НАНОЧАСТИЦЫ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА В SiO_2-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

МУРомец 2015, Гатчина, 23 - 25.09.2015

Постановка задачи

- 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 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$;
- 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**

Схема синтеза частиц $CoFe_2O_4$ в SiO_2 матрице

Двухстадийный кислотный гидролиз

$Si(OEt)_4 + EtOH + H_2O + HNO_3$
(1:1,6:2,5:0,001)

↓

Кремнезоль
(выдержка 24 часа ,T = 5°C)

↓

Водный раствор
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

↓

Старение геля
(T = 20°C)

↓

Ксерогель
(сушка, 100°C)

↓

$23CoO \cdot 31Fe_2O_3 \cdot 46SiO_2$ масс.%
Отжиг при 800 и 1000 °C

I - стадия

II - стадия

Ксерогель
(осаждение, сушка, 60°C)

↓

$CoFe_2O_4 \cdot 46SiO_2$

Образцы

1. $CoFe_2O_4$
2. $CoFe_2O_4 – SiO_2$, 800°C
3. $CoFe_2O_4 – SiO_2$, 1000°C

Методы анализа

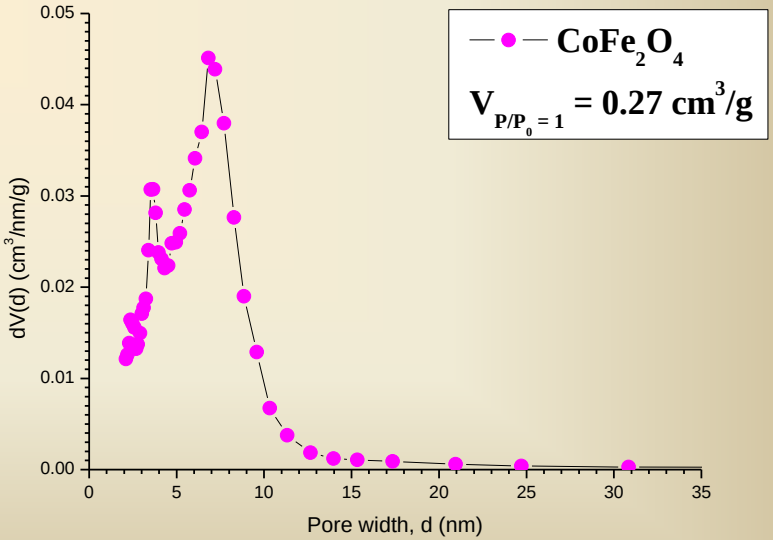
- Низкотемпературная адсорбция азота (BET, BJH);
- Растровая электронная микроскопия (РЭМ);
- Порошковая дифракция нейтронов;
- SAXS;
- SAPNS

Низкотемпературная адсорбция азота

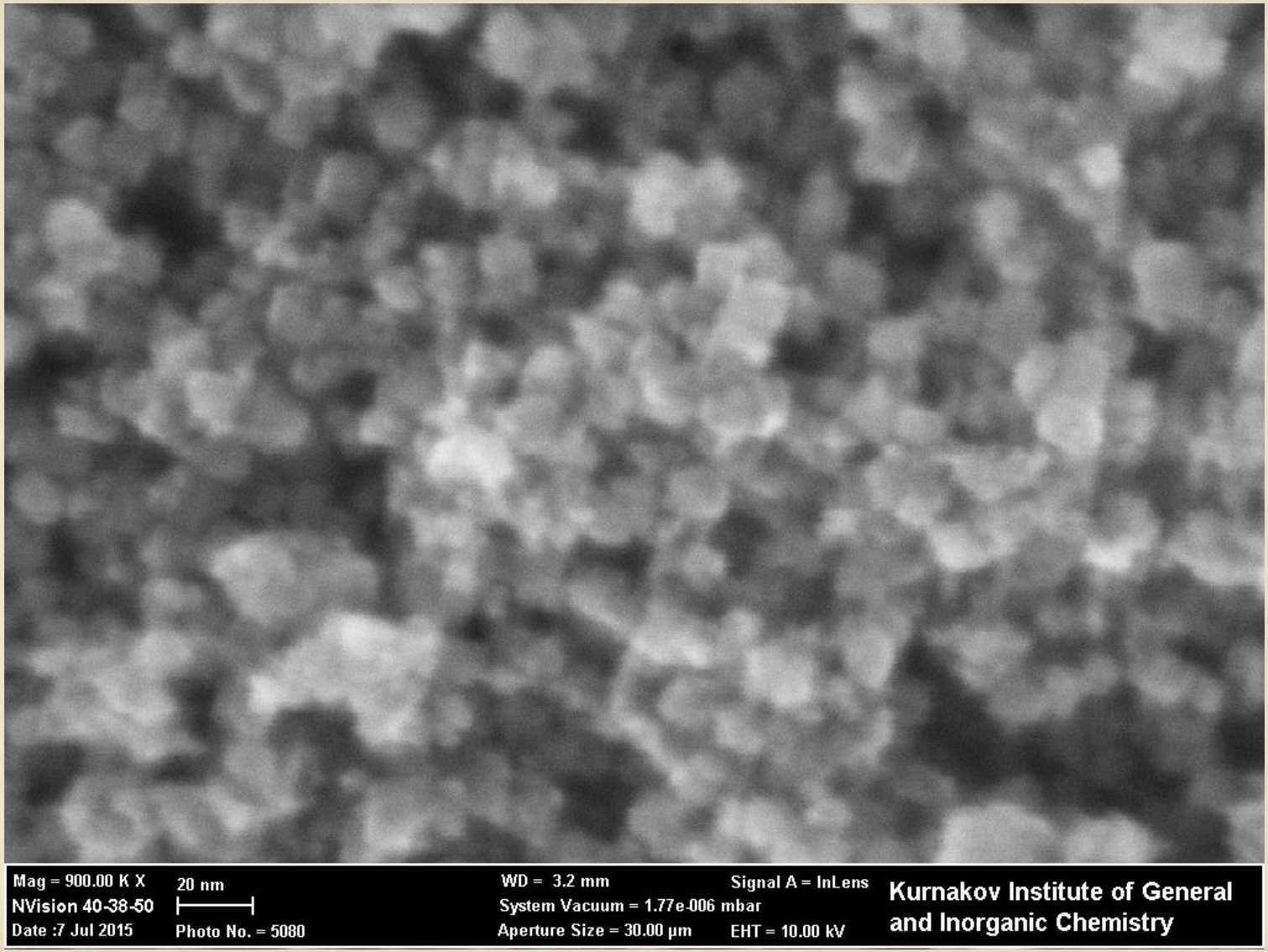
Удельная площадь поверхности по методу БЭТ

