

Магнитные наночастицы

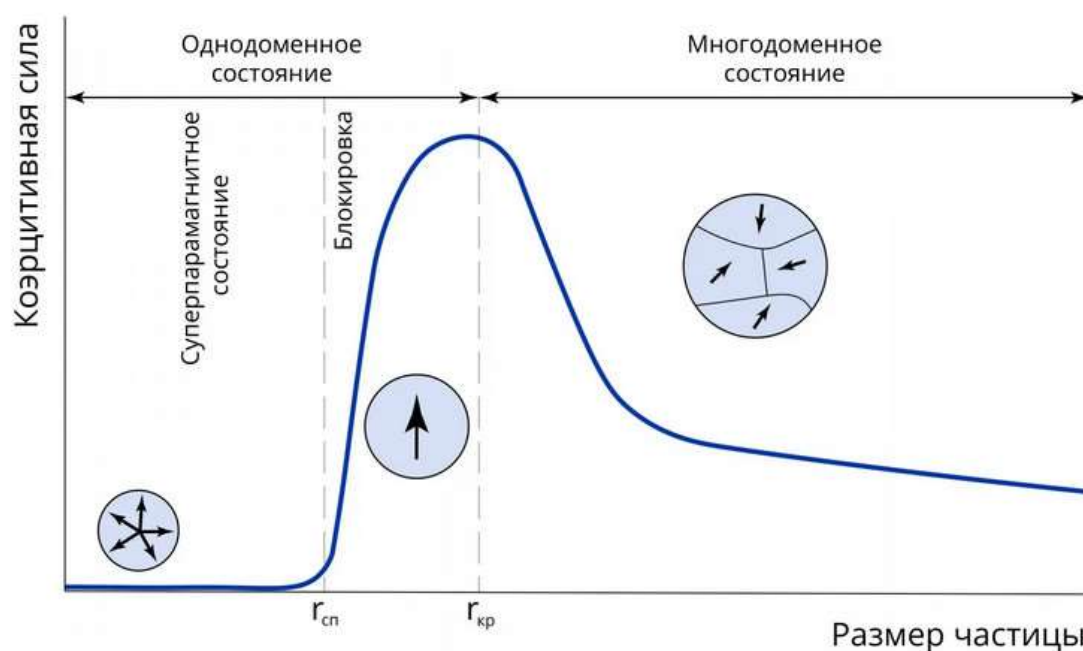
Магнитные наночастицы, объекты с характерными линейными размерами 1–100 нм, обладающие ярко выраженными магнитными свойствами, которыми можно управлять с помощью внешнего магнитного поля. Наряду с собственно магнитными материалами (Fe, Co, Ni, а также другие переходные или редкоземельные металлы, их соединения и сплавы) магнитные наночастицы могут содержать диамагнитные компоненты, придающие им дополнительные функциональные возможности (например, органические соединения для биологических применений). Структуры на основе магнитных наночастиц (агрегаты, капсулы и т. п.) достигают размеров в несколько микрометров. Магнитные наночастицы могут являться основным компонентом объёмных материалов (магнитных жидкостей, гелей, пен и т. п.).

Несмотря на относительную молодость терминов «наночастицы», «наноструктуры», «нанотехнологии» и т. п., наноматериалы в форме нанодисперсных коллоидных систем известны человечеству на протяжении нескольких тысячелетий (например, коллоидное золото стёкол для кубков и витражей). Магнитные наночастицы в природе существуют в виде включений в различных минералах и организмах (в бактериях, моллюсках, птицах, млекопитающих). Так, некоторые бактерии содержат цепочки из частиц Fe_2O_3 размером до 100 нм и используют их для направленного движения в магнитном поле Земли (магнитотаксис).

Физические свойства магнитных наночастиц

Для материалов, состоящих из магнитных наночастиц, характерно явление суперпарамагнетизма. Наночастицы имеют магнитные моменты, которые в десятки тысяч раз превосходят магнитные моменты отдельного атома парамагнетика, но и они вследствие своей малости подвержены действию тепловых флуктуаций. В отсутствие внешнего магнитного поля намагниченность ансамбля наночастиц со временем уменьшается (релаксирует) по экспоненциальному закону. Для магнитных наночастиц возможны 2 механизма магнитной релаксации – релаксация Броуна и релаксация Нееля. В 1-м случае, характерном для магнитных жидкостей, разупорядочение магнитных моментов происходит за счёт механического вращения наночастиц под действием хаотического движения молекул окружающей среды. Во 2-м – вызванный тепловыми флуктуациями поворот магнитного момента наночастицы происходит без механического вращения частицы. Неелевская релаксация превалирует при размерах частиц меньше 10 нм и остаётся единственным механизмом магнитной релаксации в средах с большой вязкостью, а также в случае магнитных наночастиц, механически закреплённых на подложке или в твёрдой диамагнитной матрице.

