

УДК 539.21; 621.373.826
DOI 10.18101/2306-2363-2018-2-3-3-14

ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ СОЗДАНЫХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ

© **Хартаева Эржэна Чимитдоржиевна**
младший научный сотрудник,
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: erzhena.har@mail.ru

© **Номоев Андрей Валерьевич**
доктор физико-математических наук, директор,
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
Бурятский государственный университет
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: nomoevav@mail.ru

© **Бардаханов Сергей Прокопьевич**
доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник,
Институт теоретической и прикладной механики СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 4
E-mail: bardnsk@gmail.com

© **Шолохов Евгений Сергеевич**
младший научный сотрудник,
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

© **Батороев Анатолий Сократович**
кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник,
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

© **Сызранцев Вячеслав Валерьевич**
кандидат физико-математических наук, зам. директора по научной работе,
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: vvveliga@mail.ru

© **Жалсанов Базаржап Геннадьевич**
аспирант,
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

© **Лыгденов Валерий Цырендондокович**
аспирант,
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

Рассматриваются возможные перспективные применения магнитных наночастиц в качестве диэлектрика с широким диапазоном изменения диэлектрической проницаемости в фазированных антенных решетках с магнитным управлением. Проведено термодинамическое моделирование процесса создания магнетита для разных условий синтеза. Под действием мощного лазерного излучения на объемный образец стали созданы магнитные наночастицы Fe_3O_4 — магнетита. Частицы охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, лазерной дифракции. Найдены размеры магнитных наночастиц, их элементный и фазовый состав.

Ключевые слова: лазерная абляция; магнитные наночастицы; коллоидный раствор; рентгенофазный анализ; микроскопия; магнетит; синтез.

Введение

Магнитные наночастицы представляют интерес как для изучения фундаментальных проблем магнетизма, так и для практического использования: системы для сверхтвердой регистрации информации, устройства охлаждения и медицина [1–4]. Известно использование магнитных жидкостей на основе наночастиц с уникальными реологическими свойствами. Перспективным направлением является создание жидких кристаллов (ЖК) с внедренными композитными магнитными наночастицами и их использование как диэлектрика с широким диапазоном изменения диэлектрической проницаемости в фазированных антенных решетках (ФАР) с магнитным управлением. Использование магнитного (бесконтактного) управления позволит получить антенные системы способные конкурировать с классическими ФАР (без использования жидких кристаллов) по быстродействию, коэффициенту усиления и более широкому диапазону рабочих частот. Кроме того, ожидается уменьшение стоимости таких сверхвысоких частотных (СВЧ) компонентов за счет замены дорогостоящих напыленных электродов на основе оксида индия-олова на более дешевые магнитные катушки, выполненные из обычного медного провода.

Известно [5], что введение магнитных наночастиц, например, допирование композитными наночастицами $\text{CoFe}_3\text{O}_4@ML2$ в ЖК уменьшает пороговое значение магнитного поля — порог Фредерикса для управления ЖК до 176 мТл. Диэлектрическая анизотропия ЖК также значительно, на 15%, увеличивается в результате допирования магнитными наночастицами Fe_3O_4 [6]. Более значительный эффект в уменьшении значения порогового магнитного поля в ЖК до рекордных 1 мТл и оптической частотой переключения выше 100 Гц достигнут сравнительно недавно [7] в магнитоактивных кристаллах в результате использования композитных ферромагнитных наностержней $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ с длиной 1,5 мкм и диаметром 200 нм.

В настоящее время синтезируются и интенсивно исследуются магнитные композиционные наночастицы, такие как ядро-оболочка. Причиной этого является то, что поверхность небольшой ферромагнитной частицы оказывает существенное влияние на магнитные свойства этих объектов в целом. Поверхностный эффект описывается в ферромагнетизме поверхностной анизотропией, природа которой плохо изучена. Кроме того, известно, что сама форма наночастиц сильно влияет на намагниченность. Свойства таких частиц, например, состоящие из ферромагнитного ядра и антиферромагнитной оболочки мало изучены.

