

# Оптические, структурные и морфологические свойства нанодисперсного диоксида циркония, синтезированного методом лазерной абляции в жидкости

Т.И.Бородина, Г.Е.Вальяно, О.А.Гололобова, В.Т.Карпухин, М.М.Маликов, Д.А.Стриканов

*Методами абсорбционной спектроскопии, комбинационного рассеяния, рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии исследованы спектры поглощения, флуоресценции и комбинационного рассеяния, а также структурный состав и морфология нанодисперсного диоксида циркония, синтезированного посредством лазерной абляции металла в воде и водных растворах поверхностно-активного вещества – додецил сульфата натрия (SDS). Показано, что при воздействии на цирконий мощными наносекундными импульсами лазерного излучения с высокой частотой следования в указанных жидкостях возможно получение стабильных кубической, тетрагональной и моноклинной кристаллических фаз нанодиоксида циркония с размерами 40–100 нм, а также органо-неорганического композита Zr–SDS. Поглощение и флуоресценция синтезированного диоксида в сильной степени зависят от концентрации SDS в исходном растворе. Продемонстрировано, что образующиеся во время абляции парогазовые пузырьки служат темплатами для построения полых нано- и микроструктур.*

**Ключевые слова:** лазерная абляция в жидкости, диоксид циркония, нанокмозиты.

## 1. Введение

Большой практический интерес к нанодисперсному диоксиду циркония, который обладает рядом уникальных оптических, механических, химических качеств и, следовательно, имеет широкую сферу применения [1–3], порождает попытки разработать целый ряд новых подходов к его получению. Химические, физические и комбинированные способы синтеза этого материала рассмотрены в [4–11]. В последнее десятилетие интенсивно развивается метод получения наноструктур оксидов и иных соединений путем лазерной абляции металлов в различных средах [12–14]. Этот, по сути одностадийный, метод дает, тем не менее, возможность гибкого регулирования условий синтеза. Однако работ по применению этого способа для получения нанодисперсного диоксида циркония явно недостаточно [15–19]. Эксперименты проводились, в основном, при малой частоте следования лазерных импульсов (~10 Гц), что ограничивает перспективу создания производительной технологии, а также возможность исследования ряда интересных физико-химических процессов, сопровождающих синтез и отражающихся на свойствах конечного продукта.

В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка синтезировать нанодиоксид циркония в водной среде с добавлением поверхностно-активного вещества (ПАВ); использован лазер на парах меди (ЛПМ) с высокой средней мощностью (9–10 Вт) при длительности импульсов 20 нс и частоте их следования 10 кГц.

Т.И.Бородина, Г.Е.Вальяно, О.А.Гололобова, В.Т.Карпухин, М.М.Маликов, Д.А.Стриканов. Объединенный институт высоких температур РАН, Россия, 125412 Москва, ул Ижорская, 13, стр.2; e-mail: mmalikov@oivtran.ru, lesik.ya@gmail.com, gev06@bk.ru

Поступила в редакцию 4 февраля 2014 г., после доработки – 21 марта 2014 г.

## 2. Описание эксперимента

Физика и техника лазерной абляции в жидкости детально описана в ряде оригинальных статей и обзоров [20–23]. Генерация излучения в ЛПМ осуществлялась в двух длинах волн – 510.6 и 578.2 нм, соотношение мощностей излучения в этих линиях составляло соответственно 2:1. УФ излучение ( $\lambda = 271$  нм) было получено методом нелинейного преобразования 510 и 578 линий ЛПМ на кристалле ВВО [24], средняя мощность УФ излучения составляла 0.6 Вт. Лазерный пучок фокусировался на поверхность мишени ахроматическим объективом с фокусным расстоянием  $f = 280$  мм, что обеспечивало размер пятна менее 100 мкм. Мишень помещалась в кювету с дистиллированной водой или водными растворами ПАВ. Объем жидкости в кювете составлял ~10 см<sup>3</sup>. Кювета находилась в сосуде с охлаждающей водой, температура которой поддерживалась вблизи 300 К. Сосуд монтировался на подвижном столике, что позволяло непрерывно перемещать фокальное пятно по поверхности мишени. Используемое в эксперименте ПАВ – SDS (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>Na) относится к группе анионных ПАВ.

Оптические характеристики полученных коллоидных растворов, содержащих наноструктуры циркония, анализировались абсорбционно-спектральным методом в диапазоне длин волн 190–600 нм на спектрофотометре СФ-46 с автоматизированной системой обработки данных. Спектры комбинационного рассеяния и фотолюминесценции регистрировались с помощью двойного монохроматора КСВУ-23. Структура и состав твердой фазы, выделенной из коллоидного раствора центрифугированием при 15000 об./мин и высушенной при температуре 320–330 К, исследовались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (линия K<sub>α</sub> меди). Определение формы и размеров наноструктур проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) HitachiS405A при ускоряющем напряжении 15 кВ по стандартной методике.

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

*Данные рентгеноструктурного анализа.* На рис.1 представлены дифрактограммы твёрдого осадка коллоидов, полученных при абляции циркониевой мишени в дистиллированной воде и в водном растворе SDS. При молярной доле SDS  $M = 0$  (кривая 1) кристаллизованная часть осадка содержит (по массе) примерно 50%–60% моноклинной фазы, около 20%–25% тетрагональной, а также 10%–18% металлического циркония. Размеры кристаллитов металлического циркония составляют не менее 100 нм, моноклинной фазы – от 50 до 75 нм, а тетрагональной – от 60 до 100 нм. Следует подчеркнуть, что основная часть материала находится в аморфном (с точки зрения рентгенодифракционного анализа) состоянии. Скорее всего, фазовый состав этой части аналогичен кристаллической, но размер частиц составляет менее 1–2 нм. Фазовый состав осадка изменялся в сторону уменьшения размеров наночастиц и снижения доли металлического циркония при увеличении времени абляции с 20 до 180 мин.

