

УДК 539.25:51-1:54.02

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И МОЛИБДЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ

В. Т. Карпухин¹, М. А. Казарян², М. В. Протасов¹, М. М. Маликов¹,
Т. И. Бородина¹, Г. Е. Вальяно¹, О. А. Гололобова¹

Представлен ряд результатов экспериментальных исследований физических свойств наноструктур оксидов переходных металлов – циркония (Zr) и молибдена (Mo), полученных при лазерной абляции металлических мишеней в воде. Изучены структура, морфология и некоторые оптические характеристики. Продемонстрировано, что в указанных условиях оксиды Zr и Mo синтезируются, в основном, в виде аморфных масс, содержащих частицы размером менее 1–2 нм, из которых образуются более крупные наноструктуры и полые квазисферы.

Ключевые слова: лазерная абляция, наноструктуры, нанопена, оксиды циркония, молибдена, оптические свойства и морфология наноструктур.

Введение. Интерес к синтезу и исследованию свойств наноструктурированных оксидов переходных металлов Zr, Mo и композитов на их основе находит отражение в многочисленных публикациях [1, 2]. Эти материалы широко используются в новейших разработках оптико-электронной и лазерной техники, в химии и медицине, в создании эффективных сенсоров, катализаторов, сорбентов и т.д. [3, 4]. Частицы размером $10 - 10^3$ нм из Zr, Mo и их оксидов можно использовать в струйных генераторах для диагностики вихревых, горячих и высокоскоростных газодинамических потоков. Исследование таких многофазных потоков представляет широкий научный и технический интерес [5, 6].

Описание эксперимента. Метод получения наночастиц с помощью лазерной абляции металлических мишеней, помещённых в различные жидкости, используется срав-

¹ ОИВТ РАН, 125412 Россия, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kazar@sci.lebedev.ru.

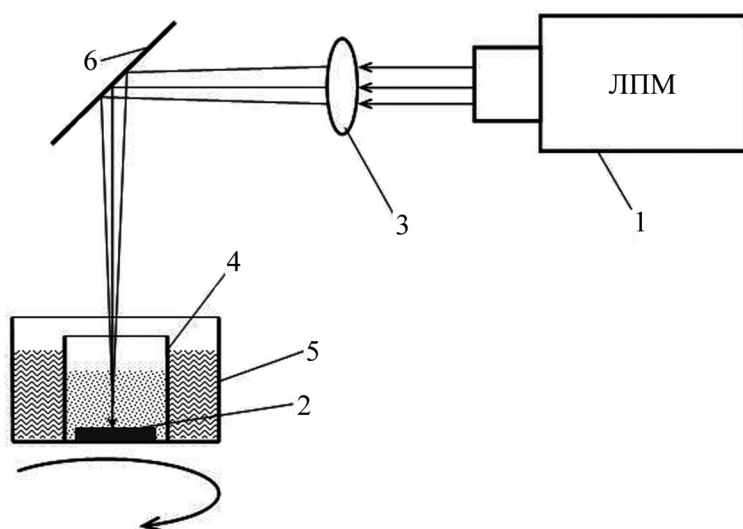


Рис. 1: Схема эксперимента: 1 – лазер, 2 – мишень, 3 – фокусирующий объектив, 4 – кювета с деионизованной водой, 5 – сосуд с охлаждающей водой, 6 – поворотное зеркало.

нительно недавно и описан, например, в [7, 8]. Схема экспериментов, проводившихся в данной работе, представлена на рис. 1. Использовался лазер 1 на парах меди (ЛПМ), генерирующий излучение на двух длинах волн: 510 и 578 нм со средней выходной мощностью 10–15 Вт, длительностью импульса ~ 25 нс и частотой повторения импульсов 10 кГц.

Лазерный луч был сфокусирован на поверхность мишени 2 с помощью ахроматического объектива 3 с фокусным расстоянием 280 мм, что обеспечило пятно диаметром менее 80 мкм. Мишень помещали в стеклянную кювету 4 объёмом в 10 см^3 , заполненную деионизованной водой. Кювета размещалась в большом сосуде 5 с охлаждающей водой, температура которой держалась на уровне ~ 300 К. Сосуд вращался на специальном столике, что позволяло постоянно перемещать фокусное пятно по поверхности мишени.

