

**МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ  
И РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ  
В ИССЛЕДОВАНИЯХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛОВ**

**Г.П. Копица**

*ФГБУ «ПИАФ» НИЦ КИ, Гатчина, Россия*

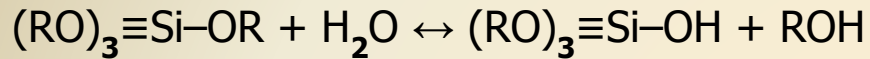
Это технология синтеза нанокomпозиционных, наноразмерных неорганических и органо-неорганических материалов, включающая получение *золя* с последующим переводом его в *гель*, то есть в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы.

Французский химик J. Ebelmen

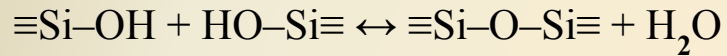
- 1844 г. Получение тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{Oet})_4$  (ТЭОС);
- 1846 г. Гидролиз ТЭОС с превращением в гель.
- 1981 г. первый международный симпозиум “Glasses and Glass Ceramics from Gels” – становление золь-гель технологии, как самостоятельного научного направления;
- 1990 г. С. Jeffrey Brinker и George W. Scherer “Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”.

# Золи – самоорганизующиеся и структурирующиеся системы

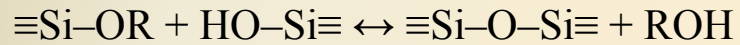
Основополагающие реакции, ответственные  
за процессы структурообразования в золях  
гидролиз с образованием силанолов



реакция ангидроконденсации

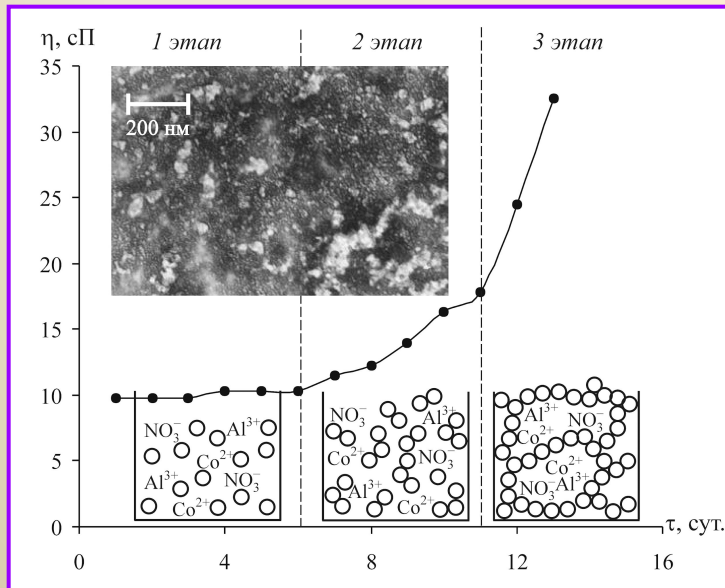


гетерофункциональная конденсация



R — алкильные группы  $C_xH_{2x+1}$

Схематическое изображение  
структурообразования в золях



Основные стадии золь-гель процесса получения различных  
материалов:

I – созревание золя и гелеобразование:

золь (1) → гель (2);

II – сушка в суперкритических условиях или промывание геля  
в растворителях:

гель (2) → аэрогель (3);

III – сушка в обычных условиях:

гель (2) → ксерогель (4);

IV – осаждение наночастиц:

золь (1) → порошок (6);

