

# Магнитные наносистемы и наноматериалы

В настоящее время одним из перспективных направлений в нанотехнологии является получение и изучение физико-химических свойств магнитных наносистем.

Магнитные наносистемы – твердые или жидкие гетерогенные дисперсные системы, содержащие в своем составе магнитные наночастицы (ферро- или ферримагнетиков), обеспечивающие системам особые технологические свойства.

К магнитным наносистемам относятся тонкопленочные и компактированные магнитные наноматериалы (как разновидность традиционных магнитных материалов), а также магнитные жидкости.

# МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

## Магнитная восприимчивость веществ и материалов

Все вещества и материалы по значению и знаку магнитной восприимчивости ( $\chi$ , безразмерная величина, характеризующая способность намагничиваться в магнитном поле) подразделяются на три основные группы:

диамагнетики ( $\chi < 0$ , не намагничиваются);

парамагнетики ( $\chi > 0$ , слабо намагничиваются);

ферромагнетики ( $\chi \gg 0$ , сильно намагничиваются).

- К диамагнетикам (магнитный момент направлен против вектора намагничивающего поля) относятся многие газы, вода, органические вещества, ионные соли и большое число металлов (Cu, Ag, Au, Sr, Be, Zn, Ga, Si, Ge, Pb, Bi и др.) Сильнейшими диамагнетиками являются сверхпроводники.
- У парамагнетиков величина  $\chi$  находится в пределах  $10^{-3}$ – $10^{-5}$ . К ним относятся щелочные металлы, Al, Sn, многие переходные металлы (Ti, Cr, W, Mn, Pt, Pd и др.), соли Fe, Co, Ni, РЗЭ и др.
- У ферромагнетиков величина  $\chi$  достигает  $10^2$ – $10^5$ . Ферромагнетиками являются  $\alpha$ -Fe, Co, Ni, Gd и др., а также некоторые сплавы.

# МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

## Традиционные ферромагнитные материалы

Основной характеристикой процесса намагничивания ферромагнетиков является кривая намагничивания (рис. 1).

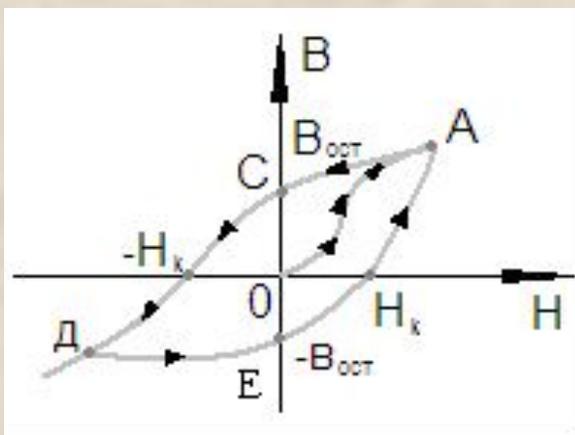


Рис. 1. Зависимость магнитной индукции  $B$  в ферромагнетике от напряженности магнитного поля  $H$

Начальный этап намагничивания описывает кривая  $OA$ .

При уменьшении величины  $H$  зависимость  $B(H)$  не совпадает с начальной зависимостью  $OA$ . В частности, при  $H = 0$  образец остается намагниченным. Величина  $B_{ост}$  называется остаточной магнитной индукцией.

Для полного размагничивания образца необходимо создать магнитное поле с напряженностью определенной величины  $H_k$ , которая называется коэрцитивной силой (имеет направление, противоположное направлению магнитного поля, которое осуществляет начальное намагничивание на участке  $OA$ ).

При дальнейшем увеличении магнитного поля наблюдаются те же стадии намагничивания, что и в области  $H > 0$ .

Обратный процесс перенамагничивания, осуществляемый путем уменьшения величины магнитного поля до нуля с последующим изменением его направления и увеличения описывается кривой  $DEA$ . Таким образом, **процессы намагничивания и перенамагничивания ферромагнетика характеризуются гистерезисом.**

# МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

## Традиционные ферромагнитные материалы

Ферромагнетизм (способность спонтанного намагничивания) обусловлен не магнитным взаимодействием атомов, а более сильной кулоновской энергией обменного взаимодействия, зависящей от ориентации спинов электронов и, следовательно, ориентации их магнитных моментов. *Ферромагнетики характеризуются одинаковой ориентацией спинов (и, соответственно, магнитных моментов) атомных электронов.*

Ферромагнетики сохраняют свои свойства (самопроизвольная намагниченность), если их температура меньше некоторой критической температуры, называемой *температурой Кюри*. При температуре, равной температуре Кюри ( $T_K$ ) в материале происходит фазовый переход второго рода, в результате которого ферромагнетик становится парамагнетиком (отсутствует самопроизвольная намагниченность) и сохраняет свойства парамагнетика для всех температур выше  $T_K$ .