- $CoFe_2O_4 \approx 150\ m^2/g$;
- $CoFe_2O_4 + SiO_2$ (800°C) $\approx 300\ m^2/g$;
- $CoFe_2O_4 + SiO_2$ (1000°C) $\approx 8\ m^2/g$;

Распределение пор по размерам по методу BJH



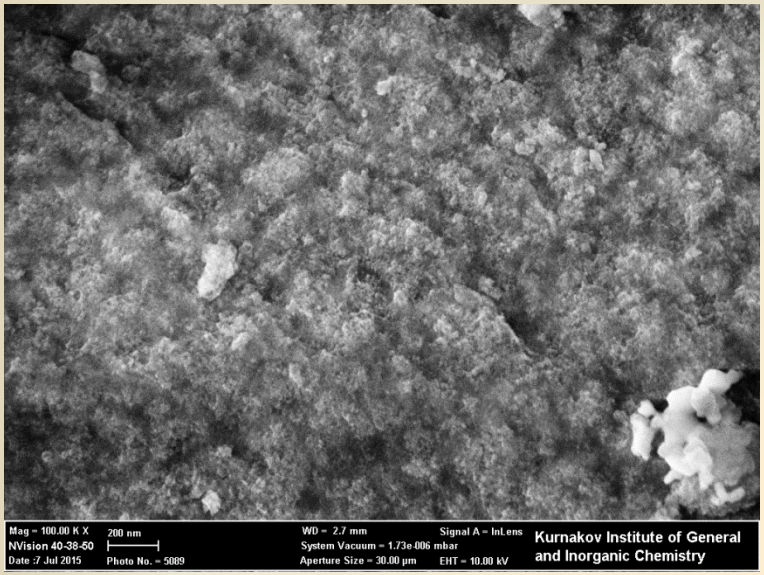
Растровая электронная микроскопия

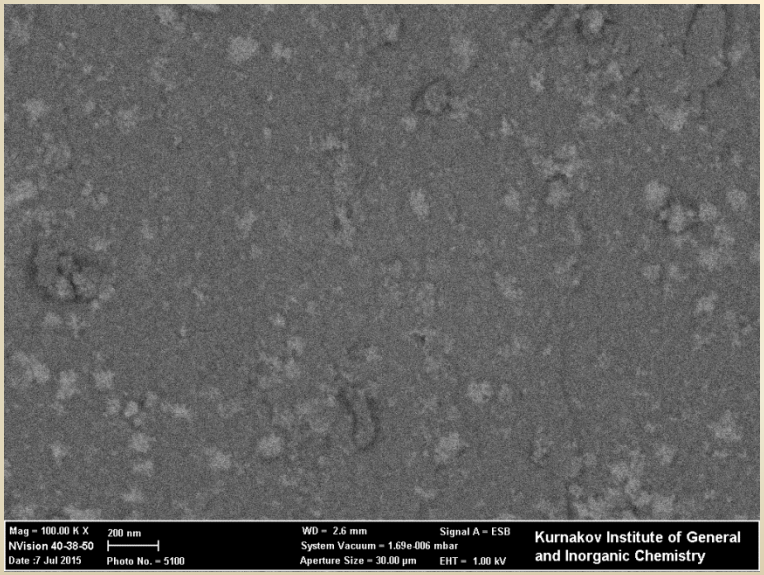


$CoFeO_4$

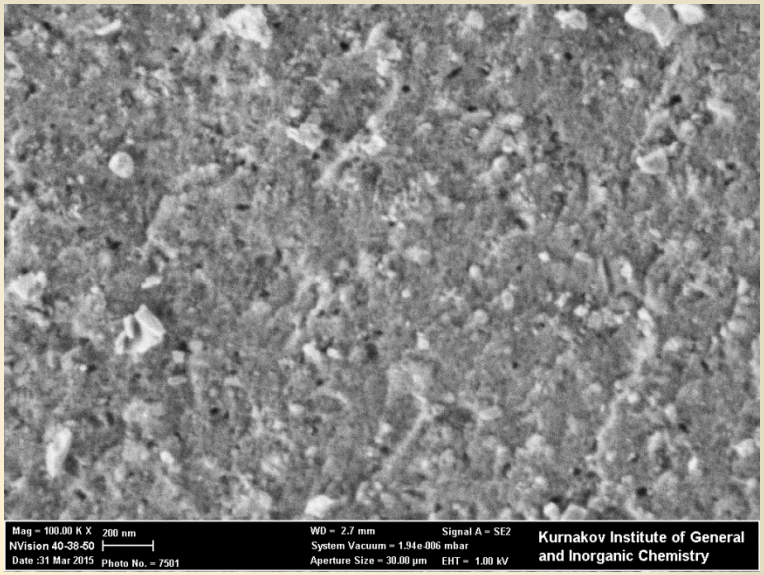
Растровая электронная микроскопия

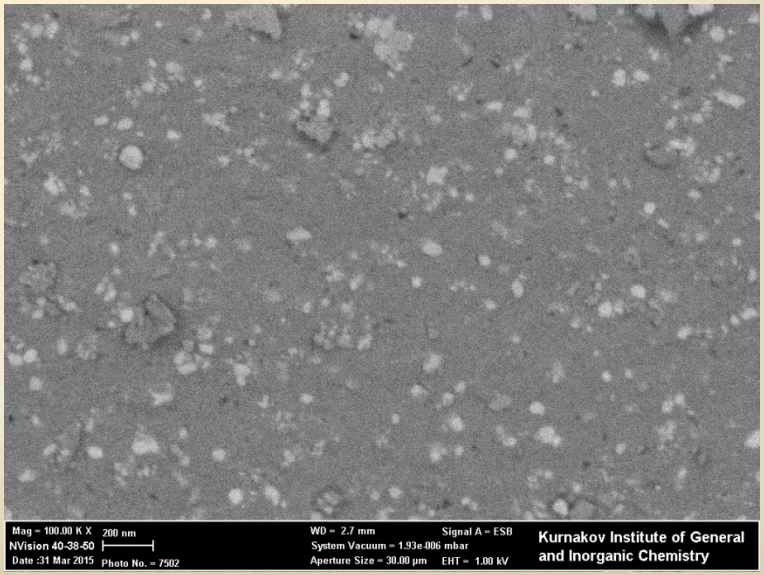
$CoFeO_4 + SiO_2$ (800^{0}C)