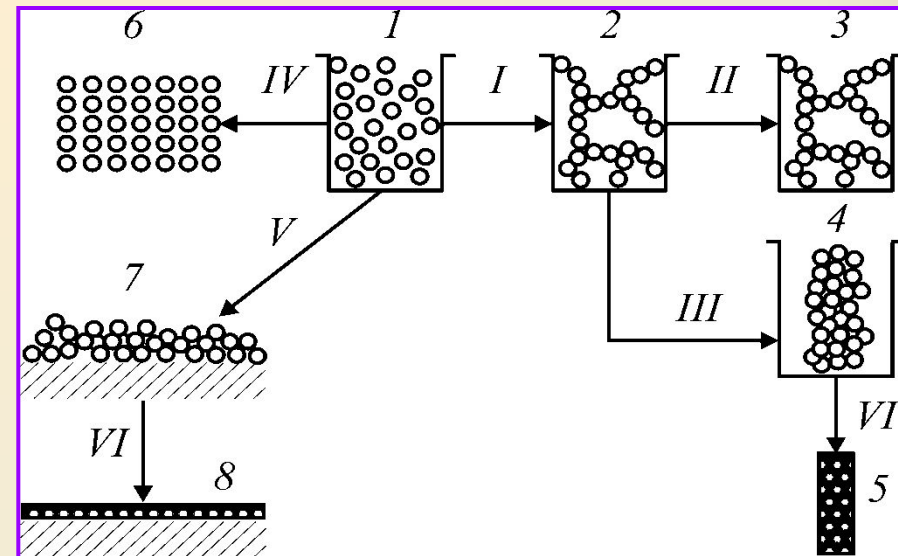
V – нанесение золя на подложку:

золь (1) → покрытие ксерогеля (7);

VI – обжиг: ксерогель (4) или покрытие ксерогеля

(7) → монолитные стекло

и керамика (5) или покрытие (8)



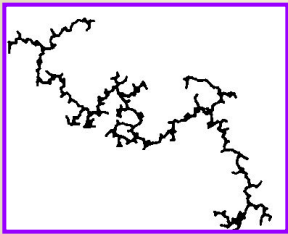
Schaefer D.W., Keefer K.D. *Fractal geometry of silica condensation polymers* // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 53. N. 14. P. 1383-1386.

Массовый  
(объемный)  
фрактал  
 $1 \leq D_m \leq 3$

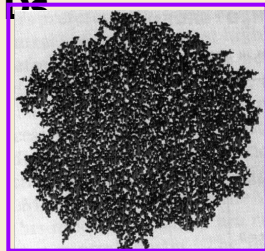
Поверхностный  
фрактал  
 $2 \leq D_s < 3$