В отличие от традиционных химических методов приготовления — золь-гель-методы и другие — лазерная абляция не требует дополнительных реагентов, поэтому он имеет химическую чистоту. Кроме того, в химических способах наночастицы обладают в основном аморфной структурой, в отличие от физических способов в которых наночастицы имеют высокую кристалличность [3]. Путем изменения мощности лазерного или электронного пучка, параметров канала испарения, геометрии устройства можно получить магнитные наночастицы с желаемыми характеристиками, возможно формирование наночастиц с различными структурами, морфологией (нанопровода, янус-подобные и т. д.).

Существует критический минимальный размер магнитной частицы, при котором происходит исчезновение ее спина вследствие тепловых флуктуаций, причем он зависит от вида вещества. Известно, что структура и форма доменной стенки может влиять на критический размер, ослабляя воздействие тепловых колебаний и усиливая значение спина. К настоящему времени недостаточно знаний о природе этого взаимодействия, поэтому выяснение минимального критического размера для разных магнитных наночастиц и способов его уменьшения представляет собой фундаментальную задачу. Изменение влияния структуры доменной стенки на спин наночастицы может осуществляться созданием наночастицы в виде ядра-оболочки, причем оболочка состоит из материала, обладающего магнитными свойствами, усиливающими спин наночастицы.

Температура магнитокалорического эффекта и выделяемое количество тепла в композитах, обладающих намагниченностью также зависит от характеристик магнитных наночастиц. Высокое значение намагниченности, коэрцитивной силы магнитных наночастиц будет способствовать увеличению параметров магнитокалорического эффекта. Известно, что варьирование размером частиц приводит к изменению таких характеристик как намагниченность насыщения, коэрцитивная сила. Эта особенность дает возможность улучшать существующие и создавать принципиально новые функциональные материалы с применением магнитных наночастиц.

Целью настоящей работы являлось получение наночастиц магнетита, исследование их характеристик и влияния различных способов получения на размер и морфологию магнитных наночастиц.

Методика эксперимента

В настоящей работе наночастицы создавались тремя методами:

- 1) лазерная абляция в потоке кислорода;
- 2) лазерная абляция в жидкости;
- 3) испарение пучком электронов.

В качестве испаряемого образца использовалась сталь 3, где содержание железа составляло 98%.

Схема экспериментальной установки лазерной абляции приведена на рис. 1.

1) При испарении образца в потоке кислорода использовался CO₂ — лазер (Trumpf (Германия)) непрерывного действия с мощностью — 2 кВт, диаметром пучка — 0,2–0,3 мм.

2) При испарении образца в жидкости использовался импульсный иттербиевый лазер YLP-1-100-20-20-НС-RG (ИРЭ-Полюс (Россия)) с мощностью — 20 Вт, энергия в 100 нс импульсе — 1 мДж, длина волны 1064 нм, частота повторе-

ния импульсов от 20 кГц до 100 кГц. Средняя выходная мощность и частота импульсов регулировались отдельным блоком управления.

В установке используется подвижный столик — моторизованный двухосный линейный транслятор со следующими характеристиками: диапазон перемещения 75 x 75 мм, шаг деления 2,5 мкм, максимальная скорость 10 мм/с, максимальная нагрузка 6 кг. Моторизованные сканирующие трансляторы используются для приложений, в которых требуется высокая точность и повторяемость. В качестве мишеней использовались объемные пластины стали Ст 40, дисперсионная среда — этиловый спирт. Абляция проводилась в цилиндрических стеклянных емкостях.

