

*Голосовский И. В.*  
*Научные исследования в 2010 году.*

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

# Магнитные гетерогенные наноструктуры

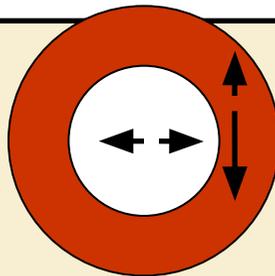
## Системы "ядро-оболочка"

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.



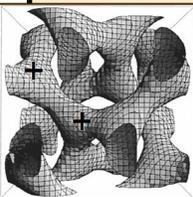
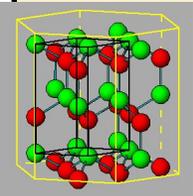
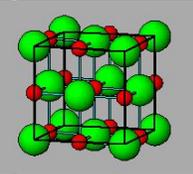
## Наноструктурированные магнетики

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.

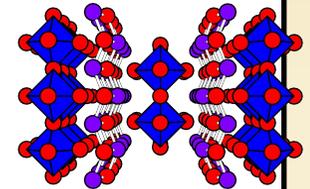
- Показано, что кристаллическая структура наночастиц Ga зависит от скорости кристаллизации.
- Выяснена температурная эволюция структуры.
- Обнаружена сильная текстура, построена ее модель.
- Обнаружено сильное уменьшение температуры Дебая, обусловленное "смягчением" спектра колебаний.

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

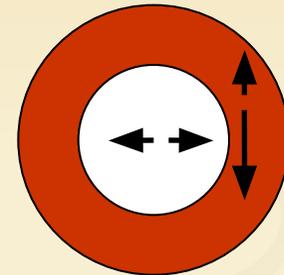
2009-2010, система  $MnO/\gamma-Mn_2O_3$ .

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  $FeO/Fe_3O_4$

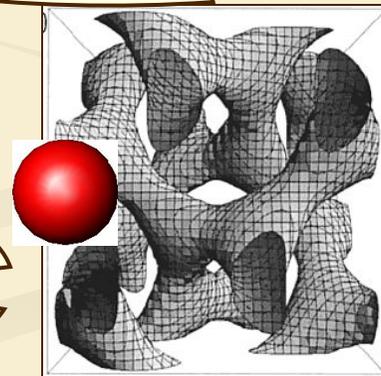
2010-2012 система на основе реплики мезопористой матрицы с гироидальной морфологией  $Co_3O_4/Fe_3O_4$ .

ядро-оболочка

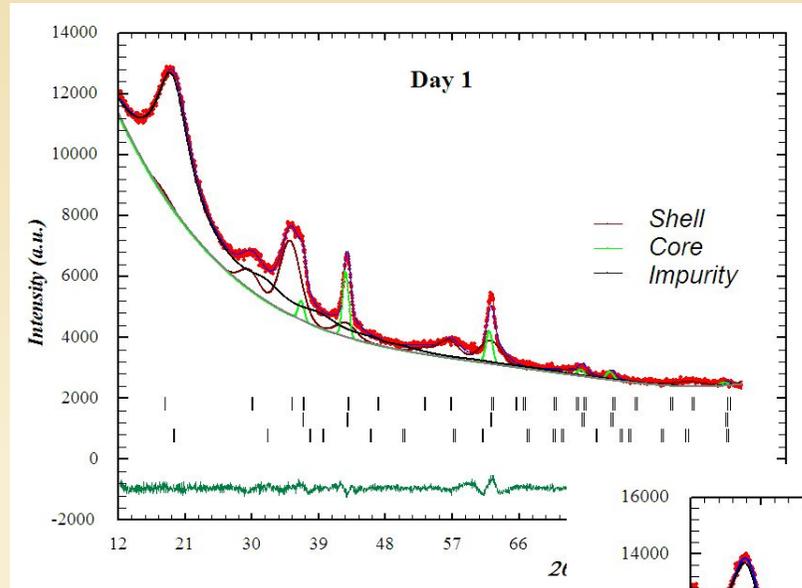
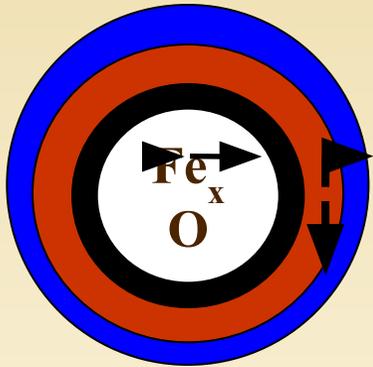


$Co_3O_4$   
антиферромагнетик

$Fe_3O_4$   
ферромагнети  
к



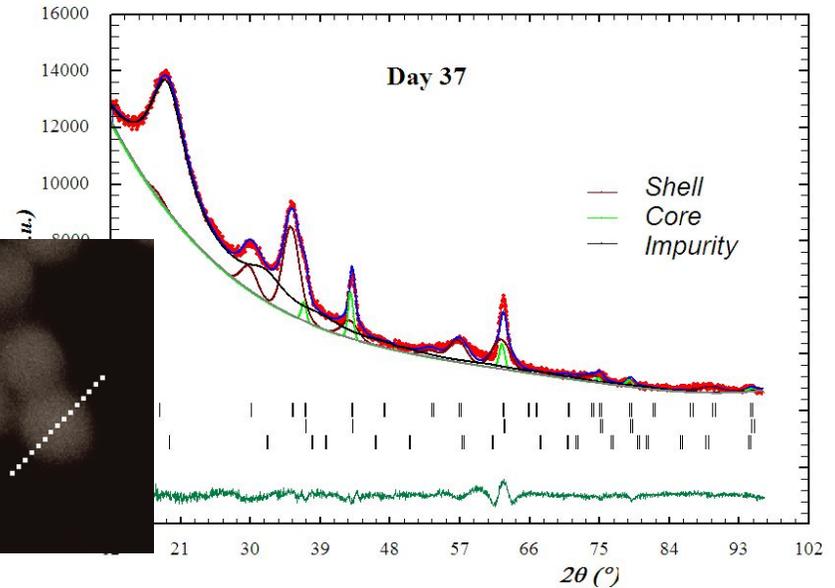
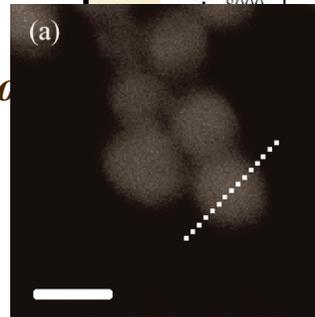
# Система "ядро-оболочка" $FeO/Fe_3O_4$



