

УДК 539.25:51-1:54.02

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ОБЩНОСТЬ
МОРФОЛОГИИ НАНОСТРУКТУР ОКСИДОВ МЕДИ,
ЦИНКА, ЦИРКОНИЯ, МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА
И ВАНАДИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ
ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ВОДЕ**

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

Наноструктуры оксидов 3d–5d переходных металлов меди, цинка, циркония, молибдена, вольфрама и ванадия были синтезированы посредством лазерной абляции чистых металлов в воде. Электронно-оптические и рентгеновские исследования показали, что слоистый материал, из которого сложены наноструктуры, находится, в основном, в аморфном виде и состоит, по-видимому, из кластеров молекул размером не более 1–2 нм. Формы структур изученных оксидов подобны и представляют собой конгломераты наноразмерных сплошных и полых сфероидов, пластин, нитей, пенных образований.

Ключевые слова: оксиды переходных металлов, лазерная абляция в жидкости, наноструктуры.

Введение. В последние десятилетия значительно повысился интерес к применению наноструктурированных оксидов переходных металлов (ОПМ) в оптоэлектронике при создании интегральных схем, сенсоров, smart покрытий, суперконденсаторов, элементов систем сверхчувствительных анализаторов смесей жидкостей и газов и т. д. [1–5]. Этот интерес базируется на возможностях использования уникальных физических и химических свойств ОПМ, определяемых особенностями строения электронной структуры атомов переходных металлов (ПМ). Прежде всего к ним относится более позднее заполнение *d*- и *f*-уровней электронных оболочек по сравнению со следующим *s*-уровнем, что

¹ ОИВТ РАН, 125412 Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2; e-mail: mmalikov@oivtran.ru.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53.

означает появление переменной валентности атомов ПМ. Кроме того, d -электронные орбитали выходят далеко за пределы атомов, что приводит к сильному взаимодействию электронов, находящихся на них, с координационным окружением. Указанные особенности проявляются в существовании нескольких оксидов у одного d -металла, в характерном сохранении у оксидов связей “металл–металл”, в образовании кластерных структур, в нестехиометрии состава кристаллических форм соединений и др. [6, 7]. Переход от макроразмерных кристаллических образцов ОПМ к наноразмерным и аморфным сопровождается заметным изменением их электрических, магнитных, оптических свойств, возникновением размерных, квантовых эффектов. К ним относятся: фазовый переход металл–полупроводник, явление электрического переключения, электро- и фотохромные эффекты, высокотемпературная сверхпроводимость, суперпарамагнетизм и др. [8–12]. В этой связи, изучению способов получения наноструктур оксидов ПМ, в том числе аморфных, исследованию их свойств и поиску перспектив применения посвящается огромное количество экспериментальных и теоретических работ [13]. В настоящей статье авторы приводят данные экспериментов по синтезу оксидов $3d$ – $5d$ группы переходных металлов: меди, цинка, циркония, молибдена, вольфрама, ванадия методом лазерной абляции чистых металлов в дистиллированной воде и результаты изучения особенностей строения и морфологии их наноструктур. Именно в процессе взаимодействия мощного лазерного импульса с металлической мишенью в воде можно эффективно получить наноразмерные продукты реакции металла с кислородом [14].

Экспериментальный стенд включает в себя в качестве источника излучения частотно-импульсный 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 [15]. Фазовый состав образцов продуктов абляции определялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-2 (излучение $\text{CuK}\alpha$). Идентификация кристаллических фаз выполнялась стандартным методом, исходя из набора межплоскостных расстояний. Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определялся по полуширине дифракционных линий. Морфология наноструктур и элементный состав образцов (EDX) исследовались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) NOVANANOSEM 650 с блоком EDAX, СЭМ HITACHI S405A и атомно-силовом микроскопе (АСМ) SOLVER P47-PRO. В экспериментах использовались химически чистые металлы и дистиллированная вода. В подготовку образцов входило центрифугирование (при 15000 об/мин) коллоидного раствора, полученного при абляции металла, с последующей сушкой осадка.

