

Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства

С.П.Губин, Ю.А.Кокшаров, Г.Б.Хомутов, Г.Ю.Юрков

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)954–1279*

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Физический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095)932–8820*

Систематизированы основные методы получения магнитных наночастиц. Проанализированы и обобщены экспериментальные данные об их свойствах. Рассмотрены основные теоретические представления об особенностях магнетизма наночастиц.

Библиография — 416 ссылок.

Оглавление

I. Введение	539
II. Наночастицы и материалы на их основе (классификация, определения)	540
III. Методы получения магнитных наночастиц и наноматериалов	541
IV. Наиболее распространенные магнитные наночастицы	548
V. Методы стабилизации наночастиц	551
VI. Типы материалов, содержащих магнитные наночастицы	552
VII. Магнитные наночастицы в биологических объектах	554
VIII. Физические методы определения состава и размеров наночастиц	556
IX. Особенности магнетизма наночастиц (теория)	557
X. Магнитные характеристики наночастиц (экспериментальные данные)	563
XI. Дальнейшие перспективы исследования магнитных наночастиц	567
XII. Заключение	568

I. Введение

В последние два десятилетия в научную лексику стремительно ворвался ряд новых терминов с префиксом «нано»: наночастица, наноструктура, нанотехнология, наноматериал, нанокластер, нанохимия, нанокolloиды, нанореактор и т.д. Издается ряд новых журналов, посвященных исключительно этой тематике, появились монографии с соответ-

ствующими названиями, а также «нано»-профилированные институты, кафедры и отдельные лаборатории; проводятся многочисленные конференции. В большинстве случаев новые названия даны давно известным объектам или явлениям, однако появились и новые объекты, которые были недоступны исследователям еще 20 лет назад. К ним относятся фуллерены, квантовые точки, нанотрубки, нанопленки и нанопровода, т.е. объекты, размеры которых хотя бы по одному измерению лежат в нанометровом диапазоне (10^{-7} – 10^{-9} м).

Повышенный интерес исследователей к нанообъектам вызван обнаружением у них необычных физических и химических свойств, что связано с проявлением так называемых «квантовых размерных эффектов». Последние возникают в том случае, когда размеры исследуемых систем сравнимы с длинами де-бройлевских волн распространяющихся в них электронов, фононов или экситонов.

Одной из главных причин изменения физических и химических свойств малых частиц по мере уменьшения их размеров является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.п.), чем атомы объемной фазы. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию доли поверхностной энергии в ее химическом потенциале.

В настоящее время уникальные физические свойства наночастиц интенсивно изучаются.¹ Особое место среди них занимают магнитные свойства, в которых наиболее отчет-

С.П.Губин. Доктор химических наук, заведующий лабораторией химии наноматериалов ИОНХ РАН. Телефон: (095)954–7136, e-mail: gubin@igic.ras.ru

Область научных интересов: химия кластеров и наночастиц, наноматериалы.

Ю.А.Кокшаров. Кандидат физико-математических наук, старший преподаватель Физического факультета МГУ.

Телефон: (095)939–2973, e-mail: yua_koksharov@rambler.ru

Область научных интересов: магнитные свойства конденсированных сред.

Г.Б.Хомутов. Кандидат физико-математических наук, доцент того же факультета. Телефон: (095)939–3025, e-mail: gbk@mail.ru

Область научных интересов: наноматериалы, нанобиотехнология.

Г.Ю.Юрков. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии наноматериалов ИОНХ РАН.

Телефон: (095)954–7136, e-mail: gy_yurkov@mail.ru

Область научных интересов: химия наночастиц, наноматериалы.

Дата поступления 9 января 2004 г.

ливо проявляются различия между массивным (объемным) материалом и наноматериалом. В частности, показано, что намагниченность (в расчете на один атом) и магнитная анизотропия наночастиц могут быть заметно больше, чем у массивного образца, а отличия в температурах Кюри (T_C) или Нееля (T_N), т.е. в температурах самопроизвольного установления параллельной или антипараллельной ориентации спинов, наночастиц и соответствующих макроскопических фаз достигают сотен градусов. Кроме того у магнитных наноматериалов обнаружен ряд необычных свойств — гигантское магнитосопротивление, аномально большой магнитокалорический эффект и др.

Магнитные свойства наночастиц определяются многими факторами, среди которых следует выделить химический состав, тип кристаллической решетки и степень ее дефектности, размер и форму частиц, морфологию (для структурно неоднородных частиц[†]), взаимодействие частиц с окружающей их матрицей и соседними частицами. Изменяя размеры, форму, состав и строение наночастиц, можно в определенных пределах управлять магнитными характеристиками материалов на их основе. Однако контролировать все эти факторы при синтезе примерно одинаковых по размерам и химическому составу наночастиц удается далеко не всегда, поэтому свойства однотипных наноматериалов могут сильно различаться.

За последние годы в области разработки магнитных наноматериалов произошли изменения, которые, без преувеличения, можно назвать революционными. Это связано как с разработкой эффективных методов получения и стабилизации магнитных частиц нанометровых размеров, так и с развитием физических методов исследования таких частиц. Например, стало возможным получение нанометровых металлических или оксидных частиц не только в виде феррожидкостей (технология приготовления которых была разработана еще в 1960-е годы),^{2,3} но и в виде частиц, внедренных в различные «жесткие» матрицы (полимеры, цеолиты и др.).

Впервые магнитные характеристики материала, состоящего из немагнитной твердой диэлектрической матрицы и распределенных в ней магнитных наночастиц (3–10 нм), были описаны в 1980 г.⁴ Наличие в таком материале наночастиц[‡] и их состав были установлены методами рентгеновского малоуглового рассеяния и мёссбауэровской спектроскопии.⁵ В дальнейшем эти образцы были повторно исследованы современными методами, и полученные ранее результаты в основном подтвердились.⁶

Магнитные наночастицы широко распространены в природе и встречаются во многих биологических объектах.⁷ Магнитные наноматериалы используются в системах записи и хранения информации, в новых постоянных магнитах, в системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров и т.п. Все это объясняет большой интерес специалистов различного профиля к таким системам.

Прикладным аспектам современного состояния технологии магнитной записи и ее перспективам посвящена обширная литература.⁸ В настоящее время в магнитных лентах или дисках в качестве сред для магнитной записи информации чаще всего используют порошки с зернами γ - Fe_2O_3 , $\text{Co}-\gamma$ - Fe_2O_3 , Fe или $\text{Fe}-\text{Co}$ микронных размеров. В этом случае для записи одного бита информации требуется примерно 10^9

[†] Неоднородными являются практически все частицы, поскольку свойства поверхностных и внутренних областей частицы неизбежно различаются. Можно с уверенностью утверждать, что любая наночастица имеет «оболочку», но не всегда имеет выраженное «ядро».

[‡] В те годы термина «наночастица» еще не было, и для обозначения тех же объектов употребляли термин «безлигандные металлические кластеры» или просто «кластеры».

атомов,⁹ в то время как при использовании наноматериалов (частиц диаметром 10 нм) — не более 10^5 атомов. Таким образом, переход к магнитным наноматериалам позволяет повысить плотность записи информации в 10^3 – 10^4 раз.

Среди магнитных материалов, нашедших широкое технологическое применение, следует отметить различные ферромагнетики. Одной из наиболее важных характеристик ферромагнетика является коэрцитивная сила (H_c) — величина напряженности магнитного поля H , соответствующая точке на симметричной петле гистерезиса ферромагнетика $B(H)$, для которой $B = 0$. Здесь B — индукция магнитного поля в ферромагнитном образце с нулевым размагничивающим фактором (например, в длинном цилиндре, ось которого направлена вдоль поля). Кроме H_c , в литературе встречается собственная коэрцитивная сила (H_{ci}), определяемая как величина напряженности магнитного поля в точке $M = 0$ на симметричной петле гистерезиса ферромагнетика $M(H)$, где M — намагниченность ферромагнитного образца с нулевым размагничивающим фактором. Коэрцитивная сила и собственная коэрцитивная сила, как правило, численно близки, но это разные физические величины. При разработке новых магнитных материалов часто стремятся достичь максимальных значений H_c . Современные магнитные материалы характеризуются значениями $H_c = 2$ – 3 кЭ (см. раздел IX).

По величине коэрцитивной силы ферромагнетики делятся на магнитомягкие ($H_c < 12.6$ Э) и магнито жесткие ($H_c > 126$ Э). Магнетики с промежуточными значениями коэрцитивной силы иногда относят к полужестким (semi-hard). В табл. 1 приведены данные о зависимости магнитных свойств ферромагнетиков от размеров составляющих их частиц. Помимо размера на магнитные свойства частиц влияют внешние условия — температура, давление, а в ряде случаев и локальное окружение, т.е. та среда, в которой находится частица: кристаллическая или аморфная объемная матрица (для частицы), локальное кристаллическое окружение (для отдельного атома), подложка (для пленки).

Помимо ферромагнетиков, в которых магнитные моменты атомов упорядочены, технологическое применение находят также магнитные спиновые стекла — системы, в которых конкуренция случайных магнитных взаимодействий между магнитными моментами приводит к магнитному неупорядоченному состоянию.

Задача данного обзора — дать сводку современных представлений о физике, химии, методах получения и стабилизации магнитных наночастиц, применяемых в нанотехнологии для создания новых приборов и устройств.

II. Наночастицы и материалы на их основе (классификация, определения)

В первую очередь необходимо дать общие понятия, касающиеся наноразмерных объектов.

Нанообъект — это физический объект, сильно отличающийся по свойствам от соответствующего массивного материала и имеющий как минимум один из размеров в нанодиапазоне (не более 100 нм).

Нанотехнологией называется технология, имеющая дело как с отдельными нанообъектами, так и с материалами и устройствами на их основе, а также с процессами, протекающими в нанометровом диапазоне.

К наноматериалам относятся материалы, основные физические характеристики которых определяются содержащимися в них нанообъектами. Наноматериалы делятся на компактные материалы и нанодисперсии. К первым относятся так называемые «наноструктурированные» материалы,¹⁰ т.е. изотропные по макросоставу материалы, повторяющимися элементами структуры которых являются контактирующие между собой объекты нанометровых раз-

Таблица 1. Характер изменения магнитных свойств ферромагнетика при уменьшении размеров образца от макроскопического до атомного.

Название объекта	Характерный размер	Специфические магнитные свойства
Макроскопический (объемный) образец	≥ 1 мкм	Спонтанная намагниченность ниже T_C . Возникновение ненулевого магнитного момента образца подавляется в результате образования доменной структуры.
Микроскопический образец	50–1000 нм	Магнитные характеристики сильно зависят от предыстории образца, способа его приготовления и обработки.
Однодоменные магнитные частицы (малые магнитные частицы) в диамагнитной матрице	1–30 нм	Наличие температуры блокировки ^a $T_b < T_C$, ниже которой магнитный момент частицы сохраняет свою ориентацию в пространстве, а ансамбль частиц демонстрирует магнитный гистерезис. При температуре выше T_b частица переходит в суперпарамагнитное состояние. В области $T_b < T < T_C$ частица обладает спонтанной намагниченностью и ненулевым суммарным магнитным моментом, легко изменяющим ориентацию во внешнем поле.
Отдельный атом (ион)	~ 0.2 нм	«Обычные» парамагнитные свойства.

^a Для изолированных наночастиц с размерами 1–30 нм помимо температур Кюри и Нееля на шкале температур существует еще одна характерная точка — температура «блокировки» $T_b < T_C(T_N)$.

меров.¹¹ В отличие от наноструктурированных материалов, нанодисперсии состоят из однородной среды диспергирования (вакуум, газ, жидкость или твердое тело) и наноразмерных включений, распределенных в этой среде и изолированных друг от друга. Расстояние между нанообъектами в таких дисперсиях может изменяться в достаточно широких пределах от десятков нанометров до долей нанометра. В последнем случае мы имеем дело с нанопорошками, зерна которых разделены тонкими (часто монокристаллическими) слоями из легких атомов, препятствующими их агрегации.

Наночастица — это квази-нульмерный (0D) нанообъект, у которого все характерные линейные размеры имеют один порядок величины (не более 100 нм). Наночастицы могут принципиально отличаться по свойствам от более крупных частиц, например от давно и хорошо известных ультрадисперсных порошков¹² с размерами зерен от 0.5 мкм и выше. Как правило, наночастицы имеют сферическую форму. Наночастицы, в которых наблюдается ярко выраженное упорядоченное расположение атомов (или ионов), называются нанокристаллитами. Наночастицы с выраженной дискретностью системы электронных уровней энергии часто называют «квантовыми точками» или «искусственными атомами» (обычно они имеют составы типичных полупроводниковых материалов).^{13, 14}

Термин «кластер», широко использовавшийся в химической литературе в прежние годы, в настоящее время употребляется как синоним для обозначения малых наночастиц, имеющих размеры менее 1 нм. Таким образом, термин «нанокластеры»¹⁵ избыточен, поскольку все известные кластеры имеют наноразмеры.

Наностержни и нанопроволоки (nanorods, nanowires) относятся к квази-одномерным нанообъектам (1D). По крайней мере один размер в таких системах на порядок превышает два других размера, лежащих в нанодиапазоне. К этому классу, в частности, принадлежат такие интересные наноструктуры, как «квантовые провода».¹⁶

К двумерным объектам (2D) относятся планарные структуры — нанодиски, тонкопленочные магнитные структуры, слои магнитных наночастиц и др., в которых два размера на порядок и более превышают третий размер, лежащий в нанодиапазоне.

В настоящем обзоре мы используем «молекулярный» подход, изложенный в работе¹⁷: наночастицы рассматриваются нами как гигантские псевдомолекулы, имеющие

ядро и оболочку, а часто еще и внешние функциональные группы. Уникальные магнитные свойства обычно возникают у таких частиц при размерах ядра 2–30 нм. Для магнитных наночастиц это значение по порядку величины совпадает с теоретически оцененными наименьшими размерами магнитного домена в большинстве магнитных материалов (см. табл. 1).

III. Методы получения магнитных наночастиц и наноматериалов

Если за основу классификации методов получения наночастиц взять тип исходного вещества и особенности его обработки, можно выделить следующие основные подходы к формированию наночастиц:

- получение из макроскопических материалов путем диспергирования;
- химический синтез, т.е. направленное изменение состава веществ с остановкой (тем или иным методом) роста новой фазы на стадии наноразмеров;
- превращение наночастиц с изменением состава.

Последний путь пока мало распространен и представлен лишь несколькими примерами.

К настоящему времени разработан ряд общих методов синтеза наночастиц.¹⁸ Большинство из них можно использовать и для получения магнитных частиц. Существенной особенностью синтеза последних является получение частиц заданного размера и формы (во всяком случае разброс по размерам должен быть небольшим (5–10%) и поддающимся контролю). Контроль формы и возможность синтеза анизотропных магнитных структур особенно важны. Чтобы исключить (или существенно уменьшить) межчастичные взаимодействия, во многих случаях магнитные наночастицы необходимо изолировать друг от друга путем их иммобилизации на поверхности носителей или в объеме стабилизирующей инертной матрицы. При этом важно иметь возможность регулировать расстояния между частицами в матрице. Наконец, практическая методика синтеза должна быть относительно простой, недорогостоящей и давать воспроизводимые результаты.

При разработке магнитных материалов часто возникает необходимость получения наночастиц сложного состава — разнообразных ферритов, сложных сплавов NdFeB, SmCo₅ и т.д. В этих случаях набор методов синтеза значительно

сужается. Например, при термическом испарении соединений со сложным элементным составом в паровой фазе часто происходит нарушение стехиометрии, что приводит к образованию других веществ, а при синтезе из атомных пучков не удается достичь гомогенного распределения элементов на подложке. При механохимических методах диспергирования порошков также нарушается (иногда очень существенно) их фазовый состав: в частности, у ферритов не сохраняется кислородная стехиометрия. Наконец, при получении целевой фазы из гетероэлементных предшественников возникают сложности с синтезом последних. Так, например, летучие соединения, в которых атом Sm был бы связан с пятью атомами Co, неизвестны; максимальное химически достижимое соотношение элементов в $\text{Sm}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ составляет 1 : 3. Еще труднее предложить формулу летучего стехиометрического предшественника для синтеза наночастиц состава NdFeB.

Известно, что физические характеристики наночастиц существенно зависят от их размеров. К сожалению, большинство из известных на сегодня методов синтеза позволяют получать наночастицы с довольно широким распределением по размерам (дисперсия $\sigma > 10\%$). Тщательный контроль таких параметров реакции, как время, температура, скорость перемешивания, концентрации реагентов и стабилизирующих добавок, не всегда позволяет сузить это распределение до нужного интервала. Поэтому наряду с разработкой методов синтеза наночастиц с узким распределением по размерам, совершенствуются приемы разделения полученных наночастиц на достаточно монодисперсные фракции. Для этих целей используют контролируемое осаждение из раствора частиц, стабилизированных поверхностно-активными веществами (ПАВ), с последующим центрифугированием (первой осаждается наиболее крупная фракция). После декантации осадок можно заново перевести в раствор, а затем повторно подвергнуть операциям осаждения и центрифугирования. Процесс повторяют до получения фракций наночастиц с заданными размерами и дисперсиями.

Методы получения наночастиц нельзя отделить от методов их стабилизации. Для частиц с размерами 1–10 нм из-за их высокой поверхностной энергии трудно подобрать действительно инертную среду,¹⁷ так как на поверхности каждой наночастицы всегда имеются продукты ее химической модификации, которые существенно влияют на свойства наноматериала. Это особенно важно в случае магнитных наночастиц, модифицированный поверхностный слой которых может иметь совсем иные магнитные характеристики, чем ядро частицы. Тем не менее общие методы получения наночастиц, не связанные напрямую с их стабилизацией, и методы, где одновременно с образованием наночастиц происходит их стабилизация (в матрицах, капсулированием и т.д.), будут нами рассмотрены отдельно.

Методы генерирования магнитных наночастиц в газовой или твердой фазе с применением высокоэнергетических воздействий на материал принято называть физическими, тогда как синтез наночастиц, нередко проводимый в растворах при умеренных температурах, относят к химическим методам. В последние годы наиболее интенсивно развивались именно химические методы получения магнитных наночастиц, однако преждевременно считать, что физические методы полностью утратили свое значение.

1. Физические методы получения магнитных наночастиц

а. Конденсационные методы

В основе метода синтеза наночастиц из пересыщенных паров металлов лежит классическая теория нуклеации, в которой зарождающиеся кластеры новой фазы описывают моделью

сферической жидкой капли. Для получения наночастиц (кластеров) используют различные способы испарения металла: лазерное испарение,^{19,20} термическое испарение,^{21,22} дуговой разряд, испарение в плазме,²³ испарение под действием солнечной энергии.²⁴ В каждом методе используются различные варианты установок, отличающиеся техническими решениями тех или иных узлов.²⁵ Все перечисленные выше методы испарения металла позволяют изучать как физико-химические характеристики наночастиц в газовой фазе (до осаждения паров металла на подложку), так и свойства порошков или пленок, полученных в результате осаждения. В последнее время для синтеза наночастиц стали использовать криогенный метод. В этом случае конденсация атомов металлов и металлических соединений происходит при низких температурах в криогенной матрице, чаще всего — в среде жидкого инертного газа. Данный метод позволяет получать химически очень чистые наночастицы, однородные по составу и строению, не имеющие пор и других морфологических неоднородностей.

В классическом варианте метода термического испарения навеску металла или сплава нагревают в вольфрамовой лодочке в токе аргона или гелия. Атомы испаряемого металла при столкновениях с атомами инертного газа теряют свою кинетическую энергию, соединяются в кластеры и конденсируются в виде нанодисперсного порошка на охлаждаемой подложке. Варьируя скорость испарения, температуру подложки, давление газа и его состав, можно контролировать размеры частиц в интервале 3–100 нм. Как правило, перед тем как открыть установку и вынуть образец, наночастицы пассивируют пропусканием в течение нескольких минут смеси инертного газа и кислорода. В частности, этим методом были получены гетерометаллические наночастицы (~30 нм) состава Fe–M (M = Ni, Mn, Pt, Cr).²¹ На примере системы Fe–Cr было показано, что при содержании Cr 47.7 ат. % в наночастицах преобладает метастабильная σ -фаза с тетрагональной решеткой, фиксируемая на диаграмме состояния сплава Fe–Cr в интервале температур 440–830°C.^{21,22}

Индивидуальные магнитные наночастицы впервые были получены методом молекулярных пучков.^{26,27} В этом случае испарение металла проводят в вакууме в камере с диафрагмой. Испаряющиеся частицы, проходя через диафрагму, образуют молекулярный пучок. Интенсивностью пучка определяется скорость конденсации частиц на подложке. Данный метод позволяет получать в значительной степени «свободные» (т.е. безлигандные) кластеры (наночастицы), поэтому он может быть использован для установления собственных магнитных свойств таких частиц, не искаженных влиянием внешней среды, а также для понимания фундаментальных основ физики магнитных кластеров. В этом отношении он не имеет себе равных, однако практического применения для получения магнитных наноматериалов метод молекулярных пучков не нашел.

Синтез наночастиц в потоке водородной плазмы (HPRM) описан в работах^{28,29}, поэтому мы этот метод рассматривать не будем.

Получение наночастиц распылением паров металла — достаточно хорошо разработанный метод как в практическом, так и в теоретическом аспектах. Данный метод при термическом или лазерном испарении позволяет синтезировать граммовые количества порошков, состоящих из наночастиц. Этим способом можно диспергировать металлы, сплавы, оксиды, однако стоимость полученных таким путем наноматериалов остается все еще достаточно высокой.

Метод LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition) состоит в осаждении на подложку незаряженных частиц с очень низкой кинетической энергией.³⁰ В этом случае частицы не распадаются при попадании на подложку и могут быть

внедрены в матрицы различных типов, формирующиеся одновременно путем испарения их компонент из другого источника. Размеры осаждаемых наночастиц и их состав контролируются в газовой фазе до осаждения на подложку с использованием масс-анализирующих систем различных типов.

б. Методы нанодиспергирования компактного материала

Метод механохимического диспергирования компактного материала в мельницах различной конструкции как способ получения дисперсных систем выглядит весьма привлекательно. Однако существует предел механического измельчения твердых тел,^{31,32} препятствующий в ряде случаев получению наноразмерных частиц с узкой дисперсией. Кроме того, высокие энергетические нагрузки на измельчаемый материал приводят к интенсивному взаимодействию образующихся наночастиц со средой диспергирования. Отдельные примеры успешного использования механохимического диспергирования для получения магнитных наночастиц приведены в следующих разделах.

Для диспергирования металлов и сплавов можно использовать также электроэрозию. В этом случае процесс распыления протекает внутри диэлектрической жидкости, продукты превращения которой покрывают поверхность образующихся наночастиц. В зависимости от условий проведения процесса, природы металла и среды диспергирования диаметр получаемых наночастиц обычно лежит в интервале 2.5–20 нм, но отдельные частицы могут иметь размеры до 100 нм.³³ Полагают, что мелкие частицы образуются при закалке паров металла, а крупные — из расплавленных капель. С помощью метода электроэрозии были получены наночастицы со сложным составом для постоянных магнитов.³⁴ Однако и в этом случае наблюдается значительное взаимодействие образующихся наночастиц со средой диспергирования. Например, при использовании органических растворителей в качестве диэлектрической среды происходит науглероживание продукта, а при использовании расплавленной серы — образование сульфидов.³⁵

Для синтеза значительных количеств небольших по размерам (1–2 нм) наночастиц с узкой дисперсией применяют электрохимическое генерирование.³⁶ Так, для получения частиц кобальта использовали стандартную электрохимическую ячейку, содержащую раствор галогенида тетраалкиламмония в спирте. При пропускании тока происходило растворение кобальтового анода и образование наночастиц Со в приэлектродном слое катода (стеклоуглерод). На ряде примеров исследовано влияние параметров электролиза на магнитные характеристики образующихся наночастиц.

Средний размер частиц, образующихся при электрохимическом диспергировании, обратно пропорционален плотности тока. Коллоидный раствор наночастиц, возникший в результате электролиза, устойчив при хранении под аргоном в течение нескольких месяцев. Испарение растворителя приводит к образованию кристаллитов, из которых легко вновь приготовить коллоидную суспензию.

Электрохимическим методом были получены наночастицы γ -Fe₂O₃ (3–8 нм), стабильные в органических растворителях за счет адсорбции катионных ПАВ.³⁷

2. Химический синтез магнитных наночастиц

Химическим методам синтеза наночастиц посвящен недавно опубликованный обзор³⁸, поэтому в настоящем разделе мы упомянем лишь последние работы, иллюстрирующие тенденции развития этого направления.

В качестве исходных веществ для синтеза магнитных наночастиц используют разнообразные металлосодержащие

соединения (МСС): карбонилы металлов, металлоорганические соединения, соли карбоновых кислот и т.п. Чаще всего распад прекурсора происходит при нагревании или УФ-облучении, однако разработаны и другие способы воздействия на МСС, приводящие к получению наночастиц.

а. Термолит металлосодержащих соединений

Термораспад металлосодержащих соединений был подробно изучен в связи с созданием научных основ метода МОСВД (Metal Organic Chemical Vapour Deposition), который с успехом используется для получения наночастиц. Для одностадийного синтеза нанодисперсных оксидов Fe методом СVD в качестве МСС было предложено использовать [Fe(OBu^t)₃]₂.³⁹ При проведении реакции в жидких средах в присутствии ПАВ или полимеров удается стабилизировать образующиеся аморфные наночастицы диаметром до 10 нм. Интересный пример двустадийного термолита Fe(CO)₅ описан в работе⁴⁰. Сначала при 100°C из Fe(CO)₅ и олеиновой кислоты получают железо-олеатный комплекс, который при 300°C распадается с образованием первичных «рыхлых» наночастиц (4–11 нм). Последние после прогрева при 500°C превращаются, по данным РФА, в кристаллические наночастицы α -Fe. Для тех же целей можно использовать лазерный фотолит летучих МСС (чаще всего карбонилы металлов).⁴¹

б. Разложение металлосодержащих соединений под действием ультразвука

В этом методе в качестве металлосодержащих соединений обычно используют карбонилы металлов или их производные, хотя известны случаи успешного применения и других металлоорганических соединений. Так, для синтеза наночастиц Со использовали разложение раствора Со₂(CO)₈ в толуоле под действием ультразвука.⁴² Чтобы сохранить монодисперсность и воспрепятствовать агрегации образующихся частиц, в раствор добавляли натриевую соль бис-(2-этилгексил)сульфоянтарной кислоты. «Аморфные» Со-содержащие наночастицы были получены также действием ультразвука на раствор Со(CO)₃(NO) в декане в присутствии олеиновой кислоты.

Для синтеза Fe-содержащих магнитных наночастиц, как правило, используют Fe(CO)₅.⁴³ Ультразвуковое разложение пентакарбоксила железа в среде поливинилпирролидона привело к наночастицам γ -Fe₂O₃, имеющим аморфную структуру. Их размер определялся природой и концентрацией ПАВ, присутствующих в растворе.⁴⁴ Экспериментально показано, что действие ультразвука на лабильные МСС служит удобным способом приготовления наночастиц в мягких условиях, что важно для получения метастабильных агрегатов. Однако методов, позволяющих точно регулировать их размеры, пока не существует.

в. Восстановление металлосодержащих соединений

Для синтеза магнитных металлических наночастиц из солей соответствующих металлов применяют сильные восстановители: дисперсии щелочных металлов в эфирах или углеводородах, комплексы щелочных металлов с органическими акцепторами электронов (такими как нафталин), а также NaBH₄ и другие комплексные гидриды. При использовании NaBH₄ в водных растворах при комнатной температуре были получены как гомо- (Fe, Co, Ni), так и гетерометаллические (Fe–Co, Fe–Cu, Co–Cu) наночастицы в виде аморфных порошков, содержащих значительные количества бора (20 мас.% и более). При восстановлении СоCl₂ гидридом LiBEt₃H в присутствии различных триалкилфосфинов обра-

зуются наночастицы чистой ε -фазы кобальта с размерами 2–11 нм (в зависимости от длины цепи алкильных групп в используемом триалкилфосфине).⁴⁵

Общий метод получения металлических наночастиц восстановлением солей в апротонных растворителях приведен в работе⁴⁶. В качестве восстановителей нередко используют высококипящие спирты. Так, при восстановлении ацетата кобальта додекан-1,2-диолом при 250°C в олеиновой кислоте в присутствии триоктилфосфина образуются частицы металла размером 3–8 нм.⁴⁷ Аналогично были получены никельсодержащие наночастицы.⁴⁸

Еще одним способом синтеза может служить радиационно-химическое восстановление ионов металлов в водных растворах. В частности, при γ -облучении дезаэрированных растворов перхлоратов Co^{2+} и Ni^{2+} в присутствии формиата натрия и стабилизатора (ПАВ) образуются сферические наночастицы (2–4 нм) этих металлов с узким распределением по размерам.⁴⁹

г. Синтез в обратных мицеллах

В последние годы интенсивно развивается и широко используется метод синтеза наночастиц в наноразмерных «реакторах», так как он позволяет в определенных пределах регулировать размеры «нанореакторов», в которых протекает синтез. К таким нанореакторам относятся, в частности, мицеллы. Обратные мицеллы представляют собой мельчайшие капли воды, стабилизированные в гидрофобной жидкой фазе за счет образования монослоя ПАВ на их поверхности. Благодаря строгому дозированию количества МСС в каждой мицелле (поскольку образование наночастиц происходит без подвода дополнительного вещества извне), можно не только регулировать состав и средние размеры частиц, но и получать монодисперсные образцы с достаточно узким распределением частиц по размерам. Так, наночастицы Со были синтезированы смешиванием двух коллоидных растворов, имеющих одинаковый диаметр обратных мицелл (3 нм), один из которых содержал CoCl_2 , а второй — тетрагидроборат натрия в той же концентрации.⁵⁰ Магнитные наночастицы со средним диаметром 5.8 нм и полидисперсностью 11% были получены в гексане в виде коллоидной дисперсии, устойчивой к агрегации и окислению в течение недели. Синтезы наночастиц кобальта в обратных мицеллах подробно обсуждаются в работах^{51–53}.

д. Золь–гель-метод

Золь–гель-метод широко применяется в ряде технологий.⁵⁴ В нанотехнологии он обычно используется для получения оксидов металлов, но может быть применен и для синтеза наноразмерных металлов и «сплавных» биметаллических и гетероэлементных частиц. Так, восстановление ионов Ni^{2+} и Fe^{2+} , внедренных в силикагель в соотношении 3:1, водородом при 733–923 К приводило к образованию внутри матрицы SiO_2 наночастиц (4–19 нм) состава Ni_3Fe .⁵⁵

е. Синтез магнитных наночастиц на границе раздела газовой и жидкой фаз

Наночастицы могут быть синтезированы и в отсутствие твердотельных подложек или матриц в результате окислительно-восстановительных реакций на границе раздела двух фаз, одна из которых содержит соединение металла (предшественник), а другая — восстановитель. Впервые этот метод был реализован еще Фарадеем в 1857 г. при получении стабильного коллоидного раствора наночастиц золота.⁵⁶ Новый подход к синтезу и самоорганизации наноразмерных структур, в том числе магнитных, в предельно анизотропной

двумерной двухфазной реакционной системе был реализован в работах^{57–64}. Синтез наночастиц осуществляли в ленгмюровском монослое амфифильных молекул,[§] включающем молекулы предшественника, на границе раздела фаз газ–жидкость. Разложение соединений металла в таком монослое инициирует возникновение активных интермедиатов, их нуклеацию и последующий двумерный рост наночастиц на поверхности жидкости. При этом молекулы ПАВ монослоя могут взаимодействовать с образующимися наночастицами и влиять на процессы их роста, тем самым открывая возможности для эффективного регулирования размера и морфологии получаемых структур. На рост и самоорганизацию наночастиц можно также влиять, изменяя химический состав жидкой или газовой фаз, вводя соединения, взаимодействующие с наночастицами на поверхности жидкости, варьируя температуру, действуя на монослой электрическими и магнитными полями или различными видами излучений (в том числе светом).

