

文章编号: 0258-7025(2007)11-1582-07

脉冲激光烧蚀法制备 Ag 纳米粒子胶体

徐 兵¹, 宋仁国¹, 唐普洪¹, 王 晶¹, 柴国钟¹, 张银珠², 叶志镇²

(¹ 浙江工业大学机械制造及自动化教育部重点实验室, 浙江 杭州 310014)
² 浙江大学硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要 为了研究激光参数对 Ag 纳米粒子胶体的影响, 采用不同重复率和能量密度的脉冲激光对蒸馏水中的 Ag 靶烧蚀 10 min 来制备 Ag 纳米粒子胶体。通过透射电镜(TEM)和紫外-可见(UV-Vis)分光光度计分析了 Ag 纳米粒子胶体的大小、形貌和吸收光谱, 同时由 Image-ProPlus 软件分析计算了粒子的平均粒径及其分布。结果表明, 由重复率为 10 Hz, 能量密度为 4.2 J/cm² 的脉冲激光烧蚀 10 min 后制备的 Ag 胶体纳米粒子平均粒径最小 ($D = 17.54$ nm), 粒径分布最窄 ($\delta = 36.86$ nm), 且形貌较均匀。从而证实了通过调节激光参数来控制纳米粒子尺寸和形貌的可行性。另外, 在实验基础上, 应用“熔化生长”与“爆炸”模型讨论了激光烧蚀工艺参数对 Ag 纳米粒子胶体的影响规律。

关键词 材料; 纳米粒子; 胶体; 激光烧蚀; Ag

中图分类号 O 532⁺.25 **文献标识码** A

Preparation of Silver Nanoparticles Colloid by Pulsed Laser Ablation

XU Bing¹, SONG Ren-guo¹, TANG Pu-hong¹, WANG Jing¹,

CAI Guo-zhong¹, ZHANG Yin-zhu², YE Zhi-zhen²

¹ Key Laboratory of Mechanical Manufacturing and Automation, Ministry of Education,
Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

² State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

Abstract Silver nanoparticles colloid was prepared by pulsed laser ablation of silver target for 10 min in distilled water at different repetition rate and laser fluence to study the effect of laser ablation parameters on the silver nanoparticles colloid. Particles size, morphology and absorption spectroscopy of the obtained nanoparticles colloid were characterized by ultraviolet to visible (UV-Vis) spectrophotometer and transmission electron microscope (TEM), and the average diameter and diameter distribution were analyzed by Image-ProPlus software. The results showed that the average diameter of the silver nanoparticles prepared at repetition rate of 10 Hz and laser fluence of 4.2 J/cm² was the smallest ($D = 17.54$ nm), the distribution of particle size was narrowest ($\delta = 36.86$ nm) and the morphologies were fairly homogeneous. So it was confirmed that control of nanoparticles size and shape was possible by laser ablation parameters. In addition, based on the experimental results, the effects of laser ablation parameters on the silver nanoparticles colloid was discussed in terms of fragmentation and melting induced aggregation of colloidal particles by self-absorption of laser pulses.

Key words materials; nanoparticles; colloid; laser ablation; Ag

1 引 言

金属纳米粒子胶体是一种重要的纳米材料, 其

独特的性质已经引起人们广泛的关注^[1~3]。最近有关研究表明, 液相中脉冲激光烧蚀制备金属纳米粒子胶体^[4,5]是一种新型技术。与其他传统的制备金

收稿日期: 2006-12-28; 收到修改稿日期: 2007-04-18

基金项目: 浙江省自然科学基金青年科技人才培养项目(R405031)及浙江省教育厅专项任务(20051441)资助课题。

作者简介: 徐 兵(1982—), 男, 浙江人, 硕士研究生, 主要从事脉冲激光烧蚀制备纳米材料的研究工作。

E-mail: xubing198287@msn.com

导师简介: 宋仁国(1965—), 男, 辽宁人, 教授, 主要从事纳米表面工程研究。E-mail: songrg@zjut.edu.cn

属纳米粒子胶体的方法相比,脉冲激光烧蚀技术不能大量制备纳米材料,但是其优点是在溶液中没有化学试剂污染。因此,该方法提供的纯净金属纳米粒子胶体更有利于进一步应用。

在胶体合成中,由于金属纳米粒子的特性对其尺寸很敏感,因此控制金属纳米粒子尺寸就变得很重要。Takeshi Tsuji 等^[6]研究了激光波长对金属纳米粒子胶体生成的影响。然而,有关激光其他参数与金属纳米粒子特征间关系的研究却相对较少,国外,尤其是日本在 20 世纪 90 年代有过类似的工作报道,但却不够系统。本文通过改变激光重复率和能量密度来控制 Ag 纳米粒子特征,并利用金属纳米粒子烧蚀效率和自吸收作用讨论了激光烧蚀工艺参数对 Ag 纳米粒子胶体的影响。

