

Образование наночастиц меди и латуни при лазерной абляции в жидкости

П.В.Казакевич, В.В.Воронов, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев

Экспериментально исследован процесс образования наночастиц при абляции меди и латуни импульсным излучением Nd: YAG- и медного лазеров в воде, этаноле и ацетоне. Наночастицы исследуются с помощью рентгеновской дифрактометрии, оптической спектроскопии и просвечивающего электронного микроскопа. Показано, что образующиеся наночастицы меди и латуни характеризуются плазмонным резонансом, лежащим в видимой области спектра вблизи 580 и 510 нм. Наночастицы латуни, полученные абляцией в этаноле, имеют оболочку толщиной около 10 нм при среднем размере 20–30 нм. При этом наблюдается заметная химическая модификация этанола, выражающаяся в появлении интенсивных полос поглощения в УФ области спектра. Установлено, что при лазерном облучении наночастиц латуни в жидкости их спектр поглощения постепенно трансформируется в спектр наночастиц меди.

Ключевые слова: лазерная абляция, наночастицы, плазмонный резонанс.

1. Введение

Лазерная абляция твердых тел в жидкостях является альтернативным методом получения разнообразных наночастиц [1–10]. Химические методы получения наночастиц, в частности металлических, хорошо известны, но при этом кроме наночастиц, образующихся в результате реакций восстановления или ионного обмена, жидкость всегда содержит другие ионы и продукты реакции, которые невозможно от нее отделить. Лазерная абляция твердых тел в жидкостях в принципе свободна от этого ограничения, т. к. при этом наночастицы образуются вследствие механического взаимодействия плотных паров жидкости с расплавленным слоем на поверхности мишени. Это, разумеется, не исключает химического взаимодействия наночастиц с парами окружающей жидкости, особенно эффективного при повышенной температуре мишени во время лазерного импульса. С другой стороны, практически всегда можно выбрать жидкость, минимизирующую указанное химическое взаимодействие.

Наночастицы, образовавшиеся в процессе лазерной абляции, могут сами нагреваться в лазерном пучке во время импульса. Температура наночастицы пропорциональна пиковой мощности лазерного излучения, а ее эффективное сечение поглощения уменьшается по мере увеличения отстройки частоты лазерного излучения от частоты плазмонного резонанса свободных носителей в металлической наночастице [11].

В ряде случаев при лазерной абляции химическое взаимодействие наночастиц с жидкостью может приводить к модификации их физико-химических свойств. Скорость

такого взаимодействия сильно изменяется в процессе лазерной абляции. Горячие наночастицы, эжектированные из мишени во время лазерного импульса, могут весьма эффективно взаимодействовать с парами окружающей жидкости, но это взаимодействие быстро прекращается с уменьшением температуры после окончания лазерного импульса. Уже сформировавшийся коллоидный раствор продолжает взаимодействовать с растворенными в жидкости газами, например с кислородом воздуха. Скорость такого окисления при комнатной температуре мала, но эффект окисления может быть весьма заметным в силу большой удельной поверхности наночастиц. Так или иначе, образующиеся в результате химического взаимодействия продукты могут заметно изменять морфологию и оптические свойства коллоидного раствора. Большинство из известных к настоящему времени работ посвящены получению наночастиц благородных металлов лазерной абляцией в жидкости. В этом случае взаимодействие образовавшихся наночастиц как с жидкостью, так и с растворенными в жидкости газами минимально. В случае абляции мишеней из более химически активных металлов возможно значительно большее разнообразие состава генерированных наночастиц. Например, при лазерной абляции титана в жидкости возможно получение наночастиц собственно титана, его карбида либо оксида путем лишь подбора жидкости, в которой происходит абляция [8].

Наночастицы меди, аналогично наночастицам золота и серебра, имеют плазмонный резонанс в видимой области спектра [12]. В отличие от наночастиц этих благородных металлов, наночастицы меди, синтезированные химически, легко окисляются кислородом воздуха, растворенного в жидкости, и выраженный пик плазмонного поглощения исчезает [13, 14].

Многообразие продуктов реакции и, следовательно, различный состав наночастиц, образующихся при лазерной абляции, могут быть также связаны со специфическим катализом той или иной реакции. Информации о таких каталитических процессах практически нет, т. к. они

П.В.Казакевич, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: wrc@kapella.gpi.ru

В.В.Воронов. Научный центр лазерных материалов и технологий Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

могут протекать при температуре, близкой к температуре плавления материала мишени, т. е. при 800–1000 °С. В целом, вопрос представляется малоизученным, и настоящая работа имеет своей целью частично восполнить этот пробел. Исследуется образование наночастиц меди и ее сплава (латуни) при лазерной абляции в различных жидкостях. Для этих целей используются два типа лазерных источников: лазер на парах меди и Nd:YAG-лазер. Длины волн этих лазеров по-разному отстроены от плазмонного резонанса наночастиц меди, поэтому можно ожидать, что и свойства образующихся наночастиц (такие как размер, морфология) будут зависеть от длины волны иницирующего излучения.