Структура и состав твердой фазы, извлеченной из коллоидного раствора после центрифугирования при 15000 об/мин и высушивания осадка при температуре 320–330 К были проанализированы на рентгеновском дифрактометре Дрон-2 (K_α линии меди). Формы и размеры наноструктур определялись сканирующими электронными микроскопами (СЭМ) Хитачи S405A и NOVA NanoSEM 650. Коэффициенты поглощения электромагнитного излучения (в диапазоне 200–700 нм) коллоидными растворами с наноструктурами измерялись с помощью спектрофотометра СФ-46.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Цирконий является переходным металлом из “4d-группы”. У элементов этой группы идёт заполнение 4d электронной оболочки. Диоксид циркония ZrO_2 может быть представлен в трех кристаллических формах: стабильной моноклинной, метастабильной тетрагональной и нестабильной кубической. Молибден, как и цирконий, относится к металлам “4d-группы”, имеет степени окисления от 2 до 6. В соответствии с этим возможен синтез пяти оксидов молибдена.

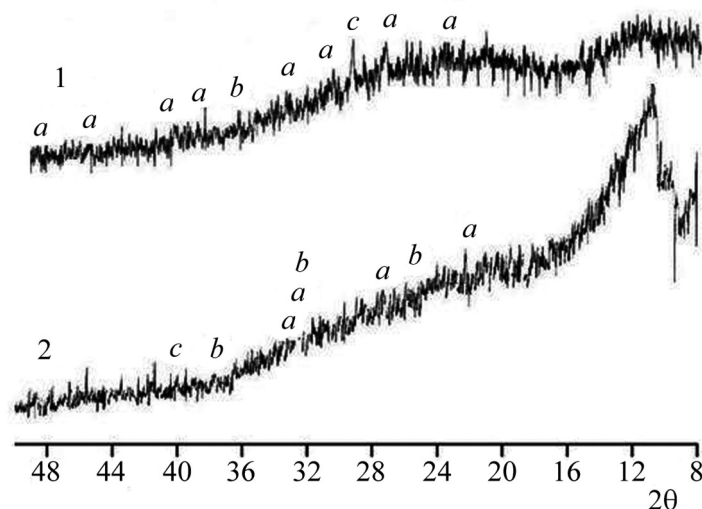


Рис. 2: Рентгеновские дифрактограммы осадков, полученных при абляции циркония (кривая 1) и молибдена (кривая 2). Пики на кривой 1: (a) моноклинная фаза ZrO_2 , (b) Zr, (c) тетрагональная фаза ZrO_2 . На кривой 2: (a) MoO_3 , (b) MoO_2 , (c) Mo.

На рис. 2 представлены типичные рентгеновские дифрактограммы твердых фаз коллоидов, полученных при лазерной абляции циркония и молибдена в воде. Время облучения $\tau_{\text{экс}}$ составляло 3 часа. Пики на кривых соответствуют различным структурам металлов и их оксидов.

В осадке синтезированный оксид циркония, в основном, находился в рентгеноаморфном состоянии, т.е. размер кристаллитов не превышал 1–2 нм (рис. 2, кривая 1). Кристаллическая часть осадка содержит (в объёмных процентах): 5–9% моноклинной фазы, 4% тетрагональной фазы и около 3% металлического циркония. Размеры кристаллитов металлического циркония составляют не менее чем 100 нм, моноклинной фазы ~40–75 нм и тетрагональной фазы ~60–100 нм. Параметры кристаллической решетки тетрагональной модификации диоксида циркония находятся в пределах $a = 0.05083 - 0.05093$ нм, $c = 0.5127 - 0.5185$ нм, с соотношением c/a , изменяющемся от 1.007 (близким к кубической структуре) до 1.019. Предполагается, что ионы OH^- ,

возникающие в процессе абляции, могут служить фактором для стабилизации тетрагональной фазы. Это подтверждается и другими аналогичными экспериментами [9]. Кривая 2 на рис. 2 представляет собой дифрактограмму твердого осадка коллоидов, полученных при абляции молибденовой мишени в воде в течение 3-х часов при средней мощности излучения ~ 9 Вт. Основной вклад в спектр дает аморфная составляющая осадка. Дифракционные пики незначительно отличаются от фона. Можно выделить слабые пики MoO_3 и MoO_2 . Более четко определяются пики металлического молибдена. Средний размер частиц молибдена составляет не менее 100 нм. Средний размер оксидов MoO_3 и MoO_2 – 42–43 нм. По грубой оценке содержится равное количество кристаллизованных фракций молибдена и его оксидов.