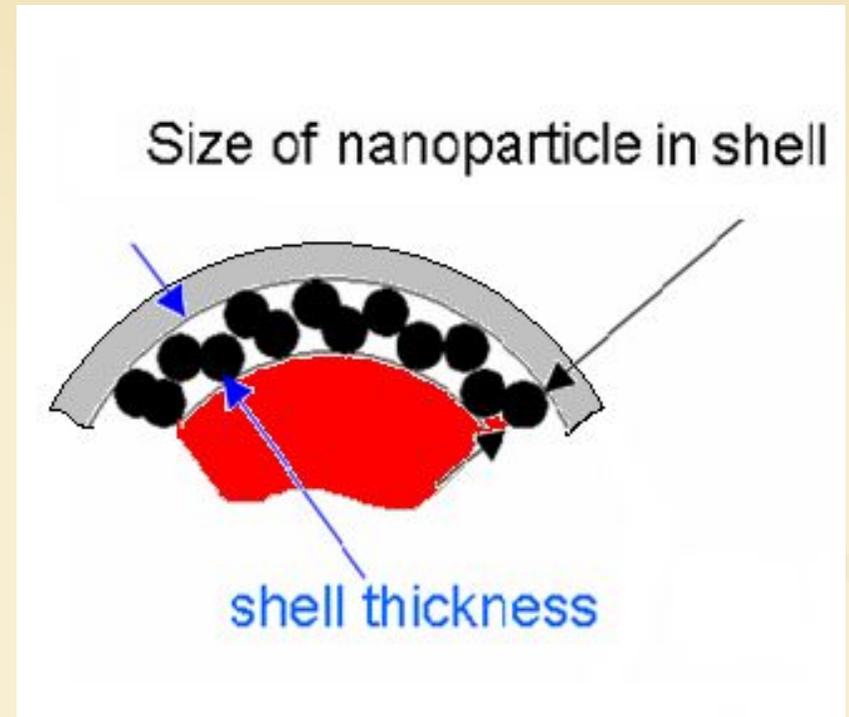
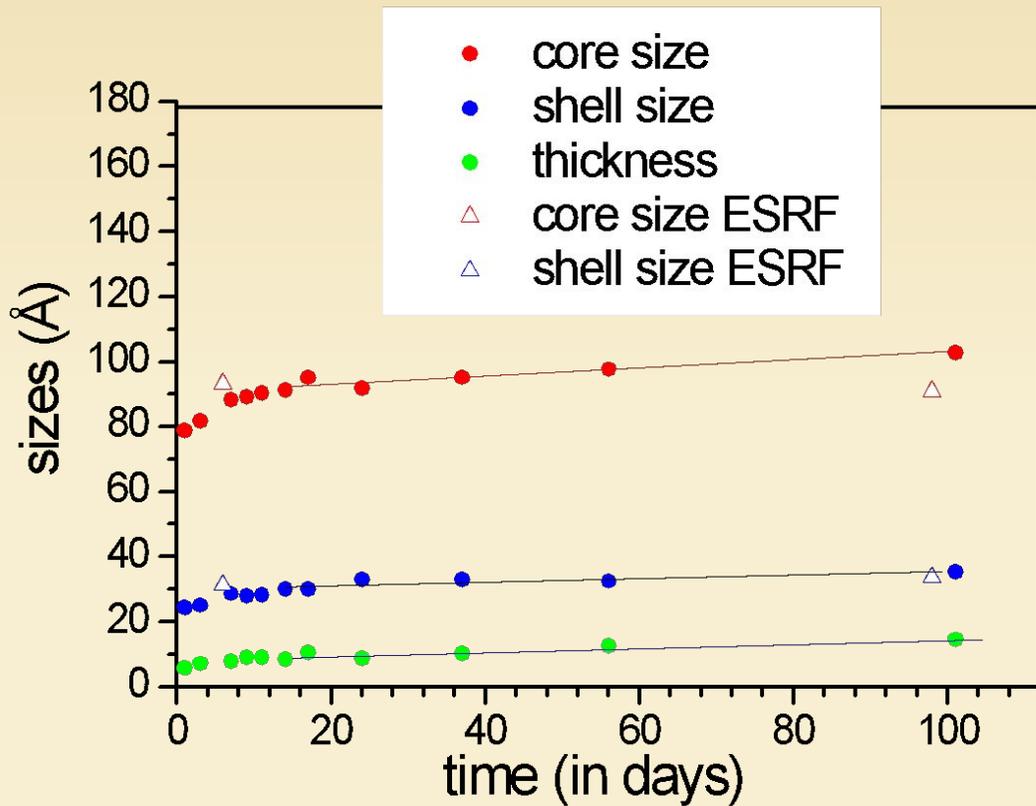
Профильный анализ двух типичных спектров – новый (свежий) образец и старый (выдержанный). Рентгеновский дифрактометр X-PERT PRO.

