

УДК 53.08

## ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МАГНИТНЫХ КОМПОЗИТОВ, ОСНОВАННАЯ НА ИХ НАНОСТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ

© 2009 г. Н. Н. Лобанов, В. Н. Никифоров, С. А. Гудошников, В. П. Сиротинкин,  
Ю. А. Кокшаров, Н. А. Усов, В. Г. Средин, Ю. С. Ситнов, А. В. Гаршев,  
В. И. Путляев, Д. М. Иткис, О. А. Скоромникова, Г. Н. Федотов

Представлено академиком Ю.Д. Третьяковым 12.01.2009 г.

Поступило 12.01.2009 г.

Одним из важных направлений технического прогресса является создание веществ, материалов и изделий с заданными свойствами. Развитие нанотехнологий может привести к серийному выпуску веществ, материалов и изделий, содержащих наночастицы. Это ставит перед судебной экспертизой новые задачи – идентификацию и дифференциацию наноматериалов по их свойствам.

Выявление структурных особенностей строения, состава и иных физико-химических свойств объектов, изготовленных с помощью нанотехнологий, в будущем может стать основой для решения судебными экспертами диагностических и идентификационных задач.

Цель работы – апробирование методов, применяемых при изучении наноструктур, для судебно-экспертных исследований на примере выявления признаков различия документов, изготавливаемых методами электрофотографической печати. Такая экспертная задача возникает при необходимости установить факт подмены листов договора или впечатывания текста в готовый документ.

Объектом исследований являлись магнитные тонеры, которые используют в лазерных принтерах и многофункциональных печатающих устройствах, занимающих более 50% рынка продаж. Современные магнитные тонеры – сложнейший

композит, основу которого составляют частицы термопласта (например, сополимеры стирола с акрилатами) размером около 5 мкм. Поверхность частиц модифицируют наночастицами аэросила, оксида алюминия или диоксида титана [1] для придания текучести порошкам тонеров. Среди прочих веществ, находящихся в объеме частиц и определяющих стабильность электростатических, магнитных и иных свойств тонера, присутствуют наночастицы магнетита, причем их содержание может составлять 10–15 об. %.

При изготовлении отпечатка текста тонер, находящийся в бункере, притягивается к поверхности вала под действием магнита, из которого изготовлена сердцевина вала. Во время вращения магнитного вала тонер, находящийся на его поверхности, проходит через узкую щель, образующую дозирующим лезвием и валом, после чего входит в контакт с фотобарабаном и притягивается к его поверхности в тех местах, в которых отрицательный заряд был снят сканирующим лазерным лучом. Частицы тонера в виде изображения с фотобарабана переносятся затем на бумагу за счет электростатического взаимодействия, возникающего между фотобарабаном и заряженной поверхностью бумаги, и после этого закрепляются на ней за счет термопластичных свойств полимерной основы частиц тонера.

Таким образом, изготовленный методом электрофотографической печати текст представляет собой небольшие количества тонера (микрограммы), закрепленного в процессе термообработки на бумаге в виде печатных знаков. В современных принтерах используют несколько сотен типов различных тонеров, имеющих сходные составы.

В работе в качестве объектов исследования использовали, в основном, тонеры фирм “Hewlett Packard” (США) и “Canon”, а также образцы букв текстов, напечатанных с помощью принтеров этих фирм. В качестве образцов использовали буквы “н” 14-го кегля, которые вырезали из ос-

---

*Российский федеральный центр судебной экспертизы при Министерстве юстиции Российской Федерации, Москва*  
*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*  
*ООО “Магнитные и криоэлектронные системы”, Троицк Московской обл.*  
*Институт земного магнетизма и радиоволн Российской Академии наук, Троицк Московской обл.*  
*Военная академия ракетных войск стратегического назначения им. Петра Великого, Москва*

нового текста в виде бумажных квадратиков размером  $3 \times 3$  мм.

Для изучения морфологических особенностей поверхности букв текста проводили электронно-микроскопическое исследование на растровом электронном микроскопе LEO SUPRA-50 VP (фирма “Carl Zeiss”, Германия) с автоэмиссионным источником при ускоряющем напряжении 3–10 кВ с использованием детектора вторичных электронов типа InLens.

Для изучения химического состава тонеров и распределения элементов по поверхности букв проводили рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) на том же приборе, используя энергодисперсионный спектрометр INCA Energy+ (фирма “Oxford Instruments”, Великобритания), при ускоряющем напряжении 20 кВ с выделенной области.

