Uzbek Journal of Physics

Vol.22(№1) 2020 PP.28-32

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ОБЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ЛАЗЕРОМ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ МОЩНОСТИ НА СПЕКТР И ИНТЕНСИВНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

З.Ш. Шаймарданов[1,2], С.С. Курбанов[1,2], Ш.З. Уролов[1], Р.Р. Жалолов[1]

[1]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУ, 100125, Ташкент, Узбекистан;
zshaymardanov@mail.ru
[2]Национальный университет РУз, Вузгородок, Ташкент, Узбекистан
(Получена 15.11.2019)

Наноўлчамли SiO_2 зарраларидан босим остида таблетка шаклида тайёрланган намуналарда N_2-лазери нурланиши таъсирида спектрал максимуми ~460 нм тўлқин узунлигида жойлашган кенг полосали люминесценция кузатилди. Люминесценция интенсивлиги нурлантириш вақтига боғлиқ бўлиб, вақт ўтиши билан монотон равишда камайиб боради ва бирор муддатдан сўнг ўзгармай қолади. Ушбу ҳодиса юқори интенсивликдаги ультрабинафша нур таъсирида SiO_2 нанозарралари сиртида янги ютилиш марказларининг юзага келиши ва бу марказларда ультрабинафша нурнинг бир қисми ютилиши ҳисобига люминесценция интенсивлигининг камайиши билан тушунтирилади.

Под воздействием излучения N_2-лазера в образцах наноразмерных частиц SiO_2, спрессованных в форме таблетки, обнаружена люминесценция, спектр которой представляет собой широкую полосу с максимумом при ~460 нм. Интенсивность люминесценции зависит от продолжительности облучения, с течением времени интенсивность люминесценции монотонно уменьшается и устанавливается на определенном уровне. Предполагается, что под воздействием высокоинтенсивного УФ излучения создаются новые центры поглощения на поверхности наночастиц SiO_2 и за счет поглощения части УФ излучения в этих центрах происходит уменьшение интенсивности люминесценции.

Under exposure to UV radiation in SiO_2 nanoparticles compressed in the form of tablets, a broadband photoluminescence centered at around 460 nm has been observed. The luminescence intensity depends on the duration of irradiation; in course of time the luminescence intensity monotonically decreases and is established at a certain level. It is assumed that under the influence of high-intensity UV radiation new absorption centers are created on the surface of SiO_2 nanoparticles, and due to the absorption of part of the UV radiation in these centers, the luminescence intensity decreases.

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время оптические свойства наноразмерных частиц аморфного SiO_2 вызывают повышенный интерес исследователей. Это связано с тем, что, кроме практического применения, наноматериалы играют важную роль в углублении знаний о свойствах вещества, так как они являются своеобразным мостом между объемными системами и структурами малого размера. Наночастицы диоксида кремния рассматриваются как перспективный, биосовместимый и биодеградируемый материал, который способен проникать на клеточном и молекулярном уровнях и может использоваться для разработки лекарственных препаратов и диагностических средств [1-4]. Частицы, по форме близкие к сфере и имеющие размеры в диапазоне от 5 до 80 нм, создают благоприятные условия для их

модификации. Наноразмерные частицы диоксида кремния применяются в фармацевтике, парфюмерии, бытовой химии, для синтеза других соединений кремния. Исследования оптических свойств высокочистых, массивных и наноструктурных, материалов диоксида кремния показывают, что в них под воздействием УФ излучения возбуждаются несколько полос люминесценции (ПЛ) в диапазоне 300–700 нм. В массивных образцах стеклообразного SiO_2 доминирует ПЛ в районе 400 нм, и она ассоциируется с центрами поглощения и свечения, состоящими из элементов основного вещества и примеси и локализованными преимущественно в объеме стекла [5, 6]. Особенностью центров свечения, ответственных за ПЛ в наноструктурных материалах, является то, что из-за развитой поверхности наноструктурных материалов в них доминируют дефекты, образованные на поверхности структур. Например, предполагается, что центры, ответственные за ПЛ при 460 нм, локализованны в корочкоподобном слое поверхности частиц [7], ПЛ при 510 нм объясняется электронными состояниями в середине запрещенной зоны, созданными сильно напряженными Si-O связями, образующимися на поверхности наночастиц [8], ПЛ при 420 и 500 нм связывается с сильно напряженными дефектными связями на поверхности SiO_2 [9]. Ранее нами было обнаружено, что под воздействием излучения N_2-лазера (337 нм) в образцах наноразмерных частиц SiO_2, спрессованных в форме таблетки, наблюдается белое свечение, которое можно увидеть невооруженным глазом. Спектр люминесценции представляет собой широкую полосу с максимумом в районе 460 нм, простирающуюся от линии возбуждения до 700 нм [10].

