

# Образование оболочечных наночастиц Fe@Al при лазерном облучении смеси коллоидов в этаноле

Е.В.Бармина, Г.А.Шафеев

*Впервые экспериментально исследован процесс образования наночастиц Fe@Al, содержащих железное ядро и алюминиевую оболочку, при лазерном облучении смеси индивидуальных коллоидов наночастиц компонентов в абсолютном этаноле. Смесь коллоидов облучалась последовательностью импульсов излучения неодимового лазера с длительностью 10 нс и частотой следования 10 кГц. Установлено, что в процессе облучения размер железного ядра оболочечных наночастиц увеличивается от начального размера 8 нм до 20 нм, тогда как размер алюминиевой оболочки уменьшается от начального размера 120 нм до 70 нм. Образование оболочечных наночастиц объясняется различием температур плавления исходных наночастиц и различием параметров кристаллических решеток. Полученные оболочечные наночастицы сохраняют ферромагнитные свойства. Обсуждаются возможные применения таких наночастиц.*

**Ключевые слова:** лазерное облучение, жидкость, оболочечные наночастицы.

## 1. Введение

Лазерная абляция твердых тел является одним из способов получения наночастиц, альтернативным химическим и другим методам. Синтез химически чистых и биосовместимых наноразмерных частиц – актуальная проблема современной науки, что обусловлено расширением области применения наночастиц в медицине и в биологии [1, 2]. Генерация таких частиц возможна с использованием метода лазерной абляции твердых тел в жидкостях [3]. В отличие от химических способов формирования наночастиц, при лазерной абляции в полученных коллоидах отсутствуют стабилизирующие ионы и поверхностно-активные вещества. Кроме того, образовавшиеся наночастицы остаются в той же жидкости, в которой проводилась абляция твердой мишени, и могут взаимодействовать с лазерным пучком. Как правило, такое взаимодействие приводит к изменению функции распределения наночастиц по размерам. Так, например, при лазерном облучении ансамбля наночастиц в жидкости происходит их фрагментация: средний размер наночастиц уменьшается, а у функции распределения появляется второй максимум в области меньших размеров. Если облучается смесь наночастиц различных материалов, то одновременно с фрагментацией можно наблюдать сплавление наночастиц при условии, что температуры плавления наночастиц смеси близки. Так, в случае лазерного облучения золота и серебра образуются наночастицы сплава Au – Ag, в которых соотношение металлов определяется общим

количеством этих металлов в начальной смеси коллоидов [4, 5]. Последнее обстоятельство связано с тем, что Au и Ag смешиваются друг с другом в любых пропорциях, поскольку параметры решеток этих металлов близки.

Фрагментация наночастиц под действием лазерного облучения не является единственным сценарием. В случае коротких лазерных импульсов пикосекундного диапазона может происходить агломерация наночастиц Au и Ag [6, 7]. Агломерация наночастиц Au наблюдается также и при лазерном облучении коллоидов в жидкостях, содержащих бета-активные добавки, такие, например, как тритий [8]. И в том и в другом случае агломерация объясняется избыточным зарядом наночастиц.

Если температуры плавления наночастиц, входящих в смесь, заметно различаются, то лазерное облучение такой смеси может приводить к образованию оболочечных наночастиц. Это происходит из-за различия температур кристаллизации наночастиц при их остывании по окончании действия лазерного импульса. Наночастицы с большей температурой плавления при остывании становятся твердыми раньше, чем наночастицы с меньшей температурой плавления. В результате все еще жидкая наночастица обволакивает ставшую твердой более тугоплавкую наночастицу, образуя оболочку вокруг нее. Такие оболочечные наночастицы были получены при лазерном облучении смесей наночастиц Al и Ti, а также смесей наночастиц Al и наностержней из Co [9, 10]. Алюминий имеет более низкую (650°С) температуру плавления, чем Ti и Co, и в обоих случаях образует оболочку вокруг более тугоплавкого ядра. Вследствие неравновесности процесса лазерного нагрева такие наночастицы могут образоваться даже в том случае, когда существуют устойчивые гомогенные фазы сплава рассматриваемых металлов. Повидимому, сплав металлов при этом не успевает образоваться, т.к. время затвердевания частиц мало по сравнению с временем их взаимной диффузии.