2. Техника эксперимента

Техника эксперимента по генерации наночастиц путем лазерной абляции твердых тел в жидкостях детально описана ранее [8–10]. В качестве металлических мишеней использовалась электролитическая медь и латунь. Состав латуни был определен с помощью характеристического рентгеновского излучения, возникающего под пучком сканирующего электронного микроскопа. В основном мишень состояла из меди и цинка, причем содержание последнего составляло 40% с незначительными примесями железа и свинца.

Для получения наночастиц металлов использовались два типа лазерных источников. Первый – импульсно-периодический Nd:YAG-лазер с длиной волны излучения 1.06 мкм и длительностью импульса около 130 нс. Частота повторения импульсов могла изменяться от 1 до 5 кГц, а средняя мощность излучения зависела от частоты повторения и тока накачки, достигая ~5 Вт. Излучение фокусировалось на поверхность металлической мишени в пятно диаметром 60 либо 90 мкм, а плотность энергии на мишени составляла 200–500 Дж/см², в зависимости от выбранной линзы.

Второй источник – лазер на парах меди с длиной волны 0.511 мкм и длительностью импульса 20 нс, частота повторения импульсов – 7.5 кГц, средняя мощность – до 3 Вт. В этом случае плотность энергии на поверхности мишени была около 30 Дж/см². Лазерное излучение фокусировалось на металлическую мишень толщиной 1–2 мм, находящуюся под слоем выбранной жидкости. При этом кювета с жидкостью помещалась на управляемом компьютере столе, который осуществлял перемещение мишени под лазерным пучком во избежание образования глубокого кратера в мишени. В ряде случаев для уменьшения оптической толщины образующегося коллоидного раствора, абляция осуществлялась в протоке тонкого слоя жидкости над мишенью, типичная скорость прокачки составляла несколько сантиметров в секунду.

Для исследования влияния лазерного излучения на коллоиды, полученные после абляции соответствующих мишеней, использовалась следующая методика. Лазерное излучение с помощью объектива фокусировалось в пятно диаметром около 60 мкм на границу раздела между горизонтальной стеклянной подложкой, являвшейся дном кюветы, и коллоидом. Стеклянная кювета с коллоидом и подложкой помещалась на управляемом компьютере столе, который перемещал ее для однородности облучения. Как правило, при этом использовалась большая плотность энергии лазерного пучка, чем при абляции мишени (до 500 Дж/см²).

В качестве жидкостей, в которых осуществлялась абляция мишеней, применялись дистиллированная вода, этанол (95%) и ацетон (ОСЧ). Ряд экспериментов был выполнен с применением диэтиленгликоля в качестве среды абляции, однако получение высокой концентрации наночастиц в этом случае является затруднительным в силу его высокой вязкости. Спектры коллоидных растворов, полученных абляцией в указанных жидкостях, регистрировались с помощью волоконно-оптического спектрометра в диапазоне длин волн 200–850 нм. Рентгеновские дифрактограммы наночастиц записывались после выпаривания коллоидного раствора на стеклянной подложке. Идентификация кристаллографических фаз производилась на основе базы данных JCPDS-ICDD. Морфология наночастиц исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа с энергией электронов 100 кэВ. С этой целью коллоидный раствор разбавлялся этанолом до нужной концентрации наночастиц и высушивался на медной сетке, покрытой углеродной мембраной. В ряде случаев состав наночастиц исследовался с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (длина волны возбуждения 514 нм).