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.

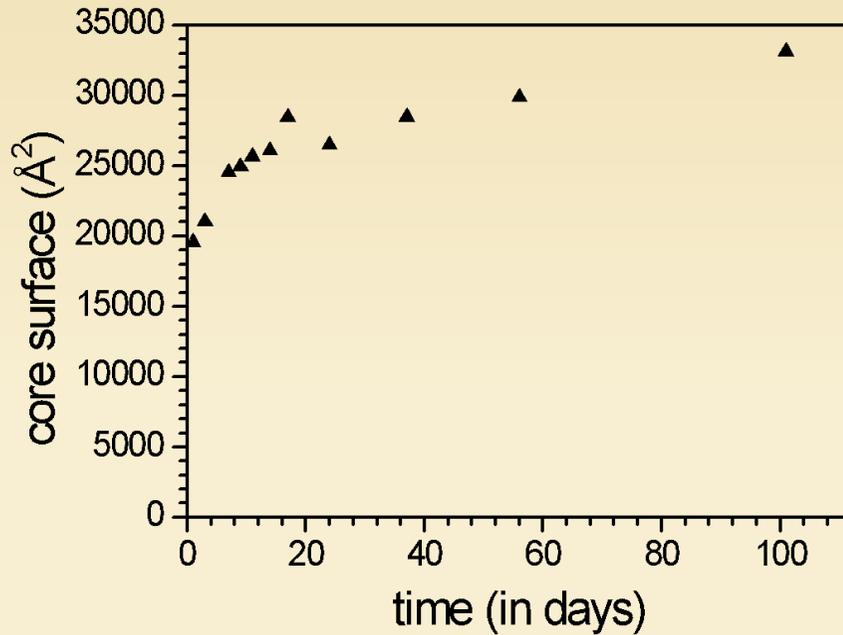
Из профильного анализа следует:  
оболочка - стехиометрический магнетит  $Fe_3O_4$ ;  
ядро - оксид  $Fe_xO$  +  
новая, неизвестная фаза со структурой шпинели



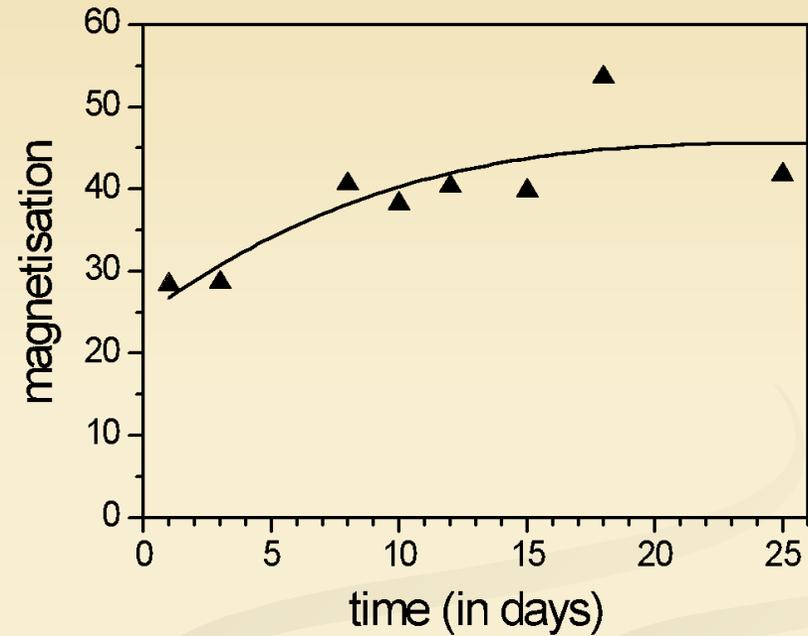
Параметр  $x$  взят из измерения спектров энергетических потерь электронов (Electron Energy Loss Spectroscopy).



