

УДК 537.622:538.958

МАГНИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК КОБАЛЬТА В ВОДЕ

© 2024 г. И. О. Джунь¹, В. Ю. Нестеров^{2, 3, *}, Д. В. Шулейко², С. В. Заботнов², Д. Е. Преснов¹, Ю. А. Алехина², Е. А. Константинова², Н. С. Перов², Н. Г. Чеченин^{1, 2}

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова”, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова”, Физический факультет, Москва, Россия

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)”, Долгопрудный, Россия

*E-mail: nesterovvy@my.msu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Показана возможность синтеза наночастиц методом импульсной лазерной абляции тонких пленок кобальта в воде. Средний размер формируемых наночастиц варьируется в диапазоне 70–1020 нм в зависимости от толщины аблируемой пленки. При толщинах пленок менее 35 нм дисперсия наночастиц по размерам минимальна. Полученные наночастицы характеризуются магнитным откликом и по своим структурным свойствам наиболее близко соответствуют оксиду кобальта Co_3O_4 .

DOI: 10.31857/S0367676524040158, EDN: QNDWXU

ВВЕДЕНИЕ

Современные нанотехнологии позволяют создавать большое разнообразие магнитных наночастиц (МНЧ) на основе таких ферромагнитных металлов, как Fe, Co, Ni, Gd, и их сплавов, оксидов и карбидов [1]. Среди класса переходных металлов особый интерес представляют оксиды кобальта и железа из-за их относительно высокого магнитного момента, низкой стоимости и уникальных свойств, обусловленных типом катионов и распределением последних в характерной для данных материалов структуре шпинели [2]. Данные наночастицы находят свое применение в различных областях, таких как создание перспективных устройств аккумуляции энергии [3, 4], катализ [5], очистка воды [6], магнитная сенсорика [7] и биомедицина [8–10].

Функциональные свойства МНЧ в ряде случаев определяются их размерами [1, 11]. Так, для биомедицинских применений размер МНЧ определяет не только способность проникать в различные ткани и клетки живого организма, эффективность биodeградации, цитотоксичность, но и терапевтические возможности [12]. В частности, в работе

[13] показано, что оптимальный для применения в магнитной гипертермии размер МНЧ оксида железа составляет несколько десятков нанометров, поскольку такие частицы характеризуются относительно высокими значениями удельной поглощаемой мощности в достаточно широком диапазоне размеров в отличие от частиц со средним размером менее 25 нм, характеризующихся узким пиком зависимости удельной поглощаемой мощности от размера частиц. Важно, что для терапии опухолей могут использоваться МНЧ с относительно широким распределением по размерам, поскольку сосуды, окружающие опухоль и снабжающие ее кровью, подвержены быстрому росту, и поры этих сосудов, как правило, имеют значительно более крупный размер по сравнению с порами сосудов, снабжающих здоровые ткани [14]. Таким образом, для эффективного использования в магнитной гипертермии относительно крупных частиц не требуется их монодисперсность. Тем не менее, значительная часть биомедицинских приложений, например, адресная доставка лекарств требует монодисперсных МНЧ или частиц с относительно узким распределением по размерам.

Данное требование является критически важным с точки зрения распределения МНЧ в биотканях. Таким образом, задача синтеза МНЧ с заданным распределением по размерам является актуальной для их успешного использования в перечисленных приложениях.

Размер, форма и морфология МНЧ зависят от способа синтеза. На сегодняшний день подходы, позволяющие производить наночастицы в необходимых количествах для практического использования, можно разделить на химические (так называемые “снизу вверх” подходы, где МНЧ получаются путем синтеза из отдельных атомов) и физические (так называемые подходы “сверху вниз”, где МНЧ получаются путем измельчения массивного материала) [15]. К химическим подходам традиционно относят золь-гель технологию [16], восстановление [17], термолиз [18] и ультразвуковое разложение металлосодержащих соединений [19], метод электрохимического генерирования [20] и т.п. Существенным преимуществом данного подхода является возможность получения монодисперсных наночастиц, что обуславливает его широкое использование на практике. С другой стороны, специфика синтеза снизу вверх характеризуется наличием остаточных примесей после химических реакций как внутри, так и на поверхности МНЧ, что существенно затрудняет получение химически чистых МНЧ для каталитических и биомедицинских приложений. Данный недостаток является особенно существенным при получении относительно крупных МНЧ размерами в несколько десятков нм и более. Кроме того, химические методы имеют ограничения по набору синтезируемых наноматериалов.

Среди физических методов выделяются лазерное [21,22] и термическое [23] испарения мишеней, электрический взрыв металлической проволоки [24, 25], синтез искровым разрядом [21], электроэрозия [26], и т.п. Данные методы не требуют использования дополнительных химических реактивов. Кроме того, методы электрического взрыва проволоки и синтеза искровым разрядом позволяют получать относительно большие партии МНЧ, необходимые для создания феррожидкостей и феррогелей [21, 22]. Основным же недостатком физических методов является широкое распределение по размерам полученных наночастиц.

Отметим, что в целом получение порошков и коллоидных взвесей МНЧ в достаточных для применений количествах без содержания остаточных примесей с требуемым распределением по размерам в настоящее время является задачей, не имеющей универсального решения.

В связи со сказанным многообещающей альтернативой является метод импульсной лазерной абляции (ИЛА) в жидкости [27] — это так

называемый “зеленый” метод, позволяющий в один этап получить коллоидные взвеси не содержащих примеси оксидных наночастиц при абляции металлических мишеней в воде, поскольку в данной технологии не используются дополнительные химические реактивы, а также экстремальные внешние условия, такие как высокая температура и давление. Преимуществами метода ИЛА в жидкостях являются также возможность изменять размер частиц путем изменения параметров абляции, таких как величина плотности энергии, длина волны и длительность импульса. Также ИЛА позволяет изменять состав наночастиц путем подбора буферной жидкости: например, использования воды для получения оксидов [28], а спирта и ацетона — для получения карбидов [29, 30].

Обычно для ИЛА используются массивные мишени, в то время как абляция тонких пленок осуществляется существенно меньше. В то же время ИЛА тонких пленок представляет как фундаментальный интерес, поскольку толщина аблируемых пленок может влиять на свойства полученных МНЧ и механизмы абляции, так и практический, поскольку данная технология является перспективной для создания композитных магнито-плазмонных наночастиц при абляции многослойных мишеней, позволяя легко варьировать состав и стехиометрию мишени [31], а также открывает возможности для дизайна композитных наночастиц методом прецизионной лазерной печати [32].