Если температуру образца понизить и сделать меньше температуры Кюри, то при температуре, равной  $T_K$  происходит обратный фазовый переход и образец снова становится ферромагнетиком. Отметим, что для железа температура Кюри  $T_K = 770$  °С.

# МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

## Традиционные ферромагнитные материалы

Ферромагнитные материалы по величине коэрцитивной силы  $H_k$  (т.е. напряженности магнитного поля, при которой происходит полное размагничивание) подразделяют на:

магнитомягкие ( $H_k < 10^3$  А/м или  $< 12,5$  Э) и  
магнитотвердые ( $H_k > 10^3$  А/м или  $> 12,5$  Э).

При разработке новых магнитных материалов часто стремятся достичь максимальных значений  $H_k$ , поскольку в таком случае будет затруднено изменение направления вектора намагниченности за счет тепловых флуктуаций.

Это актуально и для магнитных наноматериалов (с магнитными наночастицами), поскольку они находят широкое применение в системах записи и хранения информации. в постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров и т.п.

Все это объясняет большой интерес специалистов различного профиля к таким системам.

# МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

## Традиционные магнитомягкие материалы

**Магнитомягкие материалы** – это материалы (ферро- и ферримагнетики), которые намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в относительно слабых магнитных полях (напряженностью  $H = 10-10^3$  А/м) и обладают малой коэрцитивной силой ( $H_c < 10^3$  А/м). Дополнительным показателем магнитной мягкости может служить высокое значение магнитной проницаемости ( $\chi \sim 10^2-10^5$ ). Их применяют в переменных магнитных полях. По характеру применения различают:

### **1) низкочастотные ( $f \leq 10^4-10^5$ Гц) магнитомягкие материалы.**

К ним относятся: железо, низкоуглеродистые и электротехнические (Fe-Si-C) стали, прецизионные сплавы (Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Si-Al, Fe-Al), а также аморфные ферромагнитные материалы (типа Fe-Si-B-Nd).

Кристаллические ферромагнитные материалы обладают хорошей технологичностью. Например, Fe-Ni –сплавы (пермаллой) позволяют получать ленты толщиной до 0,5 мкм, которые используют (до частот  $10^5$  Гц) в качестве экранов электромагнитного излучения, сердечников трансформаторов.

Аморфные ферромагнитные материалы (получаемые с помощью специальных технологий) обладают малым магнитным сопротивлением и находят применение при создании трансформаторов, магнитных экранов, систем магнитной памяти и головок магнитофонов.

### **2) высокочастотные ( $f > 10^5$ Гц) магнитомягкие материалы.**

К ним относятся: *магнитные диэлектрики* (ферриты Ni, Co, Mn, Y, Cd, Sm) и *магнитные пленки* (тонкий слой ферро- или ферримагнетика толщиной от нанометра до нескольких микрометров).

Магнитные диэлектрики (ферримагнетики) обладают очень низкой электропроводностью (характерной для обычных диэлектриков) и высокой оптической прозрачностью (что позволяет их использовать в устройствах магнитного управления параметрами оптического пучка).

Магнитные пленки отличаются от массивных образцов магнетиков рядом физических свойств, и находят широкое применение в электронике (и смежных областях: радиотехнике, вычислительной технике и ряде других).

# МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

## Традиционные магнитотвердые материалы

**Магнитотвердые материалы** – ферромагнитные материалы, которые намагничиваются до насыщения и перемагничиваются в сравнительно сильных магнитных полях (напряженностью  $H \sim 10^3\text{--}10^5$  А/м) и характеризуются высокими значениями коэрцитивной силы ( $H_c > 10^3$  А/м). Дополнительными показателями магнитной твердости могут служить высокие значения остаточной индукции ( $B_{\text{ост}} = 0,5\text{--}15$  Тл) и максимальной плотности магнитной энергии ( $(BH)_{\text{max}} = 10\text{--}10^3$  кДж/м<sup>3</sup>).

