

Голосовский И. В.
Научные исследования в 2010 году.

Доклад на сессии Ученого совета ОНИ и Ученого совета
ПИЯФ. Январь 2011.

Магнитные гетерогенные наноструктуры

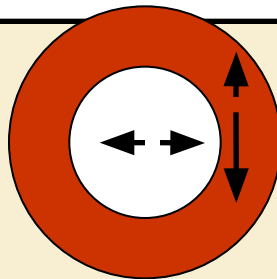
Системы "ядро-оболочка"

Система $MnO/\gamma-Mn_2O_3$.

Система FeO/Fe_3O_4

Определена временная эволюция структуры и морфологии системы.

Обнаружено, что вокруг наносистемы образуется еще одна оболочка со специфическими свойствами.



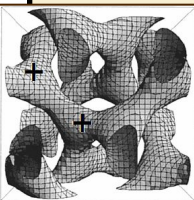
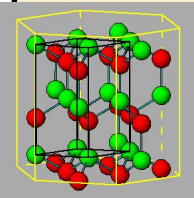
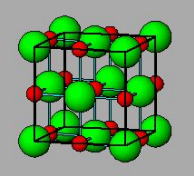
Наноструктурированные магнетики

Выполнены нейтрон-дифракционные (ILL-D1B) эксперименты с наночастицами CoO с кристаллической структурой "вюрцита" и "цинковой обманки", а также Ni со гексагональной структурой, которые в обычных условиях не существуют.

Обнаружена несоразмерная магнитная структура в CoO .

Начаты исследования наноструктур на основе **магнетита**, внедренного в антиферромагнитную (Co_3O_4) реплику мезопористой матрицы **KIT-6** с гироидальной морфологией.

Начаты исследования магнитных пористых стекол с внедренными наночастицами магнетита и сегнетоэлектрика.



Атомные колебания в наночастицах

Продолжены дифракционные исследования атомного движения в наночастицах легкоплавких металлов **Ga** и **Bi**, наноструктурированных в пористом стекле.

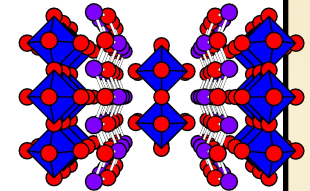
- Показано, что кристаллическая структура наночастиц Ga зависит от скорости кристаллизации.
- Выяснена температурная эволюция структуры.
- Обнаружена сильная текстура, построена ее модель.
- Обнаружено сильное уменьшение температуры Дебая, обусловленное "смягчением" спектра колебаний.

Ю. А. Кибалин, И. В. Голосовский и др., "Применение метода дифракции нейтронов для изучения атомных колебаний в наноструктурированных объектах", Научно-технические ведомости СПбГПУ, 94, 59, 2010.

Функциональные материалы

Завершены исследования магнитного поведения мультиферроика $Tb_{0.95}Bi_{0.05}MnO_3$ (BER-BESSY). Приготовлена публикация.

Суперионники $Bi_4(V,Fe)_2O_{11}$ (фазы Ауривиллиуса) – новые материалы для мембран топливных элементов (LLB, 3T2).



- Показано, что магнетизм в системе обусловлен примесной оксидной фазой гематита.
- Обнаружен неизвестный ранее структурный переход в рамках моноклинной сингонии с потерей инверсии.
- Обнаружена структурная перестройка при постоянной температуре (300 °C) с временем релаксации несколько суток.

Выполнены нейтронографические (ILL-D20) и SQUID- эксперименты на новых мультиферроиках-релаксорах $BiFeO_3$ - $PbTiO_3$.

Разное

*Магнитные эпитаксиальные пленки
 MnF_2 и NiF_2 .*

Эксперимент принят в LLB (6T2).

*Магнитные пленки $MnGa$ с
рекордной коэрцитивной силой.*

*Определен фазовый состав и
кристаллические структуры
входящих фаз:*

$Mn_3Ga + \beta-Mn(Ga) + Ga$.

*И. В. Голосовский и др., "Температурная
эволюция структуры наночастиц оксида меди в
пористых стеклах",
Кристаллография, 56, 170, 2011.*

*Принята к публикации глава в книге "Neutron
scattering methods and studies", издательство
Nova Science Publishers, Inc. NY:*

*I. V. Golosovsky, "Neutron and x-ray diffraction
studies of nanoparticles confined within porous
media."*

Наноструктурированные гетерогенные системы – физические основы спинтроники

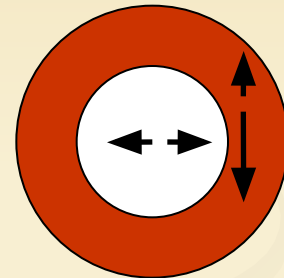
2009-2010, система $MnO/\gamma-Mn_2O_3$.

1. I.V. Golosovsky et al., PRL 102, 247201, 2009.
2. A. López-Ortega, D. Tobia, E. Winkler, I. Golosovsky et al, JACS, 132, 9398, 2010.

2010-2011, система FeO/Fe_3O_4

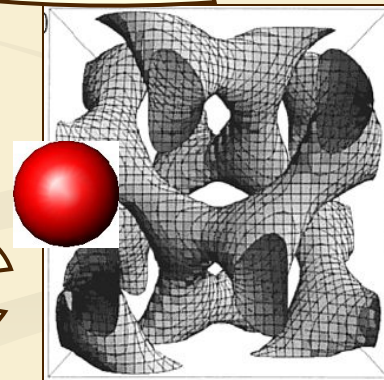
2010-2012 система на основе реплики мезопористой матрицы с гироидальной морфологией Co_3O_4/Fe_3O_4 .

