

05;07;12

Лазерный синтез нанопорошков магнитных оксидов железа

© В.В. Осипов, В.В. Платонов, М.А. Уймин, А.В. Подкин

Институт электрофизики УрО РАН,
620016 Екатеринбург, Россия
e-mail: platonov@ier.uran.ru

(Поступило в Редакцию 21 апреля 2011 г.)

Сообщено о получении магнитных нанопорошков оксида железа лазерной абляцией мишени из грубого порошка Fe_2O_3 . Приводятся сведения о геометрических характеристиках наночастиц и производительности их получения в широком диапазоне давлений воздуха в испарительной камере $(1-34) \cdot 10^4$ Па. Сообщено о фазовом составе полученных нанопорошков и условиях, при которых их химический состав оказался наиболее близким к магнетиту Fe_3O_4 . Изложены результаты измерений удельной намагниченности насыщения и коэрцитивной силы для некоторых полученных нанопорошков оксида железа.

Введение

В последние годы все большее внимание уделяется исследованиям, направленным на создание новых нанотехнологий, позволяющих синтезировать новые материалы с ранее неизвестными свойствами или улучшить физико-химические характеристики известных материалов [1-3]. Основой для разработки таких технологий являются нанопорошки. Поэтому неудивительно обилие исследований, связанных с созданием новых и совершенствованием известных методов получения нанопорошков [4-14].

Однако следует заметить, что наиболее широкое применение находят высококачественные слабоагломерированные нанопорошки сложного состава. Такие нанопорошки уже используются для создания топливных элементов на твердых растворах [1,2], синтеза высокопрозрачных лазерных керамик [3,4], в медицине и т.д. Наиболее универсальным и развитым методом получения таких нанопорошков различного состава является лазерный синтез [10,11], который заключается в испарении мишени заданного состава лазерным излучением с последующей конденсацией паров в потоке несущего газа. В этом случае размеры наночастиц могут быть достаточно малы ≈ 10 нм [11], что обусловлено коротким временем их роста из-за быстрого охлаждения до $\sim 1000^\circ\text{C}$ в течение < 1 мс [15] в потоке несущего газа. Более того, несущий газ разделяет сконденсированные жидкие капли, а также препятствует формированию твердых агломератов за счет припекания друг к другу наночастиц с расплавленной поверхностью. Образовавшиеся твердые наночастицы связываются друг с другом под действием слабых ван-дер-ваальсовских сил, образуя слабосвязанные агрегаты, в основном при прохождении циклона и на фильтре. Однако такие агломераты легко разрушаются при прессовании нанопорошка или при воздействии на него ультразвука.

Используя вышеизложенный подход, были получены непрерывным CO_2 -лазером нанопорошки ZrO_2 , Al_2O_3 , Si_3N_4 , AlN [10], TiO_2 [16], $\text{ZrO}_2:\text{MgO}$, $\text{ZrO}_2:\text{CaO}$, $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ [17], а также порошки более сложных составов с помощью импульсно-периодического CO_2 -лазера YSZ [8], $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ [18], $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$ [19],

$\text{Nd}(\text{Yb})[\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}]_2\text{O}_3$, $\text{Nd}(\text{Yb})[\text{Sc}_x\text{Y}_{1-x}]_2\text{O}_3$, $\text{Nd}(\text{Yb}):\text{Zr}:\text{Y}_2\text{O}_3$ [20] и т.д.

Недавно в работе [21] показана возможность получения для целей медицины нанопорошков магнитных оксидов железа. Порошки производились с помощью CO_2 -лазера, генерировавшего в непрерывном режиме излучение мощностью 2 кВт, а в импульсно-периодическом режиме с модулированием добротности резонатора – 735 W. При этом получены нанопорошки с бимодальным распределением частиц по размерам с максимумами около 30 и 70 нм при максимальной производительности, достигнутой в непрерывном режиме, 4 г/ч и затратами энергии лазерного излучения 500 (W·h)/г. Авторами также показано, что для получения магнитных нанопорошков оксидов железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4) и исключения из их состава немагнитных частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ несущий газ должен состоять из воздуха и аргона при объемном соотношении 12.5/2.

Наш интерес к магнитным нанопорошкам оксида железа вызван возможностью их применения в качестве сорбентов тяжелых металлов для очистки природных и сточных вод [22]. Большая удельная поверхность этих нанопорошков повышает их сорбирующую емкость, а сами наночастицы можно легко уловить с помощью градиентного магнитного поля.

В этой связи целью настоящей работы является получение и исследование характеристик нанопорошков магнитных оксидов железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4), синтезированных при различных условиях из немагнитного материала $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, испаряемого излучением импульсно-периодического CO_2 -лазера.

