

УДК 539.25:51-1:54.02

МОРФОЛОГИЯ НАНООКСИДОВ ВОЛЬФРАМА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ МЕТАЛЛА В ВОДЕ

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

Рентгенографически и посредством сканирующей электронной микроскопии исследованы осадки коллоидных растворов, полученных при лазерной абляции вольфрама в воде и содержащих наноструктурированные оксиды металла. Проанализирован состав и морфология наноструктур. Показано, что материал, из которого построены наноструктуры, рентгеноаморфен, т.е. размер частиц не превышает 1–2 нм. Высокая степень развития поверхности структур предполагает перспективность их использования в качестве субстратов при анализе состава различных веществ методом гигантского комбинационного рассеяния.

Ключевые слова: лазерная абляция, наноструктуры, нанопена, вольфрам, оптические свойства и морфология наноструктур.

Введение. В настоящее время огромную популярность приобретает применение оптического метода гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) для анализа газовых смесей, жидкостей, твёрдых тел [1, 2]. В этом методе высокая точность измерений определяется резонансным эффектом рамановского рассеяния лазерного излучения молекулами анализируемого вещества (аналита) при их контакте с наночастицами другого вещества (субстрата). Теоретически рассматривается несколько механизмов эффекта ГКР, из которых наиболее известны плазмонный и зарядово-обменный [3, 4]. Самым эффективным является плазмонный, в котором коэффициент усиления сигнала рассеяния ($E_{\text{ГКР}}$) достигает 10^{12-14} и более. В качестве субстрата в плазмонном механизме используются наноструктуры металлов с высокой проводимостью – золото, платина,

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.

серебро. Естественно, стоимость этих субстратов довольно высока. В этой связи активно ведутся поиски субстратов меньшей стоимости, но достаточно эффективных, чтобы обеспечить их широкое применение. Исследования показывают, что для этих целей в диапазоне величин $E_{\text{гкр}} 10^4 - 10^8$ и более могут подойти наноструктуры оксидов переходных металлов цинка, меди, железа, циркония, молибдена, вольфрама, определяющим механизмом действия которых, наряду с плазмонным, является зарядово-обменный [5, 6]. Также рассматриваются и различные композиты, включающие в свой состав небольшие доли золота, серебра [7]. Обнаружено огромное влияние на эффективность субстрата не только его состава, но и морфологии наноструктур [8, 9]. В этой связи, изучение фактора формы наноструктур оксидов переходных металлов имеет особенное значение.

В настоящей работе приведены результаты рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализа наноструктур оксидов вольфрама, синтезированных методом лазерной абляции чистого металла в дистиллированной воде.

Экспериментальный стенд включает в себя в качестве источника излучения импульсно-периодический медно-паровой лазер с длинами волн излучения 510 нм и 578 нм, длительностью импульса 20 наносекунд, частотой следования импульсов 10 кГц и средней выходной мощностью излучения 13–15 Вт. Состав, кристаллическая структура образцов определяется стандартным методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-2 (линия K_{α} меди). Морфология наноструктур, элементный состав образцов исследуется на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) NOVA NANOSEM 650. Подготовка образцов к анализу включала центрифугирование коллоида при 15000 об/мин и последующей сушке осадка [10].

Результаты эксперимента и обсуждение. Состав образцов. На рис. 1 изображена одна из дифрактограмм осадков коллоидных растворов, полученных при абляции вольфрама в воде в течение ~ 3 часов.

Из дифрактограммы следует, что осадок состоит из кристаллической и рентгеноаморфной компонент. В состав кристаллической части материала входят вольфрам, его оксиды W_3O , $WO_{2,9}$ и гидроксиды $WO_3 \cdot H_2O$, $WO_3 \cdot 0.5H_2O$. Средний размер частиц фазы $WO_{2,9}$ составляет 70 нм, фазы $WO_3 \cdot H_2O$ – 42 нм, фаз $WO_3 \cdot 0.5H_2O$, W_3O и W – не менее 100 нм. Оксидные и гидроксидные фазы, входящие в состав кристаллической части образца, содержатся в примерно равном количестве. Основная часть материала находится в рентгеноаморфном состоянии (размер частиц $\sim 1-2$ нм), на что указывает присутствующее в рентгеновском дифракционном спектре диффузное гало, расположенное в области брэгговских углов $2\theta = 20 - 35^\circ$. Угловое положение гало позволяет