В данной работе показана возможность создания МНЧ методом ИЛА пленок кобальта различной толщины в воде и возможность управления размером и дисперсией полученных МНЧ путем изменения толщины пленки. Ранее подобного рода исследования, насколько нам известно, проводились преимущественно для немагнитных металлических наночастиц, полученных методом ИЛА из тонких пленок алюминия и золота [33–35]. В нашей работе также проводится анализ магнитных свойств и состава полученных наночастиц методами вибрационной магнитометрии, спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Коллоиды магнитных наночастиц были получены методом ИЛА. Мишени для абляции представляли собой пленки кобальта, осажденные на стеклянные подложки методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере аргона при давлении $3 \cdot 10^{-3}$ Торр на установке AJA ATC ORION-5 (США). В качестве стеклянных подложек использовались предварительно очищенные спиртом предметные стекла для микроскопических исследований марки Pearl. Толщины пленок составляли 5–500 нм (табл. 1). Данные толщины

Таблица 1. Нумерация образцов и толщины тонких пленок Со для ИЛА; концентрации по числу и массе МНЧ во взвесах; средние размеры и стандартные среднеквадратичные отклонения размеров МНЧ, полученные с помощью ДРС.

№ образца	Толщина слоя Со, нм	Концентрация числа наночастиц во взвеси, мл ⁻¹	Массовая концентрация наночастиц, мкг/мл	Средний гидродинамический размер, нм	Стандартное среднеквадратичное отклонение, %
1	5	2·10 ⁹	30	155	19
2	10	10 ⁸	60	550	19
3	15	2·10 ⁸	80	1020	19
4	25	4·10 ⁸	140	940	20
5	35	10 ¹¹	200	70	38
6	50	5·10 ¹⁰	180	95	37
7	100	10 ¹¹	180	70	39
8	150	6·10 ¹⁰	270	100	40
9	250	2·10 ¹¹	460	85	39
10	500	5·10 ¹¹	900	75	38

охватывают два характерных для ИЛА диапазона толщин: толщину скин-слоя, в которой происходит поглощение энергии лазерного излучения (~ 40 нм) [36] и глубину тепловой диффузии (~ 400 нм) [35, 37], на которую распространяется нагрев мишени под действием лазерного излучения.

Толщины слоев задавались временем осаждения пленок. Скорость осаждения рассчитывалась из толщины калибровочных образцов, измеренной методом резерфордовского обратного рассеяния.

Для получения коллоидов мишень погружалась в кювету на глубину 2 мм с дистиллированной деионизованной водой, полученной с помощью установки Milli-Q Integral 15. Выбор воды в качестве буферной среды был обусловлен причиной простоты и дешевизны реализации процесса ИЛА в ней, удобством последующего использования изготавливаемых таким образом взвесей. Отметим, что соответствующий подбор буферной жидкости может влиять на распределение наночастиц по размерам. Так, увеличение ее вязкости, например, в случае использования глицерина способствует уменьшению среднего размера частиц [38]. Однако, с другой стороны, высокая вязкость существенно осложняет последующее исследование и применение наночастиц, в частности, было бы практически невозможно использовать метод динамического рассеяния света для анализа размеров МНЧ, о чем будет написано ниже.

Выбор глубины слоя жидкости обусловлен тем, чтобы, с одной стороны, пленка не оголялась в процессе абляции из-за испарения и кавитации под действием лазерного излучения, а с другой — чтобы поглощение лазерного излучения сформированной взвесью наночастиц не препятствовало абляции пленки.

ИЛА осуществлялась при нормальном падении излучения пикосекундного лазера EKSPLA PL 2143A (Литва) на кристалле Nd: YAG (длина волны $\lambda = 1064$ нм, длительность импульса $\tau = 34$ пс, энергия и частота следования лазерных импульсов $E = 5$ мДж и $\nu = 10$ Гц соответственно). Пучок лазерного излучения фокусировался на поверхность пленки Со с помощью линзы с фокусным расстоянием 40 мм.

Облучение пленок производилось в абляционном режиме при плотности энергии лазерного импульса 7.0 Дж/см², значительно превышающей пороговую. Пороговая плотность энергии, необходимая для абляции изготовленных пленок кобальта, предварительно была определена следующим образом. Пленка облучалась единичными лазерными импульсами с различной энергией, ослаблявшейся с помощью нейтральных светофильтров от 2 до 100 раз, при неизменной фокусировке, и из зависимости квадрата радиуса сформированных кратеров от логарифма энергии лазерного импульса определялось значение пороговой плотности энергии, которое оказалось равным 1.2 ± 0.1 Дж/см², согласно методике, описанной в работах [39, 40].

Перемещение во время облучения осуществлялось в сканирующем режиме: кювета с водой и мишенью перемещалась в горизонтальной плоскости с помощью системы из двух механических трансляторов Standa (Литва), управляемых персональным компьютером. По одной оси непрерывно со скоростью 600 мкм/с, а в ортогональном направлении — дискретно с шагом 300 мкм, равным диаметру сфокусированного на поверхность пленки пятна лазерного излучения. Таким образом, в процессе облучения производилась полная абляция пленки,

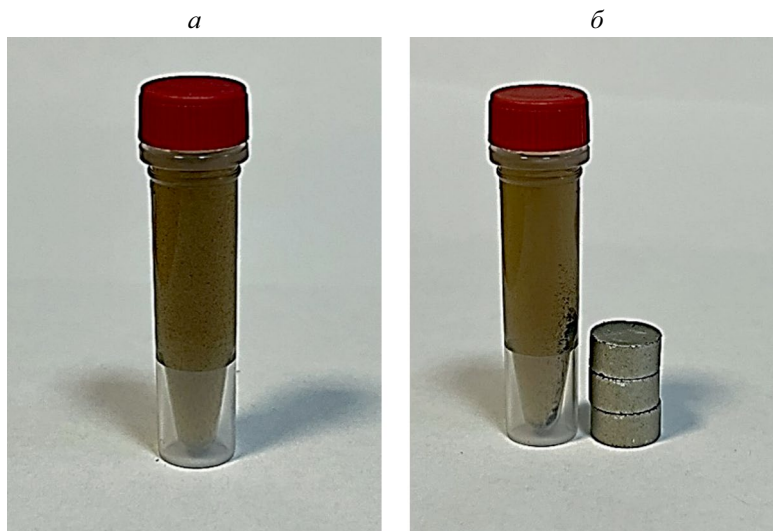


Рис. 1. Фотографии пробирки объемом 1.5 мл с коллоидным раствором МНЧ, изготовленным методом лазерной абляции пленки Со толщиной 500 нм, в (а) в отсутствие и (б) присутствии магнитного поля. Цилиндрические шайбы — постоянные магниты.

