

# Влияние магнитного поля на размеры наночастиц, полученных абляцией кобальт-медной мишени в жидкости

Ю.С.Тверьянович, Г.О.Абдрашитов, Л.Г.Менчиков

*Методом импульсной лазерной абляции в жидкой среде в постоянном магнитном поле были получены наночастицы Co–Cu. Жидкой средой служила органическая среда – гексан. Исследовано влияние магнитного поля на формирование наночастиц. Показано, что магнитное поле приводит к уменьшению дисперсности по размерам получаемых наночастиц.*

**Ключевые слова:** наночастицы, кобальт, лазерная абляция, магнитное поле.

## 1. Введение

Развитие современного гетерогенного катализа напрямую связано с развитием нанотехнологий в целом и прецизионных методов синтеза наноматериалов в частности. Значительное место в катализе занимают интерметаллические нанообъекты.

Современный подход к созданию металлических наноструктурированных материалов заключается в выращивании металлических наночастиц, нановискеров и нанопленок из растворов [1–3], а также методами вакуумной эпитаксии [4, 5] и плазменного напыления [6]. Все эти методы не свободны от недостатков. Одни из них требуют использования различных реактивов и сопровождаются получением побочных продуктов, зачастую обладающих значительной токсичностью. Другие нуждаются в громоздкой и дорогостоящей вакуумной технике. Третьи имеют низкий выход целевого продукта, что приводит к большим затратам и высокой конечной стоимости продукта [7].

Преимуществами метода лазерной абляции в жидкости является его универсальность, возможность применения для широкого круга материалов, простота реализации, а также отсутствие необходимости в вакуумной технике и потребности в реактивах, особенно в тех случаях, когда абляция проводится в воде. В работах [8–10] рассмотрена применимость метода для абляции чистых металлов, а также медьсодержащих сплавов сложного состава (бронза, латунь). В [8] показана возможность самоупорядочения поверхности мишени в зависимости от параметров лазерного излучения, что позволяет использовать как катализаторы не только получаемые наночастицы, но и активированную мишень. В [10] установлено, что применение спирта в качестве жидкой среды для лазерной абляции меди приводит к образованию преиму-

щественно металлических наночастиц. Однако и этот метод не свободен от недостатков. Как и другие методы глубокого диспергирования, он, как правило, не дает возможности достаточно точно задавать размер получаемых наночастиц, а значит и их удельную поверхность, что обуславливает значительное снижение каталитических свойств целевого продукта [11].

Наночастицы на основе кобальта имеют значительную каталитическую активность [12, 13], которую можно существенно увеличить, вводя дополнительно в качестве модификатора другие металлы [14]. На основе литературных данных [15–17] нами была выбрана медь. При этом следует учитывать, что ферромагнитными свойствами обладают не только наночастицы чистого кобальта, но и медно-кобальтовые наночастицы [18]. Ферромагнетизм с коэрцитивным полем 0.036 Тл был обнаружен для наночастиц, содержание меди в которых превышало содержание кобальта в 1.4 раза. Согласно данным авторов, наночастицы, полученные совместной имплантацией металлов в матрицу кварцевого стекла, имели структуру твердых растворов с гранецентрированной кубической решеткой. Такая же структура была и у ферромагнитных нанокристаллов, образовавшихся в многослойной пленке на кремниевой подложке с толщиной слоев кобальта 1.9–2.0 нм и медных слоев 0.5–1.3 нм [19].

В настоящей работе предпринята попытка повышения управляемости синтеза гетерометаллических наночастиц Co–Cu методом лазерной абляции в жидкости с использованием мишени с заданной морфологией в результате воздействия магнитного поля.

## 2. Методика эксперимента

Биметаллические мишени состава кобальт–медь изготавливались методом ионного напыления на поверхность шлифованного никеля марки ОСЧ. Для напыления применялся комплекс Gatan PECS 682 с ускоряющим напряжением 30 кэВ, позволяющий получать слои толщиной от 0.1 нм. Бомбардировка кобальта и меди проводилась ионами аргона. В качестве источников кобальта и меди использовались образцы монокристаллов эпитаксиального качества (чистота 99.99%).