ядро-оболочка

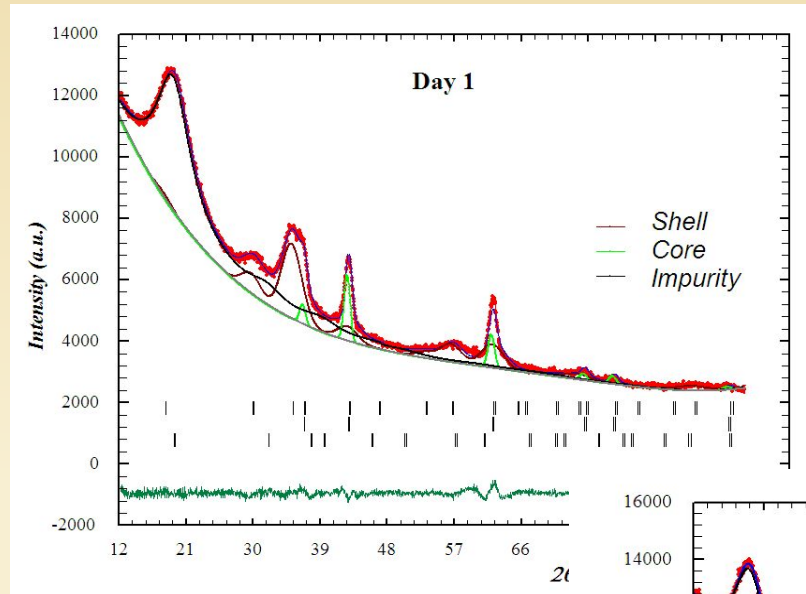
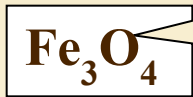
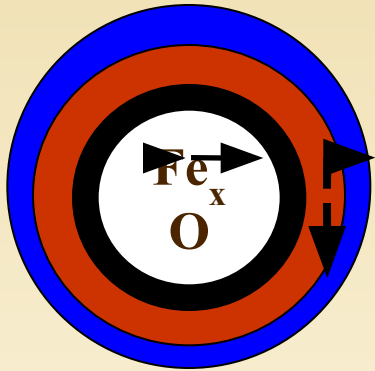


Co_3O_4
антиферромагнетик

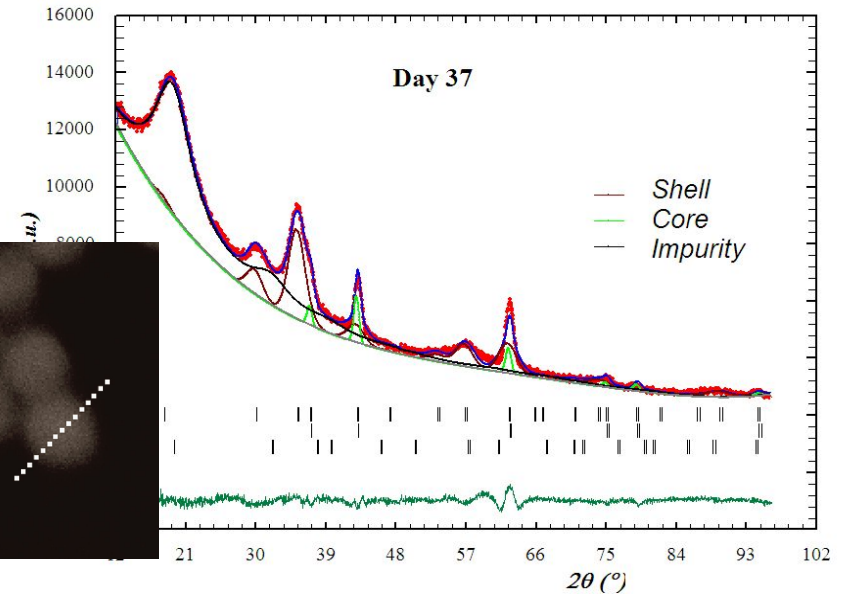
Fe_3O_4
ферромагнети
к



Система "ядро-оболочка" FeO/Fe_3O_4

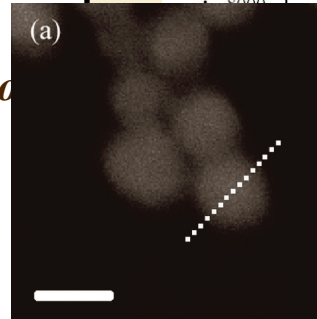


Профильный анализ двух типичных спектров – новый (свежий) образец и старый (выдержанный). Рентгеновский дифрактометр X-PERT PRO.

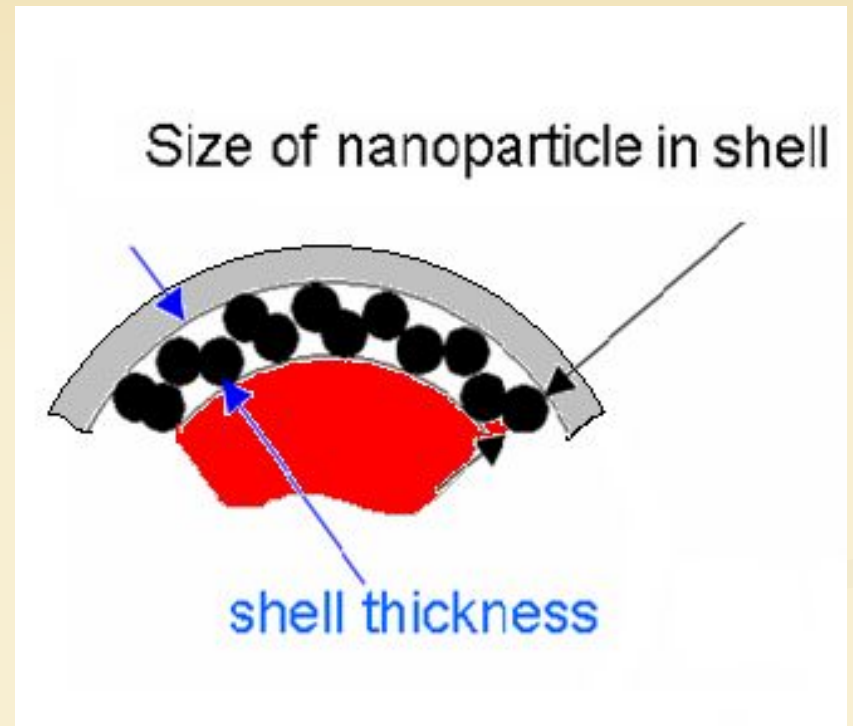
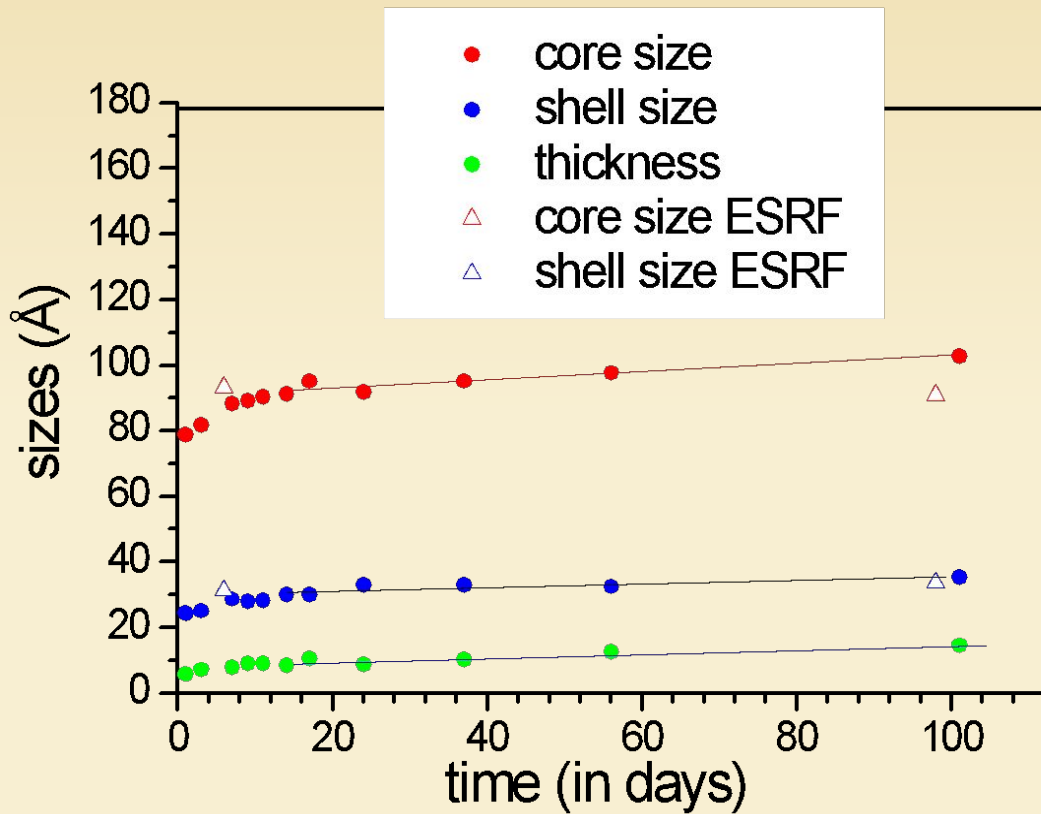