При  $M = 0.01$  большая часть твёрдой фракции коллоида также находится в аморфном состоянии. Кристаллическая же часть состоит из SDS, моноклинной и тетрагональной фаз и малой доли металлического циркония. Соотношение моноклинной и тетрагональной фаз составляет  $\sim 1.6:1$ . Параметры решетки тетрагональной фазы таковы:  $a = 0.5115$  нм,  $c = 0.5133$  нм, т.е. решетка близка к кубической. Частицы моноклинной фазы имеют размеры 60–100 нм, тетрагональной – от 45 до 100 нм. При увеличении времени абляции до 180 мин доля кристаллической части растёт. Моноклинная фаза составляет  $\sim 8\%$  по объёму, тетрагональная – около 7%. Средний размер частиц тетрагональной фазы равен  $\sim 60$  нм, моноклинной – около 80 нм.

Увеличение концентрации SDS до 0.05 структуру дифракционного спектра практически не меняет, как и при  $M = 0.01$  регистрируется  $\sim 2.5\%$  циркония. Средний раз-

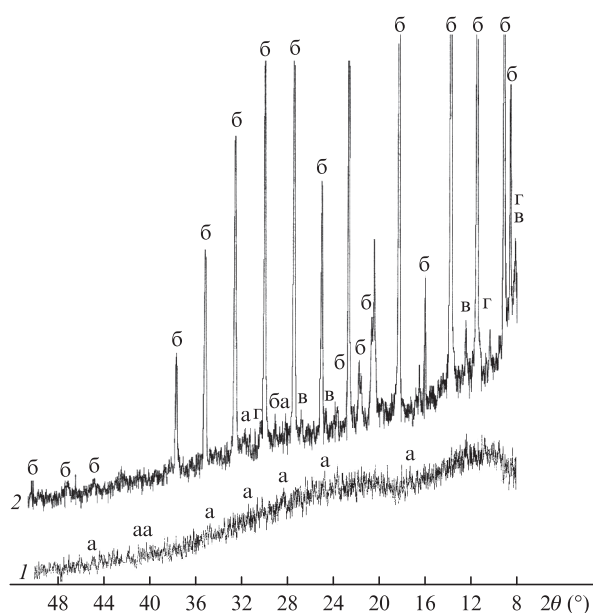


Рис.1. Рентгеновские дифрактограммы осадка, выделенного из коллоидного раствора, при концентрации SDS  $M = 0$  (1) и 0.1 (2). Маркированы пики, соответствующие моноклинной фазе (а), SDS (б), SDS·H<sub>2</sub>O (в) и комплексу на основе Zr и SDS (г).

мер частиц обеих фракций (диоксида и металлического циркония) уменьшается до 40–45 нм. Уменьшение средних размеров кристаллитов при  $M = 0.01$  и 0.05 по отношению к размерам кристаллитов при  $M = 0$  вызвано влиянием поверхностно-активного вещества – SDS, ограничивающего рост наночастиц [23]. Присутствие SDS в исходном растворе создает предпосылки для появления третьей, высокотемпературной фазы диоксида циркония, – кубической. Так, в экспериментах при  $M = 0.01, 0.05$  и 0.1 были зарегистрированы фазы с периодом кристаллической решетки  $a = 0.5127$  и  $0.5115$  нм и  $c = 0.513$  нм, т.е. близкие к кубическим, со средним размером кристаллитов  $\sim 70$  нм. Роль стабилизатора высокотемпературной фазы могут играть как анионы OH<sup>-</sup>, так и компоненты SDS, появляющиеся во время абляции.

Повышение концентрации SDS в растворе до 0.1 проявляется на дифрактограмме осадка в виде спектра хорошо кристаллизованного SDS, значительная часть которого ориентирована вдоль поверхности стекла (плоскость 00L), а меньшая часть – хаотически (рис.1, кривая 2). Дифракционный спектр наряду с линиями, принадлежащими SDS и ZrO<sub>2</sub>, содержит также ряд других максимумов, интенсивность которых значительно превышает интенсивность линий диоксида циркония, но уступает интенсивности максимумов SDS. Часть этих линий принадлежит, по видимому, гидрату SDS·H<sub>2</sub>O. В спектре регистрируется также структура с межслоевым расстоянием  $d = 5.165$  нм. Подобное расстояние характерно для слоистых органо-неорганических композитов Zn + SDS и Cu + SDS [25, 26]. Кроме того, в состав рассматриваемой пробы может входить фаза Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O. При длительной экспозиции излучения в коллоиде возможно разложение молекул SDS, что приводит к появлению в спектре новых образований –  $\beta$ -Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и  $\beta$ -Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O [27]. Необходимо отметить, что особенностью синтеза диоксида циркония методом лазерной абляции в условиях настоящего эксперимента является доминирование в составе продукта рентгеноаморфной фазы.