Для абляции применялся лазерный комплекс фирмы Amplitude Technology с длиной волны 795 нм, частотой сле-

Ю.С.Тверьянович, Г.О.Абдрашитов. Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Россия, 198504 С.-Петербург, Петергоф, Университетский просп., 26; e-mail: georgy.vg@gmail.com

Л.Г.Менчиков. Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 47

Поступила в редакцию 20 февраля 2020 г.

дования импульсов 50 Гц и энергией импульса 1.45 мДж. Длительность импульса составляла 2 пс. Абляция проводилась в фокусе оптической системы с фокусным расстоянием 100 мм. Диаметр фокального пятна равнялся 300 мкм. Таким образом, плотность энергии импульса излучения составила 15 мДж/мм<sup>2</sup>, а плотность мощности – 15 ГВт/мм<sup>2</sup>.

Абляция осуществлялась в жидкой среде (гексан марки ХЧ) с предварительной продувкой ее аргоном в течение 20 мин для удаления растворенного кислорода. Объем проб был равен 1.2–1.45 мл. Время абляции составило 15 мин.

Наночастицы, полученные при абляции, извлекались из раствора центрифугированием с ускорением 8000 g. В дальнейшем извлеченные частицы высаживались на подготовленную пластинку кремния для получения их изображений методом сканирующей электронной микроскопии и проведения элементного анализа образца.

Для исследования морфологии и размерных параметров наночастиц использовался сканирующий электронный микроскоп Zeiss Supra 40VP с предельным увеличением 2 нм. Микроскоп был оснащен приставкой для проведения элементного анализа образцов.

При изучении влияния магнитного поля на абляцию кобальт-медной мишени применялся постоянный неодимовый магнит из NdFeB в форме цилиндра диаметром 19 мм и высотой 4 мм марки N35H, создававший в кварцевой ювенте магнитное поле с магнитной индукцией ~890 Гс. В работе [20] применялась аналогичная методика для сбора наночастиц при лазерной абляции сплава на основе кобальта в струе аргона.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Изготовление мишени

Фазовая диаграмма «кобальт–медь» является диаграммой перитектического типа с ограниченной растворимостью металлов друг в друге (до 5% кобальта в меди и до 7.3% меди в кобальте). По некоторым данным [8, 21, 22], методами золь-гель роста с последующим обжигом в потоке инертного газа, а также методом лазерной абляции были получены наночастицы с предельной растворимостью до 18% по обоим компонентам сплава. Каталитические свойства наночастиц Co–Cu обусловлены контактом различных, по меньшей мере двух, фаз: твердых растворов на основе кобальта и на основе меди. Поэтому для получения таких наночастиц их брутто-состав должен в достаточной степени отличаться от составов обоих твердых растворов. Исходя из этого было выбрано следующее отношение брутто-содержания кобальта и меди: [Cu]/[Co] = 1.1. Здесь и далее содержание указано в процентах по массе.

Мишень 1 приготавливалась одновременным ионным напылением кобальта и меди двумя разными ионными пучками на поверхность никеля без последующего отжига. Это позволило получить напыленный слой толщиной 760 нм при отношении содержаний металлов согласно результатам EDX-анализа [Cu]/[Co] = 1.34. Общее содержание посторонних элементов было менее 10%, причем более половины этого количества составляет углерод, нанесенный для проведения электронной микроскопии.

Для приготовления мишени 2 использовался метод послойного плазменного напыления на никелевую подложку. На рис.1 приведены фотографии поверхности та-

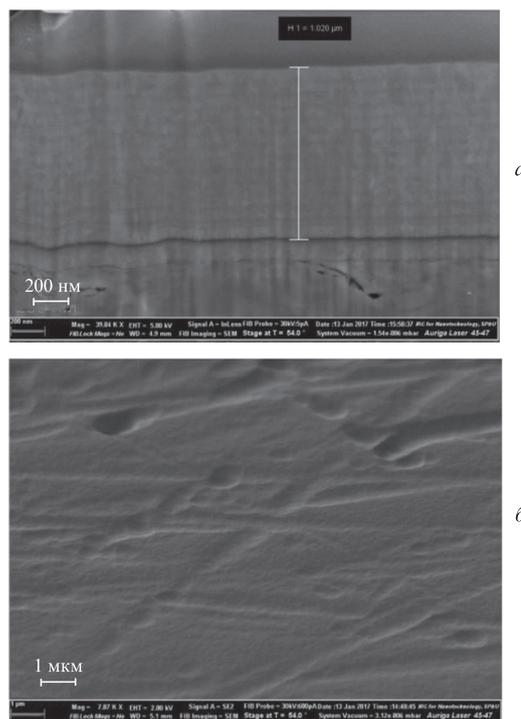


Рис.1. Поперечный срез (а) и поверхность (б) слоистой структуры мишени 2 (послойное напыление). Отношение содержаний элементов: [Cu]/[Co] = 1.09.