Процессы двумерной диффузии и роста наночастиц зависят от термодинамического состояния ленгмюровского монослоя. Последний может находиться в состоянии так называемого двумерного газа, двумерной жидкости или конденсированной двумерной фазы (при достаточном сближении молекул). Когда монослой переходит в конденсированное состояние, диффузионно-контролируемые процессы прекращаются и состояние системы фиксируется. Это позволяет останавливать процессы роста и организации наночастиц на нужной стадии, после чего переносить монослой с образовавшимися наночастицами и наноструктурами на твердотельные подложки и исследовать полученные планарные наноструктуры различными методами.

Разложение молекул предшественника на границе раздела фаз может протекать под действием электромагнитного излучения (в частности, света). Так, фотохимическое разложение пентакарбонила железа в ленгмюровском монослое при контакте с воздухом приводит к образованию наночастиц и наноструктур оксидов железа, преимущественно $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.⁵⁹ Внешнее магнитное поле существенно влияет на форму образующихся анизотропных магнитных наночастиц, при этом их форма и ориентация зависят от ориентации приложенного поля относительно границы раздела фаз.^{59, 60, 62}

В работах^{57, 58, 60, 62} исследовано влияние приложенных полей на процессы двумерного роста аморфных железосодержащих магнитных наночастиц при разложении пентакарбонила железа под действием УФ-излучения в смешанном ленгмюровском монослое на границе раздела фаз газ–вода со стеариновой кислотой в качестве ПАВ. В процессе формирования наночастиц монослой находился в «газоподобном» состоянии (величина поверхностного давления была близка к нулю).

Магнитные свойства многослойных пленок Ленгмюра–Блоджетт, содержащих наночастицы, были исследованы с помощью метода ЭПР, который позволил обнаружить сигналы ферромагнитного резонанса и суперпарамагнетизм.⁶⁰ Методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ) и просвечивающей (туннельной) электронной микроскопии (ПЭМ (ТЕМ)) установлено, что в процессе роста наночастиц их размер и форма могут существенно изменяться от дискообразной к ориентированной вытянутой под действием внешнего магнитного поля, направленного параллельно плоскости монослоя.⁵⁹ При приложении магнитного поля перпендикулярно плоскости монослоя наночастицы приобретали анизотропную

§ В качестве амфифильных молекул чаще всего используют стеариновую или арахидиновую кислоту и другие ПАВ.

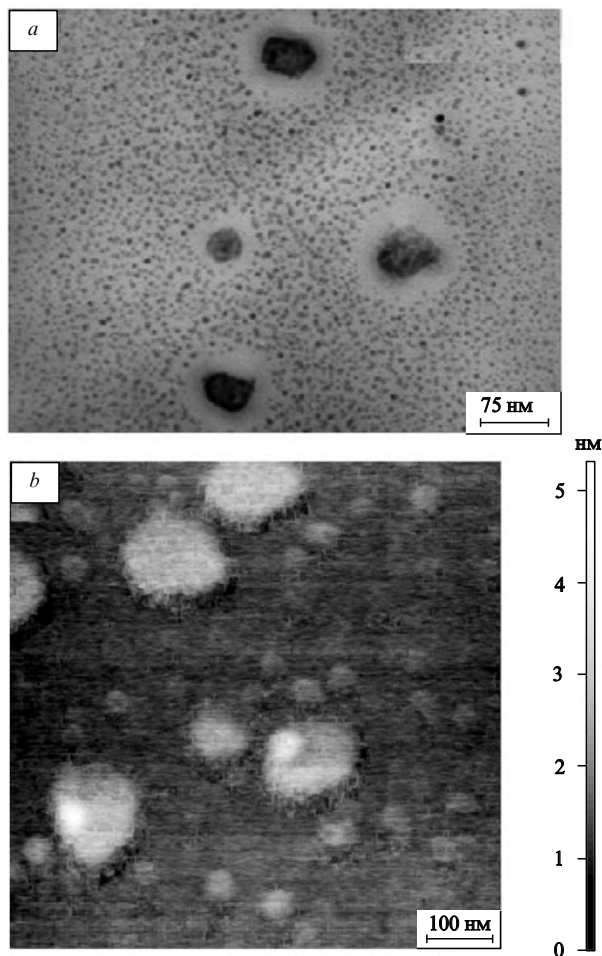


Рис. 1. Микрофотографии, полученные с помощью TEM (a) и ACM (b), железосодержащих наночастиц, синтезированных в ленгмюровском монослое.⁵⁹

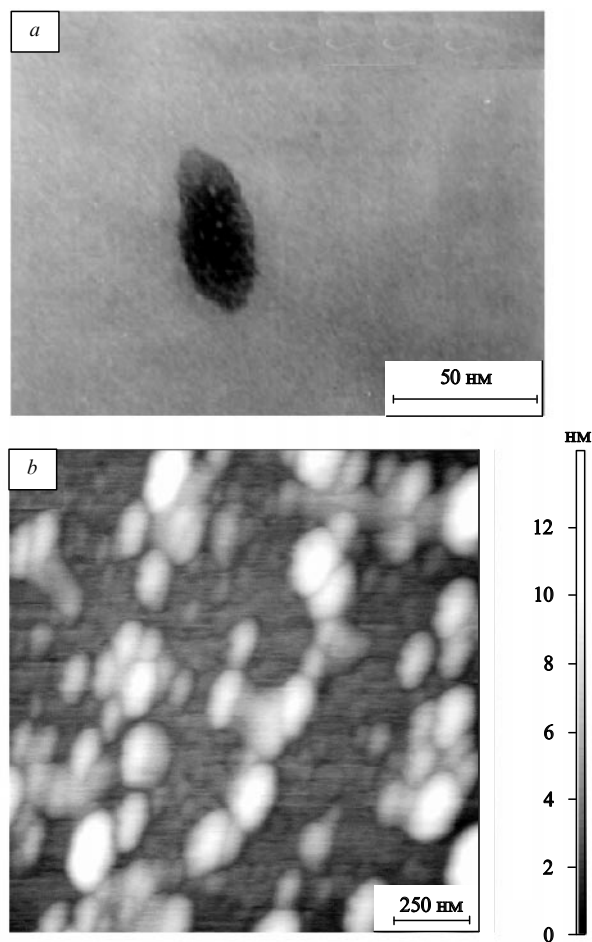


Рис. 2. Микрофотографии, полученные с помощью TEM (a) и ACM (b), железосодержащих наночастиц, синтезированных в ленгмюровском монослое с приложением внешнего магнитного поля напряженностью 2 кЭ, направленного параллельно плоскости монослоя.⁵⁹

форму, симметричную относительно оси, проходящей через центр наночастицы перпендикулярно межфазной поверхности (рис. 1–3).

На рис. 1 представлены наночастицы оксида железа, синтезированные в ленгмюровском монослое с исходным соотношением $\text{Fe}(\text{CO})_3 : \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}_2\text{H} = 10 : 1$ при УФ-облучении (4 мин), 21°C и pH 5.6 в отсутствие внешнего магнитного поля. Образовавшиеся наночастицы имели плоскую радиально-симметричную форму. На рис. 2 показаны наночастицы, синтезированные в аналогичных условиях, но с приложением внешнего магнитного поля параллельно плоскости монослоя. В этом случае получались анизотропные вытянутые наночастицы, длинная ось которых совпала с направлением поля.⁵⁹

Если энергия магнитного диполь-дипольного взаимодействия наночастиц превышает энергию теплового (броуновского) движения $k_B T$ (k_B — константа Больцмана), то магнитные частицы могут объединяться в цепочечные структуры. Образование цепочечных агрегатов магнитных частиц характерно, в частности, для магнитных жидкостей. На рис. 3 представлены организованные цепочечные ансамбли железосодержащих магнитных наночастиц, синтезированных в ленгмюровском монослое с приложением внешнего магнитного поля при кратковременном УФ-облучении.⁶⁰

Высокоорганизованные ламеллярные молекулярные структуры, получаемые методом Ленгмюра–Блоджетт

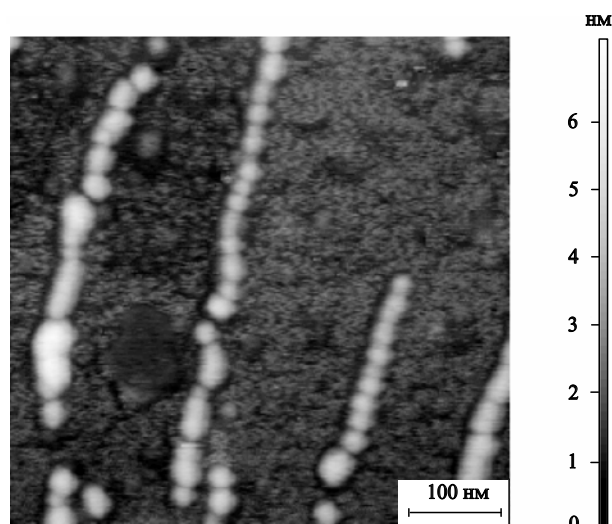


Рис. 3. Микрофотография, полученная с помощью ACM, железосодержащих наночастиц, синтезированных в ленгмюровском монослое при кратковременном (6 с) УФ-облучении с последующей темновой инкубацией (4 мин) с приложением внешнего магнитного поля напряженностью 2 кЭ, направленного параллельно плоскости монослоя.⁶⁰

использовались в качестве упорядоченных матриц в синтезе различных наночастиц, в том числе полупроводниковых частиц, допированных магнитными ионами металлов (DMS).^{65, 66} Так, частицы CdS (3 нм), допированные ионами Mn^{2+} , были приготовлены действием H_2S на пленку Ленгмюра–Блоджетт, состоящую из смеси кадмиевой и марганцевой солей арахидиновой кислоты. Методом Ленгмюра–Блоджетт в результате формирования стабильных монослоев стеарата железа на поверхности водной фазы были получены также мультислойные упорядоченные структуры.^{67, 68}

3. Специфические методы получения отдельных типов магнитных наночастиц

а. Гетерометаллические наночастицы

Как правило, такие частицы получают при одновременном термораспаде двух МСС разного состава (в качестве восстановителя обычно используют водород). Этим методом из $Pt(acac)_2$ и $Fe(CO)_5$ были получены гетерометаллические наночастицы состава $Fe_{48}Pt_{52}$ и $Fe_{70}Pt_{30}$.⁶⁹ При синтезе частиц Co–Pt в качестве источника Pt использовали либо $Pt(acac)_2$, либо $Pt_2(dba)_3$ (dba — дибензилиденацетон), а в качестве источника Co — $Co_2(CO)_8$, $Co(CO)_3(NO)$ ⁷⁰ или $Co(\eta^3-C_8H_{13})(\eta^4-C_8H_{12})$.⁷¹

На примере синтеза наночастиц состава $CoPt_3$ был изучен механизм гомогенной нуклеации. Это позволило авторам работы⁷² целенаправленно и воспроизводимо получать наночастицы указанного состава с узким распределением по размерам в интервале 3–18 нм. В работе⁷³ описан синтез так называемых «оболочечных» $CoPt$ -наночастиц. Авторы сначала получали наночастицы Pt диаметром 2.5 нм, а затем покрывали их контролируемым количеством слоев Co. В результате такой обработки были синтезированы Co–Pt-наночастицы диаметром 7.6 нм.

Иногда для гетерометаллических частиц используют термин «сплавы», который, на наш взгляд, не всегда удачен. Так, в работе⁷⁴ из одних и тех же исходных соединений $Co_2(CO)_8$ и $Pt(hfac)_2$ были получены два типа Co–Pt-наночастиц одного и того же состава, но разного строения: частицы с равномерным распределением атомов Co и Pt и частицы с кобальтовым ядром и платиновой оболочкой $Pt@Co$. В последних частицах «перемешивание» атомов двух металлов возможно только на границе раздела.

Здесь же уместно рассмотреть методику синтеза наночастиц кобальтового феррита $CoFe_2O_4$,⁷⁵ первой стадией которого является получение гетерометаллических Fe–Co-частиц, а второй — их окисление до $CoFe_2O_4$. Другой путь синтеза аналогичных частиц — использование в качестве исходного соединения гетерометаллического кластера $(\eta^5-C_5H_5)_3CoFe_2(CO)_9$. Наночастицы кобальтового феррита были получены также микроэмульсионным методом⁷⁶ из смеси додецилсульфатных солей Co и Fe, обработанной водным раствором метиламина.^{77, 78}

б. Ферриты

Микрокристаллические ферриты являются основой материалов, используемых в настоящее время для магнитной записи и хранения информации. Для повышения плотности записи информации представляется вполне естественным получение нанокристаллических ферритов и приготовление на их основе магнитных носителей. Размалывание порошков микрокристаллических ферритов до наноразмеров отдель-

ных гранул малоэффективно, так как в этом случае образуются частицы с широким распределением по размерам, причем содержание фракции с оптимальными размерами частиц (30–50 нм) невелико.

Основной метод получения порошков магнитных гексагональных ферритов с размером зерна больше 1 мкм состоит в нагревании смеси исходных веществ при температуре выше 1000°C (так называемый керамический метод). В работе⁷⁹ была предпринята попытка использовать этот метод для синтеза наночастиц феррита бария. Исходные компоненты (карбонат бария и оксид железа) размалывали в течение 48 ч в шаровой мельнице, после чего образовавшийся порошок нагревали в течение 1 ч при температуре несколько ниже 1000°C. В результате были получены достаточно крупные частицы (200 нм и более) с широким распределением по размерам. Близкие результаты были достигнуты при механохимическом синтезе феррита бария из $BaCl_2$, $FeCl_3$ и щелочи с последующим окислительным отжигом.⁸⁰

Для получения нанокристаллических ферритов часто используют метод соосаждения. Так, наночастицы шпинели $MnFe_2O_4$ диаметром 40 нм образуются при добавлении к интенсивно перемешиваемому раствору щелочи водного раствора стехиометрических количеств хлоридов Mn^{2+} и Fe^{3+} (см.⁸¹). Аналогично были получены наночастицы $MgFe_2O_4$ (6–18 нм),⁸² $Co_{0.2}Zn_{0.8}Fe_2O_4$ (2–45 нм),⁸³ $BaFe_{12-2x}Sn_xZn_xO_{19}$ (~45 нм).⁸⁴ Наночастицы $SrFe_{12}O_{19}$ (30–80 нм) были синтезированы путем соосаждения лимоннокислых солей Sr и Fe с последующим отжигом образовавшегося осадка.⁸⁵ Соосаждение при разложении смеси исходных соединений $Fe(CO)_5$ и $Ba(O_2C_7H_{15})_2$ под действием ультразвука с успехом использовали⁸⁶ для синтеза наночастиц (~50 нм) феррита бария.

Разработаны методы получения наночастиц ферритов различного состава в растворах при невысоких температурах. Прежде всего отметим золь–гель-метод, дающий высокодисперсные порошки необходимой чистоты и гомогенности. Низкие температуры отжига позволяют контролировать процесс кристаллизации и получать однодоменные магнитные наночастицы ферритов с узким распределением по размерам, а также легко допировать образующиеся частицы ионами различных металлов. Таким путем были синтезированы наночастицы (менее 100 нм) феррита бария, допированные Co и Ti,⁸⁷ и аналогичные по размерам частицы феррита стронция, допированные Zn, Ti и Ir.⁸⁸

Более мелкие наночастицы (15–25 нм) феррита кобальта получены в гидрогеле, содержащем в качестве основного компонента лецитин. Судя по хорошему магнитным характеристикам, эти частицы обладали значительной степенью кристалличности без всякого отжига.⁸⁹ Золь–гель-метод с успехом был использован для синтеза Co-ферритовой нанопроволоки диаметром 40 нм и длиной до микрометра.⁹⁰ Такую проволоку можно получить и внутри углеродных нанотрубок.⁹¹ Для синтеза наночастиц ферритов также широко применяют мицеллы типа «масло в воде»⁹² и обратные мицеллы «вода в масле».⁹³

Для улучшения гомогенности распределения ионов металлов в конечных продуктах и достижения нужной стехиометрии используют предварительный синтез гетерометаллических комплексов различного состава. Так, термораспад и отжиг предварительно синтезированного комплекса $[GdFe(OPr^i)_6(НОPr^i)]_2$ приводят к наночастицам (~60 нм) $GdFeO_3$.⁹⁴ Практически монодисперсные наночастицы (9 нм) феррита кобальта образуются⁷⁵ из $(\eta^5-C_5H_5)_3CoFe_2(CO)_9$. Сначала получают наночастицы Co–Fe, которые затем окисляют в процессе отжига.

в. Наночастицы редкоземельных элементов

Шесть из девяти РЗЭ обладают ферромагнетизмом.[¶] Магнитным наноматериалам на основе этих РЗЭ отводится особое место в связи с возможностью их использования в системах магнитного охлаждения.⁹⁵ Однако наночастицы редкоземельных элементов (как металлов, так и их оксидов) пока представлены лишь единичными примерами, прежде всего из-за высокой химической активности высокодисперсных РЗЭ. В работе⁹⁶ описан синтез крупных (95 × 280 нм) веретенообразных ферромагнитных нанокристаллов EuO, пригодных для создания оптомагнитных материалов. Нанокристаллы EuS получали пропусканием H₂S через раствор европия в жидком аммиаке.⁹⁷ Размер образующихся магнитных наночастиц EuS можно регулировать (в пределах 20–36 нм) путем изменения количества пиридина, добавляемого в реакционную смесь.⁹⁷

Наночастицы гадолиния (12 нм) были получены восстановлением хлорида гадолиния металлическим Na в ТГФ. Они оказались чрезвычайно активными и пирофорными, что, однако, не помешало авторам работы⁹⁸ охарактеризовать эти частицы и измерить их магнитные параметры. Наночастицы Gd, Dy, Tb со средним размером 1.5–2.1 нм и дисперсией около 20% были получены в титановой матрице методом ионно-лучевого распыления.^{99,100} При 4.5 К коэрцитивная сила для наночастиц Tb и Gd размером ~ 10 нм составила соответственно 22 и 1 кЭ. При уменьшении размера частиц (< 10 нм) значение H_c быстро снижалось до нуля, что, по мнению авторов работы¹⁰⁰, связано со снижением температуры Кюри для малых наночастиц.

г. Магнитные наночастицы анизотропной формы

Анизотропные по форме (несферические) наночастицы представляют особый интерес для целей магнитной записи. Материал, содержащий вытянутые (в виде «иголок») или плоские (в виде «дисков») частицы, легче поддается магнитному текстурированию, т.е. упорядочению направлений магнитных осей частиц. Это давно используется, например, в пленках для аудиозаписи.¹⁰¹ Кроме того, несферические частицы обладают дополнительным источником магнитной анизотропии — анизотропией формы. Экспериментально доказано и теоретически обосновано,¹⁰² что плоские ультратонкие частицы должны быть однодоменными, независимо от их размера в плоскости. Для таких плоских частиц анизотропия формы сравнима по величине с магнитокристаллической анизотропией. Магнитное взаимодействие между тонкими наночастицами на плоскости значительно меньше, чем между сферическими наночастицами в объеме.

Теория синтеза анизотропных частиц не разработана из-за отсутствия методов направленного изменения формы наночастиц в растворах. И хотя имеются работы, посвященные синтезу анизотропных магнитных наночастиц Co,¹⁰³ Fe¹⁰⁴ и Ni,¹⁰⁵ еще нельзя считать, что форма магнитных наночастиц поддается воспроизводимому регулированию. Недавно¹⁰⁶ были найдены условия получения сильно анизотропных наночастиц кобальта восстановлением водородом соединения Co(η³-C₈H₁₃)(η⁴-C₈H₁₂). Варьируя условия синтеза и соотношение олеиламина к олеиновой кислоте, авторы селективно получали сферические наночастицы (4–10 нм), наноглы (диаметром 9 и длиной 40 нм) и даже нанопровода.

Экспериментальные данные и теоретические расчеты показывают, что межчастичные анизотропные магнитные диполь-дипольные взаимодействия и кинетические факторы

¶ Атомный магнитный момент у редкоземельных элементов больше, чем у Fe.

могут играть существенную роль в процессах роста магнитных наночастиц под действием внешних полей. Если в момент синтеза магнитных наночастиц оксидов железа на реакционную среду подействовать магнитным полем, то образуются анизотропные (вытянутые) частицы. По-видимому, такой синтез открывает возможности для эффективного контроля морфологии магнитных наноматериалов.

На примере получения магнитных наночастиц разложением Fe(CO)₅ в растворе декалина под действием ультразвука¹⁰⁷ исследовано влияние внешнего магнитного поля на процессы их роста. Во внешнем магнитном поле (7 кЭ) образовывались аморфные наночастицы Fe₂O₃, из которых 20–30% частиц имели анизотропную форму (50 нм в длину и 5 нм в диаметре). В отсутствие магнитного поля образовывались только квази-изотропные наночастицы со средним размером 25 нм. При электродуговом разложении Fe(CO)₅ были получены нитевидные (диаметром от 10 до 100 нм) соединения, также состоящие из наночастиц α-Fe и Fe₃C.¹⁰⁸

Стандартный способ получения нанонитей и нанопроводов, состоящих из анизотропных наночастиц Fe и Co, заключается в электролизе растворов соответствующих металлов на алюминиевом катоде, который предварительно покрывается слоем Al₂O₃, содержащим каналы диаметром 18–35 нм и глубиной до 500 нм.¹⁰⁹ В процессе электролиза эти каналы заполняются восстановленным металлом. После окончания процесса основу растворяют в смеси кислот и отделяют наночастицы. По данным ТЕМ наночастицы имеют длину до 500 нм и средний диаметр 16 нм. Магнитные измерения показали, что полученные образцы обладают величиной коэрцитивной силы 2.7 кЭ для Fe (наибольшее значение для частиц чистого α-Fe) и 1.4 кЭ для Co. При использовании усовершенствованной методики удалось синтезировать Fe-нанопровода (d = 5 нм) с величиной коэрцитивной силы 4.19 кЭ при 5 К.¹¹⁰ В дальнейшем этим методом были получены колончатые структуры Co–Pt с высокой магнитной анизотропией, перспективные для магнитной записи.¹¹¹ В работе¹¹² предпринята попытка контроля магнитной анизотропии наночастиц Co–Pt.

В работе¹¹³ для получения нанопроводов Fe и Co применена нестандартная методика терморазложения карбониллов. Частицы выращивали в реакционной зоне на полюсах постоянного магнита. Данная методика позволила получить «усь» толщиной 8–10 нм и длиной несколько миллиметров. В работе¹¹⁴ сообщается о получении монокристаллических цепей, состоящих из атомов Co.

Описан простой метод синтеза гетерометаллических нанопроводов (d ≈ 30 нм, длина более 10 мкм) нагреванием в автоклаве в течение нескольких дней при 200°C раствора ацетилацетоната платины и карбонила кобальта в этилендиамина.¹¹⁵ Аналогично были получены нанопровода Fe–Pt, Ni–Pt и Cr–Pt.

4. Методы синтеза стехиометрически неоднородных магнитных наночастиц

Поверхностная анизотропия вносит значительный вклад в общую магнитную анизотропию наночастиц, поэтому «управляя» составом поверхности, можно контролировать магнитные свойства наночастиц.

а. Окисление наночастиц

Целенаправленные исследования в области изучения реакционной способности окисленных наночастиц и ее сравнения с реакционной способностью соответствующих компактных материалов не проводились, имеются лишь отдельные работы, в которых рассматривались магнитные свойства окисленных наночастиц. Так, в работе¹¹⁶ изучали магнитные

свойства наночастиц кобальта,[†] которые получали на подложке LiF методом вакуумного испарения, а затем окисляли путем экспозиции на воздухе в течение недели. По данным электронной дифракции двух исследованных образцов, различающихся размерами частиц (2.3 и 3.0 нм), после окисления интенсивность рефлексов ГПУ-Со уменьшалась и составляла ~1/3 от интенсивности линий ГЦК-СоО. На этом основании авторы заключили, что после окисления во всех частицах остается небольшое стабильное ядро из неокисленных атомов кобальта. Сравнительные рентгенодифракционные исследования образцов, состоящих из распределенных в поливинилпиридине наночастиц Со, которые хранились в атмосфере Аг и на воздухе (время не указано),¹¹⁷ не выявили существенных различий. Это позволило авторам говорить лишь о незначительном окислении кобальта.

В более тщательно проведенном исследовании¹¹⁸ наночастицы кобальта, обогащенные изотопом ⁵⁷Со, подвергали окислению непосредственно в мессбауэровском спектрометре. С этой целью через образец пропускали аргон, содержащий ~80 м.д. О₂, при 300 К в течение 18 ч. Анализ эмиссионных мессбауэровских спектров показал, что в результате окисления на поверхности Со-частиц образуется достаточно хорошо организованный слой СоО. Последующее пропускание через такой «мягко» окисленный образец тока чистого кислорода в течение 1 ч при 300 К не приводило к каким-либо изменениям в спектре. По мнению авторов работы¹¹⁸ это свидетельствует о полной пассивации частиц Со на первой стадии окисления.

Следует отметить, что полностью исключить окисление наночастиц магнитных металлов в процессе их синтеза практически невозможно. Тщательный масс-спектрометрический анализ наночастиц Fe, полученных лазерным испарением металла в среде чистого He, показал, что не менее 5% частиц содержат по крайней мере один атом кислорода.²⁰ Если даже в таких «исключительных» условиях не удастся избежать фиксации на поверхности наночастиц кислорода, находящегося в газовой фазе в следовых концентрациях, то очевидно, что наночастицы магнитных металлов в «обычных» условиях всегда будут содержать на поверхности некоторое количество оксидов или субоксидов соответствующих элементов. На фотографии, полученной с помощью HRTEM (HRTEM — туннельная электронная микроскопия высокого разрешения), наночастиц (20 нм) α-Fe, синтезированных лазерным пиролизом Fe(CO)₅ в инертной атмосфере, хорошо видно, что они покрыты слоем (3.5 нм) оксида железа (содержание химически связанного кислорода составляет 14.4 мас. %).¹¹⁹

Приводимые в литературе данные об активности наночастиц Fe по отношению к окислению противоречивы. Так, достаточно крупные (~40 нм) наночастицы чистого Fe, полученные методом термического испарения, после экспозиции на воздухе в течение трех месяцев содержали менее 8 мас. % оксида.¹²⁰

В ряде работ после получения металлических наночастиц (в особенности Fe) проводили их пассивацию, например выдерживанием в течение нескольких часов в атмосфере аргона, разбавленного кислородом.¹²¹ Эта процедура препятствовала дальнейшей самопроизвольной агрегации частиц. Строение и магнитные характеристики таких пассивированных наночастиц (15–40 нм) подробно описаны в работе¹²². На приведенных в этой работе фотографиях, полученных с помощью ТЕМ, хорошо видны сплошные слои оксида, покрывающего металлическую наночастицу.

[†] Неокисленные частицы имели гексагональную плотнейшую упаковку (ГПУ), окисленные — гранцентрированную кубическую (ГЦК).

Исследовано взаимодействие ферромагнитного ядра и оксидной оболочки, которое по своим магнитным характеристикам сходно с взаимодействием магнитных моментов в спиновом стекле.

Окисление в течение нескольких недель на воздухе аморфных наночастиц состава Fe_{1-x}C_x, полученных термическим разложением Fe(CO)₅ в декалине в присутствии олеиновой кислоты,¹²³ показало, что частицы (6.9 нм), имеющие сферическую форму и очень узкое распределение по размерам, состоят из α- и γ-Fe₂O₃. В то же время при пассивации нанокристаллических (~25 нм) частиц Fe, полученных испарением металла в токе гелия, на их поверхности образуется лишь тонкая (1–2 нм) пленка антиферромагнитного оксида (вероятно, FeO).¹²⁴

б. Хемосорбция малых молекул на поверхности наночастиц

Изучено взаимодействие наночастиц (2.4 нм) α-Fe с малыми молекулами СО, Н₂ и О₂.¹²⁵ Отмечается, что хемосорбция этих молекул на поверхности наночастиц вызывает лишь незначительные изменения в параметрах мессбауэровских спектров. Взаимодействие наночастиц (2.3 нм) α-Fe с азотом исследовано *in situ* методом мессбауэровской спектроскопии.¹²⁶ Показано, что только атомы Fe поверхностного слоя участвуют в химическом связывании азота (процесс начинается при 300 К). Следует отметить, что влияние связанного азота на состояние поверхностных атомов металла существенно отличается от того, которое наблюдается в случае хемосорбции О₂ (см.¹²⁷) и СО.

в. Направленная модификация поверхности магнитных наночастиц

Иммобилизация биологических молекул (аминокислот, ДНК, простейших пептидов, полисахаридов, липидов) на поверхности магнитных наночастиц представляет определенный интерес для создания магнитных маркеров, используемых в биологических и медицинских экспериментах. Для такой иммобилизации часто бывает достаточно физической сорбции, однако в отдельных случаях необходимо химическое связывание наночастиц с биомолекулами. В работе¹²⁸ описан семистадийный синтез наночастиц γ-Fe₂O₃ (~20 нм), которые содержали на поверхности фрагменты длинных органических молекул, заканчивающиеся реакционноспособными альдегидными группами. Взаимодействием этих альдегидных групп с аминогруппами фермента были получены устойчивые комплексы фермента с магнитной наночастицей γ-Fe₂O₃. Показано, что гетерогенная каталитическая активность иммобилизованного таким образом фермента сохраняется намного дольше, чем активность этого же фермента, сорбированного на поверхности носителя.

IV. Наиболее распространенные магнитные наночастицы

Фундаментальными характеристиками любых наночастиц, в том числе магнитных, являются их стехиометрия и фазовое состояние. В этом разделе приведены основные типы магнитных наночастиц и примеры их синтеза.

Fe. Получение наночастиц, состоящих из чистого железа, — сложная задача, так как в них всегда имеются оксиды, карбиды и другие примеси.

ОЦК-Fe (α-Fe). Наночастицы α-Fe с объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК) и средним размером ~10 нм получали, размалывая порошок высокочистого Fe (99.999%) в течение 32 ч.¹²⁹

Образец, содержащий чистое железо в виде наночастиц ($d_{cp} = 10.5$ нм), можно получить также испарением металла в атмосфере Аг и его последующим осаждением на под-

ложку.¹²¹ При испарении в атмосфере гелия размеры частиц колебались в интервале 10–20 нм.¹³⁰ Небольшие (100–500 атомов) наночастицы Fe в газовой фазе образуются при лазерном испарении чистого железа.²⁰

ГЦК-Fe (γ -Fe). На фазовой диаграмме массивного образца Fe эта фаза при обычном давлении существует в интервале температур 1183–1663 К, т.е. выше точки Кюри (1096 К). В ряде специальных сплавов эту фазу, проявляющую антиферромагнитные свойства (температура Нееля находится в интервале 40–67 К), наблюдали при комнатной температуре.^{131–133} Однако авторы работы¹³⁴ на основании анализа мессбауэровских спектров утверждают, что наночастицы ГЦК-Fe (40 нм) остаются парамагнитными вплоть до 4.2 К.

В ряде работ, посвященных синтезу наночастиц Fe, были получены достаточно весомые свидетельства в пользу того, что эти наночастицы имели ГЦК-структуру. По-видимому, впервые наночастицы, содержащие γ -Fe, были получены авторами работы¹³⁵. Эти частицы содержали значительные количества углерода (до 14 мас.%) и имели ГЦК-структуру аустенита, аналогичную γ -Fe. Авторы полагали, что использованный ими лазер в момент импульса позволял достигать в реакционной среде температур 1173–1423 К (зона существования γ -Fe на фазовой диаграмме), а наличие в среде активного атомарного углерода, образующегося при распаде CO, и короткое время лазерного импульса (100 нс) создавали необходимые условия для закрепления метастабильной структуры. Однако позднее были получены доказательства наличия γ -фазы в наночастицах Fe, не содержащих значительных количеств углерода. В работе¹³⁶ действием CO₂-лазера на Fe(CO)₅ были синтезированы наночастицы (~8 нм), состоящие, по данным РФА и мессбауэровской спектроскопии, из γ -Fe (30 ат.%), α -Fe (25 ат.%) и оксидов железа (45 ат.%). Содержание γ -фазы в наночастицах не изменялось в течение нескольких лет; частицы остаются немагнитными вплоть до гелиевых температур.