2 实验方法

Ag 纳米粒子胶体的制备:将 Ag 靶(纯度 99.99%,大小为 10 mm×10 mm×1 mm)用乙醇清洗,蒸馏水去除有机杂质,再用体积分数为 10% 的盐酸冲洗 10 min 后去除氧化层,由超声波清洗 10 min 去除表面杂质,之后重复上述步骤 3 次。最后将处理过的 Ag 靶装入直径为 50 mm 的烧蚀室(经过蒸馏水洗净)中,并注入 10 mL 的蒸馏水。图 1 显示了制备 Ag 纳米粒子胶体的实验装置。图中 KrF 准分子激光器(Lamban Compex-102 型)脉宽为 30 ns,激光波长为 248 nm,输入电压为 20 kV。

实验前将激光光束调好焦距(使得激光光斑最亮),然后将装有 Ag 靶的烧杯放上。通过改变激光

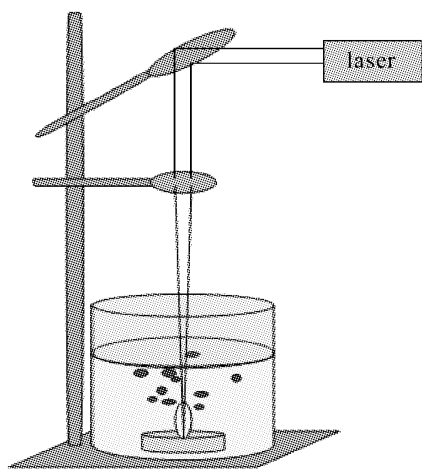


图 1 蒸馏水中脉冲激光烧蚀 Ag 纳米粒子胶体的实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus for the preparation of Ag nanoparticles colloid by pulsed laser ablation in distilled water

能量密度和重复率来烧蚀 Ag 靶,烧蚀时间为 10 min。激光照射过程中伴有浑浊物冒出,同时有响声,蒸馏水的颜色从微黄→深黄→银灰,并最后稳定下来。随着能量密度和重复率的增加,水色改变得越来越快。

实验结束后,将获得的胶体溶液安置在铜网上,由真空室蒸发烘干,重复 5 次以保证足够的 Ag 纳米粒子沉积下来。制备好的粒子粒径和形貌用 JEM200CX 透射电镜(TEM)来观察,同时粒径分布及大小可以在透射电镜图像中通过 Image-ProPlus 软件测量超过 300 个的纳米粒子获得。紫外吸收光谱由 JASCO V-550 扫描分光光度计对安置在石英单元中的胶体进行扫描获得。

3 实验结果

3.1 激光能量密度对 Ag 纳米粒子胶体形貌和粒径的影响

在无表面活性剂的蒸馏水中,如图 2 所示,当能量密度从 3.4 J/cm² 增加到 4.2 J/cm² 时,吸收峰位发生微小蓝移,半峰全宽(FWHM)减小;当 4.2~8.4 J/cm² 时,吸收峰发生红移,半峰全宽增加(由于能量密度在 5.5 J/cm² 时没有明显的吸收峰,故不考虑)。另外当能量密度从 3.4 J/cm² 增加到 4.2 J/cm² 时,紫外光谱的吸光度增加;当能量密度从 4.2~5.5 J/cm² 时,吸光度减少;当 5.5 J/cm² 经 6.4, 7.3 到 8.4 J/cm² 时,吸光度增加。

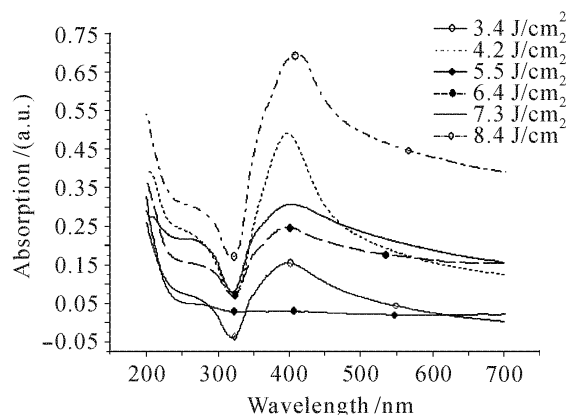


图 2 不同激光能量密度下制备的 Ag 胶体的紫外可见吸收光谱

Fig.2 UV-Vis absorption spectra of Ag nanoparticles colloid prepared at various laser fluence