В работах [9, 10] размеры наночастиц, образующих оболочечные нанообъекты в результате лазерного облучения, были сопоставимы. Представляет интерес рассмо-

Е.В.Бармина. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: barminaev@gmail.com

Г.А.Шафеев. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31

Поступила в редакцию 2 февраля 2018 г., после доработки – 16 апреля 2018 г.

трение случая, когда размеры наночастиц, образующих оболочку, заметно больше размеров наночастиц ядер. В настоящей работе экспериментально исследовано образование оболочечных наночастиц с небольшим ( $\sim 10$  нм) размером Fe-ядра и относительно большим ( $\sim 100$  нм) диаметром Al-оболочки.

## 2. Техника эксперимента

Использовалась смесь наночастиц железа и алюминия в абсолютном этаноле. Необходимо отметить, что оба типа наночастиц были получены методами, отличными от лазерной абляции в жидкостях: наночастицы алюминия (Aluminum Explosion – Alex) синтезированы при взрыве алюминиевых проволок в вакууме, а наночастицы железа – химическим методом с помощью восстановления соли железа в полиоле при повышенной температуре [11]. В отличие от предыдущих работ, посвященных лазерному сплавлению наночастиц в жидкостях [9, 10], размеры наночастиц железа и алюминия различаются почти на порядок. Так, размер наночастиц железа составляет  $\sim 8$  нм, и часть из них имеет огранку, а размер наночастиц алюминия равен  $\sim 100$  нм, и они часто имеют гексагональную форму. Кроме того, в образце присутствуют также цепочки наночастиц, состоящие из двух-трех и более сплавленных между собой мелких частиц. Суспензия облучалась импульсами излучения неодимового лазера с длиной волны 1064 нм, длительностью 10 нс (на полувысоте), частотой их следования 10 кГц и энергией  $\sim 1$  мДж. Излучение фокусировалось в жидкость линзой с фокусным расстоянием 3 см. Оценка плотности мощности (интенсивности лазерного излучения в перетяжке пучка) лазерного излучения в суспензии дает  $10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>. Более точную оценку получить затруднительно, поскольку существенным для этого является учет условия фокусировки излучения в жидкость, а также его поглощения и рассеяния суспензией. Морфология и распределение наночастиц по размерам определялись по снимкам образцов, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Спектры экстинкции наночастиц регистрировались волоконно-оптическим спектрометром Ocean Optics.

## 3. Результаты и обсуждение

ПЭМ-изображения исходной смеси наночастиц показаны на рис.1. Средний размер наночастиц железа был равен 8 нм, а алюминия – примерно 100 нм. Видно, что наночастицы алюминия составляют большую часть массы образца, несмотря на их меньшую по сравнению с железом плотность. Различие атомных масс железа и алюминия позволяет распознавать эти материалы по контрасту ПЭМ-изображений – контраст железа выше. На рис.2 показано ПЭМ-изображение облученной смеси коллоидов железа и алюминия.

Температура плавления железа составляет 1530 °С, а алюминия – 658 °С. В связи с этим наночастицы железа, оказавшиеся внутри лазерного пучка во время лазерного облучения, плавятся позже, а после окончания импульса переходят в твердую фазу раньше, чем наночастицы алюминия. Из рис.2 следует, что размер железного ядра оболочечных наночастиц заметно больше начального размера наночастиц железа (рис.1,б). На вставке к рис.2 видно, что некоторые оболочечные наночастицы являются мно-