*Временная эволюция размеров системы, рассчитанная из дифракционных спектров.*

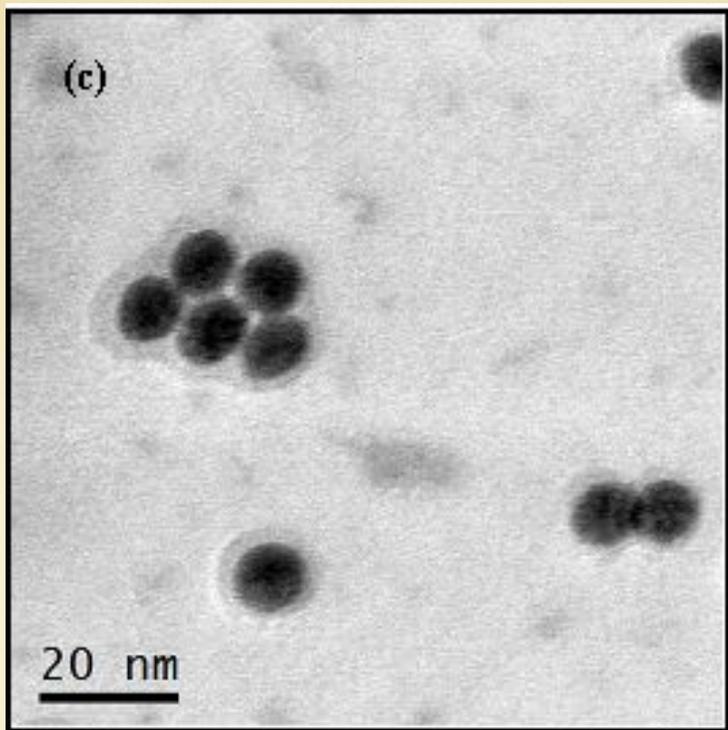


*Площадь интерфейса.*

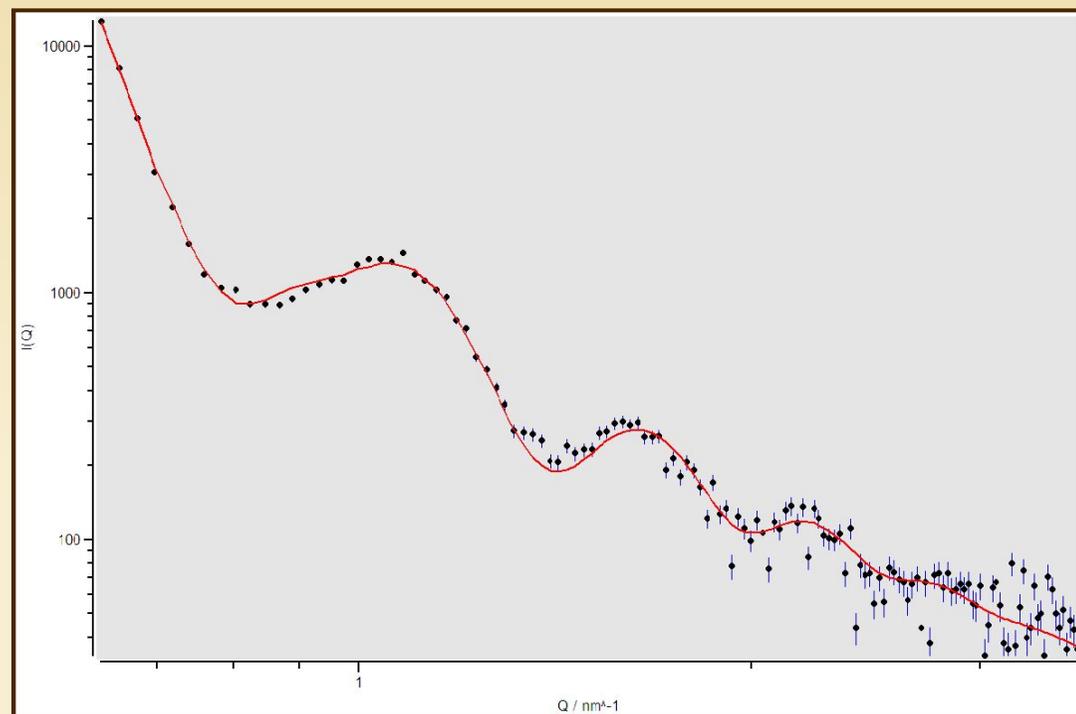


*Намагниченность.*

*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.

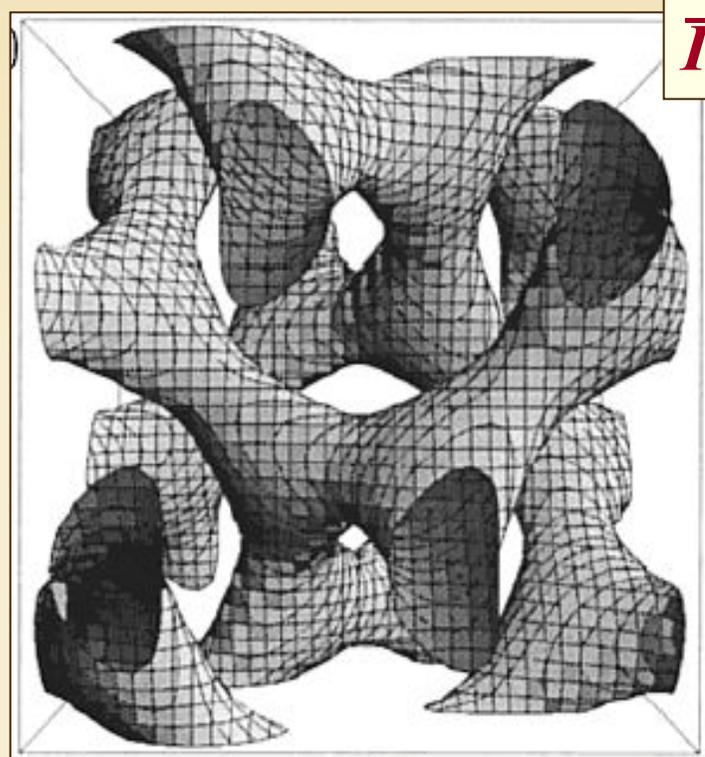
$D = 310(5)$  Å.

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

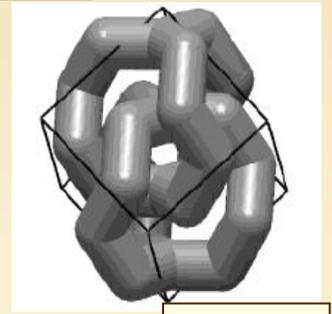
## Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> replica KIT-6