1. Экспериментальный комплекс

Для получения нанопорошков оксида железа в воздухе или аргоне атмосферного давления использовалась установка с открытым газовым циклом, блок-схема которой показана на рис. 1, а. В том случае, когда в качестве несущего газа применялся воздух, вентилятор 9 прокачивал его через всю установку. Прокачка аргона осуществлялась самотеком из баллона через

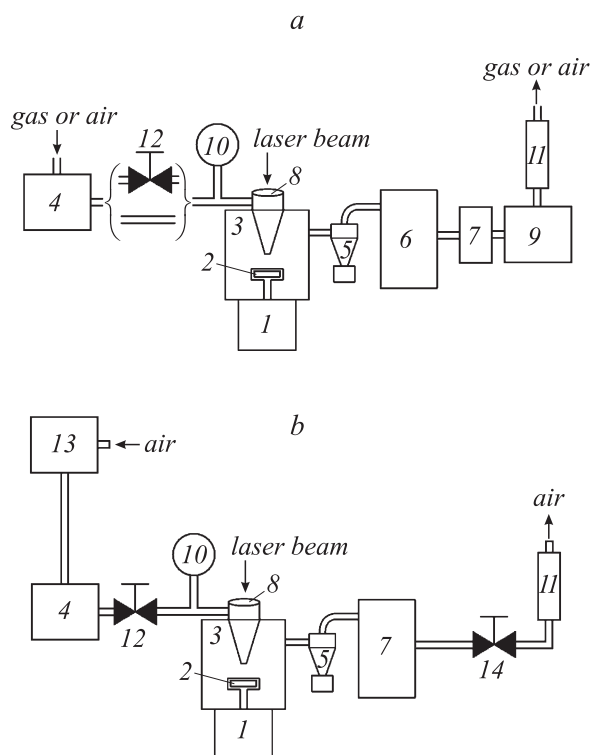


Рис. 1. Блок-схема установки для получения наночастиц при давлении несущего газа меньше или равном атмосферному (а), а также при избыточном давлении (б).

редуктор. В обоих случаях газ предварительно очищался от пыли в фильтрах 4 и поступал в испарительную камеру 3. Лазерное излучение с помощью линзы 8 из КСл с фокусным расстоянием 107 мм фокусировалось на расположенную в испарительной камере мишень 2 в эллиптическое пятно с размерами 0.75×0.85 мм. Образующиеся при испарении мишени частицы вместе с потоком воздуха переносились в циклон 5, где осаждалось большинство крупных осколков мишени, а затем в механический фильтр 6, который улавливал подавляющее число наночастиц. После окончательной очистки от наночастиц в фильтрующем элементе ФЭН-С из прессованного никеля 7 воздух выбрасывался в атмосферу. Объемный расход газа измерялся ротаметром 11. Для обеспечения однородности испарения мишень вращалась и перемещалась поступательно с помощью механического привода 1. При этом линейная скорость перемещения луча по мишени составляла 10 см/с. По мере испарения мишень перемещалась вверх, так чтобы ее поверхность оставалась в фокусе линзы. Когда синтез нанопорошка производился при давлении воздуха меньше атмосферного, вентилятор 9 заменялся форвакуумной камерой, а варьирование давления в испарительной камере, измеряемого манометром 10, осуществлялось игольчатым вентилем 12.

Для синтеза наночастиц при давлениях газа выше атмосферного установка для получения наночастиц была модифицирована (см. рис. 1, б). В этом случае воздух

нагнетался в установку компрессором 13, а давление его в испарительной камере варьировалось с помощью игольчатых вентилях 12 и 14.

Для испарения мишеней использовался разработанный нами оригинальный импульсно-периодический CO_2 -лазер [18]. В данных экспериментах лазер работал в отпаянном режиме. Из-за разложения газовой смеси, а также натекания воздуха в газоразрядный тракт энергия лазерных импульсов в процессе непрерывной работы лазера снижалась. В связи с этим с периодичностью один раз в час, когда энергетика лазерного излучения снижалась на $\approx 10\%$, осуществлялась полная смена газовой смеси. Ниже приведены энергетические характеристики лазера в начале цикла работы.

Длина волны излучения	10.6 μm
Частота следования импульсов излучения	500 Hz
Длительность импульсов по уровню 0.1	330 μs
Энергия лазерных импульсов	1.1 J
Пиковая мощность лазерных импульсов	9.0 kW
Средняя мощность излучения	550 W

Лазерные мишени приготавливались из коммерческих порошков окиси железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) марки ЧДА с размером частиц $\sim 10 \mu\text{m}$. Этот порошок компактировался одноосным статическим прессом при усилении 50 kN. Компакты имели форму диска диаметром 65 мм и высотой 19 мм, которые затем спекались на воздухе при температуре 800°C в течение 5 h.

