



## НАНОЧАСТИЦЫ МАГНЕТИТА, ПОЛУЧЕННЫЕ СПОСОБОМ КОНДЕНСАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ В ВАКУУМЕ

Ю. А. Курапов, Г. Г. Дидикин, С. М. Романенко, С. Е. Литвин

Приведены результаты исследования структуры конденсатов, фазового состава и размеров наночастиц  $Fe_3O_4$  в зависимости от температуры подложки при осаждении их из паровой фазы с использованием электронно-лучевой технологии испарения и конденсации в вакууме. Показана возможность получения стабилизированной коллоидной системы наночастиц магнетита  $Fe_3O_4$ . Исследовано распределение по размерам наночастиц  $Fe_3O_4$  в водном растворе декстрана.

Results of investigation of structure of condensates, phase composition and sizes of nanoparticles  $Fe_3O_4$  depending on temperature of substrate during their deposition from a vapor phase using electron beam technology of evaporation and condensation in vacuum are given. The feasibility of producing the stabilized colloid system of nanoparticles of magnetite  $Fe_3O_4$  is shown. Distribution of nanoparticles of  $Fe_3O_4$  in water solution of dextran was investigated.

**Ключевые слова:** электронно-лучевое испарение и осаждение; наночастицы; магнетит

Прогресс в области нанотехнологий способствовал разработке наноматериалов для аэрокосмической, автомобильной и электронной отраслей промышленности. Перспективной областью применения нанотехнологий является также медицина. Больше всего изучены и применяются в электронике и медицине наночастицы оксидов железа–магнетита ( $Fe_3O_4$ ) и маггемита ( $\gamma-Fe_2O_3$ ). Магнетит используют для синтеза магнитных жидкостей и магнитных лекарственных препаратов. В отличие от многих металлов и их соединений, магнетит практически безвреден для организма человека. Впервые методу получения стабилизированного коллоидного раствора магнетита предложил В. Элмор [1].

Традиционно для приготовления наночастиц применяют химические способы [2]. Как правило, наночастицы производят путем смешивания водных растворов солей соответствующих металлов с восстановителями, при этом получают растворы, в которых наряду с наночастицами присутствуют примеси ионов компонентов, участвующих в реакциях.

Физические способы получения наночастиц позволяют в большинстве случаев избавиться от посторонних примесей, как при эрозионно-взрывных способах [3, 4]. Однако их производительность не может, по-видимому, конкурировать со способом молекулярных пучков, осуществляемым в электронно-лучевых испарительных установках [5].

В медицине магнетит используют в качестве дисперсной фазы в магнитных жидкостях. Дисперсные

частицы из-за небольших размеров находятся в жидких средах в интенсивном тепловом движении. Непокрытые металлические наночастицы агрегируют в водной среде. При введении в организм животного они образуют тромбы сосудов, приводят к разрыву и некрозу тканей. Чтобы добиться агрегативной стойкости, биосовместимости и снижения токсичности, наночастицы стабилизируют.

Для создания адсорбционных слоев, препятствующих укрупнению частиц вследствие их слипания, в коллоид вводят стабилизатор — поверхностно-активное вещество (ПАВ), в качестве которого, как правило, используют вещества, состоящие из полярных органических молекул, создающих на поверхности дисперсных частиц адсорбционно-солевые слои [6].

Согласно работе [7], коллоидные частицы магнитной жидкости являются агрегатами однодоменных частиц. Агрегаты образуются из крупных частиц, имеющих в магнитной жидкости, при отсутствии магнитного поля [8, 9]. В стойких коллоидах размер частиц не превышает 10... 15 нм.

**Материалы и методика эксперимента.** Наночастицы получали путем испарения и последующей конденсации смешанных молекулярных потоков магнетита  $Fe_3O_4$  (или маггемита  $\gamma-Fe_2O_3$ ) и соли NaCl в вакуумной электронно-лучевой установке по методике, описанной в работе [5]. Температура поверхности конденсации (стальной или медной подложки) составляла 50... 200 °С. Конденсат, отделенный от подложки, исследовали в исходном состоянии и в виде коллоидных водных систем.