3. Результаты

3.1. Наночастицы меди

Абляция медной мишени в этаноле и ацетоне излучением и видимого, и ИК лазерных источников приводит к окрашиванию жидкости в красноватый цвет. Этой окраске соответствуют пик поглощения вблизи 590 нм и широкая полоса поглощения в синей области (рис.1). Такая форма спектра поглощения характерна для наночастиц меди, синтезированных как химическими методами, так и лазерной абляцией в анаэробных условиях [13, 14]. Иначе выглядит спектр поглощения воды, в которой производилась абляция медной мишени. Пик вблизи 590 нм отсутствует, а наблюдается лишь широкая полоса поглощения между 600 и 700 нм. Эта полоса поглощения типична для акваиона одновалентной меди. Действительно, полученный спектр поглощения водного раствора CuCl характеризуется такой же полосой поглощения. Следовательно, наночастицы меди при абляции медной мишени в воде не образуются, а сама медь реагирует с водой, образуя соединения одновалентной меди. Спектры жидкостей, в которых абляция меди проводилась Nd:YAG-лазером, в целом подобны, в частности, при абляции в этаноле и ацетоне также наблюдается пик плазмонного резонанса наночастиц меди (рис.1,б). Как и при иницировании абляции излучением лазера на парах меди в воде, наблюдается лишь пик одновалентной меди. С другой стороны, заметны отличия в УФ спектре поглощения наночастиц меди в этаноле – оптическая плотность раствора в УФ области значительно меньше, чем в случае иницирования абляции излучением лазера на парах меди, хотя интенсивности пиков плазмонного резонанса в видимой области сопоставимы. Идентификация соединений, образующихся в процессе лазерной абляции в этаноле, по спектрам поглощения является затруднительной и требует отдельных исследований, например с помощью хроматографии.

С течением времени происходит заметное изменение спектра коллоидного раствора меди, полученного абляцией в этаноле. На рис.2 приведены спектры свежеприготовленного коллоида меди в этаноле и раствора, полу-

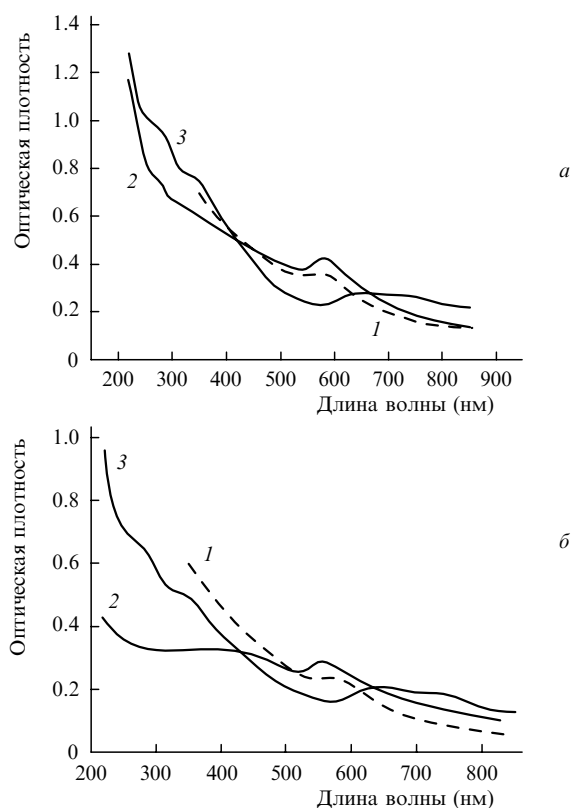


Рис.1. Спектры поглощения коллоидного раствора наночастиц, полученные абляцией медной мишени излучением лазера на парах меди при плотности энергии лазерного пучка на мишени 30 Дж/см² (а) и излучением Nd : YAG-лазера при плотности энергии 200 Дж/см² (б) (1 – ацетон, 2 – этанол, 3 – вода).

ченного 6 месяцев назад. Видно, что пик плазмонного резонанса практически исчезает, и поглощение раствора плавно нарастает в сторону коротких длин волн. Интересно отметить, что старение коллоидного раствора меди в этаноле, сопровождающееся указанными изменениями спектра поглощения, является обратимым. Действительно, облучение состарившегося раствора сфокусированным пучком лазера на парах меди приводит к восстановлению пика плазмонного резонанса вблизи 590 нм.

Длительное (до 3 ч) воздействие излучения Nd : YAG-лазера на сам коллоидный раствор меди с плотностью энергии около 500 Дж/см² приводит к изменению его спек-