"Channel" diameter 91(2) Å,

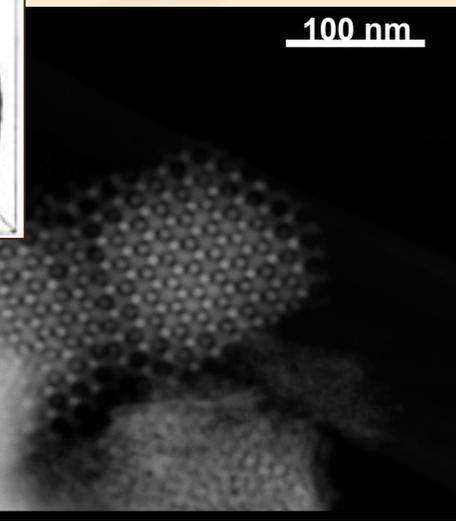
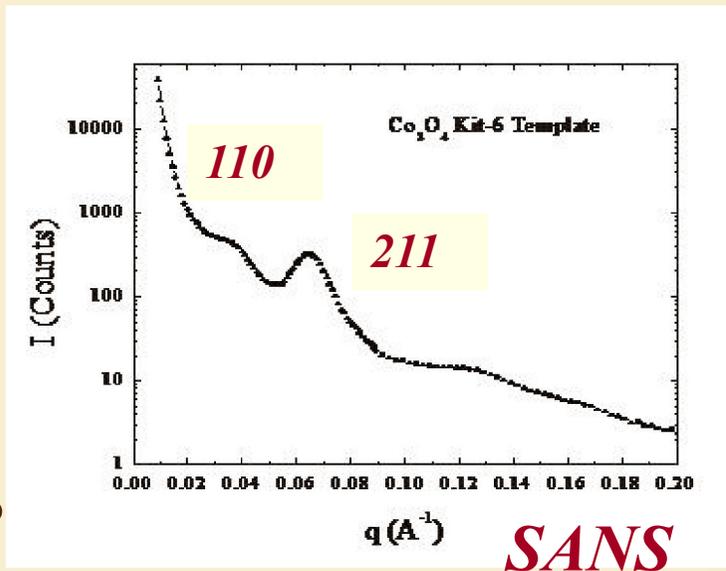
$a_0 = 228$  Å. (From SANS)



*Ta3d*



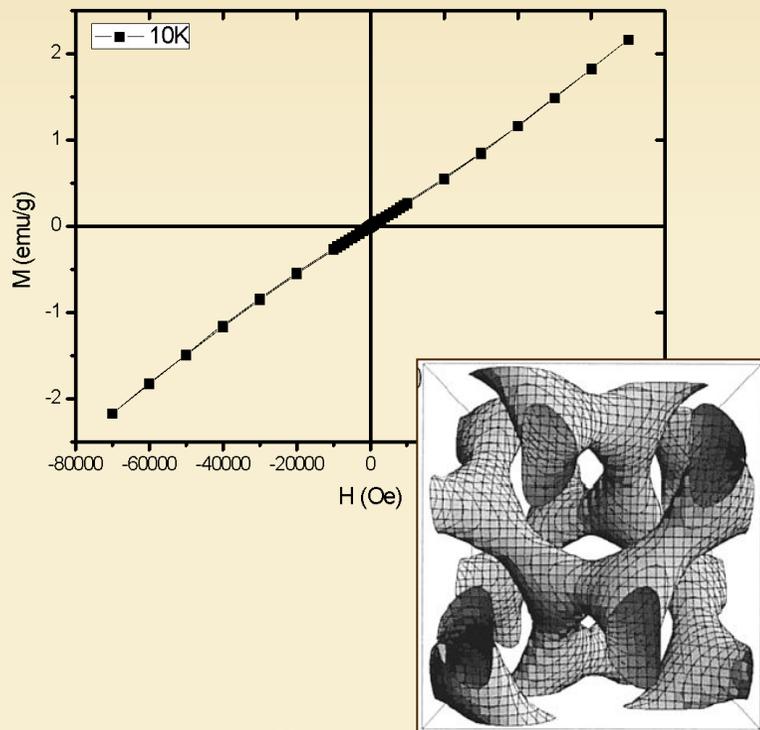
*Model*



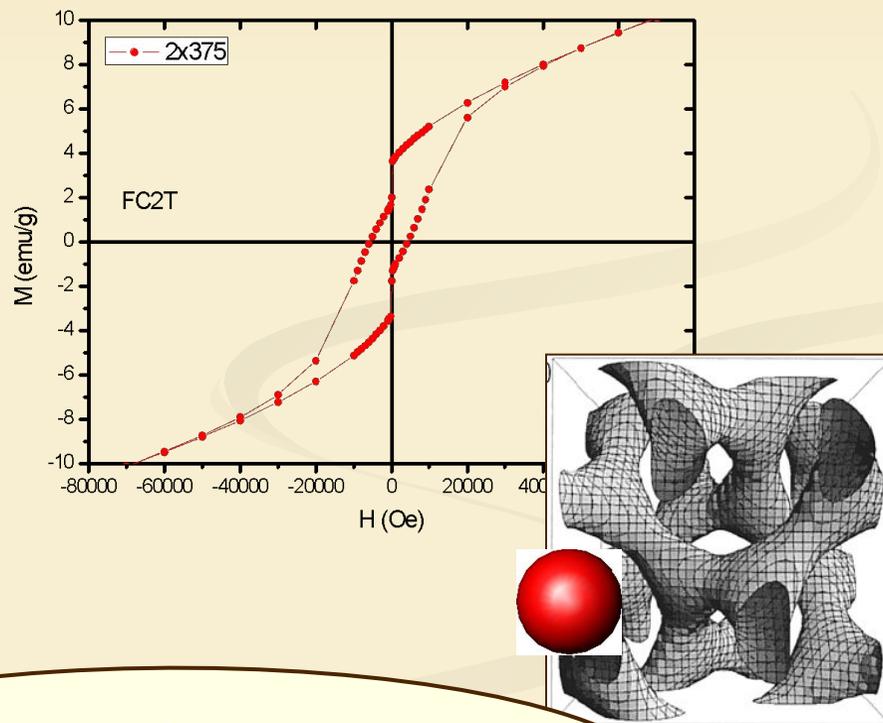
*High Angle Anular Dark Field (HAADF) image of a mesoporous particle*

# В мезопористой матрице можно синтезировать ферримагнетик!

Hysteresis loop of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  KIT-6 template.



Hysteresis loop of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  embedded in a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  KIT-6 template.

