

роткой крови молекулы красителя десорбируются с поверхности наноалмазов и переносятся преимущественно в составе комплексов с молекулами сывороточного альбумина человека, к которым они демонстрируют сродство согласно данным [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В водном растворе образуются комплексы детонационных наноалмазов с индотрикарбоцианиновым красителем, которые характеризуются максимумом поглощения, батохромно смещенным относительно спектра мономеров красителя. В результате комплексообразования наблюдается тушение флуоресценции, при неизменном времени жизни и степени поляризации. В присутствии сыворотки крови человека комплексы наноалмаз-краситель распадаются, и молекулы красителя связываются с биомолекулами, предположительно сывороточным альбумином. При этом максимум поглощения красителя смещается батохромно, а интенсивность, степень поляризации и время жизни флуоресценции существенно возрастают. Данные наблюдения свидетельствуют о более прочном связывании красителя с белками сыворотки крови, чем с наноалмазами. Комплексы наноалмаз-краситель имеют потенциал для применения в качестве биозонда, флуоресценция которого включается в присутствии белков сыворотки крови. Флуоресценция зонда с максимумом при 756 нм попадает в окно прозрачности биологических тканей [5] и может использоваться для диагностики *in vivo*.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Luminescent nanodiamonds for biomedical applications / J.M. Say [et al.] // *Biophys. Rev.* – 2011. – V. 3, № 4. – P. 171–184.
2. Adsorption of drugs on nanodiamond: toward developments of a drug delivery platform / V.N. Mochalin [et al.] // *Molecular Pharmaceutics*. – 2013. – V. 10, № 10. – P. 3728–3735.
3. Belko N. V., Samtsov M. P., Gusakov G. A., Tarasau D. S., Lugovski A. A., Voropay E. S. / Spectral and luminescent properties and morphology of self-assembled nanostructures of an indotricarbocyanine dye / N.V. Belko [et al.] // *J. Appl. Spectr.* – 2019. – V. 85, № 6. – P. 997–1005.
4. Влияние комплексообразования с белками плазмы крови на спектральные характеристики трикарбоцианиновых красителей / Н.В. Белько [и др.] // *Вести БГПУ*. – 2018. – Серия 3, № 1. – С. 14–20.
5. Photodynamic therapy of cancer: an update / P. Agostinis [et al.] // *CA: a cancer journal for clinicians*. – 2011. – Vol. 61, № 4. – P. 250–281.

МАГНЕТРОННО-ЛАЗЕРНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР С НАНОРАЗМЕРНЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ЧАСТИЦАМИ

А. П. Бурмаков, В. Н. Кулешов, И. Н. Пархоменко

*Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: burmakov@bsu.by*

Представлен краткий анализ применения комбинированной магнетронно-лазерной технологии для формирования пленочных покрытий. Рассматривается методика формирования покрытий типа наночастицы Ti или Ag в диэлектрической матрице оксида титана. Обсуждаются результаты авторских работ по нанесению таких покрытий магнетронно-лазерной технологией, особенности образования комбинированного потока, структура и оптические характеристики покрытий.

Ключевые слова: комбинированная магнетронно-лазерная технология; пленки; наночастицы; наночастицы в матрице.

LASER ASSISTED MAGNETRON FORMATION OF FILM STRUCTURES WITH NANOSIZED METAL PARTICLES

A. P. Burmakov, V. N. Kuleshov, I. N. Parkhomenko

Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus

Corresponding author: A. P. Burmakov (burmakov@bsu.by)

A brief analysis of the application of the combined magnetron-laser technology for the formation of film coatings is presented. The technique of the formation of coatings such as Ti or Ag nanoparticles in dielectric titanium oxide matrix is considered. The results of the author's work on the deposition of such coatings by laser assisted magnetron technology, the features of the formation of combined flow, the structure and optical characteristics of the coatings are discussed.