«Аморфное» Fe (металлическое стекло). При действии ультразвука на Fe(CO)₅ в газовой фазе или на раствор Fe(CO)₅ в декане при 0°C в инертной атмосфере был получен рентгеноаморфный порошок в виде достаточно крупных (~30 нм) наночастиц. Наночастицы состояли из >96 мас.% Fe, <3 мас.% C и 1 мас.% O.¹³⁷ При дифференциально-термическом анализе (ДТА) такого порошка в области 585 К наблюдался экзотермический переход, соответствующий, по мнению авторов, кристаллизации аморфного железа. При термораспаде Fe(CO)₅ в декалине (460 К) в присутствии ПАВ были получены более мелкие частицы Fe (8.5 нм).¹³⁸ На дифрактограмме образовавшегося порошка не наблюдалось острых максимумов, что указывало на отсутствие в нем кристаллической фазы. Предполагается, что аморфизация вызвана большим содержанием углерода (> 11 мас.%) в исследуемых наночастицах.

Fe₂O₃. Среди нескольких кристаллических модификаций Fe₂O₃ имеются две магнитные фазы: ромбоэдрическая α -Fe₂O₃ (гематит) и кубическая γ -Fe₂O₃ (маггемит). В структуре α -Fe₂O₃ все ионы Fe³⁺ имеют октаэдрическую координацию, в то время как в γ -Fe₂O₃ со структурой катион-дефицитной шпинели АВ₂O₄ атомы металла А и В имеют тетраэдрическую и октаэдрическую координацию соответственно.

Оксид α -Fe₂O₃ антиферромагнитен при температуре ниже 950 К, а выше точки Мориана (260 К) для него характерен так называемый «слабый» ферромагнетизм.

Наночастицы α -Fe₂O₃ и FeOОН (гётита) получают регулируемым гидролизом солей Fe³⁺ (см.¹³⁹). Чтобы избежать образования других фаз, к кипящему водному раствору Fe(NO₃)₃ при интенсивном перемешивании добавляют

раствор аммиака. После 2.5 ч кипячения и обработки осадка оксалатом аммония (для удаления примесей других форм оксида) получают красный порошок, содержащий наночастицы α -Fe₂O₃ (20 нм).¹⁴⁰ Такие наночастицы образуются также при действии на растворы солей железа (Fe²⁺ : Fe³⁺ = 1 : 2) водного раствора гидроксида аммония на воздухе.¹⁴¹ В работе¹⁴² описан синтез регулярно расположенных нанопроволочек α -Fe₂O₃ диаметром 20–40 нм и длиной 2–5 мкм.

Массивный образец γ -Fe₂O₃ при температуре ниже 620°C представляет собой ферримагнетик. Наночастицы γ -Fe₂O₃ (4–16 нм) с достаточно узким распределением по размерам были получены⁴⁰ мягким окислением (действием Me₃NO) предварительно приготовленных металлических наночастиц. Тех же результатов можно достичь при прямом введении Fe(CO)₅ в нагретый раствор Me₃NO. Окисление кислородом воздуха также используется для получения наночастиц γ -Fe₂O₃. Для этого наночастицы Fe₃O₄ (9 нм) кипятят в воде при pH 12–13.¹⁴³ Изучена кинетика этого процесса.

Наиболее распространенный путь синтеза наночастиц γ -Fe₂O₃ — термическое разложение солей Fe³⁺ в различных средах. В качестве анионов иногда используют довольно экзотические группировки. Например, хорошие результаты были получены при использовании комплексов железа с купферомом.¹⁴⁴ Особо чистый γ -Fe₂O₃ образуется при испарении оксида железа(III) в солнечной печи с последующей конденсацией.^{145, 146} Описан также механохимический метод синтеза γ -Fe₂O₃.¹⁴⁷ С этой целью порошок железа размалывают с водой в планетарной мельнице. При размалывании атомы Fe вытесняют водород из воды и превращаются в γ -Fe₂O₃. Авторы считают, что это удобный одностадийный метод синтеза наночастиц маггемита (15 нм).

Fe₃O₄ (магнетит). Кубическая шпинель Fe₃O₄ является ферримагнетиком при температуре ниже 858 К. Наиболее распространенный путь получения таких частиц — действие оснований на раствор смеси солей железа (Fe²⁺ и Fe³⁺) в инертной атмосфере. Так, при добавлении водного раствора аммиака к раствору FeCl₂ и FeCl₃ (1 : 2) образуются наночастицы, которые после обработки олеиновой кислотой переходят в гексановый раствор.¹⁴⁸ Повторное селективное осаждение дает наночастицы Fe₃O₄ с достаточно узким распределением по размерам. Можно исходить только из FeCl₂, но в этом случае в водный раствор помимо щелочи необходимо вводить дозированное количество окислителя (NaNO₂). Данный метод позволяет варьировать как размер частиц (6.5–38 нм), так и, в определенных пределах, их форму.¹⁴⁹

В отдельных случаях термораспад соединений, содержащих ионы Fe³⁺, при недостатке кислорода происходит с частичным восстановлением Fe³⁺ до Fe²⁺. Так, при термоллизе Fe(асас)₃ в среде дифенилового эфира в присутствии небольших количеств гексадекан-1,2-диола (вероятного восстановителя части ионов Fe³⁺ до Fe²⁺) образуются очень мелкие (около 1 нм) наночастицы Fe₃O₄, которые можно укрупнить добавлением в реакционную смесь избытка Fe(асас)₃ (см.¹⁵⁰). Для частичного восстановления ионов Fe³⁺ авторы работы¹⁵¹ рекомендуют использовать гидразин. Реакцию Fe(асас)₃ с гидразином проводят в присутствии этиленгликоля в качестве ПАВ. Таким путем удалось получить суперпарамагнитные наночастицы магнетита с контролируемыми размерами 8 и 11 нм.

Ранее при терморазложении Fe₂(C₂O₄)₃ · 5 H₂O при T > 400°C были получены наночастицы Fe₃O₄ со средним размером 3.5 нм.¹⁵² Более надежным методом синтеза наночастиц Fe₃O₄ является контролируемое восстановление ультрадисперсного α -Fe₂O₃ в токе водорода при 723 К (15 мин). Таким путем были получены частицы размером ~13 нм.¹⁵³

FeO (вюстит). Кубический оксид Fe^{2+} в объемном состоянии антиферромагнитен ($T_C = 185$ К). При совместном размалывании порошков Fe и Fe_2O_3 , взятых в определенном соотношении, были получены наночастицы (5–10 нм), состоящие из FeO и Fe.¹⁵⁴ При нагревании таких частиц при температурах 250–400°C метастабильная фаза FeO диспропорционирует на Fe_3O_4 и Fe, а при температуре выше 550°C вновь превращается в нанокристаллическую FeO.^{155, 156}

α -FeOOH (гётит). Среди известных гидроксидов состава $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ орторомбический α -FeOOH (гётит) в объемном состоянии представляет собой антиферромагнетик с $T_C = 393$ К,¹⁵⁷ β -FeOOH (акагнит) — парамагнетик при 300 К,¹⁵⁸ γ -FeOOH (липидокрокит) — парамагнетик при 300 К и δ -FeOOH (ферроксицит) — ферромагнетик.¹⁵⁹ Хотя массивный α -FeOOH антиферромагнитен, в виде наночастиц он обладает ненулевым магнитным моментом из-за неполной компенсации магнитных моментов подрешеток. Наночастицы гётита исследовали методом мёсбауэровской спектроскопии.^{160, 161} Как правило, α -FeOOH присутствует в наночастицах железа в виде примесной фазы.

Fe_xC_y . Карбид железа часто входит в состав Fe-содержащих наночастиц. Он образуется либо при распаде органических лигандов, входящих в состав исходных МСС, либо при взаимодействии Fe с органической средой, в которой проводится синтез. Сообщения о получении наночастиц, целиком состоящих из карбида железа того или иного состава, немногочисленны. Методом мёсбауэровской спектроскопии показано,¹⁶² что при термораспаде $Fe(CO)_5$ (353 К) на углеродном носителе образуются наночастицы состава $Fe_{78}C_{22}$ (3.9 нм).

Феррофлюиды, или так называемые магнитные жидкости, представляют собой суспензии коллоидных магнитных частиц, стабилизированных ПАВ, в жидких средах.^{2, 3} В качестве магнитной фазы в феррофлюидах могут выступать магнетит,¹⁶³ ферриты¹⁶⁴ и частицы Fe_xC_y , образующиеся при термораспаде $Fe(CO)_5$.¹⁶⁵ Жидкими фазами обычно служат декалин или силиконовое масло. Размеры магнитных частиц составляют 5–10 нм. В поставляемых на рынок магнитных жидкостях чаще всего содержится магнетит.^{2, 166, 167} Описано приготовление магнитных жидкостей с температурой Кюри ниже температуры кипения.^{164, 168, 169} Применение таких композиций рассмотрено в обзоре¹⁷⁰.

Кроме «классических» феррожидкостей существуют также феррофлюидные эмульсии, в которых капли масла, содержащие магнитную фазу, диспергированы в воде с помощью ПАВ.¹⁷¹ Сообщается¹⁷² о получении на основе феррофлюида устойчивых в течение нескольких месяцев лиотропных ферронематиков с высоким содержанием (вплоть до 1 об.%) магнитного компонента — наночастиц γ - Fe_2O_3 (~6 нм).

Сплавы Fe–Co. Намагниченность насыщения сплавов Fe–Co достигает максимума при содержании Co 35 ат.%; другие магнитные характеристики этих металлов также возрастают при их смешивании. Поэтому наночастицам состава Fe_xCo_y уделяется довольно много внимания. Так, в потоке водородной плазмы были получены наночастицы (40–51 нм) Fe, Co и Fe–Co (20, 40, 60, 80 ат.%),¹⁷³ имеющие строение, аналогичное соответствующим объемным фазам. Частицы Fe–Co достигают максимальной намагниченности насыщения ($61 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$) при 40 ат.% Co и максимальной коэрцитивной силы (860 Э) при 80 ат.% Co.

Fe–Ni. Объемные образцы сплавов железо–никель либо немагнитны, либо являются магнитомягкими ферромагнетиками (например, пермаллой, содержащие >30% Ni и различные легирующие добавки). При содержании никеля ~30% их магнитные свойства приближаются к свойствам инвара (36% Ni, 64% Fe, около 0.05% С). Наночастицы Fe–Ni во всем диапазоне концентраций имеют заметно

меньшую намагниченность насыщения, чем соответствующие объемные образцы.¹⁷⁴ Сплав, содержащий 37% Ni, имеет низкую T_C и ГЦК-структуру. Он состоит из наночастиц (12–80 нм), суперпарамагнитных в широком интервале температур.¹⁷⁵ Теоретические расчеты предсказывают для таких частиц (кластеров) Fe–Ni сложную магнитную структуру.¹⁷⁶

Fe–Pt. Наночастицам этого состава в последнее время уделялось много внимания, поскольку возникла перспектива значительного повышения плотности записи информации с использованием материалов на их основе.⁶⁹ Наночастицы Fe–Pt (6 нм) с узким распределением по размерам были получены при совместном термолитезе $Fe(CO)_5$ и $Pt(acac)_2$ в присутствии олеиновой кислоты и олеиламина. Восстановителем для Pt^{2+} служил гексадекан-1,2-диол. Дальнейшее нагревание приводило к образованию на поверхности наночастиц защитной пленки из продуктов терморазложения ПАВ, существенно не изменяющей размеров частиц. Из этих частиц можно создавать пленки регулярного строения и так называемые «коллоидные кристаллы».¹⁷⁷ Взаимодействие наночастиц FePt с Fe_3O_4 и последующий прогрев образцов при 650°C в токе $Ar + 5\% H_2$ привели к получению нанокompозита состава FePt– Fe_3Pt , обладающего необычными магнитными характеристиками.¹⁷⁸

Co. Методы синтеза и магнитные свойства наночастиц кобальта подробно рассмотрены в обзоре¹⁸, поэтому здесь они рассматриваться не будут.

CoO. Кубический оксид кобальта — антиферромагнетик с $T_N = 291$ К. Монооксид кобальта сыграл важную роль в открытии явления «обменного смещения» кривой гистерезиса,^{179, 180} впервые обнаруженного для образцов, состоящих из окисленных наночастиц Co.¹⁸¹ Данные по зависимости T_N от размера частиц были получены при исследовании наночастиц CoO, диспергированных в матрице LiF.¹¹⁶ Частицы, полученные методом вакуумного напыления, по данным РФА имели небольшое металлическое ядро. При уменьшении размера частиц от 3 до 2 нм T_N уменьшалась от 170 до 55 К, что может быть удовлетворительно объяснено в рамках теории «среднего поля».¹²² По-видимому, наличие оксидного слоя на наночастицах кобальта может заметно увеличивать их коэрцитивную силу. Так, значения коэрцитивной силы (при 5 К) монодисперсных окисленных частиц Co размером 6 и 13 нм, полученных методом плазменно-газовой конденсации в установке по исследованию молекулярных пучков, составляли ~5 и 2.4 кЭ соответственно.¹⁸² К сожалению, температура блокировки для наночастиц размером 6 нм была ниже комнатной (~200 К), поэтому при нормальных условиях их коэрцитивная сила равнялась нулю.

Co₃O₄. Наночастицы Co_3O_4 (кубическая шпинель) размером от 15 до 19 нм, диспергированные в аморфной кремниевой матрице, демонстрировали ферромагнитные[‡] свойства при температуре ниже 33 К (для объемных образцов $T_N = 30$ К).¹⁸³ Разработан метод контролируемого синтеза кубических нанокристаллитов Co_3O_4 (10–100 нм).¹⁸⁴

Ni. Получению наночастиц Ni, в отличие от Co и тем более Fe, посвящено незначительное число работ. Помимо обычных методов испарения металла¹⁵⁰ следует отметить термораспад никельорганических соединений ($Ni(CO)_4$, $Ni(C_5H_5)_2$ (см.¹⁸⁵) и $Ni(COD)_2$ (COD — циклооктадиен)¹⁸⁶), а также восста-

[‡] Ферромагнетизм ниже T_N характерен для наночастиц всех антиферромагнитных фаз, поскольку, в отличие от объемных образцов, в них не происходит полной компенсации магнитных моментов подрешеток. В частности, расположение магнитных моментов в приповерхностном слое наночастиц сильно отличается от их расположения в объеме, которое задается типом кристаллической решетки и характером обменных взаимодействий.

новление NiBr_2 в присутствии PPh_3 действием металлического калия.¹⁸⁷ В последнем случае образуются наночастицы Ni (~ 3 нм), покрытые тонкой оболочкой оксида.

Материалы для магнитной записи информации. В качестве среды для магнитной записи информации в литературе обычно рассматриваются следующие составы: $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Co-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CrO_2 , $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. В действительности используемые составы значительно сложнее, поскольку их легируют различными добавками, влияющими на те или иные характеристики материала. В последнее время наиболее перспективными считаются нанокристаллические (5–10 нм) пленки состава CoPr , FePt , CoPt , CoSm , SmFeSiC и SmFeAlC .¹⁸⁸

V. Методы стабилизации наночастиц

1. Капсулирование наночастиц и получение магнитных наночастиц в оболочке

Известно, что наночастицы некоторых металлов пирофорны, т.е. самопроизвольно возгораются на воздухе при комнатной температуре, поэтому создание защитной оболочки на таких наночастицах (капсулирование) является распространенным методом их защиты и стабилизации. В качестве защитного покрытия часто используют углерод. Образующиеся на поверхности металла углеродные слои, как правило, являются графитоподобными, а следовательно, проводящими. В тех случаях, когда необходимо создать электроизолирующее покрытие, используют слои из нитрида бора.¹⁸⁹

Капсулирование магнитных наночастиц делает их устойчивыми к окислению, коррозии и самопроизвольной агрегации, что позволяет сохранять их однодоменность. Магнитные частицы, покрытые защитной оболочкой, могут найти применение в качестве сред для записи информации, например в качестве магнитных тонеров в ксерографии, магнитных чернил, контрастных агентов для магниторезонансных изображений, феррофлюидов и т.п. Если при компактировании наноразмерные магнитные частицы сохраняются, то материалы, полученные на их основе, могут служить прекрасными исходными компонентами для приготовления постоянных магнитов.

Впервые покрытие металлических частиц углеродом (науглероживание) наблюдали специалисты в области гетерогенного катализа почти 50 лет назад. В дальнейшем этот процесс (вредный для нефтепереработки и других технологий) был всесторонне изучен и в последнее время стал специально использоваться для стабилизации наночастиц. Первые структурно охарактеризованные наночастицы, капсулированные углеродом, были получены в качестве побочных продуктов синтеза фуллеренов электродуговым методом. Впоследствии были проведены специальные исследования с целью выявления возможностей использования данного метода для направленного синтеза капсулированных наночастиц, в особенности магнитных. Эти исследования были обобщены в обзоре¹⁹⁰.

Первоначальный вариант дугового метода позволял надежно получать лишь капсулированные наночастицы карбидов РЗЭ. В дальнейшем удалось существенно увеличить выход капсулированных наночастиц за счет уменьшения количества образующихся фуллеренов. В этом варианте метод стал пригоден для получения ощутимых количеств капсулированных магнитных наночастиц (Fe-Co , Mn-Al). Таким путем были синтезированы капсулированные наночастицы Fe и Co, намагниченность насыщения которых достигала $200 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Совершенствование техники эксперимента позволило полностью исключить образование чистых углеродсодержащих продуктов. С использованием

этой методики были получены наночастицы Fe, Co и Ni (56, 40 и 37 нм соответственно), покрытые 3–4 слоями графитизированного углерода.¹⁹¹ Авторы подчеркивают, что ни в одном случае не были обнаружены фазы карбидов металлов. Однако попытки получить капсулированные наночастицы жестких магнитных материалов NdFeB или SmCo_5 оказались неудачными — каждый из элементов давал собственные капсулированные частицы.

Другие методы синтеза капсулированных магнитных наночастиц основаны на использовании высокотемпературной плазмы, лазерного пиролиза и термического испарения. Так, авторы работы¹⁹² конденсировали в газовой фазе пары кобальта и углерода, образующиеся при дуговом разряде в атмосфере гелия, перед осаждением на охлаждаемую подложку. В результате были получены сферические частицы радиусом от 10 до 100 нм, состоящие из металлического ядра и углеродной оболочки, которая содержала до 30 графитоподобных слоев углерода. Считается, что такая оболочка препятствует окислению металлического ядра.¹⁹³ Для создания защитной оболочки можно использовать и другие соединения. Так, обработкой смеси порошков бора и кобальта действием H_2 и NH_3 при температуре 800°C в течение 3 ч были получены наночастицы Co (20–60 нм), покрытые BN-оболочкой толщиной ~ 5 нм.¹⁸⁹ Разработан CVD-процесс, позволяющий в одну стадию синтезировать наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (20–30 нм), покрытые слоем SiO_2 такой же толщины.¹⁹⁴

Из-за высокой температуры испарения углерода для получения промышленных количеств капсулированных магнитных наночастиц наиболее перспективным считается синтез в радиочастотных плазменных горелках. Этим методом можно получать наночастицы металлов, сплавов, карбидов, оксидов. Недостатками метода являются неомогенность наночастиц и различия в их составе.

Успешно применяются и химические методы капсулирования магнитных наночастиц. Так, при перемешивании раствора тетраэтоксисилана в спирте с водной суспензией наночастиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (24 ч, 50°C) образуются наночастицы Fe_2O_3 (4–5 нм), покрытые оболочкой аморфного SiO_2 . Установлено, что после нагревания при 250°C в атмосфере O_2 частицы сохраняют свой состав, размеры и форму.

Гидролиз алкоколятов Si, Ti и Zr в присутствии наночастиц металлов — общий метод создания оболочки из оксидов перечисленных элементов на поверхности частиц. В отдельных случаях синтез оксидов происходит одновременно с синтезом самих наночастиц. Таким путем были получены¹⁹⁵ магнитные наночастицы Co, покрытые слоями SiO_2 . В качестве исходных соединений использовали $\text{Fe}(\text{acac})_3$ и $\text{Si}(\text{OEt})_4$, окислительный термораспад которых в проточном реакторе при 1000°C приводил к образованию соответствующих частиц.

Перспективным методом стабилизации магнитных наночастиц считается покрытие их тонким слоем немагнитного металла. Так, в работе¹⁹⁶ описан синтез наночастиц Fe_3O_4 (5 нм), покрытых металлическим золотом. При установлении состава и строения таких объектов авторы столкнулись с большими трудностями. В последнее время особое внимание уделяется методам создания на поверхности магнитных наночастиц тонких полимерных покрытий (в особенности на основе биосовместимых и биологически легко разрушаемых полимеров).¹⁹⁷

2. Самоорганизующиеся монослои на поверхности наночастиц

К самоорганизующимся монослоям (Self-Assembled Monolayer, SAM) на поверхности наночастицы относятся мономолекулярные слои из амфифильных молекул, пред-

охраняющие частицы от агрегации и одновременно стабилизирующие их суспензию (раствор) в определенных растворителях. В типичном примере самоорганизации монослоя из амфифильных молекул жирных кислот на поверхности наночастиц Fe_3O_4 ¹⁹⁸ свежеприготовленные наночастицы, полученные по стандартной методике действием водного раствора NH_3 на смесь хлоридов Fe^{2+} и Fe^{3+} , отмывали, разделяли на фракции центрифугированием и затем обрабатывали избытком лауриновой или декановой кислот, молекулы которых адсорбировались на поверхности каждой частицы. Защитная роль амфифильных молекул наиболее отчетливо проявилась в направленном синтезе наночастиц Co-Pt_3 строго контролируемого размера (в интервале 1.5–7.2 нм).¹⁹⁹ Успех синтеза, по мнению авторов, в первую очередь связан с использованием нового стабилизатора — 1-адамantanкарбоновой кислоты.

Исследовано влияние катионоидных (бромид цетилтриметиламмония, СТАВ) и анионоидных (додецилбензилсульфонат натрия, DBS) ПАВ на стабилизацию наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (4–5 нм).²⁰⁰ Считается, что наночастица, имеющая на поверхности множество дефектов и «оборванных» связей, достаточно сильно взаимодействует с ПАВ. Это взаимодействие существенно влияет на электронную структуру ее поверхности.²⁰¹

Самоорганизующиеся монослои необходимы для создания водных дисперсий магнитных наночастиц.²⁰² На основе наночастиц, покрытых монослоем ПАВ, были получены разнообразные магнитные коллоиды: изотропные (магнитные эмульсии²⁰³ и везикулы^{204–206}), анизотропные (стерические и электростатические ферросмектики^{207, 208}) и лиотропные ферронематики (см. раздел IV).¹⁷²

VI. Типы материалов, содержащих магнитные наночастицы

Выше речь шла о «свободных» наночастицах в виде порошков или суспензий (в газовой или жидкой средах). На практике магнитные наночастицы обычно используют в виде пленок (2D-системы) или компактных объемных материалов (3D-системы). Простое компактирование магнитных наночастиц, даже имеющих на поверхности защитную оболочку, часто приводит к потере или значительному изменению их уникальных физических характеристик. Оптимальный материал должен представлять собой немагнитную диэлектрическую матрицу с регулярно распределенными в ней однодоменными магнитными наночастицами, характеризующимися узким распределением по размерам.

1. Наночастицы на поверхности подложки

Методы получения магнитных наночастиц на подложках подробно рассмотрены в обзоре²⁰⁹. Там же проведено сравнение их свойств со свойствами «свободных» кластеров.

Кристаллическая поверхность подложки оказывает «организующее» влияние на магнитные наночастицы, способствуя росту хорошо окристаллизованных частиц (эффект репликации), даже при их размерах, не превышающих 3 нм. Это подтверждено данными туннельной электронной микроскопии высокого разрешения, позволяющей наблюдать атомную структуру. Так, методом ЛЕСВД (см. раздел III) на ниобиевой фольге были получены наночастицы Co с размерами не более 3 нм, строение которых моделировали усеченным многослойным октаэдром, содержащим 1289 атомов металла.³⁰ С использованием сканирующей туннельной микроскопии²¹⁰ был изучен процесс образования биметаллических наночастиц Co-Pd при осаждении паров металлов на поверхность Al_2O_3 . Ввиду существенных разли-

чий в кристаллической структуре двух металлов их совместная кристаллизация и рост на одной и той же подложке происходили по разным схемам: наблюдали либо рост слоя Pd на Co -основе, либо рост наночастиц Co на Pd -основе.

В работе²¹¹ с использованием техники ЛЕСВД исследовали влияние размера наночастиц и расстояния между ними в матрице на их магнитные характеристики. Наночастицы железа и кобальта, содержащие около 300 атомов ($d \approx 1.5$ нм), получали лазерным испарением. Прежде чем попасть на подложку, пучок частиц проходил через времяпролетный масс-спектрометр. Магнитные, структурные и электрические исследования таких пленок свидетельствовали о слабом влиянии матрицы на свойства наночастиц. Полученные зависимости магнитных свойств материала от концентрации частиц в пучке позволили проследить эволюцию системы от суперпарамагнитной к ферромагнитной по мере усиления взаимодействия между частицами.

Методами РФА и ТЕМ было показано, что поверхность ZrO_2 влияет на морфологию образовавшихся на ней нанокристаллитов, например $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3O_4 .²¹² Для их получения на полированную грань (100) кубического ZrO_2 , стабилизированного иттрием, наносили Fe методом ионной имплантации. После дальнейшей термообработки образцов на поверхности (в зависимости от условий) получали либо наночастицы $\alpha\text{-Fe}$ (10–20 нм) (1100°C, $\text{Ar} + 4\%\text{H}_2$), либо наночастицы Fe_3O_4 (3–9 нм) (более мягкие условия). В этой же работе, насколько известно авторам данного обзора, впервые было зафиксировано образование нанокристаллитов $\gamma\text{-Fe}$ (ГЦК-фаза) на поверхности ZrO_2 .

В работе²¹³ для создания упорядоченного массива наночастиц использовали гидроксидную подложку не указанного состава, предварительно модифицированную монослоем поливинилпирролидона или полиэтиленimina. Модифицированную подложку опускали на короткое время (30 с) в раствор наночастиц Fe-Pt , стабилизированных олеиновой кислотой и олеиламином. Слабо связанные с поверхностью наночастиц молекулы стабилизаторов вытеснялись функциональными группами полимера, что приводило к фиксации частиц на подложке. После многократного повторения процесса были получены регулярные трехмерные структуры из магнитных наночастиц.

2. Наночастицы в матрицах

Выше уже отмечалось, что необходимым условием создания устойчивых материалов с воспроизводимыми свойствами является стабилизация наночастиц. Один из наиболее перспективных методов стабилизации — введение наночастиц в матрицы различных типов.

а. Неорганические матрицы

Цеолиты и молекулярные сита. Жесткие матрицы (цеолиты) с фиксированными полостями и каналами давно применяются для создания и стабилизации наночастиц. В качестве матрицы часто используют фожазит — цеолит NaX -типа, имеющий полости диаметром 1.3 нм, которые соединены каналами диаметром 0.8 нм. Прежде чем получать наночастицы в каналах цеолита, из каналов удаляют воду при 673 К. Последующая адсорбция $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на поверхности фожазита при 77 К и его разложение при 453 К в вакууме приводят к образованию в каналах цеолита наночастиц металла (4 мас.%) в виде $\alpha\text{-Fe}$.²¹⁴ Данные РФА и магнитных измерений не позволяют полностью исключить возможность образования наночастиц $\alpha\text{-Fe}$ и на внешних поверхностях гранул цеолита. При использовании в качестве матрицы цеолита NaY стандартная методика приготовления

наноматериалов включает дегидратацию (2 ч, 500°C) в токе инертного газа, заполнение освободившихся полостей $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, его регулируемый термораспад внутри полостей цеолита при температуре около 200°C и удаление СО-лигандов током водорода.²¹⁵ Данные ЯМР ^{59}Co (метод спинового эха) позволили авторам утверждать, что в полученном материале в полостях NaY содержатся частицы неокисленного кобальта размером 0.6–1.0 нм.

По принципиально иному пути вводят наночастицы в LTA-цеолит $\text{Na}_{12}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ (см.²¹⁶). Метод включает введение в каналы 7.72 мас.% Fe^{3+} обычным ионным обменом, дегидратацию цеолита в вакууме при 673 К и восстановление ионов железа парами металлического натрия. Полученный материал содержал в пустотах матрицы наночастицы $\alpha\text{-Fe}$ (1.1 нм). При синтезе²¹⁷ наночастиц Fe (4–6 нм) в X- и Y-цеолитах в качестве восстановителя использовали NaN_3 , дающий при термораспаде высокоактивный металлический Na.

Помимо цеолитов, для стабилизации наночастиц применяют и другие пористые матрицы, например молекулярные сита. Так, разработан метод введения наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (5.6 нм) в пористые алюмосиликаты, синтезируемые одновременно с наночастицами.²¹⁸ Наличие в молекулярных ситах регулярных каналов нанометровых размеров можно использовать для получения в них анизотропных по форме магнитных наноструктур. В частности, при введении в образец силикатного молекулярного сита (SBA-15), пропитанный толуольным раствором [(2-аминоэтил)амино]пропилтриметоксисилана (для модификации внутренней поверхности матрицы), водного раствора нитрата железа и последующем отжиге образца при 600°C на воздухе в каналах матрицы образуется нанопроволока $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ диаметром 6 нм.²¹⁹ Для извлечения нанопроволоки матрицу растворяли в щелочи. При пропитывании порошка силикатного молекулярного сита другого состава (MCM-41) водным раствором CoCl_2 и последующем отжиге матрицы в течение 3 ч в токе кислорода при температуре 750°C был получен²²⁰ антиферромагнитный материал, содержащий 6 мол.% Co_3O_4 в виде наночастиц (1.6 нм).

Стекло. Обычное стекло и его пористые модификации являются удобными матрицами для стабилизации наночастиц. Порошок, состоящий из натрового стекла, размолотого до размеров зерен в несколько микрон, способен обменивать в водном растворе часть ионов Na^+ на Fe^{3+} . Дальнейшее восстановление Fe^{3+} водородом при 823–923 К приводит к образованию наночастиц (5.5–8.5 нм), состоящих из $\alpha\text{-Fe}$ и небольшой количеств FeO .²²¹ В другом методе пары $\text{Fe}(\text{CO})_5$, адсорбированные пористым стеклом (Porous Vycor Glass) со средним диаметром пор 10 нм, подвергали фотолизу. Продукты разложения, заполнившие поры, на 65% состояли из металлического железа (остальную часть, по мнению авторов, составляли оксиды).²²²

Ксерогель и силикагель. Ксерогель, образующийся после высушивания (<100°C) геля кремниевой кислоты, обладает хорошими механическими свойствами и прозрачностью, сравнимой с прозрачностью стекла. Это делает его перспективной матрицей для стабилизации наночастиц. Так, в ксерогеле были получены наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (~10 нм).²²³ Показано, что наименьшие расстояния между частицами в матрице составляют 50 нм, что, по мнению авторов, свидетельствует об их магнитной изолированности. Объемные образцы, содержащие магнитоориентированные суперпарамагнитные наночастицы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, введенные в матрицу силикагеля во внешнем магнитном поле, проявляли оптически анизотропию, обусловленную магнито-оптическими эффектами.²²⁴

Высокодисперсные SiO_2 и Al_2O_3 . Методы синтеза высокодисперсных металлических катализаторов на оксидных

носителях SiO_2 и Al_2O_3 применимы и для получения магнитных наночастиц.²²⁵ Так, действием ультразвука на растворы $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ в декане, содержащем ультрадисперсный силикагель, были получены частицы силикагеля, в порах которого (по данным ТЕМ) находились магнитные наночастицы Fe , Co или сплава Fe-Co (при одновременном присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$).²²⁶ Показана высокая каталитическая активность таких частиц в процессах риформинга углеводородов и каталитического гидрирования СО. В работе²²⁷ обсуждались трудности, возникающие при идентификации наночастиц Co на поверхности Al_2O_3 , полученных восстановлением алюминатов Co .