Полученный нанопорошок анализировался следующими методами. Форма и размеры наночастиц определялись по фотографиям, полученным с помощью электронного просвечивающего микроскопа JEM-200. Удельная поверхность нанопорошков измерялась БЭТ-методом с помощью прибора TriStar 3000. Рентгеновские дифрактометры D/Max-2200V/PC и D8 DISCOVER использовались для анализа кристаллической структуры наночастиц.

2. Результаты и обсуждение

Получение нанопорошка производилось в воздухе и аргоне при различных давлениях и скоростях прокачки газа. При получении нанопорошков в воздухе, его абсолютное давление в испарительной камере варьировалось в диапазоне от $1 \cdot 10^4$ до $4 \cdot 10^5$ Па, при этом скорость потока воздуха над поверхностью мишени изменялась в гораздо более узком диапазоне — 7.6–3.8 м/с соответственно. Зависимость производительности получения нанопорошка оксида железа от давления воздуха в испарительной камере приведена на рис. 2 (кривая 1). Видно, что эта зависимость имеет максимум при давлении воздуха $26 \cdot 10^3$ Па, где производительность Y достигает 9 г/ч при энергозатратах лазерного излучения $Q \approx 60$ (W · h)/г. Таким образом, при использовании импульсно-периодического CO_2 -лазера оба вышеупомянутых параметра оказались лучше, чем реализовано при испарении $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - и Fe_3O_4 -мишеней

непрерывным лазером мощностью 2 kW ($Y = 4$ g/h, $Q = 500$ (W·h)/g) [21].

При уменьшении давления воздуха производительность получения нанопорошка несколько снижается, поскольку увеличивается доля наночастиц, осевших на стенках испарительной камеры и в циклоне, что ухудшает сбор порошка в фильтре. По мере увеличения давления выше $3 \cdot 10^4$ Pa производительность также уменьшается, что обусловлено возрастанием доли пара возвратившегося на мишень. В частности, при давлении $3.4 \cdot 10^5$ Pa производительность составляет 2 g/h, а при $4 \cdot 10^5$ Pa она равна нулю. Последний факт особенно интересен, поскольку констатирует прекращение получения нанопорошка при неизменных параметрах лазерного излучения и наблюдается впервые. По нашему мнению, данный результат может быть объяснен выравниванием давления паров в лазерном кратере с давлением воздуха в испарительной камере над поверхностью мишени. Это означает, что испарение мишени продолжается и при этом предельном давлении, однако пары не покидают кратер, где происходит их конденсация и кристаллизация. Такой подход может быть использован для оценки давления паров в устье кратера, возникающего на поверхности мишени при испарении ее лазерным лучом.

Очевидно, что предельное давление напрямую связано с пиковой мощностью лазерного излучения, при котором достигается максимальное давление пара в кратере. Диапазон давлений, в котором реализуется получение нанопорошка, может быть расширен путем увеличения пиковой мощности излучения.

Зависимость удельной поверхности от давления воздуха в испарительной камере приведена также на рис. 2 (кривая 2). Для ее объяснения могут быть привлечены вышеприведенные соображения. Действительно, по мере увеличения давления ($> 26 \cdot 10^3$ Pa), уменьшаются размеры лазерного факела из-за роста гидродинамического

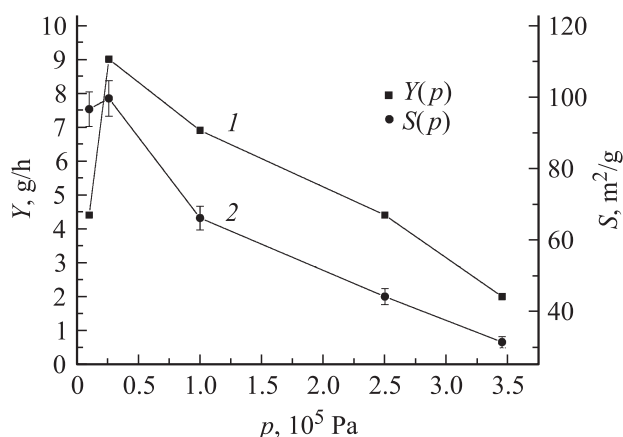


Рис. 2. Зависимость производительности получения нанопорошка оксида железа Y (кривая 1, квадраты) и их удельной поверхности S (кривая 2, кружки) от давления воздуха в испарительной камере.