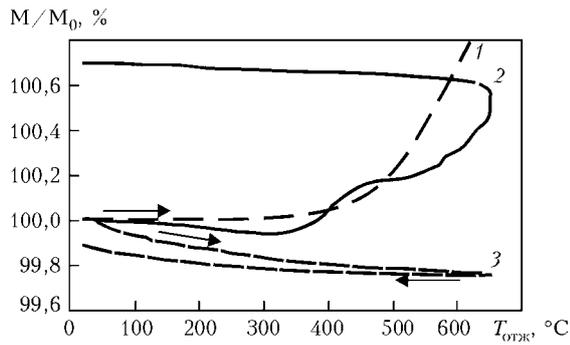


Рис. 1. Кинетика окисления Fe (1), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (2) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) на воздухе при нагреве и охлаждении

Кинетику окисления железа, магнетита и маггемита изучали в атмосферной среде с помощью термogrавиметрического анализатора TGA7 («Perkin Elmer», США) чувствительностью до 0,1 мкг при скорости нагрева/охлаждения 10 °С/мин в диапа-

зоне значений температуры 20... 650 °С. Структуру и химический состав конденсатов исследовали на растровом сканирующем электронном микроскопе «CamScan 4D» в режиме вторичных и упругоотраженных электронов и энергодисперсионной системы рентгеноспектрального микроанализа «INCA-200 Energy». Структуру и фазовый состав частиц анализировали методами просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе «Hitachi H-800» при ускоряющем напряжении 100 кВ. Распределение наночастиц по размерам в коллоидной системе определяли методом фотон-корреляционной спектроскопии [10, 11] на лазерном корреляционном спектрометре «Zeta Sizer-3» (фирма «Malvern», Великобритания).

**Результаты исследований.** Процессы окисления железной стружки, магнетита и маггемита на воздухе с увеличением температуры исследовали тер-

