

УДК 539.25:51-1:54.02

## НАНОСТРУКТУРЫ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ МЕТАЛЛА В ВОДЕ

Г. Е. Вальяно<sup>1</sup>, Т. И. Бородина<sup>1</sup>, В. Т. Карпухин<sup>1</sup>, М. М. Маликов<sup>1</sup>,  
М. А. Казарян<sup>2</sup>

*Проведён рентгеноструктурный и электронно-микроскопический анализ состава и морфологии структур сухого осадка коллоида, полученного при абляции чистого ванадия в дистиллированной воде. Показано, что основу материала осадка составляют различные оксиды ванадия, находящиеся в некристаллическом, аморфном виде. Осадок представляет собой конгломерат частиц микронного размера, сложенных из разнообразных слоистых структур наноразмерной толщины, имеющих высокоразвитую поверхность. Эти особенности наноструктур оксидов ванадия предполагают перспективность использования их в качестве эффективных субстратов в аналитическом методе на базе гигантского комбинационного рассеяния.*

**Ключевые слова:** переходные металлы, лазерная абляция в воде, оксиды ванадия, морфология наноструктур.

*Введение.* Решение задачи повышения точности измерений составов смесей газов, жидкостей, твердых тел связано с разработкой и непрерывным совершенствованием новых аналитических методов. Современный оптический метод гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) занимает заметное место в практике научных исследований в физике, химии, биомедицине, а также в технике и производстве [1–4]. В основе метода ГКР лежит эффект колоссального, на многие порядки величины, усиления амплитуды комбинационного рассеяния лазерного излучения молекулами анализируемого вещества (аналита), расположенными на поверхности наноструктурированного другого

<sup>1</sup> Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), 125412 Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2; e-mail: mmalikov@oivtran.ru.

<sup>2</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

вещества (субстрата), [5–7]. В последние десять лет активно ведётся изучение наноструктур оксидов ряда переходных металлов как весьма эффективных субстратов (коэффициент усиления амплитуды рассеянного излучения лежит в диапазоне  $10^3$ – $10^8$ ), обладающих не только практически полезными физико-химическими свойствами, но и относительно низкой стоимостью [8, 9].

Многочисленные работы, посвящённые этой проблеме, указывают на важность подбора не только состава субстратов, но и морфологии их наноструктур [10–12]. В настоящей работе приведены результаты рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализа наноструктур оксидов ванадия, синтезированных путём лазерной абляции чистого металла в дистиллированной воде.

Ванадий – переходной элемент, типичный металл, по строению электронных оболочек атома относящийся к 3-*d* группе, имеющий степени окисления 2, 3, 4, 5. Оксиды ванадия, известные полупроводники, широко используются в литий-ионных батареях, катализаторах, суперконденсаторах и т.д. [13, 14]. Оксиды ванадия в наноструктурированных формах синтезируются разнообразными химическими, электрофизическими методами, в том числе и путём лазерной абляции в воде [15–19].

*Экспериментальный стенд* включает в себя в качестве источника излучения частотно-импульсный медно-паровой лазер с длинами волн излучения 510 и 578 нм, длительностью импульса  $\sim 20$  наносекунд, частотой следования импульсов 10 кГц и средней выходной мощностью излучения 13–15 Вт. Пиковая мощность составляет  $\sim 100$  кВт. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность металлической мишени ахроматическим объективом с фокусным расстоянием  $f = 280$  мм, что обеспечивало размер пятна облучения  $\sim 50$  мкм. Мишень толщиной 4 мм помещалась на дно кюветы, заполненной дистиллированной водой. Высота столба жидкости над поверхностью мишени составляла  $\sim 1$  см, объём жидкости 4–5 см<sup>3</sup>. Кювета вращалась со скоростью  $\sim 2$  об/мин, так что пятно облучения перемещалось на поверхности мишени по кругу.