*Оптические характеристики. Спектр поглощения.* Диоксид циркония – широкозонный диэлектрик с двумя прямыми переходами между валентной зоной и зоной проводимости, равными 5.2 и 5.79 эВ [28]. Верхние уровни валентной зоны в основном соответствуют O(2p)-конфигурации, тогда как нижние уровни зоны проводимости определяются 4d-орбиталями иона циркония Zr<sup>4+</sup> [29, 30]. Изменения фазового состава ZrO<sub>2</sub>, а также условий его синтеза, в частности добавление ПАВ, отражается на его спектрах абсорбции, несущих информацию не только о структуре сформировавшейся кристаллической решетки, но и её внутренних и поверхностных дефектах, вакансиях, инородных включениях [31, 32]. При рассмотрении кривых абсорбции (рис.2, 3) коллоидного раствора, полученного при 5- и 20-минутной абляции мишени в дистиллированной воде и в водном растворе SDS, выявляется ряд особенностей спектра:

1. Крутой подъём поглощения в УФ диапазоне 200–240 нм, который наблюдается как при  $M = 0$ , так и при  $M \neq 0$ . При  $M = 0$  вышеуказанную зону повышенной абсорбции можно разделить на две части. Участок спектра от 200 до 220 нм в среднем имеет более высокий уровень поглощения и характерные пики при 200, 205 и 210–212 нм, особенно резко выделяющиеся при 5-минутной экспозиции (рис.2, кривая 1), и участок 220–240 нм, соответствующий на 20%–25% меньшей абсорбции.

2. Зона подъёма поглощения (на 5%–7%) в диапазоне 240–350 нм с пиками при 270, 300, 325 и 350 нм (рис.2, кривые 1, 3, 5; рис.3, кривые 1, 3, 5, 6).

3. Провалы поглощения («просветление») в узком интервале спектра в начале (245–255 нм) и в конце (~355 нм) вышеуказанной зоны (рис.2, кривые 1, 4, 5; рис.3, кривые 3, 5, 6).

4. Возрастание (на 3%–4%) абсорбции в интервале 440–480 нм с максимумами при 445 и 460–470 нм (рис.2, кривые 1, 4, 5).

Увеличение времени абляции и концентрации SDS в растворе даёт существенный подъём уровня поглощения, особенно в длинноволновой области спектра, за счёт роста концентрации частиц. При этом изменение его с ростом длины волны в диапазоне 350–600 нм является относительно небольшим, что характерно для коллоидов с образовавшимися фрактальными структурами твёрдой фазы [23, 33]. Старение коллоидов в течение суток и более практически не изменяет форму спектра на начальном участке 200–260 нм (рис.2, кривые 3, 5; рис.3, кривые 3, 5). Однако уменьшение поглощения за этой границей в сторону больших длин волн становится более резким, а конечный уровень – существенно более низким. Это свидетельствует об осаждении крупных фракций твёрдой фазы коллоида и о сохранении в растворе только малоразмерных наночастиц.

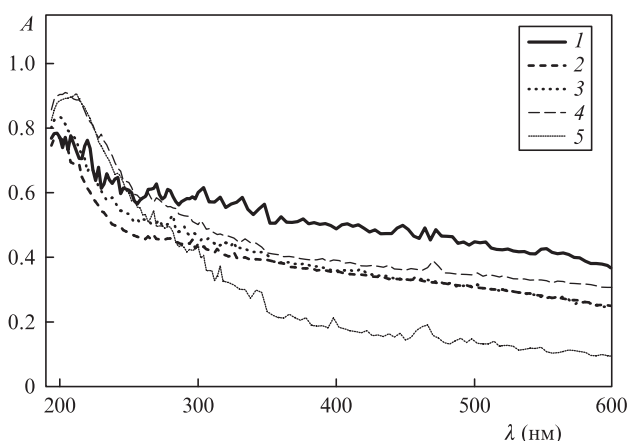


Рис.2. Спектры поглощения  $A(\lambda)$  при  $t_{abl} = 5$  мин и концентрации SDS  $M = 0$  (1), 0.01 (2), 0.01 (старение 20 ч) (3), 0.1 (4) и 0.1 (старение 48 ч) (5).

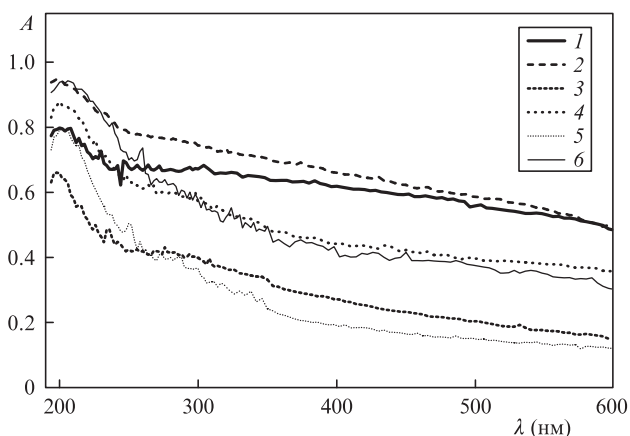


Рис.3. Спектры поглощения  $A(\lambda)$  при  $t_{abl} = 20$  мин и концентрации SDS  $M = 0$  (1), 0.01 (2), 0.01 (старение 48 ч) (3), 0.05 (4), 0.05 (старение 48 ч) (5) и 0.1 (6).

Анализ вышеуказанных особенностей спектра поглощения с учётом фазового (смесь кубической, моноклинной и тетрагональной фаз) и размерного (40–100 нм) составов полученных наночастиц  $ZrO_2$  приводит к следующим выводам. Резкий подъём абсорбции в УФ зоне от 200 до 240 нм определённо связан с  $O^{2-}(2p) \rightarrow Zr^{4+}(4d)$ -переходами. Подобное явление наблюдалось и в ряде других работ [28, 29]. Характер спектра на участке 200–220 нм определяется присутствием в составе кристаллической части осадка коллоида не только кубической и тетрагональной фаз, но и металлического циркония, что отражают характерные пики поглощения при 200, 205, 210–212 нм [34, 35]. Появление моноклинной фазы означает изменение структуры кристаллической решетки, её симметрии. Координационное число ионов циркония при переходе от тетрагональной фазы к моноклинной изменяется от 8 до 7. Эта перемена приводит к расщеплению 4d-уровней иона  $Zr^{4+}$ , и в спектре  $O^{2-}(2p) \rightarrow Zr^{4+}(4d)$ -переходов появляется длинноволновая ветвь, т.е. граница полосы поглощения сдвигается в красную область до 240–250 нм [28].