кой мишени и ее поперечного среза, полученного ионным травлением. Мишень 2 состоит из 40 чередующихся слоев кобальта и меди общей толщиной 1020 нм. Толщина каждого монометаллического слоя в мишени составила 25–27 нм для кобальта и 27–31 нм для меди, а отношение содержаний металлов в мишени [Cu]/[Co] = 1.09.

Идея о формировании биметаллических слоев для получения наночастиц, состав которых отличается от состава твердых растворов, в целом не нова и использовалась в том или ином виде в работах [23, 24]. В них показана плодотворность данного метода для создания гетерометаллических частиц. Однако такой подход не устраняет основной недостаток лазерной абляции в жидкости – достаточно большой разброс по размерам частиц.

Новизна в нашем случае заключается в формировании указанных слоев методом ионного напыления. Это позволяет формировать слои с высокой точностью, что, в свою очередь, позволяет достоверно определять элементный состав получаемых биметаллических наночастиц.

Требуемая толщина слоев и общая толщина аблируемой мишени рассчитывались исходя из параметров элементарного акта абляции. Необходимым условием является абляция нескольких слоев с поверхности мишени за единственный акт абляции. Согласно проведенным оценкам, глубина абляции, осуществляемой одним лазерным импульсом, составляет 60–65 нм.

#### 3.2. Получение наночастиц Co–Cu

В результате воздействия лазерного импульса на слоистую мишень образуется неглубокий кратер (рис.2). Изображение кратера и микрофотография его дна показывают структуру с развитой поверхностью и характерным размером 1–3 мкм, свободную от следов оплавления или выброса значительных фрагментов. В работе [8] при-

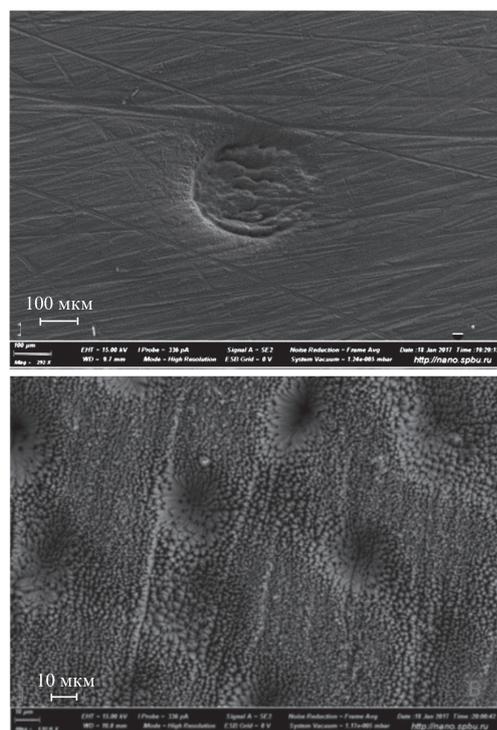


Рис.2. Изображение кратера абляции на поверхности мишени состава Co–Cu: общий вид (а) и структура дна кратера (б).

ведены фотографии похожих кратеров с наблюдаемой периодичностью структуры для бронзы, латуни и вольфрама.

После центрифугирования коллоидного раствора наночастиц их суспензия наносилась на кремниевую подложку и высушивалась. Элементный анализ показал, что отношение содержаний [Cu]/[Co] для наночастиц из первой мишени равно 1.75, а из второй – 0.84. Для дальнейшей работы были выбраны наночастицы из второй мишени, т.к. указанное отношение для них ближе к ранее выбранному значению 1.1.

На рис.3,а приведена микрофотография наночастиц Co–Cu, полученных при лазерной абляции, а на рис.3,б показано их распределение по размерам.

