



7. НАНОКЕРАМИКА

Манганиты для спинтроники*

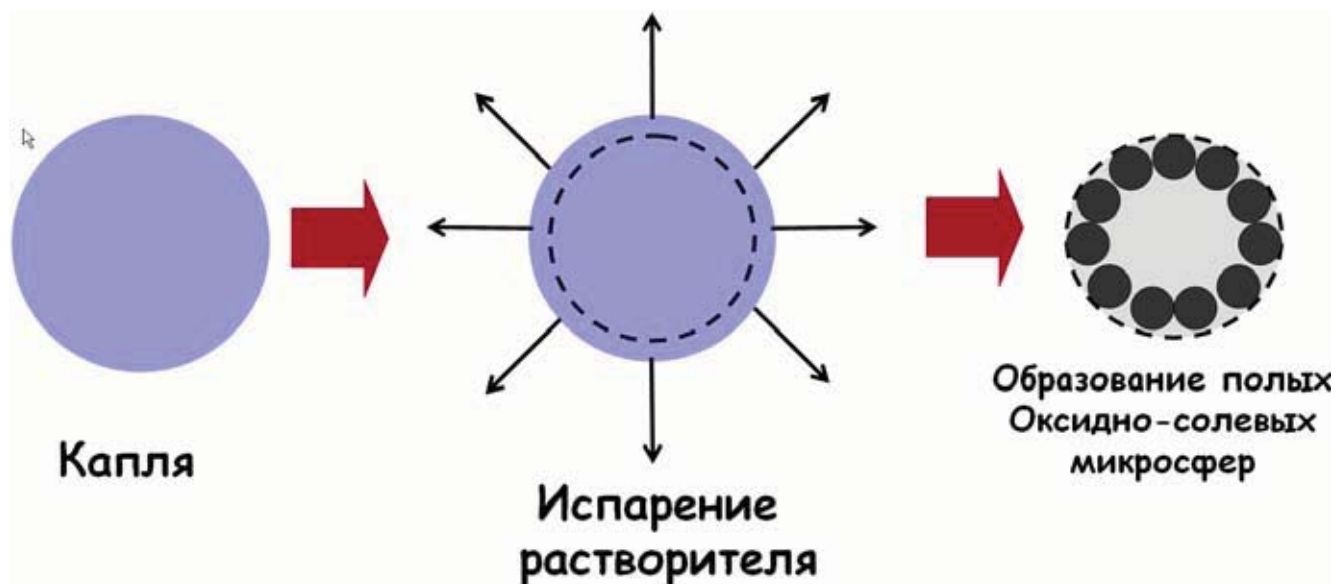
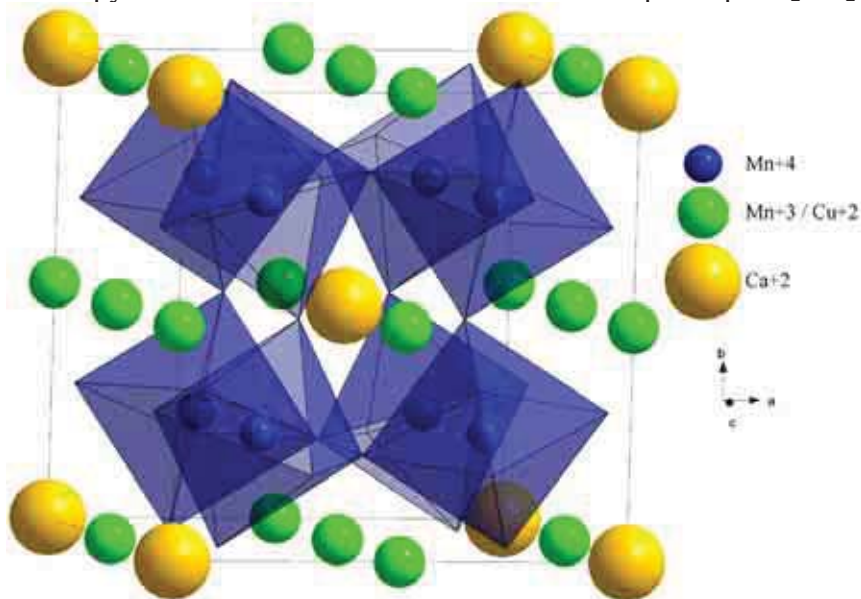


Схема получения оксидных наноструктурированных прекурсоров методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей

Открытие эффекта колоссального магнетосопротивления (КМС), то есть существенного изменения электрического сопротивления в магнитном поле, повлекло за собой стремительный поиск и изучение обладающих им материалов в связи с возможностью их применения в устройствах нового поколения для считывания и хранения информации, в сенсорах магнитного поля. Эффект КМС обнаружен в семействе

манганитов с общей формулой $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln – РЗЭ, A – щелочной или щелочно-земельный элемент) со структурой перовскита. Для этого класса материалов основным механизмом переноса заряда является механизм двойного обмена Mn^{3+} -O- Mn^{4+} . Обнаружены и другие семейства материалов, обладающих эффектом КМС: $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$, халькогениды на основе хрома, семейство пироклора $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ и др.



Структура манганитов семейства $\text{Ca}(\text{Mn,Cu})_7\text{O}_{12}$

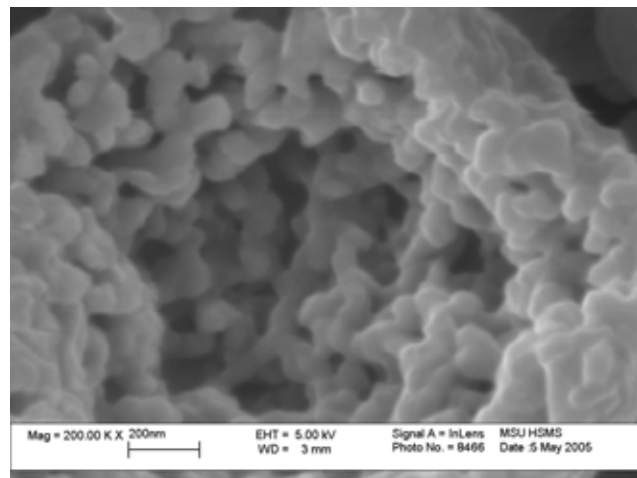
Одним из недавних успехов в области изучения КМС материалов было открытие

нового семейства манганитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ обладающего рядом преимуществ по

сравнению с ранее изученными системами: для этого семейства характерна большая чувствительность к слабым магнитным полям и лучшая температурная стабильность эффекта, что, несомненно, жизненно важно для будущих практических применений. Твердый раствор $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ относится к соединениям со структурой двойного искаженного перовскита $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. Эта интересная структура может быть представлена в виде каркаса, состоящего из искаженных октаэдров BO_6 , в котором размещаются катионы А и А'. 12-ти координированная позиция А занята катионами Ca^{2+} , а в позиции А' с координацией 4+4+4 находятся Ян-Теллеровские катионы Mn^{3+} и Cu^{2+} . В октаэдрах BO_6 расположены катионы Mn^{3+} и Mn^{4+} .