при этом пучок лазерного излучения проходил каждую точку пленки один раз.

Оценка концентрации наночастиц во взвесах по количеству и по массе после абляции пленок кобальта различной толщины производилась следующим образом: рассчитывался объем аблированной пленки на 1 мл жидкости, который затем делился на средний объем одной частицы для получения концентрации наночастиц; либо умножался на плотность кобальта (8.9 г/см^3) для получения массовой концентрации. Полученные значения концентраций представлены в таблице 1.

Магнитные свойства МНЧ были проанализированы с помощью вибрационного магнитометра Lakeshore 7407 (США) при комнатной температуре. Изготовленные коллоидные растворы были осушены для выделения частиц. Затем частицы собирались с помощью клейкой ленты, в результате чего фиксировались и не могли двигаться в процессе измерений. Получившаяся полиэтиленовая капсула фиксировалась на кварцевом держателе магнитометра с помощью тefлоновой ленты. Сигнал держателя, ленты и капсулы был вычтен из полного сигнала образца для получения чистого сигнала от магнитной компоненты.

Спектр ЭПР был измерен при комнатной температуре на ЭПР спектрометре Bruker Elexys E500 с частотой накачки 9.65 ГГц. Капля коллоида наночастиц высушивалась при комнатной температуре на кварцевом держателе, который далее помещался в резонатор.

Для изучения структурных свойств капли полученных суспензий МНЧ в дистиллированной воде осаждались на кремниевые подложки. После

высыхания МНЧ на подложках анализировались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью электронного микроскопа Carl Zeiss Supra 40 (Германия).

Распределения по размерам МНЧ во всех изготовленных взвесах были получены методом динамического рассеяния света (ДРС) с помощью анализатора Malvern Zetasizer NANO-ZS (Великобритания). Хотя по данным ДРС рассчитывается так называемый гидродинамический размер, по величине коэффициента диффузии в буферной жидкости в предположении о сферической форме частиц, который может превышать истинный размер из-за агломерации МНЧ в кластеры, такие измерения позволяют относительно просто определить зависимости средних размеров и ширин распределения МНЧ по размерам в серии исследуемых образцов.

Для определения структурных изменений, происходящих в результате ИЛА, изготовленные МНЧ, а также исходные и облученные лазерным импульсами пленки Со были проанализированы методом спектроскопии КРС с помощью рамановского микроскопа Horiba Jobin Yvon HR800 (Франция) при возбуждении спектров лазерным излучением с длиной волны 633 нм и мощностью 10 мВт. Взвеси МНЧ для измерения спектров КРС предварительно осаждались на предметные стекла Pearl, предназначенные для микроскопических исследований. Чтобы исключить вероятность возникновения дополнительных форм оксидов Со на воздухе, их трансформации, а также нагрева исследуемых образцов под действием возбуждающего излучения, был использован фильтр, ослабляющий возбуждающее излучение в 100 раз.

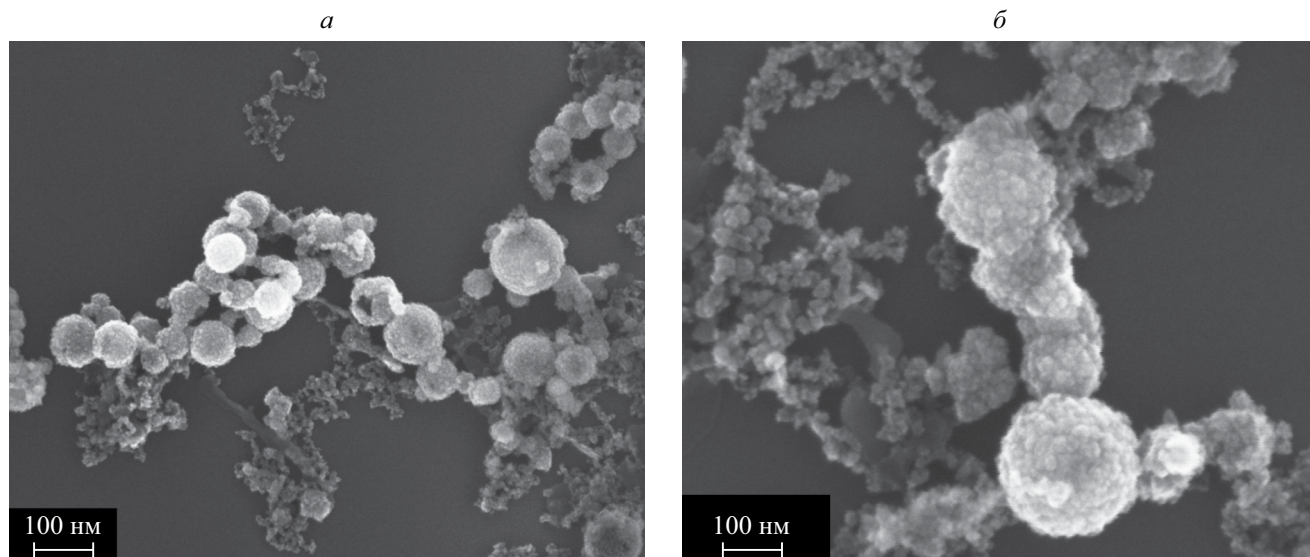


Рис. 2. РЭМ-микрофотографии МНЧ, изготовленных методом лазерной абляции пленок Со толщиной 250 нм (а), (б) при различных увеличениях различных областей осажденных частиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все изготовленные методом лазерной абляции коллоидные растворы представляли собой серо-бурые взвеси частиц в воде. Типичный пример полученного коллоида представлен на рис. 1а. Седimentация частиц в течение нескольких минут практически не наблюдалась, что позволяет предположительно говорить о малости их размера (не более 1 мкм). Действительно, по закону Стокса частицы с плотностью кобальта (оценка сверху для плотности сформированных частиц) диаметром 1 мкм должны оседать в воде при комнатной температуре со скоростью 4.3 мкм/с, что соответствует седimentации на 1 мм примерно за 4 минуты. Скорость оседания частиц меньшего размера еще меньше пропорционально квадрату их диаметра. При поднесении постоянных магнитов к кюветам с коллоидами частицы демонстрировали магнитный отклик, то есть перемещались в область концентрации магнитного поля (рис. 1б), что говорит о создании МНЧ.