В системах "ядро-оболочка" оболочка синтезируется в процессе окисления ядра на воздухе (пассивация). Поэтому исследование временной эволюции структуры и свойств – ключ к пониманию необычных свойств гетерогенных магнитных систем.

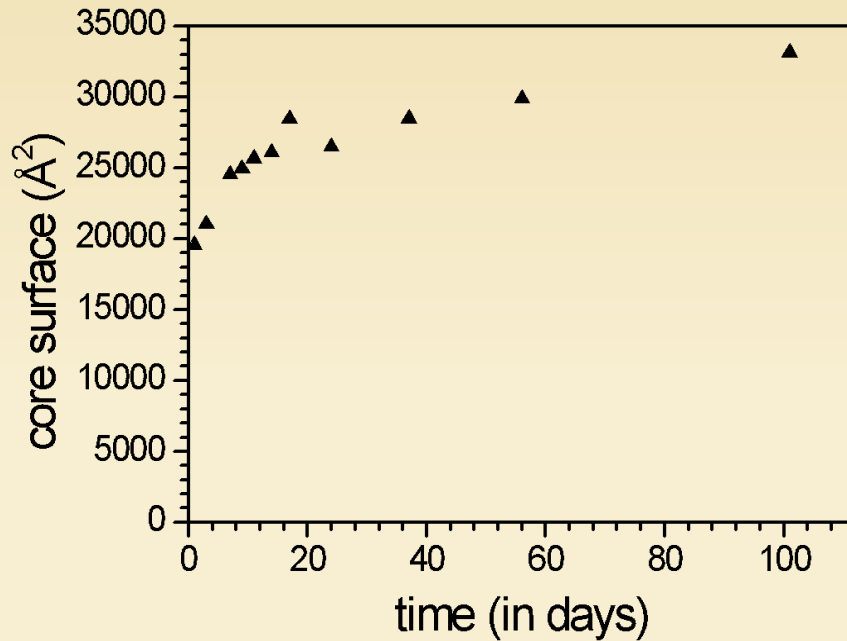
Из профильного анализа следует:
оболочка - стехиометрический магнетит Fe_3O_4 ;
ядро - оксид Fe_xO +
новая, неизвестная фаза со структурой шпинели



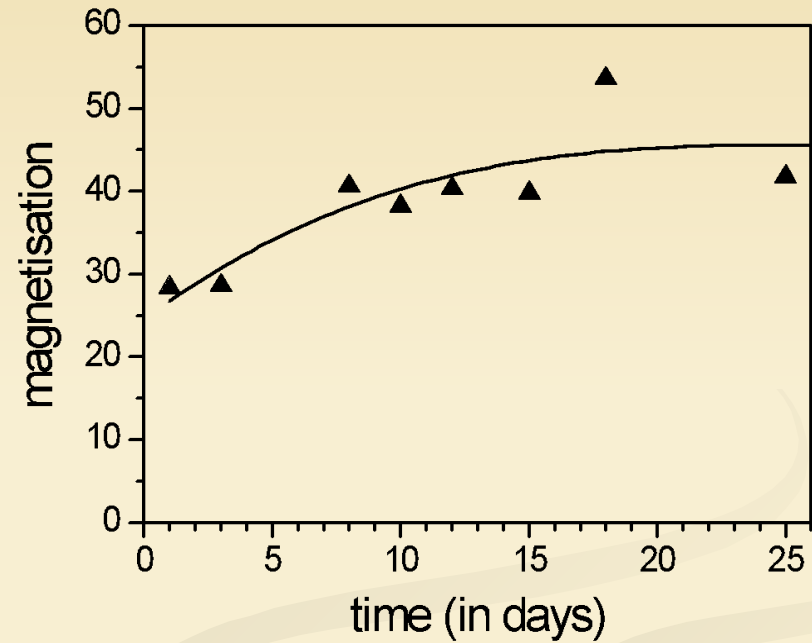
Параметр x взят из измерения спектров энергетических потерь электронов (Electron Energy Loss Spectroscopy).



Временная эволюция размеров системы, рассчитанная из дифракционных спектров.