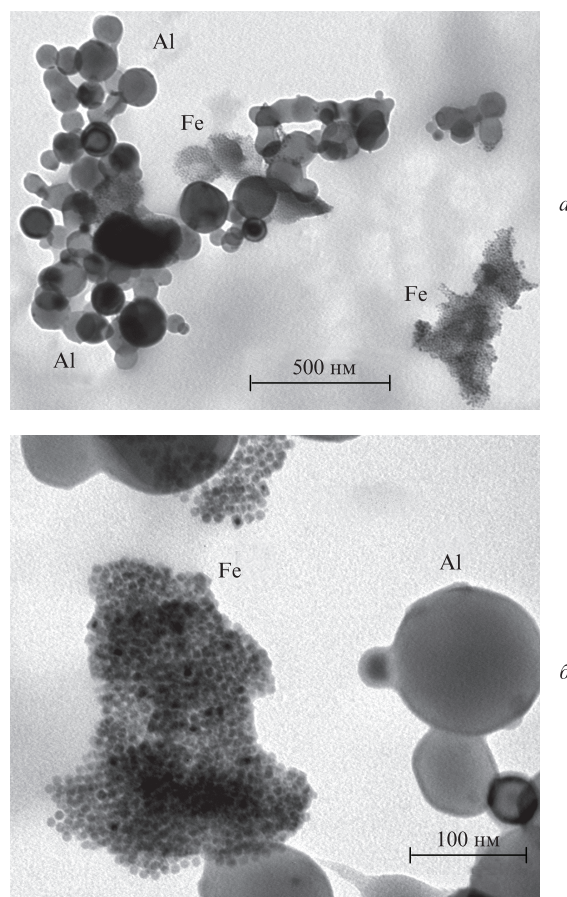


Рис.1. ПЭМ-изображения исходной суспензии наночастиц алюминия и железа в абсолютном этаноле.

гоядерными. Анализ рис.2 позволяет построить распределения по размерам оболочечных наночастиц, а также их Fe-ядер (рис.3).

Из рис.3 видно, что средний размер Fe-ядра увеличивается примерно в три раза и максимум распределения находится в области 25 нм. Вместе с тем размер оболочечных частиц Fe@Al составляет 50 – 80 нм, что свидетельствует об уменьшении размера алюминиевых наночастиц.

В условиях настоящей работы температура наночастиц железа значительно превышает температуру плавления объемного железа, так что частицы имеют возмож-

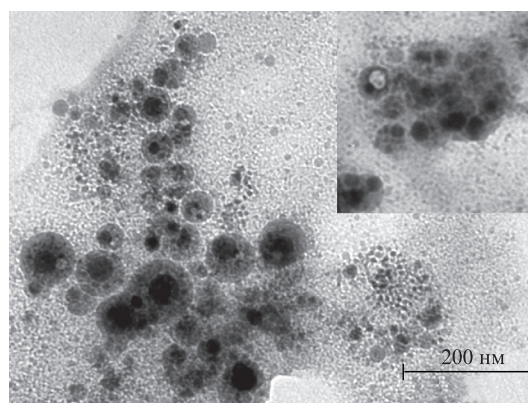


Рис.2. ПЭМ-изображение суспензии наночастиц алюминия и железа, подвергнутой лазерному облучению в течение 10 мин при частоте следования импульсов 10 кГц. На вставке приведено увеличенное изображение размером 400×400 нм.