Состав, кристаллическая структура образцов определяется стандартным методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-2 (линия  $K_\alpha$  меди). Морфология наноструктур, элементный состав образцов исследуется на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) NOVA NANOSEM 650. Подготовка образцов к анализу включала центрифугирование полученного при абляции коллоида при 15000 об/мин и последующую сушку осадка [20].

*Результаты экспериментов и обсуждение. Состав образцов.* На рис. 1 приведена типичная дифрактограмма осадка коллоидного раствора, полученного после абляции

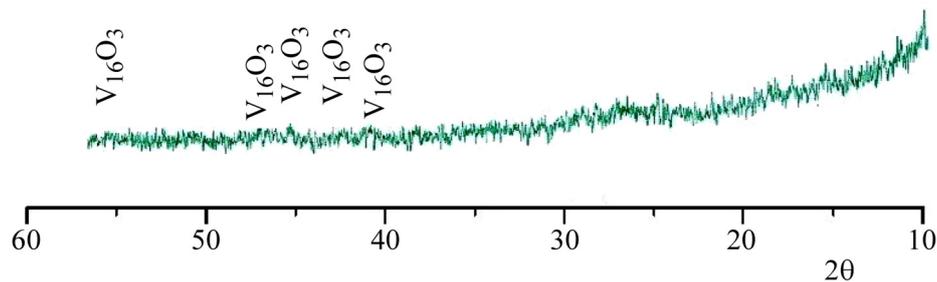


Рис. 1: Рентгеновская дифрактограмма осадков коллоида, полученного абляцией ванадия в воде.

ванадия в течение 3 час, при мощности излучения лазера 12–13 Вт. Присутствие в спектре слабых рефлексов, соответствующих межплоскостным расстояниям  $d = 0.220$ ;  $0.216$ ;  $0.212$  нм указывает на наличие в материале в малом количестве кристаллизованной фазы  $V_{16}O_3$ . Средний размер наночастиц  $V_{16}O_3$  составляет  $\sim 45$  нм.

Рентгеновский дифракционный спектр также показывает, что в материале доминирует аморфное вещество, которое не дает ни дифракционных линий, ни диффузного гало. Наряду с аморфным веществом образец содержит рентгеноаморфную компоненту, которая обеспечивает появление в спектре слабого диффузного гало в области брэгговских углов  $2\theta = 22 - 31^\circ$ .

Известно, что кристаллические фазы окислов  $V_3O_7$  и  $V_6O_{13}$  имеют сильные линии в этой угловой области. Однако на приведенной рентгенограмме они не наблюдаются.

Таким образом, можно сделать вывод, что большая часть окислов находится в аморфном состоянии, а остальная – в рентгеноаморфном. Смесь этих фаз лежит в основе материала образца.

*Морфология образцов.* На рис. 2 приведены снимки поверхности осадков. При масштабе 10 мкм наблюдаются агрегаты нерегулярной формы, имеющие поперечные размеры от единиц до десятка микрометров, сложенные из тонких плоских слоёв (рис. 2(а)). На размере порядка 40 нм можно видеть края не менее 4–5 слоёв (рис. 2(б)), т.е. толщина отдельного слоя может быть  $\sim 5$ –10 нм. Указанные агрегаты “сплавлены” в округлые или с острыми выступами массивы микронных размеров (рис. 2(в)).

Очевидна высокая развитость поверхности этих агрегатов. Анализируя вышеприведенные рентгеноструктурные данные, можно утверждать, что слои, изображенные на снимках, состоят из аморфного или рентгеноаморфного материала, т.е. размер частиц, из которых сложен этот материал, не превышает 1–2 нм. Действительно, при импульс-