Гистограммы были получены с помощью программ Gatan Digital Micrograph и ImageJ с коррекцией контрастности и яркости фона. Построение диаграмм распределений проводилось с изменением контрастности и яркости микрофотографии для нивелирования влияния фона на результаты измерений. Гистограммы строились путем подсчета наночастиц с калибровкой размеров по пикселям. Поскольку результаты измерений достаточно сильно зависят от подготовки изображения, был проведен расчет гистограмм вручную по трем фотографиям, распечатанным в формате А3 с максимальным разрешением. Полученные тремя методами гистограммы совпадают с погрешностью ~9%.

Средний диаметр наночастиц  $D = 33$  нм, а полуширина их распределения по размерам  $W = 12$  нм. Однако более адекватным параметром, характеризующим степень монодисперсности ансамбля, является величина  $M$ , рассчитываемая как отношение среднего диаметра к полуширине распределения. Для рассматриваемого ансамбля  $M = 2.75$ . Элементный анализ показал, что содержание Ni не превышает 4%. Это указывает на то, что толщина сло-

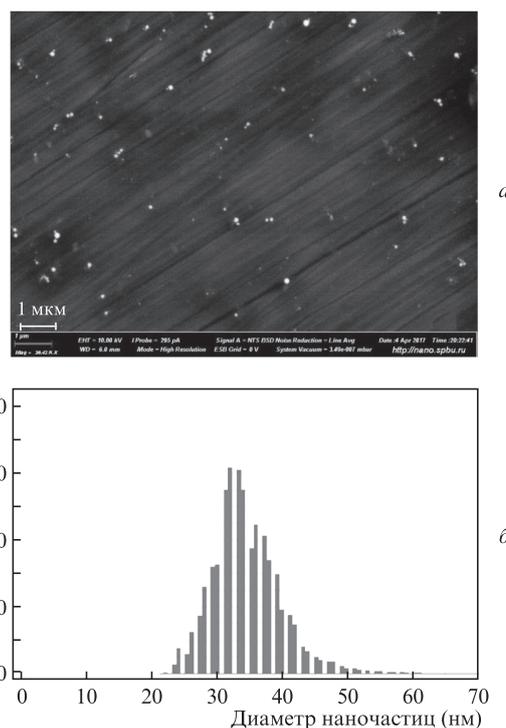


Рис.3. Микрофотография наночастиц Co–Cu, полученных методом лазерной абляции в жидкости (а), и диаграмма распределения наночастиц по размерам (б).

истой мишени достаточна для того, чтобы практически исключить абляцию подложки. На фотографии отдельных наночастиц (рис.3,а) видно, что они имеют правильную сферическую форму и, следовательно, образовались непосредственно в процессе акта абляции, а не в процессе последующей агломерации.

Отсутствие следов последующей агломерации, которую можно ожидать для магнитных частиц, вероятно, связано с несколькими причинами. Во-первых, объем этих наночастиц на полтора порядка меньше объема одноатомных частиц Co [25]. Во-вторых, магнитные частицы лишь наполовину состоят из Co, который, к тому же, представляет собой твердый раствор меди в кобальте. В результате магнетизм наночастиц, по-видимому, недостаточен для того, чтобы приводить к их агломерации.

Для извлечения наночастиц непосредственно из коллоидного раствора в процессе лазерной абляции и закрепления их на поверхности использовалась следующая схема (рис.4). В кювету для абляции перпендикулярно мишени помещалась полированная кремниевая подложка. Часть ее поверхности была покрыта чистым кобальтом с помощью вакуумного напыления. Толщина кобальтового покрытия составила 860 нм (рис.5,а демонстрирует качество нанесенного слоя кобальта). Снаружи кюветы устанавливался постоянный магнит, так, чтобы его силовые линии были перпендикулярны поверхности кремниевой подложки.