$$M(r) = M_0 r^{D_m}, \quad r_0 < r < R$$

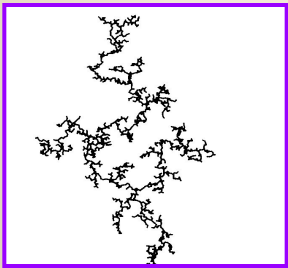
$$S(r) = r^2 (R/r)^{D_s}$$



$$D_m = 1, \quad 8$$



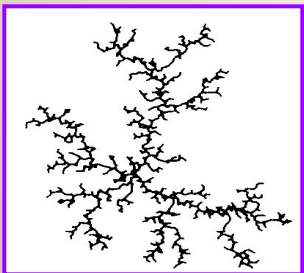
$$D_s = 2, \quad 2$$



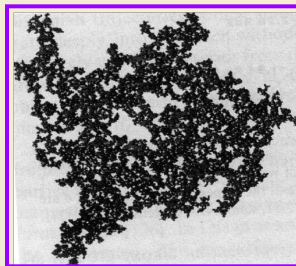
$$D_m = 2, \quad 09$$



$$D_s = 2, \quad 5$$



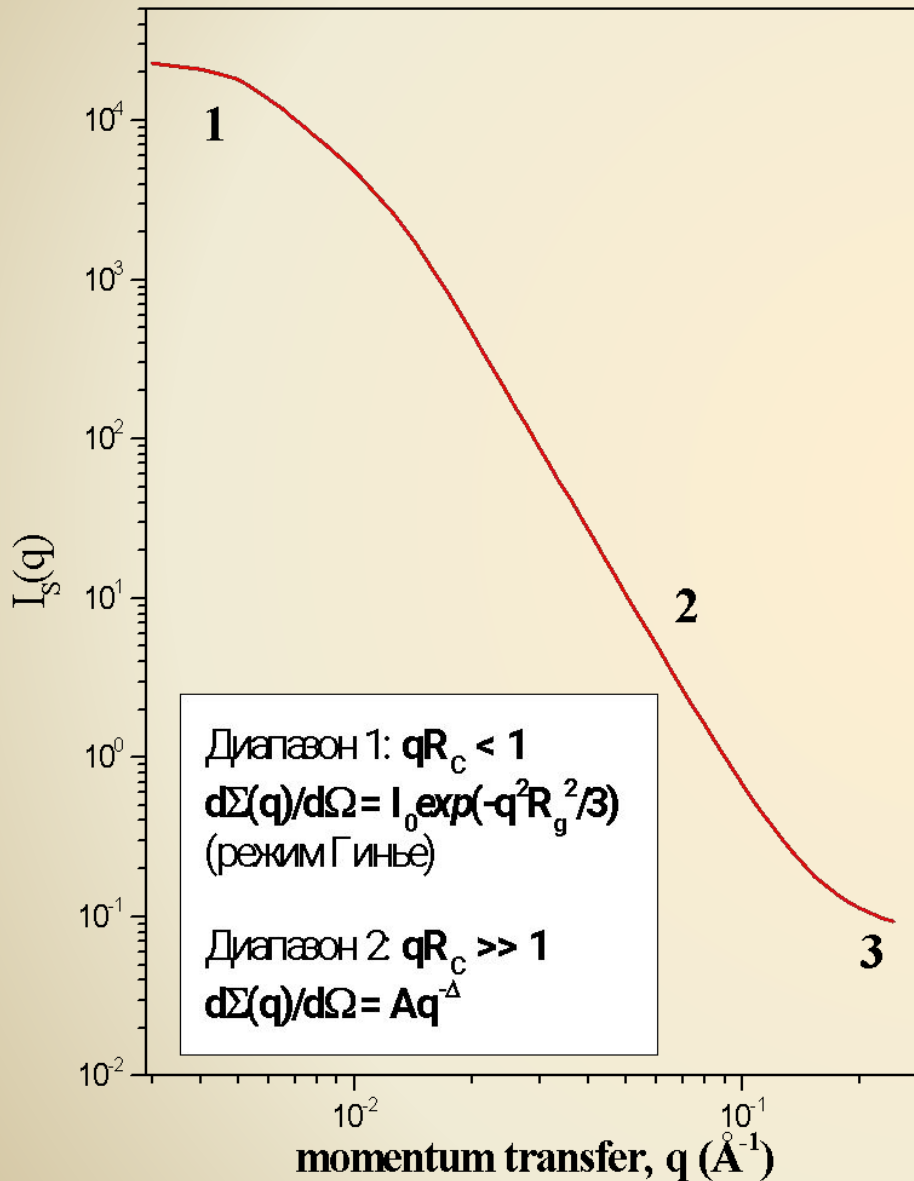
$$D_m = 2, \quad 5$$



$$D_s = 3$$

## Основные методы анализа фрактальных материалов

- методы, основанные на прямом использовании определения фрактальной размерности и связанные с исследованием топографии поверхности и построением различного рода покрытий поверхности (методы адсорбции и ртутной порометрии, методы численной обработки микрофотографий и др.);
- методы, основанные на анализе фурье-образов фрактальных объектов, полученных при рассеянии ими света, рентгеновских лучей, электронов или нейтронов.



Интенсивность малоуглового рассеяния:

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

Фактор  $P(Q)$  связан с форм фактором частицы:

$$P(Q) = \langle |F(Q)|^2 \rangle$$

Форм фактор частицы:

$$F(Q) = \int_V |\rho(r) - \rho_0| \exp(iQr) dr$$

Плотность амплитуды рассеяния:

$$\rho(r) = \sum_i b_i \delta(r - r_i)$$

Контраст:

$$\Delta\rho = \rho(r) - \rho_0$$

Структурный фактор  $S(Q)$  связан с корреляционной функцией:

$$S(Q) = 1 + \phi \int |g(r) - 1| \exp(iQr) dr$$

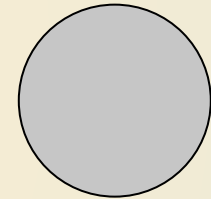
Неоднородности с гладкой поверхностью и распределением рассеивающей плотности:

$$\rho(r) = \begin{cases} 0, & r > r_0 \\ \text{const}, & r < r_0 \end{cases}$$

где:  $r_0$  — радиус неоднородности.