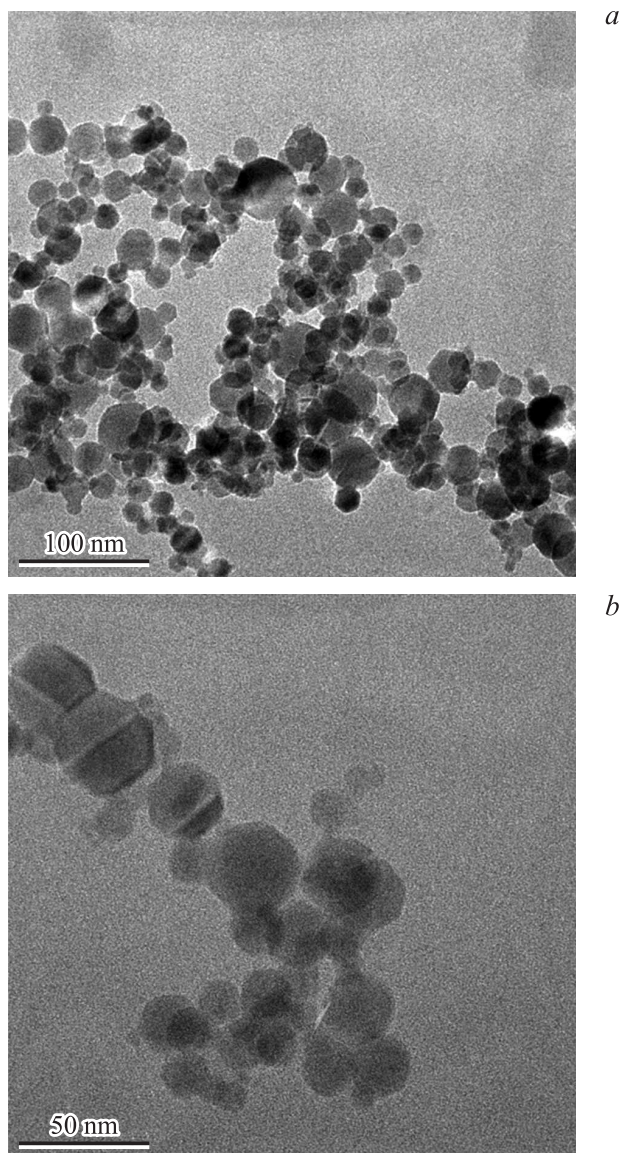


Рис. 3. Фотографии наночастиц оксида железа, полученных в воздухе атмосферного давления.

сопротивления воздуха разлету паров мишени. Это, в свою очередь, ведет к повышению концентрации паров в лазерном факеле и, как следствие, увеличению размеров частиц. Некоторое уменьшение удельной поверхности при давлении ниже $26 \cdot 10^3$ Pa находится в пределах ошибки измерений.

На рис. 3, *a* приведена полученная с помощью электронного просвечивающего микроскопа фотография наночастиц, синтезированных в воздухе. Видно, что частицы имеют сферическую или ограниченную форму. Это говорит о том, что они образовались в результате конденсации паров мишени. На фотографиях также видно как некоторые частицы, не успевшие охладиться и имеющие на своей поверхности расплав, слипаются друг с другом (рис. 3, *b*). После измерения размеров 3200 частиц на других таких фотографиях было построено распределе-

Результаты рентгенофазового анализа полученных в воздухе или аргоне нанопорошков оксида железа

Сорт газа и его давление p , Па	Кристаллическая фаза, ее параметры и весовое содержание в порошке	Оценка Fe^{2+}/Fe^{3+}
Воздух, 10^4	1. Магнетит Fe_3O_4 : кубическая Fd-3m, $a = 8.348 \text{ \AA}$, ОКР = 21.2 nm, 41.5 wt% 2. Маггемит С $\gamma\text{-}Fe_2O_3$: кубическая P4332, $a = 8.362 \text{ \AA}$, ОКР = 5 nm, 58.5 wt%	0.13
Воздух, $2.6 \cdot 10^3$	1. Магнетит Fe_3O_4 : кубическая Fd-3m, $a = 8.362 \text{ \AA}$, ОКР = 25 nm, 30.5 wt% 2. Маггемит С $\gamma\text{-}Fe_2O_3$: кубическая P4332, $a = 8.367 \text{ \AA}$, ОКР = 7 nm, 69.5 wt%	0.21
Воздух, 10^5	1. Маггемит С $\gamma\text{-}Fe_2O_3$: кубическая P4332, $a = 8.357 \text{ \AA}$, ОКР = 11.9 nm, 100 wt%	0.14
Аргон, 10^5	1. Маггемит С $\gamma\text{-}Fe_2O_3$: кубическая P4332, $a = 8.363 \text{ \AA}$, ОКР = 15.5 nm, 100 wt%	0.19
Воздух, $2.5 \cdot 10^5$	1. Магнетит Fe_3O_4 : кубическая Fd-3m, $a = 8.350 \text{ \AA}$, ОКР = 27 nm, 28.5 wt% 2. Маггемит С $\gamma\text{-}Fe_2O_3$: кубическая P4332, $a = 8.330 \text{ \AA}$, ОКР = 12 nm, 36.4 wt% 3. $\epsilon\text{-}Fe_2O_3$: орторомбическая Pna21, $a = 5.090 \text{ \AA}$, $b = 8.815 \text{ \AA}$, $c = 9.451 \text{ \AA}$, ОКР = 11 nm, 35.1 wt%	0.02
Воздух, $3.4 \cdot 10^5$	1. Магнетит Fe_3O_4 : кубическая Fd-3m, $a = 8.340 \text{ \AA}$, ОКР = 14 nm, 33.8 wt% 2. Маггемит С $\gamma\text{-}Fe_2O_3$: кубическая P4332, $a = 8.350 \text{ \AA}$, ОКР = 32 nm, 29.2 wt% 3. $\epsilon\text{-}Fe_2O_3$: орторомбическая Pna21, $a = 5.093 \text{ \AA}$, $b = 8.810 \text{ \AA}$, $c = 9.459 \text{ \AA}$, ОКР = 18 nm, 37 wt%	0.03