Сразу после проведения абляции кремниевая подложка извлекалась из кюветы без каких-либо дополнительных операций. На рис.5,б показано, что ферромагнитная пленка кобальта, в отличие от чистой поверхности кремниевой подложки, эффективно удерживает наночастицы Co–Cu, полученные при лазерной абляции в магнитном поле. Следует также отметить, что, судя по фотографии (рис.5,б), ансамбль наночастиц имеет достаточно узкое

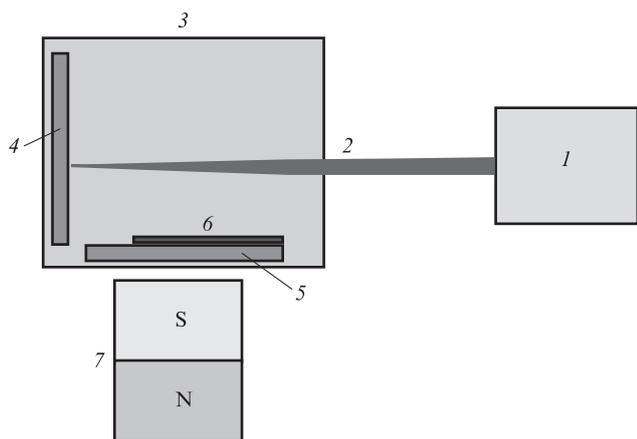


Рис.4. Схема установки (вид сбоку) для абляции мишени Co–Cu в магнитном поле: 1 – источник лазерного излучения; 2 – лазерный пучок; 3 – кювета; 4 – мишень; 5 – кремниевая подложка; 6 – напыленный слой Co–Cu; 7 – магнит.

распределение по размерам. Это подтвердил анализ распределения частиц по размерам (рис.6,б), выполненный по фотографии ансамбля наночастиц, расположенных на участке кремниевой подложки, покрытой слоем кобальта (рис.6,а).

Из рис.6,б видно, что приложение магнитного поля в процессе абляции привело к двум существенным изменениям параметров ансамбля получаемых наночастиц. Средний диаметр наночастиц  $D$  увеличился в 3.5 раза и стал равным 120 нм. Это означает, что их объем увеличился в 40–50 раз. Полуширина распределения наноча-

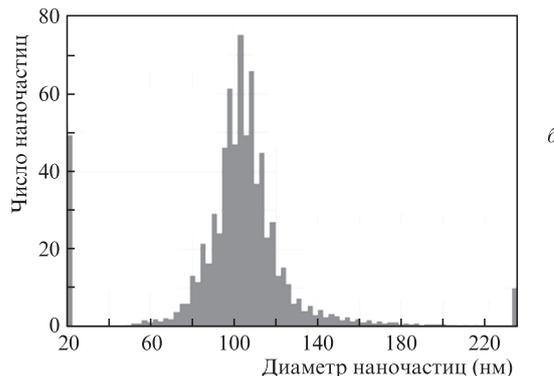
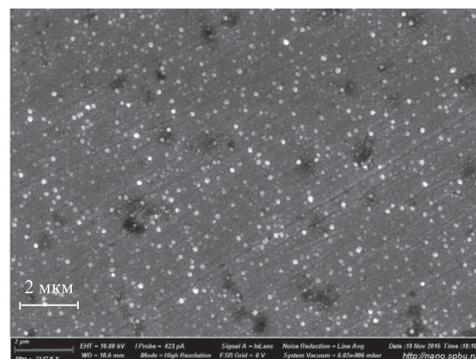


Рис.6. Микрофотография наночастиц Co–Cu, полученных при лазерной абляции в постоянном магнитном поле (а) и диаграмма распределения наночастиц по размерам (б).

стиц по размерам  $W$  оказалась равной 19 нм. Таким образом, параметр  $M$  возрос в 2.3 раза и достиг значения 6.3.

Вряд ли следует предполагать, что магнитное поле оказывает существенное влияние на сам процесс абляции, характеризующий высокими температурами и энергонасыщенностью. Скорее всего, оно стимулирует агломерацию наночастиц, увеличивая исходно недостаточно большие для этого их магнитные моменты. Это подтверждает фотография отдельных наночастиц (рис.7), убедительно демонстрирующая, что они являются плотными агломератами более мелких наночастиц.

