

УДК 535:621.373.826:539;537.528

ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ СИЛИЦИДОВ ГАДОЛИНИЯ

В.С. Бураков, Н.В. Тарасенко, А.В. Буцень, М.И. Неделько, Е.А. Невар

Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск

LASER AND PLASMA METHODS FOR FABRICATION AND MAGNETIC PROPERTIES OF GADOLINIUM SILICIDE NANOPOWDERS

V.S. Burakov, N.V. Tarasenko, A.V. Butsen, M.I. Nedelko, A.A. Nevar

B.I. Stepanov Institute of Physics of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

В статье исследуются возможности двух плазменных методов (лазерная абляция и электрический разряд в жидкости) для синтеза наночастиц силицида гадолиния. Анализируются состав, морфология и магнитные свойства частиц, полученных при различных экспериментальных условиях. Синтезированные частицы Gd – Si проявляют суперпарамагнитные свойства и могут быть использованы для разработки метода саморегулируемой магнитной гипертермии.

Ключевые слова: наночастицы, лазерная абляция в жидкости, электрический разряд в жидкости, лазерно-индуцированная модификация.

In this paper the capabilities of two plasma-assisted techniques (laser ablation and electrical discharges in liquids) for fabrication of gadolinium silicide nanoparticles have been investigated. The composition, morphology and magnetic properties of the particles formed under various experimental conditions have been analyzed. The synthesized Gd-Si particles exhibit the superparamagnetic behavior promising for application in the method of magnetic hyperthermia treatment.

Keywords: nanoparticles, laser ablation in liquid, electrical discharge in liquid, laser-induced modification.

Введение

В связи с перспективами практических применений всё большее внимание уделяется разработке методов синтеза наноразмерных структур и исследованию их физико-химических свойств. Среди новых технологий получения наночастиц большой интерес вызывают лазерно-плазменные методы, основанные на процессах лазерной абляции [1] и электрическом разряде в жидкостях [2], [3].

Лазерная абляция твердых тел является одним из наиболее интенсивно развивающихся методов получения наноразмерных частиц в связи с простотой реализации и отсутствием сопутствующих примесей, что отличает его, например, от химических методов. Метод может быть применен для синтеза самых различных материалов – как проводящих, так и непроводящих, полупроводников, а также тугоплавких материалов.

Второй способ, базирующийся на использовании дуговых и искровых разрядов в жидкостях, перспективен для получения наноразмерных частиц сложного состава [4]. Достоинствами электроразрядного метода синтеза наночастиц являются возможность регулирования параметров конечных продуктов посредством вариации режимов разряда, достаточно высокая производительность и несложный процесс подготовки исходных материалов. Дополнительные преимущества можно получить при использовании оптимальных режимов совместного воздействия

высокоэнергетических потоков лазерного излучения и импульсных электрических разрядов на распыляемый материал, чем обеспечивается как эффективное инициирование разряда, так и модификация формируемых частиц, в частности, сокращение их размеров.

Соединения на основе гадолиния находят применение как контрастные вещества в магниторезонансной томографии, терапевтические средства в гипертермии новообразований и для доставки к ним лекарственных средств. В гадолинии и его соединениях существенно проявляется магнитокалорический эффект, причем температура магнитного фазового перехода по величине близка к температуре человеческого тела [5]. Задача создания магнитных наночастиц с температурой Кюри близкой к температуре человеческого тела, способных нагреваться до (+43 ÷ +45) °С, чрезвычайно актуальна для разработки метода контролируемой локальной гипертермии. Препаратам на основе таких материалов характерна возможность «саморегулирования» температуры, так как при температуре выше температуры Кюри магнитная наночастица становится парамагнитной и теряет способность разогреваться внешним переменным электромагнитным полем.

Таким образом, представляет интерес исследование возможностей использования методов лазерной абляции и электрического разряда в жидкостях для синтеза гадолинийсодержащих

наночастиц, определение состава и размеров образуемых частиц в зависимости от условий синтеза.