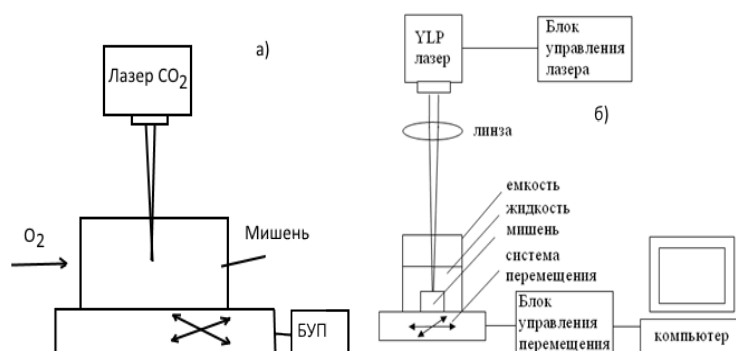


Рис. 1. Схема экспериментальных установок лазерной абляции;
а) испарение образца в потоке кислорода, б) испарение образца в жидкости

Блоком управления лазером поддерживались параметры лазерного излучения: средняя выходная мощность 20 Вт и частота следования импульсов 60 кГц. Излучение лазера, при перемещении вдоль оптической оси коллиматора лазера, фокусировалось собирающей линзой на образец мишени, который помещался на дно цилиндрической емкости с жидкостью. Для равномерного облучения мишени была реализована автоматическая система перемещения образца в плоскости XY с использованием моторизованного двухосного линейного транслятора 8MTF фирмы Standa и CNC USB TB 6560 контроллера. В горизонтальной плоскости, перпендикулярно оптической оси, осуществлялось сканирование образца относительно лазерного пучка со скоростью 0,3–0,5 мм/с, одновременно процесс сканирования отображался на мониторе компьютера. Шаг между линиями сканирования составлял 0,156–0,312 мм. Параметры сканирования задавались и управлялись через компьютер. Многократное сканирование заданной площади поверхности образца производилось в течении 30–60 мин. Использование системы сканирования позволило равномерно проводить испарение материала с поверхности мишени, уменьшая образования кратеров, тем самым повысить эффективность абляции при продолжительном облучении и сузить разброс по размерам получаемых наночастиц [8–10].

Для получения наночастиц газофазным методом использована установка с замкнутым газовым трактом [11] (рис. 2). Твердые образцы помещались в тигель, изготовленный из графита, который опускали в водоохлаждаемый сублиматор из

нержавеющей стали. Пространство между стенками сублиматора и графитового тигля заполняли измельченным графитом для равномерного теплообмена.

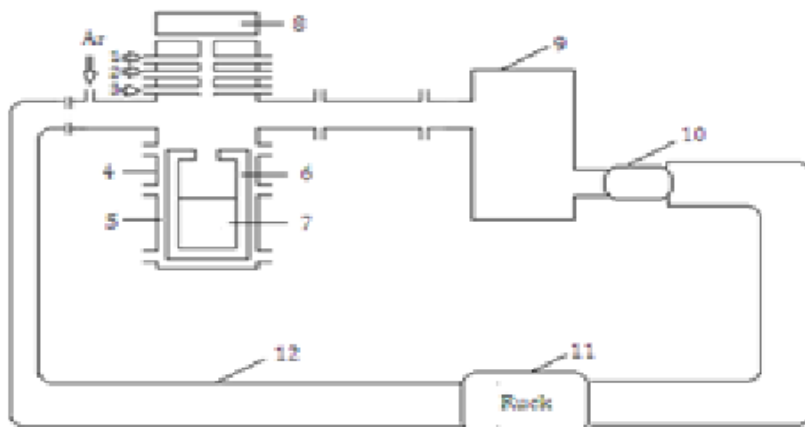


Рис. 2. Схема установки для получения нанопорошков газо-фазным методом.
1 — воздух, 2 — азот, 3 — вход Х, 4 — сублиматор, 5 — графитовый «песок»,
6 — графитовый тигель, 7 — медь, 8 — ускоритель, 9 — отделитель крупных фракций,
10 — фильтр, 11 — вентилятор фирмы Ruck, 12 — газовый тракт

Высоковольтный ускоритель типа ЭЛВ-6 генерирует электронный пучок с энергией 1,4 МэВ. Пучок выводится в атмосферу через диафрагму с отверстием диаметром ~1-2 мм и, пройдя несколько сантиметров в газовой среде с давлением близким к атмосферному, попадает в сублиматор, где плавит и испаряет обрабатываемый материал. Глубина проникновения электронов в металл до полной остановки составляет примерно 0,5 мм. Диаметр пучка на верхней поверхности расплавляемого материала около 30 мм.