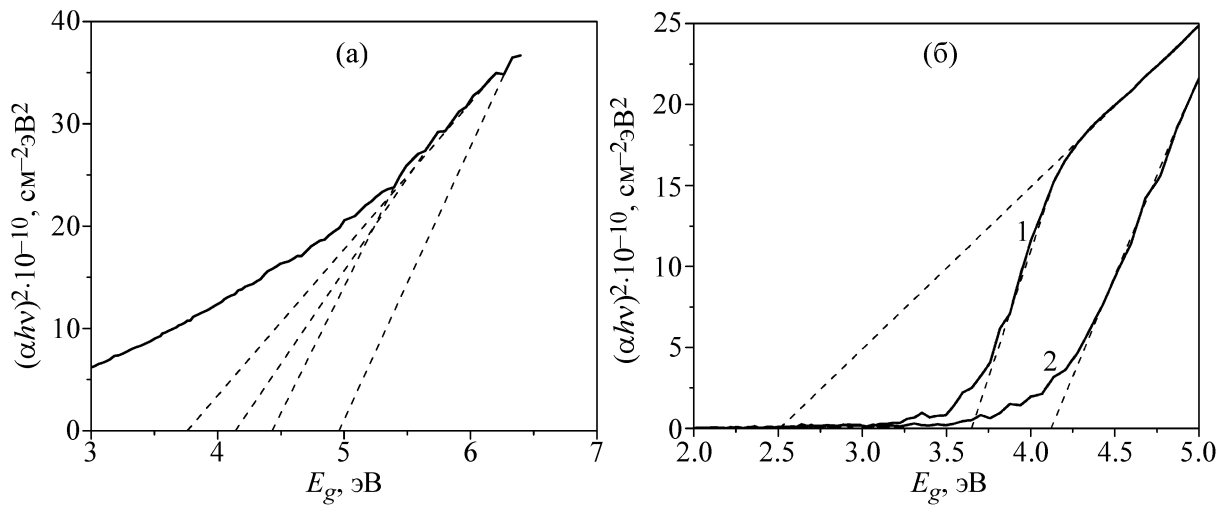


Рис. 3: Определение величины энергетической щели E_g по кривым поглощения (а) циркония, (б) молибдена; $\tau_{\text{эксп}}$: (а) 3 часа, (б) 1 час (1), 20 минут (2).

Оптические измерения коэффициентов поглощения α коллоидных растворов позволяют определить, по известной методике [10], величину энергетической щели E_g между валентной зоной и зоной проводимости. Ширина запрещенной зоны для прямозонных полупроводников определялась из линейной части зависимости экспериментальной величины $(\alpha h\nu)^2$ (вблизи точек перегиба) от $E = h\nu$ при экстраполяции к нулю. В данных исследованиях значения E_g составили ~ 3.8 – 5.0 эВ для наноструктур оксидов циркония (рис. 3(а)) и ~ 2.5 – 4.1 эВ для наноструктур оксидов молибдена (рис. 3(б)). Это отражает компонентный состав оксидов и согласуется с данными других авторов [11].

Морфология синтезированных наноструктур оксидов циркония и молибдена изучалась по снимкам, сделанным с помощью СЭМ. На рис. 4((а)–(в)) представлены струк-