Предположение о малости размеров частиц подтверждается данными РЭМ. Типичные изображения представлены на рис. 2. Частицы представляют собой как сферические агломераты размером порядка 100 нм, состоящие из компонентов меньшего размера или покрытые ими, так и агломераты фрактального типа из МНЧ меньшего размера.

Существование первого типа МНЧ может быть объяснено особенностями их формирования в результате лазерной абляции, когда возникновение наночастиц обусловлено торможением продуктов абляции (атомов и капель кобальта в расплаве при температурах выше температуры плавления $T_m =$

1768 К) в молекулярном окружении буферной среды (воды) с сопутствующими остыванием и агломерацией в наночастицы [41]. Появление фрактальных структур, вероятнее всего, связано с самоорганизацией МНЧ в условиях их ограниченной диффузии в жидкости [42, 43].

Таким образом, полученные МНЧ являются преимущественно сферическими и полидисперсными. С практической точки зрения важно знать их средний размер и стандартное среднеквадратичное отклонение. Анализ РЭМ-микрофотографий для решения такой задачи представляется трудоемким ввиду необходимости учета большого числа наночастиц и кластеров различной формы. В рамках настоящего исследования такой анализ будет проведен ниже на основании данных ДРС для коллоидных растворов МНЧ.

Обычно МНЧ, полученные в результате ИЛА кобальта в воде, представляют собой оксид кобальта Co_3O_4 [3, 44]. В детальном исследовании [45] показано, что сначала происходит формирование монооксида кобальта CoO , который при дальнейшем окислении трансформируется в Co_3O_4 .

С учетом вероятного окисления МНЧ в процессе формирования в воде их магнитные свойства дополнительно были подтверждены и проанализированы методами вибрационной магнитометрии и спектроскопии ЭПР. На рис. 3 представлены результаты для МНЧ, полученных при абляции пленки кобальта толщиной 500 нм. Хотя магнитные свойства наночастиц во многом зависят от их размера, в данной работе изменения среднего размера и дисперсии МНЧ происходят при абляции пленок толщиной 25 нм и менее (рис. 4). Коллоиды

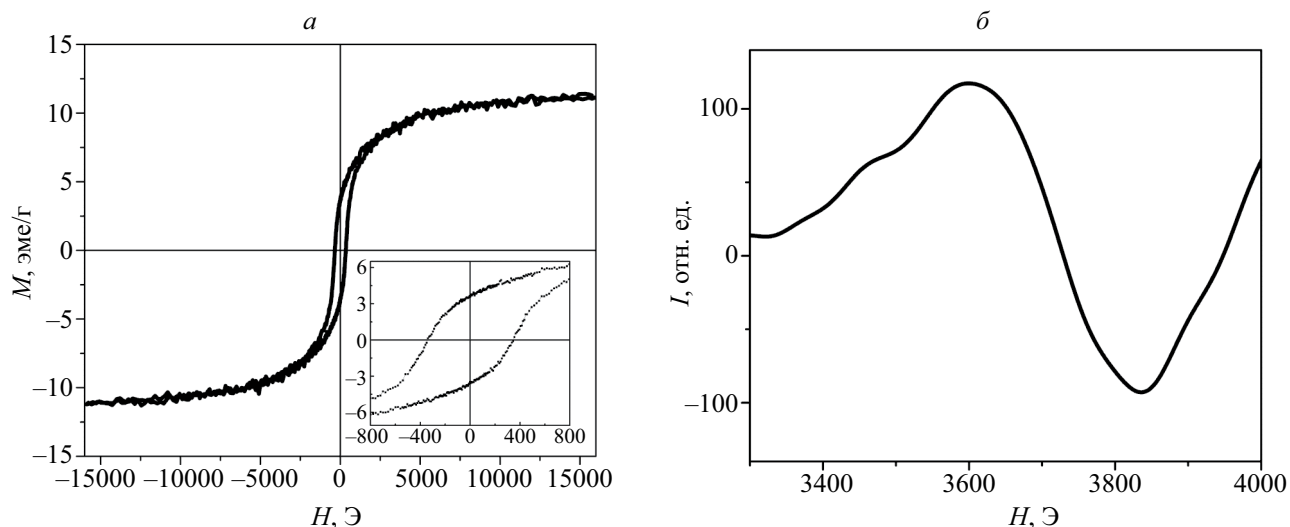


Рис. 3. Петля гистерезиса (а) и спектр ЭПР (б) для МНЧ, полученных при ИЛА пленки кобальта толщиной 500 нм.

таких МНЧ характеризуются малой концентрацией (табл. 1) из-за малого количества аблизуемого вещества, и чувствительности вибрационного магнетометра и ЭПР спектрометра оказываются недостаточными для исследования таких МНЧ с удовлетворительной погрешностью измерений. При толщинах 35–500 нм формирование МНЧ происходит без изменений в режиме абляции и характере тепловой диффузии (см. ниже). Поэтому из-за отсутствия причин изменения не только структурных, но и магнитных свойств МНЧ, формируемых при абляции пленок толщиной более 35 нм, на рис. 3 представлены характерные кривая намагничивания и спектр ЭПР для наночастиц, полученных при абляции пленки кобальта толщиной 500 нм и характеризующихся максимальной массовой концентрацией среди остальных взвесей (табл. 1).

Магнитополевая зависимость намагниченности (рис. 3а) представляет собой типичную ферромагнитную петлю гистерезиса. Величина намагниченности насыщения составляет 10.4 ± 1.0 эме/г, коэрцитивная сила – 350 ± 30 Э, остаточной намагниченности – 3.6 ± 0.3 эме/г.

Массивный оксид кобальта Co_3O_4 представляет собой антиферромагнетик с температурой Нееля ~ 40 К, ниже которой наночастицы Co_3O_4 могут проявлять слабый ферромагнетизм [11, 46, 47]. Обычно антиферромагнитные наночастицы, в отличие от массивного антиферромагнетика, проявляют ферромагнитные или суперпарамагнитные свойства [1, 11], что объясняется наличием у МНЧ поверхностных нескомпенсированных спинов, приводящих к появлению ненулевого полного магнитного момента у антиферромагнитной наночастицы.