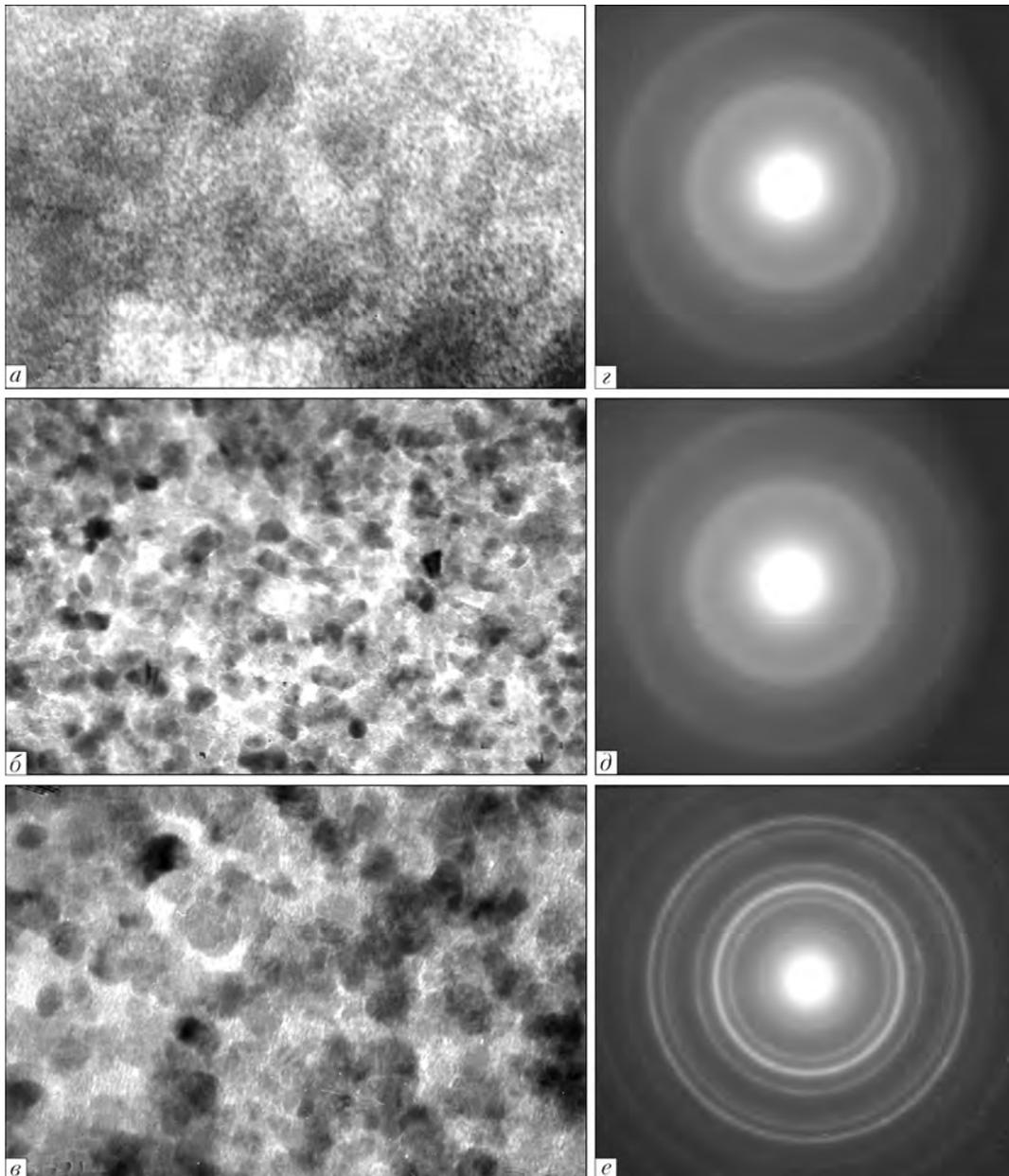


Рис. 2. Микроструктура (а-е) и рентгенограммы (z-е) наночастиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в зависимости от температуры осаждения конденсатов, °С: а, z – 30; б, d – 100; в, e – 220; × 400000, уменьш. 1,125

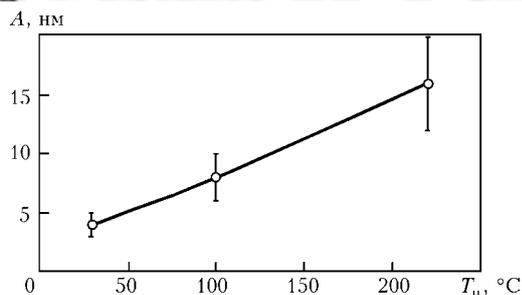


Рис. 3. Изменение среднего размера частиц  $Fe_3O_4$  в зависимости от температуры подложки  $T_n$ ;  $A$  — размер частиц  $Fe_3O_4$

могравиметрическим методом. На рис. 1 приведены кривые окисления этих материалов. Как видно, процесс окисления железа начинается при температуре около 350 °C (рис.1, кривая 1). Образец магнетита доокисляется, увеличивая свою массу, от температуры 340 °C и продолжает окисляться до 650 °C; при охлаждении масса образца остается практически неизменной (рис. 1, кривая 2). Масса образца магнетита, высшего оксида железа, в процессе нагрева на воздухе до 650 °C и при последующем охлаждении практически не изменяется (рис. 1, кривая 3).

Магнетит в процессе нагрева и расплавления в вакууме разлагается с выделением кислорода и последующим переходом в магнетит. Процесс испарения магнетита в вакууме проходит стабильно, поэтому исследованные конденсаты были получены при использовании магнетита.

Изготовленный на подложке с градиентом температуры конденсат композиции  $Fe_3O_4 + NaCl$  изменяет свою окраску по мере увеличения температуры подложки от 50 до 200 °C от светло-коричневой до черной. Химическим анализом установлено присутствие железа, натрия, хлора и кислорода, при этом массовые доли железа и кислорода отвечают стехиометрическому составу  $Fe_3O_4$ .

В ходе исследования методом просвечивающей электронной микроскопии взвеси частиц, полученных путем растворения конденсата в воде, зафиксировано присутствие наноразмерной субстанции (рис. 2, а-в). Средний размер частиц возрастал от 3...4 до 15...20 нм при увеличении температуры подложки от 20 до 200 °C (рис. 3). По мере увеличения размеров частиц дифракционные кольца становятся четкими (рис. 2, г-е). Фазовый состав частиц соответствует  $Fe_3O_4$ .

Конденсат с наночастицами магнетита исследовали на предмет их стабилизации водным раствором декстрана. При растворении конденсата с частицами магнетита в воде наночастицы слипались в агрегаты и выпадали в осадок. В случае стабилизации наночастиц декстраном некоторая доля частиц магнетита покрывалась адсорбционным слоем ПАВ и зависала в растворе, изменяя его окраску и прозрачность. Остальные частицы образовали агрегаты, выпадающие на дно сосуда [8, 9].