Магнитные наночастицы в немагнитных металлах. Магнитные металлы можно диспергировать в немагнитных металлах, не образующих сплавов, и таким образом получать магнитные наночастицы в матрице немагнитного металла. Такие образцы характеризуются очень ограниченной взаимной диффузией атомов металлов. В качестве немагнитных матриц чаще всего применяют медь,²²⁸ хром и серебро.²¹¹ Для получения образцов Co-Ag использовали разновидность метода LECVD: серебряная матрица формировалась на подложке одновременно с осаждением в ней наночастиц Co (3–4 нм). Близких результатов можно достичь совместным испарением Ag и Fe (или Co).²²⁹ Аналогично были синтезированы наночастицы Co (~3 нм) в платиновой матрице.²³⁰

При приготовлении образцов, содержащих наночастицы Fe в ртути, первоначально растворяли в ртути 2 мас.% Na и полученную амальгаму помещали в водный раствор соли железа. Через некоторое время железо, восстановленное до металлического состояния, переходило в ртуть, образуя наночастицы $\alpha\text{-Fe}$ (около 4000 атомов в частице).²³¹

Интересный цикл исследований посвящен взаимодействию нанодиспергированных несмешивающихся металлов. При совместной конденсации паров Fe и Li на охлаждаемую жидким азотом подложку (пентан) образуются наночастицы $\alpha\text{-Fe}$ (3 нм), покрытые слоем металлического лития.²³² После окисления этих частиц на воздухе был получен порошок из наночастиц $\alpha\text{-Fe}$, покрытых слоем Li_2CO_3 , устойчивый в течение нескольких месяцев. Аналогично были синтезированы наночастицы Fe , покрытые слоем Mg или MgF_2 .²³³

Дисперсный углерод. Пропитывание дисперсного углерода водным раствором нитрата кобальта, содержавшего 10 мкКи ^{57}Co , последующее его высушивание (1 мас.% Co) и восстановление в токе H_2 (573 К, 20 ч) непосредственно в ячейке мёссбауэровского спектрометра приводило к образованию частиц Co размером от 2 до 5 нм.^{118, 234}

б. Органические полимерные матрицы

Стабилизация наночастиц в полимерных матрицах — первый метод создания магнитных наноматериалов.^{235, 236} В монографии⁴¹, посвященной синтезу наночастиц металлов в полимерах, есть небольшая раздел, в котором описано получение магнитных материалов. В последнее время появилось несколько новых интересных работ в этом направлении.

Ионообменные смолы. Один из широко распространенных методов получения наночастиц основан на способности ионообменных смол поглощать значительные количества ионов металлов. Дальнейшее восстановление или, реже, окисление приводило к образованию внутри матрицы наночастиц нужного состава.²³⁷ Так, обработкой избытком NaBH_4 смолы, предварительно насыщенной ионами Co^{2+} , были получены Co-V -содержащие наночастицы с широким распределением по размерам (3–30 нм).²³⁸ Насыщение смолы ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} и последующая обработка щелочью при 65°C привели к образованию наночастиц Fe_3O_4 размером 4–15 нм.²³⁹ При пропитке смолы только

ионами железа(II) их частичное окисление достигалось нагреванием смолы при 70°C в водном растворе смеси нитрата и гидроксида калия. Образующиеся внутри смолы наночастицы магнетита имели средний диаметр 17 нм.²⁴⁰ При использовании стандартной смолы «Dowex» были получены хорошо охарактеризованные наночастицы γ -Fe₂O₃ (8.5 нм) с узким распределением по размерам.²⁴¹

Растворимые полимеры. Если проводить разложение МСС в растворе, содержащем полимер, то образующиеся зародыши новой фазы, достигнув размеров нескольких нанометров, за счет высокой поверхностной энергии будут встраиваться в полимерную матрицу. При наличии в полимере гетероатомов или функциональных групп, способных к координации, процесс идет более интенсивно. Так, золь наночастиц γ -Fe₂O₃ легко встраивается в поливиниловый спирт, образуя дисперсию со средним размером частиц 6.4 нм.²⁴² Описан^{117,243} метод получения наночастиц Co в поливинилпирролидоне. В этом случае разложение Co(η^3 -C₈H₁₃)(η^4 -C₈H₁₂) ведут в присутствии полимера в растворе ТГФ при 60°C в токе водорода (10 ч). Образовавшийся черный порошок очищают пересаживанием из ТГФ или CH₂Cl₂. Аналогичным способом, исходя из соответствующих металлоорганических соединений,²⁴⁴ были получены маленькие (2 нм) гетерометаллические наночастицы состава Co–Rh и Co–Ru в поливинилпирролидоне. При применении более простого метода (обработка щелочью комплекса поливинилпирридина с Co²⁺)²⁴⁵ образуются крупные наночастицы (50 нм), содержащие как CoO, так и CoCl₂.

Для синтеза Fe-содержащих частиц чаще всего используют Fe(CO)₅. Большая серия полимеров, содержащих наночастицы Fe (7–16 нм),²⁴⁶ была получена нагреванием растворов полимеров и Fe(CO)₅ в декалине в атмосфере аргона (130–160°C, 16 ч). В качестве полимеров были взяты полибутадиен, полистирол и сополимеры стирола с бутадиеном, 4-винилпирридином, N-винилпирролидоном, фенилвинилкетоксимом. Описаны магнитные свойства образцов, содержащих, по утверждению авторов работы²⁴⁷, наночастицы Co в полистироле.

Карбоцепные полимеры без гетероатомов и функциональных групп. Возможность использования полимеров, не содержащих функциональных групп и гетероатомов, в качестве матриц для стабилизации магнитных наночастиц кажется весьма привлекательной, так как такие полимеры (например, полиэтилен и полипропилен) являются хорошими диэлектриками, стабильны, дешевы и легко перерабатываются в изделия любой формы. Преимущества магнитных материалов, полученных на их основе, состоят в малом удельном весе, высокой гомогенности распределения наночастиц и, что самое главное, изолированности наночастиц друг от друга на расстояниях, существенно превышающих их размеры. Однако нерастворимость (или плохая растворимость) большинства полимеров этого типа в органических растворителях существенно сужают возможности введения и гомогенного распределения в них магнитных наночастиц с узким распределением по размерам.

Применение метода механохимического диспергирования для получения нанокompозита Fe–полиэтилен при длительном размоле (до 200 ч) порошка железа с гранулами полиэтилена в атмосфере Ar оказалось малоэффективным.²⁴⁸ Минимальный размер полученных частиц составлял 10 нм (по уширению рефлексов в РФА), распределение частиц по размерам было широким, а их распределение в матрице — неравномерным. Более перспективным является хорошо разработанный метод формирования наночастиц (2–8 нм) в растворе (расплаве) полимеров в минеральном масле. Этот метод универсален как по составу получаемых магнитных

наночастиц (Fe, Co, Ni, Fe–Co, Fe–Mo, Fe–Pt, Fe–Nd, Fe–Sm, Fe₂O₃, Fe₃O₄, ферриты), так и по типу полимеров (полиэтилен низкого и высокого давления, полипропилен, полиамиды). Содержание наночастиц в образце может достигать 60 мас.%. В работах^{5,6,249} описан синтез магнитных наноматериалов в виде шайб (25×5 мм) и толстых (3 мм) пленок, обладающих хорошими магнитными характеристиками.

Введение наночастиц в такой интересный с практической точки зрения карбоцепной полимер, каким является политетрафторэтилен, до недавнего времени представляло трудновыполнимую задачу. Однако недавно^{250,251} был разработан метод иммобилизации магнитных (Fe, Co, Ni) наночастиц (6–12 нм) на поверхности наногранул (150–200 нм) ультрадисперсного политетрафторэтилена. С помощью этого метода удалось получить легко намагничивающийся образец.

Полимеры, содержащие гетероатомы. Полимеры, содержащие координирующие атомы, могут выступать в качестве макромолекулярных лигандов по отношению как к ионам металлов, так и к уже образовавшимся наночастицам. В частности, они способны замещать другие лиганды. Так, при введении наночастиц Co, Fe, Fe–Pt и Co–Pt, стабилизированных олеиновой кислотой и олеинамином, в раствор поливинилпирролидона или полиэтиленimina в CH₂Cl₂ образовывался растворимый полимер, содержащий перечисленные выше наночастицы. Этот метод был использован для создания полимерных пленок с регулярным расположением наночастиц.

Поливинилпирролидон был применен²⁵² для стабилизации наночастиц Ni (3–4 нм), синтезированных восстановлением Ni(COD)₂ водородом при комнатной температуре, а полиакриламид — для получения наночастиц Ni с помощью γ -облучения.²⁵³

Полиимины. Оригинальный метод введения наночастиц в полиимины,²⁵⁴ которые представляют интерес с прикладной точки зрения, состоит в насыщении полимера ионами магнитных металлов (Fe²⁺, Co²⁺) и последующей экспозиции материала на воздухе. В результате самопроизвольного гидролиза солей Fe²⁺ и Co²⁺ в полимере после удаления из него воды (при сушке образца) образуются наночастицы Fe₂O₃ и CoO соответственно.

В работе²⁵⁵ для получения наночастиц Fe (в основном α -Fe) была использована имплантация ионов Fe⁺ высокой энергии (40 кэВ) в пленки полимеров толщиной ~ 1 мкм.

Блок-сополимеры. Блок-сополимеры имеют в своей структуре регулярные полости ламелярной, цилиндрической или сферической формы, которые могут служить нанореакторами для синтеза в них наночастиц.²⁵⁶ В работе²⁵⁷ описан синтез пленок блок-сополимеров состава [NORCOOH]₃₀[MTD]₃₀₀ (NORCOOH — 2-норборнен-5,6-дикарбоновая кислота, MTD — метилтетрациклододецен), содержащих наночастицы γ -Fe₂O₃ (5 нм).

VII. Магнитные наночастицы в биологических объектах

Задолго до того, как удалось синтезировать первые магнитные наночастицы, они были обнаружены в составе природных биологических комплексов. Установлено, что магнитные наночастицы играют значительную роль в процессах метаболизма и функционирования живых организмов. Наиболее распространенными магнитными наночастицами в живых организмах являются магнетит и ферригидрит (минеральное ядро ферритина).

Магнетитсодержащие магнетосомы достаточно широко распространены и неоднократно наблюдались такими методами, как ТЕМ.²⁵⁸ Высокоупорядоченные квазиодномерные цепочечные ансамбли магнитных наночастиц оксидов железа (Fe_3O_4 с примесью $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) присутствуют в магнитных бактериях *Magnetotactic spirillum* и играют важную функциональную роль, обеспечивая ориентацию бактерий в магнитном поле Земли.⁷ Процессы формирования неорганических наноструктур в биологических системах происходят самопроизвольно в контакте с высокоорганизованной молекулярной матрицей, характеризуются высокой степенью воспроизводимости формы и состава частиц, протекают практически при температурах окружающей среды (существенно ниже 100°C) и в водной фазе. Эти процессы представляют собой комплекс сложных и не до конца изученных реакций, в которых важную роль играет супрамолекулярная организация частиц и структура органической матрицы, существенно влияющей на нуклеацию и рост наночастиц. Так, бактериальный белок *Listeria innocua*, имеющий внутреннюю полость диаметром 5 нм, был использован для синтеза наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с узким распределением по размерам (9.3 ± 0.2 нм).²⁵⁹ Выяснение механизмов биоминерализации и их использование для разработки новых методов синтеза наночастиц, эффективного контроля их состава, структуры, размера и морфологии может стать весьма перспективным подходом в нанобиотехнологии и при создании новых наноматериалов.

Магнитные наночастицы встречаются не только в бактериях, но и в клетках высших живых организмов. Считается, что содержащиеся в клетках анизотропные наночастицы магнетита могут взаимодействовать с магнитным полем Земли и передавать соответствующую информацию другим биорецепторам организма. Полагают, что устойчивая пространственная ориентация многих высших живых организмов (например, при сезонной миграции птиц и рыб) связана с их способностью в каждый данный момент определять свое положение относительно магнитного поля Земли.

Ферритин — наиболее распространенная форма негемового железа в живых организмах и растениях.²⁶⁰ Его основная роль — сохранение биологического запаса железа.²⁶¹ Этот водорастворимый белок состоит из «неорганического» ядра диаметром ~ 7 нм и белковой оболочки толщиной ~ 6 нм. Ядро содержит ~ 4500 ионов Fe^{3+} (см.²⁶²) в форме гидратированного оксида, близкого по составу к $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ²⁶³ и имеет на внешней поверхности H_2PO_3 -группы.^{264, 265} По типу магнитной структуры ферритин относится к антиферромагнетикам, однако из-за неполной компенсации магнитных моментов двух подрешеток ядро ферритина, как и другие магнитные наночастицы таких размеров, обладает ненулевым магнитным моментом. Сам ферритин проявляет суперпарамагнитные свойства. Ферритин, выделенный из селезенки лошади (horse spleen ferritin), доступен в качестве коммерческого продукта и достаточно хорошо изучен.²⁶⁶

Поскольку натуральный ферритин содержит в качестве ядра преимущественно антиферромагнитный ферригидрид с относительно небольшим магнитным моментом, для прикладных целей чаще используют модифицированный магнетоферритин, в котором феррогидратное ядро заменено на магнетитное или маггемитное с большей намагниченностью (рис. 4).^{267, 268} Наличие белковой оболочки обеспечивает биосовместимость частиц ферритина и магнетоферритина.

Синтетические полимерные коллоиды, содержащие в своем составе магнитные наночастицы, были впервые получены в середине 1970-х гг. Они нашли применение в биохимических экспериментах по целенаправленному взаимодействию с клетками и биологически активными соединениями, по переносу генов, экстракции ДНК.²⁶⁹ Большой интерес представляет синтез неорганических магнитных наночастиц

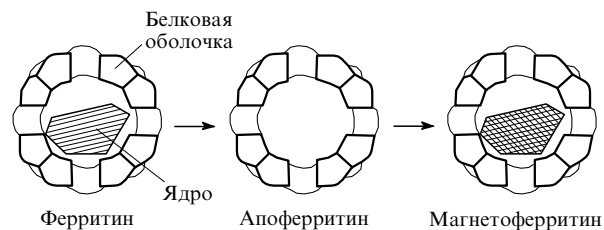


Рис. 4. Схема изменения магнитного ядра ферритина.

с использованием организованных молекулярных структур, аналогичных биологическим системам. В частности, включение магнитных наночастиц в многослойные полиэлектролитные оболочки латексных частиц, содержащих глюкозооксидазу, позволило существенно повысить эффективность последних как нанобиореакторов вследствие эффективного перемешивания их коллоидного раствора в переменном магнитном поле.²⁷⁰

В настоящее время организованные полимерные системы и даже отдельные макромолекулы широко применяются в нанотехнологии для формирования упорядоченных ансамблей наночастиц и наноструктур. Так, описано²⁷¹ получение новых организованных планарных комплексов амфифильных поликатионов с ДНК, формируемых в монослое на поверхности водной фазы. Наряду с индивидуальными квазилинейными молекулами ДНК на поверхности монослоя были обнаружены также комплексы ДНК тороидальной структуры и комплексы с планарной, протяженной сетевидной структурой. Сформированные на основе таких комплексов монослойные и многослойные пленки были использованы в качестве нанореакторов для синтеза неорганических наноструктур. Сначала происходило связывание катионов Fe^{3+} из водной фазы, а затем формирование неорганической фазы в присутствии восстановителя (NaBH_4 или аскорбиновой кислоты) при pH 9–10 на воздухе. В результате были получены сверхтонкие стабильные полимерные нанокомпозитные пленки, включающие в качестве структурных компонентов молекулы ДНК и организованные квазилинейные ансамбли наночастиц оксидов железа (магнетит и маггемит) размером 2–4 нм.^{272–274}

Введение наночастиц оксидов железа в комплексы ДНК можно использовать для выяснения роли ионов железа в изменении состава нуклеопротеидных комплексов ДНК и их магнитных свойств на определенных стадиях клеточного цикла. Сообщалось,²⁷⁵ что наночастицы магнетита, образовавшиеся при смешивании солей Fe^{2+} и Fe^{3+} в присутствии ДНК, практически не взаимодействовали с ДНК. Соответствующие комплексы ДНК с наночастицами магнетита удалось получить восстановлением (увеличение pH) предварительно синтезированных комплексов ДНК с ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Магнитные наночастицы могут применяться в системах целенаправленного переноса биологически активных и лекарственных соединений (в частности, в терапии рака с использованием эффекта гипертермии, обусловленного магнитным нагревом^{269, 276, 277}), для обнаружения, выделения, иммобилизации и модификации биологически активных соединений, клеток и клеточных органелл, а также в качестве контрастных материалов в магниторезонансной томографии.²⁵⁸ Особый интерес представляет синтез так называемых биосовместимых магнитных наночастиц, что достигается путем модификации и структурирования их поверхности.²⁷⁸ Серьезной проблемой, способной ограничить применение магнитных наночастиц, может стать их потенциальная токсичность.²⁷⁹

VIII. Физические методы определения состава и размеров наночастиц

Наноматериалы — относительно новый объект для исследований физическими методами. Единственного метода определения состава и размеров наночастиц не существует; как правило, используют комплекс методов: РФА, ТЕМ, EXAFS и др. В нашу задачу не входит подробный анализ возможностей этих методов, мы лишь на ряде примеров проиллюстрируем, с какими проблемами сталкиваются исследователи при определении структуры наноматериалов и как они их решают.

При рентгенофазовом анализе наноматериалов редко удается получить рентгенограммы с набором узких рефлексов, достаточным для идентификации состава содержащихся в них частиц. На некоторых рентгенограммах из всего набора рефлексов, характерных для данной фазы, наблюдаются лишь два–три уширенных максимума. Это прежде всего характерно для свежеполученных образцов, содержащих наночастицы с размерами в несколько нанометров. Чтобы получить более надежную информацию о составе таких образцов, их обычно «закаляют» при нагревании, что делает рентгенограмму гораздо более информативной.

Для более крупных частиц (при условии получения достаточно качественных рентгенограмм) часто удается не только определить фазовый состав, но и по ширине рефлексов оценить размеры областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей, соответствующие средним размерам кристаллитов (наночастиц). Для этого обычно используют формулу Шерера

$$d = \frac{0.9\lambda(54.7)}{b \cos \theta},$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, b — ширина рефлекса в градусах на половине высоты после коррекции на инструментальное уширение, 2θ — угол дифракции.

Иногда удается выявить достаточно тонкие структурные эффекты, например, фазовые переходы в металлических частицах Со. В большинстве случаев при синтезе наночастиц кобальта при умеренных температурах образуется высокотемпературная ГЦК-фаза β -Со,¹¹⁶ нагревание и охлаждение которой (вплоть до 28 К) не приводят к фазовым изменениям. В специальном исследовании²⁸⁰, посвященном получению наночастиц металлического Со с гексагональной плотнейшей упаковкой атомов, обсуждались возможные причины устойчивости наночастиц Со в виде β -фазы, а также движущие силы и механизм перехода $\beta \rightarrow \alpha$. Авторы установили, что длительное (более недели) пребывание образцов, содержащих наночастицы β -Со, на воздухе не вызвало существенного изменения их дифрактограмм. Показано, что даже в тонких слоях Со, перемежающихся с более толстыми слоями Си, сохраняется ГЦК-структура β -фазы.

В работе²⁸¹ обсуждаются современные возможности использования синхротронного излучения для определения строения магнитных материалов.

Наиболее распространенным методом определения размеров наночастиц служит метод ПЭМ, который непосредственно показывает наличие в исследуемом материале наночастиц и их расположение друг относительно друга (рис. 5). Сведения о фазовом составе наночастиц можно получить при анализе электронограмм, регистрируемых с того же образца в ходе исследования. Отметим, что в отдельных случаях с использованием ТЕМ можно исследовать динамические процессы. Так, авторы работы²⁸² наблюдали развитие дислокаций и дисклинаций в нанокристаллическом ОЦК-Fe при механохимической обработке.

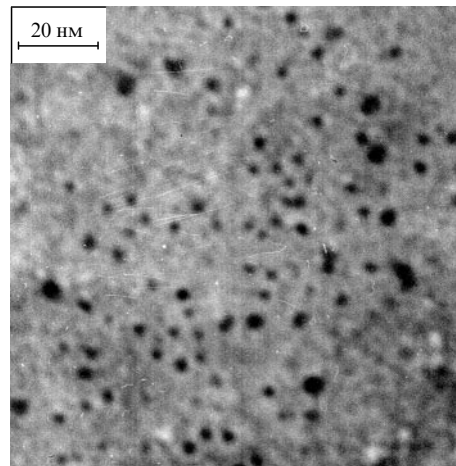


Рис. 5. Микрофотография образца, содержащего наночастицы Со в полиэтиленовой матрице.

Более полную информацию дает просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, которая позволяет исследовать строение как ядра, так и оболочки наночастицы с атомным разрешением, а в отдельных случаях — даже определять их стехиометрический состав. На рис. 6 приведена типичная фотография, полученная с помощью HRTEM, наночастицы кобальта в матрице полиэтилена, позволяющая определить форму частицы, ее размеры, тип кристаллической решетки и расстояние между слоями, а также наличие оболочки.

Для исследования строения некристаллических образцов часто используется метод EXAFS-спектроскопии. Важным преимуществом этого метода является его избирательность, поскольку он дает кривую радиального распределения атомов (РРА) из локального окружения выбранного химического элемента в образце. Значения межатомных расстояний (R) и координационных чисел (N), полученные методом EXAFS, затем сравниваются с известными для определенной

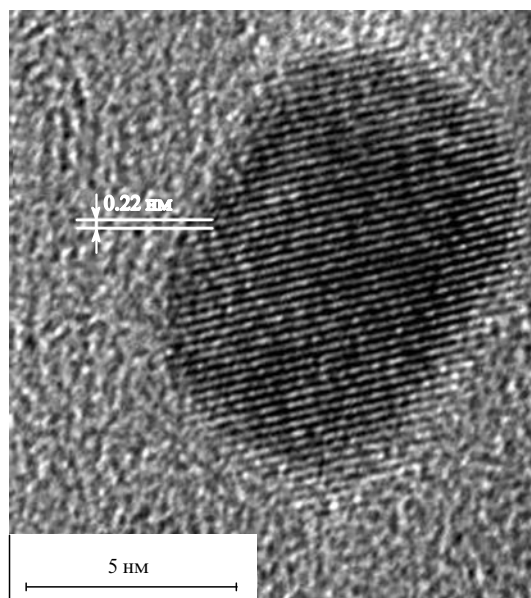


Рис. 6. Типичная фотография, полученная с помощью HRTEM, наночастицы кобальта в матрице полиэтилена высокого давления.

фазы. Так, в изученных с помощью данного метода наночастицах Co, образовавшихся при лазерном испарении,²¹¹ были обнаружены два типа атомов кобальта: внутренние атомы с кратчайшим расстоянием Co–Co 2.50 Å (сравнимым с наблюдаемым в металлическом Co) и поверхностные атомы с расстоянием Co–Co 2.80 Å. Общее число связей Co–Co для атома Co, т.е. его координационное число N , по данным EXAFS было равно 11 (в массивном ГЦК-Co $N = 12$). Уменьшение координационного числа авторы объяснили наличием большого числа поверхностных атомов с низкими координационными числами. На этом основании был оценен средний размер частиц Co (3–4 нм). Эти данные находятся в хорошем соответствии с результатами исследований, полученных с помощью ТЕМ, и данными малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР, или SAXS) для этих образцов.

Мёссбауэровская спектроскопия позволяет получить сведения о фазовом составе наночастиц, в особенности о магнитных фазах. Метод широко используется для определения строения Fe-содержащих наночастиц.^{283–285} Так, авторы работы⁶ использовали метод мёссбауэровской спектроскопии для установления состава магнитных частиц, образующихся при термораспаде $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в полиэтиленовой матрице. Было показано, что частицы состоят из α -Fe, γ - Fe_2O_3 и карбидов железа в соотношениях, зависящих от концентрации наночастиц в матрице.

Другие физические методы реже используют для изучения строения наночастиц. Комплексные исследования позволяют достаточно надежно устанавливать строение простых наночастиц, однако при определении строения сложных по составу наночастиц, состоящих из ядра и оболочки разного состава (core-shell наночастиц), нередко возникают трудности.

Конечным результатом структурных исследований наночастиц должно быть построение моделей их строения. К сожалению, такая работа проводится далеко не всегда. В то же время результаты, полученные методом EXAFS, трудно интерпретировать без построения моделей. Так, например, построение моделей сферических наночастиц Co ($d = 1.6–2.6$ нм) с ГПУ, ГЦК, ОЦК и смешанными упаковками атомов и сопоставление рассчитанных для них кривых РРА с экспериментальными позволили сделать вывод о неодинаковом строении внутренних и поверхностных областей частицы.¹¹⁷ Расположение атомов в ядре соответствовало ОЦК-упаковке с короткими расстояниями Co–Co, в то время как возле поверхности частицы наблюдалось менее упорядоченное расположение атомов кобальта с распределением расстояний, отвечающим скорее ГПУ-структуре. В то же время экспериментально определенные расстояния Co–Co внутри частицы и на ее поверхности различались между собой больше, чем соответствующие постулированные расстояния, что не вполне соответствовало предложенной модели.

Оболочка наночастицы всегда содержит легкие атомы (O, C, B и др.). Вопрос об идентификации этих атомов, определении их количества и способа взаимодействия с основным металлом остается наиболее трудноразрешимым. «Кластерная» модель наночастицы позволяет объяснить ряд особенностей строения ее поверхностного слоя, в котором кристаллическая решетка металла «разбавляется» легкими атомами (O, C) по схеме, хорошо известной в кластерной химии.²⁸⁶ Согласно этой модели в поверхностном слое частицы можно наблюдать три типа связывания легких атомов с металлополиэдрами (т.е. с фрагментами упаковки атомов металла): концевые, мостиковые и внутриполиэдрические.

Характерный пример построения моделей таких наночастиц приведен в работе⁵⁰. При восстановлении CoCl_2 действием NaBH_4 происходит внедрение атомов бора в состав Co-частицы, в особенности в ее поверхностные слои.

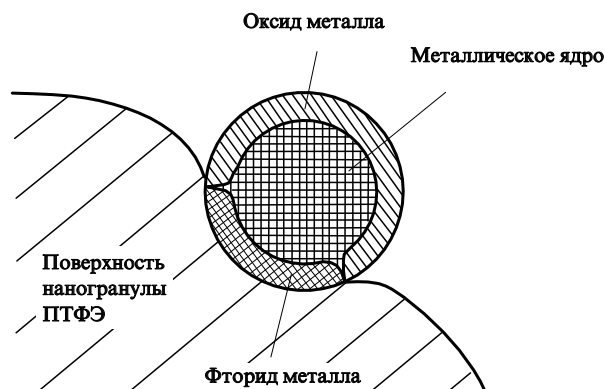


Рис. 7. Модель строения металлической наночастицы, стабилизированной наногранулой политетрафторэтилена.

Сравнение расчетных зависимостей электронной плотности для ряда модельных составов наночастиц (чистого Co; кобальта, покрытого оболочкой из V_2O_5 ; или борида кобальта) с экспериментальными зависимостями, полученными методом SAXS, показало, что ни одна из этих моделей не соответствует экспериментальным данным. Авторы предположили, что образующиеся наночастицы Co или вообще не имеют лигандной оболочки, или окружены монокатомным слоем, который невозможно обнаружить методом малоуглового рассеяния.

В литературе обсуждается ряд моделей строения сложных по составу наночастиц. Так, в работе²⁸⁷ исследование строения железосодержащих наночастиц в матрице сополимера этилена и тетрафторэтилена (ФТ-40) методами мёссбауэровской и рентгеновской эмиссионной спектроскопии показало, что в состав частиц входят α -Fe, карбид и фторид железа (последний образовался за счет дефторирования матрицы). Для объяснения наблюдаемых результатов авторы предложили использовать так называемую «луковичную» модель строения наночастиц с ядром α -Fe, покрытым оболочками из фторида и карбида железа. На рис. 7 приведен вариант этой модели, который описывает строение наночастицы, находящейся на поверхности наногранулы ультрадисперсного политетрафторэтилена (ПТФЭ).

IX. Особенности магнетизма наночастиц (теория)

Не будет преувеличением сказать, что интенсивное изучение наночастиц как особого класса объектов началось именно с обнаружения у них необычных магнитных свойств. В 1930 г. Френкель и Дорфман, используя энергетические соображения, показали, что частицы достаточно малого размера должны быть однодоменными. В середине XX в. теория однодоменных частиц стала активно разрабатываться,^{288–299} а связанные с ней явления изучаться экспериментально.^{300–309} Эти исследования выявили значительное увеличение коэрцитивной силы ферромагнетика при переходе от многодоменной к однодоменной структуре, что важно для создания постоянных магнитов. Результаты расчета характерного размера частицы (для различных магнитных материалов), при котором она становится однодоменной, приведены в табл. 2.

Представленные в таблице значения критического диаметра, при котором частица переходит из многодоменного в однодоменное состояние, рассчитывались для сферических частиц с аксиальной магнитной анизотропией. Для других видов анизотропии (кубической, гексагональной и т.п.) и других форм частиц численные оценки критического диаметра однодоменности изменяются. В частности, не

Таблица 2. Критический диаметр (для комнатной температуры) однодоменной сферической частицы с аксиальной магнитной анизотропией.

Материал	Критический диаметр, нм		
	по данным работы ³¹⁰	по данным работы ³¹¹	по данным работы ³¹²
Co	70	70	68
Ni	—	55	32
Fe	30 (см. ^а)	14	12
BaFe ₁₂ O ₁₉	—	—	580
Fe ₃ O ₄	—	128	—
γ-Fe ₂ O ₃	—	166	—
Nd–Fe–B	200	—	214
SmCo ₅	1500	—	1528

^а Близкое значение (26 нм) приводится в работе³¹³.

уменьшая объема частицы, можно перевести ее в однодоменное состояние, придавая ей форму, отличную от шара, например форму вытянутого эллипсоида. Экспериментальное определение критического диаметра, выше которого однодоменная частица становится многодоменной, является непростой задачей, хотя в настоящее время появилась возможность наблюдать такой переход непосредственно, используя магнитный силовой микроскоп^{314,315} или квантовый магнитный интерферометр (μ-SQUID).^{316–318} Для плоской дискообразной частицы кобальта толщиной 20 нм с помощью магнитного силового микроскопа было получено значение критического «диаметра однодоменности» 200 нм. Эллиптические частицы той же толщины становились однодоменными при размерах менее 150 × 450 нм. Эти значения заметно выше расчетных (см. табл. 2).

Следует уточнить, что термин «однодоменность» не требует обязательной однородной намагниченности по всему объему частицы, а всего лишь предполагает отсутствие доменных стенок. Кроме того, однодоменная частица еще не является «малой» (в противоположность «массивной») в смысле проявления специфических магнитных характеристик. Данные работы³¹⁹ и их анализ³²⁰ показывают, что достаточно крупная частица может быть однодоменной, но все еще обладать физическими свойствами массивного материала. Таким образом, специфические свойства наночастиц начинают проявляться при размерах, значительно меньших «предела однодоменности».

Считается, что значимые изменения основных физических характеристик компактного материала наступают при уменьшении размеров его частиц до такого состояния, когда отношение числа поверхностных атомов $N_{\text{п}}$ к общему числу N атомов в частице приближается к 0.5.¹⁷ Предложена интересная переформулировка этого критерия в применении к магнитным наночастицам. Полагая, что в поверхностном слое толщиной Δr («параметр дефектности») число обменных связей вдвое меньше, чем в объеме частицы, и что температура Кюри прямо пропорциональна объемной плотности обменных связей, авторы работы³²⁰ проанализировали полученную в работе³¹⁹ зависимость T_C от размера частиц магнетита. Оказалось, что «параметр дефектности» Δr зависит от радиуса частицы r . В частности, для магнетита $\Delta r \rightarrow 0$ при $r \geq 20$ нм (радиус однодоменности для магнетита составляет ~ 70 нм (см. табл. 2)). При уменьшении радиуса частицы параметр Δr заметно возрастает, и для $r = 2.5$ нм он равен 0.5 нм. Отсюда следует, что чем меньше размеры магнитных частиц, тем на большую эффективную глубину простираются нарушения их регулярной структуры.

