадолиниевой мишени, содержащей 3.5 % тербия, получены нанокристаллы оксида гадолиния, легированного ионами тербия, обладающие люминесцентными свойствами. Спектры люминесценции нанокристаллов содержат несколько одиночных максимумов (самый интенсивный – на 545 нм), которые соответствуют электронным переходам иона Tb³⁺ в кристаллической решетке Gd₂O₃ (рис.18).

При лазерной абляции в этаноле (использовался одноимпульсный режим) комбинированной мишени, составленной из гадолиния и кремния, образуются их частицы, что подтверждают результаты рентгеновской дифрактометрии (рис.19). В соответствии с полуколичественным анализом, в синтезированном порошке содер-

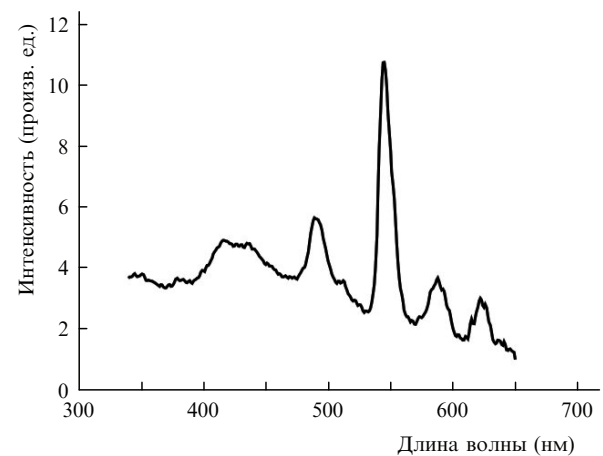


Рис.18. Спектр люминесценции наночастиц, полученных при лазерной абляции в воде гадолиниевой мишени, содержащей 3.5 % тербия. Люминесценция возбуждалась на длине волны 276 нм.

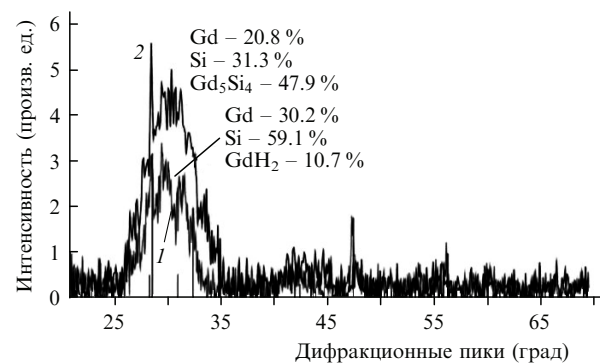


Рис.19. Дифрактограммы наночастиц, полученных при одноимпульсной (1) и двухимпульсной (2) лазерной абляции комбинированной Gd – Si-мишени в этаноле.

жится 30.2 об. % фазы Gd с гексагональным типом решетки, 59.1 об. % Si и 10.7 об. % GdH₂ с кубической решеткой.

Интересно отметить, что анализ дифрактограммы порошка, полученного при двухимпульсной абляции комбинированной Gd–Si-мишени в этаноле, показал образование новой фазы Gd₅Si₄.

Использование режима двухимпульсной лазерной абляции, обеспечивающего формирование композитных Gd–Si-частиц, связано, вероятно, с лучшими условиями перемешивания продуктов абляции в двухимпульсном режиме по сравнению с одноимпульсным. Этот вопрос требует дальнейших исследований.

9. Лазерная модификация наночастиц в растворах

Поскольку свойства наночастиц зависят от их размера и формы [81], то получение монодисперсных частиц с заданными параметрами является конечной целью их синтеза. Одним из путей решения этой проблемы может быть дополнительное облучение синтезируемых частиц лазерными импульсами достаточной интенсивности [34, 82–86]. Процессы взаимодействия лазерного излучения с наноразмерными структурами с целью разработки методов целенаправленного изменения структуры и морфологии наночастиц активно исследуются в последнее время [35, 41, 48, 82–88]. Продемонстрирована возможность фрагментации наночастиц золота и серебра [48, 82, 84], а также их агрегация [44, 89] под действием лазерного излучения, наблюдалось преобразование нанопроволок в наносферы [32] или, наоборот, сферических частиц в нанонити [83].