Одним из удачных методов получения таких манганитных материалов является пиролиз ультразвукового аэрозоля – разложение «тумана», полученного с помощью ультразвука из солевого раствора, в горячей зоне печи с образованием субмикронных частиц сложных оксидов. После испарения растворителя и пиролиза нитратов в ограниченном объеме ультрадисперсных капель ультразвукового аэрозоля раствора солей металлов формируются наноструктурированные прекурсоры в виде полых микросфер с оболочкой из наночастиц сложных оксидов размером 30-100 нм. Этот сугубо неравновесный процесс протекает всего за несколько секунд, поэтому полученные прекурсоры исключительно химически активны, реагируя с образованием однофазных образцов многокомпонентных функциональных материалов в таких «мягких» условиях, которые недостижимы для других методов синтеза. Важнейшим следствием использования нанопрекурсоров является формирование

наноструктурированной керамики, в данном случае – для купроманганитов со структурой двойного искаженного перовскита, которые демонстрируют гигантское магнетосопротивление, то есть существенное падение электросопротивления в магнитном поле. Именно для данной системы «ажурная» микроструктура керамики предпочтительна, поскольку формируются множественные перешейки между зернами, в которых происходит туннелирование спин-поляризованных носителей заряда. В результате оптимизации микроструктуры нам удалось добиться рекордного для данной системы значения магнетосопротивления, в 2-2.5 раза превышающего литературные данные, что приближает прогнозируемое использование КМС-манганитов в спинтронике.



Наноструктурированный оксидный прекурсор, полученный методом пиролиза оксидных аэрозолей

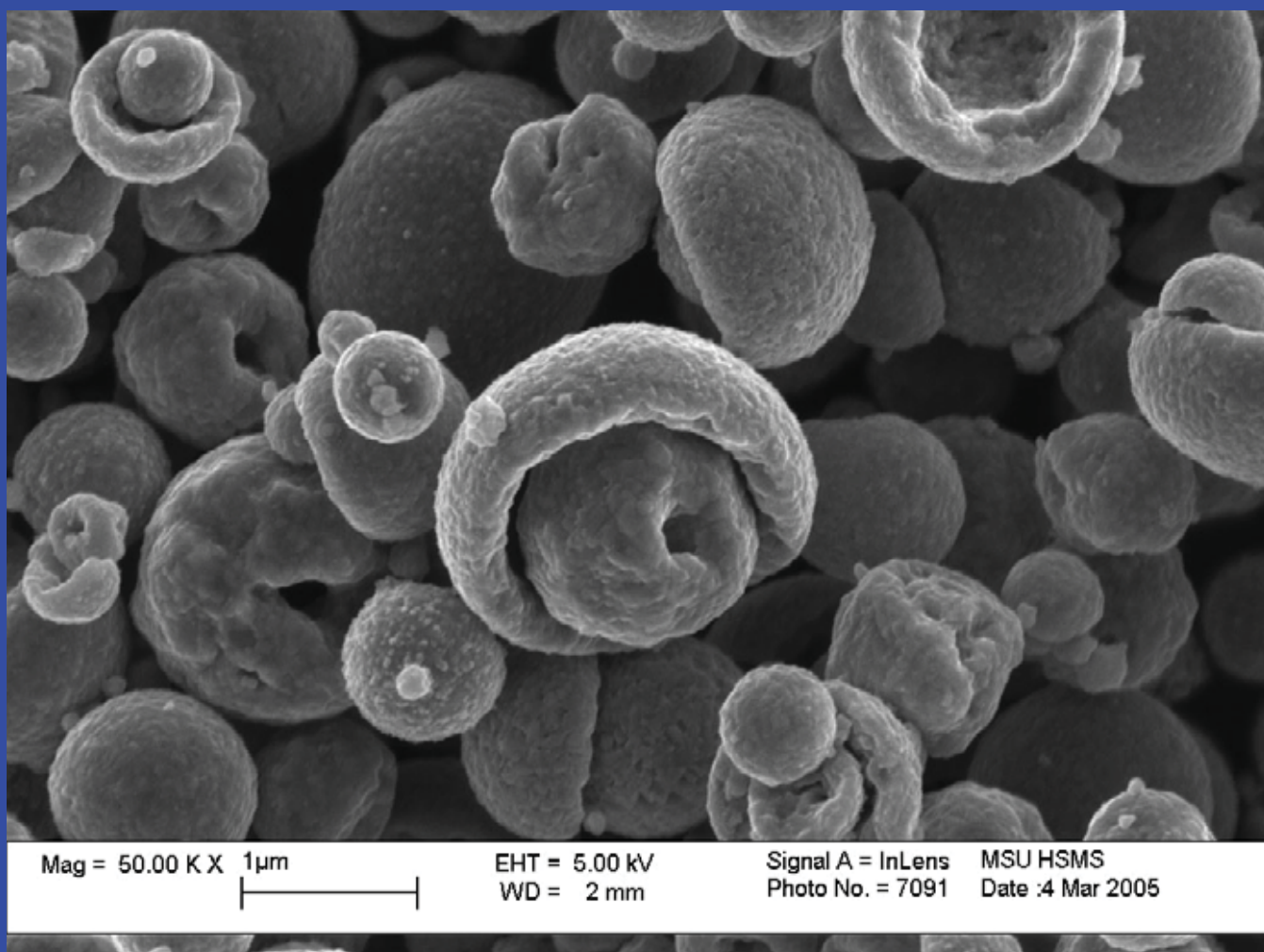
**д.х.н. Е.А.Гудилин,
асп. А.Е.Чеканова,
к.ф.-м.н. О.С.Волкова
группа функциональных материалов**

Z. Zeng, M.Greenblatt, J.E. Sunstrom, M.Croft, S.Khalid // *J. Solid State Chem.* v.147, pp. 185-198 (1999).

E.A.Pomerantseva, D.M.Itkis, E.A.Goodilin, J.G.Noudem, M.V.Lobanov, M.Greenblatt, Y.D.Tretyakov, Homogeneity field and magnetoresistance of the $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Cu})_7\text{O}_{12}$ solid solution prepared in oxygen, *J.Mater.Chem.*, 2004, v.14, pp.1150 – 1156