1 Методика эксперимента

В наших экспериментах двухкомпонентные наноразмерные частицы силицида гадолиния Gd – Si синтезированы методом лазерной абляции комбинированной мишени (рисунок 1), составленной из двух пластинок соответствующих материалов, а также в электрическом разряде между электродами из гадолиния и кремния.

Для абляции использовалось излучение лазера на алюмоиттриевом гранате (длина волны 1064 нм), генерирующего в двухимпульсном режиме. Лазерный пучок фокусировался на границу раздела пластинок кремния и гадолиния в пятно диаметром около 0,5 мм. Плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени составляла 15 Дж/см².

Для реализации синтеза в электрическом разряде использовалась установка, состоящая из стеклянного сосуда цилиндрической формы объёмом 200 мл, закрытого тефлоновой пробкой с двумя отверстиями для ввода электродов, которые погружались в этанол (рисунок 1). Для создания разряда использовался генератор, работающий в искровом режиме (ток разряда 60 А, длительность импульса 30 мкс, частота 100 Гц).

Так как свойства наночастиц зависят от их размера и формы, то для достижения монодисперсности продуктов синтеза актуален поиск способов модификации морфологии частиц, которая возможна, в частности, в результате дополнительного воздействия на частицы лазерного излучения. В настоящей работе с этой целью использовали излучение второй гармоники лазера на алюмоиттриевом гранате со следующими параметрами: длина волны 532 нм, плотность мощности 350 Дж/см², время воздействия 5 мин. Лазерно-индуцированная модификация проводилась непосредственно после окончания процесса синтеза.

Синтезированные образцы получали в виде коллоидных растворов. Форма и размеры наночастиц оценивались по результатам просвечивающей электронной микроскопии. Микрофотографии наночастиц получены на микроскопе LEO 906E (LEO, Англия, Германия) при подаче ускоряющего электроны напряжения 120 кВ.

Изучение кристаллической структуры порошков выполнено с использованием K_{α} – излучения меди на модифицированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 – в режиме съёмки рентгенограмм по точкам при $T \approx 300$ К. При получении обзорных рентгенограмм образцов использован следующий режим съёмки: время набора информации в точке $\Delta t = 3$ с, шаг сканирования по углу $\Delta 2\theta = 0,03^{\circ}$. Для получения более четких профилей рефлексов в целях увеличения точности определения их угловых положений при определении параметров элементарной ячейки применялся иной режим съёмки: $\Delta t = 5$ с, $\Delta 2\theta = 0,01^{\circ}$. Обработка результатов рентгеновских исследований проведена на основе полнопрофильного анализа всех рефлексов, проявившихся на рентгенограмме (PhullProf анализ). Этот вид анализа был создан для расшифровки сложных нейтронограмм, регистрируемых при дифракции тепловых нейтронов на многокомпонентных соединениях [6].

Измерения удельной намагничённости и магнитной восприимчивости проведены в магнитном поле напряжённостью $H = 8,6$ кЭ (магнитная индукция $B = 0,86$ Тл). Для магнитных измерений исследуемые порошки массой $m = 0,0079$ г помещались в кварцевую ампулу, откаченную до $p \approx (10^{-2} \div 10^{-3})$ Па. Температурные зависимости удельной намагничённости $\sigma = f(T)$ (единицы измерения $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1} = G \cdot cm^3 \cdot g^{-1}$) и обратной величины удельной магнитной восприимчивости $10^2/\chi$ (kg/m^3) изучены пондеромоторным методом [7], [8].