Анализ литературных данных по распределению наночастиц по размерам [8, 21, 22, 25–27] показывает, что степень монодисперсности весьма значительна и не может быть результатом чисто статистических процессов. Для ее достижения должен существовать механизм, уве-

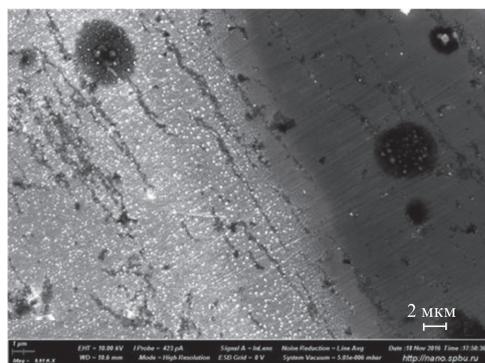
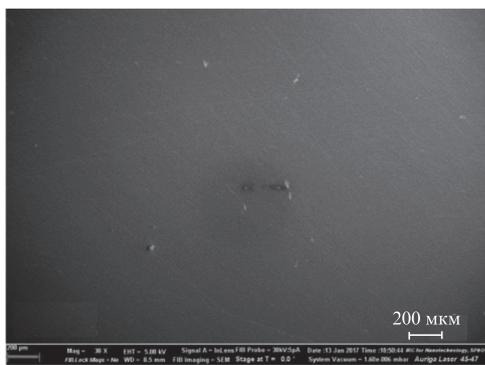


Рис.5. Кремниевая подложка с ферромагнитным слоем кобальта до нанесения наночастиц Co–Cu (а) и граница между участками кремниевой подложки, покрытым слоем кобальта (слева) и не покрытым (справа), после осаждения наночастиц Co–Cu в магнитном поле; хорошо видны контрастные белые включения – высаженные наночастицы (б).

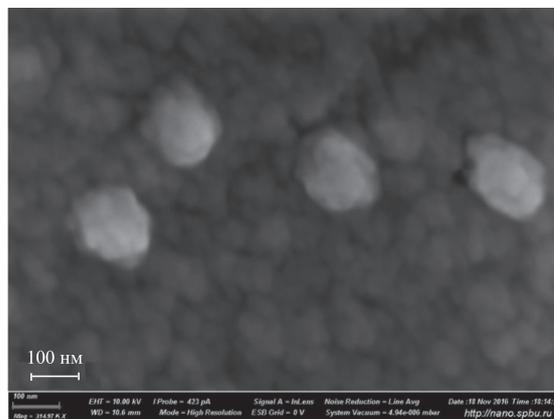


Рис.7. Микрофотография четырех наночастиц Co–Cu. Видна их зернистая структура.

личивающий вероятность формирования наночастиц со средним размером. Можно предположить, что в данном случае такой механизм основан на достижении наночастицами в результате процесса агломерации критического размера однодоменных частиц. Известно, что именно однодоменные наночастицы обладают максимальной коэрцитивной силой и намагниченностью [25, 27]. Согласно [21] критический размер однодоменных частиц чистого кобальта равен 70 нм. В работе [18] показано, что коэрцитивное поле для наночастиц, содержащих медь и кобальт с отношением их концентраций  $[Cu]/[Co] = 0.5$ , всего лишь в 3.2 раза меньше, чем для наночастиц чистого кобальта. В связи с этим предположение о том, что размер полученных в магнитном поле наночастиц Co–Cu, равный 120 нм, близок к критическому размеру однодоменных наночастиц с отношением  $[Cu]/[Co] = 0.84$ , представляется разумным. Таким образом, агломерация отдельных наночастиц во внешнем магнитном поле, по видимому, ограничивается достижением критического размера однодоменных частиц. Это и объясняет относительно узкое распределение агломерированных частиц по размерам.

#### 4. Выводы

Использование мишени, состоящей из чередующихся нанослоев Co и Cu, позволяет получать методом лазерной абляции в жидкости интерметаллические наночастицы с составом, близким к заданному. Абляция в магнитном поле дает возможность увеличить монодисперсность ансамбля получаемых наночастиц. Полуширина распределения наночастиц по размерам оказывается меньше среднего размера наночастиц более чем в шесть раз. Показана возможность эффективного извлечения ферромагнитных наночастиц из коллоидного раствора, в котором проводилась абляция, с помощью подложки, покрытой пленкой кобальта толщиной менее микрометра, в приложенном постоянном магнитном поле. Унификация размера наночастиц кобальта является важным обстоятельством при их использовании в гетерогенном катализе, в том числе в реакторах закрытого типа, где катализатор получают при лазерной абляции непосредственно в реакционной среде.

Измерения были выполнены в ресурсных центрах Научного Парка СПбГУ: «Оптические и лазерные методы исследования веществ», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности», «Геомодель».