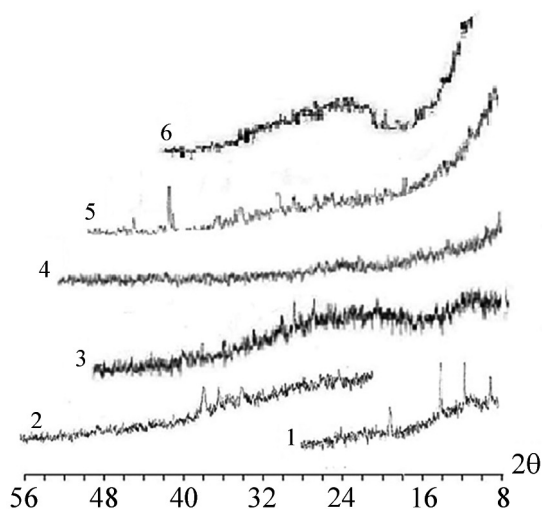


Рис. 1: Дифрактограммы осадков коллоидов, полученных при абляции металлов: *Cu* – 1, *Zn* – 2, *Zr* – 3, *V* – 4, *W* – 5, *Mo* – 6.

Результаты экспериментов и обсуждение. Состав образцов. На рис. 1 представлены дифрактограммы осадков коллоидов, полученных при абляции вышеуказанных металлов в течение 3 ч. Дифракционный спектр коллоидного осадка меди (кривая 1) содержит четко выраженные дифракционные линии и диффузное гало у их основания. Данный спектр позволяет сделать вывод, что основу осадка составляет гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$, представленный двумя компонентами: кристаллической, дающей в спектре дифракционные линии, и рентгеноаморфной, дающей в спектре диффузное гало. Размер ОКР хорошо кристаллизованной компоненты составляет около 40 нм. Спектр коллоидного осадка цинка (кривая 2) показывает присутствие в материале кристаллического оксида цинка. Средний размер ОКР оксида цинка ZnO , который имеет гексагональную кристаллическую структуру, вдоль кристаллографической оси *a* составляет 40 нм, вдоль оси *c* – 80 нм. В составе осадка продуктов абляции циркония (кривая 3) преобладает аморфное вещество. Слабые дифракционные линии в области брэгговских углов $2\theta = 24 - 36^\circ$, предположительно, принадлежат моноклинному и тетрагональному диоксиду циркония. Спектр осадка, образовавшегося в эксперименте с ванадием (кривая 4), показывает, что в материале доминирует аморфное вещество. Слабые дифракционные линии, возможно, принадлежат оксидам ванадия V_3O_7 и V_6O_{13} . В кристаллической части осадка, полученного в эксперименте с вольфрамом (кривая 5), преобладает металлический вольфрам. В состав кристаллической компоненты входят также оксиды W_3O , $\text{WO}_{2.9}$ и гидроксиды $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Средний размер ОКР вольфрама и

фазы W_3O составляет не менее 100 нм, $WO_{2.9}$ – 70 нм, фазы $WO_3 \cdot H_2O$ – 42 нм. Значительная часть материала находится в рентгеноаморфном состоянии. Слабо выраженное диффузное гало в области брэгговских углов $2\theta \approx 20 - 35^\circ$ позволяет предположить, что основу рентгеноаморфной компоненты составляет фаза $WO_3 \cdot H_2O$.

Для молибдена (кривая 6) спектр образцов осадка характеризуется наличием обширного гало в области углов $2\theta \approx 20 \div 38^\circ$ и отсутствием четко выраженных дифракционных линий. Это означает, что в материале доминирует рентгеноаморфное вещество. Известно, что в угловом диапазоне $2\theta \approx 20 \div 38^\circ$ сильные дифракционные линии дают такие кристаллические фазы как MoO_3 , Mo_4O_{11} , $MoO(OH)_2$, $Mo_5O_8(OH)_8$. Определить, какая из этих фаз преобладает в осадке, не представляется возможным. В целом, анализ дифрактограмм показывает, что материал осадков коллоидов всех металлов находится, в основном, в аморфном или близком к нему рентгеноаморфном состоянии. Это означает, что размер частиц (кластеров молекул), из которых сложены наноструктуры, не превышает 1–2 нанометров.

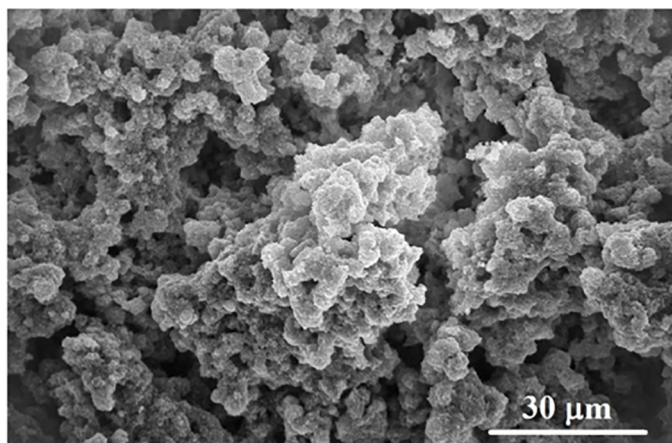


Рис. 2: Типичная СЭМ картина наноструктур оксидов металлов в микронном масштабе.