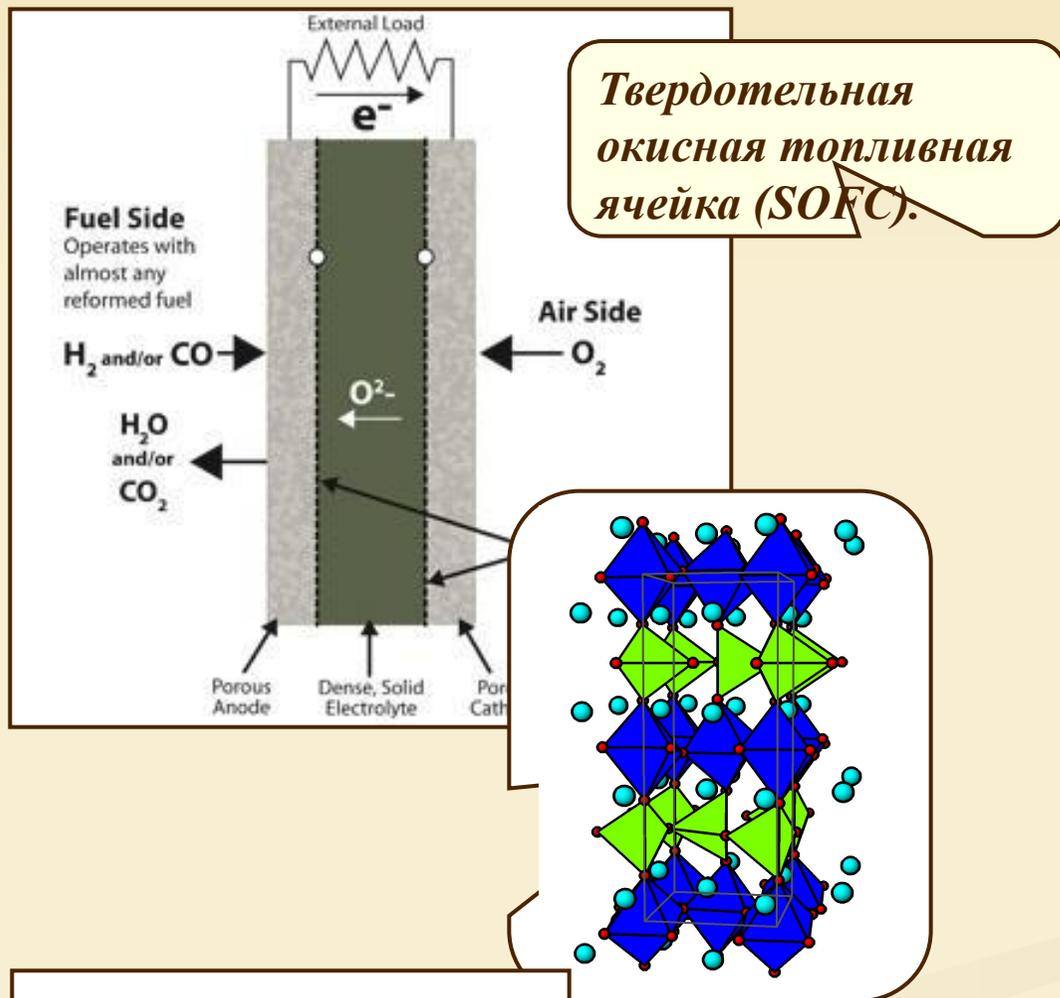


$\text{Co}_3\text{O}_4$   
(антиферромагнетик)

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  или  
нестехиометрический  
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ферримагнетик)

# Твердые мембраны для топливных ячеек – водородная энергетика

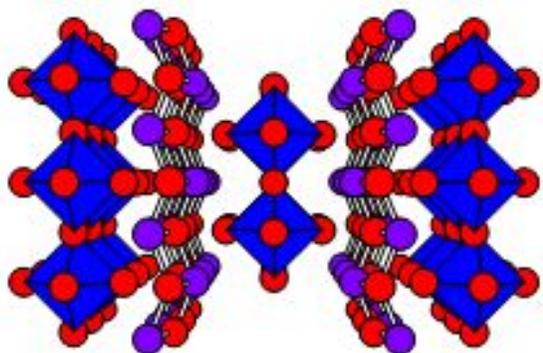
Что нужно, чтобы мембрана работала:



- Высокая концентрация анионных вакансий для  $O_2$ -прыжковой проводимости.
- Высокой симметрия для эквивалентности потенциалов между занятыми и вакантными местами.
- Много свободных вакансий для легкой диффузии ионов  $O_2$ .
- Поляризуемые катионы, которые могут деформироваться во время прыжка, что снижает энергию активации.
- Химическая стабильность, низкая рабочая температура.