Key words: combined magnetron-laser technology; films; nanoparticles; nanoparticles in matrix.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени разработан значительный арсенал технологий формирования определенного типа и назначения пленочных структур, каждая из которых нашла свою нишу. Одновременное совмещение различных технологий нанесения пленочных покрытий призвано преодолеть ограничения уже существующих, найти новые возможности и алгоритмы напыления, выращивать пленки с новыми улучшенными и уникальными свойствами.

Среди комбинированных технологий следует отметить гибридную магнетронную и лазерную осаждения (PLDMS). Основной особенностью такого совмещения является то, что формирование покрытий происходит одновременно с помощью двух плазменных потоков, которые существенно отличаются по энергетике и плотности частиц, по временным характеристикам воздействия на подложку и наличию в формируемом покрытии нано- и микроразмерных включений. Количество известных исследований по применению PLDMS для осаждения пленочных покрытий немногочисленно по сравнению с количеством работ по формированию пленочных структур каждым методом в отдельности. Основное внимание исследователей, которые использовали технологию PLDMS, было обращено на создание твердых, прочных, устойчивых к механическому воздействию и термостабильных пленочных покрытий на основе углерода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ряду различных пленочных покрытий можно выделить тип покрытий, представляющих собой массив наноразмерных частиц в твердотельной матрице иной химической природы. В частности, это нанокристаллы кремния и германия в оксидной матрице SiO_2 или Al_2O_3 [1]. Большой интерес представляют наноструктуры для эффективного поглощения света на основе благородных металлов, в первую очередь, на основе наночастиц Ag благодаря появлению в них резонансного поглощения, вызванного поверхностным плазмонным резонансом (ППР). Методике формирования наночастиц Ag в твердотельных диэлектрических матрицах посвящены работы [2–5]. В [2] структура создавалась путем лазерной эрозии мишени Ag в водный раствор

поливинилового спирта и дальнейшего испарения воды с образованием полимерной матрицы. Последовательная эрозия мишени Ag и керамической мишени Al_2O_3 эксимерным лазером ArF (193 нм) позволила получить структуру, представляющую собой наночастицы Ag, покрытые тонким аморфным диэлектрическим слоем [3]. Такая структура формировалась в качестве поглощающего слоя солнечных элементов из халькопирита. Полимерные пленки поливинилбутирала с наночастицами Ag получены в [4] с целью их применения в качестве просветляющих покрытий для кремниевых фотоэлектрических преобразователей. В этой работе синтез наночастиц серебра проводился с помощью методики химического восстановления. Еще одним способом формирования рассматриваемых структур является высокодозная имплантация ионов Ag в поверхностный слой SiO_2 [5].

Работ о применении технологии PLDMS для нанесения диэлектрических пленочных покрытий, содержащих наночастицы Ag, не обнаружено. Ниже кратко рассмотрим некоторые наиболее существенные результаты применения этой технологии, полученные нами в [6–8].

Отличительной методической особенностью формирования рассматриваемого типа покрытий является то, что оксидная матрица TiO_2 осаждалась не путем лазерной эрозии керамической мишени, а путем магнетронного распыления Ti в смеси Ag и O_2 . Причем состав смеси поддерживался на постоянном заданном уровне в реальном масштабе времени с помощью оптической системы, датчиком которой служил малогабаритный спектрометр. Для формирования потока металлических частиц использован двухимпульсный частотный лазер на АИГ: Nd^3 с длиной волны 532 нм, длительностью импульсов 12 нс и задержкой между удвоенными импульсами 0,4 мкс, при которой обеспечивалась максимальное содержание ионов в лазерной плазме. Относительное расположение подложки, магнетрона, лазерной мишени, а также параметры лазерного излучения, магнетронного разряда и давление газа отмечены в [8].