Морфология образцов. На рис. 2 и 3–8 приведены АСМ и СЭМ фотографии поверхности образцов оксидов цинка, меди, ванадия, циркония, молибдена и вольфрама. В микронном масштабе пористые поверхности наноструктур всех оксидов образованы хорошо связанными между собой агломератами и имеют вид пенообразной массы (рис. 2).

При большем увеличении, в наноразмерной шкале, можно наблюдать весьма характерные для всех оксидов, сформированных данным методом, структурные формы, из которых слагаются агломераты: пластины, плёнки и сфероиды, а также присущие пре-

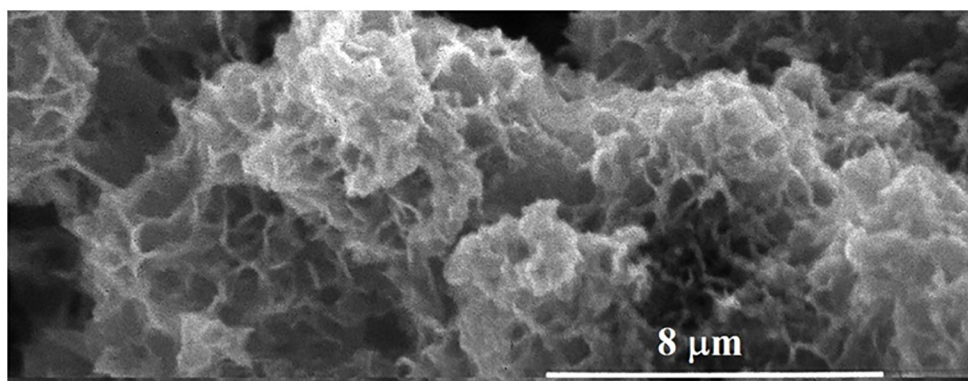


Рис. 3: Наноструктуры оксида цинка (СЭМ).

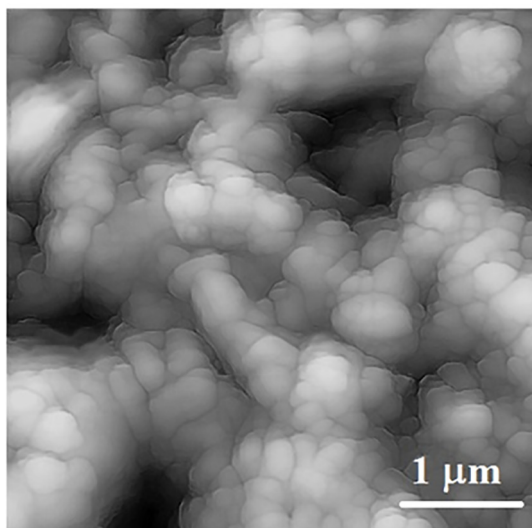


Рис. 4: АСМ картина осадка оксида меди.

имущественно препаратам вольфрама волокна и игольчатые формы (рис.7(а),(б)). В свою очередь, поверхности данных образований, как правило, имеют слоистую структуру с толщиной слоёв от единиц – десятков до, в некоторых случаях, сотен нанометров (рис. 3–8).

Из приведенных снимков структур (рис. 2–8) можно сделать вывод, что набор их форм, содержащихся в агломератах (пластин, полых и сплошных сфероидов, пен), аналогичны для оксидов всех рассмотренных металлов. Эти образования покрыты слоями аморфного материала и имеют высокоразвитую поверхность.

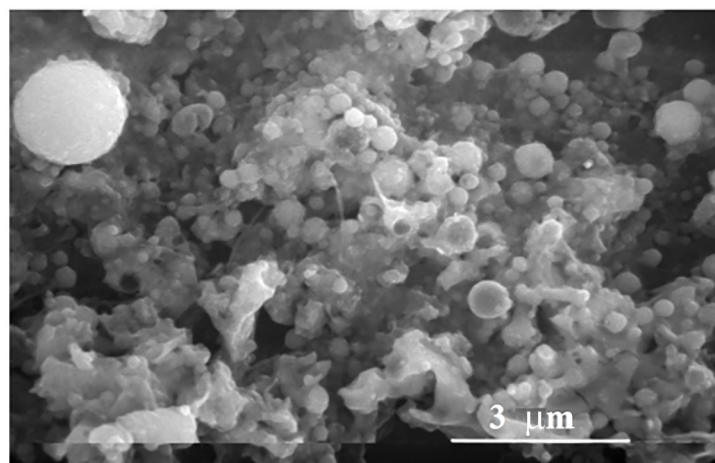


Рис. 5: Наноструктура оксида циркония (СЭМ).