Коэффициент поглощения  $\alpha$  для прямого перехода можно определить из следующего соотношения:

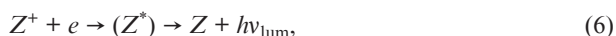
$$\alpha = \frac{C(h\nu - E_g^{bulk})^{1/2}}{h\nu}, \quad (1)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $E_g^{bulk}$  – ширина запрещенной зоны полупроводника;  $C$  – константа (тангенс угла наклона линейной части зависимости  $(\alpha h\nu)^2$  от  $h\nu$ ) [36]. Ширина запрещенной зоны для полученных наноструктур определяется из линейной части зависимости экспериментальной величины  $(\alpha h\nu)^2$  от  $h\nu$  при экстраполяции к нулю [37]. Для образцов, полученных при абляции в дистиллированной воде, ширина запрещенной зоны  $E_g \sim 5.27$  и 5.76 эВ. Доведение концентрации SDS до 0.1 снижает  $E_g$  до  $\sim 4.54$  и 4.78 эВ.

Диоксид циркония, как представитель фоторезистивных металлооксидов, обладает типичным для этого класса веществ свойством захвата носителей заряда (электронов и дырок) дефектами кристаллической решетки [38] с образованием центров поглощения излучения (F-, V-центров окраски) или люминесценции [38, 39]. Под действием излучения определённой длины волны захваченные электроны или дырки освобождаются и рекомбинируют, в частности, с выходом излучения, т.е. центры окраски (поглощения) исчезают. В этом случае в спектре абсорбции в достаточно узком диапазоне длин волн появляются провалы (зоны просветления). Заметим, что процесс синтеза наноструктур при абляции металлов в жидкости наносекундными импульсами излучения является далеко не равновесным. Появление молекул и ионов SDS в растворе также повышает вероятность генерации дефектов внутри и на поверхности кристаллов. В этой связи провалы, имеющие место в спектрах, представленных на рис.2 (кривые 1, 4, 5) и рис.3 (3, 5, 6) при длинах волн 245–255 нм и ~355 нм, а также повышенное поглощение на участках 240–350 нм, 440–480 нм и 540–600 нм могут иметь обсуждаемую выше природу. Подобные факты наблюдались и анализировались в работе [31].

**Фотолюминесценция.** На рис.4, 5 приведены спектры коллоидов, полученных при различных длинах волн возбуждения и молярных долях SDS в исходном растворе. Спектры (рис.4, кривые 1, 3), возбуждённые УФ излучением ( $\lambda_{ex} = 271$  нм) в коллоидах с  $M = 0.05$  и 0.1, занима-

ют достаточно протяженную (310–610 нм) область, причём в обоих случаях явно выделяются два участка – от 310 до 400 нм и от 400 до 535 нм. Максимальный уровень сигнала на втором участке примерно в 1.5–2.0 раза больше. Кроме того, интенсивность люминесценции в целом по спектру при  $M = 0.1$  выше, чем при  $M = 0.05$ . В отсутствие SDS, во-первых, общий уровень люминесценции снижается в несколько раз; во-вторых, спектр начинается с 330 нм. В этом случае можно выделить несколько зон повышенной люминесценции: 360, 420–425 и 435–450 нм. Максимумы спектров при  $M \neq 0$  сдвинуты в красную область примерно на 50–60 нм и имеют более плоскую широкую вершину. В спектре на рис.5 область люминесценции лежит от 530 до 575–580 нм при  $M = 0.01$ , тогда как при  $M = 0$  люминесценция отсутствует. При анализе причин возникновения люминесценции в коллоидах кажется приемлемым рассмотрение цепи процессов, упомянутых в работе [31]:



где  $Z$  и  $Z^*$  – основное и возбуждённое состояния центров люминесценции; (6) – процесс восстановления  $Z$ -состояния за счёт захвата электронов. С учётом условий синтеза наноструктур  $ZrO_2$  в настоящем эксперименте процессы (2)–(6) весьма вероятны. Ввод ПАВ в исходный раствор может существенно увеличить количество внутренних и, особенно, поверхностных дефектов, различных вакансий,

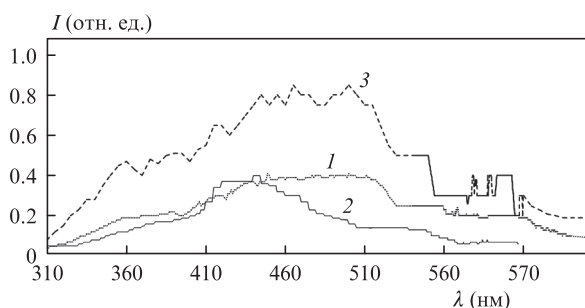


Рис.4. Спектры фотолюминесценции коллоидов при  $\lambda_{\text{ex}} = 271$  нм и концентрации SDS  $M = 0.05$  (1), 0 (2) и 0.1 (3).

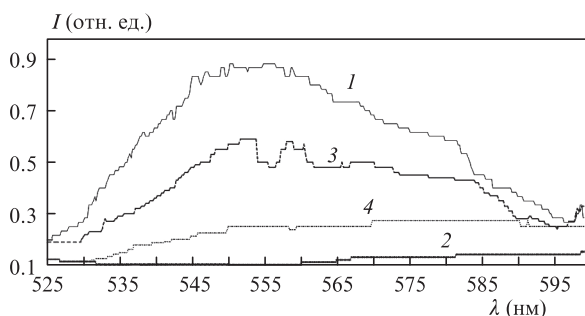


Рис.5. Спектры фотолюминесценции коллоидов при  $\lambda_{\text{ex}} = 510$  нм и концентрации SDS  $M = 0.1$  (1), 0 (2), 0.05 (3) и 0.01 (4).