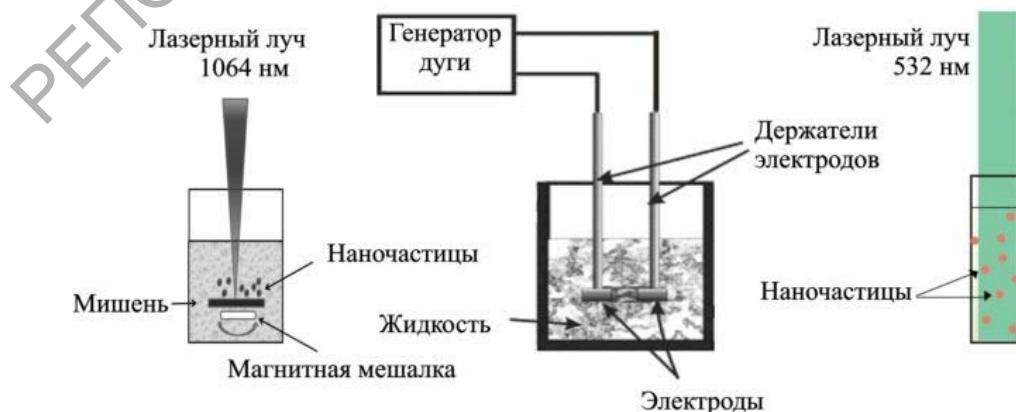


Рисунок 1 – Схема экспериментов для синтеза наночастиц методом лазерной абляции и в электрическом разряде в жидкостях

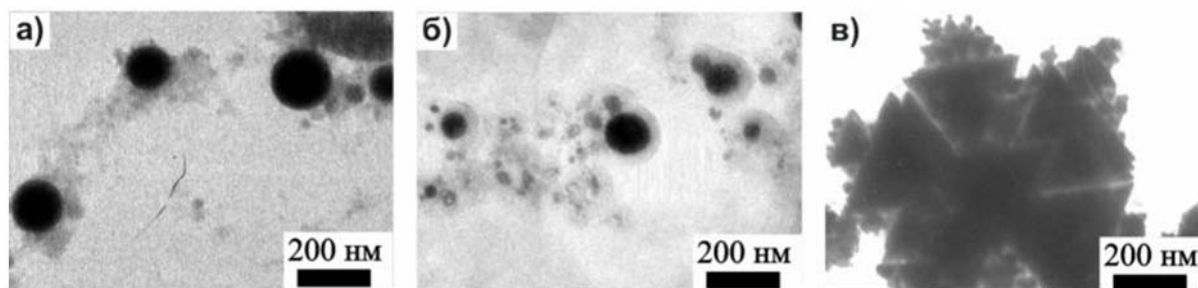


Рисунок 2 – ПЭМ-изображения гадолинийсодержащих наночастиц, полученных методом лазерной абляции в этаноле до (а) и после (б, в) дополнительного облучения

Чувствительность установки при измерении величины магнитной восприимчивости $\chi = I/H$ составляла $10^{-8} \div 10^{-11}$, при измерении удельной намагниченности – $0,005 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$. Термостат установки обеспечивал изучение зависимости $\chi = f(T)$ и $\sigma = f(T)$ в диапазоне температур ($77 \div 1400$) К в условиях непрерывного режима без переустановки образца [8]. Полевые зависимости удельной намагниченности изучены в магнитных полях индукции ± 10 Тл вибрационным методом на установке *Cryogenic* (Англия) при температурах ~ 5 К и 300 К.

2 Результаты и их обсуждение

Типичные изображения гадолинийсодержащих частиц, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ-изображения), представлены на рисунке 2. Наряду с мелкими (10–50 нм) частицами наблюдаются довольно крупные сферические частицы с размером 100–150 нм. Дополнительное воздействие на коллоидный раствор излучения второй гармоники неодимового лазера сопровождалось уменьшением размера частиц. Наблюдалось также образование оболочечных частиц (рисунок 2 б) и формирование агрегатов (рисунок 2 в).