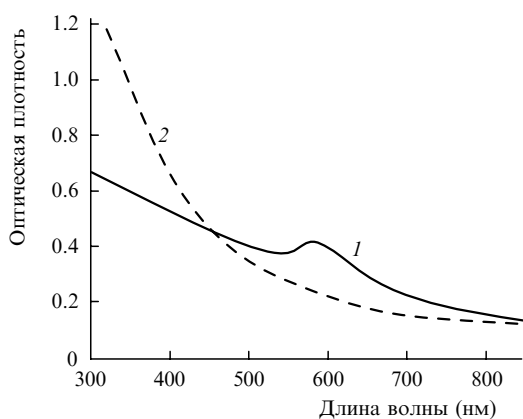
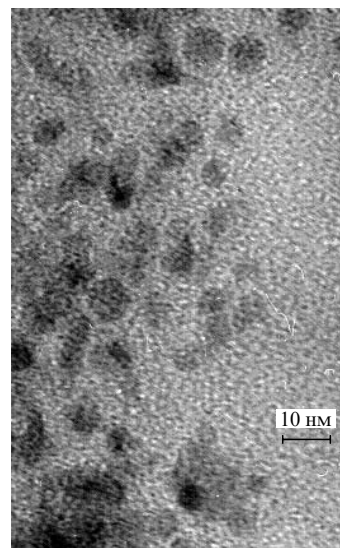
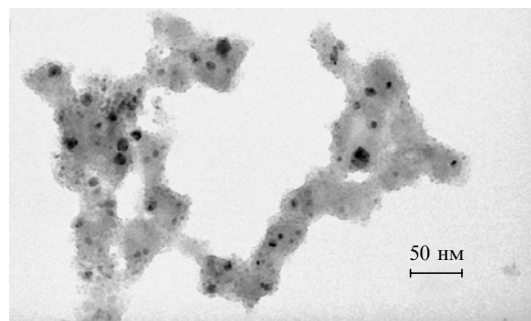


Рис.2. Спектр поглощения коллоидного раствора наночастиц, полученных абляцией медной мишени в этаноле излучением лазера на парах меди. Свежеприготовленный раствор (1) и раствор через 6 месяцев (2).



а



б

Рис.3. Изображение наночастиц меди, полученных при абляции медной мишени в этаноле (а) (см. соответствующий спектр 2 на рис.1,а) и ацетоне (б) излучением лазера на парах меди. Использован просвечивающий электронный микроскоп.

тра. При последующем длительном облучении коллоидного раствора в отсутствие металлической мишени наблюдается дальнейшее изменение в УФ области спектра.

Коллоидный раствор наночастиц меди, полученный абляцией медной мишени в ацетоне, демонстрирует большую стабильность спектра во времени. Это может быть связано с различием химического взаимодействия наночастиц меди с указанными жидкостями на этапе лазерной абляции медной мишени. На рис.3 приведены фотографии наночастиц меди, полученные абляцией мишени в этаноле и ацетоне. Видно, что наночастицы в этаноле малоcontrastные и, по-видимому, состоят в основном из оксида меди. Их средний размер составляет 5–10 нм. Напротив, наночастицы меди в ацетоне имеют высокий контраст и заключены в некоторое диффузное облако. Это облако, как показывает спектроскопия комбинационного рассеяния, состоит из стеклогуглерода. Интересно отметить, что при абляции серебра в ацетоне такое облако не наблюдается.

3.2. Наночастицы латуни

Абляция латунной мишени в этаноле и ацетоне излучением обоих лазерных источников также приводит к появлению окраски жидкости. Однако для абляции в этаноле характерен красноватый оттенок, а для ацетона – желтоватый (пики вблизи 515 и 564 нм соответственно). Спектры поглощения трех исследуемых жидкостей после

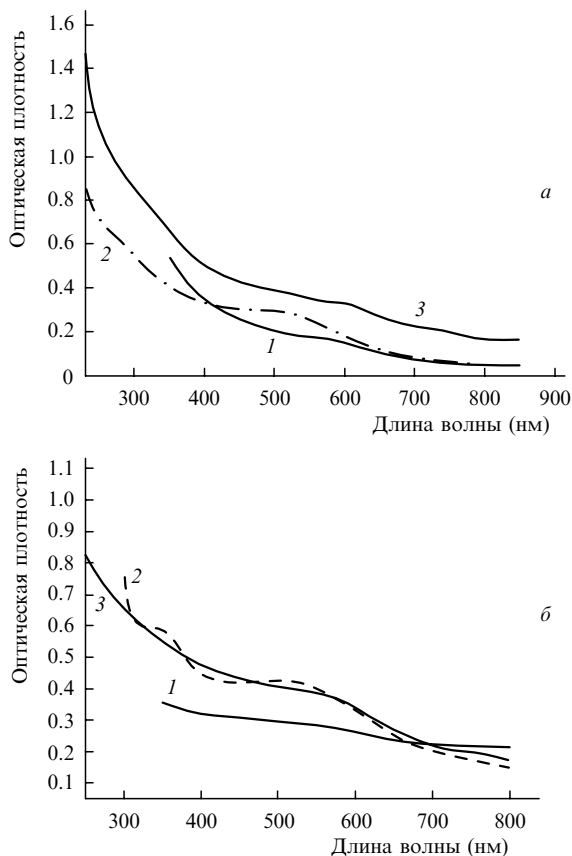


Рис.4. Спектры поглощения коллоидного раствора наночастиц латуни, полученных абляцией латунной мишени излучением лазера на парах меди при плотности энергии 30 Дж/см² (а) и излучением Nd : YAG-лазера (б) в различных жидкостях (1 – ацетон, 2 – этанол, 3 – вода).