В настоящей работе приводятся результаты исследований спектра и интенсивности люминесценции наночастиц SiO_2 от продолжительности облучения импульсами ультрафиолетового лазера. Исследования показали, что спектр и интенсивность люминесценции наночастиц SiO_2 сильно зависят от плотности мощности и продолжительности УФ облучения.

II. ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследовались образцы коммерческого порошкообразного SiO_2 марки Aerosil 300, производства компании Evonik-Industries, с диаметром наночастиц ~7 нм. Они имеют площадь поверхности ~300 $м^2/г$. Наночастицы синтезированы окислением тетрахлористого кремния в кислородно-водородном пламени при температуре 1100–1400°C [11]. Для проведения люминесцентных исследований наночастицы подготовили следующим образом: порошок диоксида кремния был спрессован при давлении 0.51 МПа, вследствие которого образовалась таблетка диаметром 5 мм и толщиной 2 мм. Морфологию наночастиц SiO_2 изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа LEO 912AB.

На рис. 1 приведены микрофотографии наночастиц SiO_2 при различных увеличениях микроскопа. Как видно, наночастицы имеют форму слегка деформированного шара и их размеры меняются в диапазоне ~7–20 нм.

Исследования спектральных свойств люминесценции проводили на экспериментальной установке, включающей в себя светосильный монохроматор МДР-23 с базой 0.75 м, высокочувствительный фотоприемник ФЭУ-79 и бокскаринтегратор ВСІ-280, позволяющий регистрировать импульсные сигналы методом стробирования. Люминесценцию возбуждали скользящим по поверхности образца излучением N_2-лазера (λ = 337 нм, τ ~9 нс, P ~15 kW, частота повторения импульсов 100 Гц).

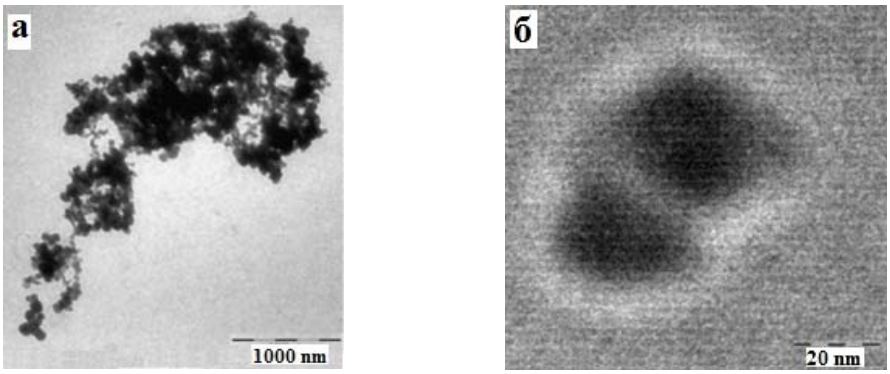


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц SiO_2, полученные на просвечивающем электронном микроскопе LEO 912AB при различных увеличениях.

