

# НАНОЧАСТИЦЫ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА В SiO<sub>2</sub>-МАТРИЦЕ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

**Г.П. Копица, А.Е. Соколов**

*ПИЯФ НИЦ КИ, Гатчина, Россия*

**О.А. Шилова, Т.В. Хамова**

*ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия*

**А.Е. Баранчиков**

*ИОНХ РАН, Москва, Россия*

- Синтез наночастиц феррита кобальта в силикатной матрице золь-гель методом на основе золя тетраэтоксисилана (ТЭОС), гидролизованного в водно-спиртовой кислой среде в присутствии модифицирующих неорганических веществ  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;
- Изучение мезоструктуры и магнитных свойств наночастиц феррита кобальта в силикатной матрице, а также их эволюции в процессе термической обработки (отжиг);

**Зачем?**



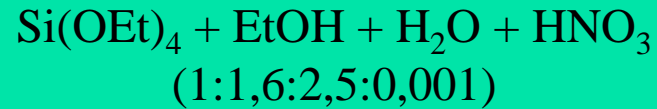
**Для модификации поверхности  
частиц титаната бария**



**Доменная электролюминесценция вблизи  
сегнетоэлектрического фазового перехода**

# Схема синтеза частиц $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ в $\text{SiO}_2$ матрице

## Двухстадийный кислотный гидролиз



I - стадия

Кремнезоль  
(выдержка 24 часа,  $T = 5^\circ\text{C}$ )

Водный раствор  
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

II - стадия

Старение геля  
( $T = 20^\circ\text{C}$ )

осаждение, сушка,  $60^\circ\text{C}$

Ксерогель  
(сушка,  $100^\circ\text{C}$ )

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$

$23\text{CoO} \cdot 31\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 46\text{SiO}_2$  масс. %  
Отжиг при  $800$  и  $1000^\circ\text{C}$

## Образцы

1.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$
2.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$ , 800°C
3.  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$ , 1000°C

## Методы анализа

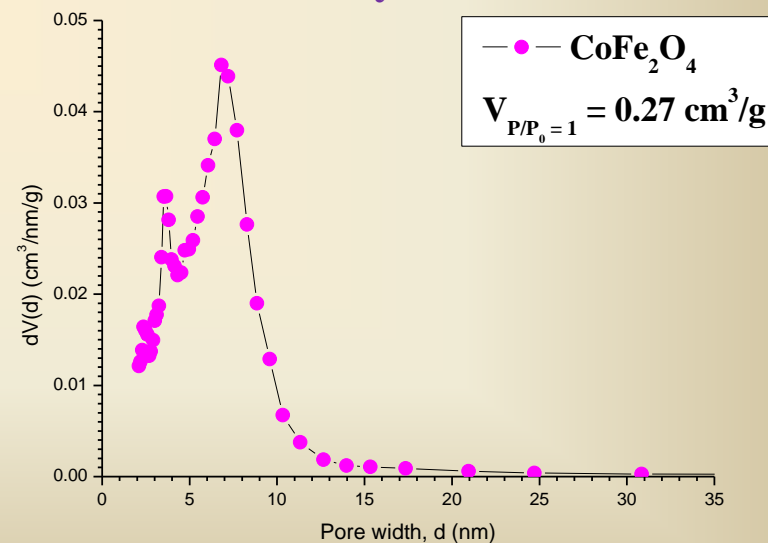
- Низкотемпературная адсорбция азота (ВЕТ, ВЛН);
- Растровая электронная микроскопия (РЭМ);
- Порошковая дифракция нейтронов;
- SAXS;
- SAPNS



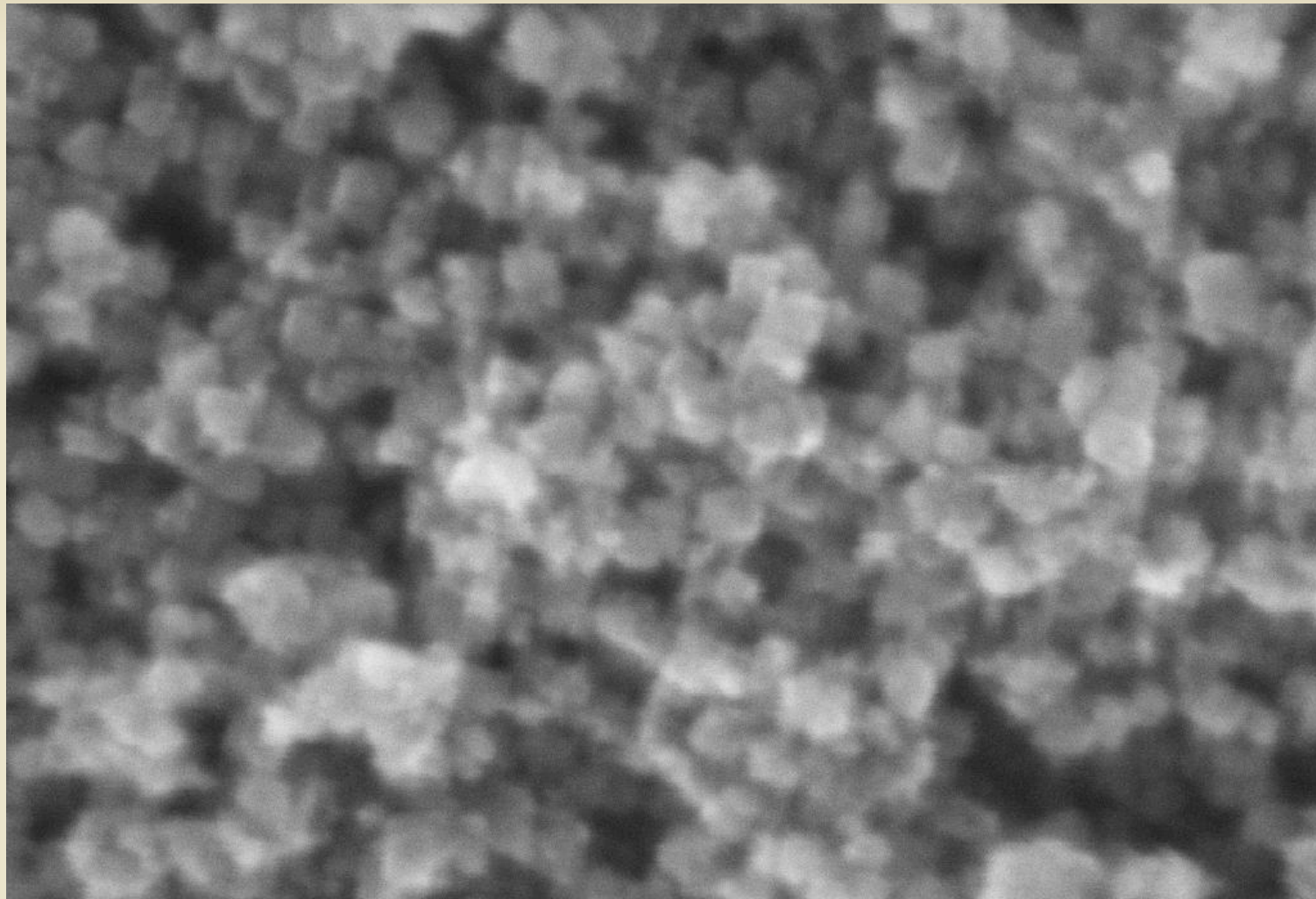
## Удельная площадь поверхности по методу БЭТ