Корреляционная функция имеет вид:

$$g(r) = \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right)$$



Сечение рассеяния в пределе больших  $q$ :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} \left( \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} \right) = \frac{2\pi\rho_0^2 S}{q^4}$$

— Закон Порода

$$M(r) = M_0 r^{D_m}, \quad \text{где } 1 \leq D_m < 3 \text{ и } r_0 < r < \xi$$

Тогда, согласно [1], корреляционная функция имеет вид:

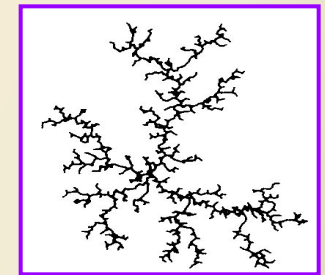
$$|g(r) - 1| = \frac{D_m}{4\pi} \frac{1}{r_0^{D_m}} r^{D_m-3} \exp(-r/\xi),$$

Структурный фактор:

$$S(Q) = 1 + \frac{1}{(Qr_0)^{D_m}} \frac{D_m \Gamma(D_m - 1)}{\left(1 + \frac{1}{Q^2 \xi^2}\right)^{(D_m-1)/2}} \sin\left|(D_m - 1) \operatorname{tg}^{-1}(Q\xi)\right|$$

При условии  $1/\xi \ll Q \ll 1/r_0$ :

$$\lim_{\xi \rightarrow \infty} S(Q) \cong (Qr_0)^{-D_m}$$



$$D_m = 2.5$$

## Поверхностный фрактал

$$S(r) = r^2 \left(\frac{R}{r}\right)^{D_s}, \quad \text{где } 2 \leq D_s < 3$$

Согласно [2,3] , корреляционная функция для поверхностного фрактала имеет вид:

$$g(r) = 1 - \frac{N_0 r^{3-D_s}}{4c(1-c)V}$$

где:  $N_0$  — характеристика фрактальной границы,  $V$  — объем исследуемого образца.  
 Величины  $D_s$  и  $N_0$  определяются соотношением:

$$n_r = N_0 r^{-D_s},$$

Сечение рассеяния:

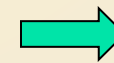
$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \pi N_0 \rho^2 \frac{\Gamma(5 - D_s)}{q^{6-D_s}} \sin[(D_s - 1)/2]$$



$$D_s = 2.5$$

В пределе больших  $q$ :

$$N_0 = \frac{\lim_{q \rightarrow \infty} \left[ q^{6-D_s} \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} \right]}{\pi \rho^2 \rho_0 F(D_s)}$$



$$S = N_0 r^{2-D_s}$$

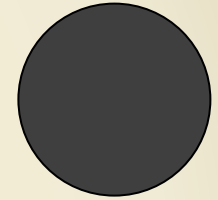
[2] P. Pfeifer, D. Avnir, J. Chem. Phys. V.79, 3558 (1983).

[3] H.D. Bale, P.W. Schmidt, Phys.Rev. Lett. V.38, 596 (1984).



Специфический класс поверхностей с распределением рассеивающей плотности вблизи границы неоднородности [4]:

$$\rho(r) = \begin{cases} \rho_0, & a \leq r \\ \rho_0 (r/a)^\beta, & 0 \leq r \leq a \\ 0, & r < 0 \end{cases}$$



где:  $r$  — расстояние от точки внутри неоднородности до точки на ее границе,  $a$  — ширина «диффузного» слоя, внутри которого рассеивающая плотность возрастает от 0 до  $\rho_0$  по степенному закону с показателем степени:  $0 \leq \beta \leq 1$ .

Сечение рассеяния [4]:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{2\pi\rho_0^2 a^4 S[\Gamma(\beta + 1)]^2}{(qa)^{4+2\beta}}$$

# Общие принципы малоуглового рассеяния

$$I_s \sim q^{-\Delta}, \text{ при } qR \gg 1$$

Рассеивающая система	Показатель степени $\Delta$
Массовый (объемный) фрактал	$1 \leq D_m < 3$
Поверхностный фрактал	$3 < 6 - D_s \leq 4$
Неоднородность с гладкой поверхностью	4
«Диффузная» поверхность	$4 + 2\beta$ , где $0 \leq \beta \leq 1$
Сильно сплюснутая частица	2
Сильно вытянутая частица	1

**Мезоструктура и фрактальные свойства аморфных ксерогелей гидратированных  $ZrO_2$  и  $HfO_2$  и продуктов их термической и гидротермальной обработки**