Так, в работе [11], где были исследованы магнитные свойства МНЧ Co_3O_4 различных размеров,

было показано, что наибольшее значение намагниченности насыщения и температуры блокировки характерно для меньших частиц с размером менее 10 нм, что объясняется большим соотношением поверхность/объем, т.е. большим количеством некомпенсированных поверхностных спинов по отношению к скомпенсированным объемным. В то же время, как в работе [11], так и в работах [46, 47] ферромагнитные свойства МНЧ Co_3O_4 наблюдались при температурах ниже 50 К, при более высоких температурах наночастицы становились парамагнитными. В нашей же работе ферромагнитный гистерезис наблюдается при комнатной температуре.

Следует отметить, что в упомянутых выше работах [11, 46, 47] наночастицы были получены методами химического синтеза, и их свойства могут отличаться от аналогичных частиц, полученных методом ИЛА за счет отсутствия примесей на поверхности МНЧ [27]. С другой стороны, в работе [48] для МНЧ Co_3O_4 , полученных методом ИЛА, так же, как и в наших результатах, наблюдался ферромагнитный гистерезис при комнатной температуре. Возможно, это связано с тем, что при измерении кривых намагничивания полученные МНЧ еще представляли собой монооксид кобальта (антиферромагнетик с температурой Нееля 291 К) и, следовательно, обладали ненулевым магнитным моментом за счет большого количества поверхностных нескомпенсированных спинов. Кроме того, в полученном коллоиде могут также оставаться неокисленные частицы кобальта [5].

Достаточно высокое значение коэрцитивной силы может быть связано как с размером, так и с составом полученных МНЧ. Например, в работах [49, 11] для МНЧ оксидов железа и кобальта

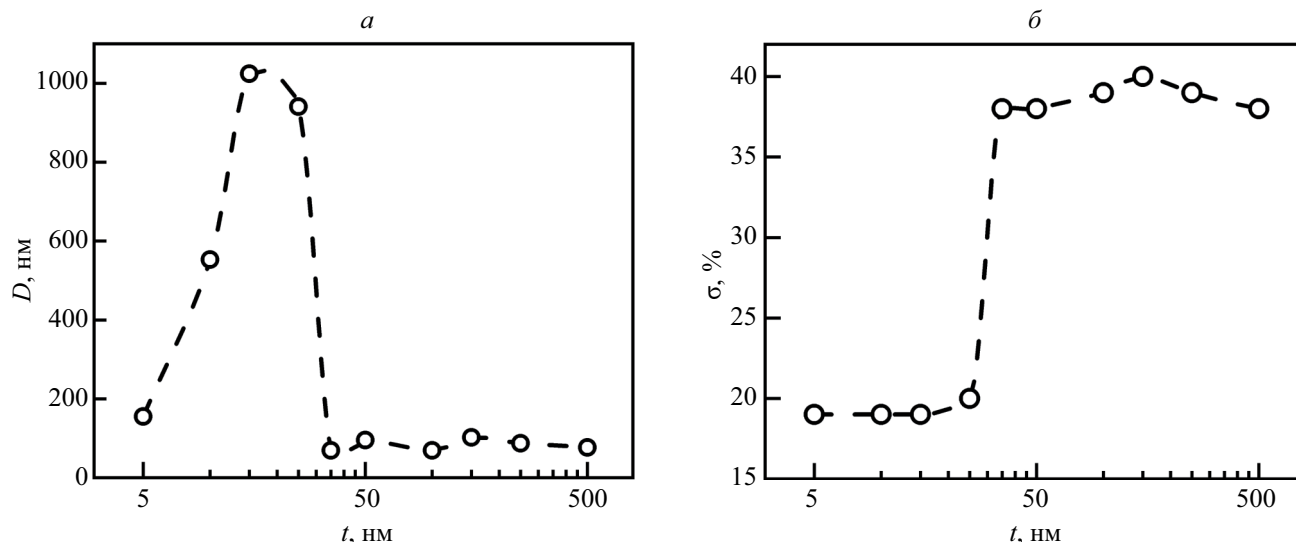


Рис. 4. Зависимости (а) среднего размера D и (б) стандартного среднеквадратичного отклонения размеров σ изготовленных МНЧ от толщины t используемой в качестве мишени для абляции пленки Со. Зависимости получены на основании данных ДРС в коллоидных растворах МНЧ.

наблюдается увеличение коэрцитивной силы при увеличении размера частиц. Отметим, что такая зависимость наблюдается только для монодоменных частиц, переключение намагниченности в которых происходит путем когерентного вращения вектора намагниченности. В более крупных частицах, состоящих из доменов, переключение намагниченности осуществляется путем движения доменной стенки и значения коэрцитивной силы уменьшаются при увеличении размера частиц [50]. Максимальное значение коэрцитивная сила достигает при так называемом критическом размере МНЧ, соответствующем ее переходу в монодоменное состояние, и увеличение коэрцитивности при размерах, близких к критическому, может быть больше, чем на порядок. Так, в работе [50] для наночастиц $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ значение коэрцитивной силы при размере, близком к критическому, при комнатной температуре составило 440 Э, что близко к полученному нами значению в 350 Э. Согласно данным, приведенным в работе [1], критический размер сферических наночастиц неокисленного кобальта составляет 15 и 7 нм для гексагональной плотной упаковки и гранецентрированной кубической фазы, соответственно. Как будет показано ниже, средний размер полученных нами МНЧ существенно превышает данные значения, что может косвенно указывать на наличие в полученных МНЧ неокисленного кобальта в виде небольших включений.

В дифференциальном спектре ЭПР (рис. 3б) присутствует пик поглощения при значении резонансного поля 3700 Э, что близко к типичному значению для наночастиц Co_3O_4 при температурах выше температуры Нееля ($\sim 40\text{K}$), когда Co_3O_4 находится

в парамагнитной фазе [51] и косвенно указывает на наличие Co_3O_4 в полученных нами МНЧ.

Таким образом, на основании анализа литературных данных и магнитных свойств наших образцов мы можем предположить, что полученные МНЧ, вероятнее всего, представляют собой оксид кобальта Co_3O_4 с небольшими включениями неокисленного кобальта.

Для подтверждения и уточнения полученных результатов структурные свойства МНЧ дополнительно были проанализированы методами ДРС и спектроскопии КРС. Так, методом ДРС были найдены значения средних гидродинамических размеров D для ансамблей МНЧ (табл. 1, рис. 4а).