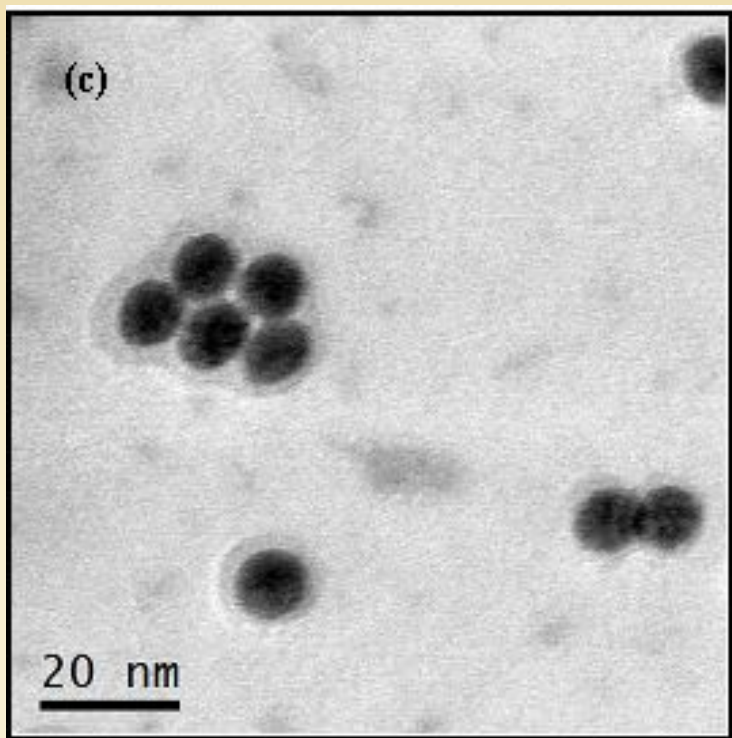


Площадь интерфейса.

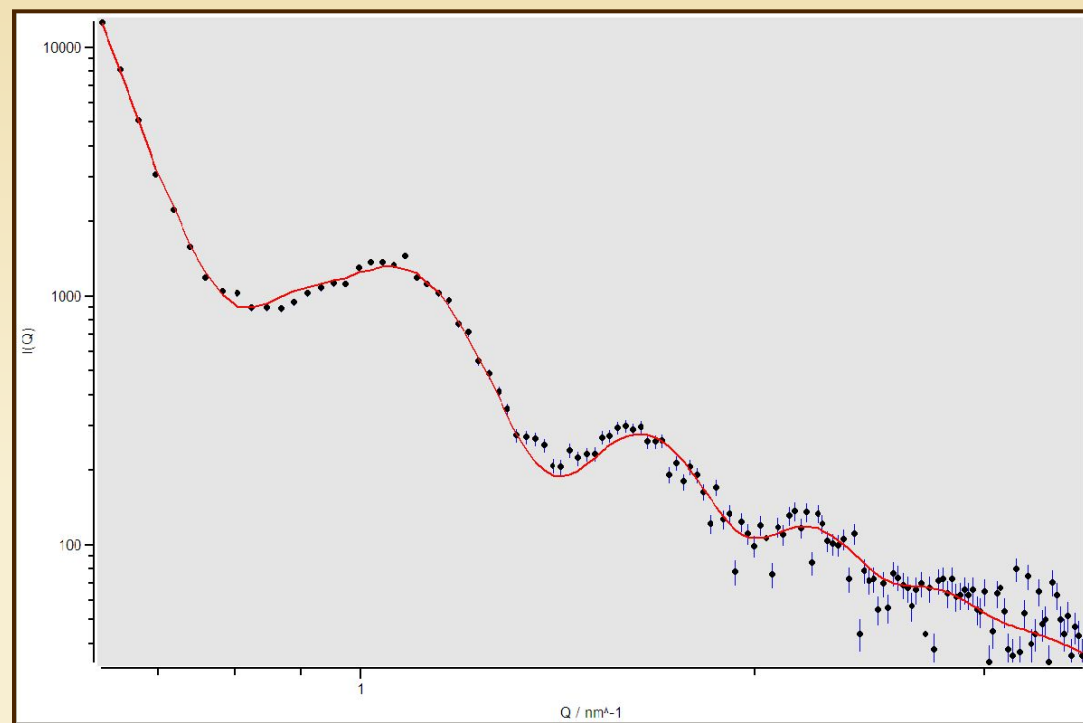


Намагниченность.

Зависимости намагниченность насыщения, (из петли гистерезиса) и площадь интерфейса, (из дифракционных данных), похожи. Возможно, это отражает простой факт, что магнитный сигнал пропорционален площади интерфейса.



Микрофотография системы $\text{Fe}_x\text{O}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ (TEM).



Типичный профиль малоугловой рентгеновской дифракции (SAXS) на системе $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ и его аппроксимация.

Размер оболочки, полученный из малоугловых спектров, хорошо согласуется с размерами оболочки, которая видна как прозрачное кольцо в электронной микроскопии.

Итак, результаты по системе $\text{FeO}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4$

- Показано, что система становится стабильной примерно после неделю,*
- Определены ВСЕ структурные параметры и морфология.*
- Обнаружено, что вокруг наносистемы образуется еще одна, дополнительная оболочка - "луковица"?*
- Намагниченность системы пропорциональна площади интерфейса.*

Необычные свойства гетерогенных магнитных наноструктур, обусловлены существованием интерфейса – нанометрового слоя, разделяющего компоненты с разными магнитными свойствами.

Чем больше площадь интерфейса – тем больше эффект.

Нужна как можно большая поверхность "ядра", на которой можно синтезировать (создать) другой магнитный материал.

Никто не сказал, что "ядро" должно быть круглое!

Реплика мезопористой матрицы KIT-6 с гироидальной морфологией.

MCM-48

Channel diameter 33(3) Å,

$a_0 = 79.705$ Å.

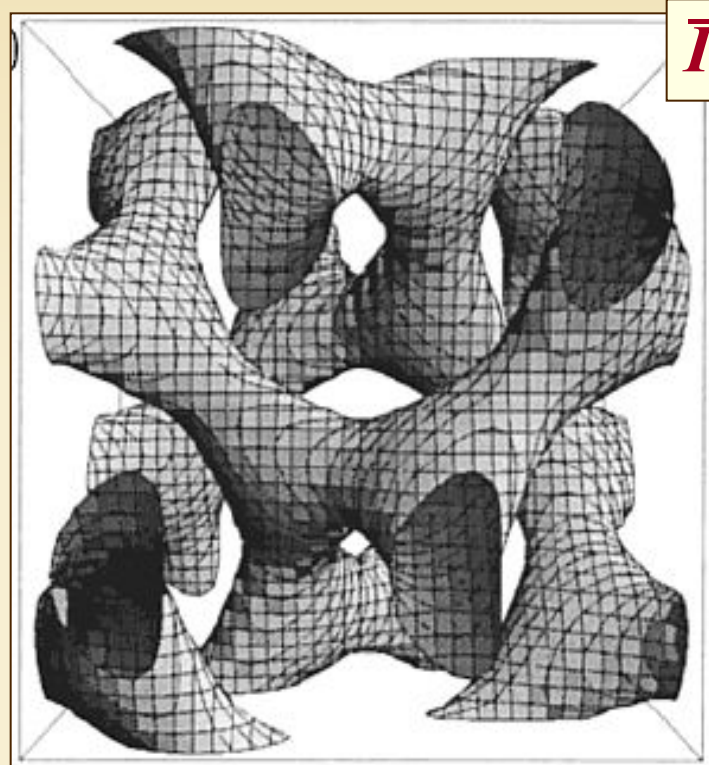
$D = 310(5)$ Å.