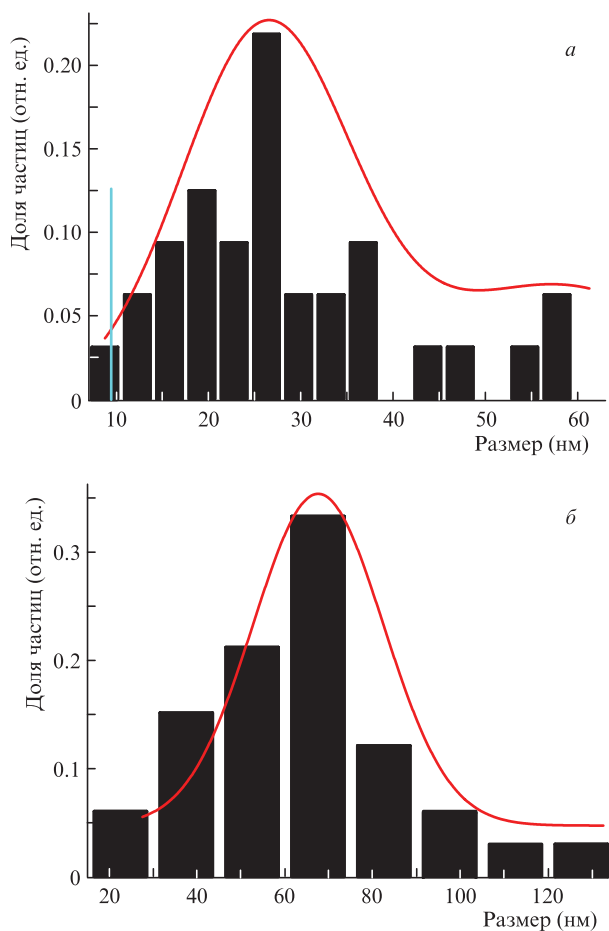


Рис.3. Распределения по размерам ядер оболочечных наночастиц (а) и оболочечных наночастиц Fe@Al (б). Вертикальная линия на рис.3,а указывает начальный размер наночастиц железа. Сплошные кривые – аппроксимация.

ность коагулировать между собой с образованием сферы, диаметр которой больше их исходного размера. Необходимо отметить, что кубическая форма некоторых исходных наночастиц железа [11], наблюдаемых на рис.1,б, после лазерного облучения изменяется на сферическую. Аналогичную трансформацию претерпевают и наностержни из Co: в процессе лазерного нагрева в жидком этаноле они приобретают форму сфер [10]. Такую трансформацию следует приписать действию сил поверхностного натяжения, которые обеспечивают для расплава форму, имеющую минимальную поверхностную энергию, – сферу. Данная форма характерна для большинства наночастиц, получаемых с помощью лазерной абляции твердых тел в жидкостях.

В стационарных условиях в сплавах системы Fe–Al образуется пять стабильных фаз: Fe<sub>3</sub>Al, FeAl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, FeAl<sub>3</sub>, каждая из которых имеет определенную область гомогенности в зависимости от соотношения масс алюминия и железа [12]. Существует область фазовой диаграммы пары Fe–Al, в которой оба металла являются жидкими, но не образуют стабильную фазу. По-видимому, в этой области температур и относительного содержания Fe и Al могут возникать оболочечные наночастицы без образования гомогенной фазы. Следует помнить, однако, что приводимая в литературе фазовая диаграмма пары Fe–Al характерна лишь для равновесных условий. В общем случае сильно неравновесного процес-

са, каким является импульсный лазерный нагрев наночастиц, возможно образование других фаз.

Поскольку исходный коллоидный раствор смеси алюминия и железа был получен путем добавления отдельных порошков металлов в общую дисперсную среду (абсолютный этанол), формирование оболочечных наночастиц Fe@Al, наблюдаемых на рис.2, обусловлено взаимодействием расплавленных компонентов. Реализация таких условий возможна двумя способами. Во-первых, двухкомпонентный агломерат может просто попасть в область перетяжки лазерного пучка. Давление паров окружающей среды будет толкать частицы друг к другу, если они находятся в контакте изначально. Нагрев агломерата приведет сначала к плавлению компонента с более низкой температурой плавления (в нашем случае алюминия), и расплавленные частицы будут смачивать своих «твердых» соседей, формируя оболочку с возможностью образования фазы сплава на интерфейсе в процессе дальнейшего нагрева. Однако более вероятным является разделение агломератов на мелкие частицы, поскольку в экспериментах наблюдается коагуляция и изменение формы частиц железа. С другой стороны, взаимодействие наночастиц в жидкой фазе может происходить в результате объединения парогазовых пузырьков, которые формируются вокруг каждой частицы нагретого металла.