При расшифровке рентгенограмм порошков, полученных в результате лазерной абляции комбинированной Gd-Si мишени в этаноле, оказалось возможным идентифицировать рефлексы (011), (111), (210) и (020), соответствующие соединению GdSi стехиометрического состава, которое относится к пространственной группе S.G.: *Pnma* (62) орторомбической сингонии. Так как в диапазоне углов $15^\circ \leq 2\theta < 40^\circ$ на рентгенограмме наблюдается «гало», можно предположить, что в исследуемом нанопорошке присутствуют в небольшом количестве соединения Gd-Si иного состава. На рентгенограмме порошка, полученного при лазерной абляции комбинированной Gd-Si мишени и дополнительно подвергнутого импульсному лазерному облучению в течение 10 мин. (длина волны 532 нм, энергия и длительность импульса 100 мДж и 15 нс соответственно), кроме линий (011), (111), (210), (020), (401), (410) и (221) фазы GdSi, присутствует

рефлекс (211) соединения Gd_5Si_4 . Гораздо более четко рефлексы силицида гадолиния Gd_5Si_4 проявлялись после отжига исследуемого порошка при температуре ~ 1450 К. Для отжига использовалась электрическая печь с вертикальным расположением кварцевой ампулы с исследуемым порошком в ней. После отжига кварцевая ампула с содержимым подвергалась закалке в холодной воде.

Близкий по составу порошок образовывался и в искровом разряде между гадолиниевым и кремниевым электродами в этаноле. Дифрактограмма полученного таким способом порошка приведена на рисунке 3. Большинство рефлексов, локализованных на рентгенограмме в диапазоне углов $15^\circ \leq 2\theta < 90^\circ$, относится к GdSi орторомбической структуры (пространственная группа *Pnma*). На рисунке 3 они отмечены стрелками и подписаны. В диапазоне относительно малых углов $12^\circ \leq 2\theta < 40^\circ$ наблюдается серия рефлексов небольшой интенсивности, которые с высокой вероятностью ($\sim 90\%$) идентифицированы как соответствующие отражению от кристаллографических плоскостей (011), (101), (111), (121), (002), (131), (022), (142) фазы Gd_5Si_4 .

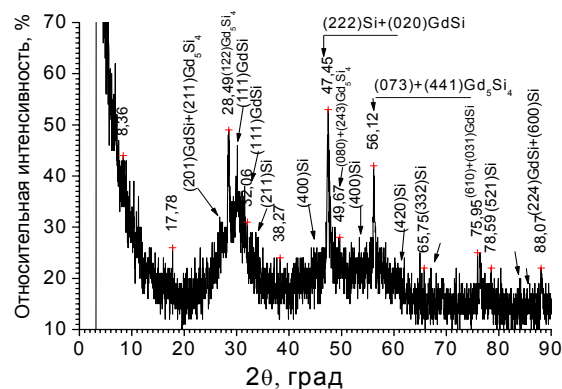


Рисунок 3 – Дифрактограмма порошка, полученного при искровом разряде между гадолиниевым и кремниевым электродами в этаноле

На рисунке 4 приведена типичная кривая намагничивания для образца, полученного в условиях электрического разряда между гадолиниевым и кремниевым электродами в этаноле.

Как видно на рисунке, синтезированные частицы проявляют суперпарамагнитные свойства. В зависимости удельной намагниченности от индукции магнитного поля, зарегистрированной при $T = 6$ К, есть тенденция к насыщению, петли гистерезиса нет. Причиной этого может быть то, что ферромагнитный материал состоит из частиц малых по размеру, сравнимому или меньшему, чем размеры доменов. При $T = 300$ К полевая зависимость типична для парамагнетика – это линейная зависимость удельной намагниченности от индукции магнитного поля без проявления гистерезиса.

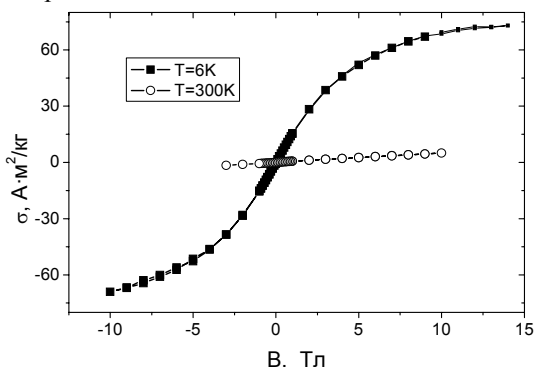


Рисунок 4 – Кривая намагничивания для образца, полученного в условиях электрического разряда между гадолиниевым и кремниевым электродами в этаноле