- $\text{CoFe}_2\text{O}_4 \approx 150 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2 (800^\circ\text{C}) \approx 300 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- $\text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2 (1000^\circ\text{C}) \approx 8 \text{ m}^2/\text{g}$ ;

## Распределение пор по размерам по методу ВДН



# Растровая электронная микроскопия



Mag = 900.00 K X  
NVision 40-38-50  
Date :7 Jul 2015

20 nm  
|-----|  
Photo No. = 5080

WD = 3.2 mm  
System Vacuum = 1.77e-006 mbar  
Aperture Size = 30.00  $\mu$ m  
Signal A = InLens  
EHT = 10.00 kV

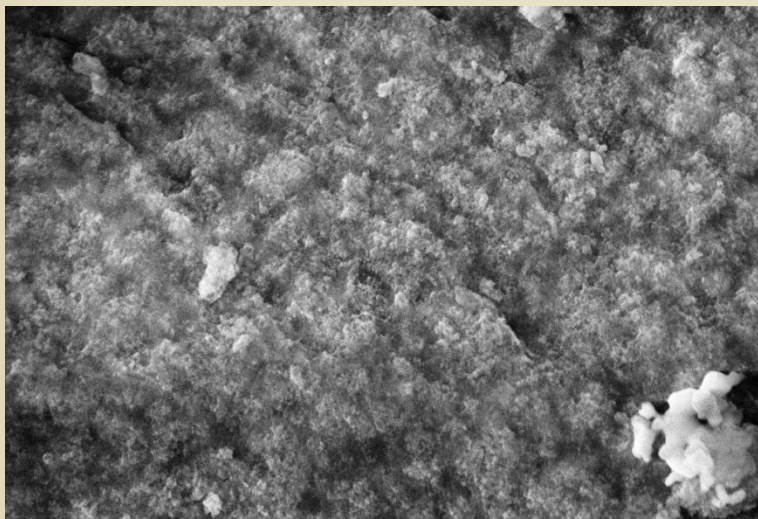
Kurnakov Institute of General  
and Inorganic Chemistry



# Растровая электронная микроскопия

CoFeO<sub>4</sub> + SiO<sub>2</sub> (800<sup>0</sup>C)

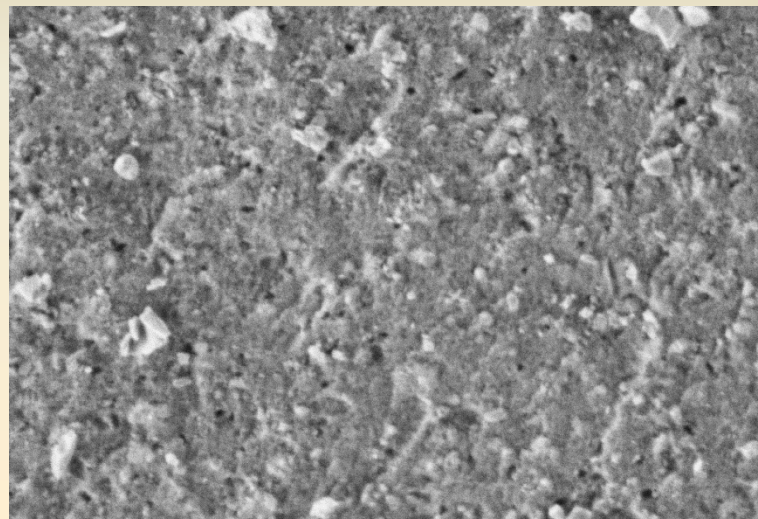
CoFeO<sub>4</sub> + SiO<sub>2</sub> (1000<sup>0</sup>C)



Mag = 100.00 K X    200 nm  
 NVision 40-38-50    |-----|  
 Date :7 Jul 2015    Photo No. = 5089

WD = 2.7 mm    Signal A = InLens  
 System Vacuum = 1.73e-006 mbar  
 Aperture Size = 30.00 µm    EHT = 10.00 kV

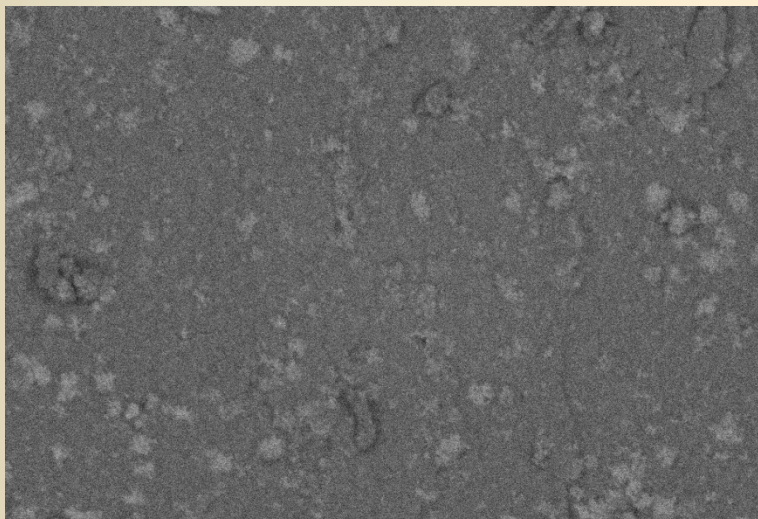
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry



Mag = 100.00 K X    200 nm  
 NVision 40-38-50    |-----|  
 Date :31 Mar 2015    Photo No. = 7501

WD = 2.7 mm    Signal A = SE2  
 System Vacuum = 1.94e-006 mbar  
 Aperture Size = 30.00 µm    EHT = 1.00 kV

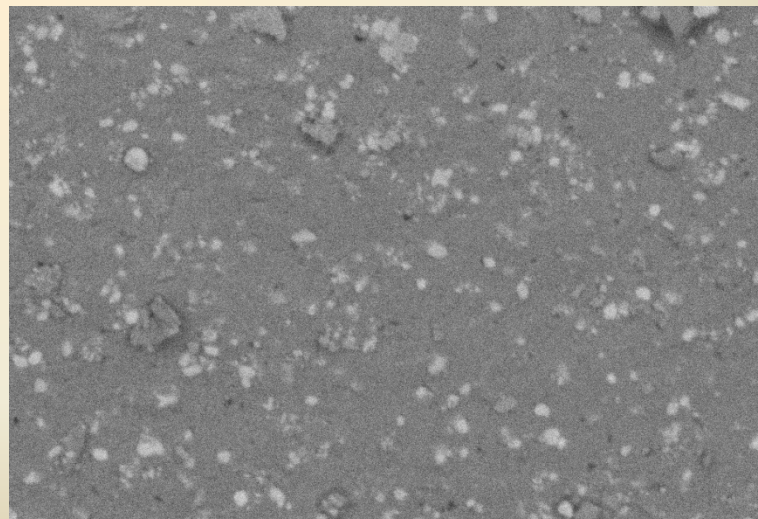
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry



Mag = 100.00 K X    200 nm  
 NVision 40-38-50    |-----|  
 Date :7 Jul 2015    Photo No. = 5100

WD = 2.6 mm    Signal A = ESB  
 System Vacuum = 1.69e-006 mbar  
 Aperture Size = 30.00 µm    EHT = 1.00 kV

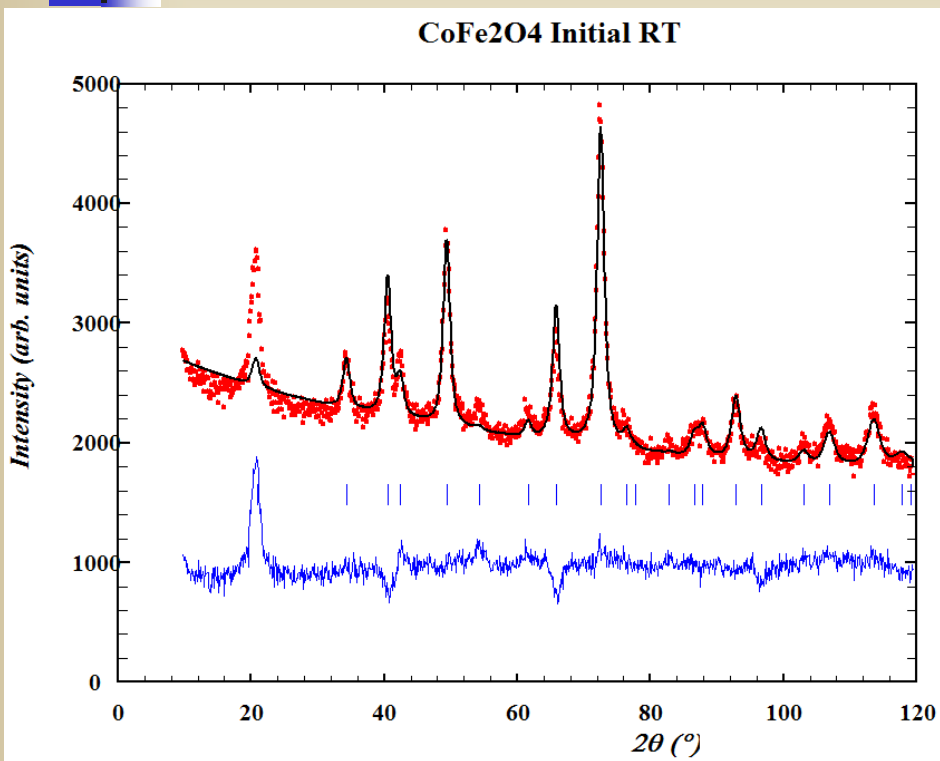
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry



Mag = 100.00 K X    200 nm  
 NVision 40-38-50    |-----|  
 Date :31 Mar 2015    Photo No. = 7502

WD = 2.7 mm    Signal A = ESB  
 System Vacuum = 1.93e-006 mbar  
 Aperture Size = 30.00 µm    EHT = 1.00 kV

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry



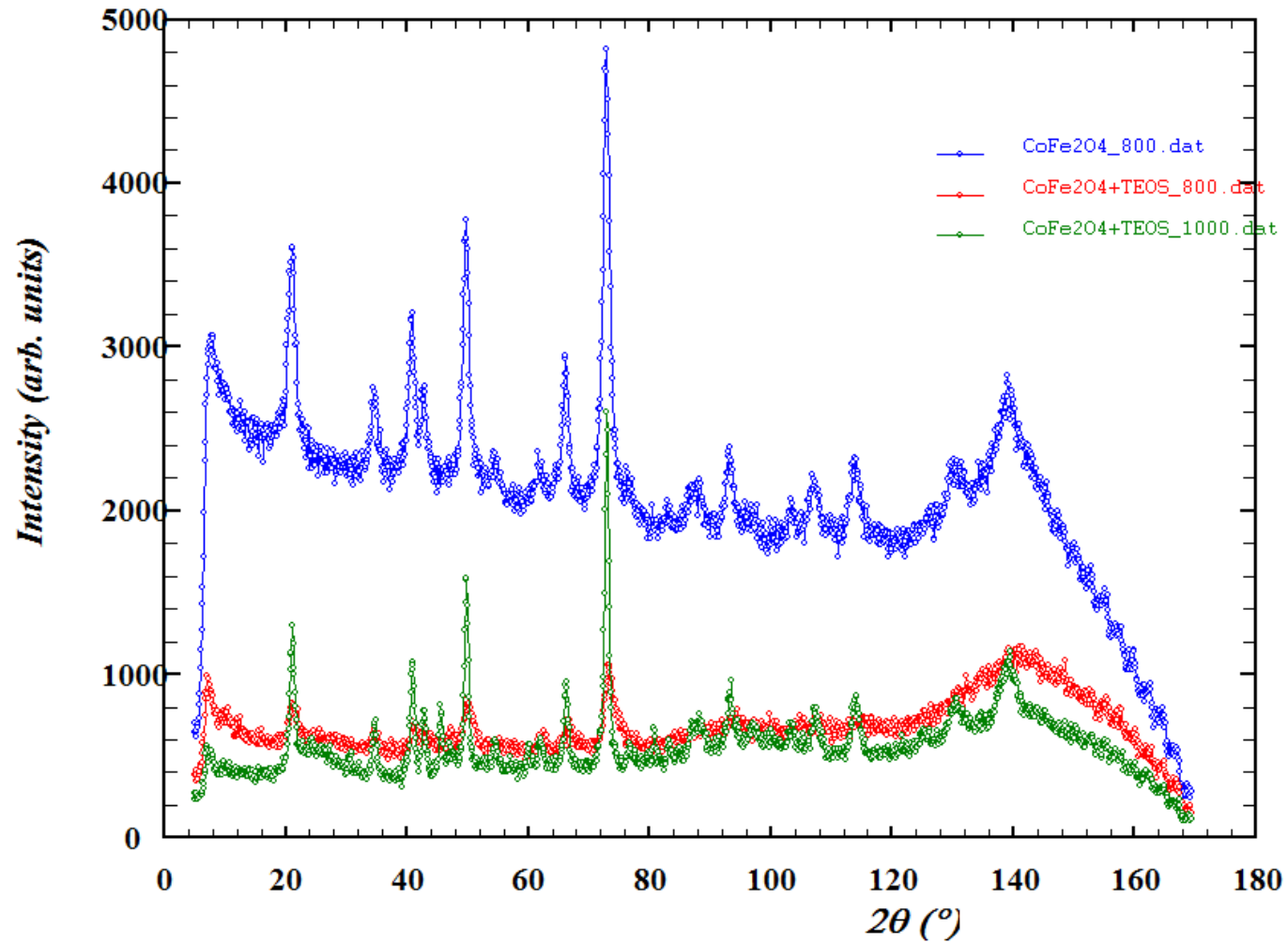
Данный образец имеет кубическую структуру с пространственной группой **Fd-3m** в обозначениях Германа-Могена и - **F4vw2vw3** в обозначениях Холла (№227, setting 2 по Международным кристаллографическим таблицам). Таким образом, структура исследуемого образца представляет собой частично инвертированную шпинель – и в тетраэдрических, и в октаэдрических позициях находятся как катионы **Co<sup>2+</sup>**, так и **Fe<sup>3+</sup>**, и в целом формулу исследуемого вещества можно в первом приближении записать как **(Fe<sub>0.73</sub>Co<sub>0.27</sub>)(Fe<sub>0.63</sub>Co<sub>0.37</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**.