В состав парогазовой оболочки, образующейся вокруг частицы в лазерном пучке, входят пары жидкости, в которой происходит лазерное облучение. Кроме того, поскольку облучение наночастиц сопровождается образованием плазмы, в оболочке присутствуют продукты диссоциации рабочей жидкости электронами плазмы. В случае воды к таким продуктам относятся газообразные H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, а также H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [13–15]. В процессе лазерного облучения суспензии наночастиц в жидком этаноле C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH на начальном этапе выделяются H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. При этом содержание кислорода O<sub>2</sub> в жидкости уменьшается с увеличением общего времени облучения, т. к. этот кислород растворен в жидкости и не является продуктом диссоциации этанола электронами плазмы оптического пробоя жидкости. При увеличении времени лазерного облучения из газообразных продуктов в жидкости остается лишь водород H<sub>2</sub>, т. е. атмосфера вокруг наночастиц – восстанавливающая, что препятствует окислению их материала. Выделяющийся водород хорошо растворим в жидком алюминии и при затвердевании наночастицы остается внутри нее в виде полости, как видно на вставке к рис.2. Это хорошо согласуется с ранее наблюдавшимся образованием наночастиц алюминия с полостями при лазерной абляции алюминиевой мишени в этаноле [16]. Разумеется, алюминиевая оболочка вокруг железного ядра оболочечных наночастиц Fe@Al окислена кислородом воздуха при переносе наночастиц на сетку микроскопа. Однако это – естественный оксид, толщина которого не превышает 2–3 нм. Кроме того, в процессе лазерного воздействия на суспензию в жидком этаноле происходит разложение последнего вплоть до неупорядоченного углерода [17]. Такой углерод может формировать оболочку вокруг образующихся наночастиц Fe@Al. При этом данная оболочка не может быть различима на ПЭМ-снимках образцов ввиду ее малого контраста и толщины.

Спектры экстинкции облученной смеси коллоидов железа и алюминия в абсолютном этаноле показаны на рис.4. Спектры исходной смеси не имеют выраженных особенностей в области 200–800 нм. Это обусловлено



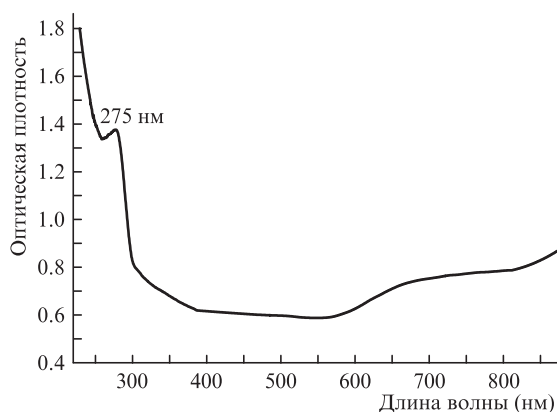


Рис.4. Спектры экстинкции облученных оболочечных наночастиц Fe@Al в этаноле.

тем, что размер наночастиц Al составляет около 100 нм и более, а при таких размерах пик плазмонного резонанса металлических наночастиц практически не наблюдается. К тому же и сами наночастицы быстро седиментируют в жидкости, не давая вклада в поглощение. С другой стороны, пик плазмонного резонанса наночастиц Fe диаметром 10 нм находится вблизи 200 нм [18] и накладывается на начало полосы фундаментального поглощения этанола. Доля ограниченных наночастиц мала, поэтому в спектре отсутствуют другие резонансы, которые наблюдаются в спектрах кубических наночастиц и соответствуют осцилляциям по разным осям куба [19,20]. Пик в области 275 нм, по-видимому, можно приписать оболочечным наночастицам Fe@Al.

Полученные в результате облучения смеси коллоидов оболочечные наночастицы Fe@Al сохраняют свои магнитные свойства. Это обстоятельство может быть использовано при практическом применении таких оболочечных частиц в медицине и в биологии, поскольку оксид алюминия  $Al_2O_3$  является биосовместимым, а оболочечные наночастицы Fe@Al обладают магнитными свойствами.

