Голосовский И. В. Научные исследования в 2010 году.

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

Магнитные гетерогенные наноструктуры

Системы "ядро-оболочка"

#### Наноструктурированные

магнетики

Система  $MnO/\gamma-Mn_2O_3$ 

Система FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Определена временная эволюция структуры и морфологии системы.

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



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

Обнаружена несоразмерная магнитная структура в СоО.

Начаты исследования наноструктур на основе магнетита, внедренного в антиферромагнитную (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 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.

P

vsics institute

 Обнаружено сильное уменьшение температуры Дебая, обусловленное "смягчением" спектра колебаний.

Ю. А. Кибалин, И. В. Голосовский и др., "Приме 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<sub>0.95</sub>Bi<sub>0.05</sub>MnO<sub>3</sub>. (BER-BESSY). Приготовлена публикация.

Суперионники Bi<sub>4</sub>(V,Fe)<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (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<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>.

#### Разное

*Магнитные эпитаксиальные пленки МпF*<sub>2</sub> и *NiF*<sub>2</sub>

```
Эксперимент принят в LLB (6T2).
```

Магнитные пленки MnGa с рекордной коэрцитивной силой.

Определен фазовый состав и кристаллические структуры входящих фаз: Mn<sub>3</sub>Ga + β-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

<u>2009-2010</u>, система МпО/у-Мп<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

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.

#### <u>2010-2011</u>, система FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

<u>2010-2012</u> система на основе реплики мезопористой матрицы с гироидальной морфологией **Со<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4.</sub>** 

Petersburg Nuclear Physics Institute







Fe<sub>3</sub>O

нети

## Система "ядро-оболочка" FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>







7

Временная эволюция размеров системы, рассчитанная из дифракционных спектров.



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 Fe<sub>x</sub>O/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (TEM).

Типичный профиль малоугловой рентгеновской дифракции (SAXS) на системе FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и его аппроксимация.

Размер оболочки, полученный из малоугловых спектров, хорошо согласуется с размерами оболочки, которая видна как прозрачное кольцо в электронной микроскопии. Petersburg Nuclear Physics Institute 9 Итак, результаты по системе  $FeO_x/Fe_3O_4$ 

- 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 КІТ-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<sub>0</sub>=228 Å. (From SANS)





#### В мезопористой матрице можно синтезировать ферримагнетик!



# Твердотельные мембраны для топливных ячеек – водородная энергетика



Что нужно, чтобы мембрана работала:

- Высокая концентрация анионных вакансий для О<sub>2</sub>-прыжковой проводимости.
- Высокой симметрия для эквивалентности потенциалов между занятыми и вакантными местами.
- Много свободных вакансий для легкой диффузии ионов О<sub>2</sub>.
- Поляризуемые катионы, которые могут деформироваться во время прыжка, что снижает энергию активации.
- Химическая стабильность, низкая рабочая температура.

Суперионники Bi4(V,Fe)2O11 (BIMEVOX) со структурой фаз Ауривиллиуса – новые материалы для мембран топливных элементов



Проводимость в Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> при 600 °C самая большая, известная для O<sub>2</sub> ионных проводников.

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

**Что происходит со структурой при замещении V на Fe ?** Petersburg Nuclear Physics Institute 15



## <u>Объект</u> – $Bi_4(V_{1-x}Fe_x)_2O_{11}$ , 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 (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 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 $Bi_4(V_{0.95}Fe_{0.05})_2O_{11}$



- Обнаружен неизвестный фазовый переход при 200 <sup>в</sup>С в рамках моноклинной сингонии с появлением инверсии.
- Отмечено перераспределение кислородных ионов по позициям с температурой.

• Зарегистрирована аномальная амплитуда тепловых колебаний в определенных позициях Petersburg Nuclear Physics Institute 17

# Структурная перестройка при постоянной температуре со временем релаксации более суток.



#### 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 Fisica, Universitat Autònoma de Barcelona, Bellaterra, Spain
- 6. Institut Catalá de Nanotecnologia, Bellaterra, Spain.
- 7. Institut de Ciéncia De Materiales de Barcelona, Bellaterra, Spain.
- 8. Institut Laue Langevin, Grenoble, France.
- 9. Laboratoire Léon Brillouin, CE-Saclay, France.
- 10. ESRF, Grenoble, France.