Еще одним замечательным свойством наночастиц, позволившим экспериментально обнаружить их в середине XX в.,

является суперпарамагнетизм. Чем больше магнитный момент частицы, тем меньшее магнитное поле H_s требуется для наблюдения явления насыщения намагниченности. В грубом приближении величину H_s (поле насыщения) можно оценить по формуле

$$\mu_{\text{ef}} H_s \approx k_B T,$$

где μ_{ef} — эффективный магнитный момент частицы. Для парамагнетика $\text{Gd}(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ эффективный магнитный момент иона Gd^{3+} равен $7 \mu_B$. Таким образом, значение H_s для этого парамагнетика при комнатной температуре составит $H_s \approx 300 k_B / 7 \approx 10^6$ Э. Для частицы с эффективным магнитным моментом $10^4 \mu_B$ поле насыщения уменьшится до 10^3 Э. Явление насыщения кривой намагниченности в небольших (по меркам обычной лаборатории) полях ~ 1 кЭ получило название «суперпарамагнетизма», а материал, проявляющий такие свойства — «суперпарамагнетиком».[§]

Модель идеального суперпарамагнетика была в основных чертах разработана к началу 1960-х годов,³²¹ но продолжает развиваться и в настоящее время.^{312,322} В простейшем варианте этой модели рассматривается система из N невзаимодействующих идентичных частиц с магнитным моментом μ_{ef} . Поскольку предполагается, что магнитный момент частицы большой, его взаимодействие с магнитным полем H рассчитывается без учета квантовых эффектов. В случае изотропных частиц равновесную намагниченность системы (M) описывается формулой Ланжевена

$$\langle M \rangle = N \mu_{\text{ef}} \left[\text{cth} \left(\frac{\mu_{\text{ef}} H}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu_{\text{ef}} H} \right]. \quad (1)$$

При выводе уравнения (1) предполагалось, что одиночные частицы магнитно изотропны, т.е. все направления их магнитных моментов энергетически эквивалентны, но это условие почти никогда не выполняется. Если частицы магнитно анизотропны, расчет равновесной намагниченности усложняется. По природе факторов, порождающих неэквивалентность направлений магнитных моментов, различают магнитокристаллическую анизотропию; анизотропию формы; анизотропию, связанную с внутренними напряжениями и внешними воздействиями; обменную анизотропию и др.³²³

Для наночастиц особую роль играет поверхностная магнитная анизотропия. В отличие от других видов магнитной анизотропии поверхностная анизотропия пропорциональна площади поверхности частицы S , а не ее объему V . Причиной появления поверхностной анизотропии является нарушение симметрии локального окружения и изменение кристаллического поля, которое действует на магнитные ионы, расположенные на поверхности. Простейшим видом магнитной анизотропии по свойствам симметрии является одноосная анизотропия.[¶] В общем случае уравнение для энергии одноосной магнитной анизотропии записывается в виде суммы двух вкладов:

§ Характерными признаками суперпарамагнетика являются также отсутствие магнитного гистерезиса и наличие тепловых флуктуаций магнитного момента наночастицы (аналогичных тепловым флуктуациям в обычном парамагнетике).

¶ Анизотропия называется одноосной, если у магнетика существует только одна ось легкого намагничивания. Ось легкого намагничивания в магнитно-анизотропной среде соответствует такому направлению вектора намагниченности относительно кристаллической решетки магнетика, при котором энергия магнитно анизотропной среды имеет минимальное значение.

$$E(\theta) = (K_V V + K_S S) \sin^2 \theta, \quad (2)$$

где K_V — константа объемной анизотропии, V — объем частицы, K_S — константа поверхностной анизотропии, θ — угол между направлением вектора магнитного момента m частицы и осью анизотропии.

При отсутствии вклада в анизотропию от поверхности угловая зависимость энергии частицы примет вид

$$E(\theta) = K_V V \sin^2 \theta.$$

Если внешнее магнитное поле и поверхностная анизотропия отсутствуют, то минимуму энергии частицы отвечает ориентация магнитного момента m вдоль оси анизотропии. В этом случае два соседних минимума разделены энергетическим барьером высотой $K_V V$. Во внешнем магнитном поле H , приложенном под углом ψ к оси анизотропии, энергия частицы равна

$$E(\theta) = K_V V \sin^2 \theta - M_s V H \cos(\theta - \psi). \quad (3)$$

(Предполагается, что частица однородно намагничена до насыщения, и ее магнитный момент равен $m = M_s V$.) Зависимость энергии частицы от угла θ при разных значениях угла ψ показана на рис. 8 для $K_V = 4.5 \cdot 10^5$ Дж·м⁻³, $V = 10^3$ нм³, $M_s = 1.4 \cdot 10^6$ А·м⁻¹, $H = 10^5$ А·м⁻¹. Видно, что в окрестностях $\theta = 0, \pi$ и 2π существуют три минимума энергии, разделенные неэквивалентными барьерами (в случае $\psi = 0$ и π (кривые 1 и 5) барьеры эквивалентны).

В общем случае при включении внешнего магнитного поля для поворота магнитного момента частицы в ориентацию, отвечающую минимуму энергии, требуется преодолеть энергетический барьер $\Delta E \approx K_V V$. Формула для характерного времени тепловых флуктуаций магнитного момента однодоменной частицы с одноосной анизотропией при условии $\Delta E/k_B T \geq 1$ была получена Неелем²⁹⁵

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right). \quad (4)$$

Позже формула (4) была обобщена Брауном^{296–299} на случай кубической анизотропии.[†]

Предэкспоненциальный множитель τ_0 зависит от многих параметров — температуры, гиромангнитного отношения, намагниченности насыщения, констант анизотропии, величины энергетического барьера и др.^{324, 325} Однако для простоты τ_0 часто считают постоянной величиной, лежащей в диапазоне $10^{-9} - 10^{-13}$ с.³¹¹

Формула (4) определяет характерное время установления теплового равновесия в системе невзаимодействующих однодоменных магнитных частиц. При высоких температурах $\Delta E/k_B T \ll 1$; время перехода системы в состояние с минимальной энергией становится малым по сравнению с характерным временем измерений $\tau_{изм}$, и система не должна проявлять магнитного гистерезиса. В случае $\Delta E/k_B T \gg 1$ для перевода системы в равновесное состояние может понадобиться очень большое время, сильно зависящее от размера частиц. Так, при $\tau_0 = 10^{-9}$ с, $K_V = 10^5$ Дж·м⁻³ и $T = 300$ К для магнитно анизотропной сферической частицы диаметром 11.4 нм получаем $\tau = 10^{-1}$ с, а для частицы диаметром 14.6 нм $\tau = 10^8$ с.³¹¹

Если $\tau_{изм} \gg \tau$, система находится в суперпарамагнитном состоянии и быстро достигает равновесной намагниченности при изменении температуры или внешнего поля. В против-

[†] В случае кубической анизотропии имеется три оси легкого намагничивания и они взаимно перпендикулярны.

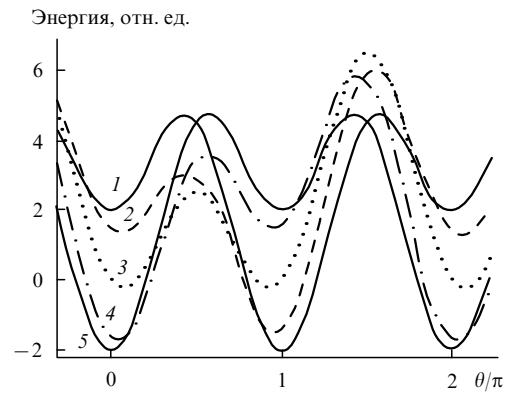


Рис. 8. Угловая зависимость энергии одноосной магнитной частицы $E(\theta)$ при различной ориентации внешнего магнитного поля H . $\psi = 180$ (1), 135 (2), 90 (3), 35 (4), 0 (5).

ном случае ($\tau_{изм} \ll \tau$) при изменении внешнего магнитного поля система не успевает отрелаксировать к новому равновесному состоянию за время $\tau_{изм}$, и ее намагниченность не изменяется. Случаю $\tau = \tau_{изм}$ в формуле (4) отвечает температура блокировки T_b . Если $\tau_{изм} = 100$ с (характерное время для статических магнитных измерений) и $\tau_0 = 10^{-9}$ с, условие $\tau_{изм} = \tau$ в уравнении (4) дает $K_V V \approx 25.3 k_B T$. Отсюда

$$T_b = \frac{K_V V}{25 k_B}. \quad (5)$$

Следует отметить, что формула (5) задает температуру блокировки для случая нулевого магнитного поля. С увеличением внешнего магнитного поля температура блокировки уменьшается по степенному закону

$$T_b(H) = T_b(0) \left(1 - \frac{H}{H_c}\right)^\kappa, \quad (6)$$

где $\kappa = 2$ (для малых полей³²⁶) и $2/3$ (для больших полей³²⁷), $H_c = 2K/M_s$.

Экспериментальные данные, полученные для наночастиц магнетита, показывают, что при увеличении поля от нуля до 700 Э температура блокировки уменьшается от 140 до 75 К, причем ниже 50 Э соотношение (6) достаточно хорошо выполняется с показателем $\kappa = 2$, а в полях от 50 до 700 Э — с $\kappa = 2/3$.³²⁸

При исследовании магнитных свойств образцов, содержащих наночастицы, как правило, измеряют кривую намагниченности вплоть до достижения намагниченности насыщения (рис. 9).³²⁹ Для определения температурной зависимости магнитного момента m проводят два типа измерений — охлаждение в нулевом магнитном поле (Zero-Field Cooling, ZFC) и охлаждение в ненулевом поле (field cooling, FC). В методике ZFC образец охлаждают (обычно до температуры жидкого гелия) в отсутствие магнитного поля, а затем включают небольшое измерительное поле (1–100 Э) и начинают медленно увеличивать температуру, регистрируя значения магнитного момента m_{ZFC} . Методика FC отличается от ZFC только тем, что образец охлаждают в ненулевом магнитном поле. Для магнитных наночастиц кривые $m_{FC}(T)$ и $m_{ZFC}(T)$ обычно совпадают при достаточно высоких температурах, но начинают различаться ниже некоторой температуры T_n (температура необратимости). При этом кривая $m_{ZFC}(T)$ имеет максимум при некоторой температуре T_{max} , а кривая $m_{FC}(T)$, как правило, монотонно возрастает вплоть до самых низких температур (рис. 10). Часто дополнительно измеряют зависимость намагниченности от прило-

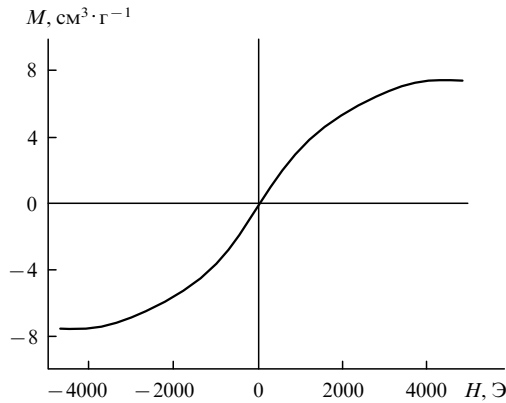


Рис. 9. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля (при 295 К) для образца, содержащего наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в полиэтиленовой матрице.³²⁹

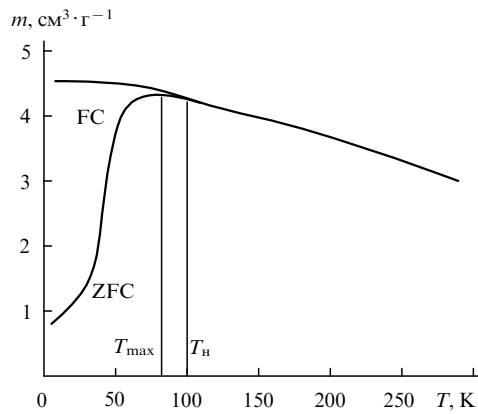


Рис. 10. Кривые температурной зависимости магнитного момента (ZFC- и FC-измерения) для образца, содержащего наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в полиэтиленовой матрице.

женного поля при разных температурах (рис. 11).³³⁰ Для анализа магнитных свойств используют также данные электронного магнитного резонанса и мёссбауэровской спектроскопии.

Для идеализированной системы, содержащей одинаковые наночастицы с одноосной анизотропией и случайной ориентацией осей легкого намагничивания, различие температурных зависимостей m_{FC} и m_{ZFC} на качественном уровне следует из уравнения (3) и рис. 8. В случае нулевого поля при охлаждении ниже температуры блокировки магнитные моменты частиц ориентируются вдоль их осей легкого намагничивания ($\theta = \psi = 0$ в уравнении (3)), при этом общий магнитный момент системы равен нулю как в начале, так и в конце процесса охлаждения. При включении внешнего поля H магнитным моментам, для которых $\theta - \psi < 90^\circ$ (см. уравнение (3)), не нужно преодолевать энергетический барьер, и они поворачиваются в положение с минимальной энергией, создавая ненулевую намагниченность системы. Так, для кривой $\psi = 35^\circ$ на рис. 8 угол поворота составит 29° . Напротив, магнитные моменты, для которых при включении внешнего поля $\theta - \psi > 90^\circ$, оказываются отделенными от минимума энергии потенциальным барьером, преодолеть который они могут лишь за очень большое время (см. уравнение (4)). Поэтому в случае ZFC-измерений при $T < T_b$ система оказывается в метастабильном состоя-

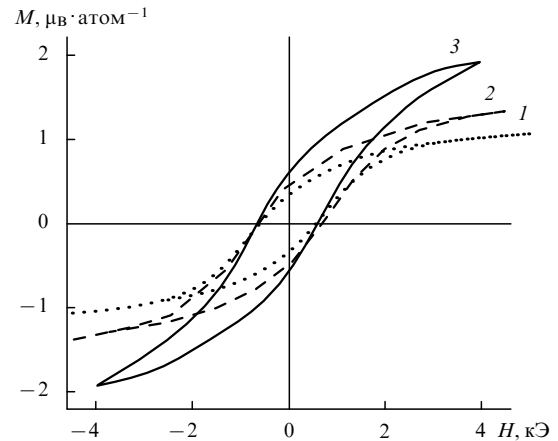


Рис. 11. Зависимость намагниченности от величины магнитного поля при 295 (1), 77 (2) и 4.2 К (3) для образца, содержащего наночастицы Co (4 мас. %) в полиэтиленовой матрице.³³⁰

нии с небольшим суммарным магнитным моментом $M_s^2 H / 3k_B T$, не зависящим от температуры.³³¹ При $T = T_b$ система скачком † переходит в стабильное суперпарамагнитное состояние с магнитным моментом

$$m_{ZFC} = \frac{M_s^2 V H}{3k_B T}. \quad (7)$$

При $M_s V H \ll k_B T$ и случайной ориентации осей легкого намагничивания частиц формула (7) справедлива и для $T > T_b$.³¹⁰

При FC-измерениях охлаждение образца происходит в ненулевом магнитном поле, и намагниченность при всех температурах выше T_b определяется формулой (7). При $T < T_b$ система уже не может изменить свою намагниченность за время измерений. Поэтому магнитный момент в FC-методике при $T < T_b$ равен

$$m_{FC} \approx \frac{M_s^2 V H}{3k_B T} = \text{const.}$$

Для системы, состоящей из однодоменных наночастиц с дисперсией по размерам, форме и т.д., кривые $m_{ZFC}(T)$ и $m_{FC}(T)$ разделяются не при $T = T_b$, а при более высокой температуре $T_n > T_b$, называемой точкой необратимости.³³² Другой характерной точкой на кривой $m_{ZFC}(T)$ является температура T_{max} , которую часто отождествляют со средней температурой блокировки системы $\langle T_b \rangle$. При температуре

† В экспериментальных исследованиях при $T = T_b$ резкого изменения намагниченности никогда не наблюдают, поскольку всегда существует разброс частиц по размерам (и, вообще говоря, по другим характеристикам). Маленькие частицы переходят в суперпарамагнитное состояние при более низкой температуре, чем более крупные, и скачок намагниченности «размывается». Температура, отвечающая максимуму на кривой $m_{ZFC}(T)$, примерно совпадает со средней температурой перехода частиц в суперпарамагнитное состояние, которая соответствует максимуму распределения всех частиц по объему V . Кроме того, даже для абсолютно одинаковых частиц увеличение времени релаксации также происходит не скачком, а плавно, хотя и быстро. Из формулы (4) следует, что

$$\frac{d\tau}{\tau} = - \left(\frac{dT}{T} \right) \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right) \approx -25 \left(\frac{dT}{T} \right),$$

т.е. вблизи T_b относительное изменение времени релаксации происходит в 25 раз быстрее относительного изменения температуры.

ниже $\langle T_b \rangle$ наблюдается увеличение $m_{FC}(T)$, которое обычно сменяется участком «насыщения», а иногда максимумом.³¹⁰ Величину T_b можно отождествить с температурой блокировки для частиц максимального размера, а T_{max} — с температурой блокировки для частиц минимального размера. Однако следует иметь в виду, что все эти характерные температуры (а также их связь с распределением частиц по объему) могут зависеть от скорости охлаждения и последующего нагревания образца,³³³ а также от интенсивности межчастичных взаимодействий. Если скорость отогрева образца много меньше скорости его охлаждения, на кривой $m_{FC}(T)$ при $T < \langle T_b \rangle$ может возникнуть максимум.³¹⁰ При сильных межчастичных взаимодействиях распределение частиц по энергии ΔE (см. уравнение (2)) может сужаться (в относительных единицах σ/μ , где σ — дисперсия, μ — среднее значение) по сравнению с их распределением по объему.³¹⁰ В этом случае требуется более точный расчет локального магнитного поля, действующего на индивидуальную частицу.

Отметим, что различие между кривыми $m_{ZFC}(T)$ и $m_{FC}(T)$ наблюдается не только в системах магнитных наночастиц, но и в макроскопических магнетиках с элементами неупорядоченности (фрустрацией обменных связей, топологическим беспорядком, дефектами структуры), и даже в упорядоченных ферромагнетиках со значительной магнитной анизотропией.³³⁴

Трудности теоретического исследования магнитного гистерезиса в наночастицах состоят в том, что это нелинейное, неравновесное и нелокальное явление, вызванное существованием энергетических минимумов (обусловленных магнитной анизотропией) и разделяющих их барьеров, сложным образом зависит от внешнего магнитного поля. Результаты теоретических исследований на относительно простых моделях редко дают приемлемое описание для реальных магнитных наноматериалов, так как не учитывают их микроструктуру, в частности влияние границ и дефектов на локальную намагниченность.³¹⁷

О важной роли микроструктуры в формировании магнитных характеристик свидетельствуют исследования нанокompозитных материалов (например, систем Nd-Fe-V/ α -Fe³³⁵ и FePt-Fe₃Pt¹⁷⁸), представляющих собой магнитомягкую среду с распределенными в ней наноразмерными гранулами (< 100 нм).³³⁶ В таких материалах магнитотвердая фаза обеспечивает большую коэрцитивную силу, а магнитомягкая фаза — большую намагниченность насыщения. Кроме того, существует заметное обменное взаимодействие между гранулами, которое обеспечивает относительную остаточную намагниченность, превышающую 0.7.^{335, 336} Поэтому материалы такого рода называются «обменно-связанными» (exchange-coupled) магнитами.

В последнее время предпринимаются попытки исследовать влияние внутреннего строения (микроструктуры) наночастиц на магнитные характеристики реальных наноматериалов.³¹² Наибольший успех достигнут при использовании численных расчетов в рамках теории микромагнетизма (так называемый «компьютерный микромагнетизм»).^{337–340} Даже если наночастица имеет бездефектную кристаллическую структуру, разное локальное окружение атомов на границе частицы и внутри нее приводит к неоднородной намагниченности в частице и к искажению идеальной коллинеарной магнитной структуры.^{341, 342} Расчеты показывают, что при конечной температуре намагниченность уменьшается по направлению из центра частицы к ее границе.³⁴³ при этом магнитный момент каждого отдельного поверхностного атома может быть больше, чем у атомов в объеме.³⁴⁴ Уменьшение намагниченности на поверхности частицы по сравнению с объемом обусловлено пониженной энергией поверхностных спин-волновых возбуждений,³²²

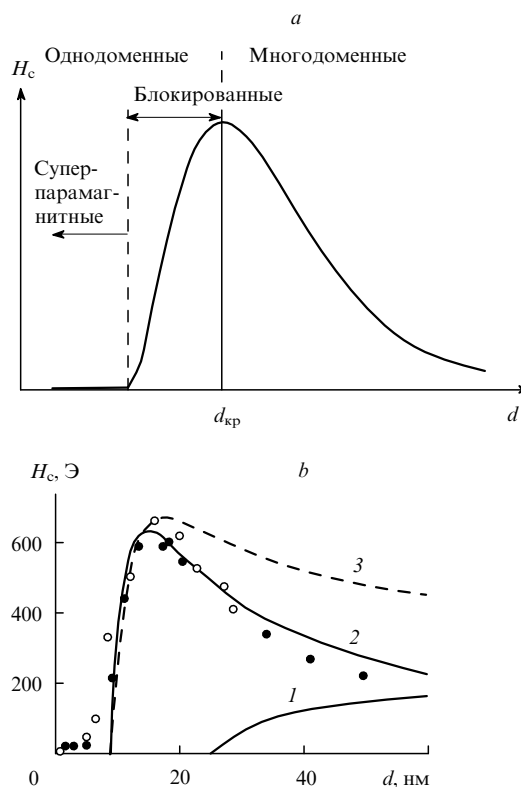


Рис. 12. Качественная (а) и количественная (б) зависимости коэрцитивной силы H_c от диаметра частицы.³¹⁸

а — качественная зависимость, следующая из простой модели однодоменных частиц;

б — экспериментальные (точки) и расчетные (кривые 1–3) зависимости для наночастиц железа. Экспериментальные значения получены для частиц железа в оксидных матрицах Al_2O_3 (светлые точки) и SiO_2 (темные точки). Расчет проводили в предположении, что $K_S = 4 \cdot 10^{-4}$ Дж·м⁻² и $K_V = 5 \cdot 10^4$ Дж·м⁻³. 1 — кубическая объемная анизотропия, 2 — аксиальная поверхностная анизотропия, 3 — одновременный учет аксиальной поверхностной и объемной анизотропии.

иными словами, более выраженным действием тепловых флуктуаций на поверхности. Увеличение магнитного момента поверхностных атомов можно объяснить в рамках зонной теории уменьшением координационного числа, и, как следствие, сужением соответствующей энергетической зоны и увеличением плотности состояний. Этим же, по-видимому, объясняются редкие примеры появления магнитного порядка в наночастицах металлов, объемные аналоги которых немагнитны.^{345–348}

Качественная изотермическая зависимость коэрцитивной силы H_c от характерного размера магнитных частиц показана на рис. 12,а. Рост H_c при уменьшении размера частиц следует из модели Стонера–Вольфарта, согласно которой спины атомов, образующих наночастицу, вращаются когерентно, т.е. согласованно. Из эксперимента известно, что коэрцитивная сила в реальных магнитных материалах (включая наноматериалы) даже при очень низких температурах заметно меньше⁸ предельных значений,

⁸ Согласно модели Стонера–Вольфарта поле анизотропии $H_A = 2K_V/M_s$ является верхним пределом для H_c . По данным работы³¹² в реальных материалах значение H_c варьирует в пределах $(0.2–0.4)H_A$.

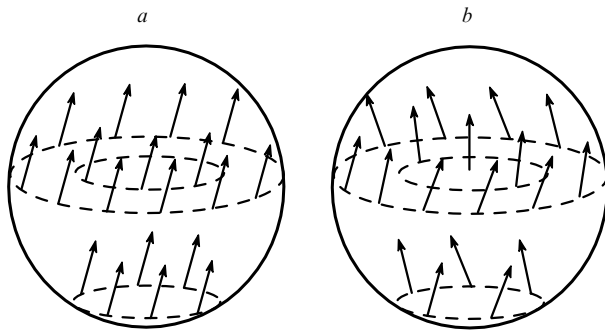


Рис. 13. Простейшие спиновые моды, образующиеся при перемагничивании однодоменной частицы: *a* — когерентное вращение, *b* — вихревая мода.³¹²

предсказываемых теорией. Одна из причин состоит в том, что под действием внешнего магнитного поля спины атомов, образующих наночастицу, могут поворачиваться не только когерентно, но и более сложно, образуя спиновые моды: «завихрения» (рис. 13), «вееры» и др.³¹² Возникновение некогерентных спиновых мод облегчается, если наночастицы образуют агломераты (например, цепочки). Когерентное вращение, по-видимому, может реализоваться только в полностью бездефектных однородных частицах с нулевой поверхностной анизотропией.

Интуитивно понятно, что коэрцитивная сила должна быть тем меньше, чем больше имеется возможностей (механизмов) поворота спинов в направлении, противоположном исходному. В многодоменных частицах такой поворот может быть дополнительно связан со смещением границ доменов.³⁴⁹ При уменьшении размера частиц количество доменов уменьшается, и роль междоменных границ в процессах перемагничивания становится менее заметной. Поэтому вплоть до критического размера частиц ($d_{кр}$, см. рис. 12, *a*) коэрцитивная сила растет с уменьшением d . Однако при дальнейшем уменьшении размеров частицы при переходе к однодоменным частицам возрастает роль тепловых флуктуаций. Этим объясняется уменьшение H_c при $d < d_{кр}$ (см. рис. 12, *a, b*).

Важную информацию о магнитных свойствах наночастиц и материалов на их основе могут дать измерения медленных релаксационных процессов.^{310, 322, 328, 350} В самом простом случае для системы одинаковых магнитных наночастиц при изменении магнитного поля (например, при его быстром выключении) равновесная намагниченность описывается уравнением

$$M(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (8)$$

где время релаксации τ определяется формулой (4).

Для низкотемпературных измерений остаточной намагниченности систем, содержащих магнитные наночастицы, которые могут находиться в заблокированном состоянии, принято использовать три типа экспериментальных процедур[¶] (см.³⁵¹). При измерении изотермической остаточной намагниченности (IRM) образец охлаждают в нулевом магнитном поле, после чего к нему при постоянной температуре T прикладывают, а затем выключают поле H . В этом случае остаточная намагниченность M_{IRM} зависит от величин H и T .

¶ Эти измерения проводят при достаточно низких температурах, чтобы частицы (или их значительная доля) перешли в заблокированное состояние.

При измерении термической остаточной намагниченности M_{TRM} образец при высокой температуре (когда все частицы суперпарамагнитны) помещают в постоянное магнитное поле H , а затем охлаждают до низкой температуры и выключают поле. Наконец, демагнитизационную остаточную намагниченность (DC Demagnetization, DCD) измеряют почти так же, как M_{IRM} , но при низкой температуре образец сначала намагничивают до насыщения, потом включают некоторое поле H в противоположном направлении, а затем его выключают. В отсутствие межчастичных взаимодействий³²⁸

$$M_{DCD}(H) = M_{IRM}(\infty) - 2M_{IRM}(H). \quad (9)$$

Считается, что невыполнение этого закона свидетельствует о наличии взаимодействий между частицами,³⁵² хотя для частиц со смешанной анизотропией (например, одноосной + кубической) этот вывод следует применять с осторожностью.³⁵³

Для реальных систем функция распределения $f(E)$ частиц по величине энергетического барьера всегда имеет конечную ширину, что связано с различием размеров, формы, морфологии и композиционного состава частиц. В этом случае релаксационные свойства системы нельзя описать с помощью одного параметра. Для прямоугольного распределения $f(E)$ вместо простого уравнения (8) следует использовать формулу³¹¹

$$M(t) = M_0 - S \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right), \quad (10)$$

где S — коэффициент магнитной вязкости.

Если при постоянной температуре изменять величину приложенного внешнего магнитного поля H , то максимальное значение коэффициента магнитной вязкости наблюдается при $H = H_c$. Логарифмический закон (10) обычно подтверждается экспериментально только для не очень больших времен наблюдения.³¹⁰ Отклонения от логарифмического закона могут дать информацию о симметрии магнитной анизотропии, распределении частиц по размерам и т.д.

Сложной теоретической задачей является учет магнитных взаимодействий между наночастицами. В недавней дискуссии (см. работы^{310, 354, 355}) о влиянии межчастичных взаимодействий на температуру блокировки были предложены две модели, одна из которых предсказывает увеличение T_b ,³⁴⁵ а другая, наоборот, уменьшение T_b (см.³¹⁰) с усилением межчастичных взаимодействий. Взаимодействия изменяют высоту энергетического барьера, разделяющего два состояния частицы с противоположными направлениями магнитного момента. Если барьер растет, то T_b увеличивается, и наоборот. Экспериментально изучено³⁵⁶ влияние изменения расстояний между наночастицами магнетита диаметром 6–7 нм на температуру блокировки. Расстояние между частицами изменяли путем компактирования образца. Максимальное увеличение плотности образцов составило 55%, при этом T_b (отвечающая максимуму на кривой $m_{ZFC}(T)$) увеличилась от 50 до 80 К. Предполагая, что для незаряженных наночастиц основными являются магнитные диполь-дипольные взаимодействия, обратно пропорциональные кубу расстояния между ними, можно ожидать линейной зависимости T_b от плотности образца. Это хорошо согласуется с данными работы³⁵⁶.

При наличии межчастичных взаимодействий качественная картина поведения системы магнитных наночастиц при понижении температуры может стать более сложной, чем просто переход в заблокированное состояние.³⁵⁷ Варианты возможных переходов показаны на рис. 14.³¹⁰ Если частицы расположены в пространстве нерегулярно, то межчастичные

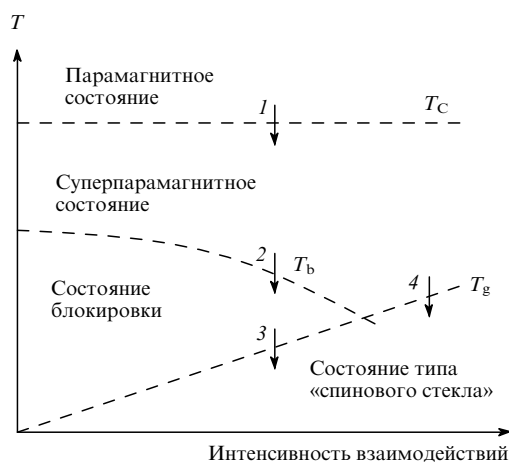


Рис. 14. Схема возможных переходов в системе магнитных наночастиц, нерегулярно расположенных в пространстве, с учетом межчастичных взаимодействий.³¹⁰

1 — переход из парамагнитного в суперпарамагнитное состояние внутри отдельных частиц; 2 — переход из суперпарамагнитного в «блокированное» состояние; 3 — переход из «блокированного» состояния в состояние типа «спинового стекла»; 4 — переход из суперпарамагнитного состояния в состояние типа «спинового стекла».

взаимодействия при некоторой температуре T_g должны перевести систему в состояние типа «спинового стекла».³⁵⁷ Какая из температур — T_g или средняя температура блокировки (T_b) — окажется больше для данного типа частиц, зависит от их размеров и среднего расстояния между ними. Поскольку кривые температурных зависимостей магнитного момента (ZFC–FC) для системы невзаимодействующих частиц и «спиновых стекол» похожи,³⁵⁸ определение природы перехода представляет нетривиальную задачу.

Для теоретического выбора между указанными состояниями прежде всего требуется уметь оценивать силу взаимодействий в системе наночастиц. Нередко предполагают, что межчастичными взаимодействиями можно пренебречь, если концентрация частиц в матрице мала, а следовательно, среднее расстояние между ними достаточно велико (в полтора раза больше среднего диаметра частицы).³⁵¹ Доказать это предположение можно, экспериментально проверив выполнение закона (9).