абляции в них латунной мишени приведены на рис.4. Спектры поглощения воды, в которой производилась абляция латунной мишени, отличны от спектров воды в случае абляции в ней медной мишени, представленных выше (см. рис.1).

Максимум поглощения в видимой области спектра практически не зависит от типа используемого лазера и при абляции в этаноле находится вблизи 515 нм. В случае абляции латунной мишени излучением лазера на парах меди с использованием диэтиленгликоля в качестве жидкости наблюдается пик плазмонного резонанса с максимумом поглощения также вблизи 510 нм.

На рис.1,а заметно увеличение поглощения жидкости в УФ области после абляции в ней латунной мишени излучением лазера на парах меди, связанное, по-видимому, с химической модификацией этанола. Увеличение оптической плотности в УФ области отмечается также и при инициировании абляции излучением Nd : YAG-лазера, хотя спектр поглощения при этом выглядит иначе. Путем центрифугирования полученного раствора при 18000g в течение 10 мин было установлено, что поглощение в УФ области спектра связано с модификацией самой жидкости, а не с образовавшимися наночастицами металла. В результате центрифугирования большая часть частиц осаждается, а оставшаяся жидкость по-прежнему характеризуется сильным поглощением в УФ области, отсутствующим в исходном этаноле. Можно предположить, что состав возможных продуктов пиролиза этанола очень широк и может включать в себя как элементарный

углерод, так и высокомолекулярные соединения. В пользу последнего предположения говорит факт образования устойчивой рассеивающей свет эмульсии при добавлении воды в этанол с наночастицами латуни, образовавшимися в результате абляции латунной мишени Nd : YAG-лазером. Кроме того, он зависит и от длины волны используемого лазерного источника.

Спектр наночастиц, полученных абляцией латунной мишени в этаноле, остается стабильным в течение по крайней мере нескольких месяцев. Интересно отметить, что спектр коллоидного раствора наночастиц латуни при его дальнейшем лазерном облучении в отсутствие металлической мишени начинает приближаться к спектру наночастиц чистой меди, полученных абляцией медной мишени в той же жидкости. Из этого можно заключить, что при облучении наночастиц латуни они теряют цинк, который, по-видимому, переходит в раствор в виде оксида либо гидроксида.

В случае абляции латунной мишени в воде пик плазмонного резонанса наблюдается, хотя и слабо выражен. Максимум пика плазмонного резонанса лежит на 605 и 560 нм при инициировании абляции излучением лазера на парах меди и Nd : YAG-лазера соответственно (рис. 4, а, б). Для абляции латунной мишени в воде как одним, так и другим типом лазеров имеет место химическое взаимодействие воды с материалом мишени при высокой температуре, и раствор кроме наночастиц содержит оксид меди Cu₂O и гидроксид цинка Zn(OH)₂ (см. дифрактограмму на рис.5). Пик Zn(OH)₂ практически совпадает с пиком оксида цинка (ZnO), поэтому дифрактограмма не позволяет судить об отношении концентраций этих соединений. В пользу наличия ZnO свидетельствует пик поглощения в районе 360 нм, соответствующий ширине запрещенной зоны ZnO.

Из дифрактограммы видно, что при абляции в воде имеется заметная доля частиц латуни (пик дифракции на 42.4°). Интересно отметить, что те же рефлекссы наблюдаются и на наночастицах латуни, полученных абляцией латунной мишени в этаноле, хотя и с несколько иными относительными интенсивностями.

Положение максимума пика дифракции наночастиц соответствует положению максимума пика дифракции исходной латуни. Таким образом, можно заключить, что образующиеся в результате абляции латунной мишени наночастицы являются наночастицами латуни.

