

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ имени П. Н. ЛЕБЕДЕВА

РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ
ПО ФИЗИКЕ

3

Москва — 2017

Информация

Страница журнала “Краткие сообщения по физике ФИАН” в интернете:

<http://ksf.lebedev.ru>

Издательство ALLERTON PRESS, INC., 18 WEST 27-th STR. NEW YORK,
N.Y. 10011 USA издает на английском языке полный перевод журнала “КРАТКИЕ
СООБЩЕНИЯ ПО ФИЗИКЕ” под названием Bulletin of the Lebedev Physics Institute
(Russian Academy of Sciences), volume 44 (2017).

РЕДКОЛЛЕГИЯ

Н. Н. Колачевский – главный редактор
О. Н. Крохин – зам. главного редактора
В. П. Силин – зам. главного редактора
Л. Л. Чайков – ответственный секретарь
П. И. Арсеев – член редколлегии
И. Г. Зубарев – член редколлегии
В. К. Конюхов – член редколлегии
Ю. А. Михайлов – член редколлегии
А. И. Никишов – член редколлегии
Н. Г. Полухина – член редколлегии
А. А. Рухадзе – член редколлегии
В. Н. Сорокин – член редколлегии

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ В ЖИДКОСТИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ

Н. А. Булычев¹, М. А. Казарян¹, Л. Л. Чайков^{1,2}, П. И. Ивашкин³,
Р. А. Захарян³, А. С. Аверюшкин¹, Л. С. Лепнев¹, А. А. Чернов⁴

Исследованы различия в интенсивности люминесценции наночастиц оксидов металлов, синтезированных в электрических разрядах в жидких средах под действием интенсивных ультразвуковых колебаний в отсутствие кавитации и при ее наличии.

Ключевые слова: ультразвук, кавитация, плазма, электрические разряды, наночастицы, люминесценция.

Синтез наноразмерных материалов с контролируемыми свойствами является актуальной фундаментальной научной задачей. Наряду с традиционными химическими методами синтеза, в последнее время внимание исследователей привлекают физические методы воздействия на вещество, такие, как электрические разряды и ультразвуковая кавитация [1–3].

Одним из перспективных путей получения наноразмерных материалов, в том числе порошков оксидов металлов, является комбинированное воздействие на жидкую среду упругих ультразвуковых колебаний высокой интенсивности импульсных или стационарных электрических полей. Такой тип плазмы, помимо интереса к нему как к новому объекту физических исследований, имеет ряд преимуществ как метод синтеза наноматериалов – относительно узкое размерное распределение частиц синтезируемого нанопорошка, специфический состав и свойства получаемых наноматериалов, высокую производительность [4–6].

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: nbulychev@mail.ru.

² НИЯУ МИФИ, 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31.

³ ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

⁴ Московский физико-технический институт, 141700 Россия, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

Для проверки применимости такого разряда для направленного получения оптически-активных наноматериалов были исследованы свойства наночастиц оксида вольфрама и оксида цинка, синтезированных в разряде в присутствии ультразвука, но без кавитации, и в присутствии ультразвуковой кавитации.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают наличие в образцах оксида вольфрама частиц с размерами от 10 до 100 нм с различной морфологией. Также наблюдаются частицы с различной пространственной симметрией кристаллической решетки. Анализ химического состава образцов показал, что если для образцов частиц, синтезированных без кавитации, соотношение вольфрама к кислороду близко к $1/3$, то для частиц, синтезированных в присутствии кавитации, такое соотношение варьируется от $2/5$ до $1/3$ [6]. Это приводит к возникновению различных типов симметрии кристаллической решетки и различной морфологии таких частиц.

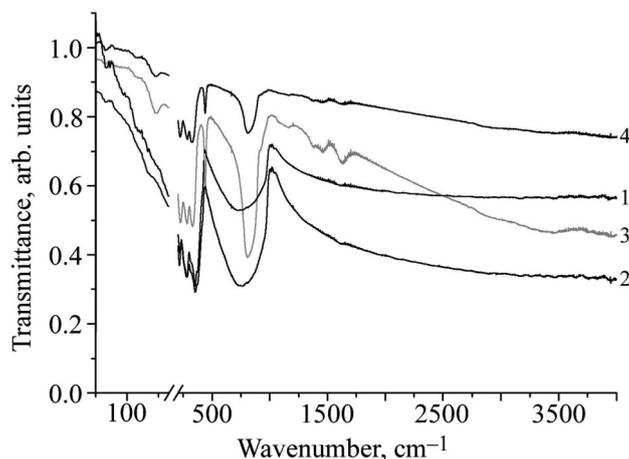


Рис. 1: ИК-спектры наночастиц оксида вольфрама, полученных в плазменном разряде в отсутствие и в присутствии ультразвуковой кавитации. 1 – большие частицы (50–100 нм) без ультразвука, 2 – большие частицы с ультразвуком, 3 – малые частицы (10–30 нм) без ультразвука, 4 – малые частицы с ультразвуком.