Лазерное облучение может вызвать изменения не только морфологии частицы, но также ее состава и структуры. Например, об эффектах внутренней сегрегации наночастиц латуни и образовании наночастиц сплава при лазерном облучении смеси сообщалось в [39, 90]. Лазерно-индуцированная внутренняя диффузия в наночастицах Au–Ag со структурой ядро–оболочка наблюдалась в [42]. Из-за селективности поглощения света частицами эффективность лазерно-индуцированной модификации зависит от длины волны воздействующего излучения, причем максимальный эффект наблюдается на частотах поверхностных плазмонных резонансов.

В наших экспериментах [36] приготовленные методом ИЛАЖ серебряные коллоиды состояли из почти сфери-

ческих частиц с диаметрами между 15 и 40 нм (рис.20,*a*). Облучение растворов лазерным излучением с длиной волны 532 нм и плотностью энергии свыше 40 мДж/см² вызывало изменение размера частиц. Диаметр облученных частиц не превышал 15 нм, а с увеличением плотности энергии воздействующего излучения размеры фрагментированных частиц уменьшались.

Спектры поглощения наночастиц также изменялись после облучения (рис.20,*б*). Полоса плазмонного резонанса сужалась с одновременным увеличением поглощения в максимуме. Эти спектральные особенности становились все более заметными с ростом плотности энергии воздействующего излучения в диапазоне 0.04–0.4 Дж/см². Наблюдаемое сужение плазмонной полосы может быть связано с перераспределением частиц по размерам (с уменьшением дисперсии размера частиц), а увеличение ее интенсивности вызвано, скорее всего, увеличением концентрации частиц в растворе.

Иная ситуация имела место тогда, когда исходные частицы представляли собой агломераты. Лазерное облучение в этом случае приводило к преобразованию начальных частиц в нанопроволоки со средним диаметром около 100 нм и длиной до 600 нм [36]. Вид частицы в результате ее модификации в поле лазерного излучения зависит от условий воздействия и характера релаксации возмущения в процессе взаимодействия частицы с окружающей средой. Механизмы воздействия лазерного излучения на наночастицы и связанные с этим изменения до конца не выяснены, поэтому установление вклада различных физических факторов (нагрев, плавление, испарение, лазерно-индуцированная зарядка частиц, фотофрагментация и агрегация частиц) является важным условием оптимизации процесса лазерно-индуцированной модификации.

При облучении коллоидного раствора происходит поглощение лазерного излучения наночастицами (жидкость-растворитель, как правило, прозрачна для лазерного излучения). При этом частицы могут нагреваться до температуры плавления и даже кипения, в результате чего может изменяться их морфология. Возможность достижения таких температур зависит от плотности энергии, длительности импульса, времени воздействия и т. д. [91, 92].

В наших экспериментах возможность нагрева частиц серебра с последующим плавлением и испарением была подтверждена расчетами температуры наночастиц, исходя из измеренной поглощенной энергии лазерного излу-

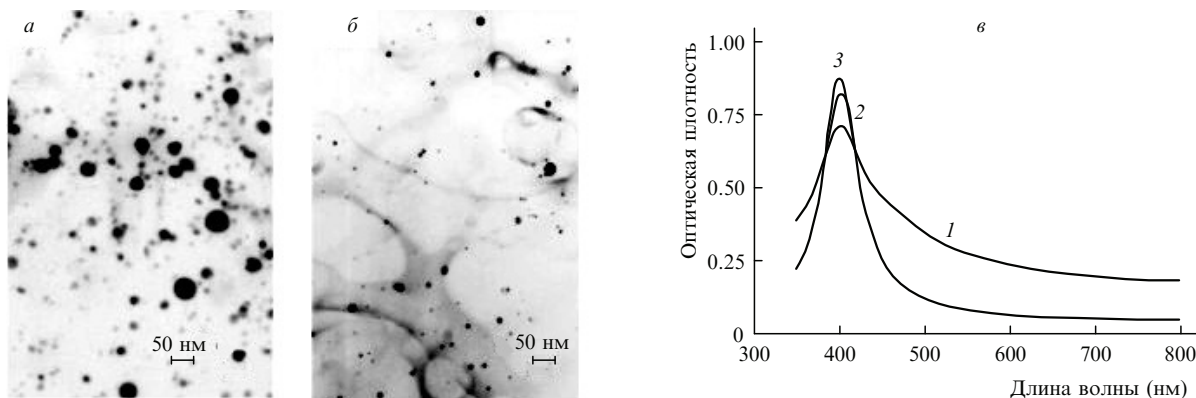


Рис.20. Наночастицы серебра (*a*, *б*) и их спектры поглощения (*в*) до (*a*, 1) и после (*б*, 2, 3) воздействия в течение 5 мин на коллоидный раствор лазерного излучения с длиной волны 532 нм и плотностью энергии 150 (2) и 400 мДж/см² (3).