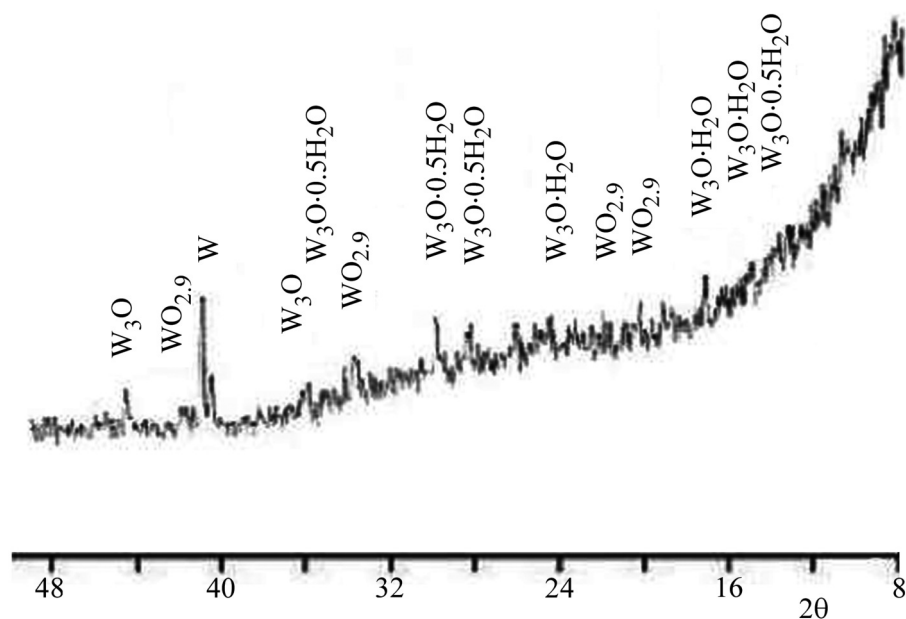


Рис. 1: Рентгеновская дифрактограмма осадков коллоида, полученного абляцией вольфрама в воде.

предположить, что в рентгеноаморфной компоненте преобладает фаза $WO_3 \cdot H_2O$. В меньшем количестве в рентгеноаморфную часть материала входят $WO_3 \cdot 0.5H_2O$ и $WO_{2.9}$.

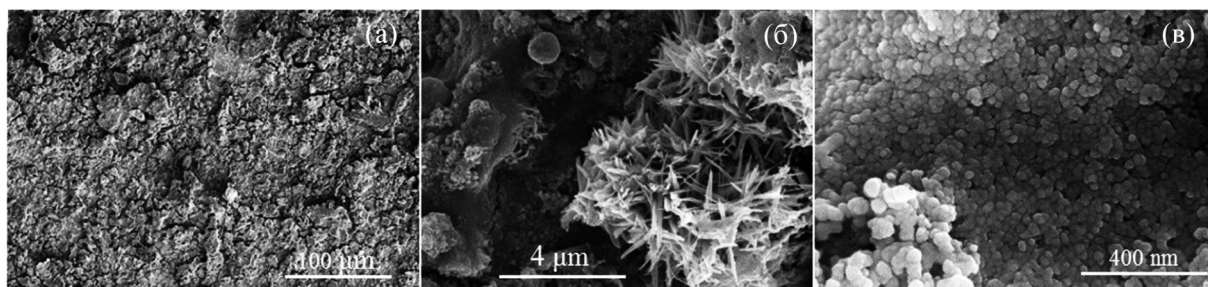


Рис. 2: Наноструктуры твёрдого осадка коллоида, полученного абляцией вольфрама в воде.