На рис. 4 показано распределение по размерам наночастиц  $Fe_3O_4$  в водном растворе декстрана (с учетом соотношения количества), определенное с помощью фотонкорреляционной спектроскопии. Количественная кривая распределения частиц имела один максимум при 18 нм (рис. 4, кривая 1), а

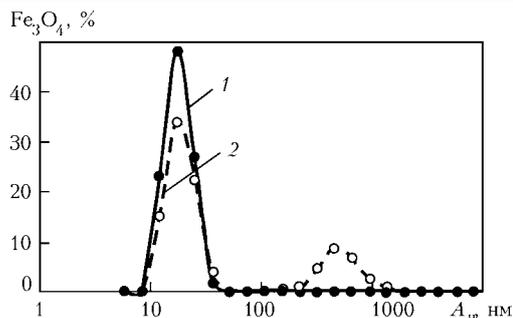


Рис. 4. Количественное (1) и объемное (2) распределения частиц в водном растворе декстрана

наночастиц с учетом их объема — максимумы при 18 и 400 нм (рис. 4, кривая 2). Максимум при 400 нм свидетельствует о наличии крупных агрегатов, хотя количество их практически равно нулю, на что указывает функция распределения частиц по количеству (рис. 4, кривая 1). Этими крупными агрегатами, по-видимому, могут быть отдельные комплексы, состоящие из молекул самого ПАВ.

Таким образом, синтез наночастиц магнетита способом конденсации молекулярных пучков в вакууме позволяет производить сухую медицинскую субстанцию, исключить обязательную операцию совмещения процесса синтеза со стабилизацией наночастиц при приготовлении коллоидных систем. Этот способ дает возможность получать, консервировать, сохранять и транспортировать наночастицы. Последующая стабилизация наночастиц при помощи ПАВ, в частности декстраном, открывает перспективы приготовления дисперсных растворов с заданной фракцией распределения магнетита для нужд медицины.

1. Elmore W. C. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures // The Physical Review. — 1938. — 54, № 4. — P. 309.
2. Бибик Е. Е., Бузунов О. Е. Достижения в области получения и применения магнитных жидкостей. — М.: ЦНИИ «Электроника», 1979. — 60 с.
3. Каплуненко В. Г., Косинов Н. В., Поляков Д. В. Получение новых биогенных и биодисперсных наноматериалов с помощью эрозивно-взрывного диспергирования металлов // Сб. тр. по материалам науч.-практич. конф. с междунар. участием. — Новосибирск, 2007. — С. 134–137.
4. Месяц Г. А., Баренгольц С. А. Сильноточная вакуумная дуга как коллективный многоэлектронный процесс // Докл. РАН. — 2000. — 375, № 4. — С. 462–465.
5. Мовчан Б. А. Электронно-лучевая нанотехнология и новые материалы в медицине — первые шаги // Вісник фармакології та фармації. — 2007. — № 12. — С. 5–13.
6. Нецаева О. А. Структурная организация магнитных коллоидов в электрическом и магнитном полях: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Ставрополь, 2003. — 120 с.
7. Майоров М. М. Измерение вязкости феррожидкости в магнитном поле // Магнитная гидродинамика. — 1980. — № 4. — С. 11–18.
8. Krueger D. A. Theoretical estimation of equilibrium chain lengths in Magnetic colloids // Colloid and Interface Science. — 1979. — 70, № 3. — P. 558–563.
9. Krueger D. A. Review of agglomeration in ferrofluids // IEEE Transactions of Magnetics. — 1980. — 16, № 2. — P. 251–256.
10. Лазерная корреляционная спектроскопия и биология / А. Д. Лебедев, Ю. Н. Левчук, А. В. Ломакин, В. А. Носкин. — Киев: Наук. думка, 1987. — 256 с.
11. Применение лазерной корреляционной спектроскопии для ЭФ биологических объектов в растворах / А. Д. Лебедев, А. В. Ломакин, В. А. Носкин и др. // Инструментальные методы в физиологии и биофизике. — Л.: Наука, 1987. — С. 90–95.

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила в редакцию 19.05.2009