Спектры люминесценции регистрировали под углом 90° относительно поверхности образца, угол между возбуждающим излучением и поверхностью образца составлял ~20°. Все измерения проводили на воздухе при комнатной температуре. Экспериментальная установка управлялась с помощью компьютера, также полученные результаты обрабатывали на компьютере.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что под воздействием излучения N_2-лазера в образцах наноразмерных частиц SiO_2, спрессованных в форме таблетки, наблюдается люминесценция, спектр которой простирается от линии возбуждения до 700 нм. Спектр имеет размытый максимум в районе 460 нм. Необходимо отметить, что в порошкообразных, не спрессованных в таблетки, наночастицах SiO_2 люминесценцию не удалось регистрировать из-за сильного рэлеевского рассеяния, обусловленного малой плотностью и большой отражательной поверхностью частиц. Обнаружено, что интенсивность люминесценции наночастиц SiO_2 сильно зависит от интенсивности и продолжительности облучения УФ излучением (337 нм). При высокой плотности мощности облучения со временем происходит монотонное уменьшение интенсивности люминесценции.

На рис. 2 приведены спектры люминесценции наночастиц, полученные в различные моменты облучения (плотность мощности возбуждающего излучения – 6.7 МВт/см^2). Как видно, с увеличением времени облучения интенсивность люминесценции уменьшается по всему спектру, другими словами, облучение действует на весь спектр равномерно.

Поскольку облучение происходит импульсным излучением было исследовано изменение интенсивности люминесценции во временном разрезе. Обнаружено, что интенсивность люминесценции уменьшается ступенчато, т.е. от импульса к импульсу возбуждающего излучения, и через некоторое время устанавливается на стационарном уровне. На рис. 3 приведена временная зависимость интенсивности люминесценции на длине волны 470 нм от времени облучения. Как видно, в начале облучения скорость уменьшения интенсивности люминесценции большая и она замедляется с течением времени. Кроме того, обнаружено, что время выхода интенсивности на стационарный уровень зависит от плотности мощности возбуждающего излучения – с ростом мощности это время укорачивается. При

малых плотностях мощности возбуждающего излучения (меньше 0.3 МВт/см^2) интенсивность люминесценции от времени облучения не зависит.

Похожее явление, зависимость интенсивности люминесценции от продолжительности облучения УФ излучением большой мощности, ранее было обнаружено и исследовано в массивных образцах силикатного стекла [12]. Наряду с уменьшением интенсивности люминесценции стекла, УФ облучение наводило дополнительное поглощение по всему видимому спектру. Наведенное поглощение было устойчивое, и обесцвечивание центров поглощения происходило медленно. Для объяснения этого явления было выдвинуто предположение, что УФ излучение создает центры поглощения, энергетические уровни которых расположены в запрещенной зоне стекла. По мере роста концентрации дополнительных центров поглощения часть УФ излучения также поглощается в этих центрах, приводя к уменьшению интенсивности люминесценции. В отличие от массивных образцов стекла, наночастицы диоксида кремния имеют очень развитую поверхность, и центры свечения и поглощения, обусловленные поверхностными дефектами, доминируют над таковыми, образованными в объеме. Например, частицы с диаметрами в диапазоне 7–40 нм имеют удельную поверхность на 1 г массы 50–380 м^2/г, в то время как пластинка диоксида кремния размером 5×5×1 мм^3 имеет удельную поверхность на 1 г массы всего ~10^{-3} м^2/г. При таком соотношении оптические характеристики наноструктур определяются центрами, находящимися на их поверхности. Как было отмечено во введении, люминесценция с максимумом в районе 460 нм вызвана поверхностными дефектами, энергетические состояния которых расположены в запрещенной зоне наноразмерного диоксида кремния.

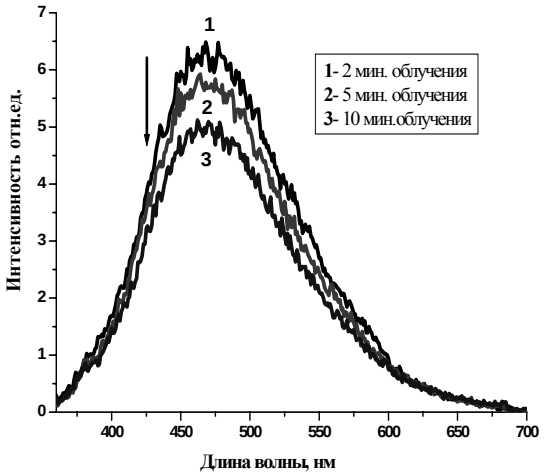


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов наночастиц, полученные в различные моменты после начала облучения (плотность мощности возбуждающего излучения 6.7 МВт/см^2).