Морфология образцов. На рис. 2((а), (б), (в)) представлены элементы картины поверхности W-осадка. Осадок представляет собой сплошную растрескавшуюся массу (рис. 2(а)). Рассмотрение картины при большем увеличении показывает, что фрагменты сплошной массы состоят из слоисто-пенистых образований различных форм размерами от сотен нанометров до единиц, десятков микрон, с отдельными “стрельчатými”

включениями (рис. 2(б)). В свою очередь, на их поверхности расположены округлые структуры размерами в десятки нанометров (рис. 2(в)). Из анализа картин строения наноструктур оксидов вольфрама выявляется ряд особенностей. Первой и, по-видимому, главной является то, что строительным материалом всех элементов структур (агрегатов сплошных и полых частиц разнообразных форм, пенистых образований и др.) служит “глинистая” масса. Как следует из дифрактограмм, масса “рентгеноаморфна”, иначе говоря, размер частиц (кластеров атомов, молекул), из которых она состоит, не превышает 1–2 нм. Известно, что переходные металлы с высоким потенциалом ионизации (молибден, вольфрам и др.) склонны к образованию кластерных структур [11]. Во-вторых, можно говорить о “слоистом” строении практически всех видов наноструктур. Как отмечалось в работе [12], основным механизмом создания слоистых образований являются эффекты Оствальда и Киркендала. В-третьих, для изученных оксидов характерна высокая развитость поверхности наноструктур. Отмеченные особенности структур позволяют сделать предположение о возможности использования их в качестве субстратов, обеспечивающих высокий коэффициент усиления комбинационного рассеяния.

Заключение. Результаты изучения наноструктур оксидов вольфрама, полученные в данной работе, показывают, что метод лазерной абляции металлов в воде позволяет синтезировать наноструктуры оксидов, перспективные для применения их в качестве субстратов при ГКР. Полученные данные могут быть использованы при создании эффективных, высокочувствительных измерителей состава потоков газов и пламён, жидкостей и твёрдых веществ [13–15].

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] R. Aroca, *Surface enhanced Raman scattering* (Wiley, Chichester, 2006).
- [2] Yuko S. Yamamoto, Iton Tamitake, *J. Raman Spectrosc.* **47**, 78 (2016).
- [3] J. R. Lombardi, R. L. Birke, *J. Phys. Chem. C* **118**(20), 11120 (2014).
- [4] Wei Ji, Bing Zhao, Yukihiro Ozaki, *J. Raman Spectroscopy* **47**, 51 (2016).
- [5] Yanfei Wang, Weidong Ruan, Junhu Zhang, et al., *Journal of Raman Spectroscopy* **40**(8), 1072 (2016).
- [6] Xiaoqi Fu, Fengli Bei, Xin Wang, et al., *Materials Letters* **63**(2), 185 (2009).
- [7] Mondal, S. K. Saha, *Chem. Phys. Lett.* **497**, 89 (2010).

- [8] W. Q. Li, G. Wang, et al., *Nanoscale* **7**, 15487 (2015).
- [9] Yu-Lien Deng, Yi-Je Juang, *Biosensors and Bioelectronics* **53**, 37 (2014).
- [10] И. И. Климовский, В. М. Батенин, П. А. Бохан и др., *Лазеры на самоограниченных переходах атомов металлов*. Т. 2 (М., Физматлит, 2011).
- [11] V. T. Karpukhin, M. M. Malikov, T. I. Borodina, et al., In: *Chemical and Structure Modification of Polymers*. Edited by K. Pyrzynski, G. Nyszko and G. E. Zaikov (Apple Academic Press, Inc. Taylor & Francis Group, 2015), 440 p., ISBN: 978-1771881227.
- [12] A. Yu. Varaksin, M. E. Romash, V. N. Kopeitsev, *High Temperature* **47**(6), 836 (2009).
- [13] A. Yu. Varaksin, M. E. Romash, V. N. Kopeitsev, M. A. Gorbachev, *High Temperature* **48**(6), 918 (2010).
- [14] P. Minutolo, G. Rusciano, L. A. Sro, et al., *Proc. of the Combustion Institute* **33**, 649 (2011).
- [15] Д. А. Мамичев, И. Е. Кузнецов, Н. Е. Маслова, М. Л. Занавескин, *Молекулярная медицина*, № 6, 3 (2012).

Поступила в редакцию 10 апреля 2018 г.