чения. Температура частиц серебра была оценена на основе баланса между поглощенной лазерной энергией и тепловыми потерями в процессе теплообмена с окружающей жидкостью. Расчеты показали, что температура наночастиц превышает точку плавления серебра при плотности энергии лазерного излучения свыше 50 мДж/см^2 и достигает точки кипения примерно при 100 мДж/см^2 [36]. Если же плотности лазерного излучения малы и температура наночастиц не достигает температуры плавления, то изменения формы и размера частиц не наблюдаются. Однако если температура наночастиц выше температуры плавления, но ниже температуры кипения, изменяется только их форма. Изменение и формы и размера частиц происходит при достижении ими температуры кипения.

Другой возможный механизм модификации наночастиц в растворе обсуждается в [91, 92]. Поскольку поглощенная энергия лазерного излучения в результате теплопроводности передается окружающей жидкости, то некоторое время после лазерного импульса наночастица окружена паровой оболочкой. Давление пара в оболочке на начальной стадии близко к давлению насыщенных паров жидкости при температуре плавления материала наночастицы (около 10^3 К для таких металлов, как Au, Ag и Cu). Взаимодействие расплавленной наночастицы с парами жидкости высокого давления может приводить к фрагментации наночастиц, например в силу асимметрии парового облака [92].

Механизмы декомпозиции частиц вследствие приобретения заряда в результате фотоэлектронной эмиссии [93] могут быть эффективны при возбуждении лазерным излучением УФ диапазона, когда энергия фотона превышает работу выхода электрона из металла. В частности, механизм кулоновского разрыва расплавленных частиц авторы работы [93] рассматривают на примере наночастиц серебра, подвергнутых воздействию лазерного излучения с длиной волны 266 нм.

Для наночастиц золота эффекты нагрева признаны определяющими при лазерном воздействии на $\lambda = 532 \text{ нм}$ [94]. Облучение наночастиц лазерным излучением, длина волны которого попадает в область плазмонного резонанса, как правило, приводит к уменьшению размера частиц в результате поглощения света частицами и их частичного испарения.

На рис.21 показаны типичные оптические спектры поглощения наночастиц золота, полученных путем абля-

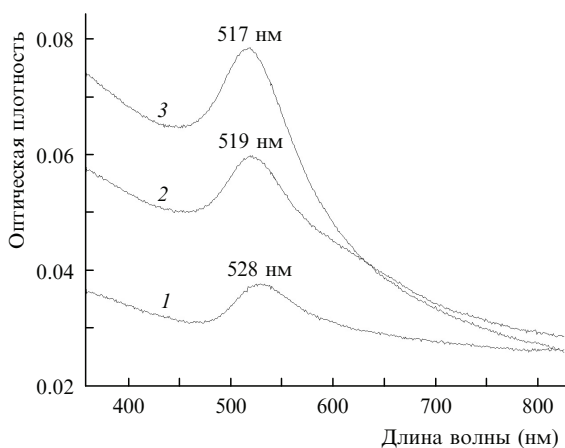


Рис.21. Оптические спектры поглощения наночастиц золота до (1) и после лазерного воздействия в течение 3 мин на длинах волн 532 (2) и 266 нм (3).

ции металлической мишени в этаноле излучением второй гармоники аломоиттриевого лазера (длительность импульса 15 нс, плотность энергии 5 Дж/см^2), а затем подвергнутых лазерному облучению в отсутствие мишени в течение 3 мин на длинах волн 532 и 266 нм. Плотность энергии облучения составляла 0.3 и 0.1 Дж/см^2 соответственно. Как видно из рисунка, положение максимального поглощения смещается в коротковолновую сторону (от 528 к 519 нм для облучения на $\lambda = 532 \text{ нм}$ и к 517 нм для $\lambda = 266 \text{ нм}$).

В соответствии с теорией Ми, описывающей оптические свойства малых металлических частиц, наблюдаемый сдвиг положения максимума поглощения свидетельствует о том, что лазерное дооблучение коллоидного раствора приводит к уменьшению среднего размера частиц [31]. Фрагментации в первую очередь подвергаются более крупные частицы, поглощающие значительную долю лазерного излучения из-за большего сечения поглощения. После лазерного воздействия наблюдалось увеличение УФ поглощения, что соответствует увеличению концентрации атомов Au в растворе. Изменение поглощения после лазерного воздействия свидетельствует о том, что суммарная концентрация частиц Au в растворе также растет. С другой стороны, сужение красного хвоста полосы плазмонного резонанса может быть приписано уменьшению концентрации агрегатов частиц [82].