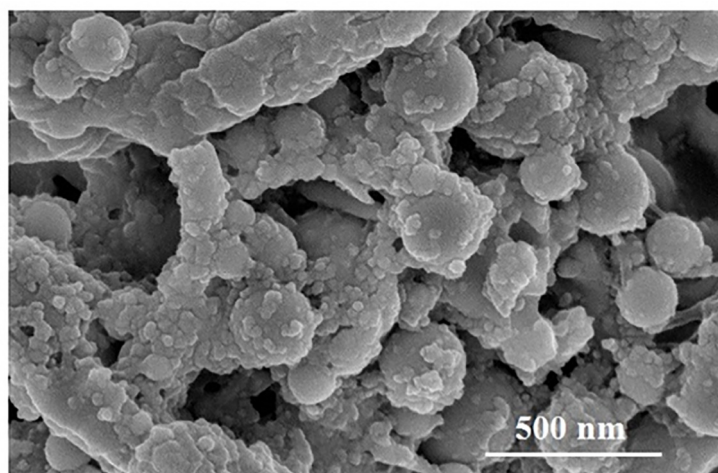


Рис. 6: Наноструктура оксида молибдена (СЭМ).

Заключение. Результаты, полученные в данной работе, подтверждают, что метод лазерной абляции металлов в воде позволяет синтезировать наноструктуры оксидов группы $3d-5d$ переходных металлов – цинка, меди, ванадия, циркония, молибдена и вольфрама. Экспериментальные данные указывают на общность морфологии полученных наноструктур оксидов для всех рассмотренных металлов. Образцы продуктов абляции металлов схожи как по набору структурных форм, так и по объединению этих форм в систему хорошо связанных между собой агломератов. Большая часть вещества находится в аморфном состоянии, меньшая часть – в виде кристаллических фаз оксидов металлов. Указанные материалы, представляют большой практический инте-

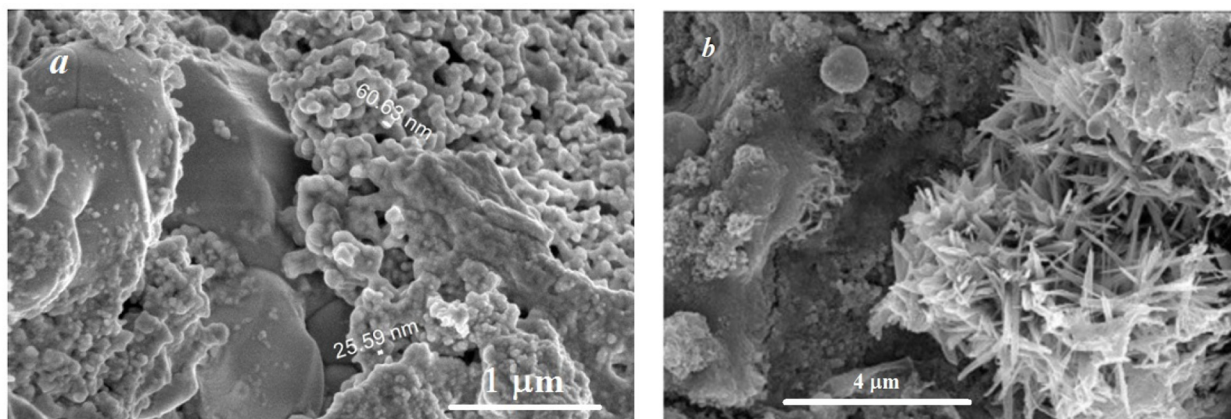


Рис. 7: (а), (б) Наноструктура оксида вольфрама (СЭМ). На рис. (а) цифрами обозначены размеры высветленных объектов в нм.