研究表明,紫外可见吸收光谱中吸收峰的位置、形状与粒子的大小、形貌、分散状态等相关^[7]。一般来说,最大吸收峰位可粗略地表征粒子的粒径,吸收

峰位的波长越大,相应的粒子粒径也越大。如图 3 和图 4 所示,当能量密度小于 4.2 J/cm^2 时,平均粒径随能量密度的增加而减少;但是当能量密度大于

4.2 J/cm^2 时,平均粒径则随能量密度的增加而增加。最小平均粒径 $d_{\min} = d_{4.2 \text{ J/cm}^2} = 17.54 \text{ nm}$,最大平均直径 $d_{\max} = d_{8.4 \text{ J/cm}^2} = 38.85 \text{ nm}$ 。当能量密

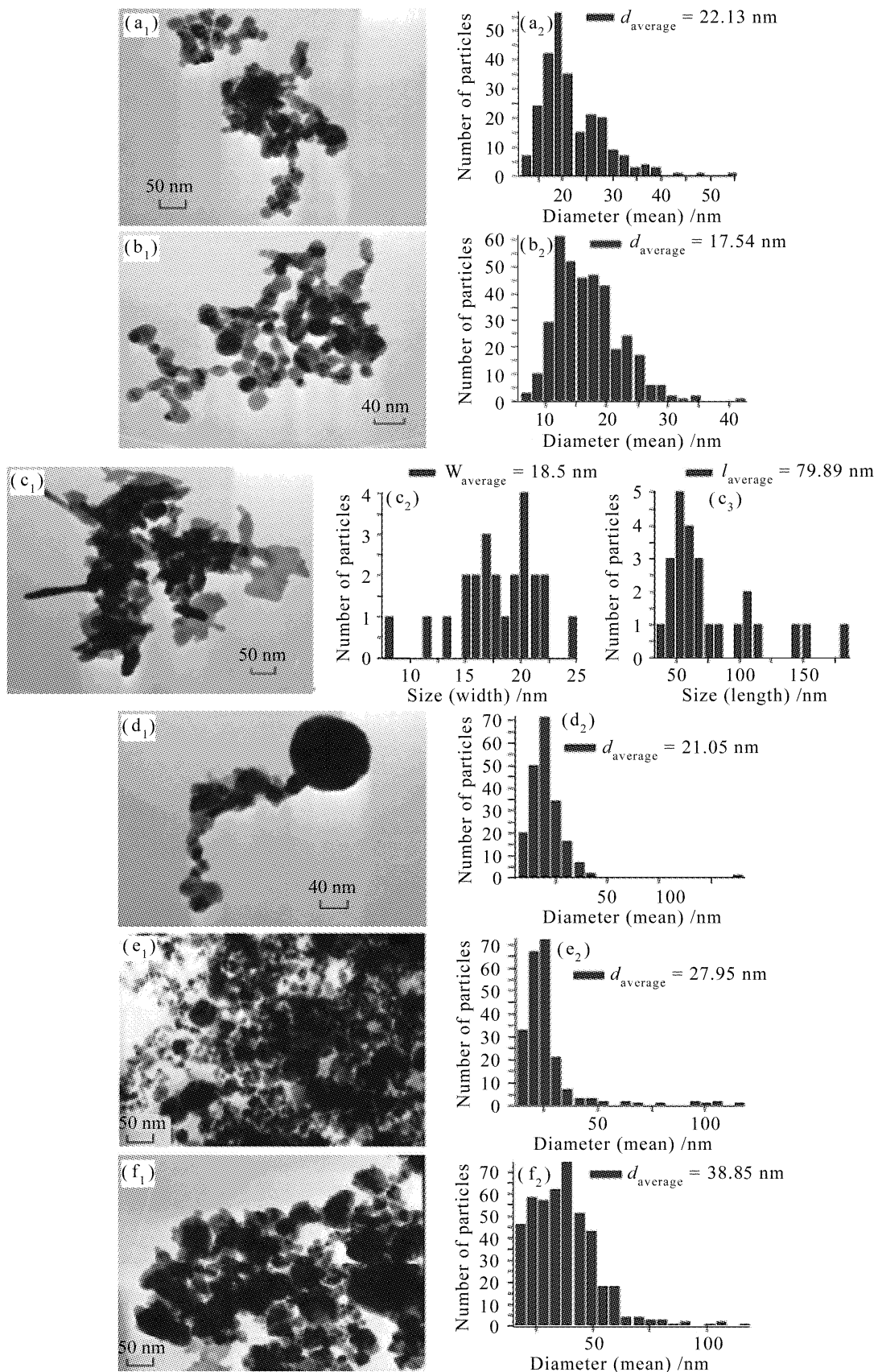


图 3 不同激光能量密度下制备的 Ag 胶体的透射电镜像及尺寸分布

Fig. 3 TEM and size distribution of Ag nanoparticles colloid prepared at various laser fluence

(a) 3.4 J/cm^2 ; (b) 4.2 J/cm^2 ; (c) 5.5 J/cm^2 ; (d) 6.4 J/cm^2 ; (e) 7.3 J/cm^2 ; (f) 8.4 J/cm^2