ние наночастиц по размерам (рис. 4, а) и найден средний арифметический размер частиц, который оказался равен – 15.3 nm. Видно, что основная доля наночастиц имеет размеры от 5 до 30 nm, которые также оказались существенно меньше, чем реализовано в работе [21] при использовании как непрерывного, так и импульсно-периодического излучений.

В таблице приведены результаты рентгенофазового анализа нанопорошков, полученных в воздухе при дав-

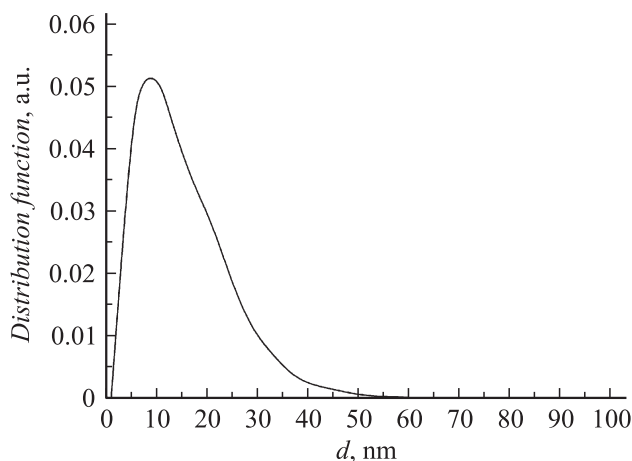


Рис. 4. Функция распределения по размерам наночастиц оксида железа, полученных в воздухе атмосферного давления.

лению $26 \cdot 10^3$ Па. Порошок содержит две магнитные кристаллические фазы с кубической решеткой:

1) маггемит С ($\gamma\text{-}Fe_2O_3$), SG: P4332 с относительным весовым содержанием 69.5%, периодом решетки $a = 8.367(2) \text{ \AA}$ и ОКР ≈ 7 nm;

2) магнетит (Fe_3O_4), SG: Fd-3m с относительным весовым содержанием 30.5%, периодом решетки $a = 8.362(2) \text{ \AA}$ и ОКР = 25 nm.

Базовой структурой $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ является близкая к решетке шпинели Fe_3O_4 кубическая структура P4332, в которой присутствует тетрагональная суперструктура, обусловленная катионными вакансиями [23]. Сходство кристаллических решеток Fe_3O_4 и $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ позволило авторам работы [24] оценивать число вакансий ν в нестехиометричных порошках $Fe_{3-\nu}O_4$ на основе эмпирической линейной зависимости параметра кубической решетки a от ν . При этом $\nu = 0$ соответствует чистому магнетиту Fe_3O_4 , а $\nu = 0.33$ — маггемиту $\gamma\text{-}Fe_2O_3$. Соотношение содержания двух- и трехвалентных ионов железа Fe^{2+}/Fe^{3+} в этом случае можно оценить с помощью следующей формулы [25]:

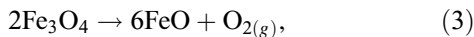
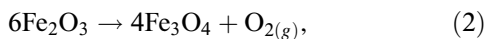
$$\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} = \frac{(1 - 3 \cdot \nu)}{(2 + 2 \cdot \nu)}. \quad (1)$$

В таблице приведены характеристики кристаллического строения нанопорошков, полученных при других давлениях воздуха. Для каждой кристаллической фазы

соотношение содержания двух- и трехвалентных ионов железа $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ рассчитывалось по формуле (1). Окончательная оценка отношения $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ в нанопорошках с учетом всех фаз производилась исходя из весового их содержания.

