

06:09;10

## Особенности наночастиц оксидов металлов, полученных в акустоплазменном разряде

© Н.А. Булычев<sup>1</sup>, М.А. Казарян<sup>1</sup>, В.Н. Никифоров<sup>2</sup>,  
С.Н. Шевченко<sup>2</sup>, В.Г. Якунин<sup>2</sup>, В.Ю. Тимошенко<sup>2,3</sup>,  
А.Б. Быченко<sup>4</sup>, В.Г. Средин<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет

<sup>4</sup> Институт полиомиелита и вирусных энцефалитов им. М.П. Чумакова РАМН, Москва

<sup>5</sup> Военная академия им. Петра Великого, Москва

E-mail: rrrpvn@yandex.ru

Поступило в Редакцию 4 ноября 2015 г.

Методом акустоплазменного разряда синтезированы наночастицы оксидов вольфрама, меди, железа, цинка. Методами электронной микроскопии и лазерной корреляционной спектроскопии проведено исследование их распределения по размерам. Показано, что воздействие ультразвука при синтезе наночастиц оксида цинка приводило к значительному уменьшению ширины этого распределения. Водные суспензии наночастиц оксида цинка обладали фотолюминесценцией в красной и ближней инфракрасной областях спектра, что делает их перспективными для люминесцентной диагностики биосистем.

Свойства наночастиц и возможности их использования для решения практических задач зависят от размеров и состояния поверхности, поэтому в значительной степени определяются методами их получения. В последнее время наряду с традиционными химическими методами синтеза активно развиваются физические методы, в том числе использующие электрический разряд и ультразвуковую кавитацию [1–3]. Совместное действие этих факторов в кавитирующей жидкой среде создает ряд преимуществ для синтеза наноматериалов.

Проведенные нами ранее эксперименты показали, что в жидкости в интенсивном ультразвуковом поле выше порога кавитации возникает

новая форма электрического разряда, характеризующаяся объемным свечением во всем пространстве между электродами и возрастающей вольт-амперной характеристикой, присущей аномальному тлеющему разряду в газе [4]. Используемые для инициирования и поддержания такого акустоплазменного разряда металлические электроды являются источником для формирования наночастиц оксида того металла, из которого изготовлены электроды [5].

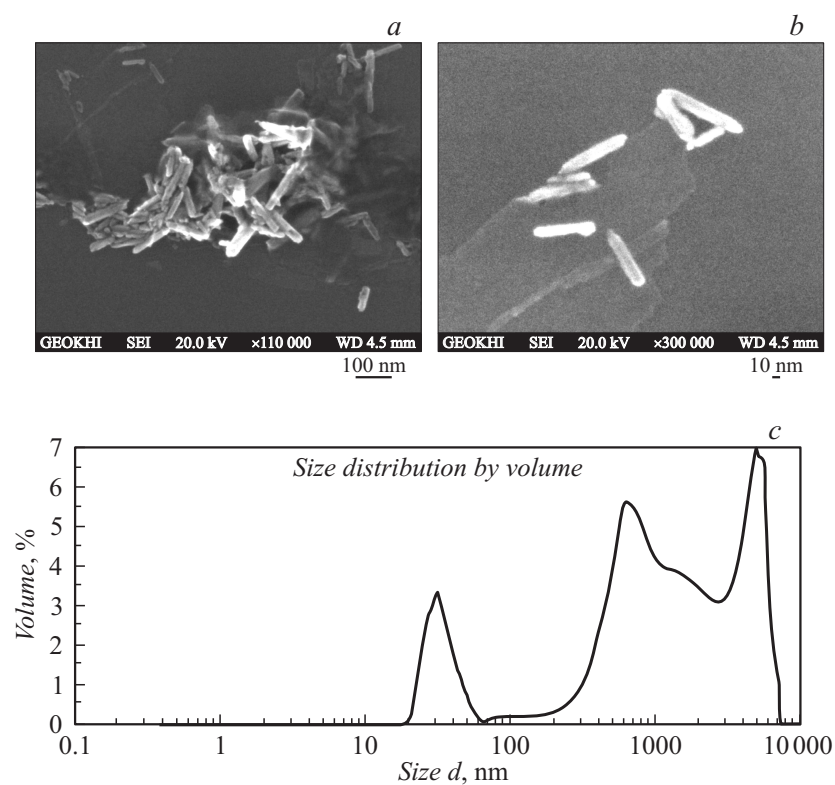
Задача данной работы — исследование синтезированных методом акустоплазменного разряда наночастиц оксидов вольфрама, меди, железа, цинка.