Топографию штрихов текста изучали при помощи атомно-силового микроскопа N<sup>o</sup>Tegra Aura (фирма НТ-МДТ, Россия) кантилеверами NSC 21 и NSC 15 (фирма “Mikromasch”, Эстония).

Поскольку содержание магнетита в тонерах составляет значительную часть по сравнению с другими компонентами, особое внимание было уделено изучению свойств наночастиц магнетита.

Прямое измерение магнитных характеристик букв текстов проводили методом электронного магнитного резонанса (ЭМР) и с помощью вибрационного магнитометра.

Измерения методом электронного магнитного резонанса проводили при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона Varian E-4 (частота 9.1 ГГц). Внешнее магнитное поле изменяли в диапазоне 0–6 кЭ. Эффективное резонансное поле определяли как среднее арифметическое максимума и минимума кривой производной поглощения в единицах магнитного поля; ширину линии – как расстояние между максимумом и минимумом этой же кривой.

Измерения гистерезисной кривой образцов текста проводили на вибрационном магнитометре<sup>1</sup> ВМ-2К [2]. В процессе измерений вибромагнитометр обеспечивал развертку по магнитному полю в диапазоне  $\pm 3.8$  кЭ. Частота вибрационных колебаний составляла 40 Гц, амплитуда вибраций – 1 мм, диапазон измерений магнитного момента  $\pm 0.005$  единиц магнитного момента СГС.

<sup>1</sup> Вибромагнитометр – измеритель магнитного момента малоразмерных образцов. В вибрационном магнитометре исследуемый образец помещают вблизи приемных индукционных катушек и он колеблется с определенной частотой. При приложении однородного магнитного поля к области расположения образца последний намагничивается и благодаря вибрационным колебаниям создает в приемных катушках электродвижущую силу (ЭДС), пропорциональную магнитному моменту образца. Сигнал ЭДС усиливается, измеряется и отражается на экране компьютера как функция магнитного поля.

Определение фазового состава тонеров проводили при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-4, фазовый состав непосредственно напечатанных тонерами букв на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (фирма “Rigaku”, Япония). Съемку проводили с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения (ср. длина волны  $\lambda = 1.54183$  Å). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 40 кВ, сила тока трубки 200 мА.

Исследование напечатанных букв стандартными методами электронной и атомно-силовой микроскопии, а также методом рентгеноспектрального локального анализа не привело к положительному результату. Распределение элементов по ширине и высоте напечатанных букв было однородным, а выявить четкие морфологические дифференцирующие признаки для текстов, напечатанных различными тонерами, не удалось. Метод рентгеноспектрального локального анализа также не позволил выявить значимые различия в составе исследованных образцов букв, напечатанных тонерами фирмы “Hewlett Packard” (HP). Таким образом, экспертиза печатных документов с использованием упомянутых методов требует разработки специальных приемов.

Значимые признаки различия букв текстов были выявлены при изучении их магнитных свойств.

Одним из используемых методов был метод электронного магнитного резонанса (ЭМР). Вид кривой резонансного поглощения (спектр ЭМР) позволяет идентифицировать тип магнитного центра и определять особенности его окружения. Образно говоря, резонансный спектр является “паспортом” магнитного центра [3].

Следует отметить, что вид спектра ЭМР наночастиц существенно отличается от спектров атомов и радикалов. Это связано с тем, что в роли магнитного центра выступает сама наночастица [4–6], а резонансное поглощение определяется ларморовой прецессией полного магнитного момента наночастицы. Таким образом, магнитный момент наночастицы может быть много больше магнитного момента отдельного иона. Кроме того, ширина линии магнитного резонанса ферромагнитных наночастиц может зависеть не только от размера, но и от других факторов, в частности от формы частиц, межчастичных взаимодействий и т.д. [7, 8].