По преобладающему технологическому признаку различают **четыре группы магнитотвердых материалов**:

1. Углеродистые легированные стали, характеризующиеся умеренными значениями коэрцитивной силы ( $\sim 6 \cdot 10^3$  А/м) и плотности магнитной энергии ( $\sim 4$  кДж/м<sup>3</sup>), что ограничивает область их применения.
2. Недеформируемые литые сплавы системы Al-Ni-Fe (с добавками кремния, кобальта, титана, ниобия, меди). Они обладают повышенными значениями плотности магнитной энергии (10–60 кДж/м).
3. Деформируемые (пластической обработкой) сплавы систем Fe-Co-Cr или Fe-Co-V, а также сплавы на основе благородных металлов: Pt-Co, Pt-Fe, Pd-Fe. Магнитные характеристики деформированных сплавов превышают аналогичные характеристики для недеформированных сплавов (например,  $(BH)_{\text{max}} \sim 100$  кДж/м<sup>3</sup>).
4. Металлические ферромагнитные (например, Sm-Co) и оксидные ферритные (например, BaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) материалы, получаемые прессованием порошков с их последующей термообработкой.

Магнитотвердые материалы (характеризующиеся высокой напряженностью магнитного поля для размагничивания) используют не только для изготовления сердечников различных электромагнитных устройств и трансформаторов, но в системах записи, считывания и хранения информации, в постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров и т.п.

# МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

## Сегнетоэлектрики (*ферроэлектрики*)

Кроме ферромагнитных материалов для магнитной записи информации используют также сегнетоэлектрики (в англоязычной литературе – ферроэлектрики), которые не обладают свойствами самопроизвольной намагниченности, но обладают особыми электрическими свойствами.

- **Сегнетоэлектрики** – кристаллические материалы, состоящие (при температурах ниже температуры Кюри) из самопроизвольно поляризованных и упорядоченных электрических диполей, обладающих способностью к обращению полярности в электрическом поле определенной силы.

Для сегнетоэлектриков коэрцитивная сила определяется как величина напряженности электрического поля, необходимая для его полной деполяризации.

Типичными представителями этого класса материалов являются  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ .

## МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

**В настоящее время большой интерес специалистов различного профиля связан с разработкой *магнитных наноматериалов*.**

**Это обусловлено, во-первых, тем, что наличие наночастиц в магнитном материале может заметно увеличивать не только *магнитную анизотропию*, но и *намагниченность материала* (в расчете на один атом).**

**При этом магнитная восприимчивость наночастиц может достигать значения  $\chi = 10^6$ , что заметно больше, чем у массивного образца.**

**Во-вторых, отличия в температурах Кюри (температуре самопроизвольного установления параллельной ориентации спинов) для наночастиц и соответствующих макроскопических фаз могут достигать сотен градусов.**

# МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

## Магнитные наночастицы и их особые свойства

**Аномалий магнитной восприимчивости наночастиц некоторых веществ (при уменьшении размера частиц до 10 нм):**

1) **неферромагнитные вещества могут становиться ферромагнитными.** Так, уже при комнатной температуре свойства ферромагнетиков проявляют наночастицы типичных немагнитных материалов –  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ . Ферромагнетизм проявляют также наночастицы нитридов ( $\text{GaN}$ ), халькогенидов ( $\text{CdS}$ );

2) **для ферромагнетиков может уменьшаться намагниченность насыщения.** Так, с уменьшением размера сферических частиц магнетита от 90 до 10 нм намагниченность насыщения (измеренная в магнитном поле с напряженностью  $H = 796$  кА/м) снижается от 80 до  $54 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ ;

3) **для ферромагнетиков существенно (экспоненциально) уменьшается длительность перемагничивания.** Поэтому *наночастицы магнитных материалов повышают быстроедействие магнитных устройств записи информации;*

4) **ферромагнетики (например,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и ферримагнетики (например,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) при комнатной температуре могут самопроизвольно терять ферромагнитные свойства (и переходить в суперпарамагнитное состояние).**

# МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

## Примеры магнитных наночастиц

*Примеры наночастиц, обладающих магнитными свойствами:*

- 1) монометаллические наночастицы (Fe, Co, Ni);
- 2) биметаллические наночастицы сплавов ( $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{80}$  (пермаллой),  $\text{FeNi}_3$ ,  $\text{FeCo}$ ,  $\text{FePt}$ ,  $\text{FePd}$ ,  $\text{FeMo}$ ,  $\text{CoPt}$ ,  $\text{CoPt}_3$ ,  $\text{CoNi}$ ,  $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ ,  $\text{MnPt}_3$ );
- 3) триметаллические наночастицы сплавов ( $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Pt}_{100-x-y}$ );
- 4) оксидные наночастицы ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (маггемит),  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ );
- 5) ферриты ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_{0.68}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.07}\text{O}_4$ );
- 6) многокомпонентные наночастицы аморфных и кристаллических металлических сплавов на основе Fe или Ni (легированных B, Si, Cu, Nb, например,  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{15}\text{Si}_4$ ,  $\text{Fe}_{74}\text{Si}_{13}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}_{80}\text{B}_{13}\text{Si}_7$  и др.);
- 7) бислойные core-shell наночастицы (металлические наночастицы, покрытые слоем оксида –  $\text{Fe@Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FePt@Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ni@NiO}$ );
- 8) бислойные оксидные наночастицы (покрытые слоем другого оксида –  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ).

# МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

## К свойствам магнитных наночастиц

***Магнитные свойства наночастиц определяются многими факторами, среди которых следует выделить:***

- химический состав,
- тип кристаллической решетки и степень ее дефектности,
- размер, форма и морфология частиц,
- взаимодействие частиц с окружающей их матрицей и соседними частицами.

***Изменяя размеры, форму, состав и строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками наноматериалов на их основе.*** Однако контролировать все эти факторы при синтезе примерно одинаковых по размерам и химическому составу наночастиц удастся далеко не всегда, поэтому свойства однотипных наноматериалов могут сильно различаться.

# МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

## Супермагнетизм магнитных частиц и его применение

**Суперпарамагнетизм** – способность наносистемы магнетизироваться с помощью внешнего магнитного поля, не проявляя магнитного гистерезиса, и терять магнетизм при удалении магнитного поля (*коэрцитивная сила и остаточная магнитная индукция наноматериала в суперпарамагнитном состоянии равны нулю*).

Суперпарамагнитные наночастицы находят применение:

- для изготовления устройств со сверхвысокой плотностью записи информации, ее считывания и хранения;
- для создания магнитных жидкостей (МЖ);
- для повышения контраста в магниторезонансной томографии (МРТ).

# МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

## Другие применения магнитных наночастиц

Из других применений магнитных наночастиц следует выделить:

- направленный перенос лекарств;
- сепарация биологических объектов вирусов и бактерий (*в качестве сепарируемого носителя*);
- удаление органических отходов из воды, с последующей их каталитической переработкой (*в качестве адсорбента и одновременно катализатора*).

# МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

## *Получение магнитных наночастиц*

Имеются два подхода для получения наночастиц магнитных материалов:

измельчение компактных материалов (дроблением, испарением-конденсацией) – подход «сверху»;

сборка наночастиц из атомов, ионов, молекул – подход «снизу».

Концепция сборки «снизу» располагает большим числом возможностей для контроля над размерами, формой, составом, структурой и физическими свойствами наночастиц.

***Одним из наиболее удобных путей для получения магнитных наночастиц является проведение химических реакций в растворах.*** В этом случае формирование наночастиц достигается путем подбора определенных условий протекания реакции (тип реакции, растворитель, температура, поверхностно-активное вещество-стабилизатор).

***Вопрос подбора стабилизатора имеет очень важное значение,*** так как стабилизатор может химически модифицировать поверхность наночастиц, а значит, существенно влиять и даже изменять свойства наноматериала (изменять магнитное поведение наночастиц). Это связано с тем, что модифицированная поверхность наночастиц может иметь совсем иные магнитные характеристики по сравнению с ядром частицы из-за взаимодействия внутренних атомов с внешними атомами.

# МАГНИТНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

## *Получение магнитных наночастиц*

**Имеются три основных химических метода получения магнитных наночастиц:**

- гидролиз (метод Массарта и его модификации);
- межфазный синтез (метод микроэмульсий);
- термолиз.