При формировании комбинированного плазменного потока обнаружен ряд закономерностей, связанных с влиянием лазерной плазмы на характеристики магнетронного разряда. Возникновение лазерной плазмы сопровождается резким спадом напряжения горения и ростом тока магнетронного разряда до величин, характерных для дуговых разрядов. При фокусировке лазерного излучения на катод магнетронный разряд переходит в дуговой на 5–30 мкс. Причиной такого перехода является рост проводимости плазмы магнетронного разряда, вызванный попаданием в него расширяющейся лазерной плазмы с относительно высокой степенью ионизации. Следствием такого влияния является дополнительный вклад дугового разряда в оптическую эмиссию плазмы комбинированного потока. При фокусировке лазерного излучения на отдельную мишень изменение характеристик магнетронного разряда менее значительно. Магнетронный разряд переходит в дуговой даже при давлении в вакуумной камере ниже порога горения магнетронного разряда. Обнаружено, что при давлении 10^{-3} Па воздействие лазерного излучения на катод магнетрона приводит к формированию дугового разряда длительностью около 10 мкс, который переходит в тлеющий длительностью 200–300 мкс с током и напряжением близкими к этим параметрам для магнетронного разряда в атмосфере аргона при давлении 0,5 Па. В этом случае магнетронный разряд зажигается и горит в парах материала катода, образованных лазерным импульсом и следующим за ним дуговым разрядом.

Поскольку катодное пятно импульсного дугового разряда привязано к поверхности распыляемого материала оно может являться дополнительным источником мелкодисперсной капельной фазы в осаждаемой пленке. Подтверждением такого факта служат результаты рентгеноспектрального анализа элементного состава участков поверхности структуры, нанесенной на кремниевую подложку [8]. Кроме частиц Ag, регистрируемых на фоне титана и кислорода, который формировался при магнетронном осаждении TiO_2 , обнаружены частицы размером около 1 мкм, принадлежащие Ti. Содержание кислорода для таких частиц превышает фоновое значение окружающей TiO_2 матрицы, что указывает на значительное окисление частиц Ti. Повышенное содержание кислорода в месте расположения частиц Ti может быть обусловлено тем, что она образовалась на поверхности катода, который в процессе осаждения TiO_2 частично покрыт окисной пленкой. Кроме этого, на окисление частицы может влиять наличие в вакуумной камере кислорода, приводящего к поверхностному окислению частицы. По сравнению с поверхностной плотностью частиц Ag количество частиц Ti сравнительно мало. Это связано с относительно низкой энергией катодного пятна, которая не превышает 300 Вт при длительности его существования около 5 мкс.

Оптические и структурные свойства оксидных покрытий с частицами Ti и Ag изучались методами оптической, сканирующей электронной микроскопии, спектрофотометрии и атомной силовой микроскопии. Преобладающий размер частиц Ag лежит интервале 20–60 нм с поверхностной плотностью 90–150 на 1 мкм². Эти результаты значительно отличаются от структур с частицами титана, для которых размер составляет 50–150 нм с поверхностной плотностью 10–15 на 1 мкм². Толщины пленок близки и составляют 200–250 нм.