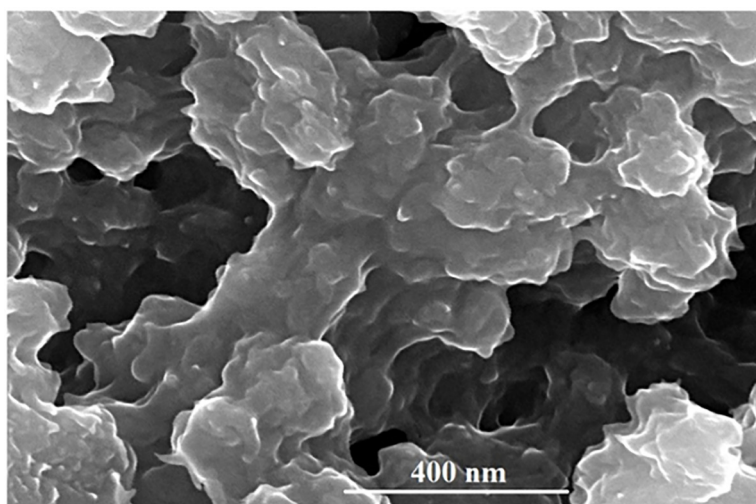


Рис. 8: Наноструктура оксида ванадия (СЭМ).

рес. В частности, наличие у исследованных наноструктур пористой высокоразвитой поверхности указывает на возможность достижения высоких коэффициентов гигантского комбинационного рассеяния при использовании этих материалов в качестве субстратов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] А. А. Елисеев, А. В. Лукашин, *Функциональные наноматериалы. Под ред. Ю. Д. Третьякова* (М., Физматлит, 2010). ISBN 978-5-9221-1120-1.
- [2] И. Р. Нобиев, Р. Г. Ефремов, Г. Д. Чуманов, *УФН* **154**, 459 (1988). DOI: 10.3367/UFNr.0154.198803d.0459.

- [3] С. Д. Ханин, *Проблемы электрофизики металлооксидных конденсаторных диэлектриков: обзоры по электронной технике* (1-е изд. М., ЦНИИ “Электроника”, 1990), с. 58.
- [4] А. Ю. Вараксин, *ТВТ* **56**(2), 282 (2018). DOI: <https://doi.org/10.7868/S0040364418020175>.
- [5] V. T. Karpukhin, M. M. Malikov, T. I. Borodina, et al., “An investigation of the effect of surface-enhanced Raman scattering on zirconium and molybdenum nanostructures synthesized by laser ablation in a liquid environment” in book “Laser Ablation: Advances in Research and Applications” pp. 179–192 (Nova Science Publishers, Hauppauge, New York, 2017), 199 p. ISBN: 978-153612405-7. https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=62865.
- [6] В. А. Новоженков, *Введение в неорганическую химию*. (Изд. Алтайского Гос. Университета, Барнаул, 2001), 650 с.
- [7] С. N. Rao, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, № 40, 291 (1989). doi:10.1146/annurev.pc.40.100189.001451.
- [8] В. С. Зуев, Препринт ФИАН № 3 (ФИАН, Москва, 2006), 16 с.
- [9] P. M. S Monk, R. J. Mortimer, and D. R. Rosseinsky, *Electrochromism and electrochromic device* (Cambridge: Cambridge University Press Electrochromism and electrochromic device, 2007) 512 p. <https://doi.org/10.1017/SBO9780511550959>
- [10] Д. Ф. Кириенко, *Переключение и электрохромный эффект в нано и микроструктурах на основе оксидов переходных металлов* (дисс. канд. физ.-мат. наук., Петрозаводск, 2013).
- [11] С. А. Костылев, В. А. Шкут, *Электронное переключение в аморфных полупроводниках*. (Киев, Наукова думка, 1978), 203 с.
- [12] А. Л. Пергамент, Г. Б. Стефанович, Ф. А. Чудновский, *ФТТ* **36**(10), 2988 (1994).
- [13] А. Меден, М. Шо, *Физика и применение аморфных полупроводников*: пер. с англ. (М., Мир, 1991), с. 670. ISBN 5-03-001895-6. (рус.).
- [14] G. W. Yang, *Progress in Material Science* **52**(4), 648 (2007). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2006.10.016.
- [15] В. М. Батенин, П. А. Бохан, В. В. Бучанов и др., *Лазеры на самоограниченных переходах атомов металлов* (М., Физматлит, 2011), т. 2, 608с. ISBN 978-5-9221-1298-7.

Поступила в редакцию 2 июля 2019 г.

После доработки 25 мая 2020 г.

Принята к публикации 26 мая 2020 г.