При абляции латунной мишени в этаноле, в отличие от меди, образуются наночастицы с оболочкой. Типич-

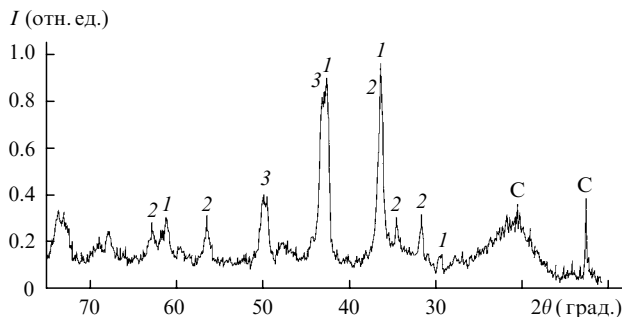


Рис.5. Дифрактограмма наночастиц латуни, полученных абляцией латунной мишени в воде излучением Nd : YAG-лазера, плотность энергии 500 Дж/см². Максимальное значение по интенсивности – 2000 отсчетов в секунду. Идентифицированные рефлекссы: 1 – Cu₂O; 2 – Zn(OH)₂; 3 – латунь; С – кювета.

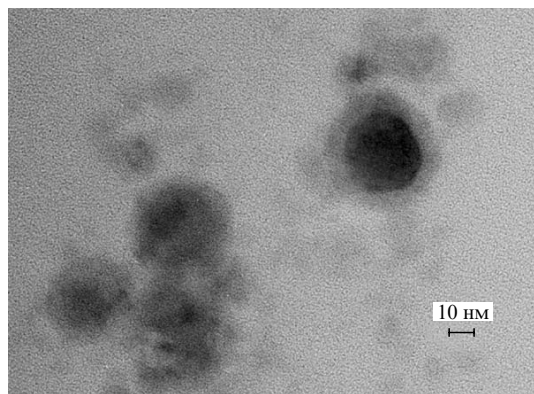


Рис.6. Типичный вид оболочечных наночастиц, образующихся при абляции латунной мишени в этаноле излучением лазера на парах меди.

ный вид таких оболочечных наночастиц приведен на рис.6. Видно, что оболочка, окружающая наночастицу, является замкнутой. Её изображение имеет более низкий контраст, чем ядро, а толщина сопоставима с размерами ядра. В ряде случаев в этой оболочке разрешаются кристаллографические плоскости. Пространственный период плоскостей составляет 7 \AA , при этом в пределах одной оболочки можно различить несколько блоков различной ориентации (рис.7). Однако все комбинации элементов (медь, цинк, кислород и углерод), приводимые в базе данных JCPDS-ICDD, не имеют элементарной ячейки с таким значением параметра решетки. Кристаллографические плоскости с тем же периодом наблюдаются на наночастицах различного размера, а также на неконтрастных фрагментах, принадлежащих, по-видимому, частям оболочек без ядра, которые возникают при разрушении частицы.

Разложение спектра поглощения коллоидных частиц (аппроксимация Лоренца), полученных абляцией латунной мишени в этаноле, на составляющие позволяет выделить спектры по меньшей мере двух типов частиц (рис.8). Первый из них соответствует наночастицам собственно латуни (около 500 nm , кривая 3), второй – наночастицам меди (около 570 nm , кривая 2). Эти результаты хорошо согласуются с результатами облучения наночастиц латуни в отсутствие мишени. При этом происходит обеднение наночастиц цинком, и при длительном облучении на спектре коллоидного раствора наночастиц латуни заметен только пик, относящийся к наночастицам меди.

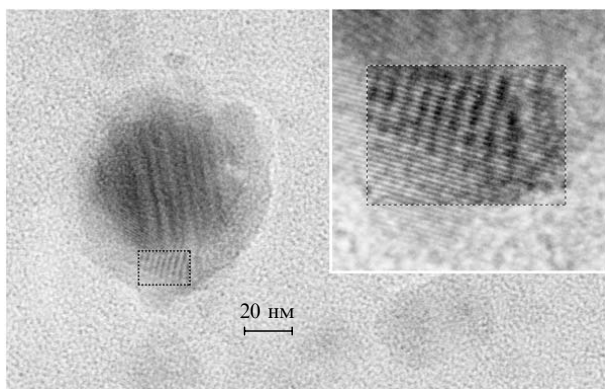


Рис.7. Вид оболочечной частицы латуни и увеличенная часть оболочки, видны также фрагменты оболочек. На вставке выделены кристаллографические плоскости оболочки с периодом 7 \AA .