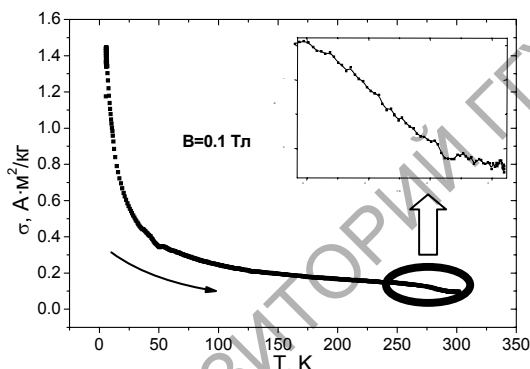


Рисунок 5 – Температурная зависимость удельной намагниченности для синтезированного в разряде порошка

На рисунке 5 построена температурная зависимость удельной намагниченности для указанного образца при вариации его температуры в пределах от 6 до 300 К. Температурная зависимость исследовалась в режиме отогрева образца. Ход кривой характерен суперпарамагнетикам – нет выраженного перехода в магнитоупорядоченное состояние. Температура Кюри была оценена в результате линейной экстраполяции спадающего участка температурной зависимости $\sigma=f(T)$ до её пересечения с осью температур. Температура Кюри для синтезированного в электрическом разряде порошка оказалась равной 297 К.

Заключение

На основе результатов выполненных исследований разработаны методы синтеза наночастиц силицидов гадолиния, перспективных для медицинских применений. Методы основаны на использовании лазерной абляции комбинированной Gd – Si мишени и на воздействии на мишень электрического разряда в этаноле с последующей лазерно-индуцированной модификацией продуктов. Изучены морфология, компонентный и фазовый состав синтезированных наночастиц.

В результате исследования магнитных свойств частиц выявлено, что их магнитный момент достаточно высок и что зависимость их удельной намагниченности от индукции внешнего магнитного поля и температуры соответствует суперпарамагнитным веществам.

Авторы выражают благодарность сотрудникам НПЦ НАН Беларуси по материаловедению К.И. Янушкевичу и Л.С. Лабановскому за помощь в проведении и интерпретации магнитных измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасенко, Н.В. Лазерный синтез и модификация композитных наночастиц в жидкостях / Н.В. Тарасенко, А.В. Буцень // Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40, № 11. – С. 986–1003.
2. Graham, W.G. Plasmas in liquids and some of their applications in nanoscience / W.G. Graham, K.R. Stalder // Phys. D: Appl. Phys. – 2011. – Vol. 44. – P. 174037–17445.
3. Синтез наночастиц методом импульсного электрического разряда в жидкости / В.С. Бураков [и др.] // Журн. прикл. спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 1. – С. 111–120.
4. Synthesis of tungsten carbide nanopowders via submerged discharge method / V.S. Burakov [et al.] // J. Nanopart. Res. – 2008. – Vol. 10, № 5. – P. 881–886.
5. Direct Measurement of the «Giant» Adiabatic Temperature Change in $Gd_5Si_2Ge_2$ / A. Giguère [et al.]. – Phys. Rev. Lett. – 1999. – Vol. 83. – P. 2262–2265.
6. Rodriguez-Carvajal, J. Fullprof: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis / J. Rodriguez-Carvajal // Abstracts of the satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, France, Toulouse. – 1990. – P.127.
7. Чечерников, В.И. Магнитные измерения / В.И. Чечерников. – М. : Изд-во МГУ, 1969. – 387с.
8. Янушкевич, К.И. Методика выполнения измерений намагниченности и магнитной восприимчивости. Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь МВИ: МН 3128-2009 / К.И. Янушкевич. – Минск : БелГИМ, 2009. – 19с.

Поступила в редакцию 09.06.11.