$Ba_2In_2O_5$  Brownmillerite

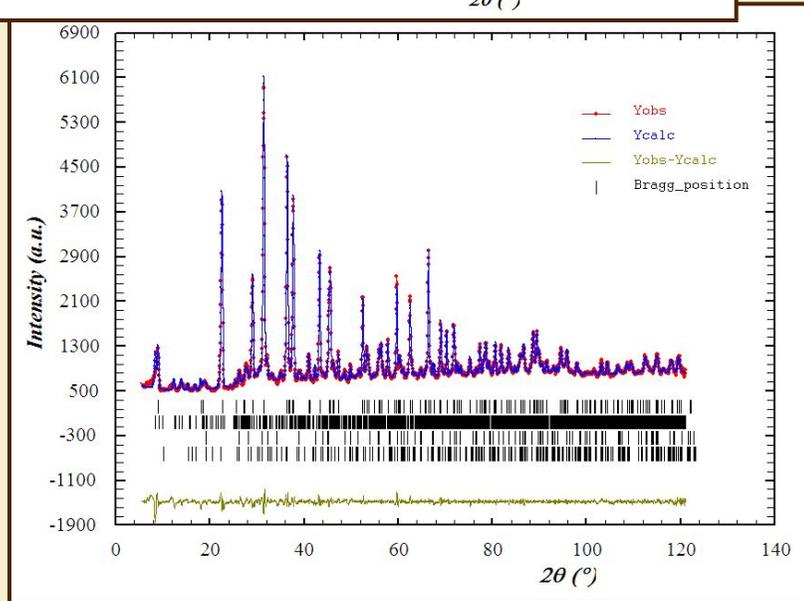
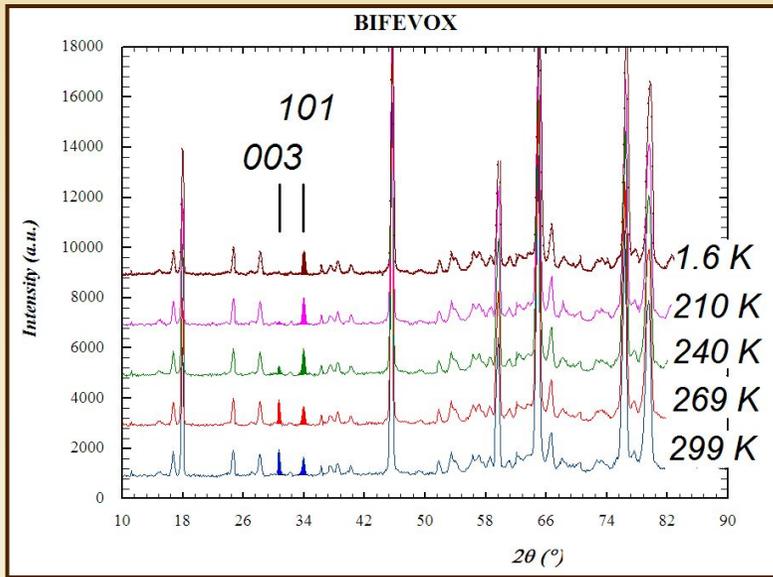
*Суперионники  $Bi_4(V,Fe)_2O_{11}$  (BIMEVOX) со структурой фаз  
Ауривиллиуса – новые материалы для мембран топливных элементов*



*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 ?*



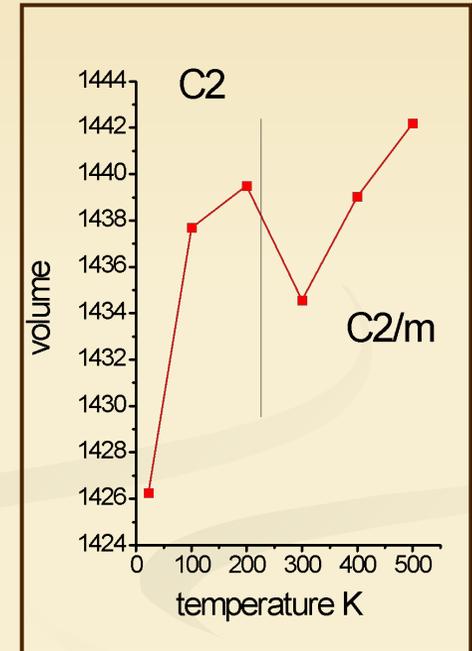
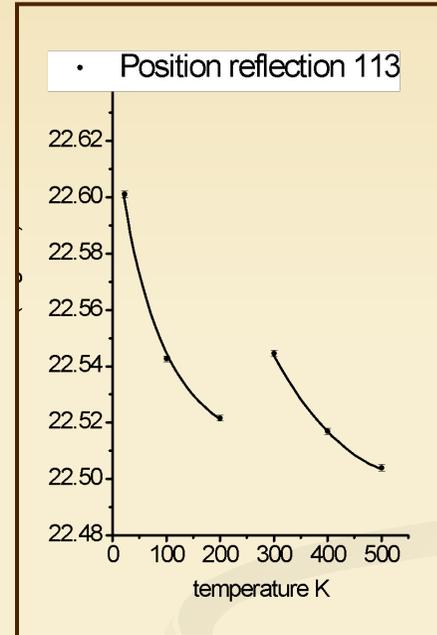
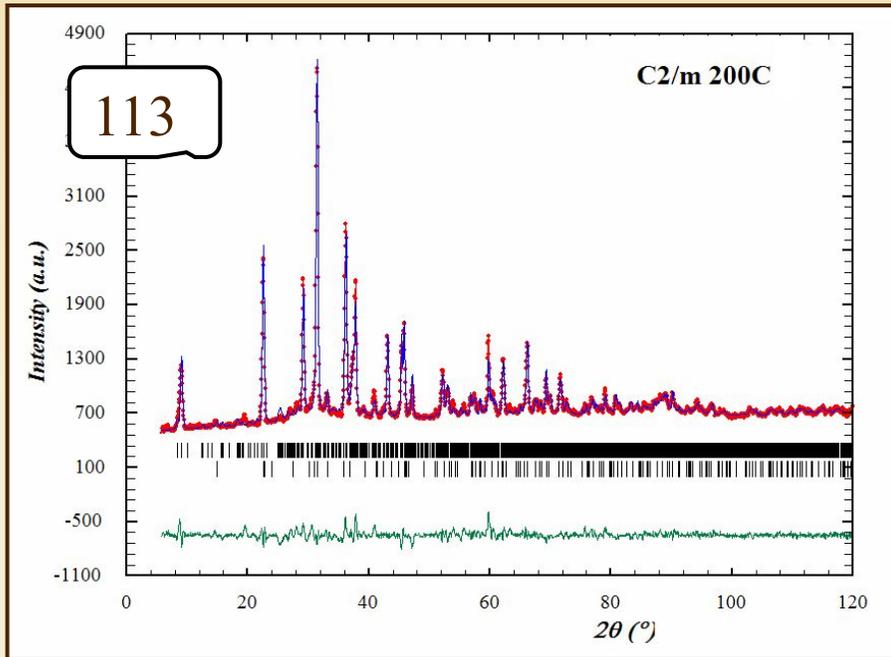
**Объект** –  $\text{Bi}_4(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{O}_{11}$ ,  $x = 0.25, 0.30$ .