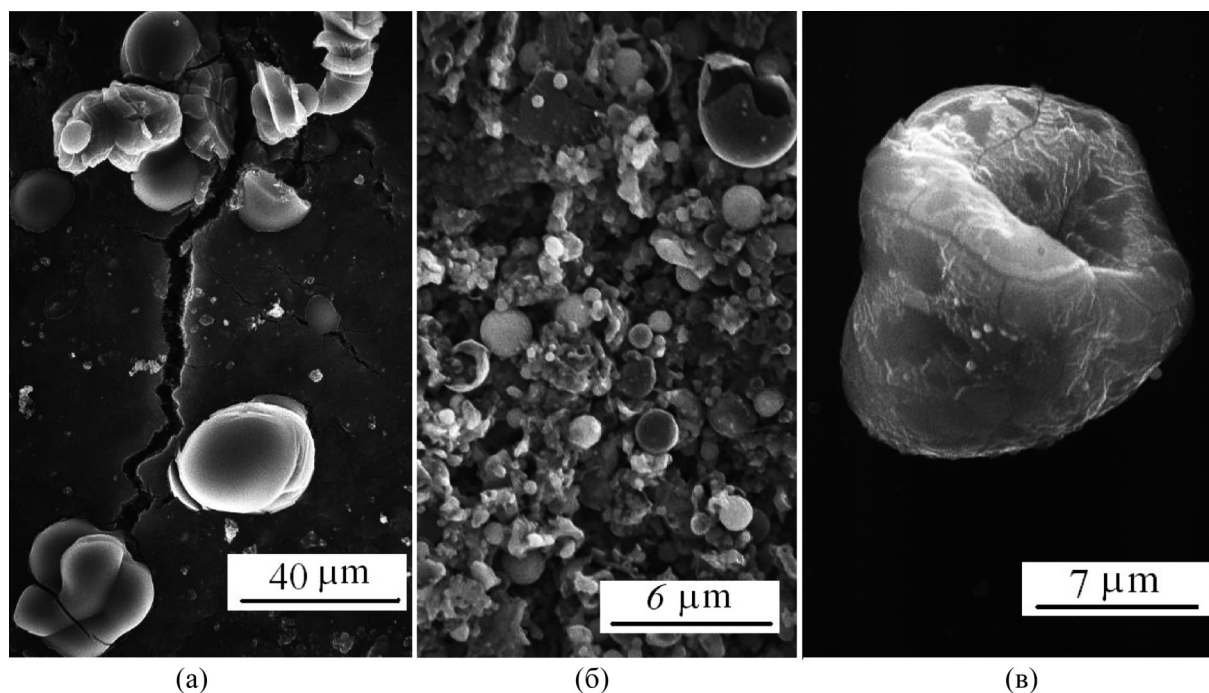


Рис. 4: Микроструктура твердой фазы коллоида, полученного абляцией циркония в воде.

туры осадка твердой фазы коллоидных растворов после абляции циркония ($\tau_{\text{эсп}} = 20$ мин). Исследование снимков показало, что основой осадка является похожая на глину плотная масса из очень мелких зерен со слабо очерченными границами. На фоне этой массы наблюдаются отдельные крупные частицы (до 10 мкм) и агрегаты из округлых частиц ($\sim 100\text{--}500$ нм) (рис. 4(а)). “Глинистая” составляющая микроструктуры отражает, на наш взгляд, аморфность основного состава осадка. Среди как крупных, так и мелких частиц фиксируются в значительном количестве сферические полые образования с размерами от десятков нанометров до нескольких микрон, в том числе с вогнутой поверхностью, а также частично разрушенные (рис. 4(б)). Стенки крупных полых частиц (рис. 4(в)) состоят из отдельных слоев, толщина которых может быть в пределах 50–200 нм и более, что согласуется с данными рентгеновской дифрактометрии о средних размерах наночастиц ($\sim 40\text{--}100$ нм), из которых складываются микроструктуры. Полые микро- и наносферы образуются при всех режимах абляции мишени циркония в деионизованной воде. Наблюдается также образование полых квазисферических частиц (типа “погремушка”), внутри которых находятся более мелкие тела.