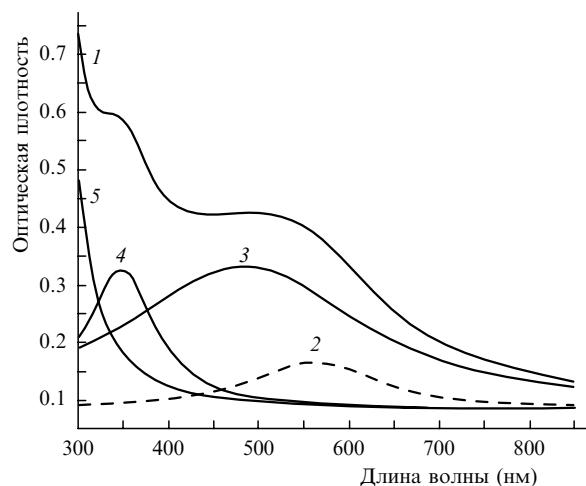


Рис.8. Разложение спектра поглощения наночастиц латуни в этаноле на составляющие пики:

1 – исходный спектр наночастиц латуни; 2 – пик, соответствующий наночастицам меди; 3 – пик, соответствующий наночастицам латуни; 4, 5 – пики, соответствующие ZnO и модифицированному этанолу.

4. Обсуждение

Как отмечалось выше, процесс абляции твердых тел в жидкостях состоит в локальном плавлении твердого тела и распылении этого слоя в окружающую жидкость в виде наночастиц. Полученные результаты по абляции медной мишени с использованием двух типов лазерных источников хорошо согласуются с данными, опубликованными ранее. Так, в работах [13, 14], в которых исследовалось образование наночастиц меди при облучении порошка CuO в 2-пропанол импульсным излучением основной гармоники неодимового лазера, также отмечена высокая стабильность спектра поглощения коллоидного раствора при контакте с воздухом. Авторы [13, 14] не интерпретируют этот факт, хотя из результатов настоящей работы можно сделать вывод, что, по-видимому, образование защитной оболочки вокруг наночастиц меди происходит как при абляции в ацетоне, так и при абляции в 2-пропанол. В условиях настоящей работы при абляции в этаноле такой оболочки не образуется, и наночастицы меди могут окисляться кислородом воздуха. Это свидетельствует о высокой химической селективности процесса разложения, инициируемого на наночастицах – два различных спирта ведут себя по-разному при сопоставимых температурах мишени.

Большая оптическая плотность этанола в УФ области спектра при абляции медной мишени излучением лазера на парах меди по сравнению с ИК лазером может быть приписана более высокой температуре наночастиц в лазерном пучке видимого диапазона. Действительно, образующиеся наночастицы имеют поверхность контакта с жидкостью, значительно превышающую размер лазерного пятна на поверхности мишени. Поэтому большая часть продуктов разложения образуется именно на наночастицах, нагреваемых в лазерном пучке во время импульса. Однако поглощение видимого излучения лазера на парах меди наночастицами во много раз превышает поглощение этими частицами ИК излучения, т. к. линия генерации лазера практически совпадает с пиком плазмонного резонанса наночастиц. Соответственно, температура наночастиц, достигаемая во время импульса лазера на парах меди, выше, чем в ИК лазерном

пучке, вследствие чего химическая модификация этанола более значительна.

Наблюдение плазмонного резонанса при абляции латунной мишени в воде косвенно свидетельствует в пользу того, что наночастицы представляют собой оболочечные структуры. В отличие от наночастиц, полученных в этаноле и ацетоне, эти оболочки могут состоять из продуктов химической реакции цинка с водой, например $Zn(OH)_2$. Указанное соединение действительно присутствует на дифрактограмме наночастиц латуни в воде. Отсутствие пиков меди на дифрактограмме, по-видимому, связано с ее окислением в процессе подготовки (выпаривания) образца.

Из приведенных результатов видно, что в целом спектры коллоидных растворов, полученных абляцией в жидкостях обоих металлов, зависят скорее от природы жидкости, нежели от длины волны лазерного излучения. Это свидетельствует о несущественности фотохимических процессов, которые могли бы давать вклад в образование наночастиц, например в результате генерации электронно-дырочных пар в оксиде меди Cu_2O квантом лазера на парах меди.

Стабильность спектра поглощения наночастиц меди, полученных абляцией в ацетоне, по-видимому, обусловлена образованием вокруг наночастиц облаков стеклоуглерода, препятствующих диффузии кислорода к металлу частиц. Как видно из приведенных фотографий (см. рис.3), наночастицы меди, образовавшиеся при абляции медной мишени в этаноле, не имеют такой оболочки, поэтому они окисляются растворенным в жидкости кислородом воздуха. В случае наночастиц латуни стабильность спектра обеспечивается образующейся оболочкой, которая препятствует диффузии кислорода.