обусловить возникновение новых центров поглощения и люминесценции в нанокристаллах, полученных после абляции. Указанными обстоятельствами в случае  $M \neq 0$  можно объяснить существенный рост люминесценции, расширение её спектра в УФ и красную области при  $\lambda_{\text{ex}} = 271$  нм и появление люминесценции при  $\lambda_{\text{ex}} = 510$  нм. Необходимо отметить, что полученные данные и по диапазону длин волн, и по интенсивности люминесценции совпадают с результатами ряда работ, в которых синтез диоксида циркония осуществлялся различными химическими методами [8, 32, 40, 41].

*Спектры комбинационного рассеяния (КР).* Спектр, полученный при  $M = 0$ , отражает присутствие моноклинной, тетрагональной, а также кубической фаз  $ZrO_2$  в осадке коллоида (рис.6). При сравнении спектров, снятых при  $M = 0.1$ , 0 и для дистиллированной воды (рис.7), при  $M = 0.1$  видны пики в области  $2000\text{--}2400\text{ см}^{-1}$  и  $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к колебательной структуре молекулы  $Zr(OH)_4$ . Фиксация гидроксида циркония в сочетании с данными рентгеноструктурного анализа при  $M \geq 0.01$  позволяет сделать вывод о синтезе органо-неорганического нанокompозита  $Zr\text{--}SDS$ . Действительно, композиты на основе гидроксидов металлов имеют структуру, в которой между слоями гидроксидов интеркалированы алкильные цепи SDS [42–44.]. Ранее авторы синтезировали подобные нанокompозиты в составе переходных металлов меди и цинка с поверхностно-активным веществом – SDS [25].

*Морфология синтезированного  $ZrO_2$ .* На рис.8 и 9 представлены снимки структуры кристаллизованной твердой фазы коллоидных растворов, полученных при различных временах абляции ( $t_{\text{abl}}$ ) циркониевой мишени и разной молярной концентрации SDS. Исследование образцов, синтезированных в дистиллированной воде ( $M = 0$ ) при  $t_{\text{abl}} = 5, 20$  и 180 мин, показало, что они состоят из отдельных крупных частиц (до 10 мкм), агрегатов из округлых частиц (100–500 нм) и плотных масс со слабовыраженными гра-

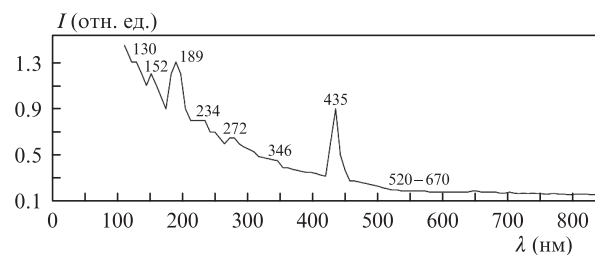


Рис.6. Спектр комбинационного рассеяния осадка коллоида ( $\lambda_{\text{ex}} = 510$  нм). Фазы  $ZrO_2$ : 130, 189, 346 – моноклинная, 152, 234, 272, 435 – тетрагональная, 520–670 кубическая.

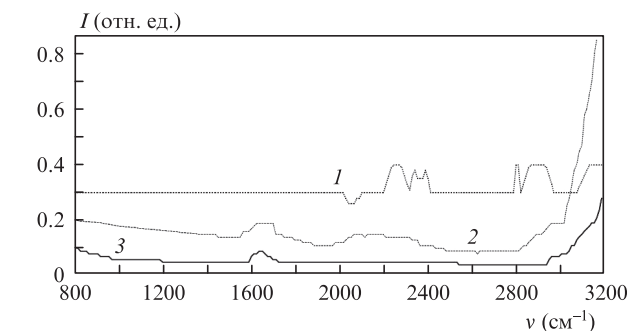


Рис.7. Спектры комбинационного рассеяния коллоидов при  $\lambda_{\text{ex}} = 271$  нм и концентрации SDS  $M = 0.1$  (1), 0 (2),  $H_2O$  (3). Фазы:  $Zr(OH)_4$  – от 2000 до 2400  $\text{см}^{-1}$ ,  $Zr(OH)_4$  и SDS – от 2780 до 3000  $\text{см}^{-1}$ .