(I. V. Golosovsky et al, PRB, 74, 155440, 2006)

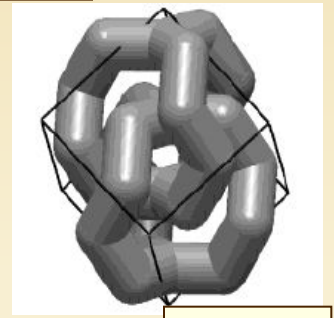
Co₃O₄ replica KIT-6

"Channel" diameter 91(2) Å,

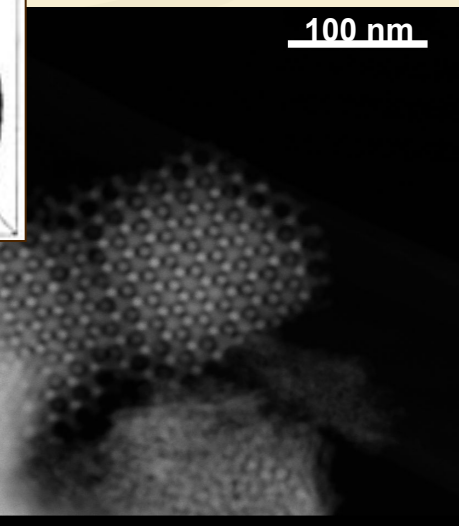
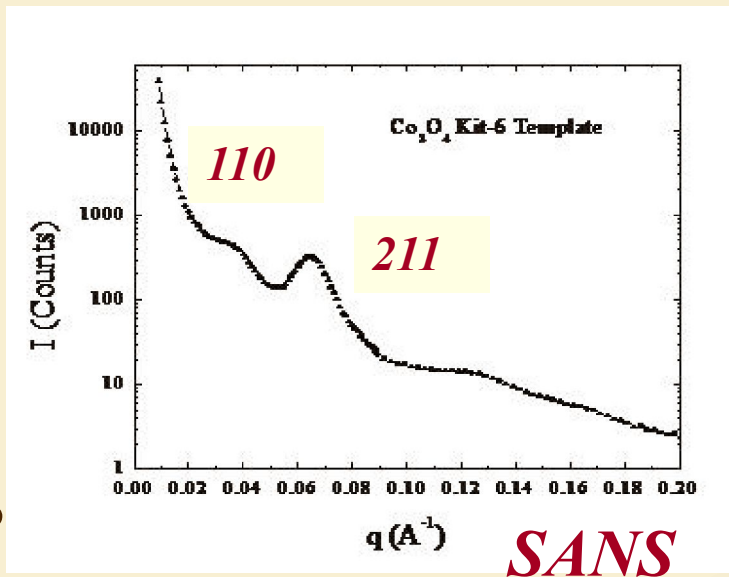
$a_0 = 228$ Å. (From SANS)



Ta3d



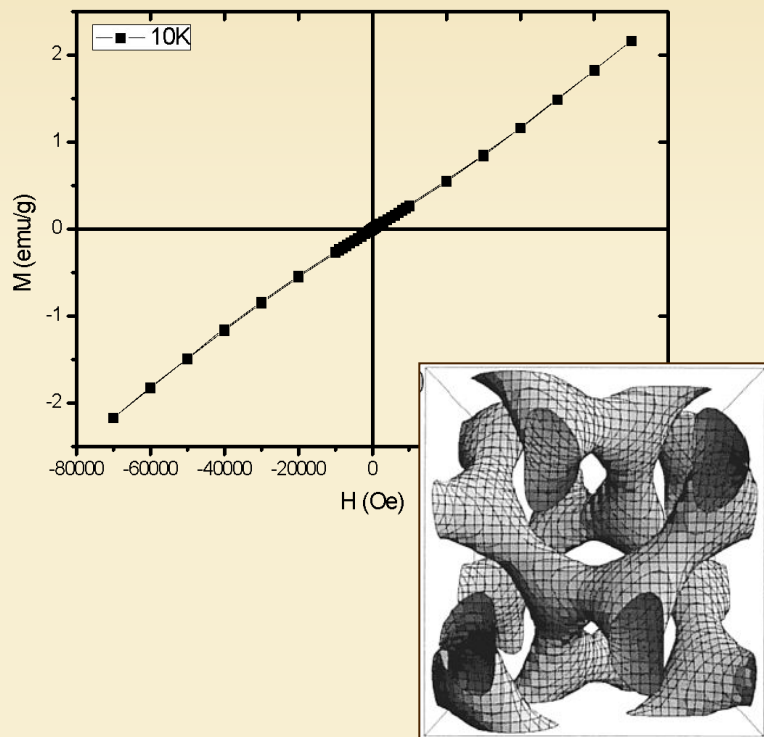
Model



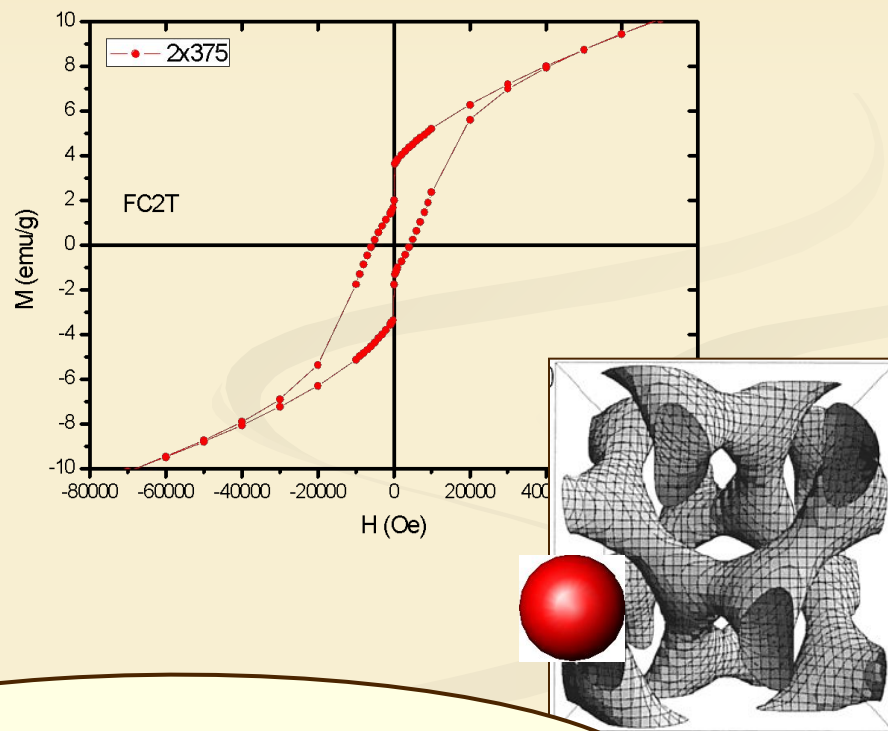
High Angle Anular Dark Field (HAADF) image of a mesoporous particle

В мезопористой матрице можно синтезировать ферримагнетик!