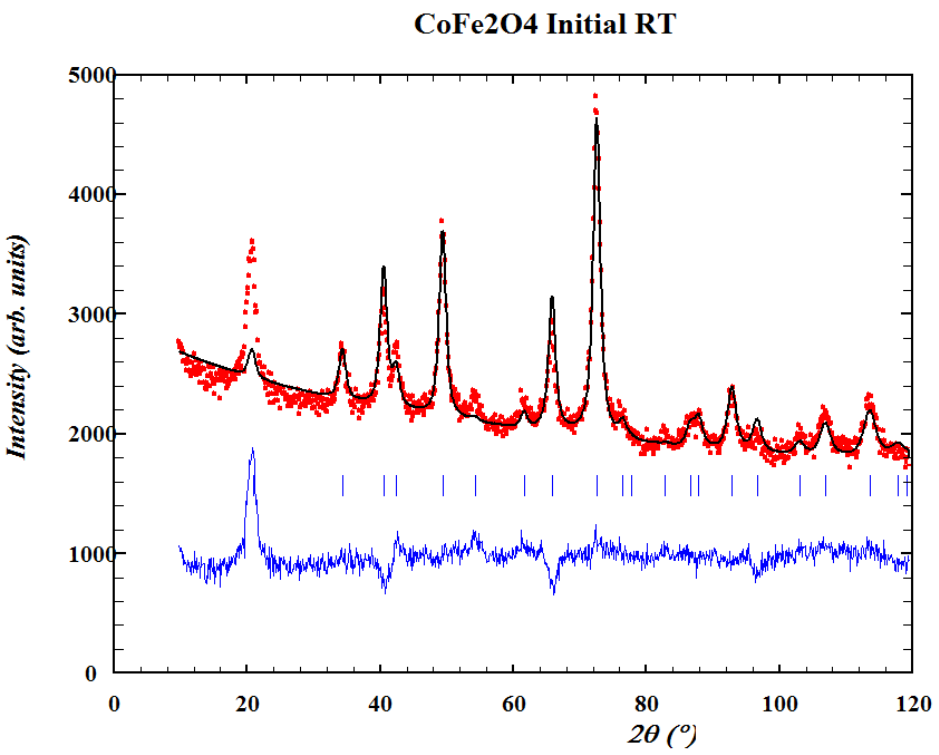


$CoFeO_4 + SiO_2$ (1000^{0}C)