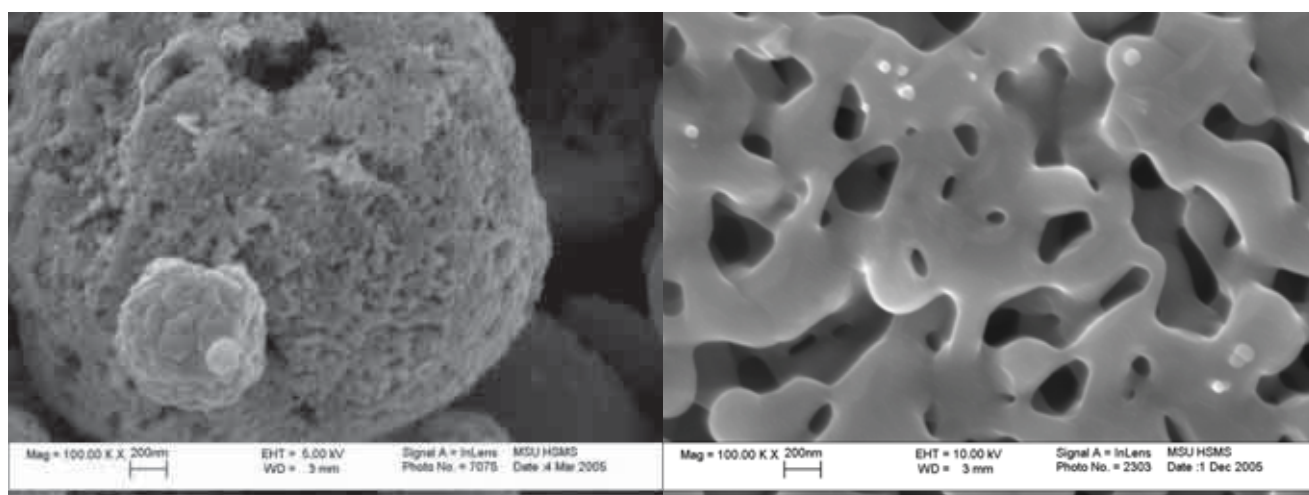
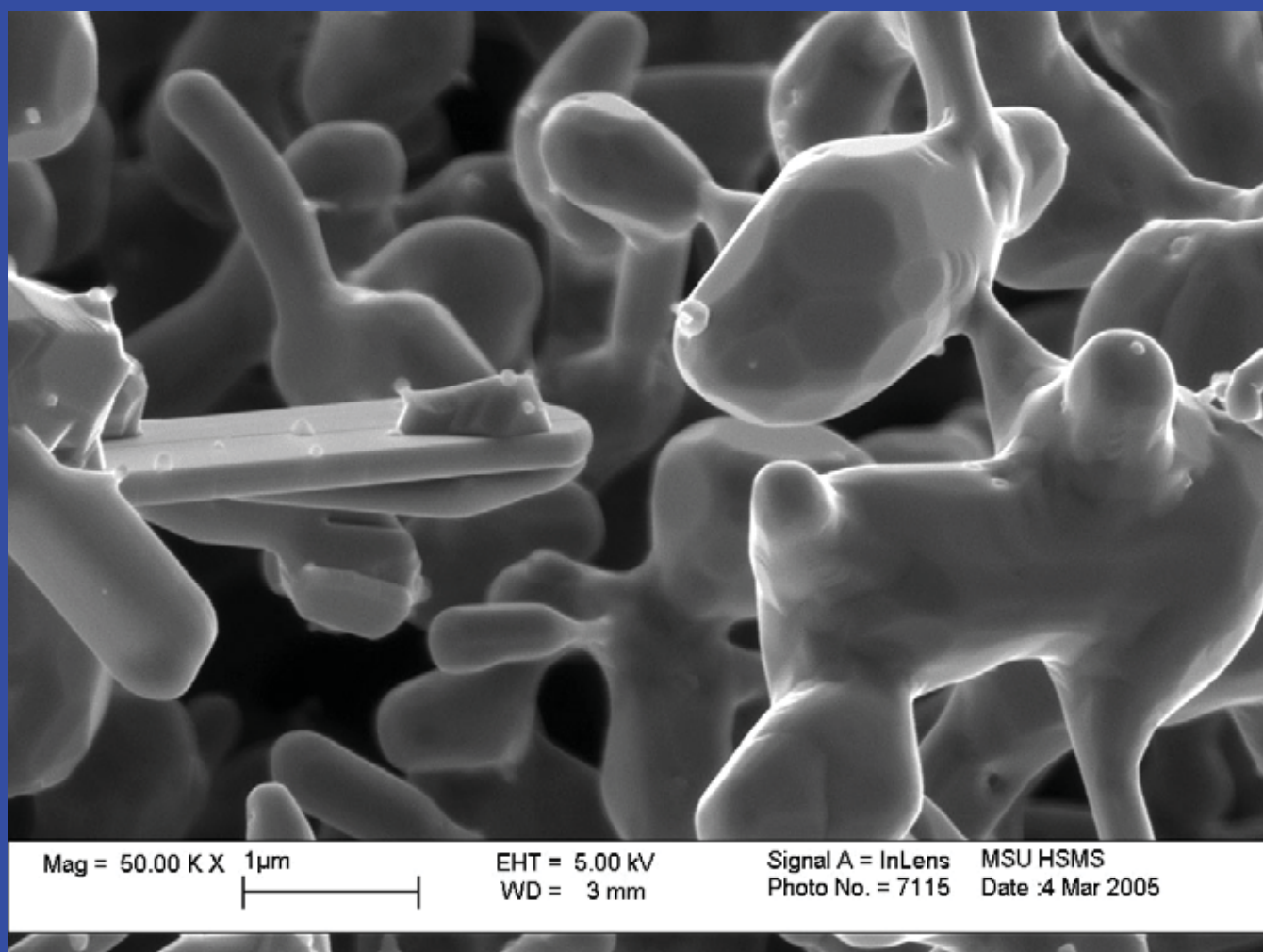
O.S.Volkova, E.A.Goodilin, A.E.Chekanova, A.G.Veresov, A.V.Knot'ko, A.N.Vasiliev, Y.D.Tretyakov, Magnetoresistive “necked-grain” $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ ceramics prepared by ultrasonic aerosol spray pyrolysis, *Mend.Comm.*, 2005, n.5, pp.131-133.

«Аэрозольные грибочки». Полые деформированные микросферы, являющиеся продуктом пиролиза ультразвукового аэрозоля («тумана»), состоявшего из микрокапель раствора нитратов кальция, марганца и меди с размерами 1-5 микрон. Микросферы образуются за счет испарения воды из капель при прохождении «тумана» через горячую зону (850-950⁰С) в течение 2-5 секунд. (*цифровая растровая электронная микроскопия*). Метод привел к получению высокодисперсных, реакционноспособных порошков для получения сложных перовскитоподобных манганитов, обладающих эффектом отрицательного колоссального магнетосопротивления.



«Нервные узлы спинтроники». Образование протяженных пространственных перешейков между микросферами соединения $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$, полученными пиролизом ультразвукового «тумана» при температуре горячей зоны печи 950⁰С. (*цифровая растровая электронная микроскопия*). Огранка зерен-«клубней» и формирование плоских кристаллитов обусловлены участием в процессах ре-кристаллизации следов жидких фаз, небольшие затвердевшие капли которых видны на кристаллите-«подставке» слева. Микросферы при рекристаллизации разрушаются, поскольку высокодисперсные системы неустойчивы и стараются уменьшить свою поверхностную энергию за счет сокращения площади поверхности путем агрегации. Формирование перешейков приводит к усилению туннельного

магнетосопротивления. Подобные системы можно использовать в перспективе для дизайна устройств спинтроники – потенциального аналога электроники, в котором в качестве основного фактора рассматривается не заряд, а спин электрона.