Отметим, что получение наночастиц латуни химически вообще невозможно, т. к. химические свойства ее компонент слишком разнятся между собой. В этом смысле метод получения наночастиц латуни путем лазерной абляции латунной мишени является уникальным, а положение плазмонного резонанса наночастиц латуни (около 515 нм) измерено впервые в данной работе. Представляется логичным, что этот пик находится между плазмонными резонансами меди и цинка, как это обычно наблюдается для сплавных наночастиц, например наночастиц сплава золота и серебра [15].

Лазерное облучение коллоидного раствора в отсутствие металлической мишени приводит к уменьшению среднего размера частиц [9, 16]. Предполагается, что этот процесс связан с фрагментацией расплавленной наночастицы вследствие развития гидродинамических неустойчивостей на ее границе раздела с окружающей наночастицу паровым облаком. Как правило, давление паров самого металла при температуре плавления наночастиц много меньше, чем давление паров окружающей жидкости при этой же температуре. В случае латуни, однако, давления паров ее компонентов сильно отличаются друг от друга. Температура плавления латуни исследуемого в работе состава (60 % Cu, 40 % Zn) составляет около 900 °C [17]. При этой температуре давление паров цинка значительно превышает давление паров меди, вследствие чего он может быстрее покинуть расплавленную наночастицу. Малый радиус наночастицы лишь усиливает этот эффект в силу зависимости давления пара от кривизны поверхности. Поэтому при облучении наночастицы

латуни теряют цинк и обогащаются медью, что проявляется в постепенном смещении исходного пика их плазмонного резонанса к пику меди.

Совокупность аналитических методов, примененная в настоящей работе, не позволяет на данный момент установить состав оболочки, которая окружает наночастицы латуни. Ее аномально большой период (7 Å) не соответствует ни одному из соединений в доступной базе данных JCPDS-ICDD по рентгеновской дифракции. В то же время, такой большой период может соответствовать, например, некоторым высокомолекулярным соединениям, образующимся при каталитическом разложении молекул этанола на горячих наночастицах. Определение состава оболочки требует дополнительных исследований.

5. Выводы

В работе впервые получены наночастицы латуни и определено положение их пика плазмонного резонанса (510–520 нм). Установлено, что при абляции в этаноле эти наночастицы окружены плотной оболочкой толщиной несколько нанометров. При лазерной абляции меди в этаноле такая оболочка не возникает, и образовавшиеся наночастицы медленно окисляются кислородом воздуха. Длительное лазерное облучение коллоидного раствора наночастиц латуни приводит к потере наночастицами цинка и к постепенному смещению их плазмонного резонанса к плазмонному резонансу медных наночастиц.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 04-02-81021-Бел2004. Авторы выражают признательность Е.Н.Лубнину за анализ образцов и полезные обсуждения результатов.

1. Nedersen J., Chumanov G., Cotton T.M. *Appl. Spectr.*, **47**, 1959 (1993).
2. Sibbald M.S., Chumanov G., Cotton T.M. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4672 (1996).
3. Kamat P.V., Flumiani M., Hartland G.V. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3123 (1998).
4. Takami A., Kurita H., Koda S. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1226 (1999).
5. Link S., Burda C., Nikoobakht B., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6152 (2000).
6. Tushima N., Yonezawa T. *New J. Chem.*, **22**, 1179 (1998).
7. Tushima N., in *Reactions in Homogeneous Solutions* (Surfactant Science Series, Vol. 92). Ed. by T.Sugimoto (New York: M.Dekker, 2000, p. 430).
8. Dolgaev S.I., Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A., Bozon-Verduraz F. *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 546 (2002).
9. Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A., Brayner R., Bozon-Verduraz F. *Chem. Phys. Lett.*, **348**, 182 (2001).
10. Бозон-Вердюра Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **33** (8), 714 (2003).
11. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. *Труды ИОФАН*, **60**, 83 (2004).
12. Creighton J.A., Eadon D.G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (24), 3881 (1991).
13. Yeh Y.-H., Yeh M.-S., Lee Y.-P., Yeh C.-S. *Chem. Lett.*, 1183 (1998).
14. Yeh M.-S., Yang Y.-S., Lee Y.-P., Lee H.-F., Yeh Y.-H., Yeh C.-S. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6851 (1999).
15. Изгалиев А.Т., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **34** (1), 47 (2004).
16. Kurita H., Takami A., Kada S. *Appl. Phys. Lett.*, **72** (7), 789 (1998).
17. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. (Ред.) *Таблицы физических величин* (М.: Энергоатомиздат, 1991).