В недавней работе³⁵⁹ был предложен интересный подход к учету влияния межчастичных взаимодействий на кривые намагничивания наночастиц. На основе экспериментально наблюдаемого монотонного уменьшения μ_{eff} с понижением температуры авторы ввели феноменологические поправки в формулу (1). Предполагается,³⁵⁹ что магнитные диполь-дипольные взаимодействия, доминирующие в рассматриваемых системах, выступают в качестве случайного фактора и препятствуют намагничиванию (упорядочиванию) системы, т.е. играют роль, аналогичную температуре. Интересно, что хотя разработанный в работе³⁵⁹ подход строго применим только к равновесным системам, он удовлетворительно описывает кривые намагничивания при всех температурах, в том числе и ниже температуры блокировки T_b (в этом случае в качестве $M(H)$ необходимо брать среднее по двум ветвям петли гистерезиса). Применимость рассматриваемой модели при $T < T_b$, по-видимому, связана с преобладанием межчастичных взаимодействий над одночастичными эффектами для всех исследованных образцов.³⁵⁹

X. Магнитные характеристики наночастиц (экспериментальные данные)

Первые экспериментальные данные о свойствах магнитных наночастиц были получены в опытах с кластерными пучками.^{26,27} Несмотря на трудности интерпретации, эти эксперименты дали уникальную возможность определить зависимость магнитных параметров от количества атомов в наночастице. Так, изотермические зависимости среднего атомного магнитного момента (μ_{eff}) от числа атомов n в наночастицах Fe, Co, Ni впервые позволили установить, что с уменьшением размера наночастицы ее удельный магнитный момент растет. Эта тенденция сильнее всего была выражена для Ni, что, возможно, обусловлено более высокой плотностью валентных электронов в нем.²⁶ Наночастицы Co с числом атомов n от 56 до 215 при 97 К суперпарамагнитны с $\langle \mu_{\text{eff}} \rangle = 2.24 \mu_B$. Это значение больше значения μ для макроскопических образцов кобальта.^{26,27}

Таким образом, из эксперимента следует, что эффективный магнитный момент атома в наночастицах 3d-металлов может быть больше его магнитного момента в объемном металле. Возможное объяснение такого различия состоит в том, что магнитный момент атома на поверхности кластера нужно рассматривать как локализованный, а в объемном металле, где имеет место зонный магнетизм, — как делокализованный (такая делокализация приводит к уменьшению среднего магнитного момента атома в объемном металле). Следует отметить, что для самых маленьких наночастиц Ni магнитный момент практически не изменяется с увеличением температуры во всем интервале исследованных температур, что связано с большим числом поверхностных атомов.²⁶ Для кластеров большего размера даже при температурах выше 631 К (температура Кюри объемной фазы) сохраняется ненулевой вклад поверхностных атомов в магнитный момент. Так, для наночастиц Ni_{550–600} магнитный момент при 631 К составляет 25% от низкотемпературного значения 0.6 μ_B .

Таким образом, из экспериментов с молекулярными пучками следует, что магнитный порядок в наночастицах сохраняется при более высоких температурах, чем в макроскопических образцах,^{26,27} что выражается в увеличении их температур Кюри по сравнению с объемными фазами. Для кобальта ($T_C \approx 1400$ К) магнитный момент атомов в наночастицах с числом атомов $n = 50–600$ мало изменяется при увеличении температуры до ~ 1000 К, все время оставаясь больше «объемного» значения. Более сложный вид имеют температурные зависимости среднего магнитного момента для наночастиц железа. Возможная причина состоит в особенностях фазовой диаграммы железа и структурных переходах, усложняющих картину магнитного поведения. Переходы в обычное парамагнитное состояние не были зафиксированы вплоть до самых высоких температур (~ 1000 К).

Еще более необычны свойства кластеров редкоземельных элементов — Gd (см.²⁶) и Tb (см.³⁶⁰). Если наночастицы 3d-металлов в опытах с молекулярными пучками ведут себя либо как суперпарамагнитные частицы, либо как частицы с «замороженным» магнитным моментом, то кластеры Gd_n проявляют себя двояко.²⁷ В экспериментах всегда наблюдалась³⁶¹ два типа кластеров одинаковой массы, но с разными свойствами: одни обладали свойствами суперпарамагнитных частиц, а другие — свойствами частиц с «замороженным» моментом. Пока не ясно, связано это с существованием структурных или магнитных изомеров одного и того же кластера Gd_n.

Среди исследованных кластеров гадолиния с числом атомов от 11 до 92 суперпарамагнитные свойства демонстрируют кластеры Gd₂₂, Gd₃₀ и Gd₃₃ (даже при низких температурах).^{26,27,361} Напротив, у кластеров Gd_{11–16}, Gd_{19–21},

Gd_{23–26}, Gd₅₃, Gd₅₄ и некоторых других при 100 К отчетливо проявляются выраженные «замороженные» магнитные моменты. С увеличением температуры до комнатной некоторые из этих кластеров становятся суперпарамагнитными (например, Gd₁₇), тогда как другие (Gd_{12–16}, Gd_{19–21}, Gd₂₃, Gd₂₆, Gd₅₅) остаются «замороженными». При 800 ± 200 К все изученные кластеры гадолиния становятся суперпарамагнитными, при этом магнитные моменты атомов в кластерах остаются упорядоченными, т.е. температура Кюри для гадолиниевых кластеров существенно выше, чем для объемной фазы (293 К). Следует отметить, что эффективный магнитный момент, приходящийся на 1 атом, во всех кластерах Gd_n по крайней мере в два раза меньше объемного значения 7 μ_B .

Подобно кластерам гадолиния ведут себя кластеры тербия.³⁶⁰ При комнатной температуре подавляющее большинство кластеров тербия суперпарамагнитны. При низких температурах многие переходят в состояние, характеризующееся «замороженным» магнитным моментом, но некоторые остаются суперпарамагнитными. На примере кластеров Tb_n изучено влияние присоединения атома кислорода к металлическому кластеру. Показано, что присоединение кислорода к кластерам Tb_n, за исключением Tb₂₂, не меняет их магнитных свойств. Магнитный момент суперпарамагнитного кластера Tb₂₂ при присоединении к нему кислорода «замораживается» при ~ 250 К.

С использованием кластерных пучков были также исследованы кластеры некоторых других элементов: хрома ($n = 9 \pm 31$), палладия ($n = 100 \pm 120$), ванадия ($n = 8 \pm 99$).²⁶ Все они оказались парамагнитными.[†]

Интерес к магнитным наночастицам, внедренным в различные матрицы, обусловлен прежде всего перспективами их практического применения. Кроме традиционного катализа,³⁶³ магнитные наночастицы могут использоваться для записи информации со сверхвысокой плотностью,^{364–366} для решения некоторых медицинских задач (например, в качестве переносчиков лекарств),^{367, 368} для создания сверхмощных магнитов,^{335, 369, 370} элементов «спиновой» электроники^{281, 371–374} и различных сенсоров,^{371, 375} включая биомолекулярные.³⁷⁶

Последние 10 лет ознаменовались впечатляющими успехами в создании материалов для сверхплотной магнитной записи. В 1992 г. рекордное значение плотности магнитной записи в коммерческих жестких дисках составляло примерно 10 Мбит·дюйм⁻². При такой плотности записи размер бита в плоскости магнитного носителя круглой формы составляет 800 × 64 нм². Это соответствует 40 000 бит·дюйм⁻¹ в направлении дорожки и 25 000 треков·дюйм⁻¹ (см. §) в радиальном направлении. В 2001 г. уже была достигнута плотность магнитной записи 100 Гбит·дюйм⁻² (см. §), что соответствует размеру бита 300 × 15 нм². Учитывая, что в настоящее время один бит памяти формируют до 1000 отдельных гранул (это обусловлено необходимостью поддерживать отношение «сигнал-шум» на приемлемом уровне), для достижения плотности записи 100 Гбит·дюйм⁻² размер одной частицы в радиальном направлении должен составлять около 0.3 нм, т.е. 2–4 атома. Дальнейшее повышение плотности предполагает как уменьшение размеров частиц, так и модификацию формата записи.

† Обсуждение магнетизма наночастиц «немагнитных» металлов выходит за рамки настоящего обзора, поэтому здесь мы приведем лишь ссылки на наиболее значимые работы^{345, 346, 362}.

‡ Плоскость магнитного носителя круглой формы делится на концентрические дорожки (треки).

Благодаря магнитным наноматериалам за последние 20 лет удалось увеличить объем хранимой информации на 4 порядка. Так, размер жестких дисков бытовых персональных компьютеров вырос от 10 Мбайт (в середине 80-х годов) до 300–500 Гбайт (в настоящее время). Такие достижения в области магнитной записи стали возможными, прежде всего, за счет уменьшения размера переходной области[§] между соседними «битами» и уменьшения расстояния между записывающей головкой и поверхностью магнитного носителя.³⁷⁷

Существование переходной области между соседними «битами» с параллельной ориентацией магнитных моментов (лежащих в плоскости магнитного слоя) обусловлено их «размагничивающими» полями, а также полем «рассеяния» записывающей головки. Ширину переходного a слоя можно оценить по формуле

$$a \approx \frac{dM_R D}{H_c}, \quad (11)$$

где d — расстояние между записывающей головкой и поверхностью магнитного носителя, M_R — остаточная намагниченность, D — толщина магнитного слоя.³⁷⁷ Как видно из формулы (11), чем больше коэрцитивная сила и чем меньше произведение $M_R D$, тем тоньше будет переходный слой. Таким образом, эти два параметра являются важнейшими характеристиками материала для магнитной записи.

Хотя при увеличении H_c плотность записи повышается, коэрцитивная сила не должна быть слишком большой, поскольку в этом случае записывающей головке для перемагничивания потребуется создавать сильные магнитные поля.[¶] Характерные значения H_c для современных материалов, используемых при магнитной записи, составляют ~ 2500 Э (для гибких магнитных носителей)³⁶⁵ и ~ 3500 Э (для жестких дисков).^{378, 379} Записывающие головки с более высокой коэрцитивной силой должны изготавливаться из материалов со значительной намагниченностью насыщения, например, из Fe₆₅Co₃₅.³⁶⁶ Прогнозируется, что использование таких головок позволит достичь плотности перпендикулярной записи 500 Гбит·дюйм⁻² для среды, содержащей наночастицы размером 5 нм с $H_c \approx 16000$ Э.³⁶⁶ Среди известных магнетиков такую коэрцитивную силу демонстрируют только Nd–Fe–B (14 000 Э) и Sm₂Co₁₇–SmCo₅ (9000 Э), изготовленные методом спекания.^{312, 380}

Для α -Fe рекордное значение H_c при комнатной температуре (~ 2700 Э) наблюдалось для больших цилиндрических наночастиц длиной 250–500 нм и диаметром 16 нм, полученных в пористой алюминиевой матрице.¹⁰⁹ При низких температурах (~ 10 К) значения $H_c \approx 2400$ –2600 Э наблюдались у гораздо более мелких частиц (3–5 нм).¹²¹ Образовавшиеся частицы были практически неокислены с поверхности, а их принудительное окисление приводило к снижению H_c до 2100 Э. Покрытие наночастиц α -Fe оболочкой из оксидов редкоземельных элементов приводило к уменьшению H_c до 1750–1950 Э.³⁸¹ По мнению авторов работы³⁸² процесс перемагничивания этих наночастиц пред-

§ Ширина переходной области для непрерывной магнитной среды равна минимальному расстоянию между областями с противоположными направлениями намагниченности. Для дискретной среды, содержащей магнитные частицы в немагнитной матрице, ширина переходного слоя равна среднему расстоянию между частицами.

¶ Этого можно избежать, если подогреть лазерным лучом переписываемый участок, что приведет к временному снижению коэрцитивной силы.

ставляет собой однородное вращение, т.е. отвечает классической модели Стонера–Вольфарта.

Козрцитивную силу ферромагнитного материала в общем случае описывают формулой³⁸¹

$$H_c = \frac{2\alpha K_V}{M_s} - N_{ef} M_s, \quad (12)$$

где α и N_{ef} — параметры «дефектности микроструктуры» материала.[†] Первый член в уравнении (12) отвечает вкладу от магнитокристаллической анизотропии, второй обусловлен анизотропией формы. Для изолированной частицы под N_{ef} следует понимать размагничивающий фактор, в этом случае $\alpha = 1$. Теоретический предел для козрцитивной силы часто оценивают по формуле $(H_c)_{max} = 2 K_V / M_s$, что соответствует однодоменной сферической частице с однородным вращением намагниченности. Для наночастиц железа, никеля и кобальта расчетные значения $(H_c)_{max}$ составляют ~ 600 , ~ 200 и ~ 7500 Э соответственно.³¹² Заметим, что за счет анизотропии формы (второй член в формуле (12)) для однодоменных частиц железа, кобальта и никеля можно получить величины козрцитивной силы ~ 14 , ~ 11 и ~ 4 кЭ,³⁸³ что заметно превышает $(H_c)_{max}$. К сожалению, экспериментальные значения H_c магнитных материалов (в том числе содержащих нанокристаллы, наночастицы или наногранулы) редко превышают 25–30% от $(H_c)_{max}$ (так называемый парадокс Брауна).^{382, 384}

Современные постоянные магниты можно отнести к нанокристаллическим материалам, так как они состоят из отдельных магнитных гранул, компактированных, как правило, одним из двух методов — спеканием или из расплава. С использованием первого метода получают многодоменные гранулы с характерными размерами 1–20 мкм, с использованием второго — однодоменные с размерами 10–200 нм.³⁸¹ Материалы для магнитной записи также имеют гранулированную структуру. Использование отдельной гранулы в качестве бита информации можно рассматривать как естественный предел для увеличения плотности магнитной записи.³⁷⁸

Для надежного хранения информации необходимо, чтобы магнитный момент частицы не изменялся под действием тепловых флуктуаций в течение длительного времени. Для этого размер частицы должен удовлетворять условию «суперпарамагнитного предела», согласно которому при комнатной температуре частица должна находиться в заблокированном состоянии. При $K_V / 300 k_B = 40$ «время жизни» одночастичного бита информации равно ~ 10 лет, а при $K_V / 300 k_B = 60$ оно становится равным 10^9 лет.³⁷⁸ Отсюда следует, что при уменьшении размера частиц необходимо увеличивать их магнитную анизотропию.

Выше уже отмечалось, что магнитная анизотропия наночастиц включает различные составляющие: магнитокристаллическую анизотропию, анизотропию формы, поверхностную анизотропию и др. (см. раздел IX).³¹⁰ Магнитокристаллическая анизотропия, которая вносит основной вклад в магнитную анизотропию, зависит от химического состава и кристаллической структуры соединения. В настоящее время рекордные значения магнитокристаллической анизотропии[‡] (в Дж·м⁻³) обнаружены для SmCo₅ ($17.0 \cdot 10^6$), Sm₂Fe₄B ($12.0 \cdot 10^6$), Sm₂Fe₁₇N₃ ($8.9 \cdot 10^6$), PtFe ($6.6 \cdot 10^6$), Pr₂Fe₁₄B ($5.6 \cdot 10^6$), YCo₅ ($5.2 \cdot 10^6$), Nd₂Fe₁₄B ($5.0 \cdot 10^6$), CoPt ($4.9 \cdot 10^6$), Sm(Fe₁₁Ti) ($4.9 \cdot 10^6$), Sm₂Co₁₇

[†] Под дефектностью микроструктуры понимается любое отклонение от идеальной кристаллической структуры, присущей монокристаллам.³⁸²

[‡] Все значения констант анизотропии даны для комнатной температуры.

($3.3 \cdot 10^6$).³¹² В современных жестких дисках в качестве магнитного слоя используют сплав CoPt с добавками Cr, Ta, В, Mn, которые необходимы для уменьшения взаимодействия между отдельными гранулами. Это приводит к уменьшению длины переходного слоя, и, как следствие, к увеличению плотности записи. Изучается возможность использования для магнитной записи соединений с более высокой анизотропией, в частности соединений магнитных 3d-металлов с редкоземельными металлами.³³⁵

На рис. 12, b приведены зависимости козрцитивной силы наночастиц железа от их диаметра d при комнатной температуре.³¹³ Наночастицы были получены радиочастотным распылением железа в атмосфере аргона (под низким давлением) с последующим отжигом в вакууме. Видно, что H_c достигает максимума при $d = 18$ нм, что примерно соответствует пределу однодоменности для α -Fe. При $d > 18$ нм козрцитивная сила уменьшается по закону $\sim 1/d$. Чтобы объяснить полученную зависимость, авторы работы³¹³ были вынуждены предположить наличие у частиц эффективной поверхностной магнитной анизотропии K_{ef}

$$K_{ef} = \frac{6K_S}{d}. \quad (13)$$

Параметр K_S в работе³¹³ оказался равен $4 \cdot 10^{-4}$ Дж·м⁻². В более ранней работе¹²⁷, где впервые была предложена формула (13) для объяснения наличия гигантского магнитного резонанса у наночастиц α -Fe на поверхности углерода (сажи), получено значение $K_S \approx 10^4$ Дж·м⁻². Из соображений симметрии параметр K_S для идеальных сферических наночастиц должен быть равен нулю,³²² поэтому его, вероятно, можно использовать для оценки отклонения формы наночастиц от сферической.¹²⁷

Отметим, что поверхностная анизотропия может служить ресурсом для увеличения козрцитивной силы наночастиц. Расчет влияния поверхностной анизотропии на H_c для эллипсоидальных наночастиц маггемита с длинной осью ~ 300 нм показал, что при $K_S \approx 2 \cdot 10^{-2}$ Дж·м⁻² величина козрцитивной силы (~ 2 кЭ) в два раза больше, чем при $K_S = 0$.³⁸⁵ В работе³⁸⁶ обсуждаются причины различия магнитных свойств наночастиц этого класса соединений, близких по размерам и химическому составу.

Изучена температурная зависимость намагниченности насыщения наночастиц α -Fe,[§] покрытых оболочкой Mg или MgF₂.²²³ Частицы размером 3–18 нм получали методом конденсации в пентане при 77 К в вакуумированных кварцевых ампулах. Магнитный момент измеряли при напряженности поля до 55 кЭ. Найдено, что величина намагниченности насыщения для наночастиц железа с размерами < 7 нм была заметно ниже, чем для массивного железа (~ 220 с·см³·г⁻¹).[¶] Температурная зависимость намагни-

[§] Кристаллическая структура частиц и почти полное отсутствие оксидных фаз доказаны методом РФА.

[¶] Уменьшение намагниченности насыщения наночастиц ферро-, ферри- и антиферромагнетиков по сравнению с «массивными» образцами, практически всегда наблюдаемое в эксперименте, обычно объясняют разориентацией магнитных моментов атомов в частице.^{121, 386} Для наночастиц железа очень часто уменьшение намагниченности коррелирует с увеличением степени их окисления. Так, в работе¹¹⁹ намагниченность наночастиц α -Fe составила 95 с·см³·г⁻¹, а намагниченность полученных тем же методом (термораспад МОС) наночастиц Fe₃C — 132 с·см³·г⁻¹. Для массивных образцов соотношение намагниченностей обратное (220 для α -железа и 14 с·см³·г⁻¹ для карбида железа). Авторы работы¹¹⁹ объясняют такую инверсию различной подверженностью к окислению этих двух типов наночастиц (частицы α -Fe сильнее окислены с поверхности).

ченности для всех исследованных частиц приближенно соответствовала закону

$$M_s(T) = M_0[1 - BT^b], \quad (14)$$

где B и b — постоянная и показатель Блоха соответственно. Для массивных ферромагнетиков $b = 1.5$, т.е. выполняется «закон $3/2$ ». Однако в цитируемой работе²²³ это правило справедливо только для частиц с характерным размером $d > 7$ нм, тогда как для меньших по размеру частиц параметр b заметно ниже (так, для наночастиц Fe@MgF_2 с $d = 3$ нм $b = 0.37$). В то же время для наночастиц железа размером 2–3 нм в матрице SiO_2 параметр b оказался равным $3/2$,³⁸⁷ а для частиц MnFe_2O_4 (5–15 нм) были получены значения $b = 1.5$ – 1.9 .³⁸⁸ Близкое значение ($b = 1.9$) найдено для наночастиц Fe_xC_y ($d = 3.1$ нм).³⁸⁹ Постоянная Блоха B для обоих типов наночастиц на несколько порядков превышает значение для «массивного» образца. Для частиц Fe@MgF_2 с $d < 4$ нм значение B на порядок выше, чем для Fe@Mg . Таким образом, магнитные свойства наночастиц (намагниченность и ее температурный ход) в большей степени зависят от состояния поверхности частицы, чем от ее размера.

Аналогичный вывод можно сделать на основании результатов работы³⁹⁰. В ней были исследованы три типа образцов, содержащих наночастицы железа. Средний диаметр частиц, полученных восстановлением оксидов, во всех образцах составлял примерно 20 нм, но толщина оксидной оболочки, окружающей металлическое ядро частиц, в разных образцах была неодинаковой. Намагниченность насыщения M_s при $T = 1.5$ К составляла ~ 970 – 1300 кА·м⁻¹ и уменьшалась по мере утолщения оксидной оболочки. Поскольку намагниченность оксидов железа меньше, чем намагниченность α -Fe, уменьшение M_s можно объяснить увеличением доли оксидной фазы в объеме частицы. Различная намагниченность может проявляться и для одной фазы с разной степенью дефектности.³⁸⁶

Чем меньше частицы, тем сильнее влияние поверхностного слоя на магнитные свойства. На рис. 15 приведены температурные зависимости коэрцитивной силы наночастиц железа в аморфной матрице оксида алюминия, полученных методом лазерного испарения в высоком вакууме.³⁹¹ Из фотографий, полученных с помощью HRTEM, следует, что частицы хорошо изолированы: расстояния между отдельными наночастицами эллиптической формы составляют примерно 2.5–3.7 нм. Температуры блокировки (определены по максимуму на кривой $m_{\text{ZFC}}(T)$) и коэрцитивная сила (при 10 К) частиц зависят от их диаметра.

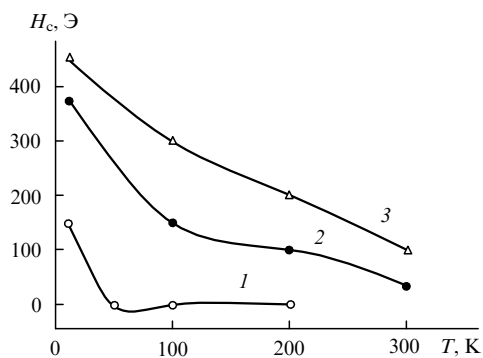


Рис. 15. Зависимость коэрцитивной силы H_c от температуры T для наночастиц железа в матрице Al_2O_3 .³⁹¹ Средний размер частиц, нм: 4.5 (1), 7.0 (2), 9.0 (3).

d , нм	T_b , К	H_c , Э
4.5–4.7	60	150
7.0–7.8	280	350

Для самых крупных частиц зависимость $H_c(T)$ описывается формулой

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \frac{T}{T_b}\right)^{0.5}, \quad (15)$$

полученной³²¹ в предположении однородной намагниченности наночастицы (чего нельзя ожидать при наличии заметного поверхностного слоя). Для более мелких частиц роль поверхности возрастает, и температурная зависимость коэрцитивной силы имеет более сложный характер (см. рис. 15). Аналогичные изменения в ходе кривой $H_c(T)$ наблюдались для наночастиц (6–8 нм) в зависимости от степени окисления их поверхности.³⁹²

Оценка размеров частиц из значений T_b с использованием параметра магнитной анизотропии $K_V = 4.8 \cdot 10^4$ Дж·м⁻³ для «массивного» α -Fe практически совпала с данными, полученными методом ТЕМ. Значения магнитной анизотропии частиц α -Fe находились в интервале от $8.4 \cdot 10^4$ до $1.6 \cdot 10^5$ Дж·м⁻³, причем величина K_V уменьшалась с увеличением толщины оболочки. Примерно такие же значения магнитной анизотропии для наночастиц железа приводятся в работах^{121, 221, 392}.

Зависимость коэрцитивной силы от температуры дает еще один способ определения температуры блокировки.^{248, 330, 393} На рис. 16 показаны температурные зависимости намагниченности насыщения M_s и коэрцитивной силы H_c для наночастиц железа диаметром 5–10 нм в матрице нитрида кремния.³⁹³ Видно, что при низких температурах коэрцитивная сила хорошо описывается формулой (15), в то время как вблизи T_b (при 100 К), определяемой по экстраполяции $H_c(T^{0.5})$ к нулю, наблюдаются заметные отклонения экспериментальных значений H_c от вычисленных по формуле (15). Это может быть связано с разбросом частиц по размерам или с сильными межчастичными взаимодействиями.²⁴⁸ Заметим, что зависимость намагниченности насыщения M_s этих частиц от температуры хорошо описывается формулой (14)³⁹³ во всем температурном диапазоне, поскольку внутри наночастиц магнитный порядок сохраняется и при $T \gg T_b$. Указанный метод определения температуры блокировки по зависимости $H_c(T)$ особенно удобен в случае, когда T_b заметно превышает комнатную температуру. Это было продемонстрировано³³⁰ на примере наночастиц кобальта в полиэтиленовой матрице.

Влияние модификации поверхности наночастиц на их магнитные свойства было также исследовано для «слоистых» частиц, полученных методом «обратных мицелл».³⁹⁴ В частицах Fe–Au, состоящих из ферромагнитного ядра железа (8–10 нм) и Au-оболочки, толщина оболочки 2–3 нм в пределах ошибки измерений не влияла на температуру блокировки (~ 50 К) и коэрцитивную силу (~ 400 Э). Примерно такие же значения T_b и H_c наблюдали авторы работы³⁹⁴ для наноразмерных «луковичных» частиц, состоящих из Au-ядра и оболочки Fe, покрытой в свою очередь слоем золота (рис. 17). На основании этих данных был сделан вывод, что контакт с золотом не оказывает заметного влияния на магнитные свойства наночастиц Fe.³⁹⁴ Отметим, что частицы никеля (~ 700 нм), покрытые слоем палладия (~ 10 нм), наоборот, демонстрируют заметный (примерно в два раза) рост коэрцитивной силы по сравнению с частицами Ni без такой оболочки.³⁹⁵ Возможно, это обусловлено поляризующим магнитным эффектом атомов палладия по отношению к ферромагнитной матрице.³⁴⁹

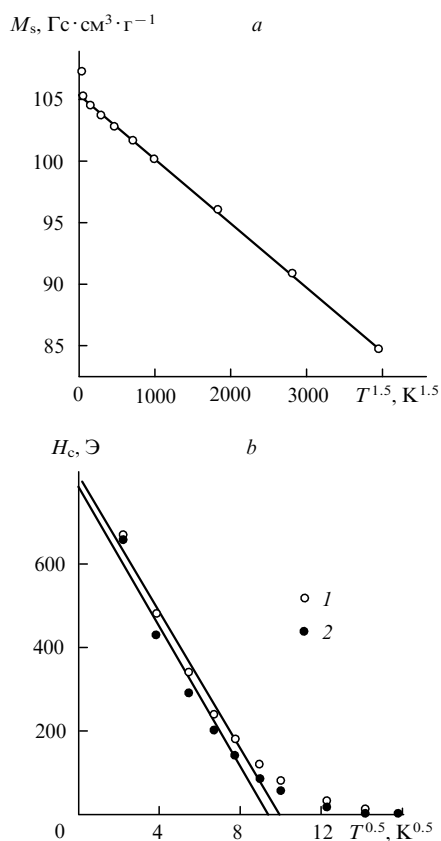


Рис. 16. Температурные зависимости намагниченности насыщения M_s (a) и коэрцитивной силы H_c (b) для наночастиц железа (диаметром $\sim 5-10$ нм) в матрице нитрида кремния.³⁹³ Точки — экспериментальные данные, линии — расчет в рамках простой модели спиновых волн; точки 1 и 2 относятся к двум образцам, полученным в примерно одинаковых условиях (приведены для оценки воспроизводимости результатов).

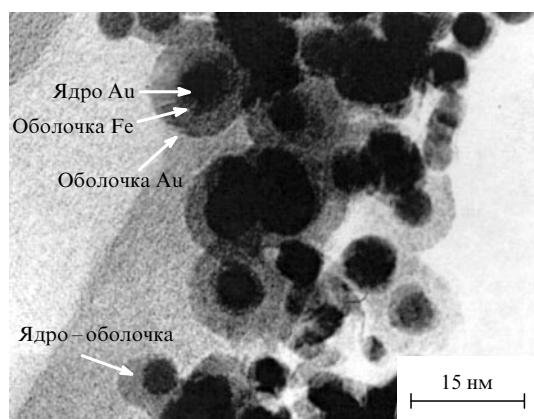


Рис. 17. Микрофотография наночастиц, имеющих «луковичную» наноструктуру.³⁹⁴

XI. Дальнейшие перспективы исследования магнитных наночастиц

Рассмотренные выше области не исчерпывают всех возможных аспектов применения магнитных наночастиц и наноматериалов. В частности, дальнейшее развитие электроники

во многом будет связано с использованием магнитных наночастиц. Об этом свидетельствуют многочисленные работы по спинтронике — новой области электроники, которая имеет дело с зарядами и спинами.^{371, 372, 396} В последнее время повышенное внимание уделяется наноструктурам на основе магнитных полупроводников.³⁹⁷ Это связано с перспективами, которые открывает использование в электронных полупроводниковых материалах не только заряда носителей тока (электронов и дырок), но и их магнитных моментов, непосредственно связанных со спином. Важным инструментом управления магнитными характеристиками в наноструктурах может стать спин-орбитальное взаимодействие.³⁹⁸ Ожидается, что использование магнитного момента носителя заряда существенно расширит возможности для проектирования новых электронных устройств,³⁹⁹ в частности позволит решить проблему энергонезависимой сверхплотной магнитной памяти (MRAM — Magnetic Random Access Memory), не подверженной «износу» при операциях записи и чтения.^{400, 401}

Можно выделить несколько активно изучаемых в последнее время групп физических явлений, которые могут найти применение в спинтронике:

- зависимость электрического сопротивления однородных материалов от внешнего магнитного поля: анизотропное магнитосопротивление (AMR) в тонких ферромагнитных пленках (например, в пермаллое), колоссальное магнитосопротивление (CMR) в манганитах;

- гигантское магнитосопротивление (GMR) в структурах с чередующимися слоями ферромагнитных и парамагнитных (или антиферромагнитных) металлов, а также в гранулированных структурах;

- туннельное магнитосопротивление (Spin Depending Tunneling) в слоистых структурах, содержащих парамагнитный (или антиферромагнитный) диэлектрик между слоями ферромагнитного металла;

- инжекция поляризованных по спину носителей тока из ферромагнитного материала в немагнитный;

- взаимное влияние магнетизма и плотности различных носителей заряда в ферромагнитных полупроводниках.

Для объяснения многих магнитоэлектронных эффектов используют модель Мота–Кэмпбела–Ферта, согласно которой в ферромагнетике электроны с противоположными спинами не смешиваются в процессах рассеяния (two-current model). Поскольку плотность электронных состояний сильно зависит от спина, вероятность перехода электрона проводимости между различными областями ферромагнетика можно варьировать, изменяя их намагниченность. Так, вероятность перехода между областями с параллельной ориентацией векторов намагниченности больше (электрическое сопротивление, соответственно, меньше), чем с антипараллельной ориентацией.

Более сложную задачу представляет изучение взаимного влияния магнетизма и электропроводности в ферромагнитных полупроводниках (например, ZnO–Mn). В таких системах носители заряда являются одновременно и медиаторами магнитного взаимодействия между локализованными магнитными моментами ионов переходных элементов. Изменяя концентрацию носителей заряда (например, путем инжекции), можно контролировать силу магнитных взаимодействий и, следовательно, магнитные свойства материала, например его намагниченность, которая может влиять на сопротивление полупроводника.

Хотя расчеты показывают, что магнитные полупроводники р-типа на основе ZnO или GaN с 5% Mn и плотностью носителей заряда $3.5 \cdot 10^{20} \cdot \text{см}^{-3}$ могут служить основой для создания материала с $T_C > 300$ К,³⁹⁷ до сих пор не удалось получить ферромагнитные полупроводники с температурой Кюри выше комнатной.⁴⁰² Многочисленные сообщения о

преодолении этого барьера для различных соединений не были достоверно подтверждены. Признанный рекорд в этой области пока принадлежит полупроводнику GaMnAs с $T_C = 110$ К.⁴⁰³ Экспериментально ферромагнетизм при температурах выше комнатной был обнаружен в системах (пленках или массивных образцах) Co–ZnO, Fe, Cu–ZnO, V–ZnO, Co–TiO₂, однако полученные данные отличаются не очень хорошей воспроизводимостью.⁴⁰² В качестве перспективных материалов называют также GaMnN, ZnO–Mn, Co–TiO₂ и другие оксидные полупроводники.^{403, 404} Для наночастиц этого класса проводились в основном оптические исследования,^{405, 406} а их магнитные свойства еще недостаточно изучены.

Еще одной проблемой спинтроники является возникновение барьеров на границах слоев с различными магнитными или электрическими свойствами, препятствующих реализации спин-поляризационных эффектов.