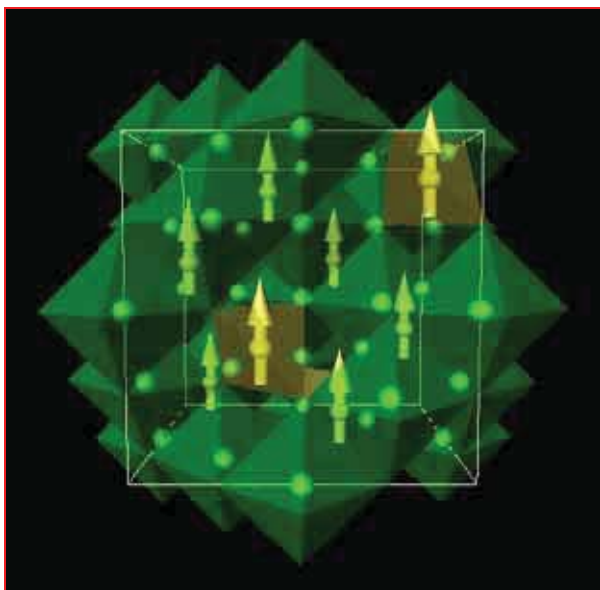


Полая микросфера («апельсиновая корка»), состоящая из наночастиц оксидов кальция, меди и марганца, полученная из нитратного раствора в результате пиролиза аэрозоля при 750⁰С (слева). «Ажурная» микроструктура керамики, полученная после спекания полых частиц-микросфер (справа).

Ферриты

Использование ферритов – сложных оксидов железа – многообразно. В последнее время все большее внимание уделяется использованию магнитных наночастиц на их основе для биомедицинских целей, для этого разрабатываются новые методики получения магнитных жидкостей.

Процесс получения магнитной жидкости состоит из двух основных стадий: получения магнитных частиц коллоидных размеров и стабилизации их в жидкой среде. Основная особенность этого процесса состоит в том, что обе стадии совмещены во времени с целью предотвращения агрегации частиц.



Кристаллическая структура Fe_3O_4 (шпинель)

Магнетит, используемый в качестве дисперсной фазы в магнитных жидкостях, в отличие от многих других металлов и их соединений для человеческого организма практически безвреден. Поэтому, если было бы возможно подобрать соответствующую жидкую основу, которая не будет отторгаться организмом, то, по всей вероятности, удалось бы получить магнитную жидкость, пригодную для разного рода медицинских процедур. К настоящему времени были проведены достаточно широкие серии лабораторных исследований в этом направлении.

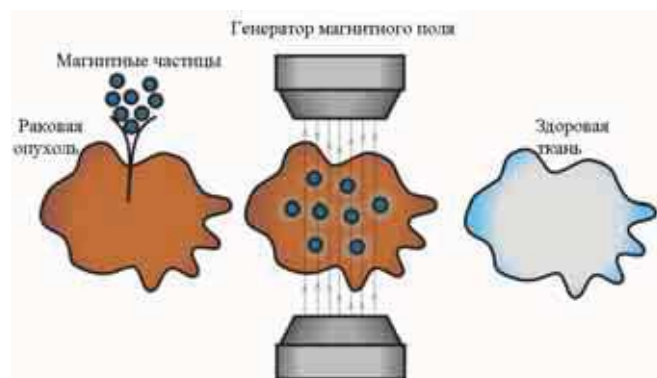
Так, метод гипертермии основан на магнитоуправляемой локализации в зоне опухоли магнитных наночастиц с заданной температурой магнитного перехода (температурой Кюри) и последующем нагреве этих частиц (и ткани опухоли) с помощью переменного магнитного поля до строго запрограммированной температуры ($\sim 45^\circ\text{C}$). Нагрев происходит за счет магнетокалорического эффекта – изменения температуры магнетика при адиабатическом

изменении напряжённости магнитного поля, в котором находится магнетик.



Подопытная белая мышь для испытаний эффекта лечения раковых заболеваний с использованием гипертермии

Доставка лекарственных веществ к поражённому участку также может осуществляться с помощью магнитной жидкости. Транспорт лекарственных веществ по сосудистому руслу может проходить с помощью высокодисперсных фосфолипидных везикул – липосом. Концентрирование липосом со стабилизированными коллоидными магнитными частицами в злокачественных клетках под действием внешнего магнитного поля может обеспечить доставку противоопухолевых лекарств к поражённому органу.



Использование гипертермии для лечения раковых опухолей

Применение концентрированной магнитной жидкости в качестве рентгеноконтрастного препарата основано на поглощении рентгеновских лучей твёрдыми магнитными частицами.

Ещё одно направление использования высокодисперсных магнитомягких материалов – разработка магнитосорбентов, позволяющих повысить эффективность разделения смесей за счёт магнитной сепарации.

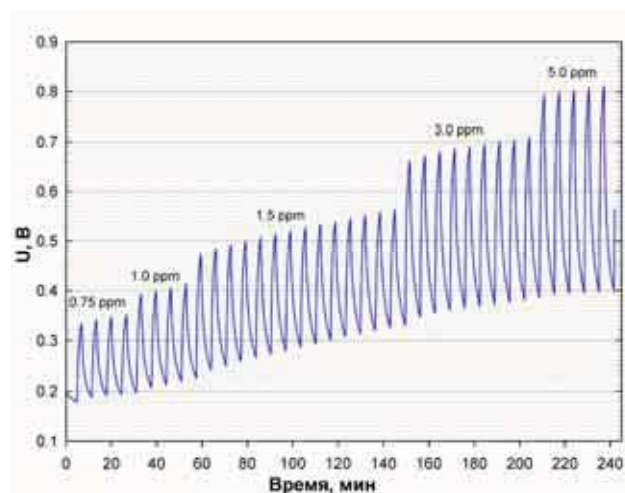
Сложные оксиды железа могут также выступать в роли химических сенсоров. Методом пиролиза аэрозоля на ФНМ МГУ совместно с лабораторией диагностики неорганических материалов Химического факультета МГУ (проф. А.М.Гаськов) был получен образец феррита цинка с микроструктурой, аналогичной приводившейся выше. Порошок феррита цинка смешивали с терпентином и полученную пасту наносили тонким слоем на чип – тонкую керамическую полоску, на которую с противоположной стороны был нанесен проводящий слой нагревателя. К полоске были припаяны платиновые проволочки – для электронагрева полоски и подачи измерительного тока на наносимую пленку сенсора. После высыхания пасты через чип пропустили электрический ток, для того чтобы произошел нагрев и припекание пасты с образованием сплошной пленки.



Увеличенное изображение чипа-сенсора

Приготовленный таким образом сенсор поместили в реактор, через который пропускали периодически (каждые 3 минуты) либо ток чистого воздуха, либо смесь воздуха и инертного газа, содержащего примесь сероводорода. При температуре до 200°C не

наблюдалось никакого отклика от сенсора. При температуре 300°C при введении в газ-носитель примеси сероводорода падение напряжения на измерительных контактах резко увеличивалось, после прекращения введения примеси H_2S падение напряжения быстро уменьшалось.