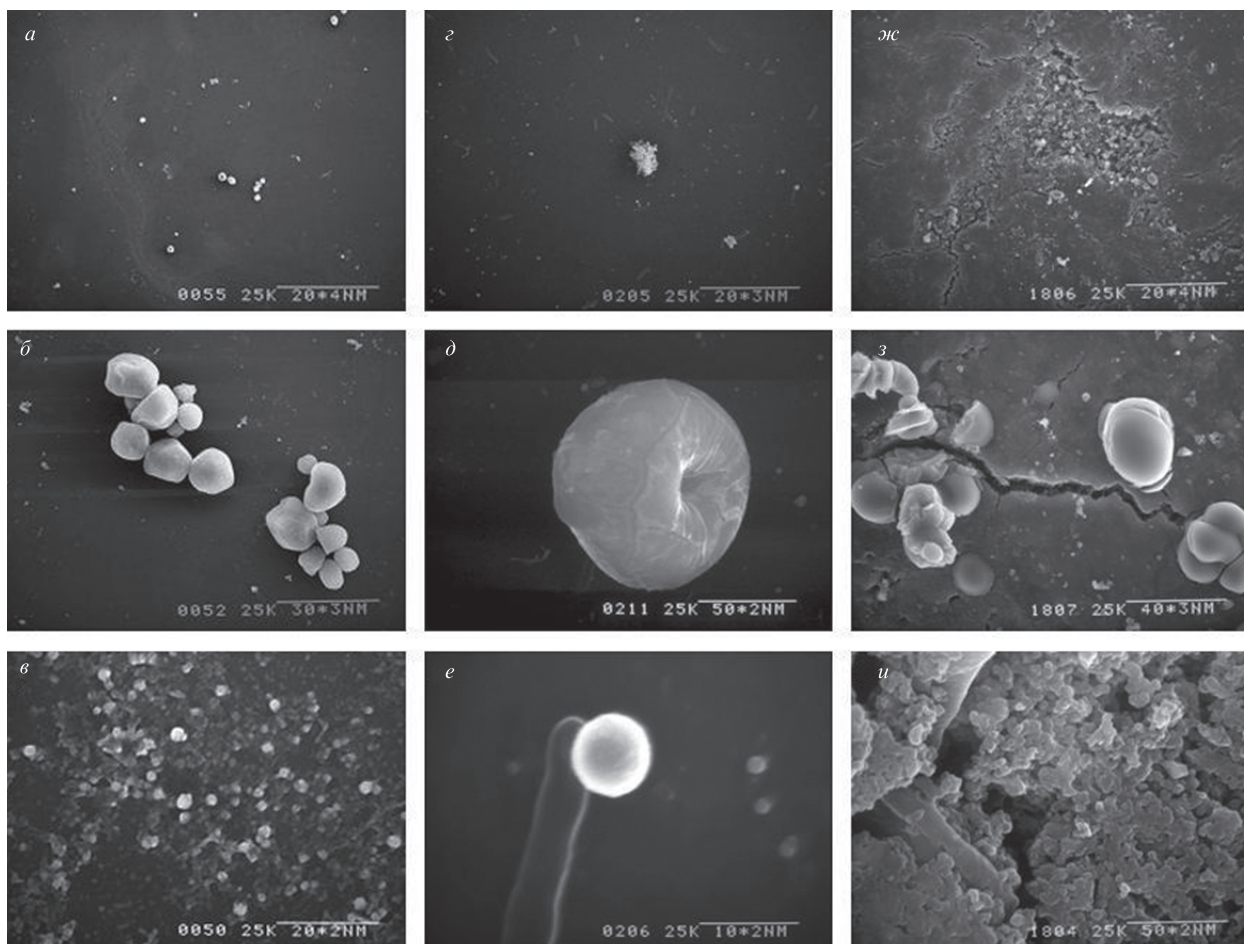


Рис.8. Микроструктуры поверхностей участков твердой фазы коллоидов, полученных при  $t_{abl} = 5$  мин (*a, б, в*), 20 мин (*z, д, e*) и 180 мин (*ж, з, и*). Обозначение под масштабной линией на микрофотографиях ( $B * C \text{ NM}$ ) расшифровывается как ( $B \times 10^C \text{ nm}$ ).

нищами составляющих их зерен (рис.8). Последняя составляющая микроструктуры характерна в значительной степени для  $t_{abl} = 180$  мин, где она является основной и рентгеноаморфной составляющей, регистрируемой на дифрактограммах. При  $t_{abl} = 5$  и 20 мин в структуре наблюдаются тонкие ламели (рис.8,*e*), а среди как крупных, так и мелких 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.8,*д, з*) частицы. Стенки крупных полых частиц состоят из отдельных слоев, толщины стенок составляют 50–200 нм (рис.9,*a*). Это согласуется с данными рентгеноструктурного анализа, показыва-

ющего, что средний размер наночастиц, из которых построены микроструктуры, равен 50–100 нм.

Увеличение концентрации SDS ( $M = 0.01 - 0.1$ ) в исходном растворе приводит к появлению в осадке отдельных кристаллитов (ламелей) SDS и крупных слоистых образований SDS, в которые включены агрегаты из диоксида циркония (рис.9,*в*). Эти агрегаты состоят из сплошных и полых частиц. Полые нано- и микросферы регистрируются при всех режимах абляции мишени из циркония как в дистиллированной воде, так и в присутствии SDS в растворе (рис.8,*з*, рис.9,*б*). Однако средние размеры полых частиц при  $M = 0$  заметно больше, чем при  $M \geq 0.01$ . В качестве механизма образования полых структур при ла-

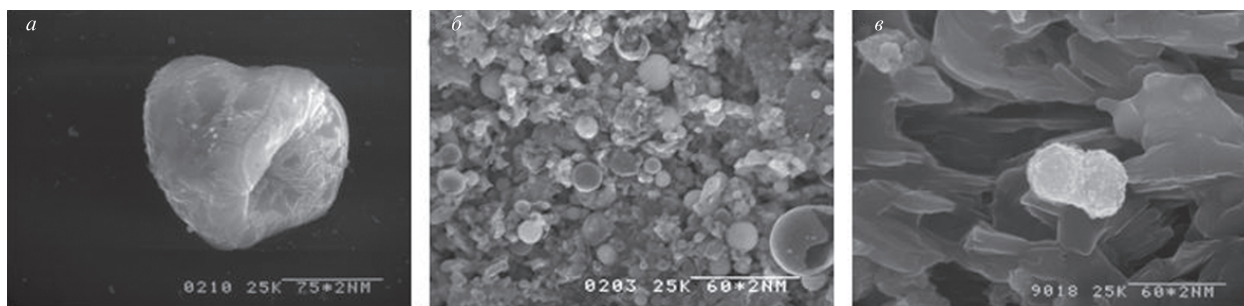


Рис.9. Микроструктуры поверхностей участков твердой фазы коллоидов. Стенки крупных полых частиц с вогнутой поверхностью (*a*), полые нано- и микросферы (*б*), крупные слоистые образования SDS с агрегатами из диоксида циркония (*в*). Обозначение под масштабной линией на микрофотографиях ( $B * C \text{ NM}$ ) расшифровывается как ( $B \times 10^C \text{ nm}$ ).