Типичные результаты измерений образцов букв методом ЭМР, представляющие кривые первой производной поглощения СВЧ-сигнала в зависимости от внешнего магнитного поля, соответствовали одиночной интенсивной резонансной линии (рис. 1), однако различались по ширине и амплитуде сигналов ЭМР. Для букв, напечатанных на принтере фирмы “Canon”, ширина линии составляла 1500–1600 Э, а относительная ампли-

туда – 0.18–0.22 отн. ед., в то время как для букв, напечатанных на принтере фирмы HP, ширина линии составляла 1090–1120 Э, относительная амплитуда – 0.41–0.47 отн. ед. Ошибка определения указанных значений не превышала 5%. По-видимому, существенные различия по ширине и амплитуде ЭМР спектров связаны с распределением частиц магнетита по размерам и концентрацией частиц магнетита в полимере. Следует отметить, что в процессе измерений наблюдали анизотропию спектров ЭМР при перпендикулярном и параллельном расположениях образцов во внешнем магнитном поле.

Результаты измерений букв, напечатанных с помощью принтеров марок “Canon” и HP, полученные на вибрационном магнитометре, приведены на рис. 2а. Представленные гистерезисные кривые характеризуются небольшой коэрцитивной силой 50–100 Э, слабым остаточным магнитным моментом  $(0.1–0.2) \cdot 10^{-3}$  единицы магнитного момента СГС и магнитным моментом в насыщении  $(1 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$  единиц магнитного момента СГС. Насыщение достигается в магнитных полях порядка 2.5–3 кЭ. Повторные измерения одних и тех же образцов давали хорошую повторяемость – 1%. Как следует из представленных гистерезисных кривых, наиболее значимыми признаками являются значения максимального магнитного момента и коэрцитивной силы образцов печатных знаков. Максимальный магнитный момент определяется концентрацией магнитных наночастиц в букве, коэрцитивная сила – распределением наночастиц магнетита по размерам и их формой. Значения максимального магнитного момента букв, напечатанных на принтерах фирм HP и “Canon”, составили  $(1.39 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$  и  $(0.68 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$  единиц магнитного момента СГС соответственно, а значения коэрцитивной силы соответственно  $79 \pm 1$  и  $94 \pm 2$  Э.

Для выяснения вопроса, связанного с различиями данных при перпендикулярном и параллельном расположениях образцов букв во внешнем магнитном поле (метод ЭМР), аналогичные измерения были выполнены с помощью вибромагнитометра. Как следует из рис. 2б, средний наклон петли гистерезиса заметно меньше при перпендикулярном направлении внешнего магнитного поля. Это явление объясняется влиянием размагничивающего поля, созданного ферромагнитными наночастицами, распределенными с некоторой плотностью в печатном знаке. Действительно, толщина печатного знака, согласно приведенным измерениям, составляет около 10 мкм, в то время как линейный размер знака в плоскости бумаги существенно больше, порядка 2–3 мм. В связи с этим размагничивающий фактор знака в плоскости листа пренебрежимо мал, в то время как размагничивающий фактор знака перпендикулярно плоскости листа близок к  $4\pi$ . Соответственно

Коэффициент поглощения СВЧ-излучения, отн. ед.

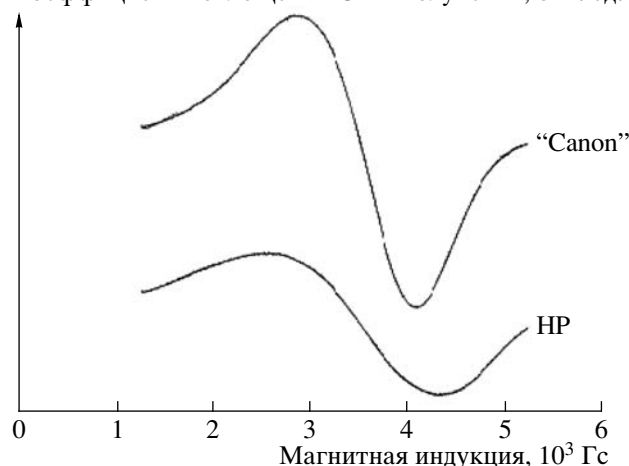


Рис. 1. Спектры электронного магнитного резонанса образцов шрифта с использованием тонеров фирм “Canon” и HP.

размагничивающее поле, возникающее при намагничивании печатного знака вдоль плоскости листа, пренебрежимо мало, а размагничивающее поле, возникающее при перпендикулярном намагничивании, можно оценить как

$$H_d = 4\pi M_0 \xi,$$

где  $M_0 = M_0(H)$  – удельная намагниченность магнитного материала,  $\xi$  – объемный коэффициент заполнения печатного знака магнитным материалом.