При воздействии электронным пучком образец плавился, далее в зоне воздействия металл испарялся, пары конденсировались в потоке несущего газа — аргона и далее на фильтре улавливались в виде нанопорошка.

Удельная поверхность порошка, определялась методом адсорбции и десорбции азота (БЭТ) с использованием прибора «Сорби-М» (Россия).

Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра Дифрей-401 с медным анодом, напряжение — 20 кВ, ток 5 мА.

Результаты экспериментов и их анализ

1. Лазерная абляция под действием CO₂ — лазера

С целью прогнозирования получения наночастиц магнетита проведено термодинамическое моделирование процесса лазерной абляции в присутствии: 1) воздуха и 2) кислорода. Определены равновесные составы для конденсированных и газообразных фаз при атмосферном давлении и температуре в диапазоне 300-3200 К. На рис. 3 и 4 представлены зависимости равновесных составов от температуры, достигаемой при лазерной абляции стали 3 в присутствии воздуха и кислорода.

Согласно полученным результатам моделирования на рис. 3 и 4 видно, что при температурах до 800 К в результате взаимодействия железа с кислородом воздуха, образуется оксид железа Fe_3O_4 . При температуре выше 800 К Fe_3O_4 превращается в конденсированный оксид железа FeO . В случае, когда содержание кислорода высокое (рис. 4), Fe_3O_4 образуется при температуре выше 1700 К, который остается стабильным до температур 3000 К.

Таким образом, в процессе лазерной абляции возможно создание магнетита, когда она происходит в кислородной среде.

На рис. 5 приведена дифрактограмма нанопорошка Fe_3O_4 , полученного методом лазерной абляции под действием лазера CO_2 . Поиск по базе данных по указанным пикам дифрактограммы показал, что нанопорошок, полученный лазерной абляцией в потоке кислорода состоит из магнетита Fe_3O_4 , номер карточки (PDF 767–159).

Просвечивающая электронная микроскопия наночастиц представлена на рис. 6. Средний размер наночастиц определялся с помощью программы Image Analysis и оказался равен 19 нм. Распределение наночастиц по размерам приведено на рис. 7. Удельная поверхность полученная по методу БЭТ оказалась равной $63 \text{ м}^2/\text{г}$, что так же соответствует размеру частиц около 19 нм.

2. Метод газофазного синтеза под действием электронного ускорителя

Проведено термодинамическое моделирование процессов при испарении образца стали под действием электронного пучка в присутствии аргона. Образец помещался в графитовый тигель, поэтому при моделировании в исходный состав вводился углерод. Определены равновесные составы для конденсированных и газообразных фаз при атмосферном давлении и температуре в диапазоне 300–3200 К. На рис. 8 представлены зависимости равновесных составов от температуры, достигаемой под действием электронного пучка в присутствии аргона при испарении стали в графитовом тигле в аргоне.