Некоторые из перечисленных выше явлений уже нашли реальное воплощение в GMR-сенсорах (используемых, в том числе, в головках чтения жестких дисков)³⁷¹ и в первых чипах MRAM.⁴⁰⁷ Вместе с тем из огромного числа предложенных магнитоэлектронных устройств (спиновые фильтры, диоды, транзисторы) большую часть не удалось даже реализовать в лабораторных масштабах (например, Datta-Das spin-field-effect transistor). Другая часть (например, SPICE transistor) была воплощена в лабораторные образцы, но пока не доведена до уровня практического использования.⁴⁰⁸

Магнитные свойства наночастиц могут оказаться весьма полезными и при создании квантовых компьютеров.^{409, 410}

К революционным достижениям в области магнитных устройств следует отнести разработку чипов MRAM.⁴⁰¹ Этот тип памяти претендует на универсальность, поскольку по всем важнейшим характеристикам он превосходит уже существующие типы памяти (SRAM, DRAM, FLASH, FRAM). Устройства MRAM способны успешно конкурировать с жесткими дисками, поскольку при сравнимой (в перспективе) плотности записи они не содержат механически движущихся частей. Особую привлекательность MRAM придает ее энергонезависимость и износостойкость (неограниченное количество актов записи и считывания). В настоящее время уже существуют образцы MRAM емкостью 4 Мбит, основанные на 0.18 мкм CMOS-технологии с временем записи и чтения 25 нс⁴¹¹ и магнитными ячейками на основе магнитного туннельного перехода (МТТ).

Для увеличения плотности и снижения силы тока записи наиболее перспективно использовать кольцеобразные магнитные ячейки.^{412, 413} Их преимущество над частицами других форм состоит в большой стабильности магнитной вихревой конфигурации из-за отсутствия пограничных искажений магнитной структуры. Это, в частности, может привести к снижению суперпарамагнитного предела, что позволит использовать для записи частицы минимально возможных размеров. В работе⁴¹³ предложен способ формирования кольцеобразных ячеек на поверхности кремния с помощью электронной литографии и последующей молекулярно-пучковой эпитаксии. Минимальный внутренний диаметр частиц, полученных по такой технологии, составил 100 нм. Снижение размеров частиц до 10 нм может повысить плотность записи до 400 Гбайт·дюйм⁻², что сравнимо с прогнозируемым пределом плотности записи для жестких дисков.⁴¹²

Таким образом, изменяя морфологию наночастиц (размер, форму, состав, соотношение ядро–оболочка, расположение частиц в матрице), можно в определенных пределах влиять на их магнитные характеристики. Для изменения кристаллической структуры ядра и оболочки частицы можно использовать температурную обработку (отжиг) или другие методы направленного изменения свойств наночастиц. Удалось получить сложные частицы с четко выра-

женными пространственно разделенными областями, отвечающими за различные свойства (например, магнитное ядро и биологически активная оболочка), и частицы с экстремальными пространственными характеристиками (сверхплоские и сверхтонкие частицы — нанопровода). В ряде случаев полезные характеристики возникают за счет удачного сочетания свойств самих частиц и матрицы, в которой они расположены (упруго-обменные магнетики, см. раздел IX).^{381, 414}

Вместе с тем в науке о магнитных наночастицах остается широкий спектр нерешенных теоретически и практически задач. Отметим лишь некоторые из них.

Все еще отсутствует количественная теория внутренней магнитной структуры наночастиц. Опыт применения простой теории однодоменных частиц, развитой в основных чертах в середине XX в. Неелем и Брауном, показывает, что модель однородной (коллинеарной) намагниченности наночастицы, в которой отсутствует разбиение на домены, может не соответствовать реальности.³¹² Поскольку решение статической задачи распределения магнитных моментов в наночастице достаточно сложно, неудивительно, что далека от своего решения и более сложная динамическая задача о перемагничивании наночастицы.

Из нерешенных практических вопросов, сдерживающих достижение естественного предела плотности магнитной памяти, следует отметить недостаточно большую (заметьте меньше теоретического значения) коэрцитивную силу наночастиц, пригодных по технологическим соображениям для использования в жестких дисках. Причиной этого, по-видимому, является сложная внутренняя магнитная структура реальных наночастиц.

Для создания новых высокоупорядоченных функциональных наноструктурированных композиционных материалов с улучшенными свойствами требуется разработка эффективных методов организации наночастиц. Задачей будущих исследований станет разработка подходов к синтезу сложных по составу и композитных наночастиц, характеризующихся наличием комплекса практически важных свойств (магнитных, электрических, оптических). Несомненно, магнитные наночастицы найдут применение и в других областях, из которых особенно важной может стать нанобиотехнология. Уже отмечалась возможность их использования в биологии и медицине, например в качестве магнитных биомаркеров, средств лечения рака и т. д.^{269, 276, 277}

ХII. Заключение

Магнитные наночастицы играют важную роль в быстро развивающихся отраслях науки, которые специализируются на изучении объектов (существующих в природе, а чаще искусственно приготовленных) с наноразмерными структурными блоками. Несмотря на то что широкому использованию магнитных наночастиц (особенно для биологических приложений⁴¹⁵) и содержащих их наноматериалов препятствуют трудности в получении материалов с узким распределением частиц по размерам и стабильными воспроизводимыми характеристиками, а также дороговизна их крупнотоннажного производства,⁴¹⁶ такие наночастицы все чаще применяются в повседневной практике. Некоторые фирмы уже наладили производство первых образцов наноматериалов. На наш взгляд, настал момент широкого поиска путей практического использования магнитных наночастиц.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-03-33158, 03-04-48981, 04-03-32090, 04-03-32311, 04-03-32597, 05-03-32083), INTAS (гранты 99-1086, 01-483), МНТЦ (грант 1991), «Фонда содействия отечественной науке», программ фундаментальных исследований РАН «Фундамен-

тальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и материалов» и «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе».

Литература

1. M.I. Baraton. *Synthesis, Functionalization, and Surface Treatment of Nanoparticles*. Am. Sci. Publ., Los-Angeles, CA, 2002
2. Р. Розенцвейг. *Феррогидродинамика*. Мир, Москва, 1989
3. С. Такетоми, С. Такадзуми. *Магнитные жидкости*. Мир, Москва, 1993
4. В. П. Пискорский, Г. А. Петраковский, С. П. Губин, И. Д. Кособудский. *Физика твердого тела*, **22**, 1507 (1980)
5. С. П. Губин, И. Д. Кособудский. *Успехи химии*, **52**, 1350 (1983)
6. S.P. Gubin, Yu.I. Spichkin, G.Yu. Yurkov, A.M. Tishin. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **47** (Suppl. 1), 32 (2002)
7. R.B. Frankel, R.P. Blakemore, R.S. Wolfe. *Science*, **203**, 1355 (1979)
8. K.O'Grady, R.L. White, P.J. Grundy. *J. Magn. Magn. Mater.*, **177–181**, 886 (1998)
9. J.P. Bucher, L.A. Bloomfield. *Int. J. Mod. Phys. B*, **7**, 1079 (1993)
10. P. Moriarty. *Rep. Prog. Phys.*, **64**, 297 (2001)
11. А. И. Гусев, А. А. Рампель. *Нанокристаллические материалы*. Физматлит, Москва, 2001
12. И. Д. Морохов, Л. И. Трусов, С. П. Чижик. *Ультрадисперсные металлические среды*. Атомиздат, Москва, 1977
13. R. Turton. *The Quantum Dot*. Spectrum, Oxford, 2000
14. K.L. Wang, A.A. Balandin. In *Quantum Dots: Physics and Applications in Optics of Nanostructured Materials*. (Eds V.A. Markel, T.F. George). Wiley, New York, 2001. P. 515
15. И. П. Суздаев, П. И. Суздаев. *Успехи химии*, **70**, 203 (2001)
16. J. Hu, T.W. Odom, C.M. Lieber. *Acc. Chem. Res.*, **32**, 435 (1999)
17. С. П. Губин. *Рос. хим. журн.*, **XLIV** (6), 23 (2000)
18. С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров. *Неорг. материалы*, **38**, 1287 (2002)
19. D.M. Cox, D.J. Tevor, R.L. Whetten, E.A. Rohlfing, A. Kaldor. *Phys. Rev. B*, **32**, 7290 (1985)
20. W.A. de Heer, P. Milani, A. Chatelain. *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 488 (1990)
21. Ю. И. Петров, Э. А. Шафрановский, Ю. Ф. Крупянский, С. В. Есин. *Докл. АН*, **379**, 357 (2001)
22. X.G. Li, A. Chiba, S. Takahashi, K. Ohsaki. *J. Magn. Magn. Mater.*, **173**, 101 (1997)
23. F. Fendrych, L. Kraus, O. Chayka, P. Lobotka, I. Vavra, J. Tous, V. Studnicka, Z. Frait. *Monatsh. Chem.*, **133**, 773 (2002)
24. V. Martinez, A. Roig, X. Obradors, E. Molins. *J. Appl. Phys.*, **79**, 2580 (1996)
25. Ю. И. Петров, Э. А. Шафрановский. *Изв. АН. Сер. физ.*, **64**, 1548 (2000)
26. I.M.L. Billas, A. Châtelain, W.A. de Heer. *J. Magn. Magn. Mater.*, **168**, 64 (1997)
27. I.M.L. Billas, A. Châtelain, W.A. de Heer. *Surf. Rev. Lett.*, **3**, 429 (1996)
28. L. V. Lueck. *Magn. Media Intern. Newslett.*, **12**, 43 (1991)
29. S.M.C. Borgers. *IEEE Trans. Cons. Electr.*, CE-34, 597 (1988)
30. M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Melinon, A. Perez. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4676 (2001)
31. В. А. Кузнецов, А. Г. Липсон, Д. М. Саков. *Журн. физ. химии*, **67**, 782 (1993)
32. C. Suryanarayana. *Prog. Mater. Sci.*, **46**, 1 (2001)
33. A.E. Berkowitz, J.L. Walter. *J. Magn. Magn. Mater.*, **39**, 75 (1983)
34. M.F. Hansen, K.S. Vecchio, F.T. Parker, F.E. Spada, A.E. Berkowitz. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1574 (2003)
35. У. А. Асанов, С. К. Сулайманкулова, И. Е. Сакавов, С. А. Адылов. *Сульфидообразование в условиях электроэрозии металлов*. Илим, Фрунзе, 1989
36. J.A. Becker, R. Schafer, J.R. Festag, J.H. Wendorff, F. Hensel, J. Pebler, S.A. Quaiser, W. Helbig, M.T. Reetz. *Surf. Rev. Lett.*, **3**, 1121 (1996)
37. С. Pascal, J.L. Pascal, F. Favier, M.L.E. Moubtassim, C. Payen. *Chem. Mater.*, **11**, 141 (1999)
38. T. Hyeon. *Chem. Commun.*, **10**, 927 (2003)
39. S. Mathur, M. Veith, V. Sivakov, H. Shen, V. Huch, U. Hartmann, H.B. Gao. *Chem. Vap. Deposition*, **8**, 277 (2002)
40. T. Hyeon, S.S. Lee, J. Park, Y. Chung, H.B. Na. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12798 (2001)
41. А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, Москва, 2000.
42. J.S. Yin, Z.L. Wang. *Nanostruct. Mater.*, **10**, 845 (1999)
43. K.S. Suslick, M. Fang, T. Hyeon. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11960 (1996)
44. T. Prozorov, G. Kataby, R. Prozorov, A. Gedanken. *Thin Solid Films*, **340**, 189 (1999)
45. S. Sun, C.B. Murray. *J. Appl. Phys.*, **85**, 4325 (1999)
46. K.-L. Tsai, J.L. Dye. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1650 (1991)
47. C.B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T.A. Betley, C.R. Kagan. *IBM J. Res. Dev.*, **45**, 47 (2001)
48. C.B. Murray, S. Sun, H. Doyle, T.A. Betley. *MRS Bull.*, **26**, 985 (2001)
49. Б. Г. Ершов. *Рос. хим. журн.*, **XLV** (3), 20 (2001)
50. C. Petit, M.P. Pileni. *Appl. Surf. Sci.*, **162–163**, 519 (2000)
51. M.P. Pileni. *Langmuir*, **13**, 3266 (1997)
52. J.P. Chen, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis. *J. Appl. Phys.*, **76**, 6316 (1994)
53. C. Petit, A. Taleb, M.P. Pileni. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1805 (1999)
54. D.R. Uhlmann, G. Teowee, J. Boulton. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**, 1083 (1997)
55. P. Bose, S. Bid, S.K. Pradhan, M. Pal, D. Chakravorty. *J. Alloys Compd.*, **343**, 192 (2002)
56. M. Faraday. *Philos. Trans. R. Soc. London*, **147**, 145 (1857)
57. G.B. Khomutov, S.P. Gubin, Yu.A. Koksharov, V.V. Khanin, A.Yu. Obydenov, E.S. Soldatov, A.S. Trifonov. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **577**, 427 (1999)
58. G.B. Khomutov, A.Yu. Obydenov, S.A. Yakovenko, E.S. Soldatov, A.S. Trifonov, V.V. Khanin, S.P. Gubin. *Mater. Sci. Eng., C*, **8–9**, 309 (1999)
59. G.B. Khomutov. *Colloids Surf., A*, **202**, 243 (2002)
60. G.B. Khomutov, S.P. Gubin, V.V. Khanin, Yu.A. Koksharov, A.Yu. Obydenov, V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, A.S. Trifonov. *Colloids Surf., A*, **198–200**, 593 (2002)
61. G.B. Khomutov, S.P. Gubin. *Mater. Sci. Eng., C*, **22**, 141 (2002)
62. G.B. Khomutov, V.V. Kislov, S.A. Pavlov, R.V. Gainutdinov, S.P. Gubin, A.Yu. Obydenov, A.N. Sergeev-Cherenkov, V.V. Shorokhov, E.S. Soldatov, A.L. Tolstikhina, A.S. Trifonov. *Surf. Sci.*, **532–535**, 287 (2003)
63. G.B. Khomutov. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **111**, 79 (2004)
64. G.B. Khomutov, R.V. Gainutdinov, S.P. Gubin, V.V. Kislov, A.A. Rakhnyanskaya, A.N. Sergeev-Cherenkov, A.L. Tolstikhina. *Surf. Sci.*, **566–568**, 396 (2004)
65. T. Yamaki, T. Yamada, K. Asai, K. Ishigure. *Thin Solid Films*, **327–329**, 586 (1998)
66. T. Yamaki, T. Yamada, K. Asai, K. Ishigure, H. Shibata. *Thin Solid Films*, **327–329**, 581 (1998)
67. X. Peng, Y. Zhang, J. Yang, B. Zou, L. Xiao, T. Li. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3412 (1992)
68. Y.S. Kang, D.K. Lee, C.S. Lee, P. Stroeve. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9341 (2002)
69. S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser. *Science*, **287**, 1989 (2000)
70. M. Chen, D.E. Nikles. *J. Appl. Phys.*, **91**, 8477 (2002)
71. T.O. Ely, C. Pan, C. Amiens, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.J. Casanove, A. Mosset, M. Respaud, J.-M. Broto. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 695 (2000)
72. E.V. Shevchenko, D.V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9090 (2003)
73. N.S. Sobal, U. Ebels, H. Möhwald, M. Giersig. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7351 (2003)
74. J.-I. Park, J. Cheon. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5743 (2001)
75. T. Hyeon, Y. Chung, J. Park, S.S. Lee, Y.W. Kim, B.H. Park. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6831 (2002)
76. J.P. Chen, K.L. Lee, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, G.C. Hadjipanayis. *J. Appl. Phys.*, **75**, 5876 (1994)

77. N.Moumen, M.P.Pileni. *Chem. Mater.*, **8**, 1128 (1996)
78. N.Moumen, M.P.Pileni. *J. Phys. Chem.*, **100**, 1867 (1996)
79. G.Benito, M.P.Morales, J.Requena, V.Raposo, M.Vazquez, J.S.Moya. *J. Magn. Magn. Mater.*, **234**, 65 (2001)
80. J.Ding, T.Tsuzuki, P.G.McCormick. *J. Magn. Magn. Mater.*, **177–181**, 931 (1998)
81. Z.J.Zhang, Z.L.Wang, B.C.Chakoumakos, J.S.Yin. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1800 (1998)
82. Q.Chen, Z.J.Zhang. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3156 (1998)
83. S.Dey, A.Roy, J.Ghose. *J. Appl. Phys.*, **90**, 4138 (2001)
84. H.C.Fang, Z.Yang, C.K.Ong, Y.Li, C.S.Wang. *J. Magn. Magn. Mater.*, **187**, 129 (1998)
85. A.Vijayalakshimi, N.S.Gajbhiye. *J. Appl. Phys.*, **83**, 400 (1998)
86. K.V.P.M.Shafi, A.Gedanken. *Nanostruct. Mater.*, **12**, 29 (1999)
87. G.Mendoza-Suarez, J.C.Corrar-Huacuz, M.E.Contreras-Garcia, H.Juarez-Medina. *J. Magn. Magn. Mater.*, **234**, 73 (2001)
88. Q.Fang, Y.Liu, P.Yin, X.Li. *J. Magn. Magn. Mater.*, **234**, 366 (2001)
89. S.Li, V.T.John, S.H.Rachakonda, G.C.Irvin, G.L.McPherson, C.J.O'Connor. *J. Appl. Phys.*, **85**, 5178 (1999)
90. G.Ji, S.Tang, B.Xu, B.Gu, Y.Du. *Chem. Phys. Lett.*, **379**, 484 (2003)
91. C.Pham-Huu, N.Keller, C.Estournes, G.Ehret, J.M.Greneche, M.J.Ledoux. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 3716 (2003)
92. C.Liu, A.J.Rondinone, Z.J.Zhang. *Pure Appl. Chem.*, **72**, 37 (2000)
93. C.J.O'Connor, Y.S.L.Buisson, S.Li, S.Banerjee, R.Premchandran, T.Baumgartner, V.T.John, G.L.McPherson, J.A.Akkara, D.L.Kaplan. *J. Appl. Phys.*, **81**, 4741 (1997)
94. S.Mathur, H.Shen, N.Lecerf, A.Kjekshus, H.Fjellvåg, G.F.Goya. *Adv. Mater.*, **14**, 1405 (2002)
95. A.M.Tishin, Yu.I.Spichkin. *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. Institute of Physics Publ., Bristol, Philadelphia, 2003
96. S.Thongchant, Y.Hasegawa, Y.Wada, S.Yanagia. *Chem. Lett.*, **30**, 1274 (2001)
97. S.Thongchant, Y.Hasegawa, Y.Wada, S.Yanagida. *Chem. Lett.*, **32**, 706 (2003)
98. J.A.Nelson, L.H.Bennet, M.J.Wagner. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2979 (2002)
99. D.Johnson, P.Perera, M.J.O'Shea. *J. Appl. Phys.*, **79**, 5299 (1996)
100. M.J.O'Shea, P.Perera. *J. Appl. Phys.*, **85**, 4322 (1999)
101. R.J.Veitch, A.Ilmer, W.Lenz, V.Richter. *J. Magn. Magn. Mater.*, **193**, 279 (1999)
102. F.Marty, A.Vaterlaus, V.Weich, C.Stamm, U.Maier, D.Pescia. *J. Appl. Phys.*, **85**, 6166 (1999)
103. V.F.Puntes, D.Zanchet, C.K.Erdonmez, A.P.Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12874 (2002)
104. S.-J.Park, S.Kim, S.Lee, Z.G.Khim, K.Char, T.Hyeon. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8581 (2000)
105. N.Cordente, M.Respaud, F.Senocq, M.-J.Casanove, C.Amiens, B.Chaudret. *Nano Lett.*, **1**, 565 (2001)
106. F.Dumestre, B.Chaudret, C.Amiens, M.-C.Fromen, M.-J.Casanove, P.Renaud, P.Zurcher. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 4286 (2002)
107. T.Prozorov, R.Prozorov, Yu.Koltypin, I.Felner, A.Gedanken. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10165 (1998)
108. A.B.Окотруб, В.Л.Кузнецов, А.Шарая, Ю.В.Бутенко, А.Л.Чувиллин, Ю.В.Шубин, В.А.Варнек, О.Кlein, Н.Pascard. *Химия в интересах устойчивого развития*, **10**, 781 (2002)
109. X.Bao, F.Li, R.M.Metzger. *J. Appl. Phys.*, **79**, 4866 (1996)
110. X.Y.Zhang, G.H.Wen, Y.F.Chan, R.K.Zheng, X.X.Zhang, N.Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3341 (2003)
111. N.Yasui, A.Imada, T.Den. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3347 (2003)
112. I.J.Jeon, D.-W.Kong, D.-E.Kim, D.-H.Kim, S.-B.Choe, S.-C.Shin. *Adv. Mater.*, **14**, 1116 (2002)
113. G.H.Lee, S.H.Huh, J.W.Park, H.-C.Ri, J.W.Jeong. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 2123 (2002)
114. P.Gambardella, A.Dallmeyer, K.Maiti, M.C.Malagoli, W.Eberhardt, K.Kern, C.Carbonek. *Nature (London)*, **416**, 301 (2002)
115. Z.Zhang, D.A.Blom, Z.Gai, J.R.Thompson, J.Shen, S.Dai. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 7528 (2003)
116. S.Sako, K.Ohshima, M.Sakai, S.Bandow. *Surf. Rev. Lett.*, **3**, 109 (1996)
117. M.Respaud, J.M.Broto, H.Rakoto, A.R.Fert, L.Thomas, B.Barbara, M.Verelst, E.Snoeck, P.Lecante, A.Mosset, J.Osuna, T.Ould Ely, C.Amiens, B.Chaudret. *Phys. Rev. B*, **57**, 2925 (1998)
118. F.Bødker, S.Mørup, S.W.Charles, S.Linderoth. *J. Magn. Magn. Mater.*, **196–197**, 18 (1999)
119. X.Q.Zhao, Y.Liang, Z.Q.Hu, B.X.Liu. *J. Appl. Phys.*, **80**, 5857 (1996)
120. H.Y.Bai, J.L.Luo, D.Jin, J.R.Sun. *J. Appl. Phys.*, **79**, 361 (1996)
121. S.Gangopadhyay, G.C.Hadjipanayis, B.Dale, C.M.Sorensen, K.J.Klabunde, V.Papaefthymiou, A.Kostikas. *Phys. Rev. B*, **45**, 9778 (1992)
122. L.Del Bianco, A.Hernando, M.Multigner, C.Prados, J.C.Sanchez-Lopez, A.Fernandez, C.F.Conde, A.Conde. *J. Appl. Phys.*, **84**, 2189 (1998)
123. M.D.Bentzon, J.van Wonerghem, S.Mørup, A.Thölen, C.J.W.Koch. *Philos. Mag. B*, **60**, 169 (1989)
124. C.Prados, M.Multigner, A.Hernando, J.C.Sanchez, A.Fernandez, C.F.Conde, A.Conde. *J. Appl. Phys.*, **85**, 6118 (1999)
125. F.Bødker, S.Mørup, S.Linderoth. *J. Magn. Magn. Mater.*, **140–144**, 373 (1995)
126. F.Bødker, I.Chorkendorff, S.Mørup. *Z. Phys. D.*, **40**, 152 (1997)
127. F.Bødker, S.Mørup, S.Linderoth. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 282 (1994)
128. A.Dyal, K.Loos, M.Noto, S.W.Chang, C.Spagnoli, K.V.P.M.Shafi, A.Ulman, M.Cowman, R.A.Gross. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1684 (2003)
129. L.Del Bianco, A.Hernando, E.Bonetti, E.Navarro. *Phys. Rev. B*, **56**, 8894 (1997)
130. J.F.Löffler, J.P.Meier, B.Doudin, J.-P.Ansermet, W.Wagner. *Phys. Rev. B*, **57**, 2915 (1998)
131. U.Gonser, C.J.Meechan, A.H.Muir, H.Wiedersich. *J. Appl. Phys.*, **34**, 2373 (1963)
132. S.C.Abrahams, L.Guttman, J.S.Kasper. *Phys. Rev.*, **127**, 2052 (1962)
133. U.Gonser, H.G.Wagner. *Hyperfine Interact.*, **24–26**, 769 (1985)
134. N.Saegusa, M.Kusunoki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 876 (1990)
135. T.Majima, T.Ishii, Y.Matsumoto, M.Takami. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2417 (1989)
136. K.Haneda, Z.X.Zhou, A.H.Morrish, T.Majima, T.Miyahara. *Phys. Rev. B*, **46**, 13832 (1992)
137. M.W.Grinstaff, M.B.Salamon, K.S.Suslick. *Phys. Rev. B*, **48**, 269 (1993)
138. J.van Wonerghem, S.Mørup, S.W.Charles, S.Wells, J.Villadsen. *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 410 (1985)
139. U.Schwertmann, E.Murad. *Clays Clay Miner.*, **31**, 277 (1983)
140. M.F.Hansen, C.B.Koch, S.Mørup. *Phys. Rev. B*, **62**, 1124 (2000)
141. L.Zhang, G.C.Papaefthymiou, J.Y.Ying. *J. Appl. Phys.*, **81**, 6892 (1997)
142. Y.Y.Fu, R.M.Wang, J.Xu, J.Chen, Y.Yan, A.V.Narlikar, H.Zhang. *Chem. Phys. Lett.*, **379**, 373 (2003)
143. J.Tang, M.Myers, K.A.Bosnick, L.E.Brus. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7501 (2003)
144. J.Rockenberger, E.C.Scher, A.P.Alivisatos. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 11595 (1999)
145. B.Martinez, X.Obradors, L.Balcells, A.Rouanet, C.Monty. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 181 (1998)
146. A.Rouanet, H.Solmon, G.Pichelin, C.Roucau, F.Sibieude, C.Monty. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 283 (1995)
147. R.Janot, D.Guerard. *J. Alloys Compd.*, **333**, 302 (2002)
148. T.Fried, G.Shemer, G.Markovich. *Adv. Mater.*, **13**, 1158 (2001)
149. I.Nedkov, T.Merodiiska, S.Kolev, K.Krezhov, D.Niarchos, E.Moraitakis, Y.Kusano, J.Takada. *Monatsh. Chem.*, **133**, 823 (2002)
150. S.Sun, H.Zeng. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8204 (2002)
151. Y.Hou, J.Yu, S.Gao. *J. Mater. Chem.*, **13**, 1983 (2003)
152. Ю.Ф.Крупянский, И.П.Суздаlev. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **67**, 736 (1974)
153. R.N.Panda, N.S.Gajbhiye, G.Balaji. *J. Alloys Compd.*, **326**, 50 (2001)

154. J.Ding, W.F.Miao, E.Pirault, R.Street, P.G.McCormick. *J. Alloys Compd.*, **267**, 199 (1998)
155. L.Minervini, R.W.Grimes. *J. Phys. Chem. Solids*, **60**, 235 (1999)
156. K.Tokumitsu, T.Nasu. *Scr. Metall.*, **44**, 1421 (2001)
157. C.J.W.Koch, M.B.Madsen, S.Mørup. *Hyperfine Interact.*, **28**, 549 (1986)
158. S.Mørup, T.M.Meaz, C.B.Koch, H.C.B.Hansen. *Z. Phys. D*, **40**, 167 (1997)
159. T.Meaz, C.B.Koch, S.Mørup. In *Proceedings of the Conference ICAME-95. Vol. 50*. Bologna, 1996. P. 525
160. M.B.Madsen, S.Mørup. *Hyperfine Interact.*, **42**, 1059 (1988)
161. И.П.Суздалев. *Динамические эффекты в гамма-резонансной спектроскопии*. Атомиздат, Москва, 1979
162. J.van Wonerghem, S.Mørup. *J. Phys. Chem.*, **92**, 1013 (1988)
163. V.I.Nikolaev, A.M.Shipilin, E.N.Shkolnikov, I.N.Zaharova. *J. Appl. Phys.*, **86**, 576 (1999)
164. T.Upadhyay, R.V.Upadhyay, R.V.Mehta, V.K.Aswal, P.S.Goyal. *Phys. Rev. B*, **55**, 5585 (1997)
165. J.van Wonerghem, S.Mørup, S.W.Charles, S.Wells. *J. Colloid Interface Sci.*, **121**, 558 (1988)
166. R.Rosensweig. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **19**, 437 (1987)
167. K.Raj, R.F.Moskowitz. *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-16**, 358 (1980)
168. H.Matsuki, K.Murakami. *J. Magn. Magn. Mater.*, **65**, 363 (1987)
169. K.Nakatsuka, Y.Hama, J.Takahashi. *J. Magn. Magn. Mater.*, **85**, 207 (1990)
170. H.E.Hornig, C.-Y.Hong, S.Y.Yang, H.C.Yang. *J. Phys. Chem. Solids*, **62**, 1749 (2001)
171. J.Liu, E.M.Lawrence, A.Wu, M.L.Ivey, G.A.Flores, K.Javier, J.Bibette, J.Richard. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 2828 (1995)
172. V.Berejnov, Yu.Raikher, V.Cabuil, J.-C.Bacri, R.Perzynski. *J. Colloid Interface Sci.*, **199**, 215 (1998)
173. X.G.Li, T.Murai, T.Saito, S.Takahashi. *J. Magn. Magn. Mater.*, **190**, 277 (1998)
174. X.G.Li, A.Chiba, S.Takahashi. *J. Magn. Magn. Mater.*, **170**, 339 (1997)
175. А.М.Афанасьев, И.П.Суздалев, М.Я.Ген, В.И.Гольданский, В.П.Корнеев, Э.А.Манькин. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **58**, 115 (1970)
176. B.K.Rao, S.R.de Debiaggi, P.Jena. *Phys. Rev. B*, **64**, 024418 (2001)
177. E.Shevchenko, D.Talapin, A.Kornowski, F.Wiekhorst, J.Kötzler, M.Haase, A.Rogach, H.Weller. *Adv. Mater.*, **14**, 287 (2002)
178. H.Zeng, J.Li, J.P.Liu, Z.L.Wang, S.Sun. *Nature (London)*, **420**, 395 (2002)
179. M.Kiwi. *J. Magn. Magn. Mater.*, **234**, 584 (2001)
180. A.E.Berkowitz, K.Takano. *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 552 (1999)
181. W.H.Meiklejohn, C.P.Bean. *Phys. Rev. B*, **102**, 1413 (1956)
182. D.L.Peng, K.Sumiyama, T.Hihara, S.Yamamuro, T.J.Konno. *Phys. Rev. B*, **61**, 3103 (2000)
183. M.Sato, S.Kohiki, Y.Hayakawa, Y.Sonda, T.Babasaki, H.Deguchi, M.Mitome. *J. Appl. Phys.*, **88**, 2771 (2000)
184. J.Feng, H.C.Zeng. *Chem. Mater.*, **15**, 2829 (2003)
185. S.R.Hoon, M.Kilner, G.J.Russell, B.K.Tanner. *J. Magn. Magn. Mater.*, **39**, 107 (1983)
186. D.deCaro, J.S.Bradley. *Langmuir*, **13**, 3067 (1997)
187. K.-L.Tsai, J.-L.Dye. *Chem. Mater.*, **5**, 540 (1993)
188. D.J.Sellmyer, M.Yu, R.D.Kirby. *Nanostruct. Mater.*, **12**, 1021 (1999)
189. H.Kitahara, T.Oku, T.Hirano, K.Suganuma. *Diamond Relat. Mater.*, **10**, 1210 (2001)
190. M.E.McHenry, S.Subramoney. In *Fullerenes. Chemistry, Physics, and Technology*. Wiley-Interscience, New York, 2000. P. 839
191. J.Jiao, S.Seraphin, X.Wang, J.C.Withers. *J. Appl. Phys.*, **80**, 103 (1996)
192. Y.Saito, J.Ma, J.Nakashima, M.Masuda. *Z. Phys. D*, **40**, 170 (1997)
193. E.M.Brunsmann, R.Sutton, E.Bortz, S.Kirkpatrick, K.Midelfort, J.Williams, P.Smith, M.E.McHenry, S.A.Majetich, J.O.Artman, M.DeGraef, S.W.Staley. *J. Appl. Phys.*, **75**, 5882 (1994)
194. J.-H.Yu, C.-W.Lee, S.-S.Im, J.-S.Lee. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **4**, 55 (2003)
195. Y.Kobayashi, M.Horie, M.Konno, B.Rodriguez-Gonzalez, L.M.Liz-Marzan. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7420 (2003)
196. T.Kinoshita, S.Seino, K.Okitsu, T.Nakayama, T.Nakagawa, T.A.Yamamoto. *J. Alloys Compd.*, **359**, 46 (2003)
197. K.Landfester, L.P.Ramirez. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 1345 (2003)
198. L.Fu, V.P.Dravid, D.L.Johnson. *J. Appl. Surf. Sci.*, **181**, 173 (2001)
199. E.V.Shevchenko, D.V.Talapin, A.L.Rogach, A.Kornowski, M.Haase, H.Weller. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11480 (2002)
200. L.Guo, Z.Wu, T.Liu, S.Yang. *Physica E (Amsterdam)*, **8**, 199 (2000)
201. T.Liu, L.Guo, Y.Tao, T.D.Hu, Y.N.Xie, J.Zhang. *Nanostruct. Mater.*, **11**, 1329 (1999)
202. J.-C.Bacri, R.Perzynski, D.Salin, V.Cabuil, R.Massart. *J. Magn. Magn. Mater.*, **85**, 27 (1990)
203. F.L.Calderon, T.Stora, O.M.Monval, P.Poulin, J.Bibette. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 2959 (1994)
204. C.Menager, V.Cabuil. *Colloid Polym. Sci.*, **272**, 1299 (1994)
205. C.Menager, V.Cabuil. *J. Colloid Interface Sci.*, **169**, 251 (1995)
206. J.-C.Bacri, V.Cabuil, S.Menager, R.Perzynski. *Europhys. Lett.*, **33**, 235 (1996)
207. P.Fabre, C.Cassagrande, M.Veysie, V.Cabuil, R.Massart. *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 539 (1990)
208. C.Menager, V.Cabuil, L.Belloni, M.Dubois, Th.Zemb. *Langmuir*, **12**, 3516 (1996)
209. C.Binns. *Surf. Sci. Rep.*, **44**, 1 (2001)
210. M.Heemeier, A.F.Carlsson, M.Naschitzki, M.Schmal, M.Bäumer, H.-J.Freund. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 4073 (2002)
211. V.Dupuis, J.Tuaille, B.Prevel, A.Perez, P.Melinon, G.Guiraud, F.Parent, L.B.Steren, R.Morel, A.Barthelemy, A.Fert, S.Mangin, L.Thomas, W.Wernsdorfer, B.Barbara. *J. Magn. Magn. Mater.*, **165**, 42 (1997)
212. S.Honda, F.A.Modine, A.A.Meldrum, J.D.Budai, T.E.Haynes, L.A.Boatner. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 711 (2000)
213. S.Sun, S.Anders, H.F.Hamann, J.-U.Thiele, J.E.E.Baglin, T.Thomson, E.E.Fullerton, C.B.Murray, B.D.Terris. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 2884 (2002)
214. F.J.Lázaro, J.L.García, G.V.Schünemann, Ch.H.Butzlaff, A.Larrea, M.A.Zaluska-Kotur. *Phys. Rev. B*, **53**, 13934 (1996)
215. Z.Zhang, Y.D.Zhang, W.A.Hines, J.I.Budnick, W.M.H.Sachtler. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4843 (1992)
216. H.M.Ziethen, H.Winkler, A.Schiller, V.Schünemann, A.X.Trautwein, A.Quazi, F.Schmidt. *Catal. Today*, **8**, 427 (1991)
217. K.Lazar, H.K.Beyer, G.Onyesnyak, B.J.Jönsson, L.K.Varga, S.Pronier. *Nanostruct. Mater.*, **12**, 155 (1999)
218. C.García, Y.Zhang, F.DiSalvo, U.Wiesner. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 1526 (2003)
219. F.Jiao, B.Yue, K.Zhu, D.Zhao, H.He. *Chem. Lett.*, **32**, 770 (2003)
220. Y.Hayakawa, S.Kohiki, M.Sato, Y.Sonda, T.Babasaki, H.Deguchi, A.Hidaka, H.Shimooka, S.Takahashi. *Physica E (Amsterdam)*, **9**, 250 (2001)
221. S.Roy, B.Roy, D.Chakravorty. *J. Appl. Phys.*, **79**, 1642 (1996)
222. D.Sunil, J.Sokolov, M.H.Rafailovich, H.D.Gafney, X.Duan. *Inorg. Chem.*, **32**, 4489 (1993)
223. F.Bentivegna, J.Ferre, M.Nyvlit, J.P.Jamet, D.Imhoff, M.Canva, A.Brun, P.Veillet, S.Visnovsky, F.Chaput, J.P.Boilot. *J. Appl. Phys.*, **83**, 7776 (1998)
224. F.Bentivegna, M.Nyvlit, J.Ferre, J.P.Jamet, A.Brun, S.Visnovsky, R.Urban. *J. Appl. Phys.*, **85**, 2270 (1999)
225. A.K.Santra, D.W.Goodman. *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 31 (2002)
226. K.S.Suslick, T.Hyeon, M.Fang. *Chem. Mater.*, **8**, 2172 (1996)
227. A.A.Khassin, V.F.Anufrienko, V.N.Ikorskii, L.M.Plysova, G.N.Kustova, T.V.Larina, I.Yu.Molina, V.N.Parmon. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 4236 (2002)
228. X.Chuanyun, Y.Jinlong, D.Kaiming, W.Delin. *Phys. Rev. B*, **55**, 3677 (1997)
229. L.Dimesso, G.Miehe, H.Fuess, H.Hahn. *J. Magn. Magn. Mater.*, **191**, 162 (1999)
230. M.Jamet, M.Negrier, V.Dupuis, J.Tuaille-Combes, P.Melinon, A.Perez, W.Wernsdorfer, B.Barbara, B.Baguenard. *J. Magn. Magn. Mater.*, **237**, 293 (2001)