ПЭМ-изображения образцов до и после воздействия на них лазерного излучения подтверждают предположение о фрагментации частиц, сделанное на основании анализа спектров поглощения. После дополнительного облучения относительно большие (15–20 нм) частицы уменьшаются в размере до 2.5–5 нм.

Отметим, что лазерное облучение металлических коллоидов может вызвать не только фрагментацию, но и слияние частиц вследствие фототермического сплавления [83, 95]. Отметим также важную роль типа растворителя (стабилизатора) в доминировании того или иного сценария лазерно-стимулированной модификации [86].

На рис.22 представлены микрофотографии наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в водном растворе фруктозы с концентрацией 0.14 моль/л до и после дополнительного облучения излучением с $\lambda = 532 \text{ нм}$ и плотностью энергии в импульсе 0.3 Дж/см^2 . Как видно из рисунка, лазерное облучение приводит к образованию агломератов, состоящих из множества находя-

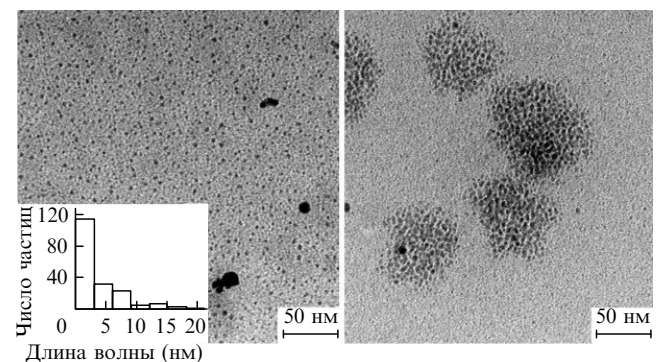


Рис.22. ПЭМ-изображения наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в водном растворе фруктозы с концентрацией 0.14 моль/л до (слева) и после дополнительного облучения излучением с длиной волны 532 нм и плотностью энергии в импульсе 0.3 Дж/см^2 (справа). Исходный коллоид содержит сферические частицы диаметром 3–5 нм.

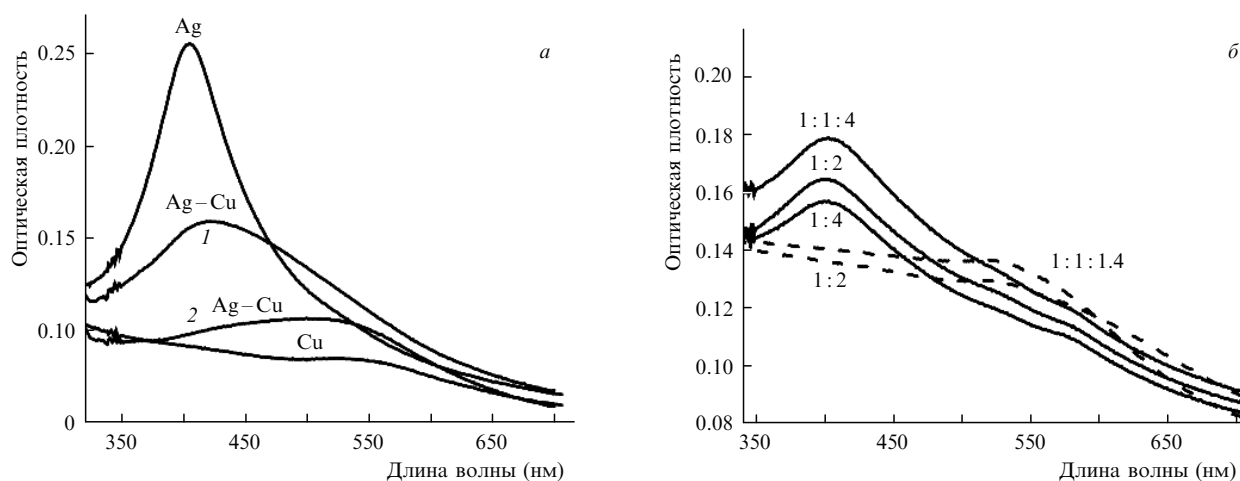


Рис.23. Спектры поглощения исходного (1) и подвергнутого воздействию излучения второй гармоники Nd³⁺:YAG-лазера (2) коллоидных растворов биметаллических Ag–Cu-наночастиц (спектры отдельных коллоидов серебра и меди обозначены как Ag и Cu) (а), а также спектры поглощения смеси монометаллических частиц серебра и меди до (сплошные кривые) и после (штриховые кривые) дополнительного воздействия излучения второй гармоники алюмоиттриевого лазера ($\lambda = 532$ нм, 400 мДж/см²).