В грубом приближении можно принять, что средняя намагниченность магнитного материала пропорциональна действующему магнитному полю. Тогда при намагничивании знака в плоскости листа получим зависимость

$$M_0(H) = M_s \frac{H}{H_c},$$

где  $M_s = 500$  СГС/см<sup>3</sup> – намагниченность насыщения магнетита,  $H_c \approx 1000$  Э – характерное поле насыщения линейной части петли (рис. 2б). В то же время при перпендикулярном намагничивании знака имеем зависимость

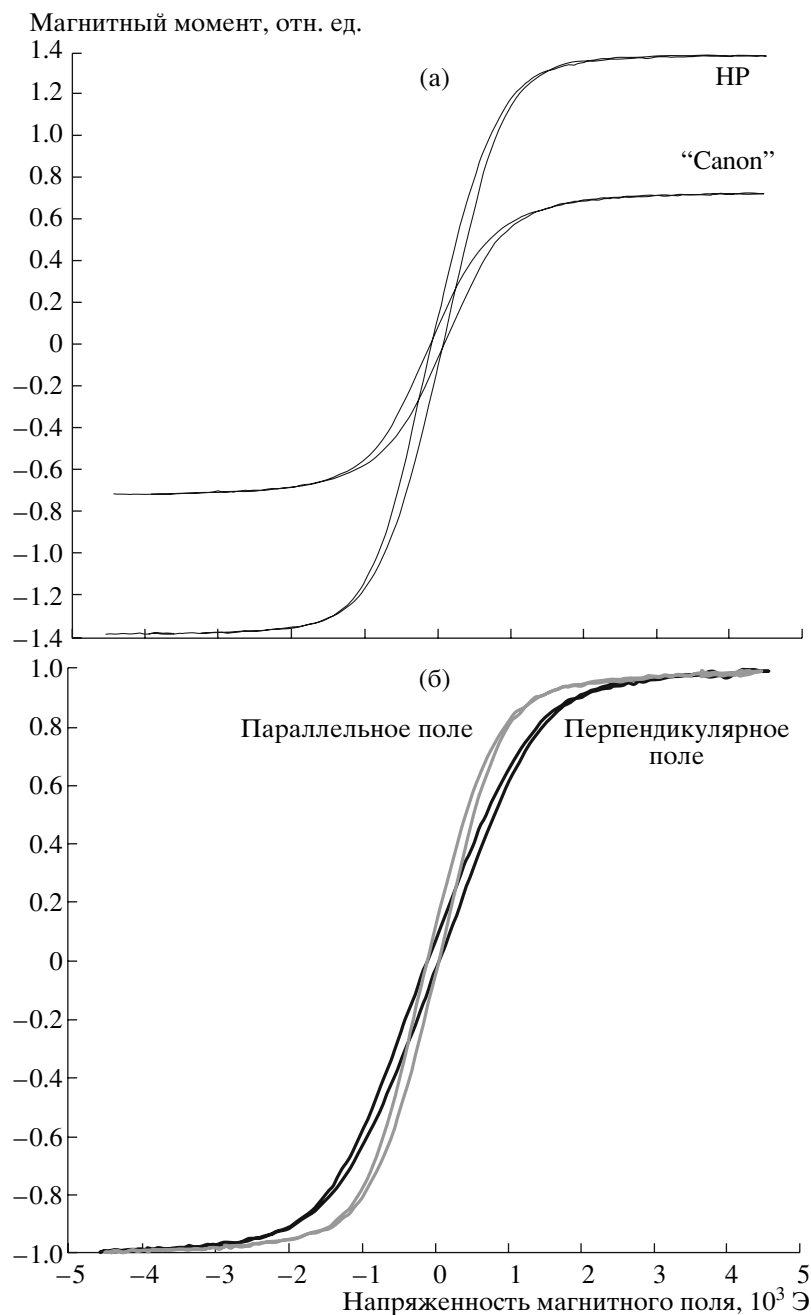
$$M_0(H) = M_s \frac{H - H_d}{H_c} = M_s \frac{H - 4\pi M_0(H) \xi}{H_c}.$$

Это соотношение можно представить в виде

$$M_0(H) = M_s \frac{H}{H_{c1}},$$

где  $H_{c1} = H_c + 4\pi M_s \xi$ .

Как видно из рисунка рис. 2б, критическое поле  $H_{c1} \approx 1600$  Э, что дает возможность оценить



**Рис. 2.** Петли гистерезиса для различных образцов печатных знаков: а – тонеры фирм “Canon” и HP; б – измеренные в магнитном поле, направленном параллельно и перпендикулярно его поверхности, в координатах приведенного магнитного момента (тонер фирмы HP).