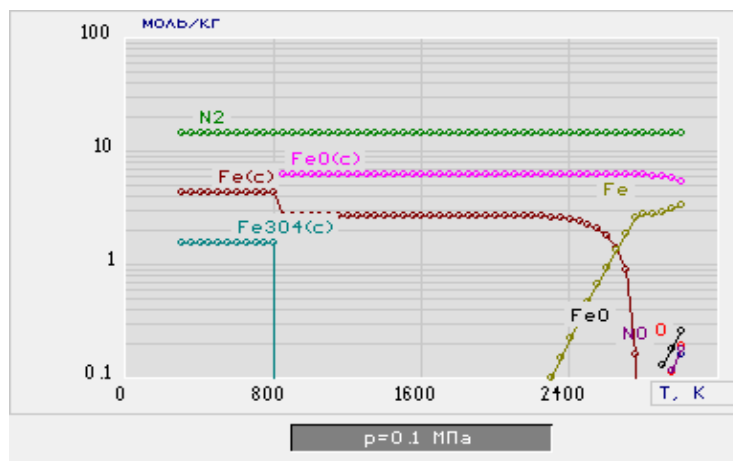


Рис. 3. Зависимости равновесных составов от температуры при лазерной абляции в потоке воздуха

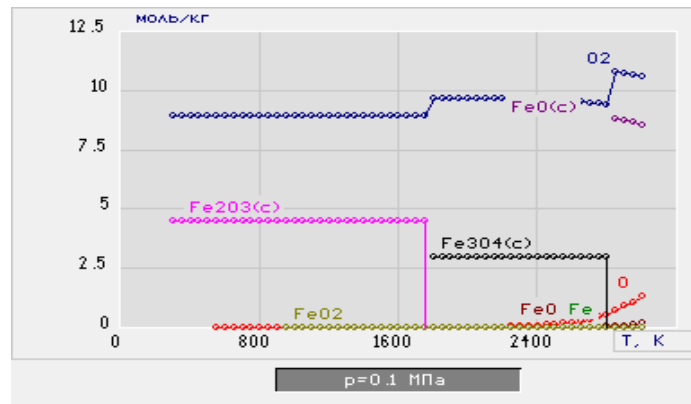


Рис. 4. Зависимости равновесных составов от температуры при лазерной абляции в потоке кислорода

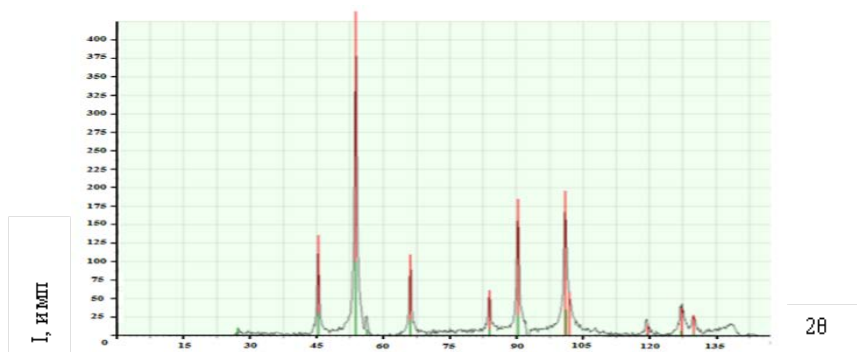


Рис. 5. Дифрактограмма нанопорошка Fe_3O_4 созданного под действием CO_2 лазера

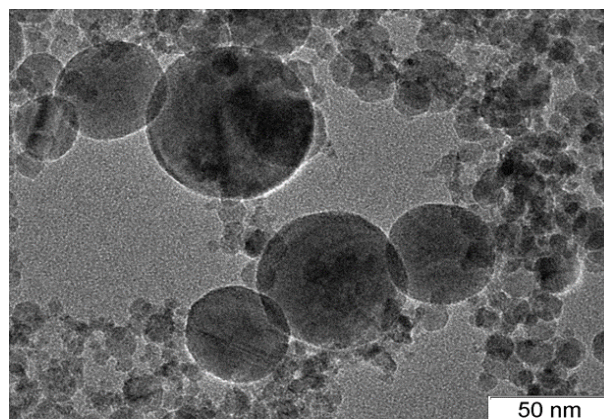


Рис. 6. ПЭМ наночастиц, полученных лазерной абляцией в потоке кислорода



Рис. 7. Распределение наночастиц магнетита по размерам по данным просвечивающей электронной микроскопии

Во время эксперимента проведена серия запусков ускорителя с длительностью воздействия электронным пучком на сталь 10 по 5, 10, 20 мин с силой тока от 10 мА до 15 мА. Было выявлено, что при 5- и 10-минутных запусках электронного ускорителя мишень плавится и достигает кипения, но энергии не достаточно для активного испарения металла. Получено незначительное количество нанопорошка.