щихся в тесном контакте друг с другом мелких наночастиц.

Оптические спектры биметаллических частиц Ag–Cu также оказались восприимчивы к дополнительному лазерному излучению. Дооблучение коллоидных растворов излучением второй гармоники Nd:YAG-лазера (532 нм, 350 мДж/см²) приводит к относительному увеличению поглощения в области 500–580 нм и к уменьшению его для длин волн менее 500 нм (рис.23). Максимум поглощения в области плазмонного резонанса снижается, пик поглощения смещается в сторону больших длин волн по направлению к максимуму поглощения для меди. Кроме того, происходит уширение полосы поглощения, что хорошо видно для нормированных спектров поглощения. Изменения в спектрах поглощения свидетельствуют о дальнейшем изменении структуры и/или морфологии биметаллических частиц в результате воздействия на них лазерного излучения.

Следует отметить, что эти изменения отличаются от изменений спектров поглощения смеси монометаллических частиц серебра и меди после дополнительного воздействия излучения (400 мДж/см²) второй гармоники алюмоиттриевого лазера. Исходные коллоиды были подготовлены лазерной абляцией (1064 нм) соответствующих металлических мишеней в этаноле. Два отдельных максимума, соответствующих плазмонным полосам каждого металла, наблюдаются в случае смеси монометаллических частиц до воздействия лазерного излучения. Облученные смеси характеризуются широкими спектрами поглощения с максимумом в области 550–560 нм. Следует отметить, что вызванные лазером спектральные изменения зависят от времени облучения. Промежуточные спектры поглощения коллоидного раствора соответствуют сформированным контактирующими наночастицами промежуточным структурам сложной формы. Подобное преобразование спектров при лазерном облучении смесей Ag- и Cu-коллоидов наблюдалось Шафеевым и сотр. [90]. Результаты экспериментов показали, что окончательно сформированные Ag–Cu-частицы имели, скорее, смешанную структуру сплава, чем структуру ядро–оболочка, хотя серебро и медь не могут образовывать твердые растворы при комнатной температуре.

Спектры поглощения облученных биметаллических Ag–Cu-наночастиц свидетельствуют, скорее всего, об образовании гибридных частиц с доминирующим содержанием меди в частице [96]. Аналогичным образом лазерное облучение наночастиц латуни (60 % Cu, 40 % Zn) в этаноле приводило к вытеснению цинка на периферию частицы и к постепенному смещению их плазмонного резонанса к плазмонному резонансу медных наночастиц [39, 92]. Предполагается, что при облучении наночастиц латуни они теряют цинк, который, по-видимому, переходит в раствор в виде оксида либо гидроксида. Авторы объясняют внутреннюю сегрегацию малых композитных наночастиц, подвергнутых лазерному воздействию, воздействием высокого давления, приводящим к модификации фазовой диаграммы композитных частиц. Компонент с более низкой температурой плавления вытесняется к периферии частицы.

Ожидается, что метод лазерно-индуцированной модификации смеси отдельных коллоидов может быть распространен на другие материалы, в частности наши недавние эксперименты показали, что лазерное облучение смеси Gd- и Si-коллоидов, приготовленных методом лазерной абляции в этаноле, приводит к формированию фазы Gd₃Si₄ [97], а лазерное облучение смеси частиц ZnO и Ag способствует формированию легированных структур оксида цинка.

10. Заключение

Таким образом, в настоящей статье приведен обзор исследований, посвященных формированию и модификации наноразмерных частиц с помощью лазерной абляции твердотельных мишеней в жидкостях. Подытожены результаты применения режимов одиночных и сдвоенных лазерных импульсов, найдены оптимальные характеристики лазерных импульсов и схемы взаимной конфигурации световых пучков для формирования наноразмерных биметаллических частиц (на примере Ag–Cu и Ag–Au), люминесцирующих частиц оксида цинка, магнитных гадолинийсодержащих частиц.