$$R_p=42.6 \quad R_{wp}=35.4 \quad R_e=14.9 \quad \chi^2=5.664$$

a	атом	позиция	X	Y	Z	B	заселенность
8.385(2)Å	Co1	8a	1/8	1/8	1/8	4.1(4)	0.27(1)
	Fe1	8a	1/8	1/8	1/8	4.1(4)	0.73(2)
	Co2	16d	1/2	1/2	1/2	2.3(3)	0.37(1)
	Fe2	16d	1/2	1/2	1/2	2.3(3)	0.63(2)
	O	32e	0.2622(4)	0.2622(4)	0.2622(4)	0.6(2)	1.0

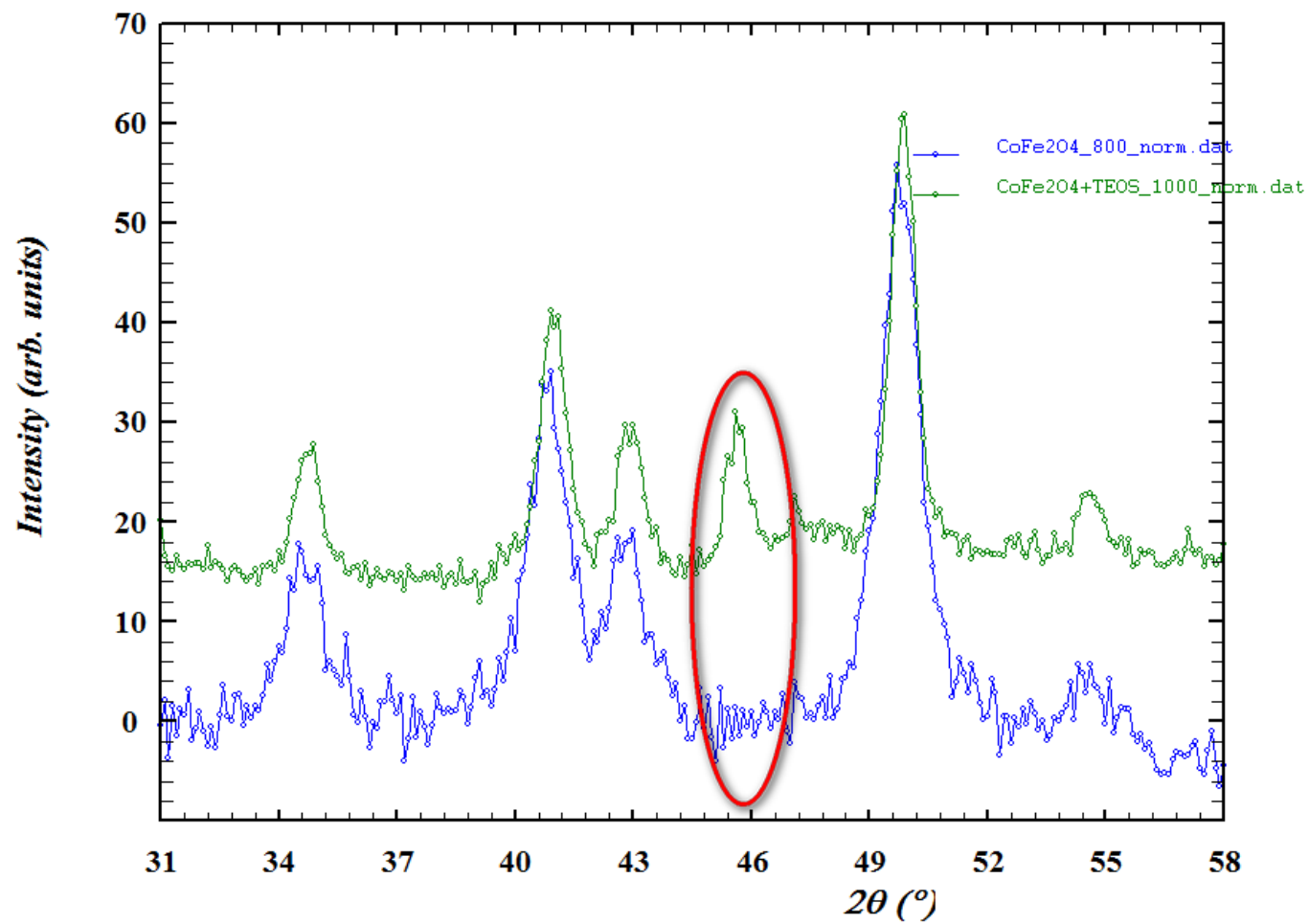


# Порошковая дифракция нейтронов



$D_{\text{окр}} \approx 7 \text{ нм}$

# Порошковая дифракция нейтронов

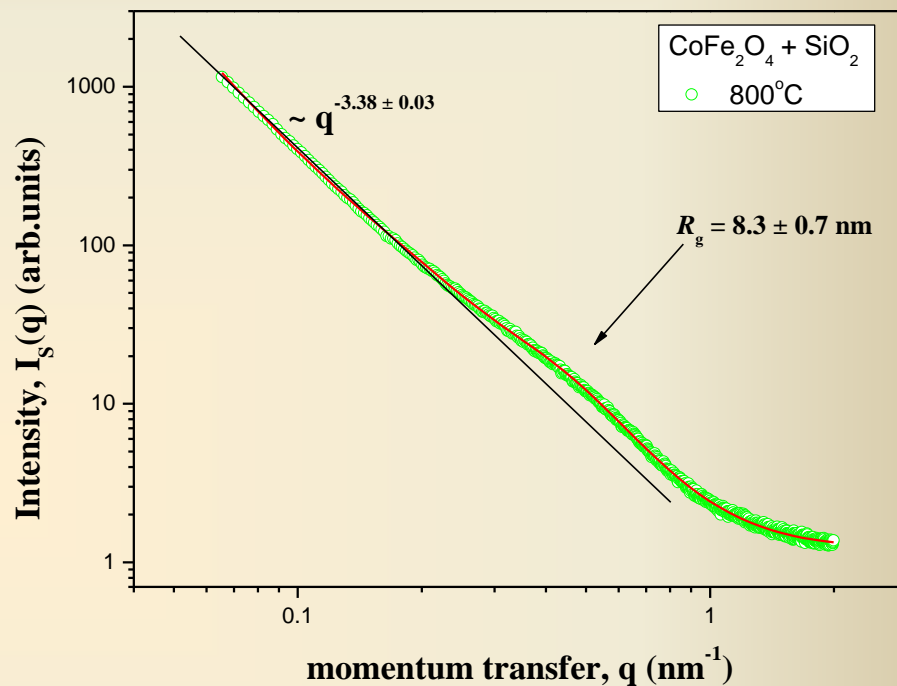
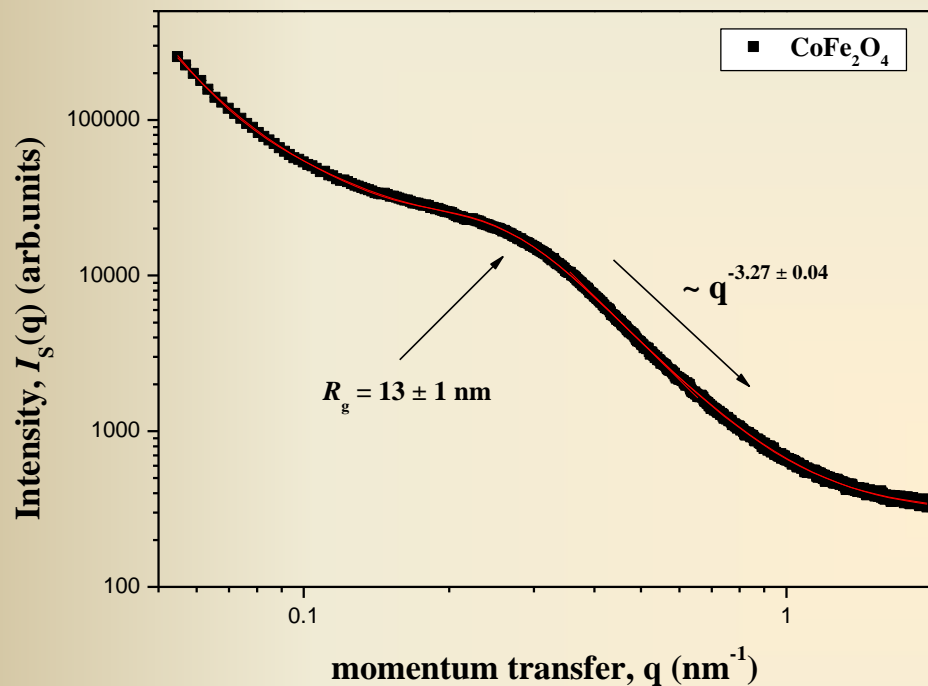


# Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей



**Institute of Macromolecular Chemistry**  
**3 pinhole collimation**

# Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей



Зависимости интенсивности  $I_s(q)$  МУРР образцами феррита кобальта и феррита кобальта в силикатной матрице, от переданного импульса  $q$ .

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \sum_{i=1}^m (G_i \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(-\frac{q^2 R_{g(i-1)}^2}{3}\right) \left[ \frac{(\text{erf}(qR_{gi}/\sqrt{6}))^3}{q} \right]^{n_i}) + I_{inc}$$

Амплитуда рассеяния нейтронов:

$$F(\vec{q}) = F_N(\vec{q}) + \vec{M}_\perp \vec{\sigma}$$

Интенсивность МУР ансамблем  $N$  магнитных частиц:

$$I(q) = \phi \cdot P(q)S(q)$$

Форм –фактор рассеивающих частиц