Оба механизма предполагают увеличение характерного времени релаксации с понижением температуры. При достаточно низкой температуре магнитные наночастицы не успевают релаксировать за время наблюдения, и в этом случае говорят о их блокировке. Поэтому наряду с температурой Кюри, при которой возникает магнитное упорядочение, суперпарамагнетик также характеризуется температурой блокировки, при которой характерное время релаксации равно времени наблюдения. Выше этой температуры магнитные наночастицы ведут себя как суперпарамагнитные, ниже – как заблокированные. При стремлении температуры к абсолютному нулю время релаксации магнитных наночастиц остаётся конечным за счёт квантовых размерных эффектов – переориентации магнитного момента за счёт квантовых флуктуаций (туннелирования намагниченности).



$r_{сп}$ – радиус суперпарамагнитного состояния; $r_{кр}$ – критический радиус.

Зависимость коэрцитивной силы материала из магнитных наночастиц от размера наночастицы.

Зависимость коэрцитивной силы материала, состоящего из магнитных наночастиц, от размера частиц показана на рисунке. Максимум коэрцитивной силы наблюдается при критическом размере $r_{кр}$, разделяющем многодоменные и однодоменные частицы. Размеры первых достаточно велики, чтобы в них могли существовать несколько магнитных доменов, разделённых доменными границами. В однодоменных магнитных наночастицах вследствие их малости разбиение на домены невозможно. Важной особенностью магнитных наночастиц является возрастание роли активных поверхностных атомов, которые по своему кристаллографическому окружению и электронной структуре отличаются от атомов в объёме наночастицы. Для наночастиц размером несколько нанометров их доля

превышает 70–90 % (в отличие от объёмных материалов, в которых доля поверхностных атомов исчезающе мала). Это обуславливает не только высокую химическую активность магнитных наночастиц, характерную для всех мелкодисперсных материалов, но и необычные магнитные свойства. Так, наночастицы могут проявлять магнитные свойства, даже если их материал в объёмном состоянии магнитными свойствами не обладает и является, например, сегнетоэлектриком. Различие между свойствами объёмных и поверхностных атомов может проявляться и в пределах одной магнитной наночастицы. Например, основной объём наночастицы имеет ферромагнитное упорядочение, а оболочка – антиферромагнитное. Вследствие этого достигаются большие величины как магнитного момента, так и магнитной анизотропии наночастицы.

Методы получения магнитных наночастиц

Физические и химические свойства магнитных наночастиц существенно зависят от метода их синтеза и химического состава. В настоящее время разработаны разнообразные методы получения магнитных наночастиц: химические (соосаждение, термолит, золь-гель процессы, синтез в нанореакторах – мицеллах и др.); физические (механическое дробление, конденсация, сборка атомов с помощью туннельных и атомных силовых микроскопов, фотолиз), а также биосинтез с использованием магнитотактических бактерий [2]. Магнитные наночастицы металлов химически крайне активны и быстро окисляются на воздухе. Поэтому их, как правило, покрывают защитным слоем (например, золота), а также используют в качестве включений в композиционные материалы на основе неорганических или полимерных матриц, предохраняющих магнитные наночастицы от окисления. Матрицы и защитные покрытия из органических веществ также используют для предотвращения нежелательного явления – агрегации наночастиц (образования цепочек за счёт магнитного притяжения).

Применение магнитных наночастиц

Установлено, что использование магнитных наночастиц в технике и медицине, как правило, более эффективно, чем использование, например, сыпучих и других материалов. Магнитные наночастицы применяют при создании нанокompозитных катализаторов, систем хранения данных, в качестве контрастных агентов в магниторезонансной томографии, для экологической реабилитации мест разлива нефтепродуктов, для задач микрофлюидики и т. д. В устройствах магнитной записи информации суперпарамагнетизм магнитных наночастиц является существенным фактором, ограничивающим плотность записи (суперпарамагнитный предел). Для предотвращения потери информации за счёт тепловых флуктуаций используют магнитные наночастицы с большой магнитной анизотропией, которые при комнатной температуре находятся в заблокированном состоянии.

Магнитные наночастицы (как правило, размером около 10 нм) являются важнейшим компонентом магнитных жидкостей, на основе которых

разрабатываются уникальные методы магнитожидкостной гипертермии (магнитной гипертермии) и управляемой магнитным полем локальной доставки лекарств (магнитной доставки препаратов), гормонов и т. п. в требуемое место в необходимом объеме. При магнитожидкостной гипертермии для оптимизации вызванного переменным магнитным полем тепловыделения магнитных наночастиц задействуют как механизмы магнитной релаксации Броуна и Нееля, так и магнитные потери на гистерезис.

Пятаков Александр Павлович, Тишин Александр Метталинович

Библиография

- Губин С. П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 6. – С. 539.
- Тишин А. М. Наноразмерный магнетизм. Учебное пособие для вузов. Ч. 1 / А. М. Тишин, Ю. И. Спичкин. – Москва : Московский государственный университет, 2012.
- Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications / Wei Wu, Zhaohui Wu, Taekyung Yu [et al.] // Science and Technology of Advanced Materials. – 2015. – Vol. 16, № 2. – Art. 023501.