度为 4.2 J/cm^2 时,制备的粒子粒径分布的范围为 $5.85\sim 42.71 \text{ nm}$ (约为 36.86 nm),是所有能量密度中粒径分布最小的。此外,从紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱中还发现,当能量密度为 5.5 J/cm^2 时,紫外可见吸收光谱没有明显的吸收峰,然而从得到的数据中表明该吸收光谱有很多小吸收峰,这可能是由于所制备的 Ag 胶体形貌不规则造成的,如图 3 (c_1)所示。由于分布在 Ag 粒子间带跃迁的紫外区

域中的等离子体共振带强烈地反映了 Ag 粒子尺寸和形貌^[8],故烧蚀效率可以从 250 nm 时的间带吸收来估计。因此,随着能量密度的增加,烧蚀效率和吸收率增加,当能量密度达到 5.5 J/cm^2 时,烧蚀效率和吸收率突然减少,然后再增加。

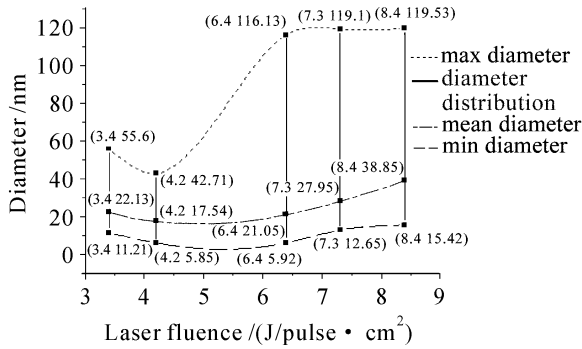


图 4 不同激光能量密度下所制备的 Ag 胶体粒径及其分布
Fig. 4 Diameter and size distribution of Ag nanoparticles colloid prepared at various laser fluence

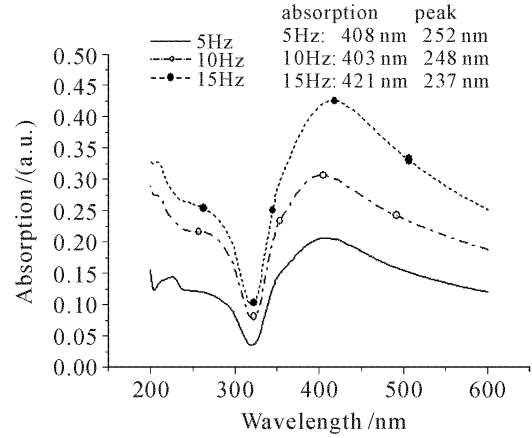


图 5 不同激光重复率下制备的 Ag 胶体的紫外可见吸收光谱

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of Ag nanoparticles colloid prepared at various laser repetition rate