Hysteresis loop of Co_3O_4 KIT-6 template.



Hysteresis loop of Fe_3O_4 embedded in a Co_3O_4 KIT-6 template.

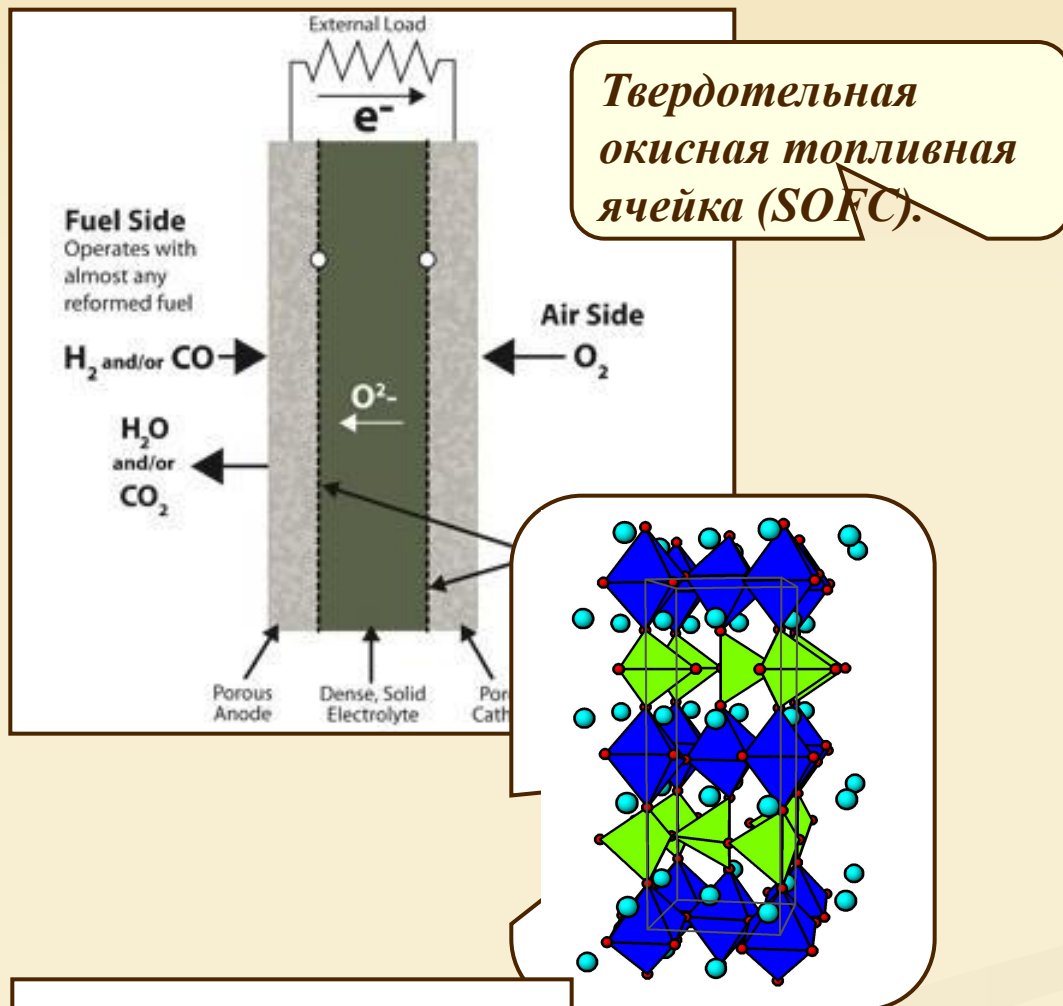


Co_3O_4
(антиферромагнетик)

Fe_3O_4 или
нестехиометрический
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ферримагнетик)

Твердотельные мембраны для топливных ячеек – водородная энергетика

Что нужно, чтобы мембрана работала:

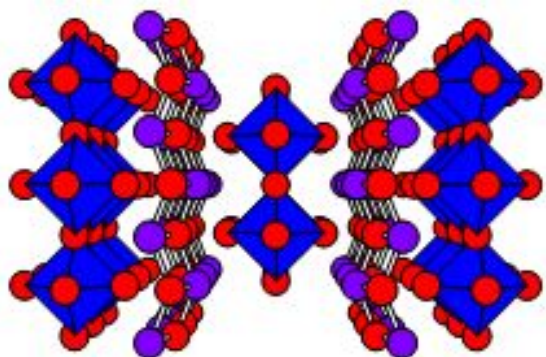


Твердотельная окисная топливная ячейка (SOFC).

- Высокая концентрация анионных вакансий для O₂-прыжковой проводимости.
- Высокой симметрия для эквивалентности потенциалов между занятыми и вакантными местами.
- Много свободных вакансий для легкой диффузии ионов O₂.
- Поляризуемые катионы, которые могут деформироваться во время прыжка, что снижает энергию активации.
- Химическая стабильность, низкая рабочая температура.