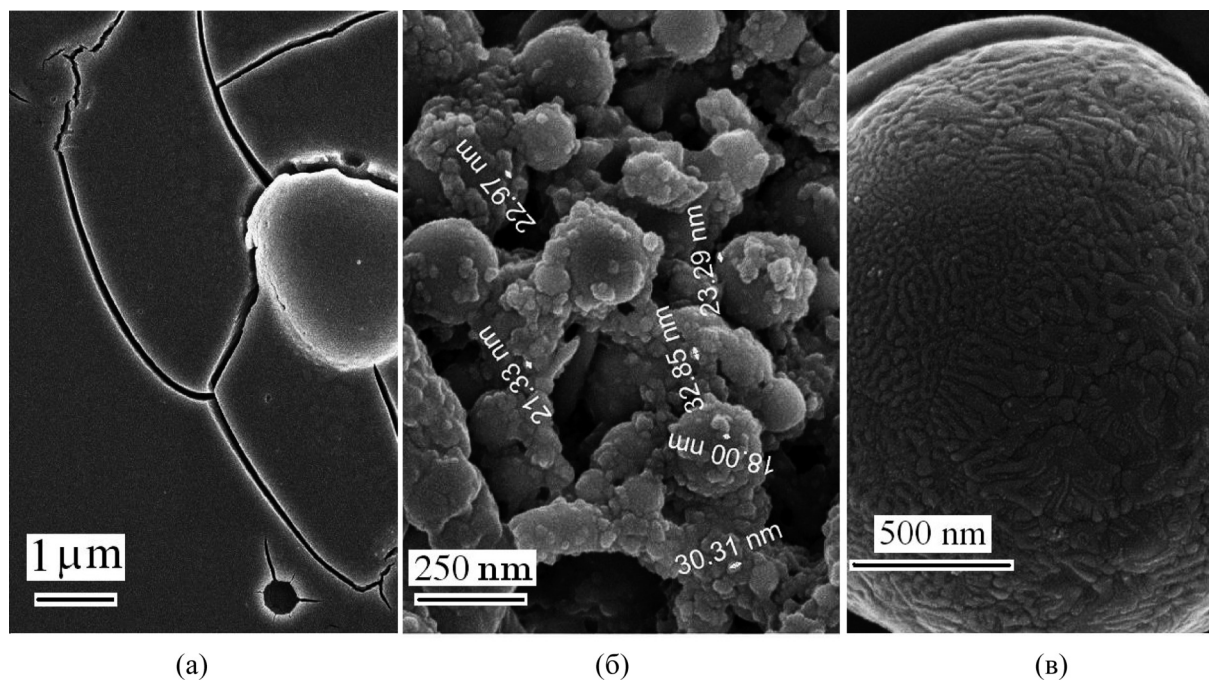


Рис. 5: Микроструктура твёрдой фазы коллоида оксида молибдена.

В ряде работ утверждается, что адсорбция наночастиц на поверхности парагазовых пузырьков (капиллярный эффект) является основным механизмом формирования полых структур, т.е. газовый пузырь служит “мягкой” темплетой [9, 11]. Первичный слой осажденных частиц в дальнейшем наращивается вследствие эффекта Освальда, образуя, в конечном итоге, слоистую оболочку [12]. Формирование оболочки происходит не только за счёт малых наночастиц диоксида циркония. Попадание дрейфующих в коллоиде наноструктур в область прохождения лазерного луча приводит к спеканию и оплавлению их поверхностного слоя [13]. Отметим, что в нашем эксперименте при высокой частоте следования импульсов излучения генерация парагазовых пузырей происходит весьма интенсивно, увеличивая, тем самым, вероятность появления полых микрообразований.

Структуры типа “погремушка” рассматриваются как проявление эффекта Киркендала [14, 15], в результате которого возникают полости внутри плотных образований из-за различия в скорости диффузии компонент (металл, оксид). Время формирования может составлять до нескольких минут [14] и заметно снижается при нагреве частиц. В этой связи факт появления таких структур в настоящих экспериментах весьма вероятен.

Морфология синтезированного оксида молибдена во многом схожа с морфологией оксидов циркония. Аморфность твердой фазы коллоидов молибдена хорошо иллюстрируется на рис. 5(а). Осадок представлен в виде однородной мелкодисперсной массы (“глины”), с вкраплениями образований типа “пена” размером $\sim 50 \mu\text{м}$. “Пена” (рис. 5(б)) состоит из множества сферических, трубчатых, пластинчатых структур.

Минимальный диаметр сферических частиц и трубочек, толщина пластин составляют $\sim 5\text{--}20$ нм. На фоне сплошной массы осадка наблюдаются, достаточно редко, фазы, имеющие квазисферическую форму, в том числе полую, и их конгломераты – рис. 5(б), (в)). Диаметры подобных образований лежат в интервале $\sim 100\text{--}2000$ нм и более (рис. 5(в)). Из рисунков видно, что на поверхности квазисферических наночастиц, в свою очередь, расположены сферы и цилиндры диаметром $\sim 5\text{--}15$ нм. Следует отметить, что указанные полые нано- и микросферы при лазерной абляции циркония и молибдена в воде, по-видимому, получены впервые.