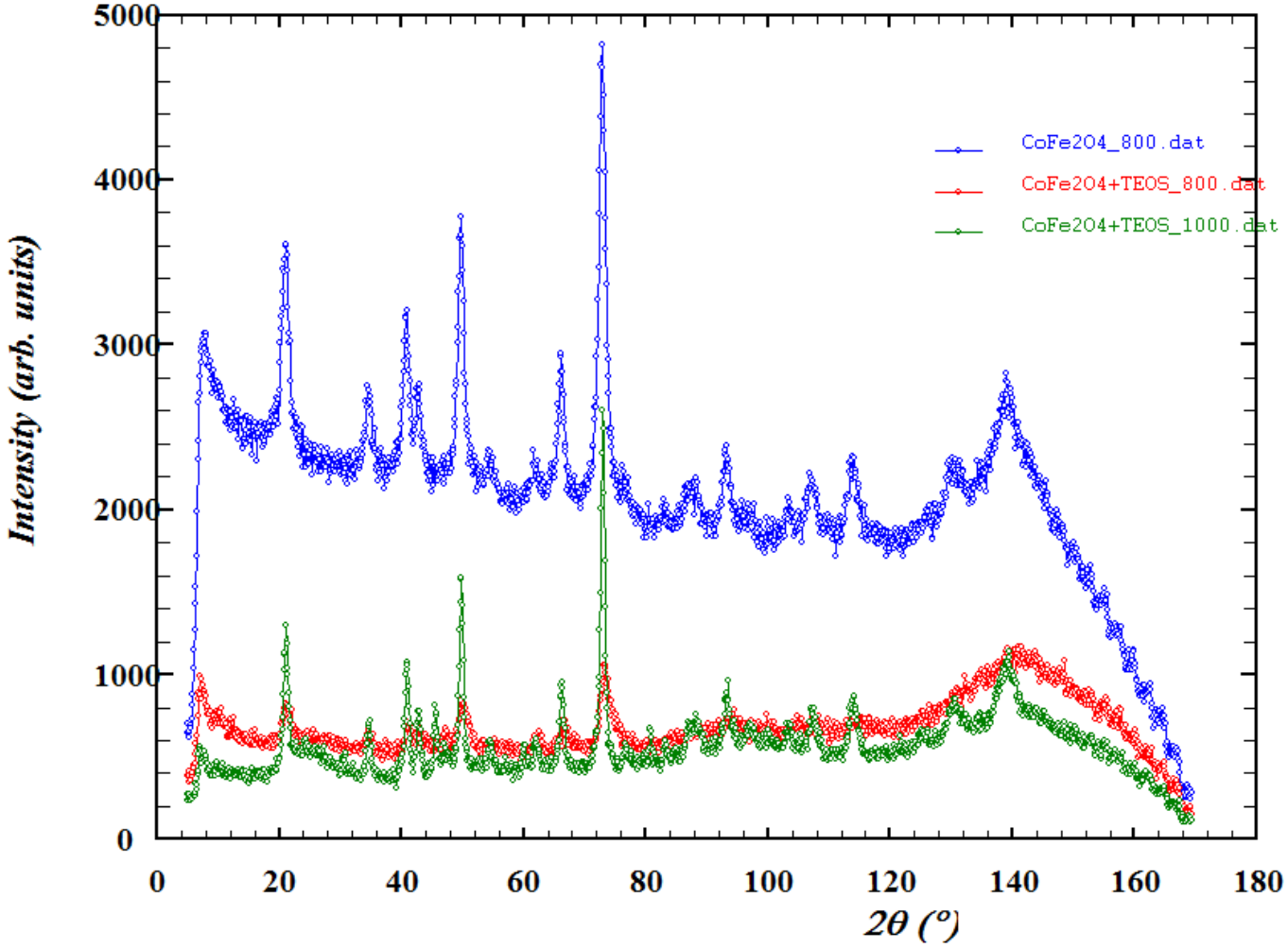
Порошковая дифракция нейтронов



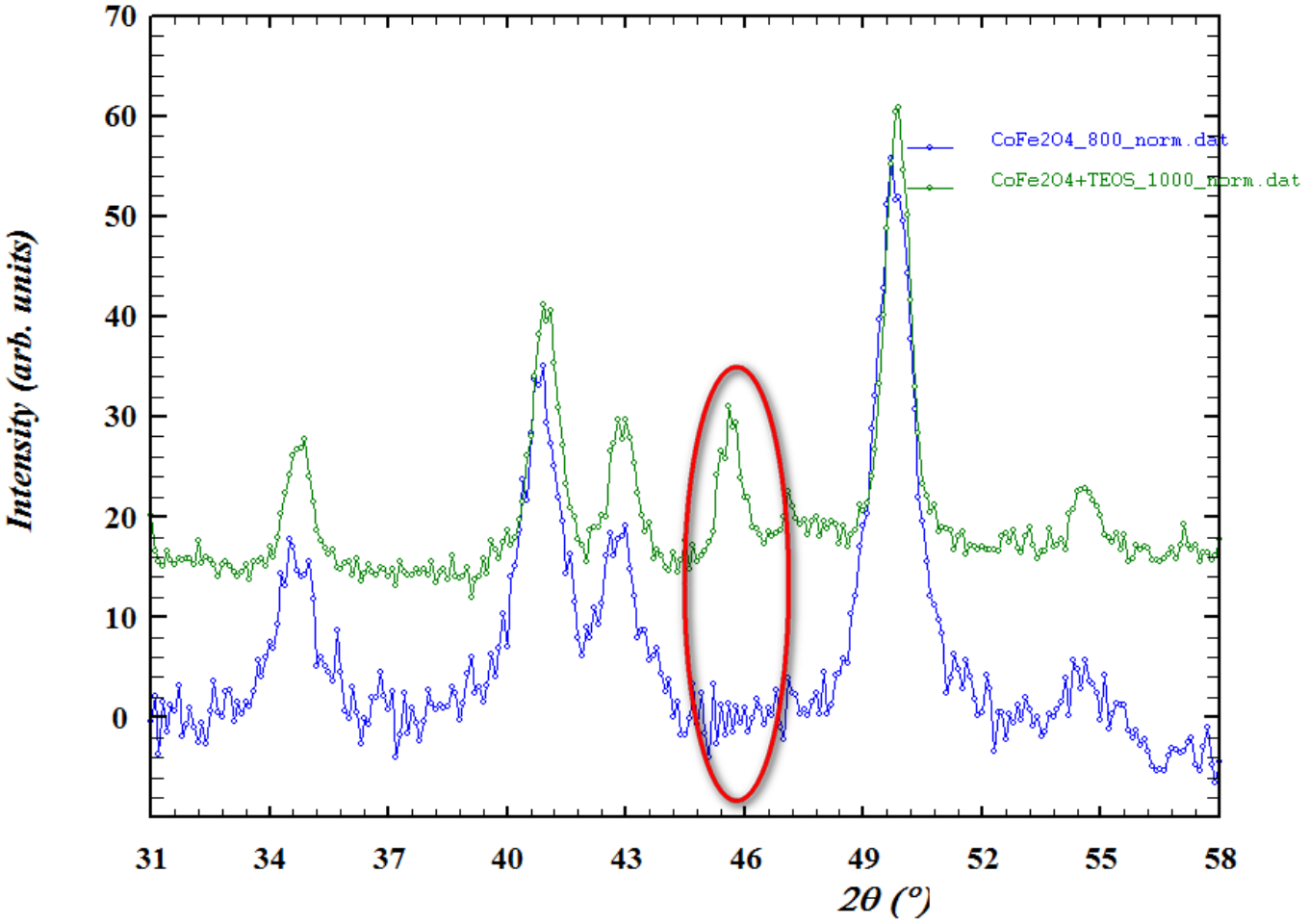
Данный образец имеет кубическую структуру с пространственной группой **Fd-3m** в обозначениях Германа-Могена и - **F4vw2vw3** в обозначениях Холла (№227, setting 2 по Международным кристаллографическим таблицам). Таким образом, структура исследуемого образца представляет собой частично инвертированную шпинель – и в тетраэдрических, и в октаэдрических позициях находятся как катионы $\mathbf{Co^{2+}}$, так и $\mathbf{Fe^{3+}}$, и в целом формулу исследуемого вещества можно в первом приближении записать как $\mathbf{(Fe_{0.73}Co_{0.27})(Fe_{0.63}Co_{0.37})_2O_4}$.

R_p=42.6 R_{wp}=35.4 R_e=14.9 χ^2=5.664							
a	атом	позиция	X	Y	Z	B	заселен-ность
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