РФ Ba2In2O5 Brownmillerite

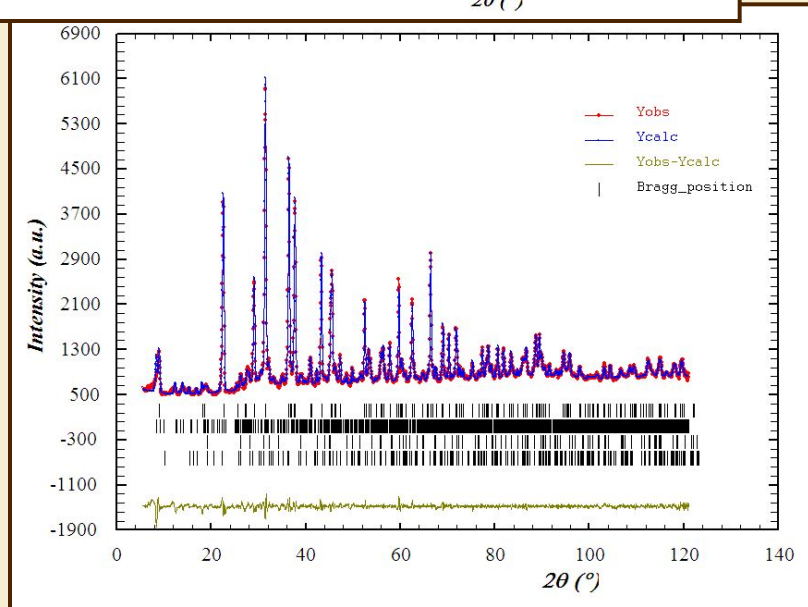
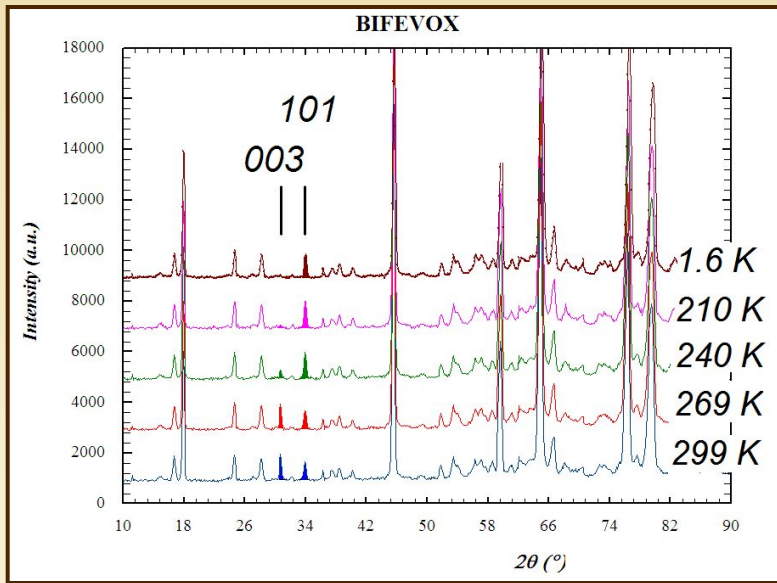
Суперионники $Bi_4(V,Fe)_2O_{11}$ (BIMEVOX) со структурой фаз Ауривиллиуса – новые материалы для мембран топливных элементов



Проводимость в $Bi_4V_2O_{11}$ при 600 °С самая большая, известная для O_2 ионных проводников.

Известно, что катионные замещения ведут к сильному, до 300 °С, понижению рабочей температуры.

Что происходит со структурой при замещении V на Fe ?



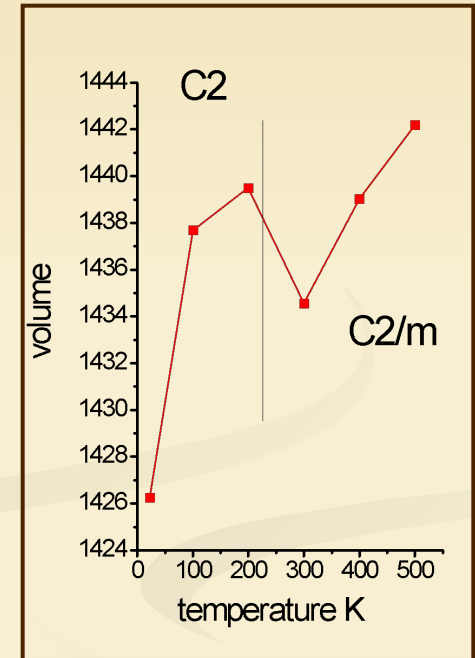
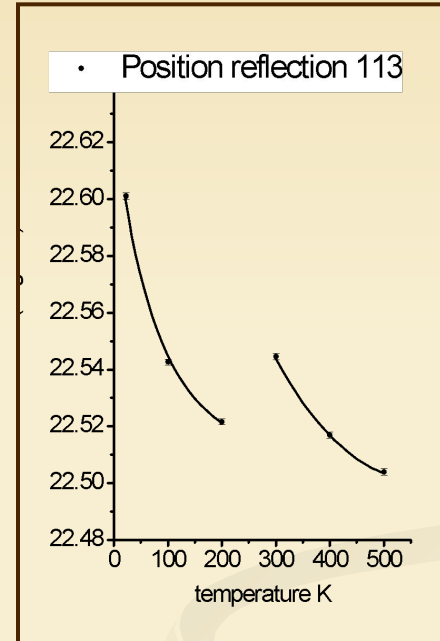
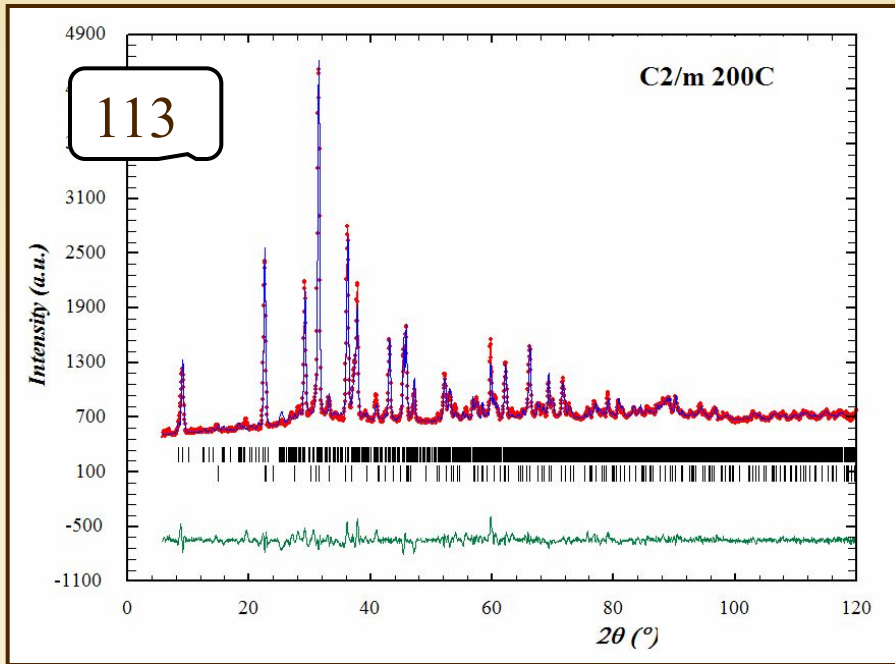
Объект – $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{11}$, $x = 0.25, 0.30$.