Сравнивая ИК-спектры пропускания больших и малых частиц, приведенные на рис. 1, можно отметить сильные различия в области $500\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям W–O. Для частиц, синтезированных под действием ультразвуковой кавитации, интенсивность колебаний связи W–O заметно выше, причем для малых частиц наблюдается заметное сужение полос колебаний и рост их относительной интенсивности. Видно различие зависимости от способа синтеза для больших и малых частиц.

При интенсивном воздействии ультразвука удавалось получать узкие размерные фракции наночастиц, что согласуется с результатами, полученными нами ранее при синтезе и стабилизации частиц оксидов других металлов [7–11].

Было установлено, что синтезированные частицы оксида вольфрама обладают оптическими характеристиками, зависящими от интенсивности ультразвукового поля при синтезе [5]. На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции водных дисперсий оксида вольфрама, полученных в плазменном разряде в отсутствие и в присутствии ультразвуковой кавитации. Нормировка спектров одинакова.

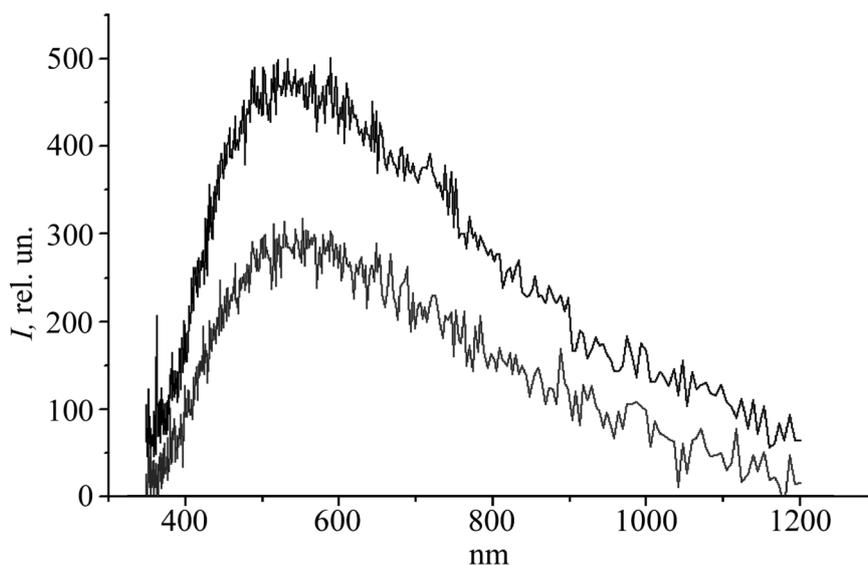


Рис. 2: Спектры фотолюминесценции наночастиц оксида вольфрама, полученных в плазменном разряде под действием ультразвука. Нижняя кривая соответствует интенсивности ультразвука ниже порога кавитации, верхняя кривая — выше порога кавитации.

Разницу в интенсивности люминесценции можно объяснить, по-видимому, разным химическим составом образующегося оксида вольфрама (WO_3 без кавитации и WO_{2-3} в присутствии кавитации). Присутствие WO_2 способствует большей делокализации электронов в молекулах и, следовательно, большей интенсивности свечения. Эти результаты согласуются с обнаруженной методом ИК-спектроскопии разницей в интенсивности колебаний связей W–O в частицах, полученных без ультразвуковой кавитации и с кавитацией.

Для подтверждения зависимости люминесценции наночастиц от интенсивности ультразвукового поля при синтезе дальнейшие эксперименты были проведены с наноча-

стицами оксида цинка. Для этого плазменный разряд был инициирован на цинковых электродах. Исследование частиц методом электронной микроскопии показало, что, во-первых, при плазменном синтезе получают частицы палочковидной формы, а во-вторых, при агрегации они не укрупняются в размерах, а образуют составные агрегаты [5]. При синтезе под действием ультразвуковой кавитации образуются стабильные суспензии отдельных частиц.