1. Devarajan S., Bera P., Sampath S. *J. Colloid Interface Sci.*, **290**, 117 (2005).
2. Cheng Y., Yu G., Tang L., Zhou Y., Zhang G. *J. Crystal Growth*, **334** (1), 181 (2011).
3. Chenga J., Bordes R., Olsson E., Holmberga K. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **436** (5), 823 (2013).
4. Sakai K., Kingetsu T. *J. Crystal Growth*, **126** (2-3), 184 (1993).
5. Iijima Y., Takahashi Y., Matsumoto K., Hayashi T., Todoroki N., Wadayama T. *J. Electroanal. Chem.*, **685**, 79 (2012).
6. Shatrova N., Yudin A., Levina V., Dzidziguri E., Kuznetsov D., Perov N. *Mater. Res. Bull.*, **86**, 80 (2017).
7. Aliofkhaezai M., Ali N., in *Comprehensive Materials Processing* (2014, Vol. 7, P. 7.05.6, pp 85–117).
8. Kazakevich P.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 4457 (2006).
9. Казакевич П.В., Воронов В.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **34** (10), 951 (2004) [*Quantum Electron.*, **34** (10), 951 (2004)].
10. Гончарова Д.А., Лапин И.Н., Савельев Е.С., Светличный В.А. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **60** (7), 98 (2017).
11. Qiao X., Wie X., Hao Y., Zhang Y., Xu M., Ye B. *Mater. Lett.*, **236**, 46 (2019).
12. Patel P., Nandi S., Maru M.S., Kureshy R.I., Khan N.-ul H. *J. CO<sub>2</sub> Utilization*, **25**, 310 (2018).
13. Zhang X.-F., Meng H.-B., Chen H.Y., Feng J.J., Fang K.M., Wang A.J. *J. Alloys Compounds*, **786**, 232 (2019).
14. Sravani B., Raghavendra P., Chandrasekhar Y., Reddy Y.V.M., Sivasubramanian R., Venkateswarlu K., Madhavi G., Subramanyam S.L. *Int. J. Hydrogen Energy*, **45** (13), 7680 (2020).
15. Pu Y., Tao X., Zeng X., Le Y., Chen J.-F. *J. Magnetism Magnetic Mater.*, **322** (14), 1985 (2010).
16. Wen M., Liu Q.-Y., Wang Y., Zhu Y.-Z., Wu Q.-S. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **318** (1-3), 238 (2008).
17. Wu D., Yuan J., Yang B., Chen H. *Surf. Sci.*, **671**, 36 (2018).
18. Fernandez C.J., Mattei G., Maurizio C., Cattaruzza E., Padovani S., Battaglin G., Gonella F., D'Acapito F., Mazzoldi P. *J. Magnetism Magnetic Mater.*, **290-291**, 187 (2005).
19. Kim J.D., Petford-Long A.K., Jakubovics J.P., Evetts J.E., Somekh R. *J. Appl. Phys.*, **76**, 2387 (1994).
20. Светличный В.А., Балашов В.Б., Лапин И.Н., Соколов А.Э., Черепанов В.Н. *Изв. вузов. Сер. Физика*, **62** (7), 26 (2019).
21. Чернавский П.А. *Российский химический журнал*, **XLVI** (3), 19 (2002).
22. Liu G., Niu T., Pan D., Liu F., Liu Y. *Appl. Catalysis A: General*, **483**, 10 (2014).
23. Oh Y., Lee J., Lee M. *Appl. Surf. Sci.*, **434**, 1293 (2018).
24. Sachan R., Yadavali S., Shirato N., Krishna H., Ramos V., Duscher G., Pennycook S.J., Gangopadhyay A.K., Garcia H., Kalyanaraman R. *Nanotechnology*, **23** (27), 1 (2012).
25. Meng H., Zhao F., Zhang Z. *Int. J. Refractory Metals Hard Mater.*, **31**, 224 (2012).
26. Фролов Г.И., Бачина О.И., Завьялова М.М., Равочкин С.И. *ЖТФ*, **78**, 101 (2008) [*Techn. Phys.*, **53**, 1059 (2008)].
27. Zhang J., Lan C.Q. *Mater. Lett.*, **62** (10-11), 1521 (2008).