- Цель – выяснение природы магнитного сигнала, зарегистрированного в эффекте Мессбауэра.
- Эксперимент в LLB, Saclay.

Результаты:

- Исследования показали присутствие двух рефлексов, интенсивность которых менялась с температурой, которые соответствуют магнитным рефлексам от гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), который претерпевает спин-ориентационный переход.
- Магнитный сигнал в Мессбауэровских экспериментах обусловлен примесной оксидной фазой.
- Показано, что Fe входит в решетку не более 7%. "Избыток" формирует примесную фазу.
- Результирующий состав – тетрагональная фаза (85%) + моноклинная (15%, характерный размер 300 Å) + гематит (~ 1-2%).

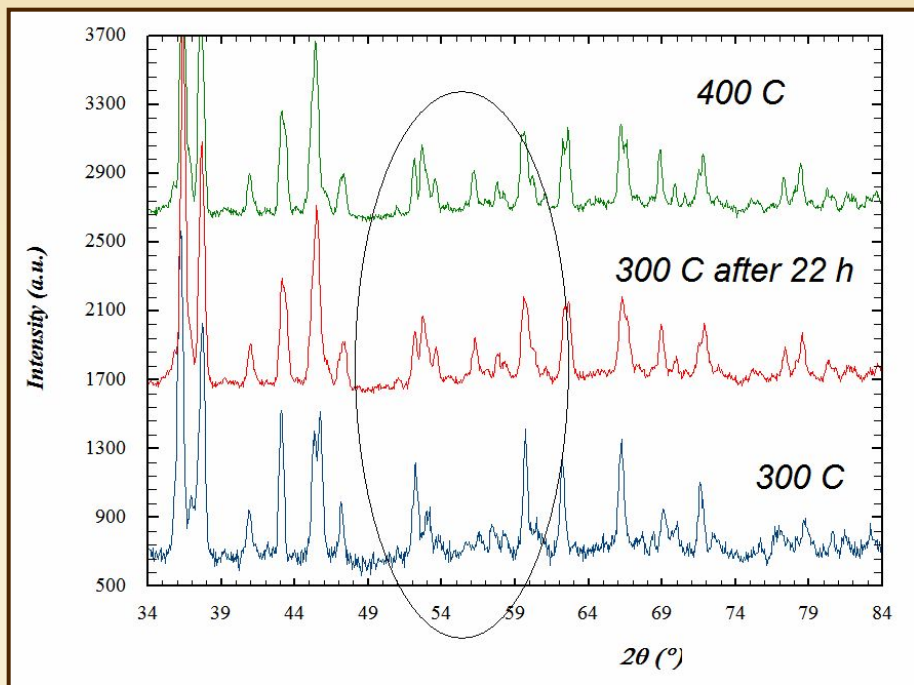
Структурный переход в $\text{Bi}_4(\text{V}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2\text{O}_{11}$



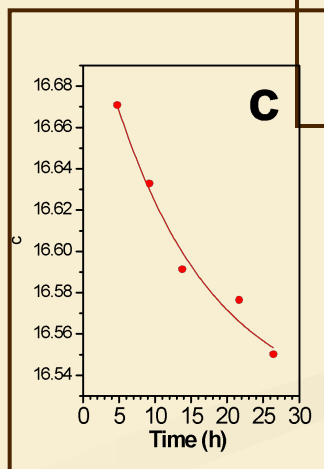
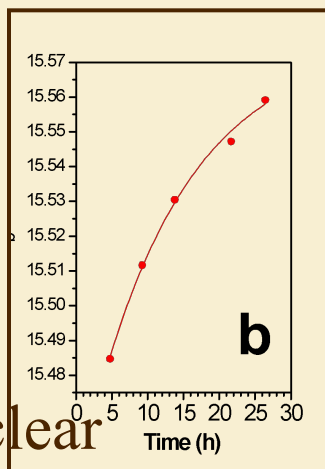
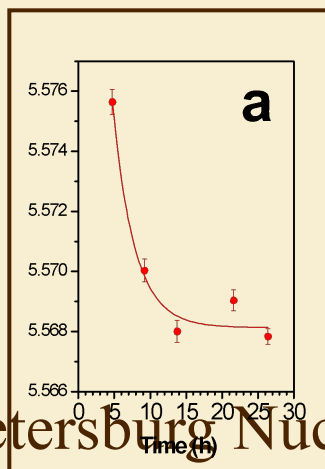
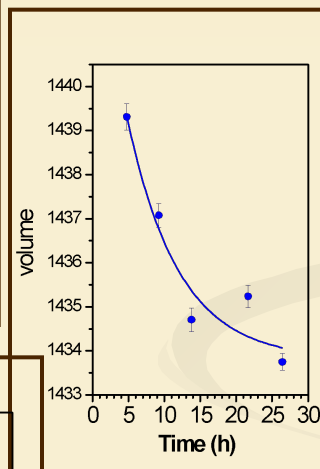
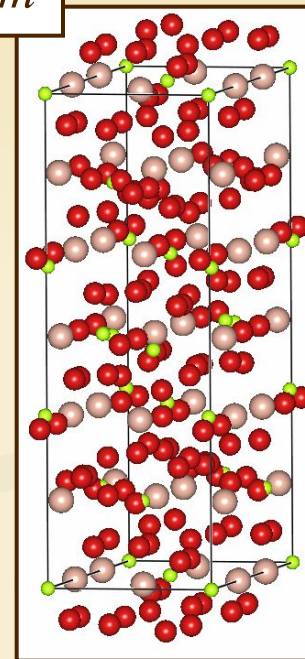
результаты:

- Обнаружен неизвестный фазовый переход при 200°C в рамках моноклинной сингонии с появлением инверсии.
- Отмечено перераспределение кислородных ионов по позициям с температурой.
- Зарегистрирована аномальная амплитуда тепловых колебаний в определенных позициях кислорода, которые, по-видимому, отвечают за ионный транспорт.

Структурная перестройка при постоянной температуре со временем релаксации более суток.



Группа $C2/m$



Изменение объема может быть связано как потерей кислорода, так и с структурной перестройкой – например – с поворотом октаэдров.

Научные связи:

1. *Физико-Технический Институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург.*
2. *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова РАН, Санкт-Петербург.*
3. *Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Москва.*
4. *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва.*
5. *Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Spain*
6. *Institut Català de Nanotecnologia, Bellaterra, Spain.*
7. *Institut de Ciència De Materiales de Barcelona, Bellaterra, Spain.*
8. *Institut Laue Langevin, Grenoble, France.*
9. *Laboratoire Léon Brillouin, CE-Saclay, France.*
10. *ESRF, Grenoble, France.*