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе экспериментально показано, что лазерное облучение смеси коллоидных растворов наночастиц железа и алюминия приводит к образованию оболочечных наночастиц, ядро которых состоит из железа, а оболочка – из алюминия. В отличие от предыдущих работ, посвященных образованию оболочечных наночастиц, размеры ядра и оболочки изменяются в противоположных направлениях. А именно, наночастицы железа в результате лазерного облучения увеличиваются в размерах, тогда как размеры наночастиц алюминия уменьшаются по сравнению с исходными. Образование оболочечных наночастиц аналогично предыдущим работам объ-

ясняется различием температур плавления исходных компонентов смеси. Следует подчеркнуть, что авторам не известны работы по формированию наночастиц Fe@Al химическими методами. Полученные результаты свидетельствуют о гибкости техники лазерной абляции в жидкостях, позволяющей создавать наночастицы с большим разнообразием морфологий.

Авторы выражают благодарность Е.Анагностопулу (E.Anagnostopoulou) и Ж.-Л.Гоффье (J.-L.Goffier) (INSA, Тулуза, Франция) за помощь в работе с ПЭМ.

Работа выполнена в рамках госзадания по теме АААА-А18-118021390190-1, в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ «МИФИ» (контракт №02.а03.21.005 от 27.08.2013) и частично поддержана грантами РФФИ №16-02-01054\_а и 18-52-70012\_е\_Азия\_а, а также Программой Президиума РАН №7 и фондом Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (грант №МК-3606.2017.2).

1. Yang G.W. *Prog. Mater. Sci.*, **52** (4), 648 (2007).
2. Chornya M., Fishbeina I., Yellenb B.V., et al. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **107** (18), 8346 (2010).
3. Zhang D., Gökce B., Barcikowski S. *Chem. Rev.*, **117**, 3990 (2017).
4. Изгалиев А.Т., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **34** (1), 47 (2004) [*Quantum Electron.*, **34** (1), 47 (2004)].
5. Izgaliev A.T., Simakin A.V., Shafeev G.A., Bozon-Verduraz F. *Chem. Phys. Lett.*, **390**, 467 (2004).
6. Serkov A.A., Kuzmin P.G., Shafeev G.A. *Chem. Phys. Lett.*, **647**, 68 (2016).
7. Serkov A.A., Shcherbina M.E., Kuzmin P.G., Kirichenko N.A. *Appl. Surf. Sci.*, **336**, 96 (2015).
8. Serkov A.A., Barmina E.V., Kuzmin P.G., Shafeev G.A. *Chem. Phys. Lett.*, **623**, 93 (2015).
9. Serkov A.A., Barmina E.V., Simakin A.V., Kuzmin P.G., Voronov V.V., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **348**, 71 (2015).
10. Barmina E.V., Sukhov I.A., Viau G., Shafeev G.A. *ChemPhysChem*, **18**, 1069 (2017).
11. Viau G., Toneguzzo P., Pierrard A., Acher O., Fiévet F. *Scr. Mater.*, **44** (8), 2263 (2001).
12. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. *Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа* (М.: Металлургия, 1986, с. 440).
13. Сухов И.А., Шафеев Г.А., Бармина Е.В., Симакин А.В., Воронов В.В., Уваров О.В. *Квантовая электроника*, **47** (6), 533 (2017) [*Quantum Electron.*, **47** (6), 533 (2017)].
14. Barmina E.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Chem. Phys. Lett.*, **655**, 35 (2016).
15. Barmina E.V., Gudkov S.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *J. Laser Micro/Nanoeng.*, **12** (3), 254 (2017).
16. Stratakis E., Barberoglou M., Fotakis C., Viau G., Garcia C., Shafeev G.A. *Opt. Express*, **17** (15), 12650 (2009).
17. Sukhov I.A., Shafeev G.A., Voronov V.V., Sygletou M., Stratakis E., Fotakis C. *Appl. Surf. Sci.*, **302**, 79 (2014).
18. Creighton J.A., Eadon D.G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (24), 3881 (1991).
19. Kreibitz U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer, 1995).
20. Климов В. *Наноплазмоника* (М.: Физматлит, 2009).