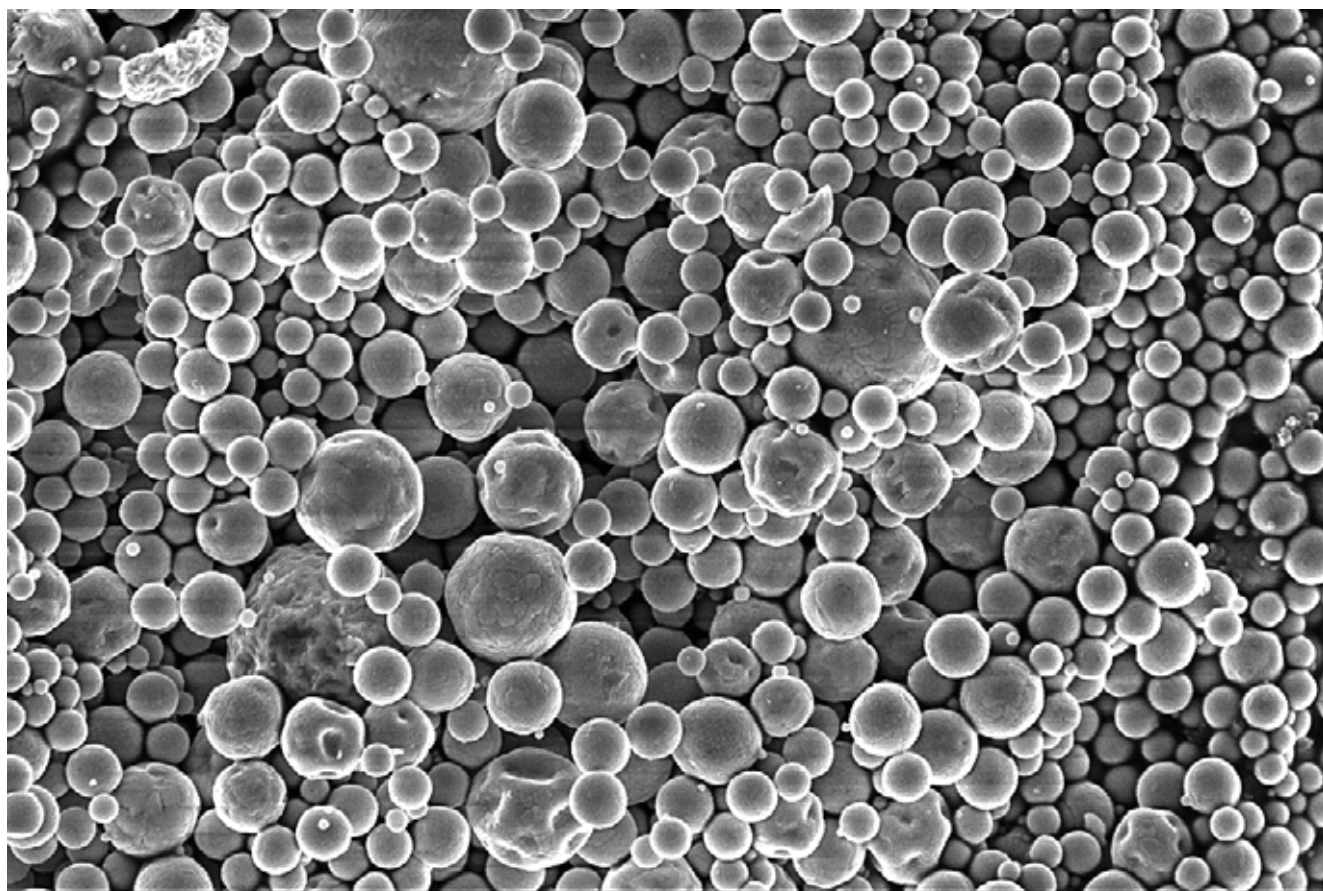
Поведение феррита цинка в атмосферах с различным содержанием сероводорода

Полученный сенсор обладает высокой чувствительностью по отношению к сероводороду и может определять его в концентрации ниже 1 ppm. Четко прослеживается концентрационная зависимость сигнала сенсора, что после проведения соответствующей калибровки позволяет количественно определять концентрацию сероводорода в воздухе.

асп. Е.А.Чеканова,
ст. О.С.Петрова,
к.х.н. Е.А.Еремина,
д.х.н. Е.А.Гудилин,
группа функциональных материалов

А.Р.Кауль,
О.Ю.Горбенко,
М.Н.Попова,
О.В.Мельников,
лаб. химии координационных соединений

«Соляные капсулы». Полые деформированные микросферы, являющиеся продуктом разложения водно-хлоридно-нитратного аэрозоля солей в горячей зоне реактора и содержащие в матрице хлорида натрия магнитные наночастицы оксида железа (сканирующая электронная микроскопия).