В работе наночастицы оксидов вольфрама, меди, железа и цинка формировались в поле акустоплазменного разряда в воде по методике работы [4]. Для этих целей использовались электроды из соответствующего материала. Под действием плазменного разряда в жидкости вещество электродов окислялось и диспергировалось, что приводило к образованию суспензии наночастиц оксидов металлов в жидкой среде. При этом роль ультразвуковой кавитации заключалась не только во влиянии на электрофизические характеристики самого разряда, но и вела к дроблению ассоциатов получаемых наночастиц и активации их поверхности. При этом размеры полученных наночастиц оксидов металлов зависят от интенсивности ультразвуковой волны.

По данным СЭМ наночастицы оксида цинка, получаемые без ультразвуковой кавитации, имели вид агломератов с большим разбросом по размерам (рис. 1, *a*). В то же время при наличии кавитации в акустоплазменном разряде формируются наночастицы в виде отдельных стержней с поперечными размерами порядка 10 nm и длиной 50–100 nm (рис. 1, *b*). При ультразвуковой кавитации агломераты частиц, по-видимому, распадались на первичные наночастицы, что согласуется с ранее полученными результатами для оксидов титана и железа [6].

Прямой подсчет по данным СЭМ позволил построить эмпирическое распределение частиц по размерам. При этом для наночастиц, полученных без кавитации, распределение по размерам имело полимодальный вид (рис. 1, *c*).

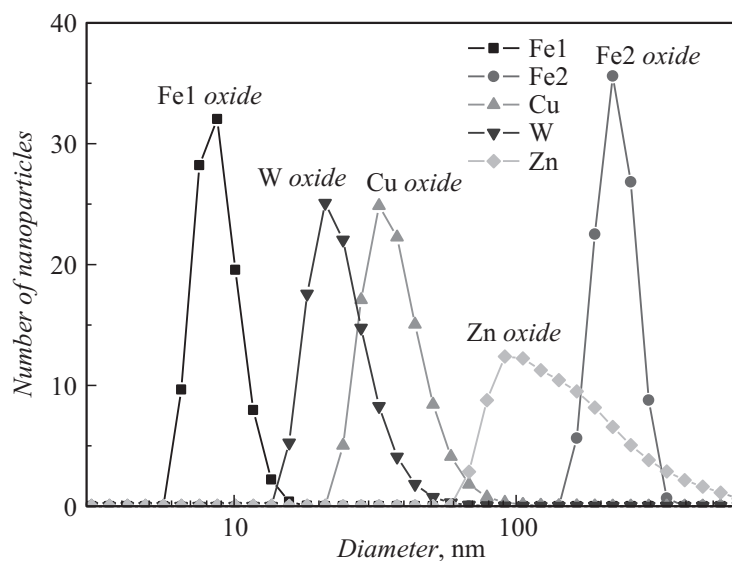
Также полимодальный вид имело распределение наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , полученных методом соосаждения из геля [7]. Обработка поверхности наночастиц в поле акустоплазменного разряда или подбор поверхностного покрытия, как в [7], преобразует исходные распределения в мономодальные, что свидетельствует, по-видимому, о наличии нано-



**Рис. 1.** Фотографии СЭМ наночастиц оксида цинка, сформированных без воздействия ультразвука (*a*) и при воздействии ультразвука в режиме кавитации в течение 2 min (*b*), распределение частиц оксида цинка по размерам (*c*).

частиц с устойчивым линейным размером, который может считаться характеристикой данной фазы материала.

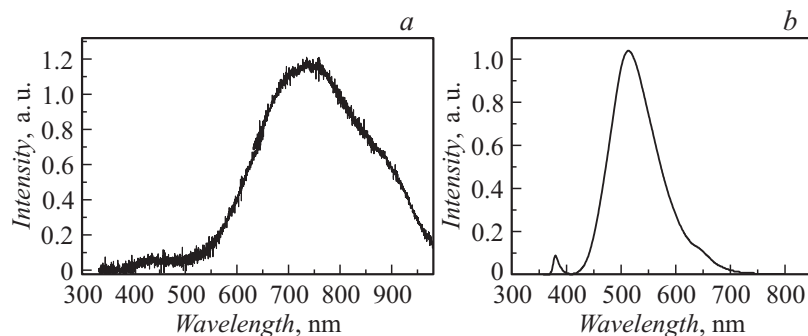
Распределение по размерам наночастиц оксидов металлов, синтезированных по описываемой технологии, исследовалось также с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС). Измерения осуществлялись на приборе Zetasizer Nano ZS, Malvern. Особенностью данного метода является его чувствительность к форме наночастиц. В случае сферических наночастиц гидродинамический радиус, полученный



**Рис. 2.** Распределения наночастиц по размерам, полученные методом ДРС. Средние размеры наночастиц соответствуют максимумам кривых распределения, а именно: 9 nm для оксида железа (Fe1), 200 nm для оксида железа (Fe2) и 20 nm для оксида вольфрама (W), 40 nm для оксида меди (Cu). Для оксида цинка (Zn) из-за вытянутой формы максимум вблизи 100 nm соответствует среднему продольному размеру наночастиц.