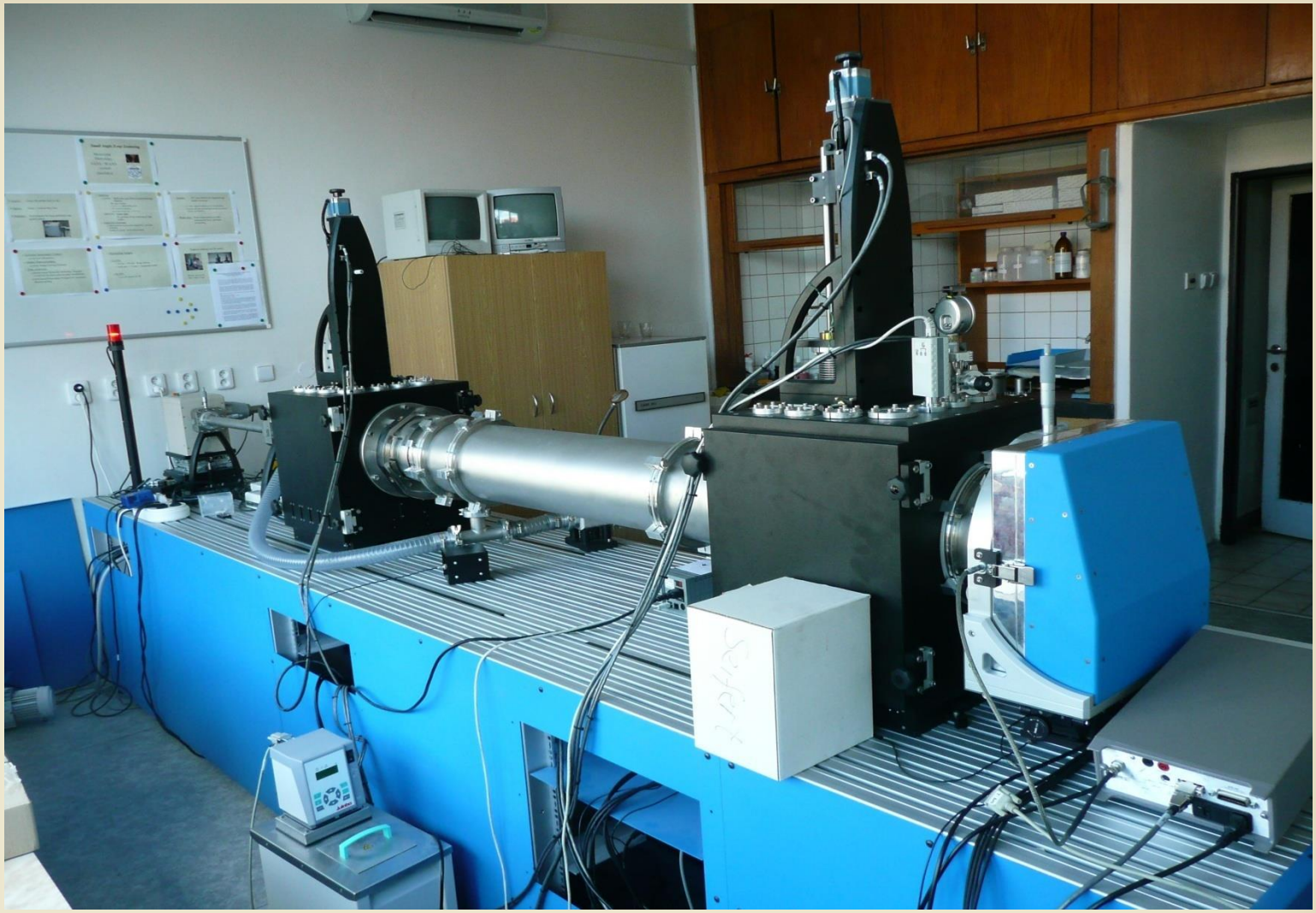
Порошковая дифракция нейтронов



Порошковая дифракция нейтронов



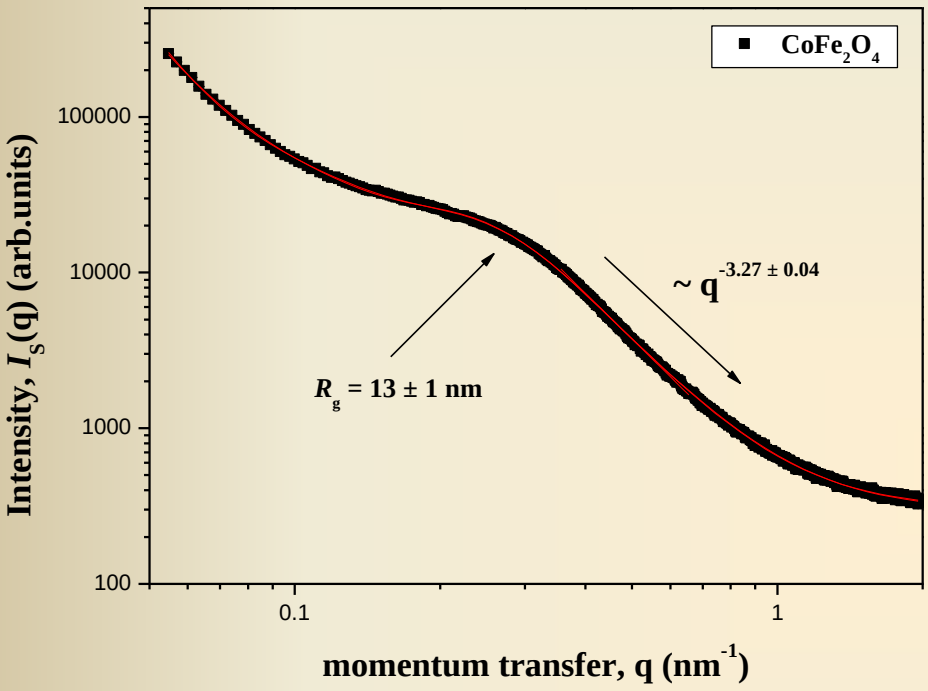
Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей

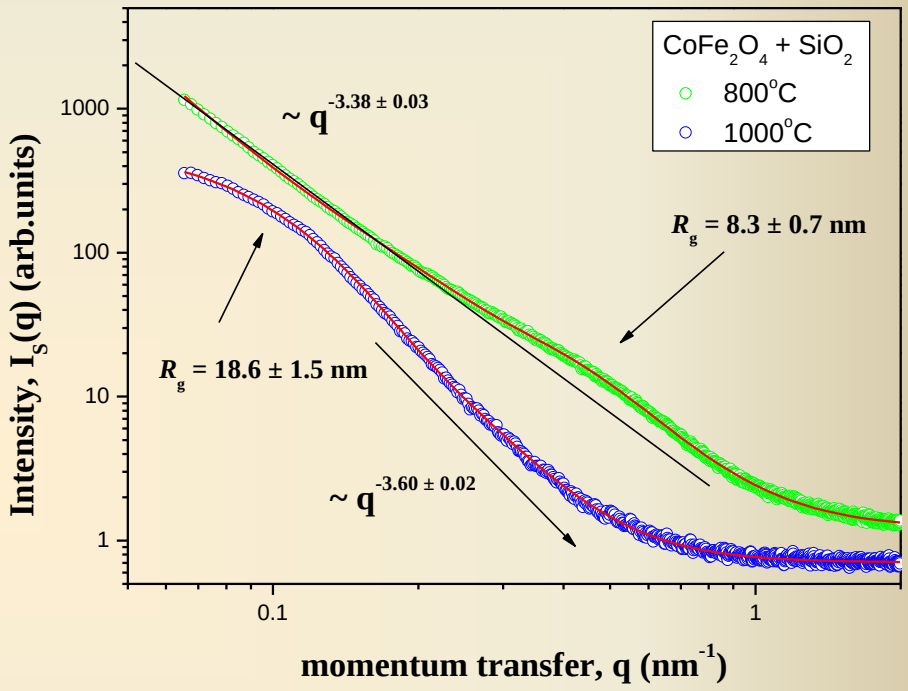


Institute of Macromolecular Chemistry

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.