Продемонстрировано, что метод лазерной абляции в жидкости является эффективным и универсальным инструментом для синтеза наночастиц различного состава,

обладая определенной гибкостью в управлении их свойствами при соответствующем выборе лазерных параметров и природы жидкости, в частности путем комбинирования различных твердотельных мишеней и жидкостей для получения наноструктур нового состава, таких, например, как материалы несмешиваемых сплавных и метастабильных фаз.

Показано, что лазерно-индуцированные эффекты в металлических и композитных частицах могут быть использованы для селективной модификации их морфологии и внутренней структуры.

Из экспериментальных и теоретических исследований следует, что характеристики синтезируемых наночастиц зависят от свойств лазерной плазмы, в частности от плотности различных ее компонентов. Понимание закономерностей эволюции лазерной плазмы позволяет сделать оптимизацию условий синтеза более эффективной. В этом отношении методы разрешенных во времени оптической эмиссионной спектроскопии и регистрации изображений могут обеспечить получение важных данных для идентификации состава лазерной плазмы и контроля ее эволюции.

Лазерный синтез и модификация наночастиц в жидкостях относительно молодая, но быстро развивающаяся область исследований, обеспечивающая широкий спектр практических приложений. В настоящее время наночастицы используются для улучшения физических и химических свойств различных композиционных материалов. Новые применения ожидаются в медицине, электронике, катализе, оптике и биофотонике.

Обзор подготовлен в рамках совместного российско-белорусского проекта БРФФИ – РФФИ Ф10Р-115.