231. S.Mørup, S.Linderoth, J.Jacobsen, M.Holmblaud. *Hyperfine Interact.*, **69**, 489 (1991)
232. G.N.Glavee, K.Easom, K.J.Klabunde, C.M.Sorensen, G.C.Hadjipanayis. *Chem. Mater.*, **4**, 1360 (1992)
233. D.Zhang, K.J.Klabunde, C.M.Sorensen, G.C.Hadjipanayis. *Phys. Rev. B*, **58**, 14167 (1998)
234. F.Bødker, S.Mørup. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **108**, 413 (1996)
235. С.П.Губин, И.Д.Кособудский. *Докл. АН СССР. Сер. хим.*, **272**, 1155 (1983)
236. И.Д.Кособудский, Л.В.Кашкина, С.П.Губин, Г.А.Петраковский, В.П.Пиенорский, Н.М.Свирипея. *Высокомол. соединения*, **27**, 689 (1985)
237. R.F.Ziolo, E.P.Giannelis, B.A.Weinstein, M.P.O'Horo, B.N.Ganguly, V.Mehrotra, M.W.Russell, D.R.Huffman. *Science*, **257**, 219 (1992)
238. T.Ji, H.Shi, J.Zhao, Y.Zhao. *J. Magn. Magn. Mater.*, **212**, 189 (2000)
239. A.M.Testa, S.Foglia, L.Suber, D.Fiorani, L.Casas, A.Roig, E.Molins, J.M.Greneche, J.Tejada. *J. Appl. Phys.*, **90**, 1534 (2001)
240. P.C.Morais, R.B.Azevedo, D.Rabelo, E.C.Lima. *Chem. Mater.*, **15**, 2485 (2003)
241. J.K.Vassiliou, V.Mehrotra, M.W.Russell, E.P.Giannelis, R.D.McMichael, R.D.Shull, R.F.Ziolo. *J. Appl. Phys.*, **73**, 5109 (1993)
242. D.Prodan, V.V.Grecu, M.N.Grecu, E.Tronc, J.P.Jolivet. *Meas. Sci. Technol.*, **10**, 41 (1999)
243. J.Osuna, D.de Caro, C.Amiens, B.Chaudret, E.Snoeck, M.Respaud, J.M.Broto, A.R.Fert. *J. Phys. Chem.*, **100**, 14571 (1996)
244. D.Zitoun, C.Amiens, B.Chaudret, M.-C.Fromen, P.Lecante, M.-J.Casanove, M.Respaud. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6997 (2003)
245. J.Ramos, A.Millan, F.Palacio. *Polymer*, **41**, 8461 (2000)
246. T.W.Smith, D.Wyckick. *J. Phys. Chem.*, **84**, 1621 (1980)
247. D.L.Leslie-Pelecky, X.Q.Zhang, R.D.Rieke. *J. Appl. Phys.*, **79**, 5312, (1996)
248. A.K.Giri. *J. Appl. Phys.*, **81**, 1348 (1997)
249. S.P.Gubin. *Colloids Surf., A*, **202**, 155 (2002)
250. С.П.Губин, М.С.Коробов, Г.Ю.Юрков, А.К.Цветников, В.М.Бузник. *Докл. АН. Сер. хим.*, **388**, 493 (2003)
251. S.P.Gubin, G.Yu.Yurkov, M.S.Korobov, Yu.A.Koksharov, A.V.Kozinkin, I.V.Pirog, S.V.Zubkov, V.V.Kitaev, D.A.Sarichev, V.M.Bouznik, A.K.Tsvetnikov. *Acta Mater.*, **53**, 1407 (2005)
252. T.O.Ely, C.Amiens, B.Chaudret, E.Snoeck, M.Verelst, M.Respaud, J.-M.Broto. *J. Chem. Mater.*, **11**, 526 (1999)
253. H.Liu, X.Ge, Y.Zhu, X.Xu, Z.Zhang, M.Zhang. *Mater. Lett.*, **46**, 205 (2000)
254. C.Castro, J.Ramos, A.Millan, J.Gonzalez-Calbet, F.Palacio. *Chem. Mater.*, **12**, 3681 (2000)
255. В.Ю.Петухов, Ф.Г.Вагизов, М.И.Ибрагимова, Н.Р.Хабибуллина, Е.П.Жеглов, С.В.Шульмина. В кн. *Тезисы международной конференции «Эффект Мёссбауэра: магнетизм. Материаловедение, гамма-оптика»*. Казань, 2000. С. 155
256. I.W.Hamley. *Nanotechnology*, **14**, 39 (2003)
257. B.H.Sohn, R.E.Cohen, G.C.Papaefthymiou. *J. Magn. Magn. Mater.*, **182**, 216 (1998)
258. I.Šafařík, M.Šafaříková. *Monatsh. Chem.*, **133**, 737 (2002)
259. M.Allen, D.Willits, J.Mosolf, M.Young, T.Douglas. *Adv. Mater.*, **14**, 1562 (2002)
260. E.C.Theil. *Annu. Rev. Ser. Biochem.*, **56**, 289 (1987)
261. P.M.Harrison, A.Treffy, T.H.Lilley. *J. Inorg. Biochem.*, **27**, 287 (1986)
262. G.C.Ford, P.M.Harrison, D.W.Rice, M.A.Smith, A.Treffy, J.L.White, J.Yariv. *Philos. Trans. R. Soc. London, B*, **304**, 551 (1984)
263. E.R.Bauminger, P.M.Harrison, D.Hechel, I.Nowik, A.Treffy. *Biochim. Biophys. Acta*, **1118**, 48 (1991)
264. S.M.Heald, E.A.Stern, B.Bunker, E.M.Holt, S.L.Holt. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 67 (1979)
265. J.Yang, K.Takeyasu, A.P.Somlyo, Z.Shao. *Ultramicroscopy*, **45**, 199 (1992)
266. S.A.Makhlouf, F.T.Parker, A.E.Berkowitz. *Phys. Rev. B*, **55**, 14717 (1997)
267. F.C.Meldrum, B.R.Heywood, S.Mann. *Science*, **257**, 522 (1992)
268. D.P.E.Dickson. *J. Magn. Magn. Mater.*, **203**, 46 (1999)
269. U.Hafeli, W.Schutt, J.Teller, M.Zborowski. *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*. Plenum, New York, 1997
270. M.Fang, P.S.Grant, M.J.McShane, G.B.Sukhorukov, V.O.Golub, Y.M.Lvov. *Langmuir*, **18**, 6338 (2002)
271. M.N.Antipina, R.V.Gainutdinov, A.A.Rachnyanskaya, A.L.Tolstikhina, T.V.Yurova, G.B.Khomutov. *Surf. Sci.*, **532–535**, 1025 (2003)
272. М.Н.Антипина, Р.В.Гайнутдинов, А.А.Рахнянская, А.Н.Сергеев-Черенков, А.Л.Толстикина, Т.В.Юрова, В.В.Кислов, Г.Б.Хомутов. *Биофизика*, **48**, 998 (2003)
273. G.B.Khomutov, M.N.Antipina, A.N.Sergeev-Cherenkov, T.V.Yurova, A.A.Rakhnyanskaya, V.V.Kislov, R.V.Gainutdinov, A.L.Tolstikhina. *Mater. Sci. Eng., C*, **23**, 903 (2003)
274. G.B.Khomutov, V.V.Kislov, M.N.Antipina, R.V.Gainutdinov, S.P.Gubin, A.Yu.Obydenov, S.A.Pavlov, A.A.Rakhnyanskaya, A.N.Sergeev-Cherenkov, E.S.Soldatov, D.B.Suyatin, A.L.Tolstikhina, A.S.Trifonov, T.V.Yurova. *Microelectron. Eng.*, **69**, 373 (2003)
275. S.Mornet, A.Vekris, J.Bonnet, E.Duguet, F.Grasset, J.-H.Choy, J.Portier. *Mater. Lett.*, **42**, 183 (2000)
276. U.Hafeli, G.J.Pauer. *J. Magn. Magn. Mater.*, **194**, 76 (1999)
277. M.H.Sousa, J.C.Rubim, P.G.Sobrinho, F.A.Tourinho. *J. Magn. Magn. Mater.*, **225**, 67 (2001)
278. F.Caruso. *Adv. Mater.*, **13**, 11 (2001)
279. Z.G.M.Lacava, R.B.Azevedo, E.V.Martins, L.M.Lacava, M.L.L.Freitas, V.A.P.Garcia, C.A.Rebula, A.P.C.Lemos, M.H.Sousa, F.A.Tourinho, M.F.DaSilva, P.C.Morais. *J. Magn. Magn. Mater.*, **201**, 431 (1999)
280. P.Vavassori, E.Angeli, D.Bisero, F.Spizzo, F.Ronconi. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2225 (2001)
281. J.B.Kortright, D.D.Awschalom, J.Stöhr, S.D.Bader, Y.U.Idzerda, S.S.P.Parkin, I.K.Schuller, H.-C.Siegmann. *J. Magn. Magn. Mater.*, **207**, 7 (1999)
282. M.Murayama, J.M.Howe, H.Hidaka, S.Takaki. *Science*, **295**, 2433 (2002)
283. S.Mørup. In *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry. Vol. 2*. (Ed. G.J.Long). Plenum, New York, 1987. P. 89
284. S.Mørup, J.A.Dumestic, H.Topsoe. In *Applications of Mössbauer Spectroscopy. Vol. 2*. (Ed. R.L.Cohen). Academic Press, New York, 1980. P. 1
285. S.Mørup. In *Magnetic Properties of Fine Particles*. (Eds J.L.Dormann, D.Fiorani). Elsevier, Amsterdam, 1992. P. 125
286. С.П.Губин. *Химия кластеров. Основы классификации и строения*. Наука, Москва, 1987
287. А.В.Козинкин, О.В.Север, С.П.Губин, А.Т.Шуваев, И.А.Дубовцев. *Неорг. матер.*, **30**, 678 (1994)
288. Е.И.Кондорский. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **10**, 420 (1940)
289. Е.Кондорский. *Докл. АН СССР*, **82**, 365 (1952)
290. C.Kittel. *Phys. Rev.*, **70**, 965 (1946)
291. E.C.Stoner, E.P.Wohlfarth. *Philos. Trans. R. Soc. London, A*, **240**, 599 (1948)
292. L.Néel. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **224**, 1488 (1947)
293. L.Néel. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **224**, 1550 (1947)
294. L.Néel. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **228**, 664 (1949)
295. L.Néel. *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **5**, 99 (1949)
296. W.F.Brown Jr. *J. Appl. Phys.*, **29**, 470 (1958)
297. W.F.Brown Jr. *J. Appl. Phys.*, **30**, 130 (1959)
298. W.F.Brown Jr. *J. Appl. Phys.*, **34**, 1319 (1963)
299. W.F.Brown Jr. *Phys. Rev. B*, **130**, 1677 (1963)
300. И.Антик, Т.Кубышкина. *Ученые записки МГУ*, **11**, 143 (1934)
301. V.H.Gottschalk. *Physics*, **6**, 127 (1935)
302. W.C.Elmer. *Phys. Rev.*, **54**, 309 (1938)
303. W.C.Elmer. *Phys. Rev.*, **54**, 1092 (1938)
304. F.Bitter, A.Kaufmann, C.Starr, S.Pan. *Phys. Rev.*, **60**, 134 (1941)
305. A.Mayer, E.Vogt. *Z. Naturforsch., A*, 334 (1952)

306. W.Heukolom, J.J.Broeder, L.L.Van Reijen. *J. Chim. Phys.*, **51**, 51 (1954)
307. C.P.Bean. *J. Appl. Phys.*, **26**, 1381 (1955)
308. C.P.Bean, I.S.Jacobs. *J. Appl. Phys.*, **27**, 1448 (1955)
309. E.F.Kneller, F.E.Luborsky. *J. Appl. Phys.*, **34**, 656 (1963)
310. J.L.Dormann, D.Fiorani, E.Tronc. *Adv. Chem. Phys.*, **98**, 283 (1997)
311. D.Leslie-Pelecky, R.D.Rieke. *Chem. Mater.*, **8**, 1770 (1996)
312. R.Skumski. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R841 (2003)
313. C.Chen, O.Kitakami, Y.Shimada. *J. Appl. Phys.*, **84**, 2184 (1998)
314. R.D.Gomez, T.V.Luu, A.O.Park, K.J.Kirk, J.N.Chapman. *J. Appl. Phys.*, **85**, 6163 (1999)
315. H.Koo, T.V.Luu, R.D.Gomez, V.V.Metlushko. *J. Appl. Phys.*, **87**, 5114 (2000)
316. W.Wernsdorfer, K.Hasselbach, D.Mailly, B.Barbara, A.Benoit, L.Thomas, G.Suran. *J. Magn. Magn. Mater.*, **145**, 33 (1995)
317. W.Wernsdorfer, D.Mailly, A.Benoit. *J. Appl. Phys.*, **87**, 5094 (2000)
318. J.I.Martin, J.Nogués, K.Liu, J.L.Vicent, I.K.Schuller. *J. Magn. Magn. Mater.*, **256**, 449 (2003)
319. B.Sadeh, M.Doï, T.Shimizu, M.J.Matsui. *J. Magn. Soc. Jpn.*, **24**, 511 (2000)
320. В.И.Николаев, А.М.Шипилин. *Физика твердого тела*, **45**, 1029 (2003)
321. I.S.Jacobs, C.P.Bean. In *Magnetism. Vol. 3.* (Eds G.T.Rado, H.Suhl). Academic Press, New York, 1963. P. 271
322. X.Batlle, A.Labarta. *J. Phys. D*, **35**, R15 (2002)
323. S.Chikazumi. *Physics of Ferromagnetism, Magnetic Characteristics and Engineering Applications. Vol. 2.* Shokabo Publ. Co., Tokyo, 1984
324. W.T.Coffey, D.S.Crothers, J.L.Dormann, L.J.Geoghegan, Yu.P.Kalmykov, J.T.Waldron, A.W.Wickstead. *J. Magn. Magn. Mater.*, **145**, L263 (1995)
325. W.T.Coffey, D.S.Crothers, J.L.Dormann, L.J.Geoghegan, Yu.P.Kalmykov, J.T.Waldron, A.W.Wickstead. *Phys. Rev. B*, **52**, 15951 (1995)
326. E.P.Wohlfarth. *J. Phys.*, **10**, 241 (1980)
327. L.E.Wenger, J.D.Mydosh. *Phys. Rev. B*, **29**, 4156 (1984)
328. R.W.Chantrell, K.O'Grady. In *Applied Magnetism.* (Eds R.Gerber, C.D.Wright, G.Asti). Kluwer Academic, Dordrecht; Boston; London, 1992. P. 113
329. Г.Ю.Юрков, С.П.Губин, Д.А.Панкратов, Ю.А.Кокшаров, А.В.Козинкин, Ю.И.Спичкин, Т.И.Недосейкина, И.В.Пирог, В.Г.Власенко. *Неорг. матер.*, **38**, 186 (2002)
330. S.P.Gubin, Yu.I.Spichkin, Yu.A.Koksharov, G.Yu.Yurkov, A.V.Kozinikin, T.A.Nedoseikina, V.G.Vlasenko, M.S.Korobov, A.M.Tishin. *J. Magn. Magn. Mater.*, **265**, 234 (2003)
331. R.Sappey, E.Vincent, N.Hadacek, F.Chaput, J.P.Boilot, D.Zins. *Phys. Rev. B*, **56**, 14551 (1997)
332. M.F.Hansen, S.Mørup. *J. Magn. Magn. Mater.*, **203**, 214 (1999)
333. R.W.Chantrell, E.P.Wohlfarth. *Phys. Status Solidi A*, **91**, 619 (1985)
334. P.A.Joy, P.S.A.Kumar, S.K.Date. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **10**, 11049 (1998)
335. J.Jakubowicz, M.Giersig. *J. Alloys Compd.*, **349**, 311 (2003)
336. G.C.Hadjipanayis. *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 373 (1999)
337. J.Fidler, T.Schrefl. *J. Magn. Magn. Mater.*, **177–181**, 970 (1998)
338. R.Fischer, H.Kronmuller. *J. Magn. Magn. Mater.*, **184**, 166 (1998)
339. R.H.Kodama, A.E.Berkowitz, E.J.McNiff, S.Foner. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 394 (1996)
340. R.H.Kodama, A.E.Berkowitz, E.J.McNiff, S.Foner. *J. Appl. Phys.*, **81**, 5552 (1997)
341. O.Iglesias, A.Labarta. *Phys. Rev. B*, **63**, 184416 (2001)
342. H.Kachkachi, M.Nogués, E.Tronc, D.A.Garanin. *J. Magn. Magn. Mater.*, **221**, 158 (2000)
343. P.V.Hendriksen, S.Linderoth, P.-A.Lindgård. *Phys. Rev. B*, **48**, 7259 (1993)
344. F.Liu, M.R.Press, S.N.Khanna, P.Jena. *Phys. Rev. B*, **39**, 6914 (1989)
345. S.-K.Ma, J.T.Lue. *Solid State Commun.*, **97**, 979 (1996)
346. T.Taniyama, E.Ohta, T.Sato. *Physica B*, **237**, 286 (1997)
347. T.Nakano, Y.Ikemoto, Y.Noze. *J. Magn. Magn. Mater.*, **226–230**, 238 (2001)
348. B.V.Reddy, S.N.Khanna, B.I.Dunlap. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 3323 (1993)
349. С.В.Вонсовский. *Магнетизм.* Наука, Москва, 1971
350. K.O'Grady, R.W.Chantrell. In *Magnetic Properties of Fine Particles.* (Eds J.L.Dormann, D.Fiorani). Elsevier, Amsterdam, 1992. P. 93
351. J.L.Dormann, F.D'Orazio, F.Lucari, E.Tronc, P.Prené, J.P.Jolivet, D.Fiorani, R.Cherkaoui, M.Nogués. *Phys. Rev. B*, **53**, 14291 (1996)
352. E.P.Wohlfarth. *J. Magn. Magn. Mater.*, **39**, 39 (1983)
353. J.Geshev, M.Mikhov, J.E.Schmidt. *J. Appl. Phys.*, **85**, 7321 (1999)
354. J.L.Dormann, L.Bessais, D.Fiorani. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **21**, 2015 (1988)
355. M.F.Hansen, S.Mørup. *J. Magn. Magn. Mater.*, **184**, 262 (1998)
356. J.Dai, J.-Q.Wang, C.Sangregorio, J.Fang, E.Carpenter, J.Tang. *J. Appl. Phys.*, **87**, 7397 (2000)
357. S.Mørup. *Europhys. Lett.*, **28**, 671 (1994)
358. W.Luo, S.R.Nagel, T.F.Rosenbaum, R.E.Rosensweig. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 2721 (1991)
359. P.Allia, M.Coisson, P.Tiberto, F.Vinai, M.Knobel, M.A.Novak, W.C.Nunes. *Phys. Rev. B*, **64**, 144420 (2001)
360. D.C.Douglass, J.P.Bucher, D.B.Haynes, L.A.Bloomfield. In *Physics and Chemistry of Finite Systems: from Cluster to Crystals. Vol. 1.* (Eds P.Jena, S.N.Khanna, B.K.Rao). Kluwer Academic, Amsterdam, 1992. P. 759
361. D.C.Douglass, J.P.Bucher, L.A.Bloomfield. *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1774 (1992)
362. Y.B.Pithawalla, M.S.El-Shall, S.C.Deevi, V.Strom, K.V.Rao. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2085 (2001)
363. J.D.Aiken, R.G.Finke. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **145**, 1 (1999)
364. F.J.Himpel, J.E.Ortega, G.J.Mankey, R.F.Willis. *Adv. Phys.*, **47**, 511 (1998)
365. K.O'Grady, H.Laider. *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 616 (1999)
366. R.M.White. *J. Magn. Magn. Mater.*, **226–230**, 2042 (2001)
367. Y.N.Konan, R.Gurny, E.Allemand. *J. Photochem. Photobiol.*, **66**, 89 (2002)
368. M.Shinkai. *J. Biosci. Bioeng.*, **94**, 606 (2002)
369. H.Kronmüller, R.Fischer, M.Bachmann, T.Leineweber. *J. Magn. Magn. Mater.*, **203**, 12 (1999)
370. M.E.McHenry, D.E.Laughlin. *Acta Mater.*, **48**, 223 (2000)
371. G.A.Prinz. *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 57 (1999)
372. D.D.Awschalom, N.Samarth. *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 130 (1999)
373. F.M.Peeters, J.DeBoeck. In *Hybrid Magnetic Semiconductor Nanostructures. Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology. Vol. 3.* (Ed. H.S.Nalwa). Academic Press, New York, 2000. P. 345
374. J.Shen, J.Kirschner. *Surf. Sci.*, **500**, 300 (2002)
375. D.Das, M.Pal, E.Di Bartolomeo, E.Traversa, D.Chakravorty. *J. Appl. Phys.*, **88**, 6856 (2000)
376. W.J.Parak, D.Gerion, T.Pellegrino, D.Zanchet, C.Micheel, S.C.Williams, R.Boudreau, M.A.Le Gros, C.A.Larabell, A.P.Alivisatos. *Nanotechnology*, **14**, 15 (2003)
377. B.K.Middleton. *J. Magn. Magn. Mater.*, **193**, 24 (1999)
378. D.E.Speliotis. *J. Magn. Magn. Mater.*, **193**, 29 (1999)
379. J.Li, M.Mirzamaani, X.Bian, M.Doerner, S.Duan, K.Tang, M.Toney, T.Arnoldussen, M.Madison. *J. Appl. Phys.*, **85**, 4286 (1999)
380. D.Jiles. In *Introduction to Magnetism and Magnetic Material.* Chapman and Hall, London, 1996
381. F.Li, X.Bao, R.M.Metzger, M.Carbucicchio. *J. Appl. Phys.*, **79**, 4869 (1996)
382. D.Goll, H.Kronmüller. *Naturwissenschaften*, **87**, 423 (2000)
383. A.H.Morrish. *The Physical Principles of Magnetism.* Wiley, New York; London; Sydney, 1965
384. J.M.D.Coey. *J. Magn. Magn. Mater.*, **140–144**, 1041 (1995)
385. K.Zhang, D.R.Fredkin. *J. Appl. Phys.*, **79**, 5762 (1996)
386. P.Morales, M.Andres-Vergés, S.Veintemillas-Verdaguer, M.I.Montero, C.J.Serna. *J. Magn. Magn. Mater.*, **203**, 146 (1999)
387. G.Xiao, C.L.Chien. *J. Appl. Phys.*, **61**, 3308 (1987)
388. J.P.Chen, C.M.Sorensen, K.J.Klabunde, G.C.Hadjipanayis, E.Devlin, A.Kostikas. *Phys. Rev. B*, **54**, 9288 (1996)

389. S.Linderoth, L.Balcells, A.Laborta, J.Tejada, P.V.Hendriksen, S.A.Sethi. *J. Magn. Magn. Mater.*, **124**, 269 (1993)
390. D.L.Hou, X.-F.Nie, H.-L.Luo. *J. Magn. Magn. Mater.*, **188**, 169 (1998)
391. D.Kumar, J.Narayan, A.V.Kvit, A.K.Sharma, J.Sankar. *J. Magn. Magn. Mater.*, **232**, 161 (2001)
392. B.J.Jönsson, T.Turkki, V.Ström, M.S.El-Shall, K.V.Rao. *J. Appl. Phys.*, **79**, 5063 (1996)
393. L.Maya, J.R.Thompson, K.J.Song, R.J.Warmack. *J. Appl. Phys.*, **83**, 905 (1998)
394. C.J.O'Connor, V.Kolesnichenko, E.Carpenter, C.Sangregorio, W.Zhou, A.Kumbhar, J.Sims, F.Agnoli. *Synth. Met.*, **122**, 547 (2001)
395. Y.Otani, H.Miyajima, M.Yamaguchi, Y.Nazaki, T.Manago, A.J.Fagan, J.M.D.Coey. *J. Magn. Magn. Mater.*, **140–144**, 403 (1995)
396. H.Ohno. *Science*, **281**, 951 (1998).
397. T.Dietl. *J. Appl. Phys.*, **89**, 7437 (2001)
398. E.I.Rashba, A.L.Efros. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 126405 (2003)
399. S.A.Wolf, D.D.Awschalom, R.A.Buhrman, J.M.Daughton, S.von Molnár, M.L.Roukes, A.Y.Chtchelkanova, D.M.Treger. *Science*, **294**, 1488 (2001)
400. I.Žutic, J.Fabian, S.D.Sarma. *Rev. Mod. Phys.*, **76**, 323 (2004)
401. J.M.Slaughter, R.W.Dave, M.DeHerrera, M.Durlam, B.N.Engel, J.Janesky, N.D.Rizzo, S.Tehrani. *J. Supercond.*, **15**, 19 (2002)
402. W.Prellier, A.Fouchet, B.Mercey. *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, 1583 (2003)
403. S.J.Pearson, W.H.Heo, M.Ivill, D.P.Norton, T.Steiner. *Semicond. Sci. Technol.*, **19**, 59 (2004)
404. T.Dietl. *Semicond. Sci. Technol.*, **17**, 377 (2002)
405. P.A.M.Rodrigues, P.Y.Yu, G.Tamulaitis, S.H.Risbud. *J. Appl. Phys.*, **80**, 5963 (1996)
406. N.Feltn, L.Levy, D.Ingert, E.Vincent, M.P.Pileni. *J. Appl. Phys.*, **87**, 1415 (2000)
407. J.M.Slaughter, E.Y.Chen, S.Tehrani. *J. Appl. Phys.*, **85**, 4451 (1999)
408. J.F.Gregg, I.Petej, E.Jouguelet, C.Dennis. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, R121 (2002)
409. D.P.Di Vincenzo, D.Loss. *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 202 (1999)
410. D.Loss, G.Burkard, D.P.Di Vincenzo. *J. Nanoparticle Res.*, **2**, 401, (2000)
411. J.Slaughter. In *The 1st Annual CNS Nanotechnology Symposium*. Cornell University, Ithaca, 2004
412. J.-G.Zhu, Y.Zheng, G.A.Prinz. *J. Appl. Phys.*, **87**, 6668 (2000)
413. Z.Cui, J.Rothman, M.Klaui, L.Lopez-Diaz, C.A.F.Vaz, J.A.C.Bland. *Microelectron. Eng.*, **61–62**, 577 (2002)
414. J.M.D.Coey. *Solid State Commun.*, **102**, 101 (1997)
415. I.Šafařík, M.Šafaříková. *J. Chromatogr. B*, **722**, 33 (1999)
416. C.Suryanarayana, C.C.Koch. *Hyperfine Interact.*, **130**, 5 (2000)

MAGNETIC NANOPARTICLES: PREPARATION METHODS, STRUCTURE AND PROPERTIES

S.P.Gubin, Yu.A.Koksharov, G.B.Khomutov, G.Yu.Yurkov

N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky Prospekt, 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)954–1279

Department of Physics, M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932–8820

The key methods for the preparation of magnetic nanoparticles are described systematically. The experimental data on their properties are analysed and generalised. The main theoretical views on the magnetism of nanoparticles are considered.

Bibliography — 416 references.

Received 9th January 2004