Основной особенностью структур, содержащих частицы Ag в TiO_2 , является наличие четко выраженной полосы поглощения, обусловленной ППР. Обнаружено, что нанесение на поверхность структуры тонкого слоя TiO_2 толщиной 10 нм с целью антикоррозионной защиты увеличивает поглощение полосы ППР примерно на 5 %. На оптические характеристики ППР влияет частота лазерных импульсов, которая определяет плотность металлических частиц в оксидной матрице. Спектры поглощения и пропускания структур Ag в TiO_2 с защитным слоем TiO_2 при частотах лазерных импульсов 1, 2 и 4 Гц и одинаковых остальных параметрах проведения процесса осаждения показали следующее. Величина максимума поглощения растет с 72 % до 97,5 % с ростом частоты импульсов. Полученное максимальное поглощение ППР превышает эту величину для структур, состоящих из наночастиц Ag в матрице из оксида кремния и поливинила [2, 4, 5]. Наблюдаемый сдвиг длины волны максимума поглощения от 450 до 400 нм с ростом частоты импульсов, вероятнее всего, связан с изменением характерного размера наночастиц серебра. Используя результаты [9], где представлена зависимость длины волны максимума поглощения полосы ППР от диаметра частиц серебра, установлено, что размер частиц Ag лежит в интервале от 65 до 30 нм с ростом частоты лазерных импульсов от 1 до 4 Гц. Это достаточно хорошо согласуется с результатами обработки изображений, полученными с помощью атомной силовой микроскопии. Частота лазерных импульсов существенно влияет на величину и ширину полосы пропускания. Минимум пропускания снижается от 13 % до 0,2–0,3 % с ростом частоты лазерных импульсов. Для частоты 4 Гц оптическая плотность в диапазоне 420–520 нм равна 2,6–2,7, что превышает указанные в [2, 4, 5] данные.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные результаты свидетельствуют об эффективности применения комбинированной магнетронно-лазерной технологии для получения пленочных структур типа металлические частицы в диэлектрической матрице. В частности, применение этой технологии для формирования покрытий с частицами Ag в матрице TiO_2 позволило достичь в них высокого поглощения, вызванного поверхностным плазмонным резонансом.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Горшков, О.Н. Наноразмерные частицы кремния и германия в оксидных диэлектриках. Формирование, свойства, применение / О.Н. Горшков, Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2006. – 83 с.
2. Гончаров, В.К. Формирование и комплексная диагностика спектрально-морфологических параметров наноразмерной фазы серебра в полимерной пленке / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, Д.И. Шиман // ЖПС. – 2010. – Т. 77, № 5. – С. 732–736.
3. Application of PLD to the production of plasmonic structures containing Ag nanoparticles based on chalcopyrite solar cells / G. Baraldi [et al.] // Energy Procedia. – 2011. – Vol. 10. P. 38–42.
4. Потапов, А.Л., Морфология серебряных наночастиц, сформированных в поливинилспиртовой пленке / А.Л. Потапов, Н.А. Иванов, В.Е. Агабеков // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – Т. 2, №3. – С. 24–29.
5. Попок, В.Н. Синтез наночастиц серебра в стеклах методом ионной имплантации и исследование их оптических свойств / В.Н. Попок, А.Л. Степанов, В.Б. Оджаев // ЖПС. – 2005. – Т. 72, № 2. – С. 218–223.
6. Бурмаков, А.П. Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение диэлектрических покрытий, содержащих металлические частицы / А.П. Бурмаков, О.Р. Людчик, В.Н. Кулешов // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2016. – № 2. – С. 41–48.
7. Бурмаков, А.П. Особенности формирования комбинированной магнетронно-лазерной плазмы в процессах нанесения пленочных покрытий / А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов, К.Ю. Прокопчик // ИФЖ. – 2016. – Т. 89, № 5. – С. 1281–1287.
8. Бурмаков, А.П. Комбинированное магнетронно-лазерное осаждение пленочных плазмонных структур оксида титана с наночастицами серебра / А.П. Бурмаков, В.Н. Кулешов, А.В. Столяров // Журнал Белорусского государственного университета. – Физика. – 2020. – Т. 1. – С. 54–59.
9. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков [и др.] // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 3. – С. 242–265.

ПЕРЕМЕЩЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ НАНООБЪЕКТОВ В БИОЛОГИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ СИЛАМИ СВЕТОВОГО ДАВЛЕНИЯ

Л. С. Гайда, Е. В. Матук, А. Ч. Свистун

Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, Гродно, 230023 Беларусь, e-mail: gls@grsu.by

Проведены теоретические исследования воздействия сил светового давления на диэлектрические наночастицы, которые находятся в жидкости эквивалентной крови человека. Рассмотрены основные выражения для расчета двух компонент сил светового давления: градиентной силы и силы рассеяния. Получены зависимости скорости перемещение наночастиц от времени воздействия лазерного излучения. Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для численных расчетов, для интер-