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

Малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов

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:

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

Малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов

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:

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

Магнитно-ядерная интерференция

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

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:

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

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 само мониторированный с физически нулевым эффектом при отсутствии магнитно-ядерной интерференции.

Установка малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов

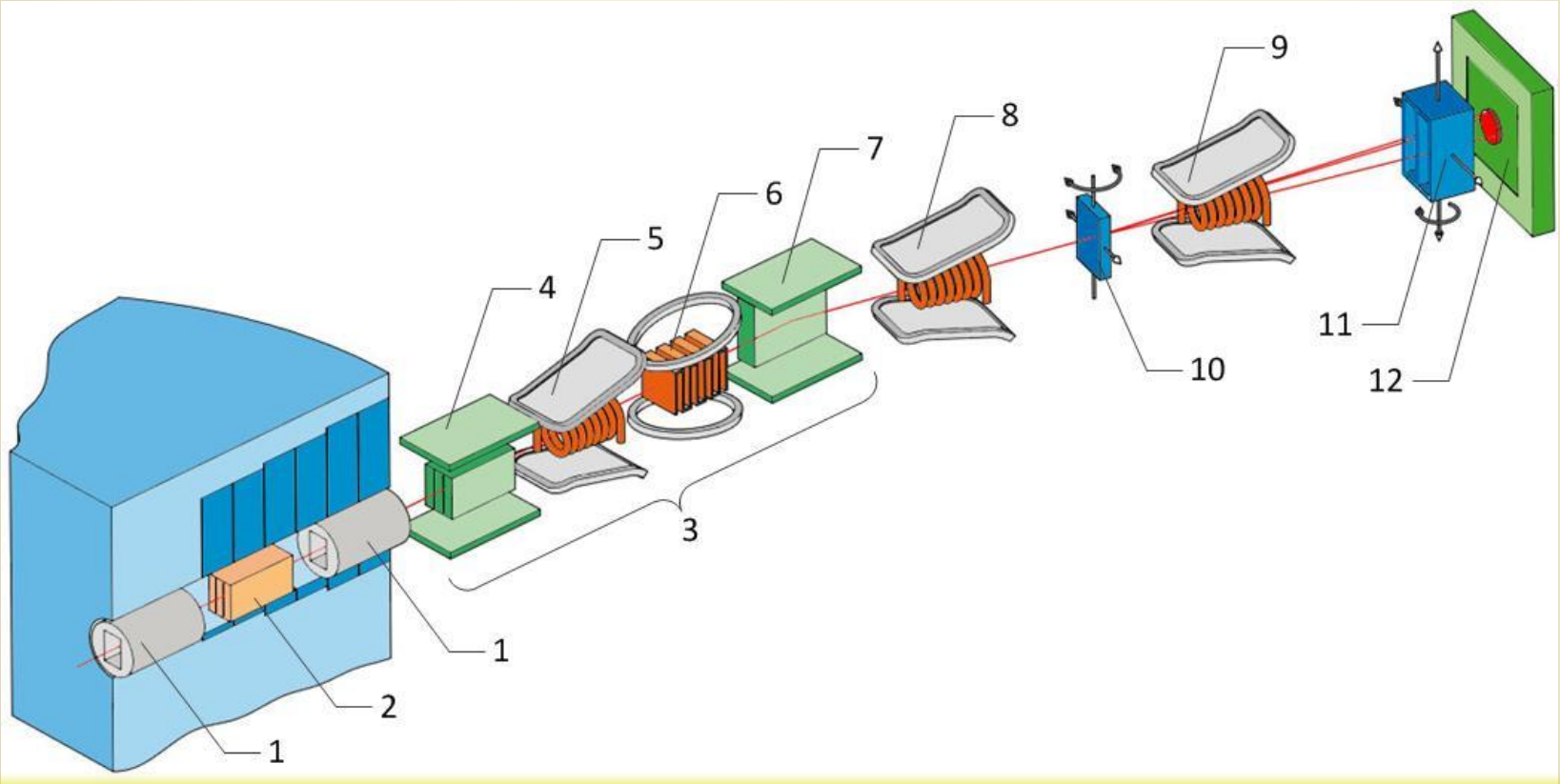
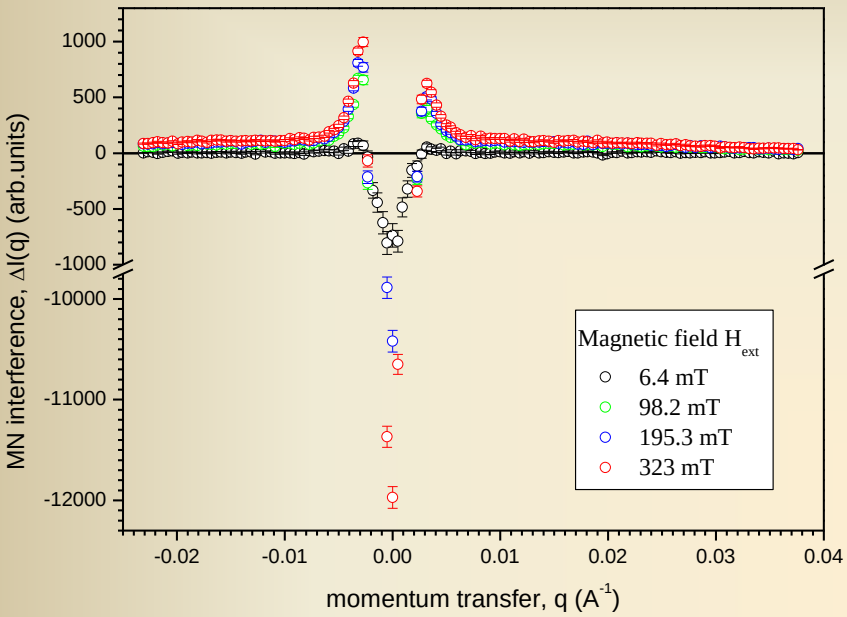
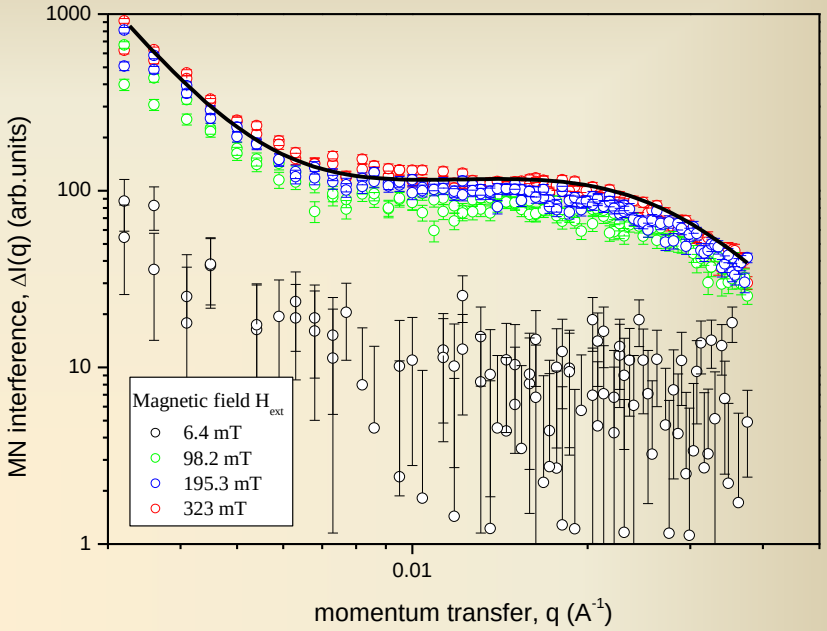
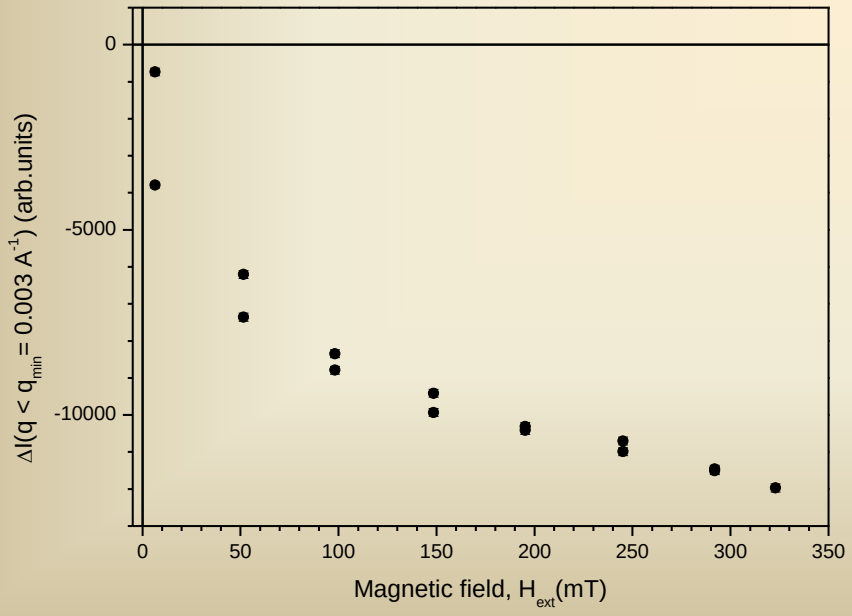