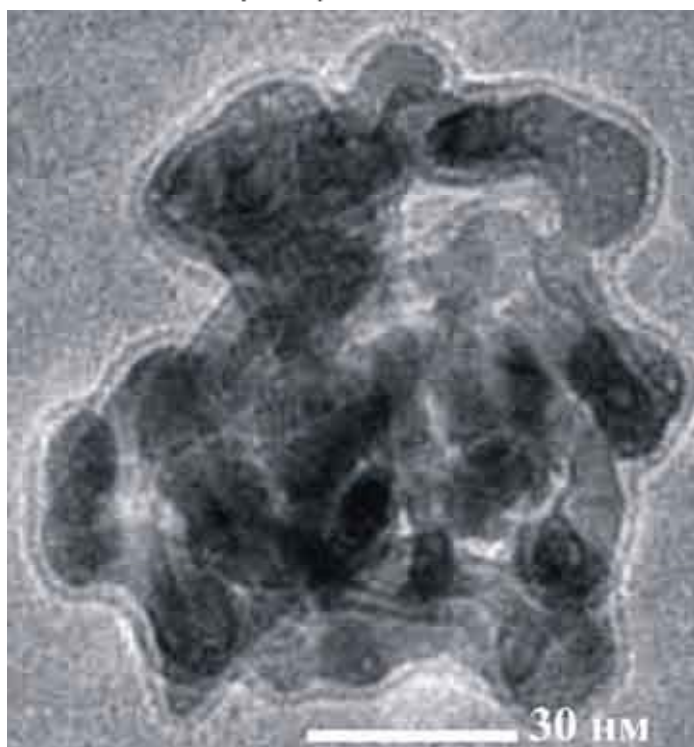


Mag = 20.00 K X 1 μm

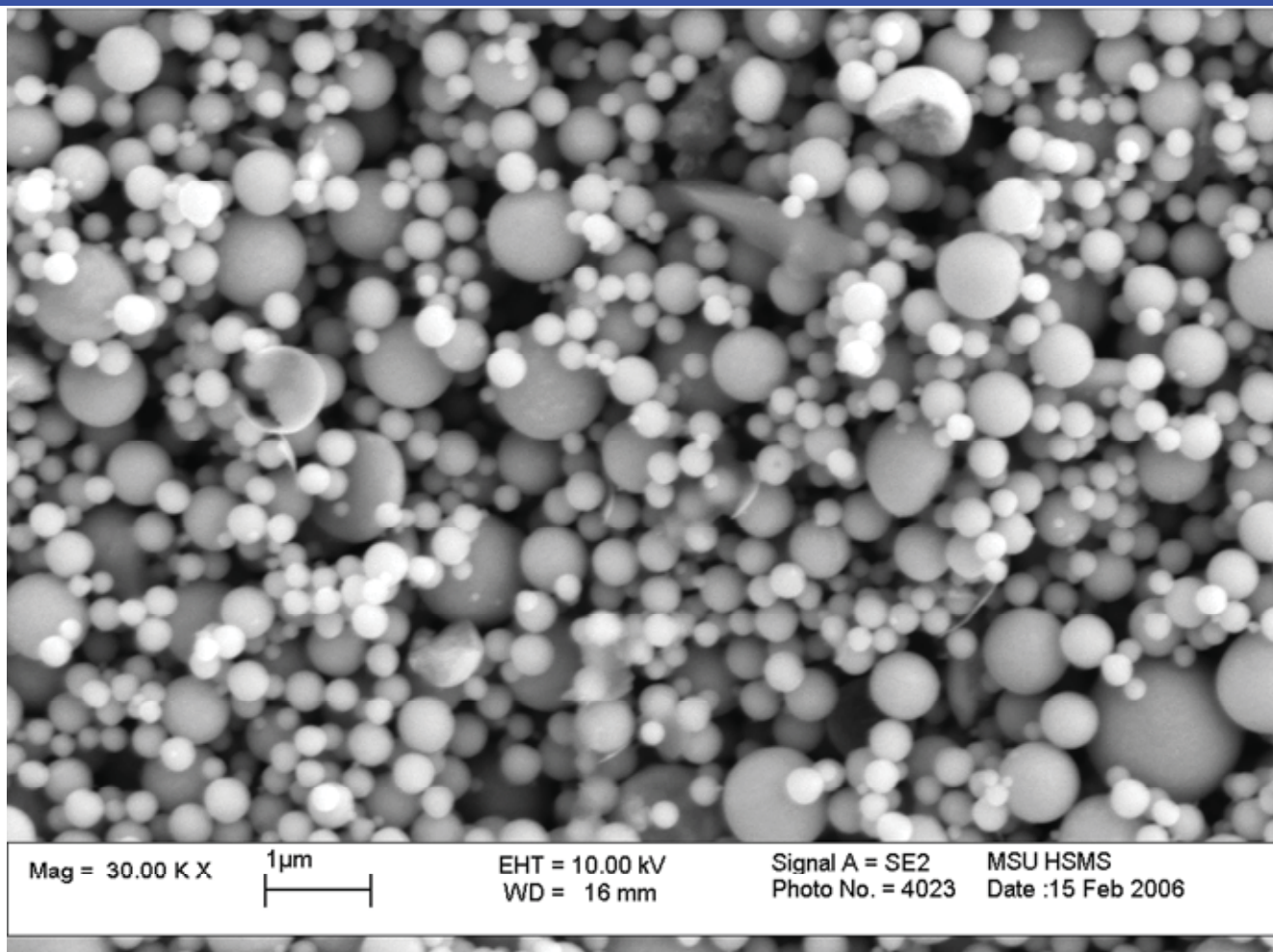
EHT = 5.00 kV
WD = 3 mm

Signal A = InLens
Photo No. = 1704

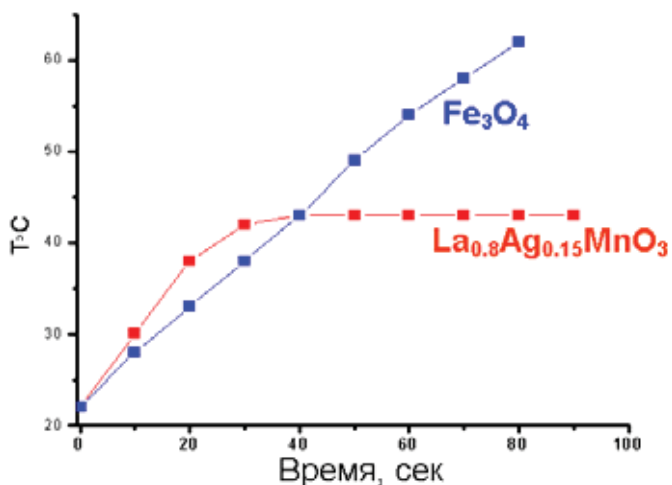
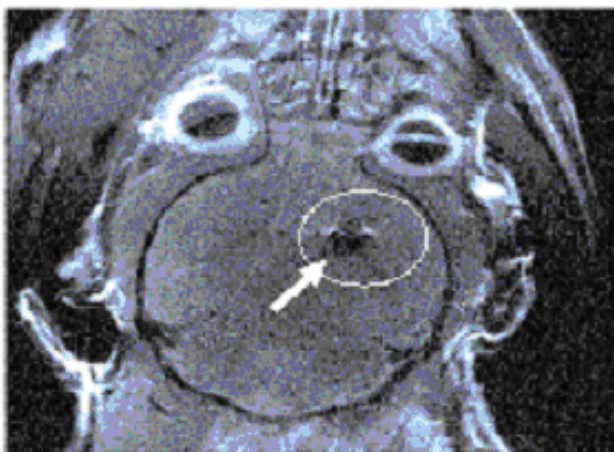
MSU HSMS
Date :27 Oct 2005



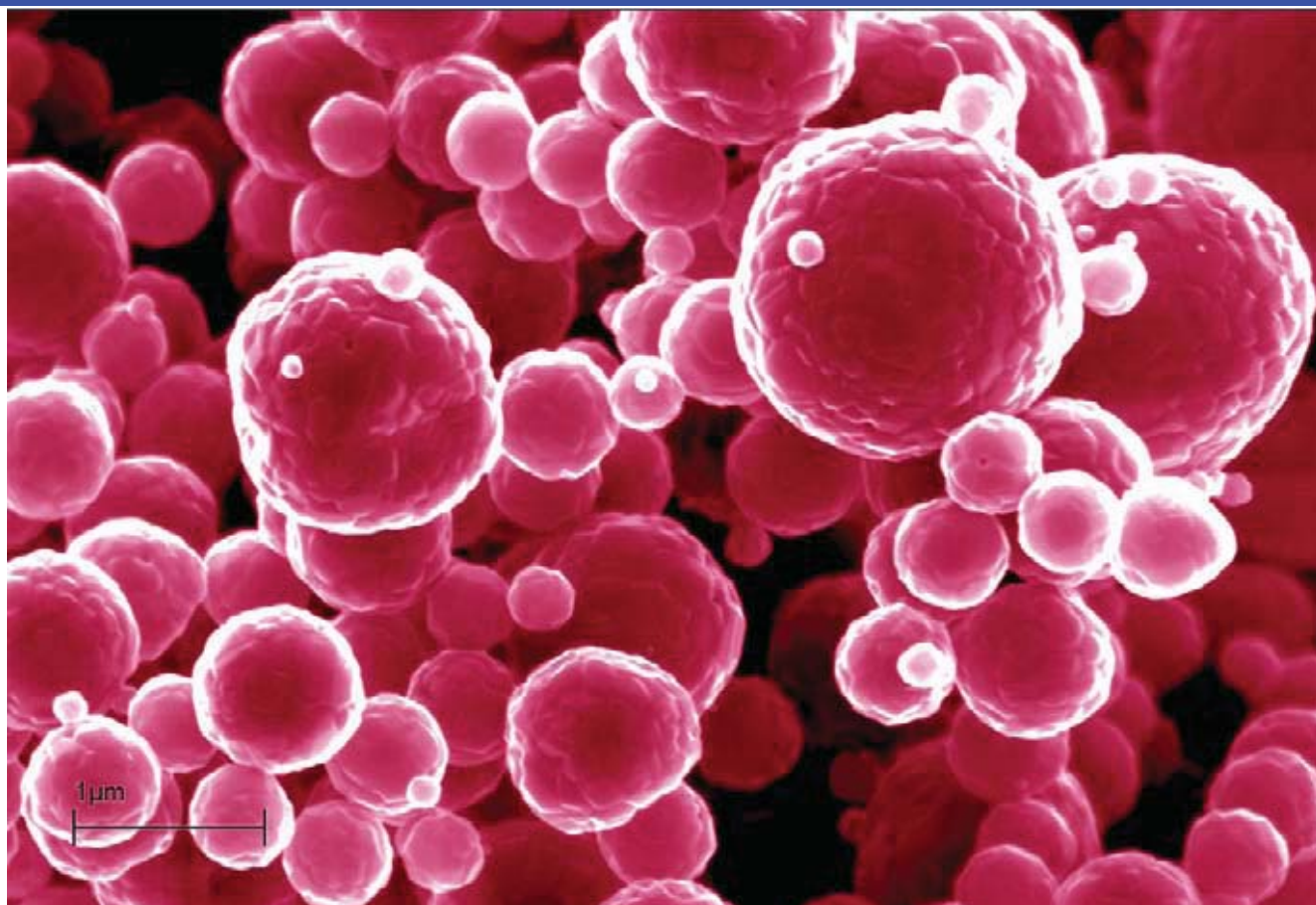
Наночастицы оксида железа,
извлеченные из соляной
капсулы при растворении в
воде