При воздействии электронным пучком в течение 20 мин расплав активно реагировал с углеродом, образуя карбид железа, что привело к разрушению графитового тигля. Как показало термодинамическое моделирование (рис. 8) в присутствии углерода образуется карбид железа Fe_3C , возможно затраты энергии на протекание химической реакции образования карбида кремния привело к малому выходу нанопорошка. Таким образом, для получения магнетита под электронным пучком необходимо изготовление тигля из тугоплавкого не содержащего графит материала, например, из вольфрама, либо испарение карбида железа при существенно более высоких мощностях ускорителя.

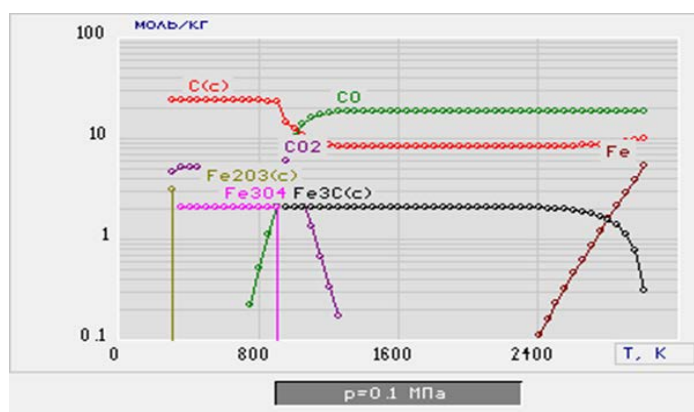


Рис. 8. Зависимости равновесных составов от температуры, достигаемой под действием электронного пучка при испарении стали в графитовом тигле в аргоне

Исследования полученных наночастиц на ПЭМ показали, что частицы имеют четко ограниченную форму (рис. 9), а их размеры варьируются от 10 нм до 200 нм. Средний размер частиц 30-50 нм.

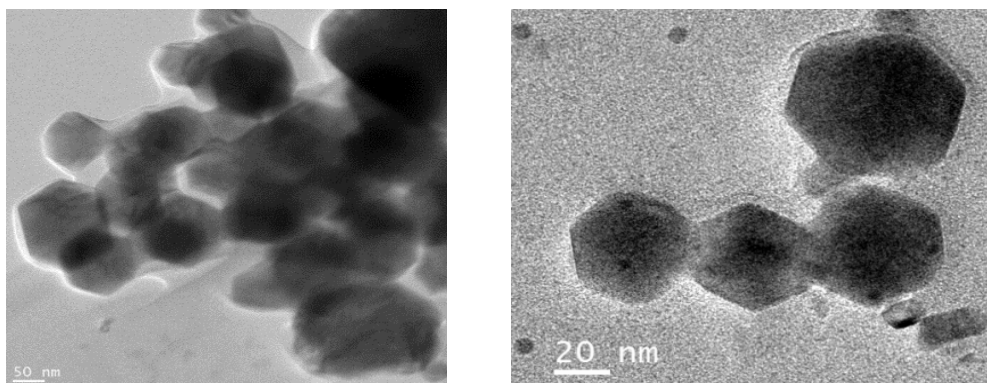


Рис. 9. ПЭМ наночастиц, полученных под действием электронного пучка на образцы

Согласно EDX-картам (энергодисперсионный анализ) распределения химических элементов, полученные наночастицы содержат элементы в следующих пропорциях Fe — 2,77%, O — 49,44%, Mn — 45,83%. Наличие марганца обусловлено более низкой температурой кипения, что приводит к раннему, интенсивному испарению из образца.