Данные размеры варьируются в широком диапазоне от 70 нм до 1 мкм в зависимости от толщины t используемой для абляции пленки кобальта. Поведение соответствующей зависимости (рис. 4а) носит немонокотонный характер. При минимальной толщине пленки 5 нм размер составляет около 150 нм, затем повышается приблизительно до 550 нм при использовании слоя Со толщиной 10 нм, при толщинах 15 и 25 нм существенно увеличивается до 1 мкм, после чего снижается до 70–100 нм при дальнейшем увеличении толщины слоя от 35 нм до 500 нм.

Как было сказано выше при анализе данных РЭМ, распределения МНЧ по размерам являются полидисперсными, что подтверждается данными ДРС. Полученные МНЧ характеризуются следующими значениями стандартного среднеквадратичного отклонения (табл. 1, рис. 4а): $\sim 40\%$ для частиц, полученных из пленок толщиной 35–500 нм

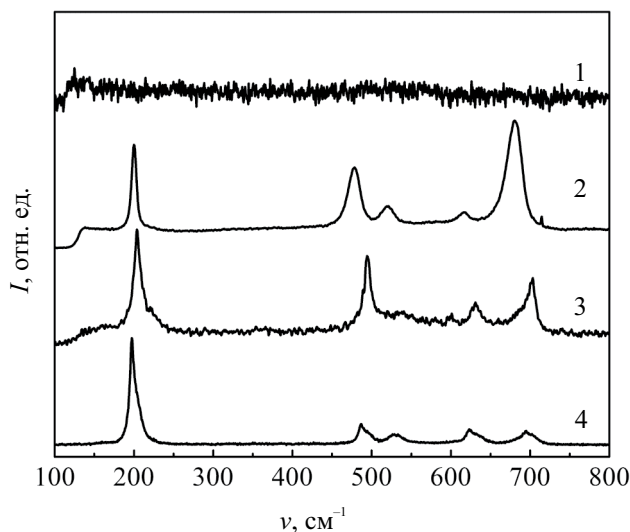


Рис. 5. Спектры КРС образцов: 1 — исходная пленка Co толщиной 250 нм до облучения; 2 — подложка после ИЛА пленки Co толщиной 35 нм; 3 — МНЧ, полученных в результате ИЛА пленки Co толщиной 150 нм; 4 — спектр КРС для Co_3O_4 [55]. ν — волновое число, I — интенсивность стоксовой компоненты сигнала КРС.

и $\sim 20\%$ для пленок с меньшими толщинами, сравнимыми с глубиной скин-слоя, который по проведенной согласно [36, 52] оценке составляет ~ 38 нм для тонкой пленки кобальта.

Наблюдаемые на рис. 4 тенденции ранее описывались в работе [33] для наночастиц, формируемых методом ИЛА из тонких пленок алюминия, никеля и золота различной толщины. В этой статье экспериментально показано, что для всех трех используемых металлов при толщинах пленок не более 25 нм наблюдается уменьшение средних размеров и дисперсии наночастиц за счет локализации поглощаемой лазерной энергии в пределах объема материала, что приводит к более равномерному распределению энергии и, соответственно, минимальным различиям условий формирования для всех наночастиц. При этом размеры наночастиц при толщинах 75 нм в несколько раз меньше размеров, соответствующих пленкам меньшей толщины, то есть немонотонность зависимости на рис. 4а коррелирует с данными из работы [33]. В работе [34] была предложена эвристическая модель увеличения размеров золотых наночастиц в результате ИЛА при уменьшении толщины облучаемых пленок особенностями термодиффузии на границе пленка — подложка и повышении нагрева окружающей жидкой среды, приводящими к увеличению эффективности агломерации продуктов абляции в наночастицы. Позднее были проведены расчеты карт нагрева лазерными импульсами золотых пленок различной толщины [35], позволяющие

объяснить увеличение размера наночастиц при уменьшении толщины пленки удержанием плазменного факела в абляционном кратере. Однако в данной работе стандартное среднее квадратичное отклонение размера золотых наночастиц практически не менялось с толщиной мишени, то есть на кинетику образования частиц не влиял градиент температуры внутри металлической мишени. В проведенных нами экспериментах, наоборот, при уменьшении толщины пленки кобальта с 35 нм до 25 нм наблюдается резкий двукратный спад значения стандартного среднее квадратичного отклонения МНЧ, что может свидетельствовать не только о более равномерном и большем по площади перераспределении температуры, но и об изменении механизма абляции, например, с фазового взрыва [53] на откольную абляцию [54].

В результате мы предполагаем следующие механизмы, объясняющие зависимости на рис. 4. При толщинах пленок кобальта более 35 нм размеры МНЧ и их стандартное среднее квадратичное отклонение практически не изменяются, что свидетельствует об отсутствии существенных изменений в режиме абляции и характере тепловой диффузии. Относительно высокое значение стандартного среднее квадратичного отклонения обусловлено неравномерным распределением энергии фокусируемого лазерного пучка с гауссовым профилем в объеме пленки, что приводит к ее неравномерному нагреву в плоскости и по глубине, различной скорости продуктов абляции и, соответственно, существенным вариациям эффективности их агломерации в МНЧ. Для пленок толщиной 15 нм и 25 нм наблюдается резкое увеличение размеров МНЧ и уменьшение дисперсии за счет локализации лазерного излучения фактически в пределах толщины скин-слоя пленки, соответствующем повышению нагрева пленки и воды при одновременном относительно равномерном увеличении нагреваемой площади пленки. Дальнейшее уменьшение толщины пленки приводит к уменьшению массового выхода продуктов абляции, переходу большей части тепла в подложку и воду, что в результате обуславливает спад эффективности агломерации в МНЧ и их меньший размер.

Методом спектроскопии КРС было дополнительно проанализировано присутствие оксидных форм кобальта в МНЧ, сформированных в результате ИЛА в воде, и проведено сравнение со спектрами КРС для исходных и облученных пленок Co , и известным спектром для Co_3O_4 из работы [55]. Результаты представлены на рис. 5.