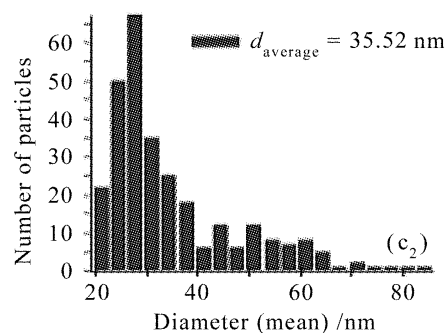
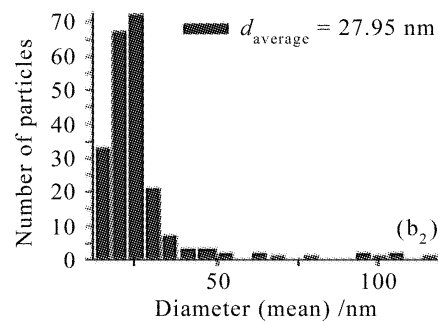
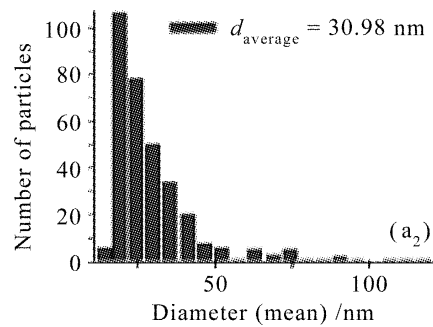
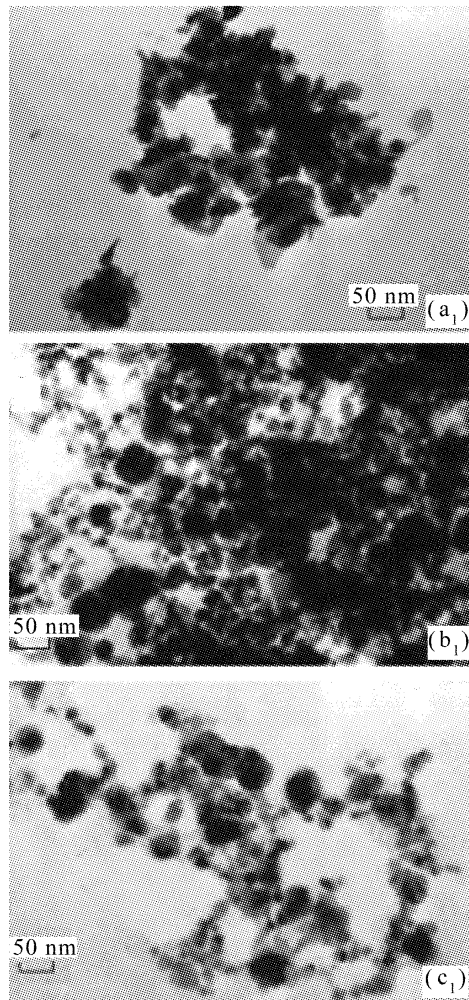


图 6 不同激光重复率下制备的 Ag 胶体的透射电镜像及尺寸分布

Fig. 6 TEM images and size distribution of Ag nanoparticles colloid prepared at various laser repetition rate

(a) 5 Hz; (b) 10 Hz; (c) 15 Hz

如图 4 所示,图中的竖线表示胶体粒子的粒径分布(即最大粒径与最小粒径之差),当能量密度从 3.4 J/cm^2 增加到 4.2 J/cm^2 以及从 6.4 J/cm^2 增加到 8.4 J/cm^2 时,胶体粒子的粒径分布随着能量密度的增加而减少。然而,当能量密度从 4.2 J/cm^2 增加到 6.4 J/cm^2 时,粒径分布随能量密度的增加而增加,大致上与图 2 的紫外可见吸收光谱相一致。

3.2 激光重复率对金属纳米粒子胶体形貌和尺寸的影响

在无表面活性剂的蒸馏水中,如图 5 所示,随着重复率的增加,最大吸收峰位先发生蓝移,再发生红移,同时吸收峰窄化并伴随着吸光度的增加。

如图 6 和图 7 所示,平均粒径 $d_{5 \text{ Hz}} = 30.98 \text{ nm}$ 大于 $d_{10 \text{ Hz}} = 27.95 \text{ nm}$, 小于 $d_{15 \text{ Hz}} = 35.52 \text{ nm}$, 如图 7 所示,尺寸分布随着激光重复率的增加而减小。这些都与图 5 的紫外可见吸收光谱相一致。另外,图 5 所示吸光度的提高表明烧蚀效率和吸收率随激光重复率的增加而提高。