Анализ этих результатов показывает следующее. Наиболее близким по своему химическому составу к магнетиту ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0.5$) оказался нанопорошок, полученный в воздухе при давлении $20 \cdot 10^3$ Па, у которого $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0.21$, что соответствует усредненному химическому составу $\text{Fe}_{2.83}\text{O}_4$. С увеличением давления воздуха степень окисления полученных наночастиц увеличивается. Например, при атмосферном давлении воздуха нанопорошки оксида железа имели химический состав $\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$. Замена воздуха аргоном атмосферного давления позволила получить нанопорошки с более близким к магнетиту химическим составом $\text{Fe}_{2.82}\text{O}_4$. Наиболее далекими от магнетита оказались нанопорошки, полученные при давлениях воздуха выше атмосферного ($p = 2 \cdot 10^5$ и $3 \cdot 10^5$ Па), которые содержат в себе значительное количество метастабильного оксида $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Интересным оказался тот факт, что в результате испарения исходной мишени из $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ даже в окислительной атмосфере получаются нанопорошки оксида железа, имеющие меньшую степень окисления. Для выяснения причины этого явления исследовался материал поверхностного слоя мишени после ее испарения. Связано это с тем, что поверхность мишени подвергается неоднократному воздействию лазерного излучения и на ней образуется оплавленный слой. Поэтому, уже начиная со второго лазерного импульса, воздействию на один и тот же участок мишени, испарению подвергается оплав, химический состав которого может отличаться от состава исходного материала. Рентгенофазовый анализ образующегося оплава мишени, испаренной при нормальном давлении воздуха, показал, что он состоит из смеси магнетита Fe_3O_4 (79 mass.%), гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (9.4 mass.%) и вюститита FeO (11.6 mass.%). Результаты этих анализов можно сопоставить с данными работы [26], согласно которым Fe_2O_3 при нагреве до ≈ 1500 К разлагается в соответствии со следующими реакциями:



Именно эти вещества присутствуют в оплаве и значит, что независимо от того будет ли мишень изготовлена из порошков гематита или магнетита, конечной стадией их разложения является вюститит. Это подтверждается результатами работы [21], в которой установлено, что фазовый состав получаемых в воздухе атмосферного давления нанопорошков не зависит от материала мишени (гематит или магнетит).

Таким образом, на начальной стадии разлета лазерного факела пар состоит из FeO . По мере разлета и охлаждения лазерного факела вещество в нем

начинает окисляться. Скорость остывания зависит от общего давления буферного газа, а скорость окисления от парциального давления кислорода в нем. Это, по нашему мнению, является причиной зависимости фазового состава нанопорошка от давления несущего газа (воздуха). В воздухе атмосферного давления при длительности импульсов $330 \mu\text{s}$ охлаждение лазерного факела происходит в течение < 1 ms [15], и образующиеся в нем наночастицы не успевают окислиться до Fe_2O_3 . При давлении воздуха $2.5 \cdot 10^5$ Па скорость окислительных процессов увеличивается и в нанопорошке оксида железа появляется 35 mass.% метастабильного оксида $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При испарении мишени лазерными импульсами длительностью 1 ms и тем более непрерывным излучением скорость охлаждения паров снижается и уже при атмосферном давлении воздуха полученный в этих условиях нанопорошок содержит в себе гематит [21]. Предотвратить его появление авторам настоящей работы удалось только путем разбавления воздуха аргоном.

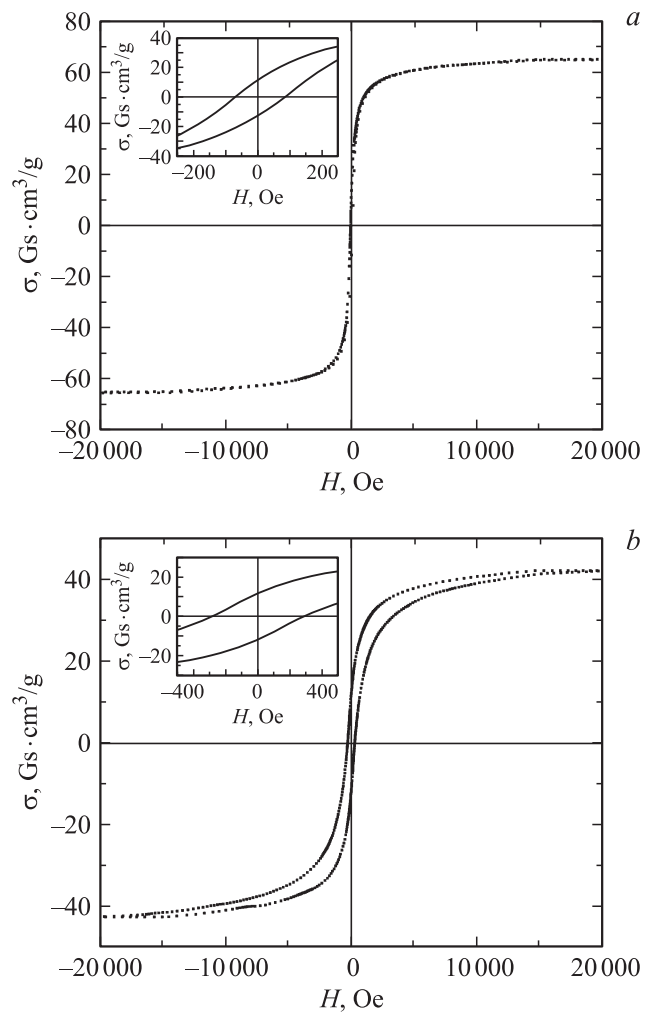


Рис. 5. Форма петли гистерезиса для нанопорошков оксида железа, полученных при давлении воздуха $1 \cdot 10^5$ Па (a) и давлении $34 \cdot 10^3$ Па (b) (на вставках показаны увеличенные центральные части соответствующих графиков).