Как видно, в спектре исходной пленки Co отсутствуют какие-либо характерные линии, что характерно для полностью металлической структуры. В спектрах КРС подложки, оставшейся после ИЛА, наблюдается ряд узких линий при 200, 480, 520, 619 и 681 см^{-1} . Аналогичные линии наблюдаются

и в спектре КРС взвеси МНЧ. При этом некоторые линии смещены, и их соответствующие положения составляют 204, 494, 530, 631 и 702 см^{-1} . Указанный набор линий КРС хорошо согласуется с табличными данными, полученными при возбуждении 633 нм, для минерала гуита [55, 56], который, согласно указанным работам, представляет собой оксид кобальта Co_3O_4 с кубической кристаллической решеткой пространственной группы $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ со структурой шпинели. В составе указанного оксида атомы Co проявляют степени окисления $2+$ и $3+$ (соответствующая идеализированная формула $\text{Co}^{2+}\text{Co}_2^{3+}\text{O}_4$) и координированы различным числом атомов кислорода: последние образуют тетраэдры вокруг Co^{2+} и октаэдры вокруг Co^{3+} . Co_3O_4 характеризуется линиями КРС, расположенными при 197, 487, 530, 625–630 и 693–697 см^{-1} . Указанные линии соответствуют продольным колебательным модам связей $\text{Co}-\text{O}$ (500–700 см^{-1}), а также поперечным колебаниям связей $\text{O}-\text{Co}-\text{O}$ ($\sim 200 \text{ см}^{-1}$) в тетраэдрах CoO_4 и октаэдрах CoO_6 , соответственно [55]. Как видно, положение всех линий КРС в наших образцах смещено на величины до $\sim 10 \text{ см}^{-1}$, что может быть связано с характерными для наночастиц механическими напряжениями, обуславливающими пропорциональный изменению постоянной решетки оксида Co_3O_4 сдвиг линии КРС [57, 58].

Тем не менее, чтобы достоверно утверждать о наличии структуры шпинели в наших образцах требуется проведение дальнейших рентгеноструктурных исследований.

Таким образом, результаты анализа взвесей МНЧ методом спектроскопии КРС свидетельствуют о наличии в их составе оксида кобальта Co_3O_4 . При этом наблюдение линий, соответствующих Co_3O_4 , в спектрах КРС подложек, оставшихся после облучения, объясняется осаждением части сформированных МНЧ из буферной среды на подложку. Отметим также, что кобальт является металлом, поэтому наше предположение о содержании неокисленных частиц кобальта не может быть проверено методом КРС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проведенном исследовании показана возможность синтеза МНЧ со средним размером 70–1020 нм в результате ИЛА тонких пленок кобальта в воде путем использования мишеней для абляции толщиной 5–500 нм. Наблюдается немонотонная зависимость размеров МНЧ от толщины пленки с максимумом регистрируемого гидродинамического размера $\sim 1 \text{ мкм}$ при толщине аблируемой мишени 15 нм. При толщинах пленок кобальта более 35 нм, соответствующих превышению толщины скин-слоя, средние размеры МНЧ и их стандартное среднеквадратичное отклонение практически не изменяются, свидетельствуя об аналогии с абляцией объемной

мишени. При меньших толщинах мишени эффективность агломерации продуктов абляции в МНЧ зависит от степени локализации лазерного излучения в пленке и тепловых процессов на границах раздела с подложкой и водой. Одновременно при толщинах мишеней менее 35 нм достигается минимальная дисперсия МНЧ по размерам $\sim 20\%$, что существенно расширяет перспективы их дальнейшего использования в приложениях.

Исследование МНЧ методами визуального наблюдения поведения во внешнем магнитном поле и вибрационной магнитометрии показало, что данные частицы демонстрируют выраженный магнитный отклик во внешнем поле и характеризуются ферромагнитной петлей гистерезиса, соответственно.

Анализ структуры МНЧ методом спектроскопии КРС показал хорошее соответствие измеренных спектров с характерными для оксида кобальта Co_3O_4 (минерала гуита) линиями КРС. Измеренные ЭПР-спектры также характерны для данного материала.

Изготовление тонких пленок кобальта было выполнено в рамках приоритетного научного направления № 8 НИИЯФ МГУ, проект № 122081700088-9. Изготовление МНЧ методом ИЛА, измерения ДРС, спектров ЭПР и КРС выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования “Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование” МГУ имени М. В. Ломоносова. Получение изображений методом РЭМ выполнено на базе Центра коллективного пользования “Учебно-методический центр литографии и микроскопии” МГУ имени М. В. Ломоносова.

В. Ю. Нестеров благодарит за финансовую поддержку научный фонд “Базис” (грант № 23-2-10-5-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lu A.-H., Salabas E.L., Schüth F. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. No. 8. P. 1222.
2. Long N.V., Yang Y., Teranishi T. et al. // *Mater. Des.* 2015. V. 86. P. 797.
3. Liu X.Y., Gao Y.Q., Yang G.W. // *Nanoscale.* 2016. V. 8. P. 4227.
4. Alonso-Domínguez D.D., Alvarez-Serrano I.I., Pico M.P. // *J. Alloys. Compounds.* 2017. V. 695. P. 3239.
5. Blakemore J.D., Gray H.B., Winkler J.R., Mueller A.M. // *ACS Catalysis.* 2013. V. 3. No. 11. P. 2497.
6. Li L.H., Xiao J., Liu P., Yang G.W. // *Sci. Reports.* 2014. V. 5. Art. No. 9028.
7. Kunitsyna E.I., Allayarov R.S., Koplak O.V. et al. // *ACS Sensors.* 2021. V. 6. No. 12. P. 4315.