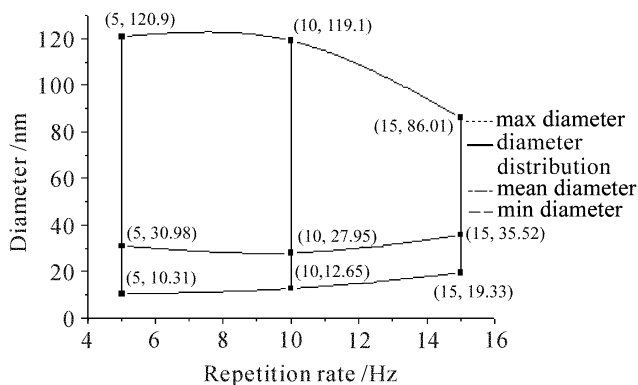


图 7 不同激光重复率下 Ag 胶体粒径及其分布

Fig. 7 Diameter and size distribution of Ag nanoparticles colloid prepared at various laser repetition rate

4 讨 论

4.1 能量密度效应

激光烧蚀制备 Ag 纳米粒子胶体有 3 个阶段:

1) 开始时,靶材吸收激光能量,并转变为热能^[9],Ag 板表面由于激光强烈的热反应立即熔化或气化。同时,银原子或团粒克服银表面结合能并逃离 Ag 表面从而在短时间内形成等离子体^[10],等离子体膨胀、爆炸产生 Ag 纳米粒子。此过程发生的时间很短。

2) 形成的 Ag 纳米粒子的自吸收过程。在此过程中存在着两种转化作用^[11]:“爆炸”,即大粒子吸收多个脉冲能量后爆炸成较小粒子。“熔化生

长”,即小粒子吸收多个脉冲能量后熔化并快速凝固团聚成较大粒子。实验中获知,当激光烧蚀到 7.5 min 时,“爆炸”和“熔化生长”达到了平衡,因而获得了平均粒径最小的纳米粒子。然而当激光继续烧蚀,此时“熔化生长”发挥主要作用,相比之下,“爆炸”几乎可忽略。因此,在无表面活性剂和“爆炸”忽略的情况下,定义 V_a 为 Ag 原子的有效体积, d_a 为 Ag 原子云中 Ag 原子的数量密度。 $r_p(t)$ 为缓慢生长 t 时间后粒子的半径,可表示为^[12]

$$r_p(t) = r_0 + (kV_a d_a v_a t / 4), \quad (1)$$

式中 v_a 为 Ag 原子或团粒的粒子速度,可看作恒定; k 为系数; r_0 为“爆炸”作用和“熔化生长”作用达到平衡时的最小粒子半径。 V_a 由银晶体中银原子的原子半径来计算得出,为 $1.25 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ 。

3) 激光关掉后,爆炸过程也就停止了,此时只有极少数团聚吸附还在进行,使得熔化了纳米粒子继续缓慢长大,直到所有的 Ag 原子耗尽为止。另外,由于周围溶剂的作用,这些 Ag 液滴快速凝固形成了最后的球状 Ag 纳米粒子。此阶段不会对激光关掉时形成的纳米粒子形貌和粒径产生重大影响。

实验中的 Ag 纳米粒子胶体由激光烧蚀 10 min 来制备,此时的 $r_p(t)$ 可由公式(1)获得。同时,由于只是改变激光能量密度(烧蚀效应时的其他条件不变),烧蚀过程中到达平衡条件的时间基本上不变。即不同激光能量密度下,最小平均粒径 r_0 大致上是在激光烧蚀 7.5 min 后获得的。另外,溶液中小团粒浓度的增加表明了爆炸率的增加。而爆炸率是随着激光能量密度增加而增加的,因为照射过的纳米粒子的内能增加了。即激光能量密度越高,光能被纳米粒子吸收后转化成的内能也越高,使更小的纳米粒子发生爆炸,因此最后获得的纳米粒子粒径也越小。因此随着能量密度的增加,在激光烧蚀 7.5 min 后获得的 Ag 纳米粒子数量密度 d_a 增加,平均纳米粒径 r_0 减少。

如图 3 所示,对低能量密度 (3.4 J/cm^2 , 4.2 J/cm^2) 来说,Ag 胶体的粒径(最小直径、最大直径、平均直径)和粒径分布随着能量密度的增加而减少,且各纳米粒子有着团聚结合的趋势,从而形成“珠”状粒子。由公式(1)知,Ag 胶体粒径 $r_p(t)$ 主要是受到爆炸后的纳米粒径 r_0 的影响。

对高能量密度 ($6.4 \sim 8.4 \text{ J/cm}^2$) 来说,Ag 胶体的粒径(最小直径、最大直径、平均直径)随着能量密度的增加而增加,而粒径分布则减少,并趋向稳定。