# Получение магнитных наночастиц гидролизом солей

## Гидролиз

### осадительный

(для оксидных и ферритных наночастиц):

- а) в водной щелочной среде;
- б) в среде многоатомного спирта (глицерин или этиленгликоль)

## Гидролиз

### гидротермальный

(для биметаллических наночастиц)

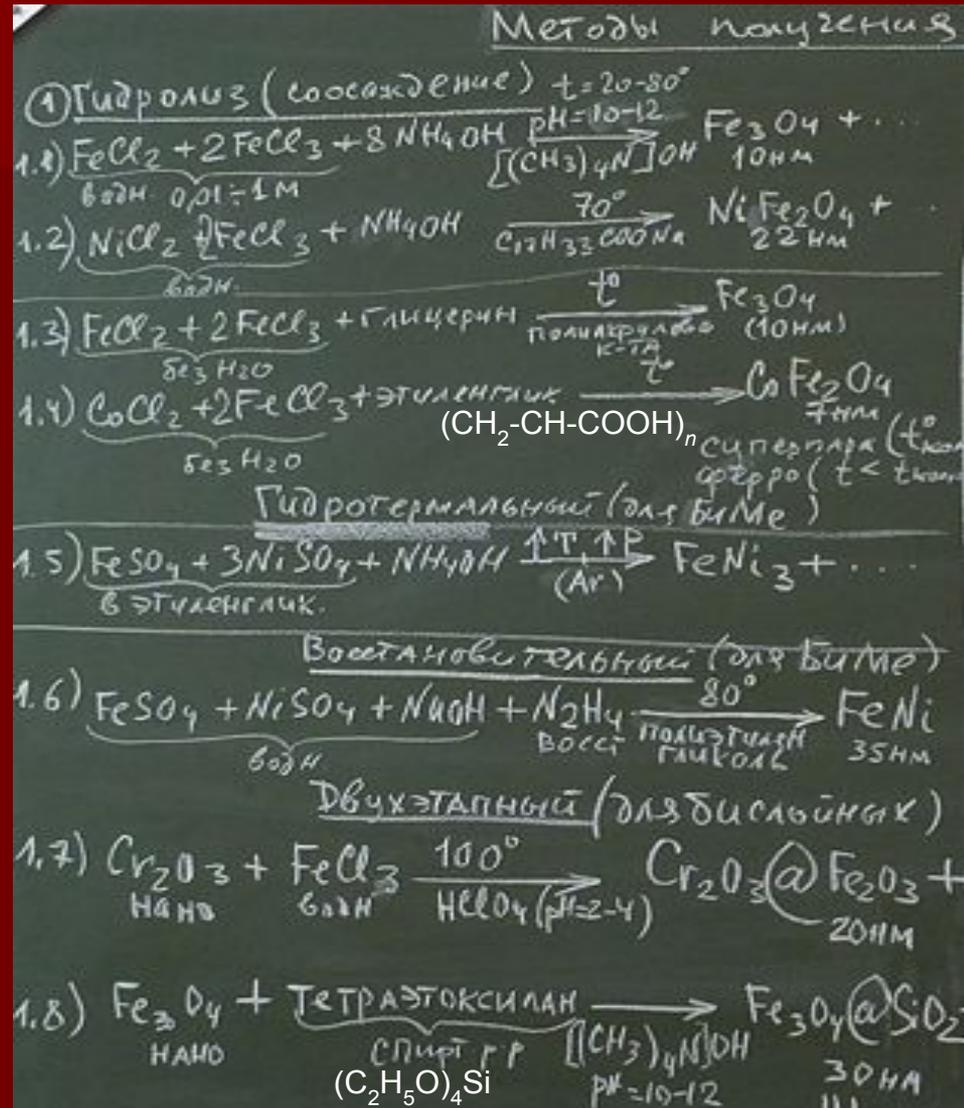
## Гидролиз

### восстановительный

(для биметаллических наночастиц)

## Гидролиз

двухэтапный (для бислойных оксидных наночастиц)



Все виды гидролиза обеспечивают размер магнитных наночастиц не более 30 нм, но не обеспечивают высокой степени их монодисперсности (разброс по размерам 10–30 %).