**Г.П. Копица, С.В. Григорьев**  
*ПИЯФ НИЦ КИ, Гатчина, Россия*

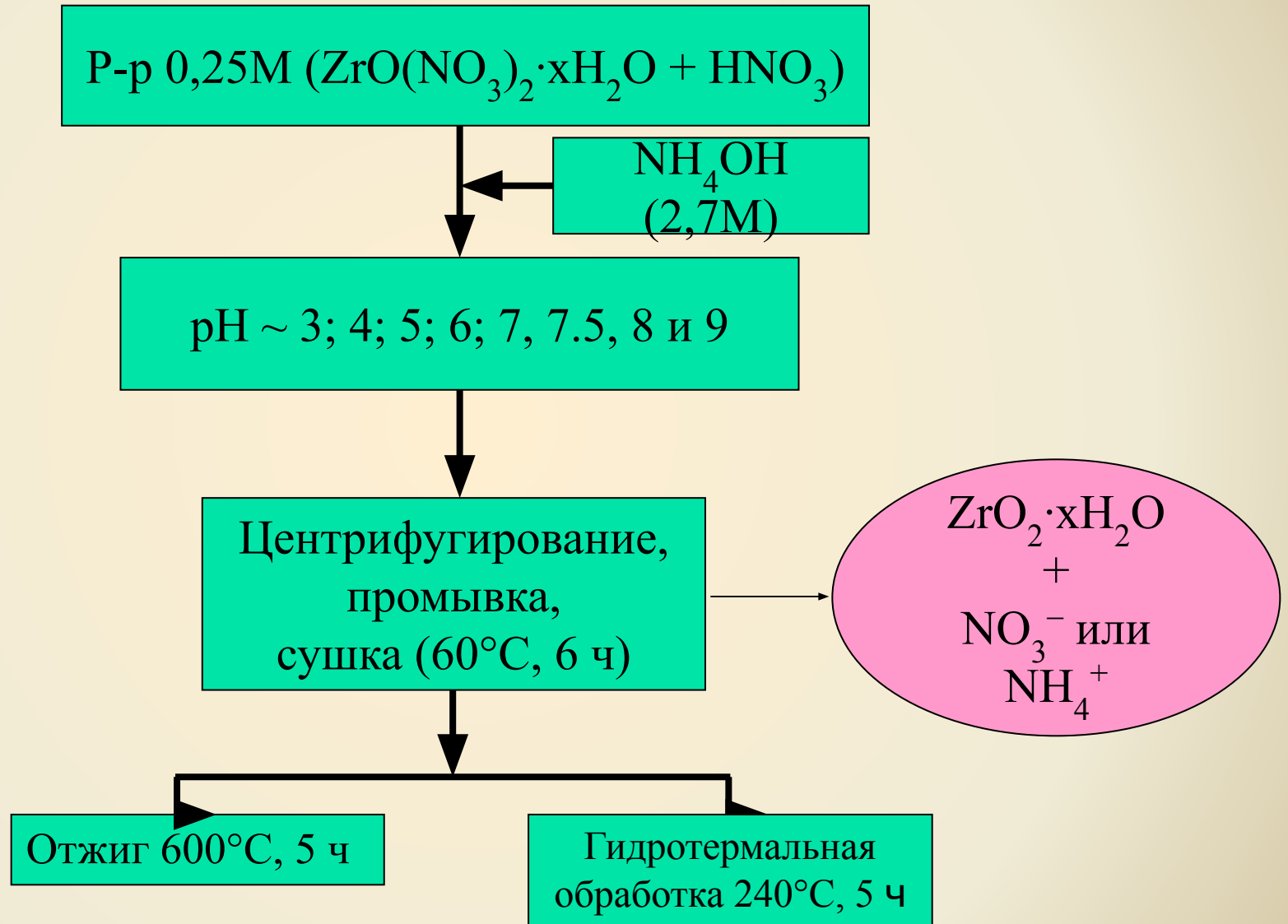
**В.К. Иванов, О.С. Иванова, А.Е. Баранчиков**  
*ИОНХ РАН, Москва, Россия*