- 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%).

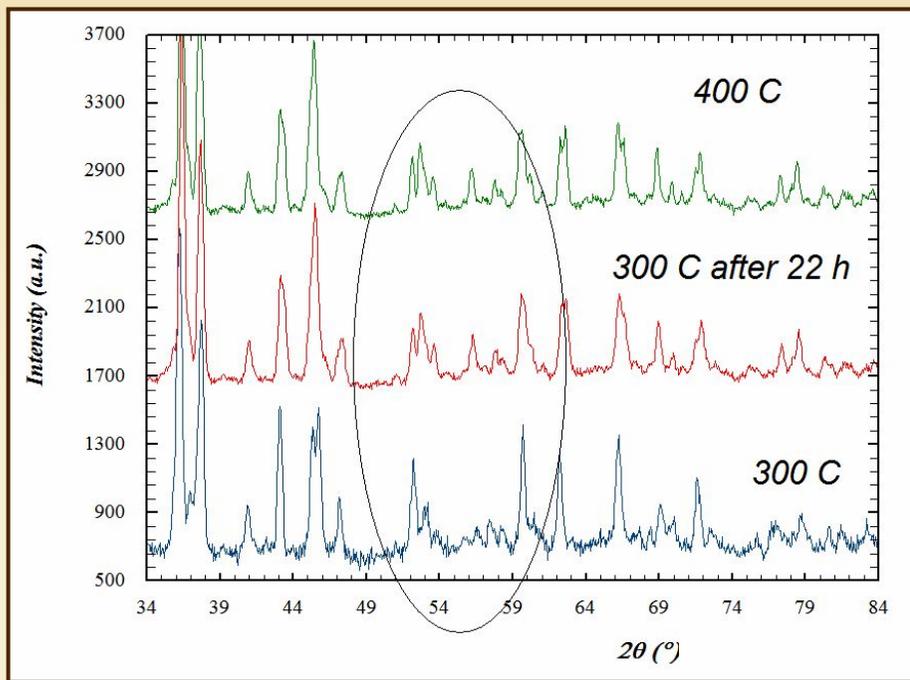
# Структурный переход в $\text{Bi}_4(\text{V}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2\text{O}_{11}$



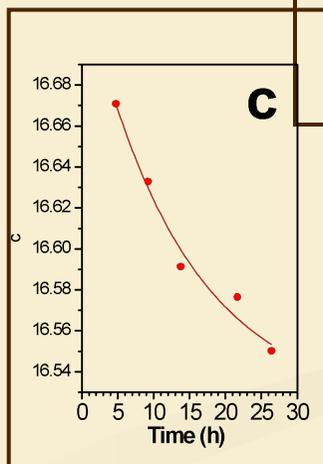
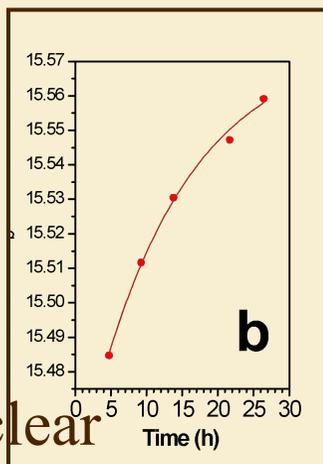
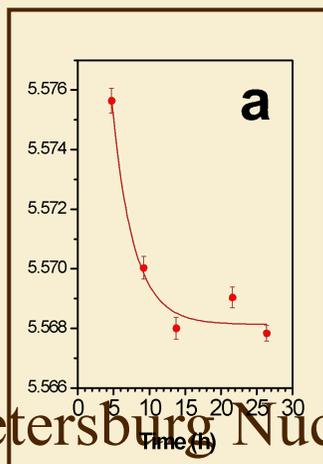
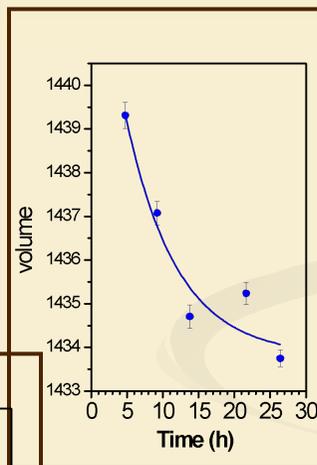
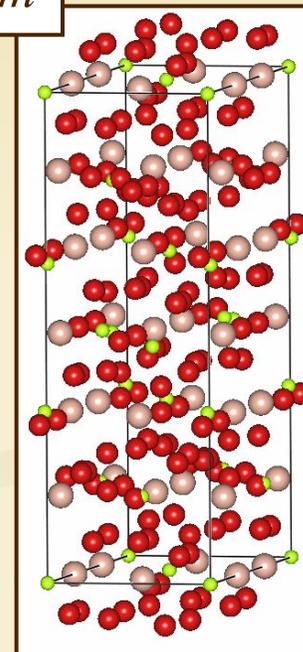
## результаты:

- Обнаружен неизвестный фазовый переход при  $200^\circ\text{C}$  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. Гребенщикова 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.*