3. Лазерная абляция в жидкости: этаноле и воде

С целью прогнозирования получения наночастиц магнетита проведено термодинамическое моделирование процесса лазерной абляции в жидкости — этаноле и дистиллированной воде. Определены равновесные составы для конденсированных и газообразных фаз при атмосферном давлении и температуре в диапазоне 300-3200 К. На рис. 10 представлены зависимости равновесных составов от температуры, достигаемой при лазерной абляции стали 3 в этаноле.

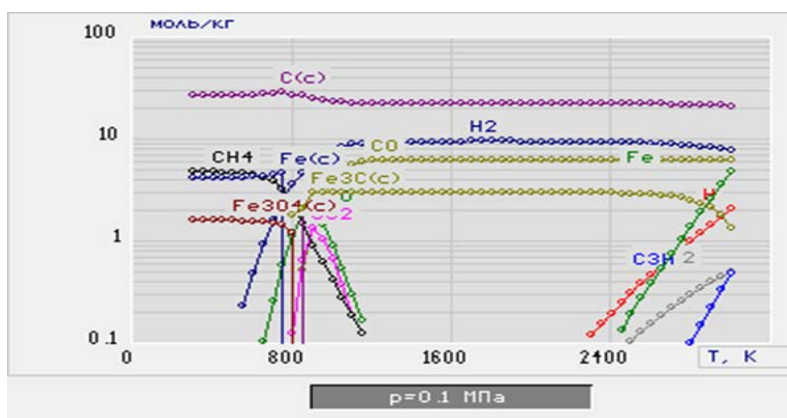


Рис. 10. Зависимости равновесных составов от температуры, достигаемой при лазерной абляции стали 3 в этаноле

Как следует из результатов термодинамического моделирования, создание магнетита не происходит при высоких температурах. Вместо этого происходит образование железа и соединения железа с углеродом Fe_3C . Образование же магнетита происходит при низких температурах, до 800 К.

Эксперименты с получением наночастиц методом лазерной абляции в этаноле с иттербиевым импульсным лазером показали, что синтезируются наночастицы со средним размером около 30 нм. Необходимо отметить, что малая мощность лазера не позволила получить наночастицы в количестве необходимом для более детальных исследований. Мы полагаем, что необходимо увеличить эффективность взаимодействия лазерного излучения с образцом стали с высоким коэффициентом поглощения в будущих экспериментах. Например, таким свойством обладает сталь, после отжига при высоких температурах.

Выводы

Исследованы возможности получения наночастиц магнетита методом лазерной абляции в различных условиях: в жидкости и в потоке кислорода.

Средний размер наночастиц магнетита, полученных в потоке кислорода (мощный лазер) составляет 18 нм. Наночастицы, полученные в жидкости (маломощный лазер) имеют средний размер — 30 нм.

Применение электронного пучка не позволило создать магнитные наночастицы вследствие взаимодействия железа и углерода графитового тигля с образованием карбида железа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (p_a) №18-42-030004 и частично проекта государственного задания № 0336-2017-0006.