Сферические микрочастицы $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$, полученные пиролизом аэрозолей разбавленного водного раствора солей.



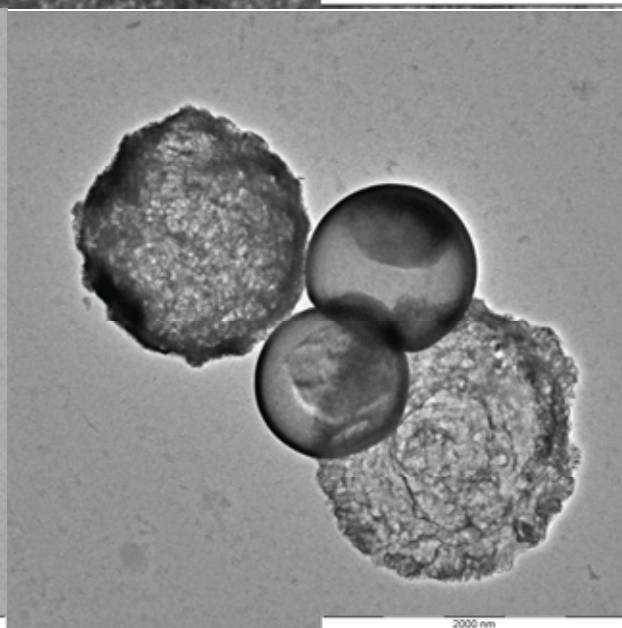
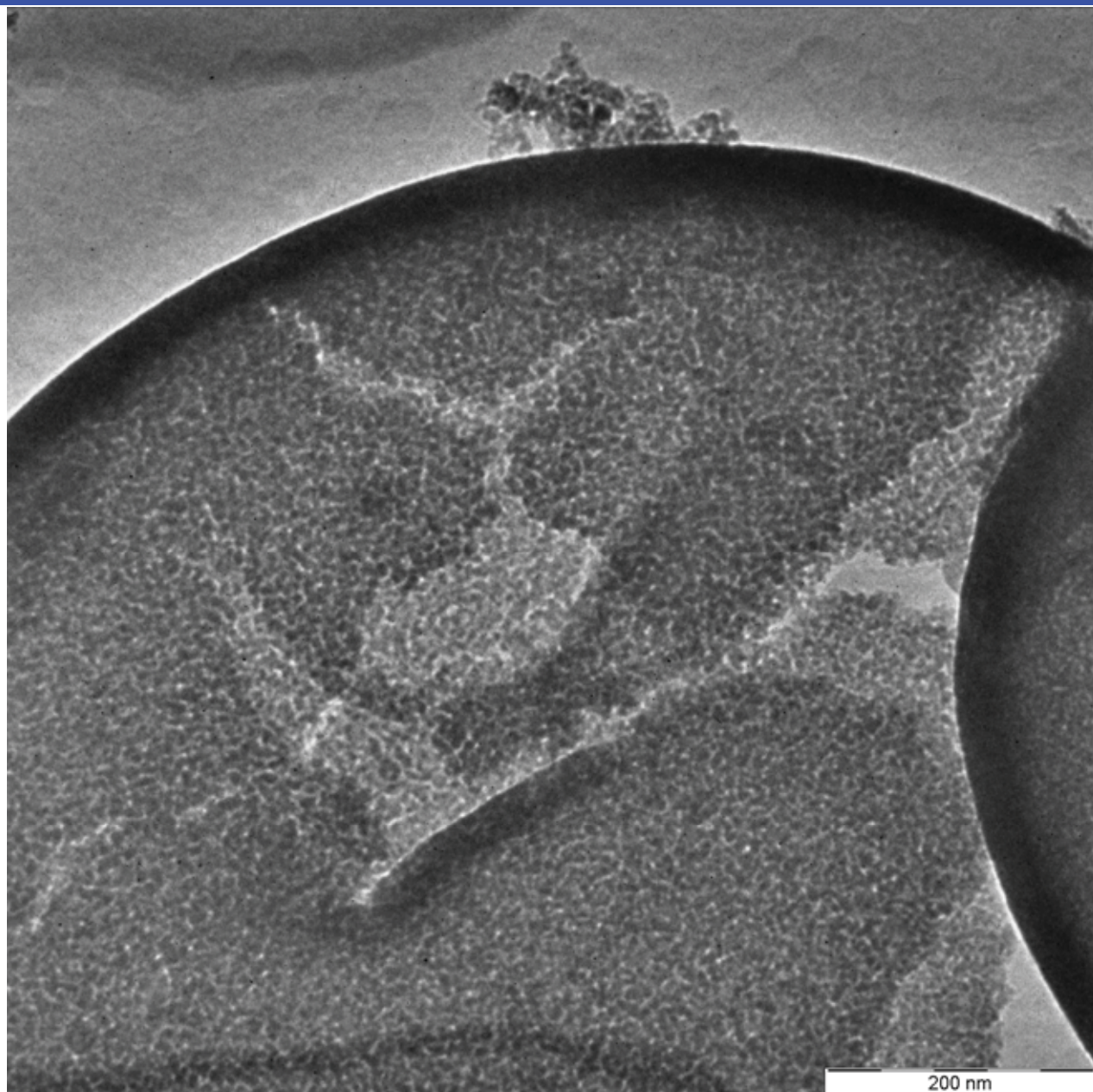
Снимок головного мозга мыши с введенными частицами $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ (магнитно-резонансная томография, слева), измерение магнитокалорического эффекта (повышение температуры образцов в переменном магнитном поле $H=0,8\text{Тл}$, частота- 100кГц) для частиц фазы $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$; для сравнения показано поведение наночастиц оксида железа в аналогичных условиях (справа).