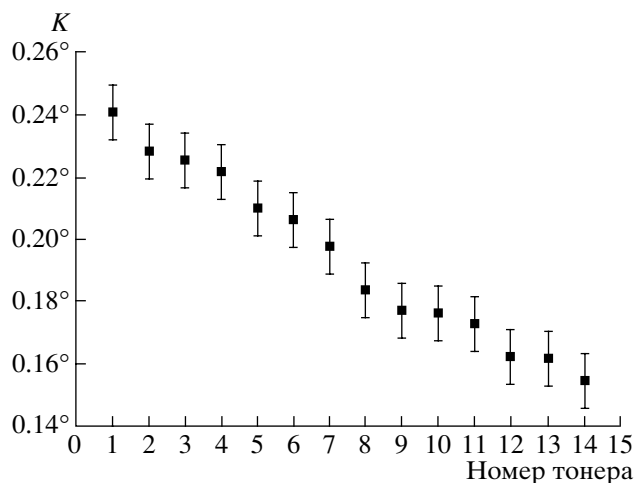
объемный коэффициент заполнения печатного знака магнитным материалом

$$\xi = \frac{H_{c1} - H_c}{4\pi M_s} = \frac{1600 - 1000}{4\pi \cdot 500} \approx 0.1$$

и хорошо совпадает с известной оценкой процентного содержания магнетита в тонере.

Выявленные в ходе магнитных измерений различия в ширине ЭМР-спектров и коэрцитивной

силе гистерезисных кривых образцов букв, напечатанных на принтерах разных фирм, связаны с распределением наночастиц магнетита по размерам в различных типах тонеров. Для подтверждения этого предположения выполнены оценки среднего размера частиц магнетита по уширению рентгеновских максимумов, которое весьма существенно для наночастиц [9]. Результаты исследований уширения рентгеновского максимума (044) магнетита различных магнитных тонеров,



**Рис. 3.** Зависимость полной ширины дифракционного пика магнетита (440) на половине высоты ( $K$ ) от марки тонера:

1 – Canon EP-25, 2 – HP Q2612A, 3 – HP C7115A, 4 – HP Q2613A, 5 – Canon Cartridge 703, 6 – HP Q5949A, 7 – Хerox 006R01044, 8 – HP 92298A, 9 – Canon EP-22, 10 – HP C4092A, 11 – HP C4096A, 12 – Kyocera TK-110e, 13 – HP 92274A, 14 – HP C3906A.

из которых следует, что они хорошо дифференцируются по этому параметру, приведены на рис. 3. На основании этих данных установлено, что средний размер наночастиц магнетита для разных тонеров находится в диапазоне 50–150 нм, и выявлены значимые различия в средних размерах наночастиц, входящих в состав тонеров, использовавшихся в различных принтерах. Подобная особенность объясняется тем, что наночастицы магнетита получают химическим путем.

Непостоянство условий синтеза приводит к изменению распределения наночастиц по размерам и, как следствие, к изменению уширения рентгеновских максимумов.

Проведенные исследования свидетельствуют, что изучение наноструктурной организации материалов позволяет значительно расширить круг методов, которые могут быть использованы в судебной экспертизе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уварова Р.М., Ванников А.В., Чуркин А.В. Основы цифровой печати. М.: МГПУ, 2005. 448 с.
2. Гудошников С.А., Козлов А.Н., Скомаровский В.С. Вибрационный магнитометр. Пат. РФ № 2279689 // Бюл. изобр. 2006. № 19.
3. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. 240 с.
4. Гехт Р.С., Игнатченко В.А., Райхер Ю.Л., Шлюмис М.И. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 1300–1311.
5. De Biasi R.S., Devezas T.C. // J. Appl. Phys. 1978. V. 49. P. 2466–2469.
6. Gazeau F., Shilov V., Bacri J.C. et al. // J. Magn. and Magn. Mater. 1999. V. 202. P. 535.
7. Berger R., Bissey J.-C., Kliava J., Daubric H. // J. Magn. Mater. 2001. V. 234. P. 535.
8. Berger R., Kliava J., Bissey J.-C. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. P. 7389.
9. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. М.: Мир, 1988. Ч. 1. 558 с.