Литература

1. Dunn A. W., Ehsan S. M., Mast D. and al. Photothermal effects and toxicity of Fe_3O_4 nanoparticles via near infrared laser irradiation for cancer therapy // *Materials Science and Engineering C*. 2015. V. 46. С. 97–102.
2. Fazioa E., Santoroa M., Lentini G. and al. Iron oxide nanoparticles prepared by laser ablation: Synthesis, structural properties and antimicrobial activity // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.* 2016. Aspects 490. С. 98–103.
3. Iwamoto T. and Ishigaki T. Fabrication of iron oxide nanoparticles using laser ablation in liquids // *J. of Physics: Conference Series* 441. 2013. 012034.
4. Seto T., Koga K., Akinaga H. and al. Laser ablation synthesis of monodispersed magnetic alloy nanoparticles // *J. of Nanoparticle Research*. 2006. V. 8. С. 371–378.
5. Appel I., Nadasi H., Reitz C., Sebastian N., Hahn H., Eremin A., Stannarius R. and Behrens S.S. Doping of nematic cyanobiphenyl liquid crystals with mesogen-hybridized magnetic nanoparticles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 11738–11743.
6. Maleki A., Males Are M.H., Sabuhi F. Dielectric properties of nematic liquid crystals doped with Fe_3O_4 nanoparticles // *J. Phase Transitions A, Multinational J.* 2017. V. 90, Issue 4. P 54–68.
7. Wang M., He L., Zorba S. and Yin Y. Magnetically Actuated Liquid Crystals // *Nano Lett.* 2014. V. 9; 14(7). С. 3966–3971.
8. Гырылов Е. И., Номоев А. В. Исследование коллоидных растворов наночастиц при лазерной абляции в жидкости // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84, № 9. P. 12–18

Э. Ч. Хартаева и др. Получение, характеристика и применения магнитных наночастиц созданных лазерной абляцией

9. Номоев А. В., Балданов Б. Б., Хижняк М. А. Программа для регулировки мощности и частоты излучения волоконного лазера YLP-1-100-20-20-НС-RG. — Свидетельство RU 2016615640. Дата публикации: 20.06.2016.

10. Номоев А. В., Кулик Е. А., Хартаева Э. Ч. Программа для управления излучением импульсного иттербиевого лазера. — Свидетельство RU 2016611379. Дата публикации: 20.02.2016.

11. Завьялов А. П., Зобов К. В., Чакин И. К., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. Синтез нанопорошков меди методом испарения электронным пучком при атмосферном давлении инертного газа // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9, № 11–12. С. 53–57.

OBTAINING, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF MAGNETIC NANOPARTICLES CREATED BY LASER ABLATION

Erzhena Ch. Khartaeva

Institute of Physical Materials Science SB RAS
6 Sahyanova str., Ulan-Ude, 670047, Russia
E-mail: erzhena.har@mail.ru

Andrei V. Nomoev

Institute of Physical Materials Science SB RAS
6 Sahyanova str., Ulan-Ude, 670047, Russia
Buryat State University
24a Smolina str., Ulan-Ude, 670000, Russia
E-mail: nomoevav@mail.ru

Sergei P. Bardakhanov

Institute of Theoretical and Applied Mechanics
4 Institutetskaya Str., Novosibirsk, 630090, Russia

Evgeny S. Sholohov

Institute of Physical Materials Science SB RAS
6 Sahyanova str., Ulan-Ude, 670047, Russia

Anatoly S. Batoroev

Institute of Physical Materials Science SB RAS
6 Sahyanova str., Ulan-Ude, 670047, Russia

Vyacheslav V. Syzrantsev

Institute of Physical Materials Science SB RAS
6 Sahyanova str., Ulan-Ude, 670047, Russia

Bazarzhap G. Zhalsanov

Institute of Physical Materials Science SB RAS
6 Sahyanova str., Ulan-Ude, 670047, Russia

Valery Ts. Lygdenov

Institute of Physical Materials Science SB RAS
6 Sahyanova str., Ulan-Ude, 670047, Russia

Possible perspective applications of magnetic nanoparticles as dielectric with a wide range of dielectric permittivity changes in phased antenna arrays (PAA) with magnetic control are considered. Thermodynamic modeling of the magnetite creation process for various conditions has been carried out. Under the action of laser radiation on a bulk sample, magnetic — Fe_3O_4 nanoparticles, were created. The particles were characterized by the methods of transmission and scanning electron microscopy, X-ray phase analysis, optical microscopy, laser diffraction. The sizes of magnetic nanoparticles, their elemental and phase composition were found.

Keywords: laser ablation; magnetic nanoparticles; colloidal solution; X-ray phase analysis; magnetite; microscopy; synthesis.