**B. M. Garamus, P. Klaus Pranzas, M. Sharp**  
*GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany*

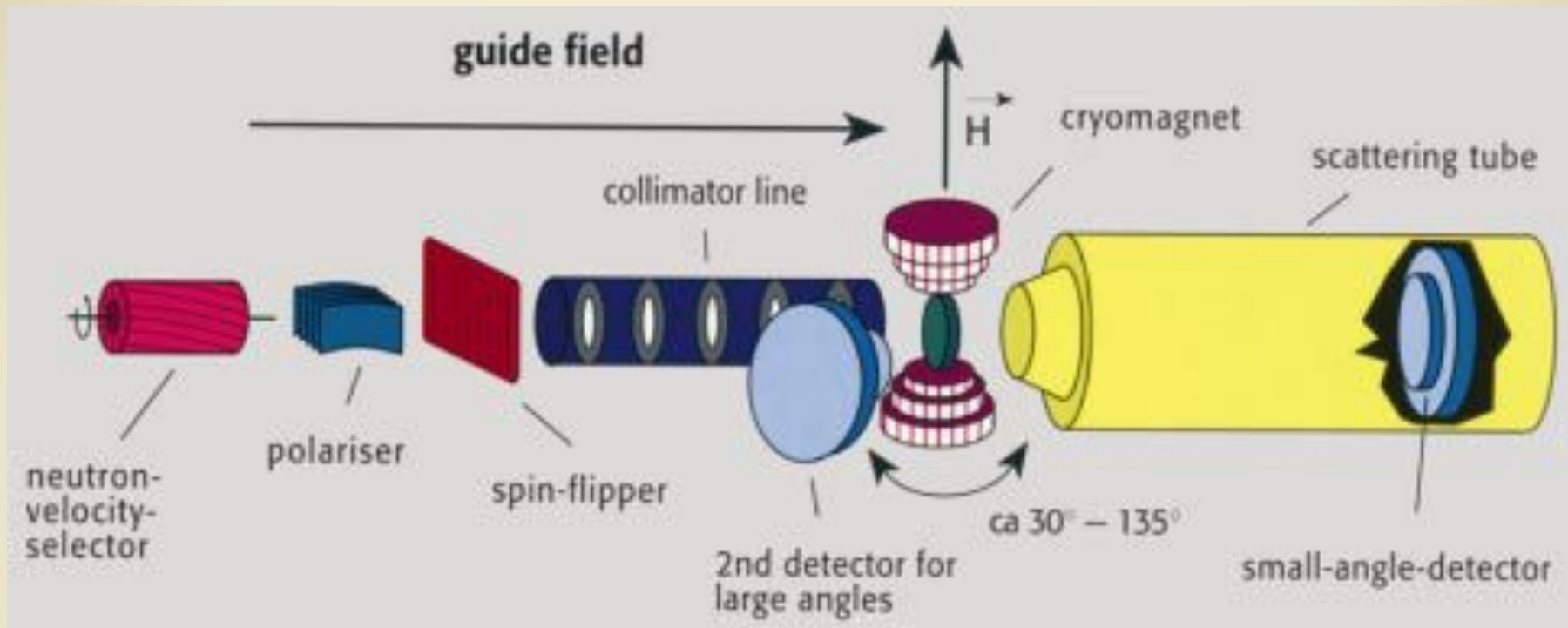
**L. Almásy**  
*Research Institute for Solid State Physics and Optics, Budapest, Hungary*

- Изучение влияния кислотности (pH) среды на фрактальную структуру аморфных ксерогелей гидратированных диоксидов  $ZrO_2$  и  $HfO_2$ , синтезированных из водных растворов  $ZrO(NO_3)_2$  и  $HfO(NO_3)_2$  ;
- Изучение эволюции фрактальных характеристик ксерогелей гидратированного диоксида циркония  $ZrO_2$  на разных стадиях термического разложения (в том числе в гидротермальных условиях) и под влиянием мощной ультразвуковой обработки.