Схема малоуглового дифрактометра поляризованных нейтронов «ВЕКТОР»
1 – коллиматор, 2 – зеркальный фильтр, 3 – магнитный монохроматор, 4 – поляризатор, 5 – адиабатический флиппер, 6 – резонансный флиппер, 7 – анализатор, 8, 9 – адиабатические флипперы, 10 – узел образца, 11 – анализатор, 12 – 2-х координатный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

Феррит кобальта





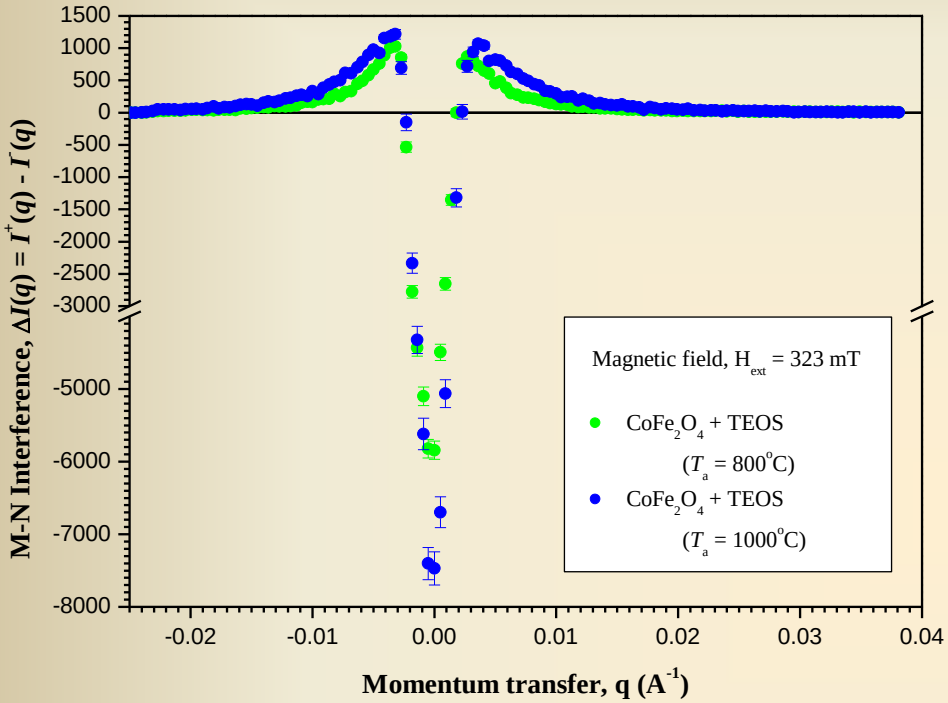


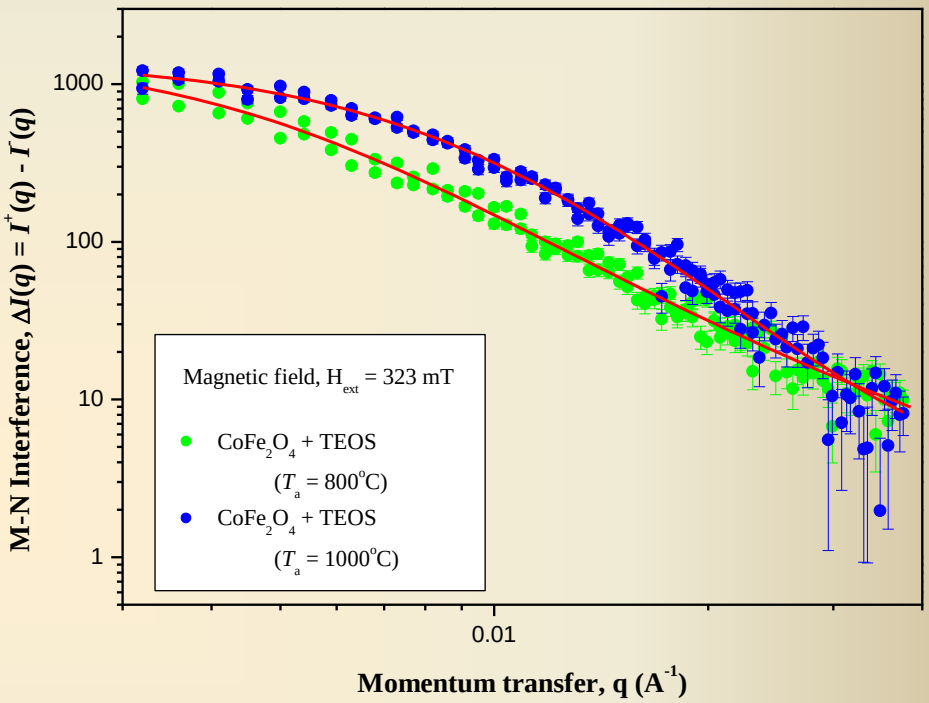
$$\Delta I_{MN}(q) = \frac{A}{q^4} + \frac{B}{((q - q_{\max})^2 + \kappa^2)^2}$$