且各纳米粒子明显发生团聚吸附成“团”状。由公式(1)知, Ag 胶体粒径 $r_p(t)$ 主要是受到爆炸后 Ag 粒子的浓度 d_a 的影响。

然而, 当能量密度增加到 5.5 J/cm^2 时, 激光烧蚀制备 Ag 胶体出现了粒子粒径和形貌的改变。如图 3(c) 所示, 制备的 Ag 胶体形貌各异, 并发现了平均长度为 79.89 nm 且平均宽度为 18.5 nm 的纳米“棒”成堆地聚集在涂有碳膜的铜网上。从“棒”的形貌上看, 其宽度与前面能量密度下获得的纳米粒子粒径相似。

另外, 当能量密度为 6.4 J/cm^2 时, 如图 3(d₁) 所示, 一个粒径为 114.09 nm 的大球, 和连在一起的长度为 260 nm 且平均宽度为 21.06 nm 的纳米线, 而这条纳米线的宽度不是很均匀。

因此这些现象可能是由于能量密度的增加引起了纳米粒子熔化速度的加快, 使得溶液中纳米粒子分散的时间变短。同时, 由于能量密度的增加引起了爆炸率的增加, 使得溶液中纳米粒子的浓度也增加。即能量密度的增加, 导致了纳米粒子间的距离缩短。当“熔化生长”作用大于“爆炸”作用时, 溶液中纳米粒子熔合成“大球”状和“棒”状, 甚至是“线”状, 如图 8 所示。纳米“棒”的形成解释纳米线的形成提供了有力的证据。然而, 如何使纳米粒子依次排列形成“棒”状的机制还不是很清楚, 有待于进一步研究。

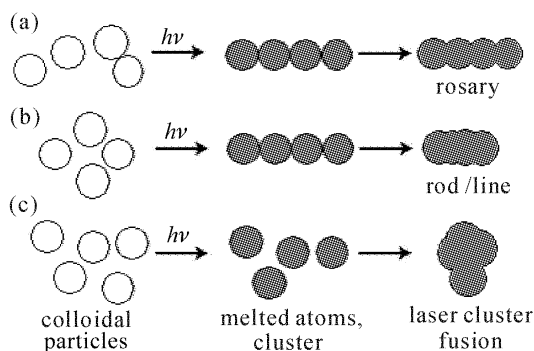


图 8 Ag 纳米粒子的熔合机制

(a) 低能量密度; (b) 中能量密度; (c) 高能量密度

Fig. 8 Fusion mechanism of Ag nanoparticles

(a) low fluence; (b) middle fluence; (c) high fluence

4.2 激光重复率效应

当激光重复率为 5 Hz 时, 前一个激光脉冲烧蚀出的大部分 Ag 纳米粒子有足够时间在下一个脉冲到达之前离开激光光路, 因此, 这些 Ag 纳米粒子只是由激光烧蚀靶材, 靶材升温后产生等离子体, 并且经水快速淬火后形成。此时相当于只进行了第一阶

段: 激光对靶材的作用。如图 6(a₂) 所示, 脉冲激光和金属靶材间作用爆炸出粒径分布宽化和形貌各异的金属纳米粒子。这与早期工作所表明的激光爆炸过程容易产生不均匀的粒子粒径和重大团聚^[13~15]相一致。

随着重复率的增加, 脉冲间隔时间愈来愈短, 照射形成的 Ag 纳米粒子在蒸馏水中分散的时间也愈来愈短, 同时因为在溶液中形成粒子的移动性比在气体中要低, 它们来不及分散而停留在下一个激光脉冲的光路上, 从而吸收了下一个激光脉冲。因此, 在高重复率下, 自吸收效应将粒径小于 5 nm 和大于 70 nm 的粒子转化为粒径适中的纳米粒子, 从而使最终形成的大部分 Ag 纳米粒子的粒径分布较窄且形貌较均匀。这种效应被认为是“多脉冲”烧蚀过程。如图 6(b₂) 所示, 10 Hz 下获得的胶体粒子粒径变小, 分布变窄, 这与激光连续照射在悬浮未分散的纳米粒子或许会减少粒子粒径及使粒径分布狭窄化^[16]相一致。另外, 纳米粒子平均粒径最小, 这可能是由于烧蚀过程中“爆炸”作用和“熔化生长”作用在此时达到了平衡条件。然而, 如图 6(c₂) 所示, 15 Hz 下获得的 Ag 纳米粒子胶体分布是最窄的, 其平均粒径却是最大的, 这有可能是在烧蚀过程中“熔化生长”作用大于“爆炸”作用。因此, 较大粒子 ($40 \sim 70 \text{ nm}$) 在高重复率下出现几乎是由自吸收后小型粒子的团聚引起的。总之, 高重复率下熔化形成较大的球形纳米粒子, 与低重复率下获得大型粒子的机制是不同的。