по формуле Стокса–Эйнштейна, соответствует данным электронной микроскопии, в случае же отклонений от сферичности метод ДРС дает завышенные значения для линейных размеров рассеивающих объектов [8–10].

На рис. 2 представлены данные распределения исследуемых наночастиц по размеру в водных суспензиях, полученные ДРС. Все полученные зависимости имеют мономодальный вид и близки к логнормальному распределению, что характерно для наночастиц оксидов металлов. Обращает на себя внимание относительно малая ширина распределений, что свидетельствует о достаточной однородности размеров наночастиц, полученных в акустоплазменном разряде, и перспективности этого метода синтеза.



**Рис. 3.** Спектр фотолюминесценции оксида цинка: *a* — водной суспензии наночастиц ZnO; *b* — монокристалла ZnO при комнатной температуре.

На рис. 3, *a* приведен спектр фотолюминесценции водной суспензии наночастиц оксида цинка, полученных в плазменном разряде в присутствии ультразвуковой кавитации. Люминесценция возбуждалась при комнатной температуре монохроматическим излучением азотного лазера с длиной волны 337 nm, энергия кванта которого превышает величину энергетического зазора ширины запрещенной зоны монокристаллов ZnO (3.36 eV для кристаллической фазы при 300 K). Видно, что доминирующая полоса свечения наночастиц соответствует длинам волн 600–1000 nm, т.е. лежит в красном и ближнем инфракрасном диапазонах спектра. Появление такой полосы можно объяснить вкладом рекомбинационных излучательных переходов с участием глубоких уровней в запрещенной зоне ZnO. Спектр люминесценции имеет неоднородную форму с выраженными „плечами“ в коротковолновой (450–500 nm) и длинноволновой области (около 900 nm), что свидетельствует о наличии набора различных рекомбинационных уровней. Отметим, что полоса люминесцентного свечения монокристаллического оксида цинка (рис. 3, *b*) существенно смещена в коротковолновую область спектра и имеет более симметричную форму, что свидетельствует, по-видимому, о значительной перестройке дефектной структуры материала, а также о возрастании роли поверхностных уровней в наноструктурной фазе по сравнению с монокристаллической.

Наличие интенсивной ИК-фотолюминесценции у полученной наноструктурной фазы оксида цинка может быть полезно для применения таких наночастиц, как люминесцентные метки в ранней диагностике рака [11,12].

Таким образом, получаемые частицы обнаруживают свойства, отличающиеся от свойств частиц, полученных в обычных условиях. В наночастицах уменьшилась ширина распределения по размерам, изменились спектры фотолюминесценции. Специфические свойства, по-видимому, обусловлены поверхностными явлениями — наличием большого числа нескомпенсированных связей и люисовских центров. Интенсивное воздействие ультразвукового диапазона частот в режиме развитой кавитации является, таким образом, одним из способов направленного изменения свойств частиц в дисперсных системах за счет формирования активных центров на поверхности частиц.

Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ 15-02-03559-а, 14-02-00602-а, 14-02-31515 мол\_а, 14-02-92019 ННС\_а.

## Список литературы

- [1] *Bang J.H., Suslick K.S.* // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 1039.
- [2] *Ghomi H., Yousefi M., Shahabi N., Khoramabadi M.* // *Rad. Eff. & Def. Sol.: Incorpor. Plasma Sci. & Plasma Techn.* 2013. V. 168. N 11. P. 881.
- [3] *Askarinejad A., Alavi M.A., Morsali A.* // *Iran J. Chem. Chem. Eng.* 2011. V. 30. N 3. P. 75.
- [4] *Булычев Н.А., Казарян М.А., Чайков Л.Л. и др.* // *Кр. сообщ. Физ.* 2014. Т. 41. № 9. С. 18.
- [5] *Klassen N., Krivko O., Kedrov V. et al.* // *IEEE Transact. Nucl. Sci.* 2010. V. 57. N 23. P. 1377.
- [6] *Bulychev N.A.* // *Inorgan. Mat.* 2010. V. 46. N 4. P. 393.
- [7] *Nikiforov V.N., Oxengendler B.I., Turaeva N.N., Sredin V.G.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2011. V. 291. P. 012009.
- [8] *Лопатин В.Н., Приезжев А.В., Анонасенко А.Д. и др.* *Методы светорассеяния в анализе дисперсных биологических сред.* М.: Физматлит, 2004. 384 с.
- [9] *Камминс Г., Пайк Э.* *Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов.* М.: Мир, 1978. 500 с.
- [10] *Никифоров В.Н., Виноградов С.Е., Иванов А.В.* // *Наукоемкие технол. Радиотехника.* 2011. Т. 6. С. 77.
- [11] *Брусенцова Т.Н., Кузнецов В.Д., Никифоров В.Н.* // *Мед. физика.* 2005. № 3. С. 58.
- [12] *Никифоров В.Н., Брусенцов Н.А.* // *Мед. физика.* 2007. № 2. С. 51.