зерной абляции твёрдых веществ в жидкости в ряде работ рассматривается, во-первых, адсорбция наночастиц на поверхности парогазовых пузырей, генерируемых при взаимодействии мощного лазерного пучка с мишенью (с жидкостью, с частицами, взвешенными в жидкости) [45–47]. Первичный слой адсорбированных частиц в дальнейшем наращивается вследствие эффекта Освальда, образуя в конечном итоге слоистую оболочку [48]. Увеличение размеров оболочки зависит от скорости диффузии частиц в жидкости. При добавлении SDS в раствор вязкость его возрастает, препятствуя росту полых частиц, что и наблюдается в эксперименте. Во-вторых, для частиц, имеющих структуру «ядро–оболочка», где ядро может быть, например, металлом, а оболочка состоит из другого вещества (оксида, металла и др.), возможно проявление эффекта Киркендалла, в результате которого в таких частицах образуются полости [49, 50]. В условиях настоящего эксперимента, при высоких частоте следования импульсов излучения и большой плотности энергии, генерация парогазовых пузырей как на мишени, так и на поверхности наночастиц, находящихся в жидкости, происходит весьма интенсивно. Предполагается, что эти пузыри служат темплатами для образования полых наноструктур из диоксида циркония. Необходимо отметить, что указанные полые нано- и микросферы в настоящих экспериментах по лазерной абляции циркония в воде и водных растворах поверхностно-активного вещества SDS, по-видимому, получены впервые.

#### 4. Заключение

Синтез наноструктур  $ZrO_2$  осуществлялся в настоящей работе методом лазерной абляции циркониевой мишени, находящейся как в воде, так и в водных растворах ПАВ SDS, при повышенной частоте следования импульсов излучения. Этот режим позволяет обеспечить не только оптимальные условия для производительной наработки диоксида циркония, но и даёт возможность относительно гибкого изменения свойств получаемого продукта. Так, по данным рентгеноструктурного анализа и результатов изучения комбинационного рассеяния, введение SDS в раствор с большой степенью вероятности привело к синтезу органо-неорганического нанокompозита на основе переходного металла циркония и SDS. Рентгеновские дифрактограммы и спектры КР указывают также на интересную особенность эксперимента – преобладание аморфной фазы в продукте синтеза и присутствие в кристаллизованной части всех трёх фаз  $ZrO_2$ : кубической, тетрагональной и моноклинной.

Использование ПАВ SDS в процессе получения диоксида циркония не только послужило фактором стабилизации высокотемпературных кубической и тетрагональной фаз, но и определённым образом отразилось на оптических характеристиках диоксида – спектрах поглощения и флуоресценции. При  $M > 0$  зафиксирован существенный подъём уровня поглощения диоксида в видимой области спектра. При выборе материалов для оптокаталиторов условие высокого поглощения в указанной области является решающим фактором. Присутствие SDS в растворе в процессе абляции приводит к появлению внутренних и поверхностных дефектов кристаллической решетки, вакансий, центров поглощения и флуоресценции. Этим объясняется зарегистрированная в эксперименте значительная флуоресценция в диапазонах 330–520 нм ( $\lambda_{ex} = 271$  нм) и

530–600 нм ( $\lambda_{ex} = 510$  нм). В результате абляции металлического циркония в дистиллированной воде впервые получены полые нано- и микросферы, определяющим механизмом образования которых является адсорбция частиц на поверхности парогазовых пузырей. Как известно из литературы [51], подобные структуры весьма перспективны для использования в биомедицине, фармакологии, при разработке новых материалов и т.д. Таким образом, выбор метода лазерной абляции металла в жидкости для синтеза наноструктур диоксида циркония оказался оправданным, что позволило эффективно получать продукты с контролируемыми свойствами.