- Shafeev G.A. *Lasers in Chemistry 2* (Wienheim: Wiley VCH Verlag GmbH&Co, KGaA, 2008, pp 713–741).
- Kabashin A.V., Meunier M. *Recent Advances in Laser Processing of Advanced Materials* (Oxford: Elsevier, 2006, pp 1–36).
- Yang G.W. *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 648 (2007).
- Wang A.Q., Liu J.-H., Linb S.D., Lin T.-S., Mou C.-Y. *J. Catalysis*, **233**, 186 (2005).
- Bogaerts A., Chen Zh., Gijbels R., Vertes A. *Spectrochim. Acta B*, **58**, 1867 (2003).
- Amans D., Chenus A.-C., Ledoux G., Dujardin C., Reynaud C., Sublemontier O., Masenelli-Varlot K., Guillos O. *Diamond & Related Mater.*, **18**, 177 (2009).
- Morales A.M., Lieber C.M. *Science*, **279**, 208 (1998).
- Tsuji T., Toshihiko K., Hamagami T., Kawamura T., Yamaki J., Tsuji M. *Chem. Lett.*, **33**, 1136 (2004).
- Patil P.P., Phase D.M., Kulkarni S.A., Ghaisas S.V., Kulkarni S.K., Kanrkar S.M., et al. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 238 (1987).
- De Giacomo A., Dell'Aglio M., De Pascale O. *Appl. Phys. A*, **79**, 1035 (2004).
- De Giacomo A., Dell'Aglio M., De Pascale O., Capitelli M. *Spectrochim. Acta B*, **62**, 721 (2007).
- Sakka T., Iwanaga S., Ogata Y.H., Matsunawa A., Takemoto T. *J. Chem. Phys.*, **112**, 8645 (2000).
- Sakka T., Takatani K., Ogata Y.H., Mabuchi M. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, 65 (2002).
- Brennen C.E. *Cavitation and Bubble Dynamics* (Oxford: Oxford University Press, 1995).
- De Giacomo A., Dell'Aglio M., Colao F., Fantoni R. *Spectrochim. Acta B*, **59**, 1431 (2004).
- Pichahchy A.E., Cremers D.A., Ferris M.J. *Spectrochim. Acta B*, **52**, 25 (1997).
- Невар Е.А., Савастенко Н.А., Брюзер В., Лопатик Д.А., Мэй Ф., Буцень А.В., Тарасенко Н.В., Бураков В.С. *ЖПС*, **77**, 136 (2010).
- Nakamura S., Ito Y., Sone K. *Anal. Chem.*, **68**, 2981 (1996).
- Lazic V., Colao F., Fantoni R., Spizzichino V. *Spectrochim. Acta B*, **60**, 1002 (2005).
- Lazic V., Colao F., Fantoni R., Spizzichino V. *Spectrochim. Acta B*, **60**, 1014 (2005).
- Sakka T., Oguchi H., Ogata Y.H. *J. Phys. Conf. Ser.*, **59**, 559 (2007).
- Sakka T., Yamagata H., Oguchi H., Fukami K., Ogata Y. H. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 9576 (2009).
- Burakov V.S., Tarasenko N.V., Butsen A.V., Rozantsev V.A., Nedel'ko M.I. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **30**, 107 (2005).
- Бураков В.С., Буцень А.В., Тарасенко Н.В. *Изв. вузов. Сер. Приборостроение*, **49**, 146 (2006).
- Arepalli S., Scott C.D. *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 139 (1999).
- Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E. *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 49 (1995).
- Burakov V.S., Tarasenko N.V., Nedel'ko M.I., Isakov S.N. *Spectrochim. Acta B*, **63**, 19 (2008).
- Sakka T., Saito K., Ogata Y.H. *J. Appl. Phys.*, **97**, 014902 (2005).
- Liang C.H., Shimizu Y., Sasaki T., Koshizaki N. *Appl. Phys. A*, **80**, 819 (2005).
- Бураков В.С., Буцень А.В., Тарасенко Н.В. *ЖПС*, **77** (3), 416 (2010).
- Boren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: Wiley, 1983).
- Link S., Burda C., Nikoobakht B., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6152 (2000).
- Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer, 1995).
- Gonzalo J., Babonneau D., Afonso C.N., Barnes J.-P. *J. Appl. Phys.*, **96**, 5163 (2000).
- Буцень А.В., Невар Е.А. *Весті НАН Беларусі*, **5**, 94 (2006).
- Callegari A., Tonti D., Cheggui M. *Nanoletters*, **3**, 1565 (2003).
- Kawasaki M., Nishimura N. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2208 (2006).
- Lee I., Han S.W., Kim K. *Chem. Commun.*, **18**, 1782 (2001).
- Воронов В.В., Казакевич П.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **34**, 951 (2004).
- Poondi D., Dobbins T., Singh J. *J. Mater. Sci.*, **35**, 6237 (2000).
- Compagnini G., Messina E., Puglisi O., Nicolosi V. *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 1007 (2007).
- Hodak J.H., Henglein A., Giersig M. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11708 (2000).
- Chen Y.-H., Yeh C.-S. *Chem. Commun.*, **4**, 371 (2001).
- Kamat P.V. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 7729 (2002).
- Zeng H.B., Cai W.P., Li Y. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 18260 (2005).
- Liang C.Y., Shimizu T., Sasaki N., Koshizaki M. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9220 (2003).
- Bajaj G., Soni R.K. *J. Nanopart. Res.*, **12**, 2597 (2010).
- Henglein A. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5457 (1993).
- Бокшиц Ю.В., Шевченко Г.П., Свиридов В.В. *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук*, **1**, 19 (2001).
- Tarasenko N.V., Butsen A.V., Nevar A.A. *Appl. Phys. A*, **93**, 837 (2008).
- Sasaki K., Nakamuta Y., Hirajima T., Tuovinen O.H. *Hydrometallurgy*, **95**, 153 (2009).
- Rath R.K., Subramanian S., Sivanandam V., Pradeep T. *Can. Metal. Quart.*, **40** (1), 1 (2001).
- Anikin K.V., Melnik N.N., Simakin A.V., et al. *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 357 (2002).
- Li Y., Xu G., Zhu Y.L., Ma X.L., Cheng H.M. *Sol. State Commun.*, **142**, 441 (2007).
- Usui H., Shimizu Y., Sasaki T. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 120 (2005).
- He C., Sasaki T., Usui H., Shimizu Y., Koshizaki N. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **191**, 66 (2007).
- He C., Sasaki T., Shimizu Y., Koshizaki N. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 2196 (2008).
- Singh S.C., Gopal R. *Phys. E: Low-Dimensional Syst. Nanostruct.*, **40**, 724 (2008).
- Thareja R.K., Shukla S. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 8889 (2007).
- Fan Z., Lu J.G. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **5**, 1561 (2005).
- Özgür Ü., Alilov Y.I., Liu C. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005).
- Klingshirm C. *Phys. Stat. Sol. B*, **244**, 3027 (2007).
- Pearton S.J., Norton D.P., Ip K., Heo Y.W., Steiner T. *Prog. Mater. Sci.*, **50**, 293 (2005).
- Rakhshani A.E., Kokaj J., Mathew J., Peradeep B. *App. Phys. A*, **86**, 377 (2007).
- Labuayai S., Promarak V., Maensiri S. *Appl. Phys. A*, **94**, 755 (2009).