Измерения магнитных свойств полученных нанопорошков были выполнены при комнатной температуре. Результаты анализов приведены на рис. 5. Видно, что нанопорошок, полученный при атмосферном давлении, имеет большую удельную намагниченность насыщения M_s ($65 \text{ Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$) и меньшую коэрцитивную силу H_c 77 Oe по сравнению с полученными при $34 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ наночастицами, для которых $M_s = 42 \text{ Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ и $H_c = 280 \text{ Oe}$. Пониженная величина намагниченности связана с присутствием в последнем нанопорошке значительного количества фазы $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с намагниченностью насыщения $M_s \approx 20 \text{ Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ [27]. Эта фаза может обладать высокой коэрцитивной силой H_c до 20 kOe [27], но мы не наблюдали ступенек на кривых перемагничивания в полях вблизи 20 kOe , а только слегка повышенные значения H_c и уширение петли гистерезиса в средних полях. Возможно, высокие значения H_c не реализовались в данном случае из-за особенностей структурного состояния частиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. С другой стороны, несмотря на то, что в полученном при абсолютном давлении воздуха $1 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ нанопорошке отсутствует фаза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с низкой намагниченностью насыщения, он имеет меньшую M_s ($53 \text{ Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$) по сравнению с нанопорошком, полученным при атмосферном давлении воздухе. Это может быть связано с двукратным уменьшением средних размеров наночастиц в первом порошке и увеличением доли частиц одной из фаз (маггемит) с размерами 5 nm и менее, которые ведут себя как суперпарамагнитные.

Заключение

При лазерной абляции мишени из грубого порошка Fe_2O_3 в потоке абсолютным давлением $10^4\text{--}4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ получены магнитные нанопорошки оксида железа, не содержащие гематитовой фазы. Найдено, что наибольшая производительность получения наночастиц 9 g/h при энергозатратах лазерного излучения $60 \text{ (W} \cdot \text{h)/g}$ достигается при давлении воздуха $26 \cdot 10^3 \text{ Pa}$. При увеличении давления производительность уменьшалась до нуля при достижении $p = 4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, что вызвало выравниванием давления паров в лазерном кратере с давлением воздуха над поверхностью мишени. Одновременно с этим также уменьшалась удельная поверхность нанопорошка с $99.5 \text{ m}^2/\text{g}$ при $p = 26 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ до $31.3 \text{ m}^2/\text{g}$ при $p = 34 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Средний арифметический размер наночастиц равнялся 15.3 nm для промежуточного в этом диапазоне давления $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Рентгеновский анализ указал на наличие в порошке магнитных наночастиц со структурой маггемита С ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), магнетита (Fe_3O_4) и $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с различным содержанием, зависящим от давления воздуха. Наиболее близким к магнетиту оказался нанопорошок, полученный в воздухе при давлении $2.6 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, у которого усредненный химический состав соответствует $\text{Fe}_{2.83}\text{O}_4$. Замена воздуха на аргон при условии равенства давления в обоих случаях атмосферному не приводит к

существенному изменению фазового состава нанорошков. Наибольшую удельную намагниченность насыщения $M_s = 65 \text{ Gs} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$ имел нанопорошок, полученный при атмосферном давлении воздуха ($1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$).

Авторы благодарят О.Р. Тимошенко за проведение исследований с помощью сканирующего электронного микроскопа, Т.М. Демину за измерения удельной поверхности нанопорошков, С.В. Плаксина и А.И. Медведева за выполнение рентгенофазовых анализов.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Уральского отделения РАН (междисциплинарный проект фундаментальных исследований, регистрационный номер 09-М-23-2005).