1. Cao G. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (London: Imperial College Press, 2004).
2. Botta S.G., Navio J.A., Hidalgo M.C., Restrepo G.M., Litter M.I. *J. Photochem. Photobiol. A*, **129**, 89 (1999).
3. Subbarao E.C., Maiti H.S. *Adv. Ceram.*, **24**, 731 (1988).
4. Shukla S., Seal S., Vanfleet R. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **27**, 119 (2003).
5. Salavati-Niasarim M., Dadkhah M., Davar F. *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 3969 (2009).
6. Feng X., Bai Y.J., Lu B., Zhao Y.R., Yang J., Chi J.R. *J. Cryst. Growth*, **262**, 420 (2004).
7. Ray J.C., Pramanik P., Ram S. *Mater. Lett.*, **48**, 281 (2001).
8. Sliem M.A., Schmidt D.A., Bétard A., Kalidindi S.B., Gross S., Havenith-Newen M., Devi A., Fischer R.A. *Chem. Mater.*, **24**, 4274 (2012).
9. Tok A.I.Y., Boey F.Y.C., Du S.W., Wong B.K. *Mater. Sci. Eng. B*, **130**, 114 (2006).
10. Meskin P.E., Ivanov V.K., Barantchikov A.E., Churagulov B.R., Tretyakov Yu.D. *Ultrason. Sonochem.*, **13** (1), 47 (2006).
11. Chen L., Mashimo T., Omurzak E., Okudera H., Iwamoto Ch., Yoshiasa A. *J. Phys. Chem. C*, **115** (19), 9370 (2011).
12. Kumar B., Thareja R.K. *J. Appl. Phys.*, **108**, 064906 (2010).
13. Stratakis E., Zorba V., Barberoglou M., Fotakis C., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **255** (10), 5346 (2009).
14. Liu P., Cai W., Fang M., Li Zh., Zeng H., Hu J., Luo X., Jing W. *Nanotechnol.*, **20** (28), 285707 (2009).
15. Dezhi Tan, Geng Lin, Yin Liu, Yu Teng, Yixi Zhuang, Bin Zhu, Quanzhong Zhao, Jianrong Qiu. *J. Nanopart. Res.*, **13**, 1183 (2011).
16. Dezhi Tan, Yu Teng, Yin Liu, Yixi Zhuang, Jianrong Qiu. *Chem. Lett.*, **38** (11), 1102 (2009).
17. Mahmoud A.K., Fadhil Z., Ibrahim Al-nassar S., Ibrahim Husein F., Akman E., Demir A. *J. Mat. Sci. Eng. B3*, **6**, 364 (2013).
18. Chao-Hsien Wu, Chang-Ning Huang, Pouyan Shen, Shuei-Yuan Chen. *J. Nanopart. Res.*, **13**, 6633 (2011).
19. Golightly J.S., Castleman A.W. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **221**, 1455 (2007).
20. Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A. *Phys. Wave Phenomena*, **15**, 218 (2007).
21. Бозон-Вердюра Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **33** (8), 714 (2003).
22. Yang G.W. *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 648 (2007).
23. Karpukhin V.T., Malikov M.M., Val'vano G.E., Borodina T.I., Gololobova O.A. *High Temperature*, **49**, 681 (2011).
24. Батенин В.М., Бохан П.А., Бучанов В.В., Евтушенко Г.С., Казарян М.А., Карпукhin В.Т., Климовский И.И., Маликов М.М. *Лазеры на самоограниченных переходах атомов металлов* (М.: Физматлит, 2011, т. 2).
25. Karpukhin V.T., Malikov M.M., Val'vano G.E., Borodina T.I., Gololobova O.A. *J. Nanotechnol.*, **2012**, ID 910761 (2012); doi: 10.1155/2012/910761.
26. Kandare E., Chigwada G., Wang D., Wilkie C.A., Hossenlopp J.M. *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 1781 (2006).
27. Бородина Т.И., Вальяно Г.Е., Гололобова О.А., Карпукhin В.Т., Маликов М.М., Стриканов Д.А. *Квантовая электроника*, **43** (6), 563 (2013).
28. Bluvshstein Z.M., Nizhnikova G.P., Farberovich U.V. *Sov. Phys. Sol. State*, **32**, 548 (1990).

29. López E.F., Escribano V.S., Panizza M., Carnasciali M.M., Busca G. *J. Mater. Chem.*, **11**, 1891 (2001).
30. Sutton D. *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes* (New York: McGraw-Hill, 1968).
31. Emeline A., Kataeva G.V., Litke A.S., Rudakova A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. *Langmuir*, **14**, 5011 (1998).
32. Cong Y., Li B., Yue S., Fan D., Wang X.-J. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 13974 (2009).
33. Карпов С.В., Слабко В.В. *Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золь металлов* (Новосибирск: изд-во СО РАН, 2003).
34. Sahu H.R., Rao G.R. *Bull. Mater. Sci.*, **23**, 349 (2000).
35. Geethalakshmi K., Prabhakaran T., Hema J. *World Acad. Sci. Eng. Tech.*, **64**, 150 (2012).
36. Pankove J.I. *Optical Properties in Semiconductors* (Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1971).
37. Pesika N.S., Stebe K.J., Searson P.C. *Adv. Mater.*, **15** (15), 1289 (2003).
38. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах* (М.: Наука, 1989).
39. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуйев С.Ф. *Оксиды с примесной разупорядоченностью. Состав, структура, фазовые превращения* (М.: Наука, 1987).
40. Reddy Channu V.S., Kalluru R.R., Schlesinger M., Mehring M., Holze R. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **386**, 151 (2011).
41. Neppolian B., Wang Q., Yamashita H., Choi H. *Appl. Catal. A: General*, **333**, 264 (2007).
42. Meyn M., Beneke K., Lagaly G. *Inorg. Chem.*, **32** (7), 1209 (1993).
43. Huo Q., Margolese D.I., Ciesla U., Demuth D.G., Feng P., Gier T.E., Sieger P., Firouzi A., Chmelka B.F. *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
44. Okazaki M., Toriyama K., Tomura S., Kodama T., Watanabe E. *Inorg. Chem.*, **39** (13), 2855 (2000).
45. Yan Z.J., Bao R.Q., Chrisey D.B. *Nanotechnol.*, **21**, 145609 (2010).
46. Yan Z.J., Bao R.Q., Busta C.M., Chrisey D.B. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 124106 (2010).
47. Levi R., Bar-Sadan M., Albu-Yaron A., Popovitz-Biro R., Houben L., Shahar C., Enyashin A., Seifert G., Prior Y., Tenne R. *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (32), 11214-22 (2010).
48. Ostwald W. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, vol. 2* (Leipzig, Germany, 1896).
49. Niu K.Y., Park J., Zheng H., Alivisatos A.P. *Nano Lett.*, **13** (11), 5715 (2013).
50. Niu K.Y., Yang J., Kulinich S.A., Sun J., Du X.W. *Langmuir*, **26**, 16652 (2010).
51. Zhou J., Wu W., Caruntu D., Yu M.H., Martin A., Chen J.F., O'Connor C.J., Zhou W.L. *J. Phys. Chem. C*, **111** (47), 17473 (2007).