Результаты исследований люминесцентных свойств наночастиц оксида цинка, полученных в отсутствие и в присутствии кавитации, представлены на рис. 3.

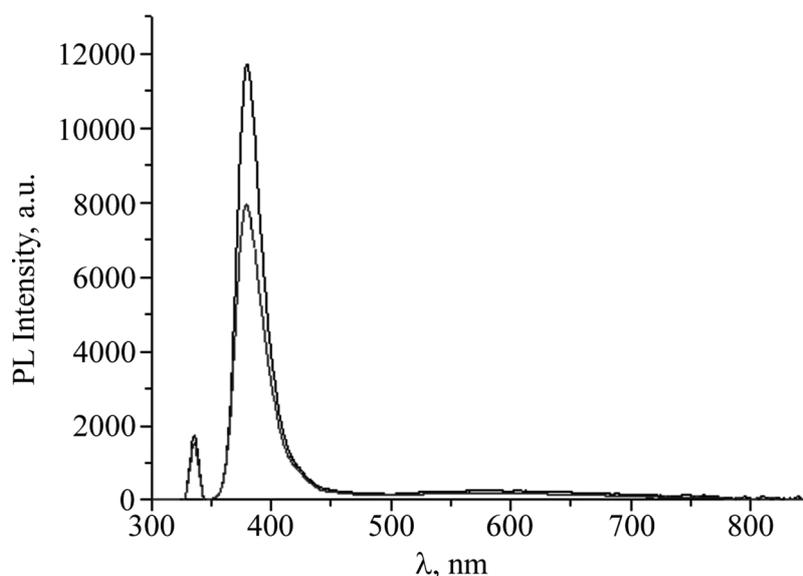


Рис. 3: Спектры фотолюминесценции наночастиц оксида цинка, полученных в плазменном разряде под действием ультразвука. Нижняя кривая соответствует интенсивности ультразвука ниже порога кавитации, верхняя кривая – выше порога кавитации. (Пики обеих кривых вблизи 340 нм практически совпадают.)

Рост интенсивности люминесценции наночастиц, полученных под действием ультразвуковой кавитации, можно объяснить образованием дефектов в нанокристаллах оксида под действием интенсивного механического воздействия. В процессе синтеза частицы подвергаются не только действию электромагнитных полей, но и ударным нагрузкам при схлопывании кавитационных пузырьков, что приводит к образованию дефектных валентных структур и делокализации электронов.

Заключение. Установлено, что комбинированное воздействие на жидкую среду электрического разряда и ультразвукового воздействия выше порога кавитации оказывает специфическое воздействие на вещество. Синтезируемые в таком акустоплаз-

менном разряде наночастицы оксидов металлов обладают специфическими физико-химическими и оптическими характеристиками, отличными от тех, которые можно получить без использования ультразвука или с ультразвуком ниже порога кавитации.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ №№ 15-02-03559-а, 14-02-00602-а, 14-02-92019 ННС_а.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J. Ho Bang, K. S. Suslick, *Adv. Mater.* **22**, 1039 (2010).
- [2] H. Ghomi, M. Yousefi, N. Shahabi, M. Khoramabadi, *Radiation effects and defects in solids* **168**(11), 881 (2013).
- [3] A. Askarinejad, M. A. Alavi, A. Morsali, *Iran J. Chem. Chem. Eng.* **30**(3), 75 (2011).
- [4] Н. А. Булычев, М. А. Казарян, Е. С. Гриднева и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **39**(7), 39 (2012).
- [5] Н. А. Булычев, М. А. Казарян, Л. Л. Чайков и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **41**(9), 33 (2014).
- [6] N. Klassen, O. Krivko, V. Kedrov, et al., *IEEE Transactions on Nuclear Science* **57**(3), 1377 (2010).
- [7] Р. Ф. Ганиев, Н. А. Булычев, В. Н. Фомин и др., *ДАН* **407**(4), 35 (2006).
- [8] N. A. Bulychev, E. V. Kisterev, I. A. Arutunov, V. P. Zubov, *Journal of the Balkan Tribological Association* **1**(14), 30 (2008).
- [9] Н. А. Булычев, *Неорганические материалы* **46**(4), 451 (2010).
- [10] N. Bulychev, B. Dervaux, K. Dirnberger, et al., *Macromolecular Chemistry and Physics* **9**(211), 971 (2010).
- [11] N. Bulychev, O. Confortini, P. Kopold, et al., *Polymer* **48**(9), 2636 (2007).

Поступила в редакцию 23 июня 2015 г.