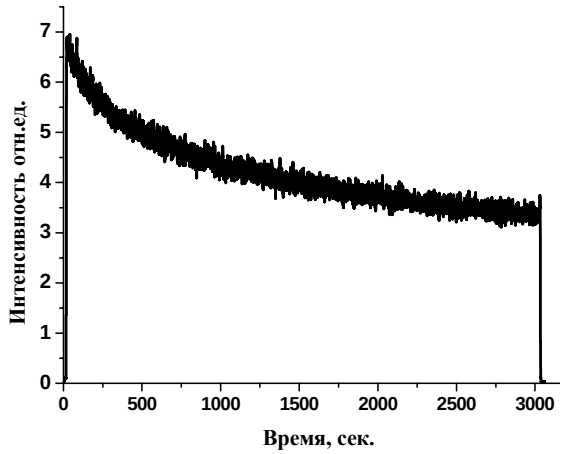


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции на длине волны 470 нм от продолжительности облучения.

Исходя из этого, по аналогии с явлением уменьшения интенсивности люминесценции под воздействием УФ излучения в массивных образцах, можно предположить, что облучение высокоинтенсивным УФ излучением создает новые центры поглощения на поверхности наночастиц SiO_2 и дополнительное поглощение части УФ излучения в этих центрах приводит к уменьшению интенсивности люминесценции с максимумом в районе 460 нм.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, под воздействием излучения N_2-лазера в образцах наноразмерных частиц SiO_2, спрессованных в форме таблетки, наблюдается люминесценция, спектр которой представляет собой широкую полосу с максимумом при ~460 нм. Интенсивность люминесценции зависит от продолжительности облучения, с течением времени интенсивность люминесценции монотонно уменьшается и устанавливается на определенном уровне. Время выхода интенсивности на стационарный уровень зависит от плотности мощности возбуждающего излучения – с ростом мощности это время укорачивается. Облучение с малой плотностью мощности излучения не приводит к изменению интенсивности люминесценции. Можно предположить, под воздействием высокоинтенсивного УФ излучения создаются новые центры поглощения на поверхности наночастиц SiO_2, за счет поглощения части УФ излучения в этих центрах происходит уменьшение интенсивности люминесценции.

Работа выполнена при поддержке гранта ОТ-Ф2-52 Государственной программы фундаментальных исследований Республики Узбекистан.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.J. Corbalan, C. Medina, A. Jacoby et al., Int. J. Nanomedicine **6**, 2821-2835 (2011).
2. J.J. Corbalan, C. Medina, A. Jacoby et al. Int. J. Nanomedicine **7**, 631-639 (2012).
3. Q. Chen, Y. Xue, J. Sun, Int. J. Nanomedicine **8**, 1129-1140 (2013).
4. H.-J. Eom, J. Choi, Environ Health Toxicol **26**, 2011013 (2011).
5. М.А. Касымджанов, С.С. Курбанов, П.К. Хабибуллаев, ДАН (Россия) **311**, № 1, 131-133 (1990).
6. М.А. Касымджанов, С.С. Курбанов, П.К. Хабибуллаев, ДАН (Россия) **342**, № 3, 330-332 (1995).
7. G. Vaccaro, S. Agnello, G. Buscarino, M. Cannas, L. Vaccaro, Journal of Non-Crystalline Solids **357**, 1941-1944 (2011).
8. T. Yamada and T. Uchino, J. Appl. Phys. Lett. **87**, 081904-1-3 (2005).
9. T. Uchino, N. Sagawa, ENS'06 (Paris France, December 14-15, pp. 5-8, 2006).
10. Z.Sh. Shaymardanov, S.S. Kurbanov, R.Y. Rakhimov, Journal of Optics and Spectroscopy **120**, No.6, 922-925 (2016).
11. Evonik Industries Online catalog, (2010).
12. С.С. Курбанов, М.А. Касымджанов, П.К. Хабибуллаев, ДАН (Россия) **357**, № 2, 180-182 (1997).