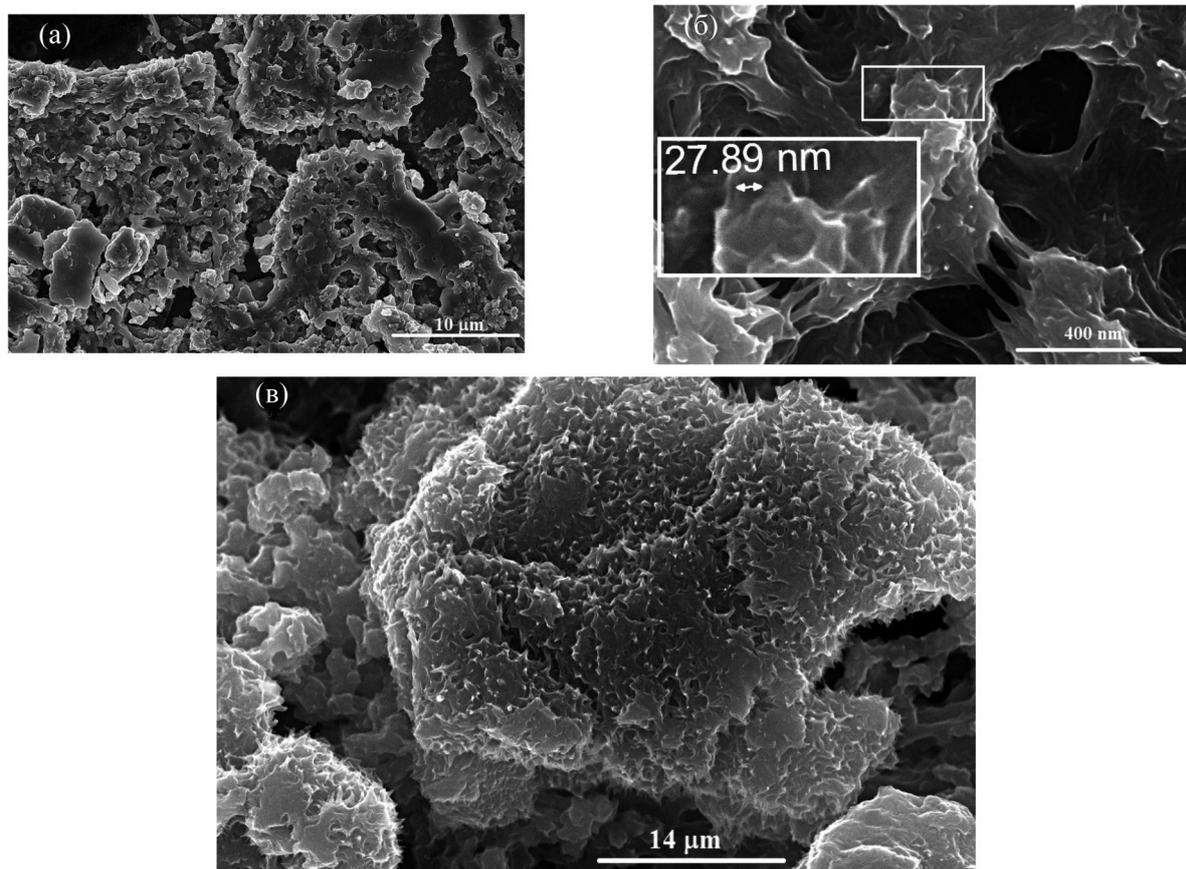


Рис. 2: Наноструктуры осадка коллоида, полученного абляцией ванадия в воде.

ной лазерной абляции металла в жидкости охлаждение и конденсация паров продуктов абляции протекает за времена порядка микросекунд, что совершенно недостаточно для образования кристаллических структур [21]. Слоистость структуры отмечена также у кристаллизованных наноксидов ванадия, синтезированных химическим путём (гидротермический, золь-гель методы и др.) [22, 23].

Применительно к проблеме поиска активных субстратов для ГКР, в аморфных субстратах, в неупорядоченных структурах которых отсутствует дальний порядок в расположении атомов, имеющих большое количество искаженных и разорванных межатомных связей, возможен интенсивный резонансный обмен зарядами между молекулами аналита и субстрата, что, соответственно, значительно увеличивает эффективность ГКР [8, 24].