$$P(q) = (\Delta\rho \cdot F_N(q) \pm \Delta\eta \cdot F_M(q))^2$$

При  $S(q) = 1$ :

$$I(q, \alpha) = (\Delta\rho)^2 F_N^2 + ((\Delta\eta)^2 F_M^2 \pm 2\Delta\rho \cdot \Delta\eta \cdot F_N F_M) \cdot \sin^2 \alpha,$$

Неполяризованные нейтроны:

$$I(q, \alpha) = (\Delta\rho)^2 F_N^2 + (\Delta\eta)^2 F_M^2 \cdot \sin^2 \alpha.$$

Поляризованные нейтроны:

$$I^+(q, \alpha) = (\Delta\rho)^2 F_N^2 + ((\Delta\eta)^2 F_M^2 + 2P \cdot \Delta\rho \cdot \Delta\eta \cdot F_N F_M) \cdot \sin^2 \alpha,$$

$$I^-(q, \alpha) = (\Delta\rho)^2 F_N^2 + ((\Delta\eta)^2 F_M^2 - 2P\varepsilon \cdot \Delta\rho \cdot \Delta\eta \cdot F_N F_M) \cdot \sin^2 \alpha.$$

Магнитно-ядерная интерференция:

$$\Delta I(q, \alpha) = I^+(q, \alpha) - I^-(q, \alpha) = 2P(\varepsilon + 1) \cdot \Delta\rho \cdot \Delta\eta \cdot F_N F_M \cdot \sin^2 \alpha$$

$$\Delta I(q, \alpha) = I^+(q, \alpha) - I^-(q, \alpha) = 2P(\varepsilon + 1) \cdot \Delta\rho \cdot \Delta\eta \cdot F_N F_M \cdot \sin^2 \alpha$$

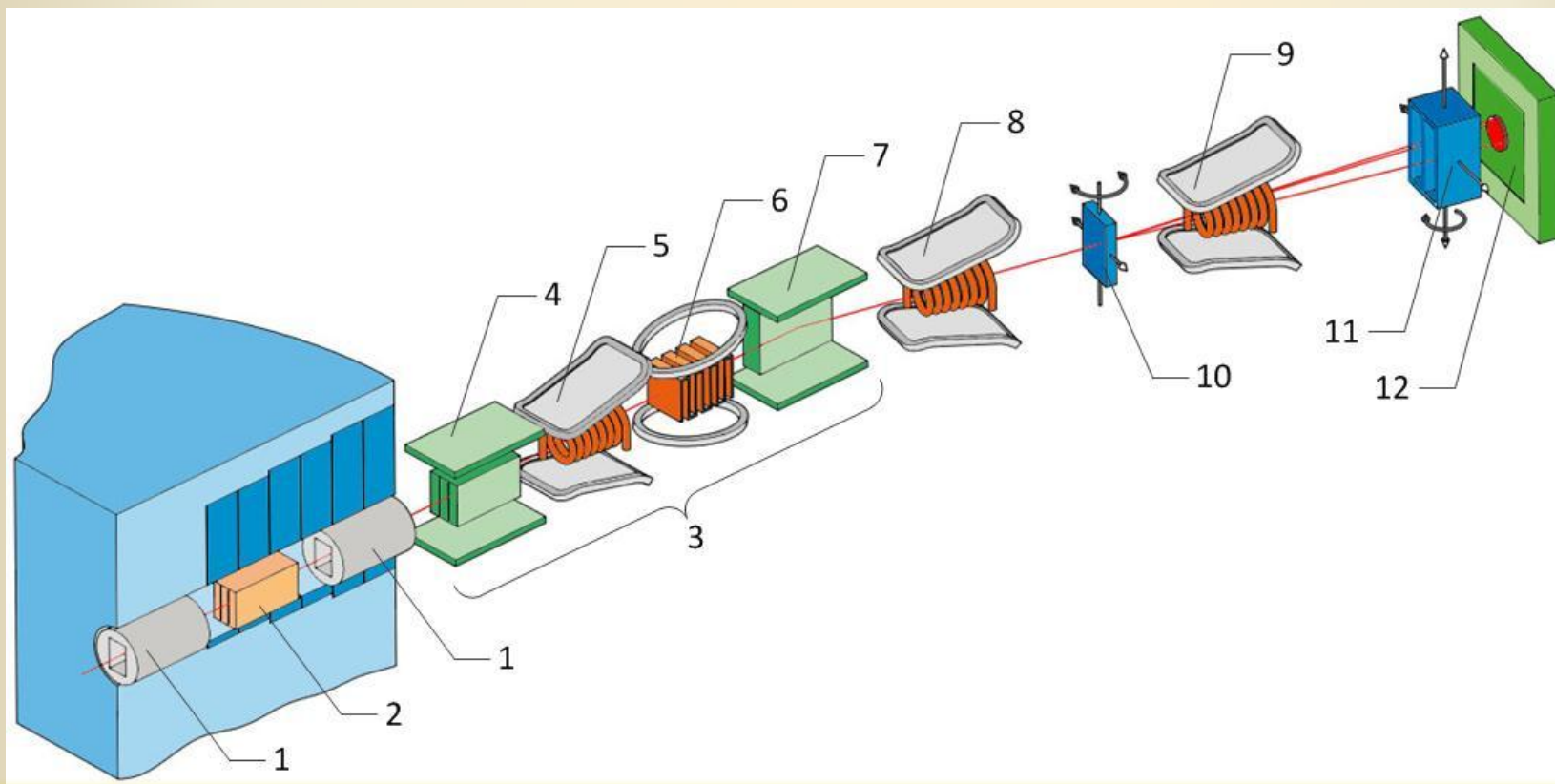
1. Магнитно-ядерная интерференция возникает, только если оба типа рассеяния осуществляются в одной и той же области  $q$ -пространства, то есть когда рассеивающая среда одновременно характеризуется как ядерным, так и магнитным контрастом.
2. Разница  $\Delta I(q)$  пропорциональна двум слагаемым:

$$\Delta I(q) \propto 2 \operatorname{Re} \left[ \langle \psi_0 \psi_M^* \rangle + \langle \psi_N \psi_M^* \rangle \right]$$

При этом из закона сохранения числа частиц следует:

$$\int \Delta I(q) dq = 0$$

3. Метод измерения магнитно-ядерной интерференции является разностным, т.е. он самомониторированный с физически нулевым эффектом при отсутствии магнитно-ядерной интерференции.

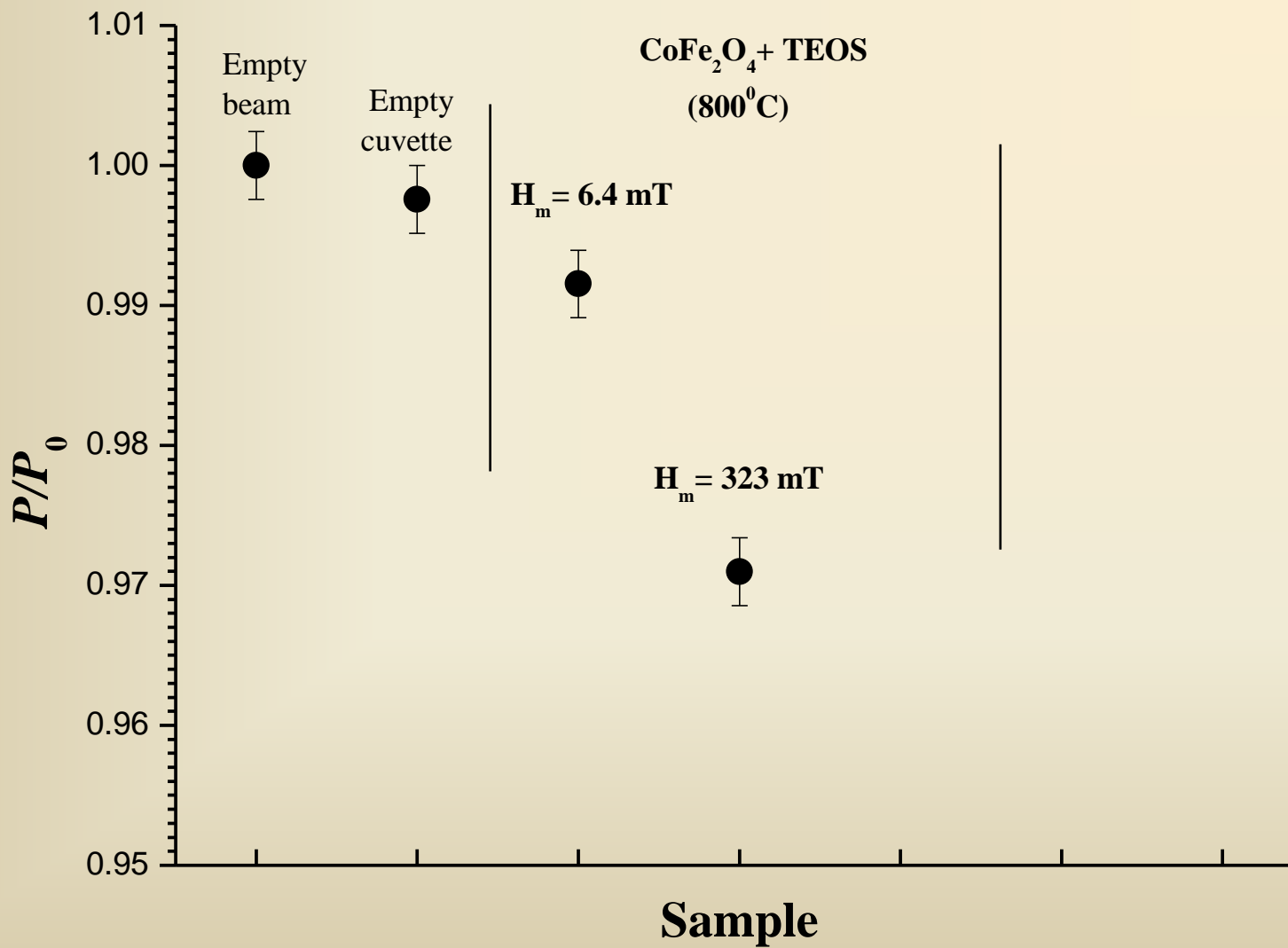


## Схема малоуглового дифрактометра поляризованных нейтронов «ВЕКТОР»

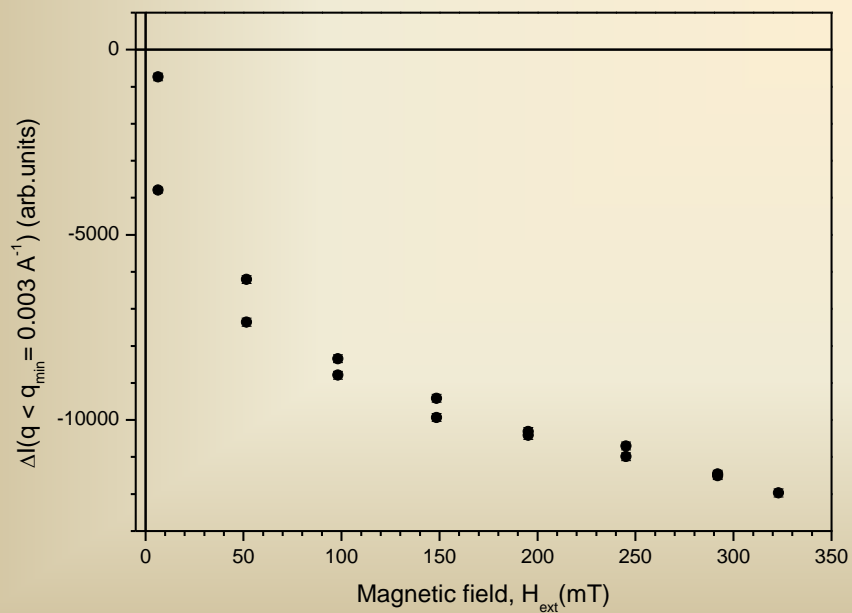