Список литературы

- [1] *Minh N.Q., Takahashi T.* Science and technology of ceramic, Amsterdam: Elsevier science B. V. 1995. 366 p.
- [2] *Иванов В.В., Шкерин С.Н., Ремпель Ал.А., Хрустов В.Р., Липилин А.С., Никонов А.В.* // Докл. АН. 2010. Т. 433. Вып. 2. С. 206–208.
- [3] *Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida K.* // J. Amer. Ceramic Society. 1995. Vol. 78. N 4. P. 1033–1040.
- [4] *Yagi H., Yanagiteni T., Takaichi K., Ueda Ken-ichi, Kaminskii A.* // Opt. Mater. 2007. Vol. 29, N 10. P. 1258–1262.
- [5] *Kopylov Yu.L., Kravchenko V.B., Komarov A.A., Lebedeva Z.M., Shemet V.V.* // Opt. Mater. 2007. Vol. 29. N 10. P. 1236–1239.
- [6] *Феннель П.С., Денис Дж.С., Уэйхерст А.Н.* // Физика грения и взрыва. 2006. Т. 42. Вып. 6. С. 25–33.
- [7] *Guo B., Harvey A., Risbud S.H., Kennedy I.M.* // Philosophical Magazine Lett. 2006. Vol. 86. N 7. P. 457–467.
- [8] *Котов Ю.А., Яворский Н.А.* // Физики и химия обработки материалов. 1978. Вып. 4. С. 24–29.
- [9] *Котов Ю.А.* // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. Вып. 1–2. С. 40–51.
- [10] *Muller E., Oestreich Ch., Popp U., Michel G., Staupendahl G., Henneberg K.-H.* // 4th Euro Ceram. Conf. Ed. Galassi C. Italy: Proc. 1995. Vol. 1. P. 219–224.
- [11] *Осипов В.В., Котов Ю.А., Иванов М.Г., Саматов О.М., Смирнов П.Б.* // Изв. АН. Сер. Физическая. 1999. Т. 63. Вып. 10. С. 1968–1971.
- [12] *Ramsay J.D.F., Avery R.G.* // J. Mater. Sci. 1974. Vol. 9. P. 1689–1695.
- [13] *Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К., Лаврухин А.В., Салимов Р.А., Фадеев С.Н., Черепков В.В.* // Докл. АН. 2006. Т. 409. Вып. 3. С. 320–323.
- [14] *Il'ves V.G., Kotov Yu.A., Sokovnin S.Yu.* // Proceedings 9th International Conf. Modification of materials with particle beams and plasma flows. Tomsk, 2008. P. 645–648.
- [15] *Осипов В.В., Платонов В.В., Лусенков В.В.* // Квант. электрон. 2009. Т. 39. Вып. 6. С. 541–546.
- [16] *Kurland H.-D., Stotzel Ch., Grabow J., Zink I., Muller E., Staupendahl G., Muller F.A.* // J. Amer. Ceramic Society. 2010. Vol. 93. N 5. P. 1282–1289.
- [17] *Popp U., Herbig R., Michel G., Muller E., Oestreich Ch.* // J. European Ceramic Society. 1998. Vol. 18. P. 1153–1160.

- [18] Котов Ю.А., Осипов В.В., Саматов О.М., Платонов В.В., Мурзакаев А.М., Азаркевич Е.И., Медведев А.И., Штольц А.К., Тимошенкова О.Р., Иванов М.Г. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 3. С. 72–77.
- [19] Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G., Samatov O.M., Lisenkov V.V., Platonov V.V., Murzakayev A.M., Medvedev A.I., Azarkevich E.I. // Laser Physics. 2006. Vol. 16. N 1. P. 116–125.
- [20] Осипов В.В., Соломонов В.И., Шитов В.А., Спирина А.В. (Расулева А.В.), Орлов А.Н., Платонов В.В., Лукьяшин К.Е., Хасанов О.Л., Двилс Э.С. // Изв. вузов. Физика. 2010. Т. 53. Вып. 3. С. 48–53.
- [21] Kurland H.D., Grabow J., Staupendahl G., Andre M.E., Dutz S., Bellemann M.E. // J. Magnet. and Magn. Mater. 2007. Vol. 311. P. 73–77.
- [22] Линников О.Д., Родина И.В., Шевченко В.Г., Ермаков А.Е., Медведев И.В., Мысик А.А., Уймин М.А., Щеголева Н.Н., Платонов В.В., Осипов В.В. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвуз. сб. научн. тр. Тверь: Твер. ГУ. 2009. № 1. 136 с.
- [23] Shtakov A.N., Kryukova G.N., Tsybulya S.V., Chuvilin A.L., Solovyeva L.P. // J. Appl. Cryst. 1995. Vol. 28. P. 141–145.
- [24] Annersten H., Hafner S.S. // Zeitschrift fur Kristallographie. 1973. Bd. 137. P. 321–340.
- [25] Yang J.B., Zhou X.D., Yelon W.B., James W.J., Cai Q., Gopalakrishnan K.V., Malik S.K., Sun X.C., Nikles D.E. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. 95. N 11. P. 7540–7542.
- [26] Казенас Б.К., Цветков Ю. В. Испарение оксидов М.: Наука, 1997. 543 с.
- [27] Tseng Y.-Ch., Souza-Neto N.M., Haskel D., Gich M., Frontera C., Roig A., van Veenendaal M., Nogues J. // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 79. P. 094404–1–094404-5.