66. Жерихин А.Н., Худобенко А.И., Вильямс Р.Т., Вилкинсон Д., Усер К.Б., Хюнг Г., Воронов В.В. *Квантовая электроника*, **33** (11), 975 (2003).
67. Zhao S., Zhou Y., Zhao K., Liu Z., Han P., Wang S., Xiang W., Chen Z., Lü H., Cheng B., Yang G. *Phys. B*, **373**, 154 (2006).
68. Djuricic A.B., Leung Y. H., Tam K.H., Hsu Y.F., Ding L., Ge W.K., Zhong Y.C., Wong K.S., Chan W.K., Tam H.L., Cheah K.W., Kwok W.M., Phillips D.L. *Nanotechnol.*, **18**, 095702 (2007).
69. Ozerov I., Arab M., Safarov V.I. *Appl. Surf. Sci.*, **226**, 242 (2004).
70. Song Y.-W., Kim K., Lee S.Y. *Thin Sol. Films*, **518** (4), 1318 (2009).
71. Bohigas X., Molins E., Roig A., Tegada J., Zhang X.X. *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 538 (2000).
72. Giguere A., Foldeaki M., Gopal B.R., Chahine R., Bose T.K., Frydman A., Barclay J.A. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 2262 (1999).
73. Tishin A. M., Spichkin Yu.I. *Magnetocaloric Effect and its Application* (Bristol – Philadelphia: Inst. Phys. Publ., 2003).
74. Wickham J.N., Herhold A.B., Alivisatos A.P. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 923 (2000).
75. Tartaj P., Morales M.P. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**, R182 (2003).
76. Aruna I., Mehta B.R., Malhotra L.K., Shivaprasad S.M. *Adv. Func. Mater.*, **15**, 131 (2005).
77. Si P.Z., Skorvanek I., Kovac J., Geng D.Y., Zhao X.G., Zhang Z.D. *J. Appl. Phys.*, **94**, 6779 (2003).
78. Dosev D., Nichkova M., Liu M., Guo B., Liu G.-Y., Hammock B.D., Kennedy I.M. *J. Biomed. Opt.*, **10** (6), 064006 (2005).
79. Goddon W.O., Carter J.A., Tissue B.M. *J. Luminesc.*, **108**, 339 (2004).
80. Ledoux G., Amans D., Dujardin C., Masenelli-Varlot M. *Nanotechnol.*, **20** (44), 445605 (2009).
81. Link S., El Sayed M.A. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **19** (3), 409 (2000).
82. Mafuné F., Kohno J., Takeda Y., Kondow T., Sawabe H. *J. Phys. Chem. B*, **106** (34), 8555 (2002).
83. Tsuji T., Okazaki Y., Higuchi T., Tsuji M. *Appl. Surf. Sci.*, **211**, 189 (2003).
84. Takami A., Kurita H., Koda S. *J. Phys. Chem. B*, **103** (8), 1226 (1999).
85. Sugiyama M., Okazaki H., Koda S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (7A), 4666 (2002).
86. Sun F., Cai W., Li Y., Duan G., Nichols W.T., Liang C., Koshizaki N., Fang Q., Boyd I.W. *Appl. Phys. B*, **81**, 765 (2005).
87. Tarasenko N.V., Butsen A.V., Nevar E.A., Savastenko N.A. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 4439 (2006).
88. Изгалиев А.Т., Симакин А.В., Шафеев П.А. *Квантовая электроника*, **34** (1), 47 (2004).
89. Burda C. *Optical Spectroscopy of Nanophase Material*. Ed. by Zhong Lin Wang (Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000, p. 197).
90. Kazakevich P.V., Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 4373 (2006).
91. Бозон-Вердюра Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **33** (8), 714 (2003).
92. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. *Труды ИОФАН*, **60**, 83 (2004).
93. Kamat P.V., Flumiani M., Hartland G.V. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3123 (1998).
94. Chandrakharan N., Kamat P.V., Hu J., Jones G.J. *Phys. Chem. B*, **104**, 11103 (2000).
95. Aslam M., Gopakumar G., Shoba T.L. *J. Colloid. Inter. Sci.*, **255**, 79 (2002).
96. Tsuji M., Hikino S., Sano Y., Horigome M. *Chem. Lett.*, **38**, 518 (2009).
97. Tarasenko N.V., Butsen A.V., Nedelko M.I., in *Proc. EOS Conf. on Laser Ablation and Nanoparticle Generation in Liquids (ANGEL 2010)* (Switzerland, Engelberg, 2010).