*Заключение.* Результаты экспериментов по синтезу наноксидов ванадия методом лазерной абляции чистого металла в воде, полученные в данной работе, демонстриру-

ют возможность создания аморфных структур, перспективных для применения в качестве субстратов в аналитическом методе, основанном на гигантском комбинированном рассеянии.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] И. Р. Нобиев, Р. Г. Ефремов, Г. Д. Чуманов, УФН **154**, 459 (1988).
- [2] А. Ю. Вараксин, Теплофизика высоких температур **54**(3), 430 (2016) [A. Yu. Varaksin, High Temperature **54**(3), 409 (2016)].
- [3] А. Ю. Вараксин, Теплофизика высоких температур **55**(2), 291 (2017) [A. Yu. Varaksin, High Temperature **55**(2), 286 (2017)].
- [4] Da-Wei Li et al., Microchim Acta. (2013). DOI 10.1007/s00604-013-1115-3.
- [5] В. С. Зуев, Препринт № 3 (Москва, ФИАН, 2006).
- [6] В. И. Емельянов, Н. И. Коротеев, УФН **135**, 345 (1981).
- [7] Yamamoto Yuko S., Tamitake Iton, J. Raman Spectrosc. **47**, 78 (2016).
- [8] J. R. Lombardi, R. L. Birke, J. Phys. Chem. C **118**(20), 11120 (2014).
- [9] Wei Ji, Bing Zhao, Yukihiro Ozaki, J. Raman Spectroscopy **47**, 51 (2016).
- [10] Yu-LienDeng, Yi-JeJuang, Biosensors and Bioelectronics **53**, 37 (2014).
- [11] I. Rigo, M. Veres, L. Himics, et al., *Comparative analysis of SERS substrates of different morphology*. Proc. Engineering, **168**:371-374, December 2016, 30th Eurosensors Conference, EUROSENSORS 2016; DOI: 10.1016/proeng2016.11.131.
- [12] W. Q. Li, G. Wang et al., Nanoscale **7**, 15487 (2015).
- [13] Z. L. Wang, Adv. Mater. **15**, 432 (2003).
- [14] Y. Xia, P. Yang, et al., Adv. Mater **15**, 3539 (2003).
- [15] E. Yimam, "Fabrication of vanadium oxide nanoparticles by pulsed laser ablation". Master's theses. 2015-02-04. <http://URN.fi/URN:NBN:fi:tty-201501291031>
- [16] Joyeeta Nag and R. F. Haglund Jr., J. Phys.: Condens. Matter **20**, 264016 (2008).
- [17] An Xin Xin, Jing Xi Ping, Jiao Huan, Chinese Journal of Inorganic Chemistry **26**(7), 1159 (2010).
- [18] А. И. Сидоров, О. П. Виноградова, И. Е. Обыкновенная, Т. А. Хрущева, Письма в ЖТФ **33**(13), 85 (2007) [A. I. Sidorov, O. P. Vinogradova, I. E. Obyknovennaya, T. A. Khrushchova, Technical Physics Letters **33**(7), 581 (2007)].

- [19] Y. Wang, G. Cao, Chemistry of Materials **18**(12), 2787 (2006).
- [20] В. М. Батенин, П. А. Бохан, В. В. Бучанов и др., *Лазеры на самоограниченных переходах атомов металлов*. Т. 2., под ред. В.М. Батенина (М., Физматлит, 2011), с. 610.
- [21] G. W. Yang, Progress in Material Science **52**(4), 648 (2007).
- [22] J. Livage, Materials **3**, 4175 (2010).
- [23] Majid Farahmandjou, Nilofar Abaeiyan, Journal of Nanomedicine Research **5**(1), 00103 (2017).
- [24] Ю. Г. Померанцев, УФН **120**(4), 581 (1976).

Поступила в редакцию 14 марта 2019 г.

После доработки 25 июля 2019 г.

Принята к публикации 13 августа 2019 г.