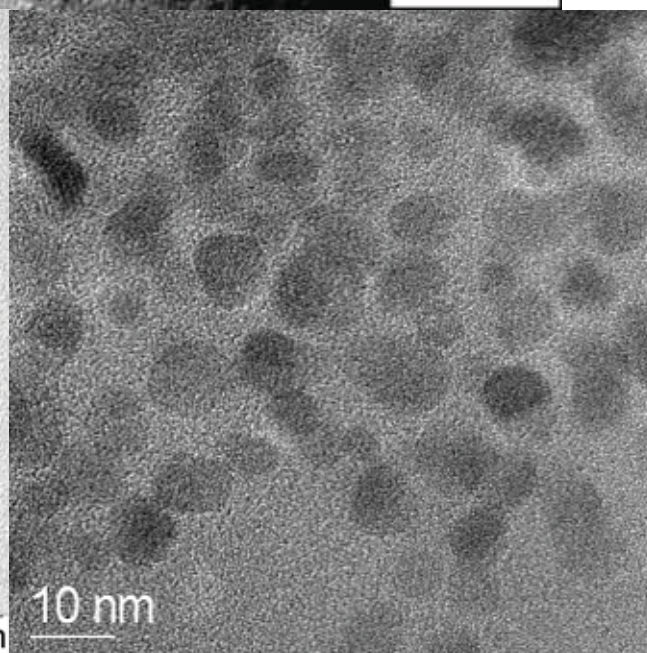
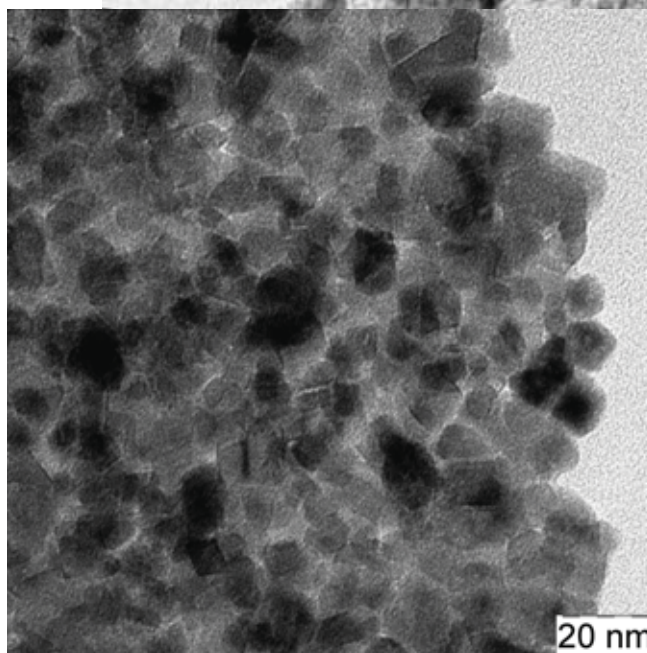
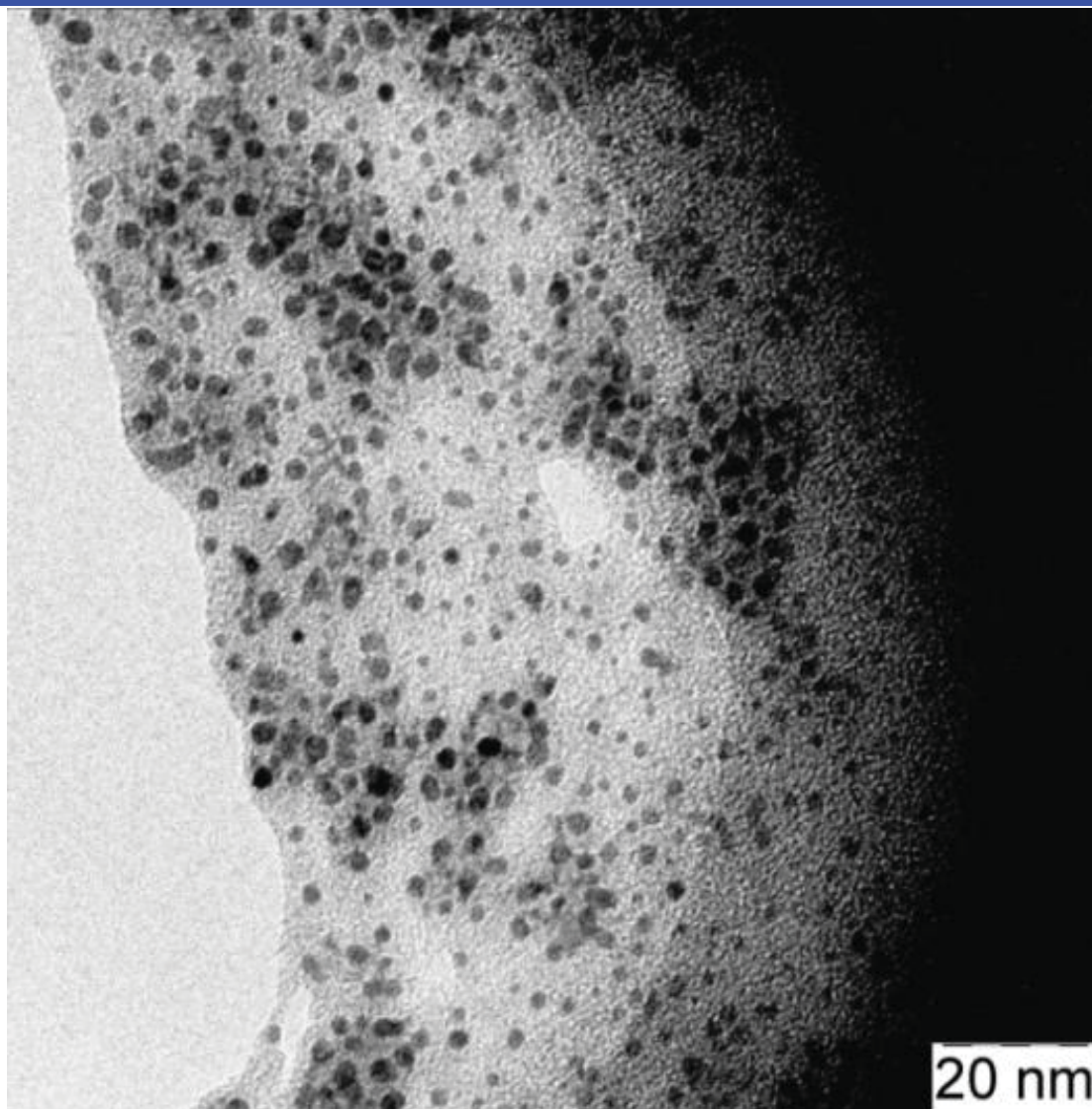
«Наномалина» - оксидный продукт пиролиза ультразвуковых аэрозолей нитратных растворов солей 3d – элементов.



Нетоксичная стабильная суспензия магнитных наночастиц после растворения «соляных капсул» в воде.



Строение оболочек полых «соляных капсул», содержащих магнитные наночастицы оксида железа (III).



Сферические магнитные наночастицы оксида железа (III) в оболочке из олеиновой кислоты (справа), нанокристаллические частицы, полученные с использованием микроэмульсий (слева) и в результате стабилизации наночастиц гуминовыми веществами (вверху). Все фотографии получены с помощью ПЭМ.