## Получение магнитных наночастиц гидролизом солей

### Пример синтеза гидрофильных наночастиц магнетита (осадительно-восстановительным гидролизом соли железа(III) в среде многоатомного спирта при нагревании)

- В качестве прекурсора используют соль  $\text{FeCl}_3$ , растворенную в этиленгликоле. Здесь двухатомный спирт (этиленгликоль) является не только растворителем, но и восстановителем для соли.
  - В качестве стабилизатора синтезируемых магнитных наночастиц чаще всего используют полиакриловую кислоту  $(\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH})_n$  (низкой степени полимеризации  $n = 200-3000$ ), которую вводят в спиртовой раствор прекурсора непосредственно перед синтезом. Карбоксильные группы полиакриловой кислоты склонны к взаимодействию с целевыми наночастицами, предохраняют их от агломерации и обеспечивают им гидрофильность.
- Типичный вариант осадительно-восстановительного гидролиза с использованием этиленгликоля заключается в следующем:**
- Композицию из полиакриловой кислоты, соли железа (III) и этиленгликоля нагревают при перемешивании до **220 °С в атмосфере азота**, затем производят изотермическую выдержку до образования прозрачного раствора.
  - К образовавшемуся прозрачному раствору быстро добавляют спиртовой раствор гидроксида натрия (в этиленгликоле). Реакцию гидролиза проводят в условиях перемешивания в течение 10 мин, что обеспечивает осаждение гидрофильных монодисперсных магнитных наночастиц магнетита контролируемого размера (от 3 нм до 10 нм).
  - Выделение наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  из образующейся дисперсии производят центрифугированием.

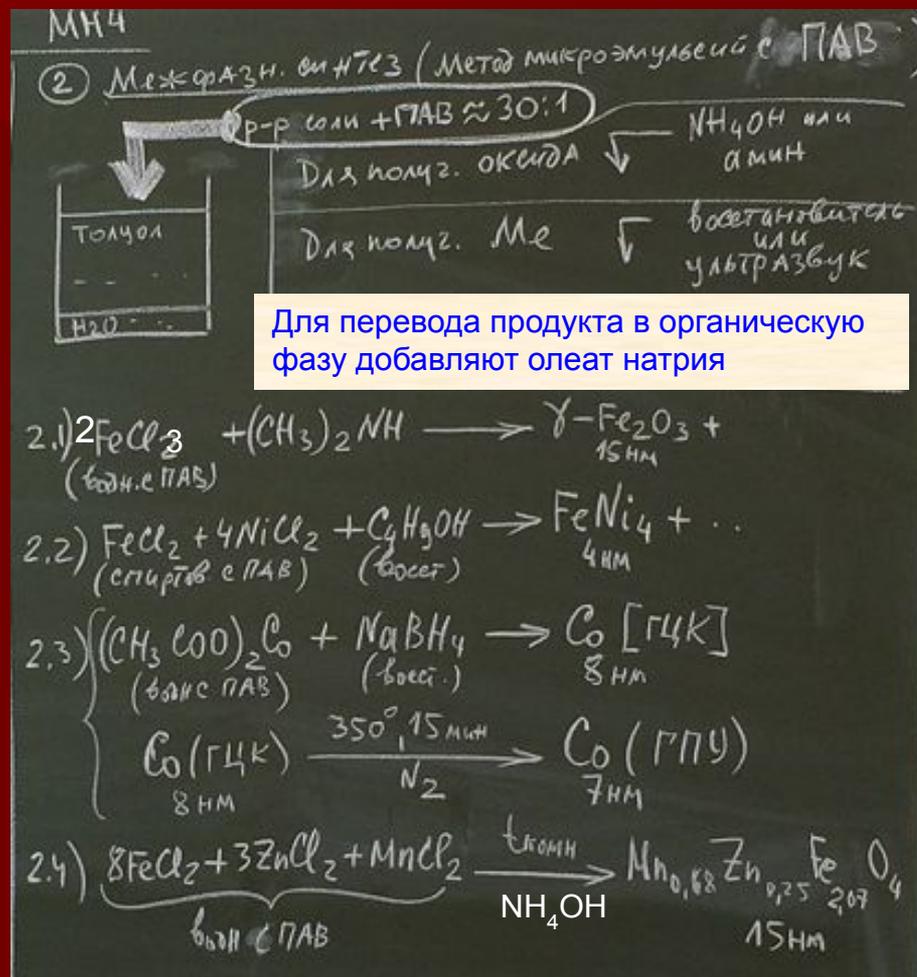
# Получение магнитных наночастиц межфазным синтезом (введение в двухфазную систему раствора соли + ПАВ (30:1), интенсивное перемешивание при комнатной температуре)

**Аминный синтез  
в водной микроэмульсии**  
(для оксидных наночастиц)

**Восстановительный синтез  
в спиртовой микроэмульсии**  
(для биметаллических наночастиц)

**в водной микроэмульсии**  
(для металлических наночастиц)

**Аммиачный синтез  
в водной микроэмульсии**  
(для ферритных наночастиц)



Для повышения монодисперсности магнитных наночастиц водную (или спиртовую) фазу берут в существенном недостатке по отношению к органической фазе (толуол, гексан).