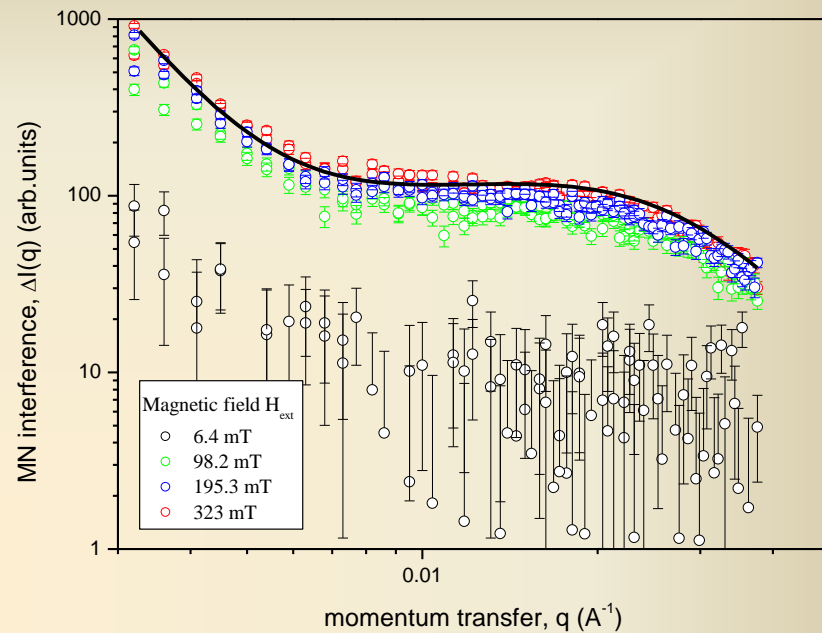
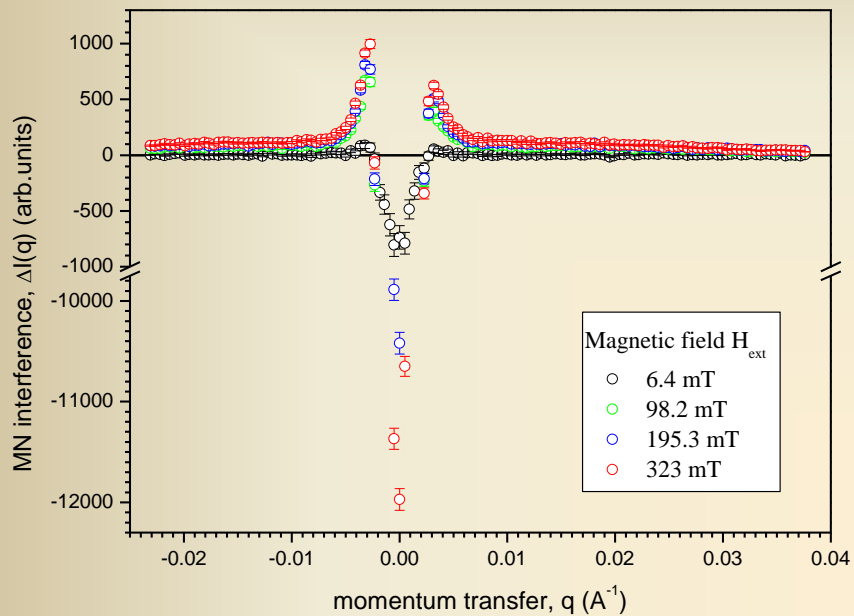
1 – коллиматор, 2 – зеркальный фильтр, 3 – магнитный монохроматор, 4 – поляризатор, 5 – адиабатический флиппер, 6 – резонансный флиппер, 7 – анализатор, 8, 9 – адиабатические флипперы, 10 – узел образца, 11 – анализатор, 12 – 2-х координатный детектор (ПЧД).



# Измерение поляризации



# Феррит кобальта



$$\Delta I_{MN}(q) = \frac{A}{q^4} + \frac{B}{((q - q_{\text{max}})^2 + \kappa^2)^2}$$