Анализируя снимки наноструктур оксидов циркония и молибдена, можно сделать вывод, что материалом для “строительства” крупных образований служит аморфная составляющая твердой фазы, состоящая, по-видимому, из кластеров размером $\sim 1\text{--}2$ нм. Агломерация таких кластеров приводит к созданию разнообразных структурных форм: сферических, слоистых, полых сферических. В литературе отмечается сложность синтеза таких структур химическими методами [16]. В этой связи, получение кластерных форм оксидов ряда переходных металлов методом их лазерной абляции в воде может оказаться полезным для изучения кластерных систем.

Заключение. Исследования наноструктур оксидов циркония и молибдена, синтезированных способом лазерной абляции в жидкости, показывают, что они обладают весьма разнообразными структурными и морфологическими свойствами. Этот способ демонстрирует огромные возможности в плане разработки новых, перспективных наноматериалов для практического использования. В частности, наноструктуры оксидов циркония и молибдена типа “пены” по всей вероятности должны обладать повышенным коэффициентом поглощения и рассеяния света и высокой температурой плавления. Эти свойства и малые размеры (~ 100 нм), возможно, позволят использовать их в качестве малоинерционных частиц для диагностики высокоскоростных и горячих газодинамических потоков методом лазерно-индуцированной инкандесценции [17], методами рассеяния света, включая гигантское комбинационное рассеяние [18] и скоростной видеосъемки [19, 20].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-19-00453).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Н. В. Лебухова, К. С. Макаревич, П. Г. Чигрин, Н. Ф. Карпович, Российские нанотехнологии **5**(11–12), 110 (2010).
- [2] Li Ya-ping, Zhu Xu-min, Zhao Shao-juan, et al., J. of Anhui University **37**(5), 80 (2013).
- [3] G. Cao, *Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (Imperial College Press, 2004).
- [4] Ü. Özgür, Ya. I. Alimov, C. Liu, et al., J. Appl. Phys. **98**(4), 041301-103 (2005).
- [5] A. Yu. Varaksin, M. E. Romash, and V. N. Kopeitsev, High Temp. **48**(3), 411 (2010).
- [6] A. Yu. Varaksin, M. E. Romash, and V. N. Kopeitsev, High Temp. **48**(4), 588 (2010).
- [7] F. Bozon-Verduraz, R. Brayner, V. V. Voronov, et al., Quantum Electron. **33**(8), 714 (2003).
- [8] V. T. Karpukhin, M. M. Malikov, T. I. Borodina, et al., High Temp. **49**(5), 679 (2011).
- [9] Z. Yan, R. Bao, R. N. Wright, and D. B. Chrisey, Appl. Phys. Lett. **97**, 124106 (2010).
- [10] J. Tauc, *Amorphous and liquid semiconductors* (Plenum, London, New York, 1974).
- [11] M. Maaza, B. D. Ngom et al., J. Nanopart Res. **14**, 714 (2012).
- [12] W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, 2* (Leipzig, Germany, 1896).
- [13] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, et al., Mater. Sci. Eng. R **63**, 127 (2009).
- [14] A. D. Smigelskas and E. O. Kirkendall, Trans. AIME **171**, 130 (1947).
- [15] K. Y. Niu, J. Park, H. Zheng, and A. P. Alivisatos, Nano Lett. **13**, 5715 (2013).
- [16] В. А. Новоженков, *Введение в неорганическую химию* (Барнаул, изд-во Алтайского Госуд. Университета, 2001).
- [17] Е. В. Гуренцов, А. В. Еремин, Теплофизика высоких температур **49**(5), 687 (2011).
- [18] Y. Sun, Zhang, Y. Shi, et al., App. Surf. Sci. **283**(15), 52 (2013).
- [19] A. Yu. Varaksin, M. V. Protasov, and Yu. S. Teplitskii, High Temp. **52**(4), 554 (2014).
- [20] A. Yu. Varaksin, High Temp. **54**(3), 409 (2016).

Поступила в редакцию 23 мая 2016 г.