В качестве ПАВ используют классические бифункциональные органические вещества (стеарат натрия) или стиральный порошок (гексадецилсульфат натрия).

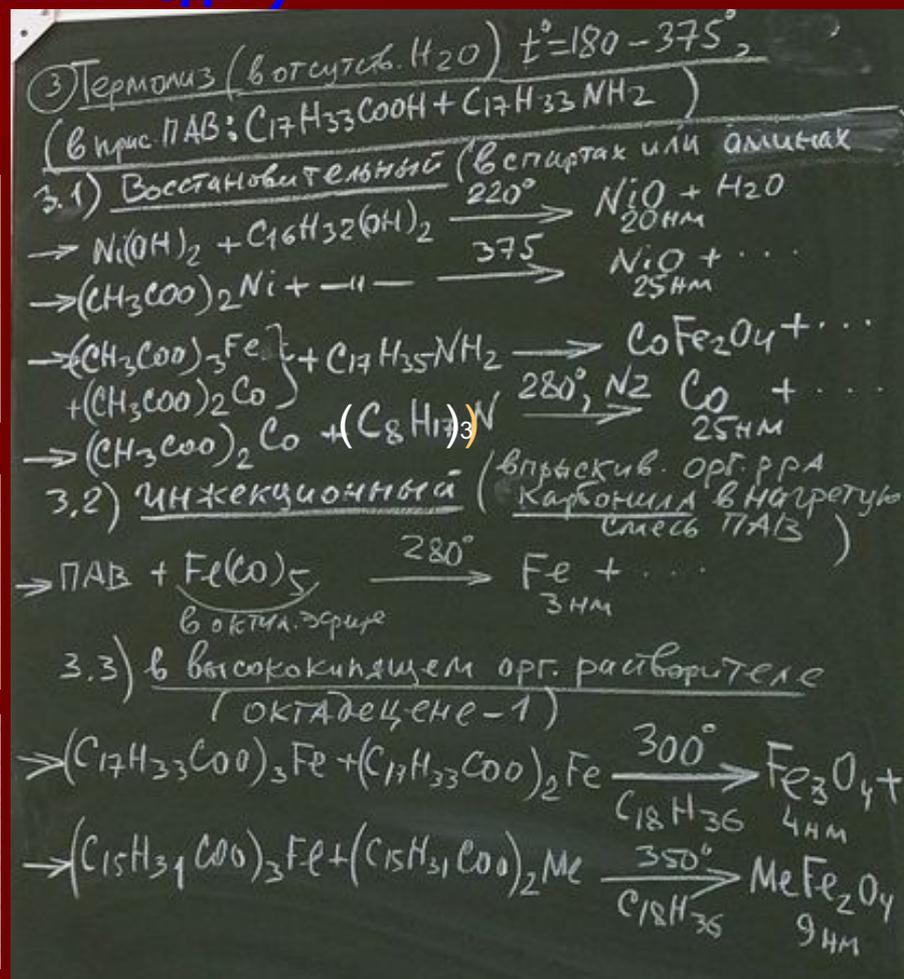
# Получение магнитных наночастиц термоллизом при 180–380 °С

(с использованием смеси ПАВ:  $C_{17}H_{33}COOH + C_{17}H_{33}NH_2$ ,  
при отсутствии воды)

**Восстановительный термоллиз**  
твёрдофазных ацетатов (гидроксидов)  
в среде твёрдого спирта или амина  
(для оксидных, ферритных и  
металлических наночастиц)

**Инжекционный термоллиз**  
органических растворов карбониллов  
в нагретую смесь ПАВ  
(для металлических наночастиц)

**Термоллиз (солей высокомолеку-**  
**лярных карбоновых кислот) в**  
**среде высококипящего**  
**органического растворителя**  
(для оксидных и ферритных наночастиц)



Отсутствие воды при термоллизе позволяет получать магнитные наночастицы с высокой степенью монодисперсности (разброс по размерам менее 5 %).

Для полного удаления ПАВ осуществляют 6 циклов отмывки (смесью гексан + этанол) в условиях центрифугирования.