5 结 论

1) 在其他激光参数不变的情况下, 当能量密度小于 4.2 J/cm^2 时, 胶体粒子的平均粒径随能量密度的增加而减少; 当大于 4.2 J/cm^2 时, 平均粒径则随之增加。当能量密度小于 4.2 J/cm^2 和大于 6.4 J/cm^2 时, 粒径分布是随着能量密度的增加而减少; 然而在 $4.2 \sim 6.4 \text{ J/cm}^2$ 的范围内, 粒径分布则随之增加。

2) 在其他激光参数不变的情况下, 随着重复率的增加, 获得的 Ag 胶体平均粒径 $D_{5 \text{ Hz}} > D_{10 \text{ Hz}} < D_{15 \text{ Hz}}$, 粒径分布窄化。

3) 改变激光重复率和能量密度来控制 Ag 胶体粒子特征是可行的。

参 考 文 献

- 1 Yao Jianhua, Zhang Wei. Ni-coated nano- Al_2O_3 composite

- coating prepared by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5):705~708
- 姚建华, 张伟. 激光熔覆镍包纳米氧化铝[J]. *中国激光*, 2006, **33**(5):705~708
- 2 Wu Run, Xie Changsheng, Wang Aihua *et al.*. Optical absorbability of ZnO nanopowders and application in surface-hardening of materials [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(11): 1053~1056
- 吴润, 谢长生, 王爱华等. ZnO 纳米粉吸光特性及其应用实例[J]. *中国激光*, 2003, **30**(11):1053~1056
- 3 Wang Qincheng, Yu Guoqing. Optical absorption properties of Au-SiO₂ nanocomposites [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(5):783~786
- 王勤诚, 俞国庆. Au/SiO₂ 纳米复合材料的吸光性质[J]. *光学学报*, 2006, **26**(5):783~786
- 4 A. P. Alivisatos. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals [J]. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**(31):13226~13239
- 5 Fumitaka Mafuné, Oun-ya Kohno, Yoshihiro Takeda *et al.*. Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(35):8333~8337
- 6 Takeshi Tsuji, Kenzo Iryo, Norihisa Watanabe *et al.*. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution; influence of laser wavelength on particle size [J]. *Applied Surface Science*, 2002, **202**(1-2):80~85
- 7 Chen Zongqi, Wang Guangxin. *Colloid and Interface Chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2001. 138~147
- 陈宗淇, 王光信. *胶体和表面化学* [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001. 138~147
- 8 Takeshi Tsuji, Kenzo Iryo, Yukio Nishimura *et al.*. Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution; influence of laser wavelength on the ablation efficiency (II) [J]. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2001, **145**(3):201~207
- 9 D. Von der Linde, K. Sokolowski-Tinten. The physical mechanisms of short-pulse laser ablation [J]. *Applied Surface Science*, 2000, **154-155**:1~10
- 10 V. Craciun, N. Bassim, R. K. Singh *et al.*. Laser-induced explosive boiling during nanosecond laser ablation of silicon [J]. *Applied Surface Science*, 2002, **186**(1-4):288~292
- 11 Fumitaka Mafuné, Jun-ya Kohno, Yoshihiro Takeda *et al.*. Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**(22): 5114~5120
- 12 Fumitaka Mafuné, Jun-ya Kohno, Yoshihiro Takeda *et al.*. Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(39):9111~9117
- 13 S. Link, C. Burda, M. B. Mohameed *et al.*. Laser photothermal melting and fragmentation of gold nanorods; energy and laser pulse-width dependence [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**(9):1165~1170
- 14 S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht *et al.*. Laser-induced shape changes of colloid gold nanorods using femtosecond and nanosecond laser pulses [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(26):6152~6163
- 15 Hiroaki Fujiwara, Shozo Yanagida, Prashant V. Kamat. Visible laser induced fusion and fragmentation of thionicotinamide-capped gold nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**(17):2589~2591
- 16 Akinori Takami, Hideaki Kurita, Seiichiro Koda. Laser-induced size reduction of noble metal particles [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**(3):1226~1232