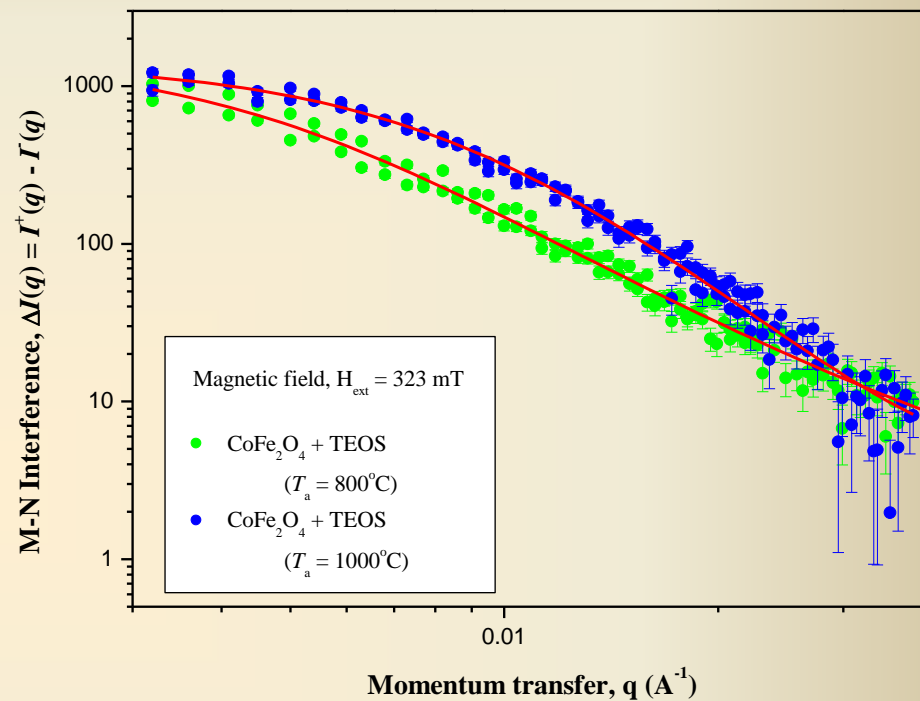
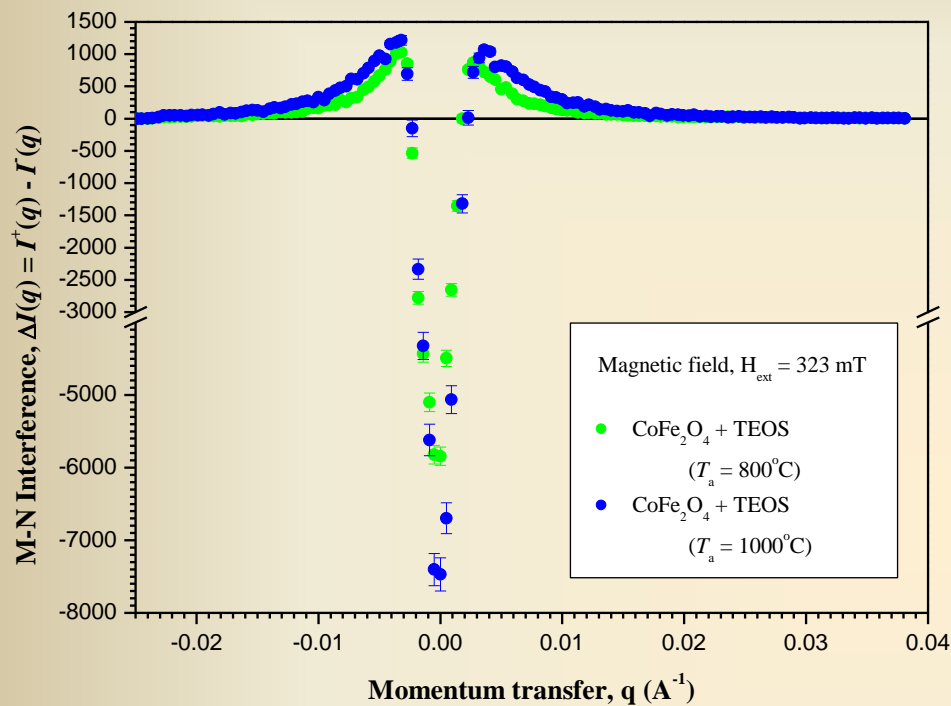
$$\kappa = 1/R_c$$

$$R_c \approx 5.7 \pm 0.5 \text{ nm}$$

$$q_{\text{max}} = 2\pi/\xi$$

$$\xi \approx 31 \pm 7 \text{ nm}$$

# Феррит кобальта матрице SiO<sub>2</sub>



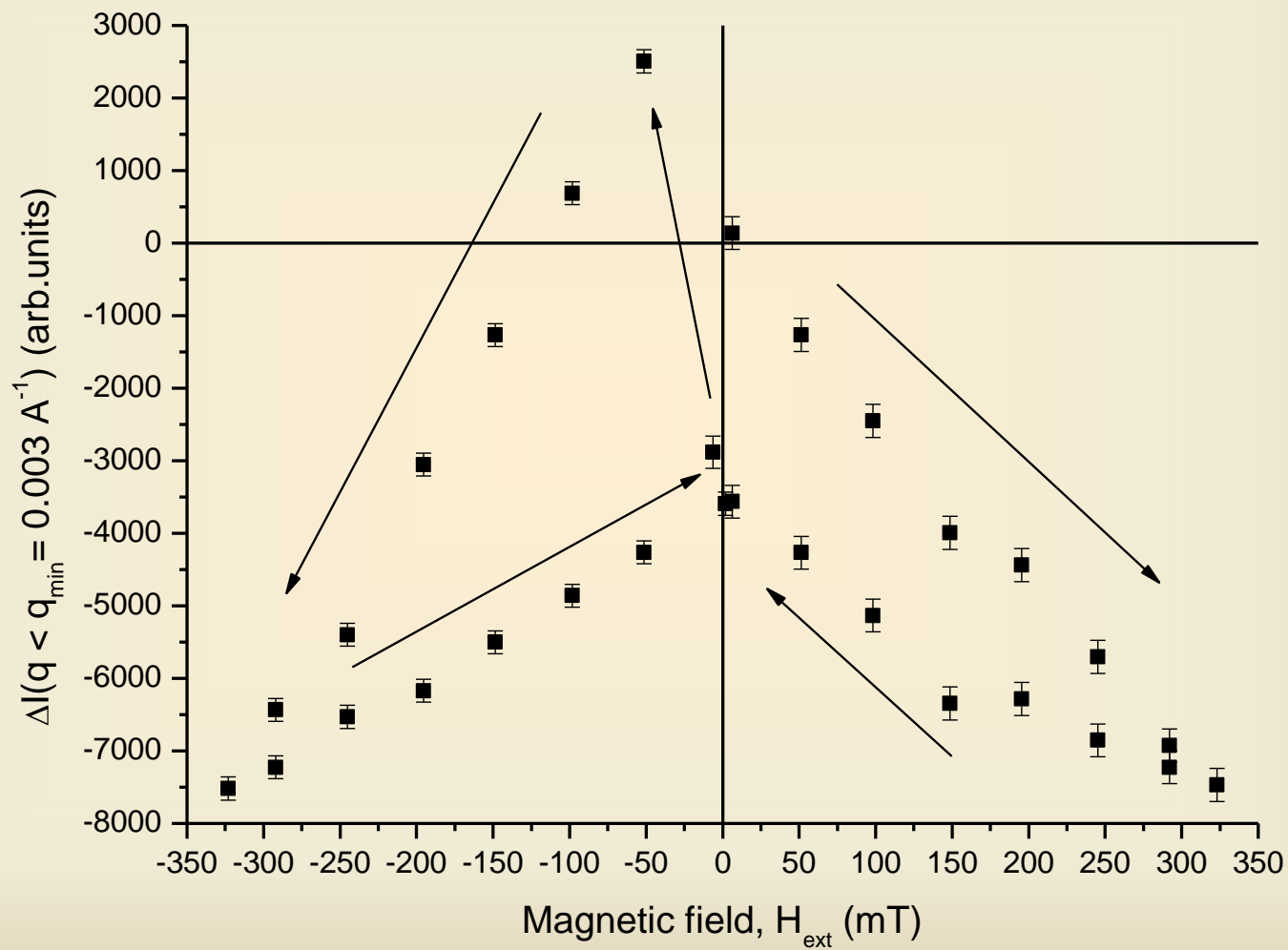
$$T_a = 800^\circ\text{C} \quad \Delta I_{MN}(q) = \frac{A}{(q^2 + \kappa^2)^2} + \frac{B}{(q^2 + \kappa^2)}$$

$$R_c = 20 \pm 3 \text{ nm}$$

$$T_a = 1000^\circ\text{C} \quad \Delta I_{MN}(q) = \frac{A}{(q^2 + \kappa^2)^2}$$

$$R_c = 13.5 \pm 2 \text{ nm}$$

# Феррит кобальта матрице $\text{SiO}_2$





**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**