$$\kappa = 1/R_c \qquad R_c \approx 3.9 \pm 0.5 \text{ nm}$$

$$q_{\max} = 2\pi/\xi \qquad \xi \approx 42 \pm 5 \text{ nm}$$

Феррит кобальта матрице SiO_2





$T_a = 800^0C$

$$\Delta I_{MN}(q) = \frac{A}{(q^2+\kappa^2)^2} + \frac{B}{(q^2+\kappa^2)}$$

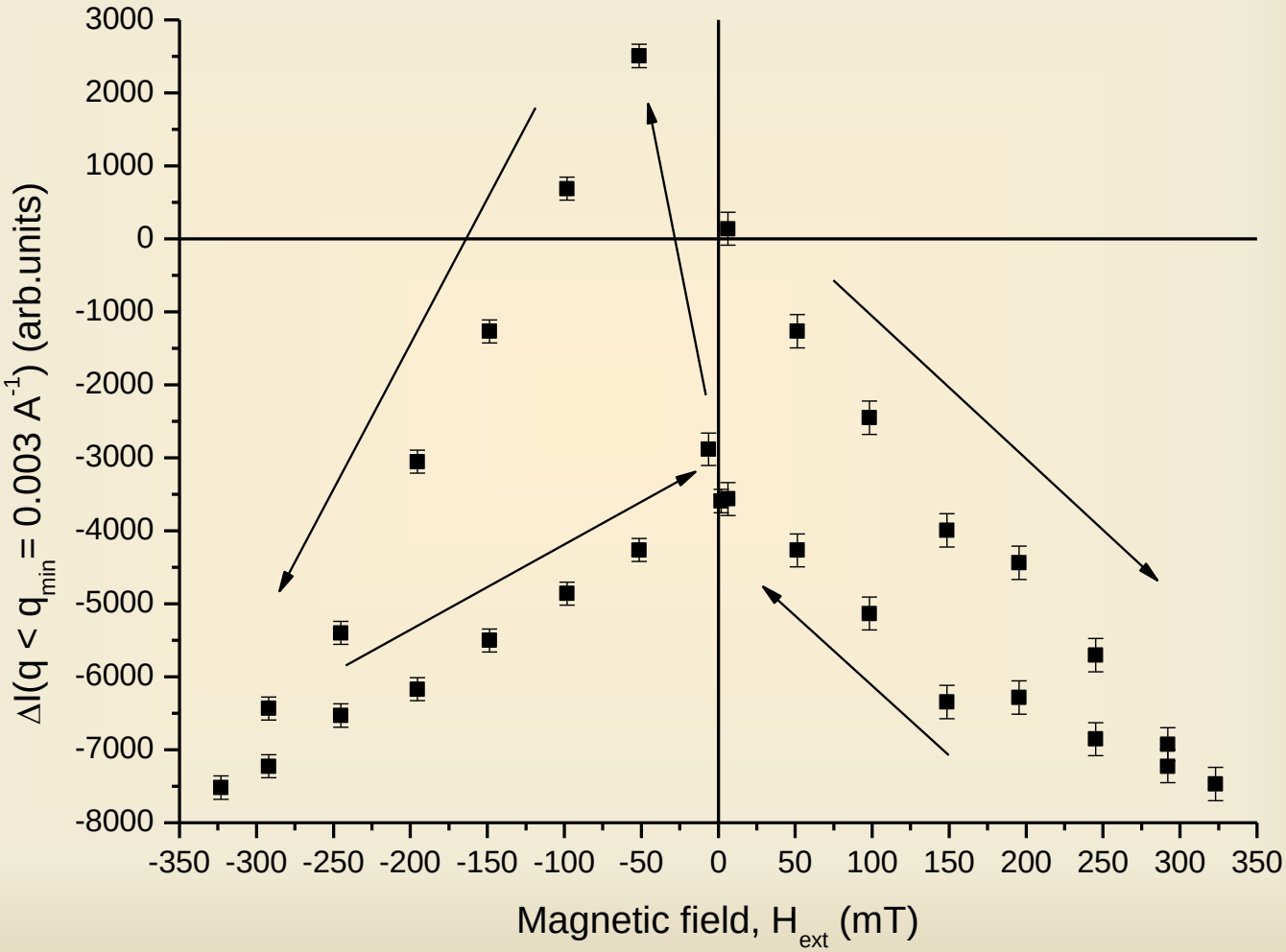
$R_c = 20 \pm 3$ nm

$T_a = 1000^0C$

$$\Delta I_{MN}(q) = \frac{A}{(q^2+\kappa^2)^2}$$

$R_c = 13.5 \pm 2$ nm

Феррит кобальта матрице SiO_2



СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!