8. *Abdulwahid F.S., Haider A.J., Al-Musawi S.* // Nano Rev. 2022. V. 17. No 11. Art. No. 2230007.
9. *Papis E., Rossi F., M. Raspanti M. et al.* // Toxic. Lett. 2009. V. 189. P. 253.
10. *Périgo E.A., Hemery G., Sandre O. et al.* // Appl. Phys. Rev. 2015. V. 2. Art. No. 41302.
11. *Ichiyonagi Y., Yamada S.* // Polyhedron. 2005. V. 24. P. 2813.
12. *Mehdaoui B., Meffre A., Carrey J. et al.* // Adv. Funct. Mat. 2011. V. 21. Art. No. 4573.
13. *Usov N.A., Gubanov E.M., Wei Z.H.* // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1439. Art. No. 012044.
14. *Мельников Г.Ю., Лепаловский В.Н., Сафронов А.П. и др.* // ФТТ. 2023. Т. 65. № 7. С. 1100; Melnikov G. Yu, Lepalovskij V.N., Safronov A.P. et al. // Phys. Sol. St. 2023. V. 65. No. 7. P. 1100.
15. *Sánchez-López E., Gomes D., Esteruelas G. et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. Art. No. 292.
16. *Bose P., Bid S., Pradhan S.K. et al.* // J. Alloys Compounds. 2002. V. 343. P. 192.
17. *Sun S., Murray C.B.* // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. P. 4325.
18. *Mathur S., Veith M., Sivakov V. et al.* // Chem. Vap. Depos. 2002. V. 8. P. 277.
19. *Yin J.S., Wang Z.L.* // Nanostruct. Mater. 1999. V. 10. P. 845.
20. *Becker J.A., Schafer R., Festag J.R. et al.* // Surf. Rev. Lett. 1996. V. 3. P. 1121.
21. *Kurlyandskaya G.V., Portnov D.S., Beketov I.V. et al.* // Bioch. Biophys. Acta. 2017. V. 1861. P. 1494.
22. *Blyakhman F.A., Buznikov N.A., Sklyar T.F. et al.* // Sensors. 2018. V. 18. Art. No. 872.
23. *Li X.G., Chiba A., Takahashi S. et al.* // Materials. 1997. V. 173. Art. No. 101.
24. *Beketov I.V., Safronov A.P., Medvedev A.I. et al.* // AIP Advances. 2012. V. 2. Art. No. 022154.
25. *Курляндская Г.В., Архипов А.В., Бекетов И.В. и др.* // ФТТ. 2023. Т. 65. № 6. С. 861; Kurlyandskaya G.V., Arkhipov A.V., Beketov I.V. et al. // Phys. Sol. St. 2023. V. 65. No. 6. P. 861.
26. *Hansen M.F., Vecchio K.S., Parker F.T. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 1574.
27. *Semaltianos N.G., Karczewski G.* // ACS Appl. Nano Mater. 2021. V. 4. P. 6407.
28. *Amendola V., Riello P., Polizzi S. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 18665.
29. *Zhang H., Liang C., Liu J. et al.* // Carbon. 2013. V. 55. P. 108.
30. *Franzel L., Bertino M.F., Huba Z.J., Carpenter E.E.* // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 261. P. 332.
31. *Amendola V., Scaramuzza S., Carraro F., Cattaruzza E.* // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 489. P. 18.
32. *Zograf G.P., Zuev D.A., Milichko V.A.* // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 741. Art. No. 012119.
33. *Haustrup N., O'Connor G.M.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2012. V. 12. No. 11. P. 8656.
34. *Bubb D.M., O'Malley S.M., Schoeffling J. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 565. P. 65.
35. *Scaramuzza S., Zerbetto M., Amendola V.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. No. 17. P. 9453.
36. *Александров В.А.* // Междунар. научн. журн. Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 11. С. 160.
37. *Matthias E., Reichling M., Siegel J.* // Appl. Phys. A. 1994. V. 58. P. 129.
38. *Perminov P.A., Dzhan I.O., Ezhev A.A. et al.* // Laser Phys. 2011. V. 21. No. 4. P. 801.
39. *Liang J., Liu W., Li Y. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 456. P. 482.
40. *Zabotnov S.V., Skobelkina A.V., Kashaev F.V. et al.* // Sol. St. Phenom. 2020. V. 312. P. 200.
41. *Петров Ю.И.* Кластеры и малые частицы. Москва: Наука, 1986.
42. *Santillán J.M.J., van Raap M.B.F., Zelis P.M. et al.* // J. Nanopart. Res. 2015. V. 17. No. 2. Art. No. 86.
43. *Santillán J.M.J., Arboleda D.M., Coral D.F. et al.* // ChemPhysChem. 2017. V. 18. No. 9. P. 1192.
44. *Ghaem E.N., Dorrnanian D., Sari A.H.* // Physica E. 2020. V. 115. Art. No. 113670.
45. *Hu S., Melton C., Mukherjee D.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. Art. No. 24034.
46. *Zhu H.T., Luo J., Liang J.K. et al.* // Physica B. 2008. V. 403. P. 3141.
47. *Makhlof S.A.* // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 246. P. 184.
48. *Ghaem E.N., Dorrnanian D., Sari A.H.* // Opt. Quantum Electron. 2021. V. 53. Art. No. 36.
49. *Svetlichnyi V.A., Shabalina A.V., Lapin I.N. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 462. P. 226.
50. *Luna C., del Puerto Morales M., Serna C.J., Vázquez M.* // Nanotech. 2003. V. 14. P. 268.
51. *Dutta P., Sehra M.S., Thota S., Kumar J.* // J. Phys. Cond. Matter. 2008. V. 20. Art. No. 015218.
52. *Pal A.K., Chaudhuri S., Barua A.K.* // J. Phys. D. Appl. Phys. 1976. V. 9. P. 2261.
53. *Huang H., Zhigilei L.V.* // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. No. 24. P. 13413.
54. *Inogamov N.A., Zhakhovsky V.V., Petrov Y.V. et al.* // Contrib. Plasma Phys. 2013. V. 53. No. 10. P. 796.
55. *Zhilan L., Xinghai Ch., Jianxiong W. et al.* // Mineral. Mag. 2022. V. 6. No. 2. P. 346.
56. *Lei Z., Chen X., Wang J. et al.* // Mineral. Mag. 2022. V. 86. No. 2. P. 346.
57. *Wang R.-P., Zhou G.-W., Liu Y.-L. et al.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. No. 24. P. 16827.
58. *Gao Y., Qin Y., Dong C., Li G.* // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 311. P. 413.

Magnetic nanoparticles produced by pulsed laser ablation of thin cobalt films in water

**I. O. Dzhun¹, V. Yu. Nesterov^{2, 3, *}, D. V. Shuleiko², S. V. Zaboltnov², D. E. Presnov¹,
Yu. A. Alekhina², E. A. Konstantinova², N. S. Perov², N. G. Chechenin^{1,2}**

¹*Lomonosov Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow, 119991 Russia*

³*Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, 141701 Russia*

**e-mail: nesterovvy@my.msu.ru*

The possibility of synthesizing nanoparticles by pulsed laser ablation of thin cobalt films in water is shown. The average size of the formed nanoparticles varies in the range of 70–1020 nm depending on the thickness of the ablated film. At film thicknesses less than 35 nm, the size dispersion of the nanoparticles is minimal. The produced nanoparticles are characterized by a magnetic response and their structural properties most closely correspond to cobalt oxide Co_3O_4 .