# Схема синтеза ксерогелей $ZrO_2$



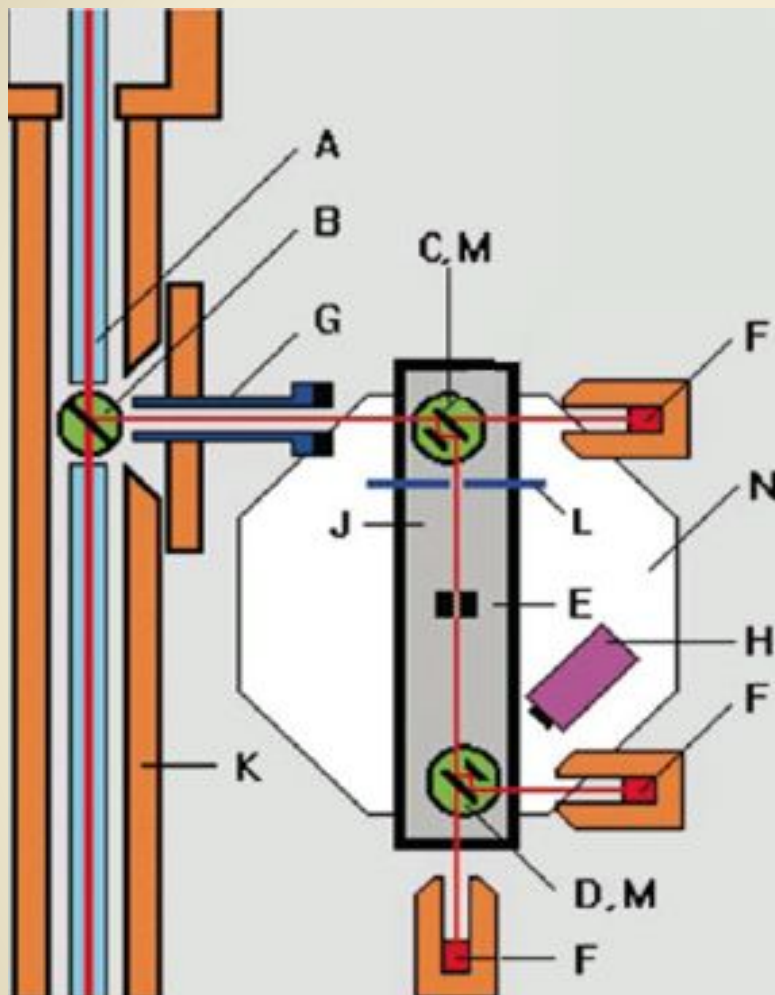
## Схема установки и параметры SANS-2



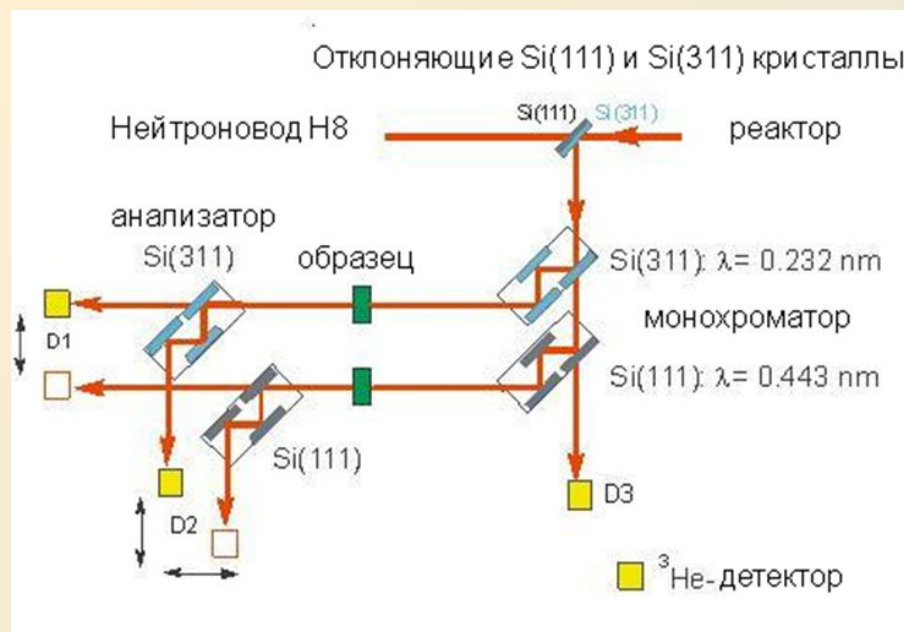
### Параметры установки SANS - 2:

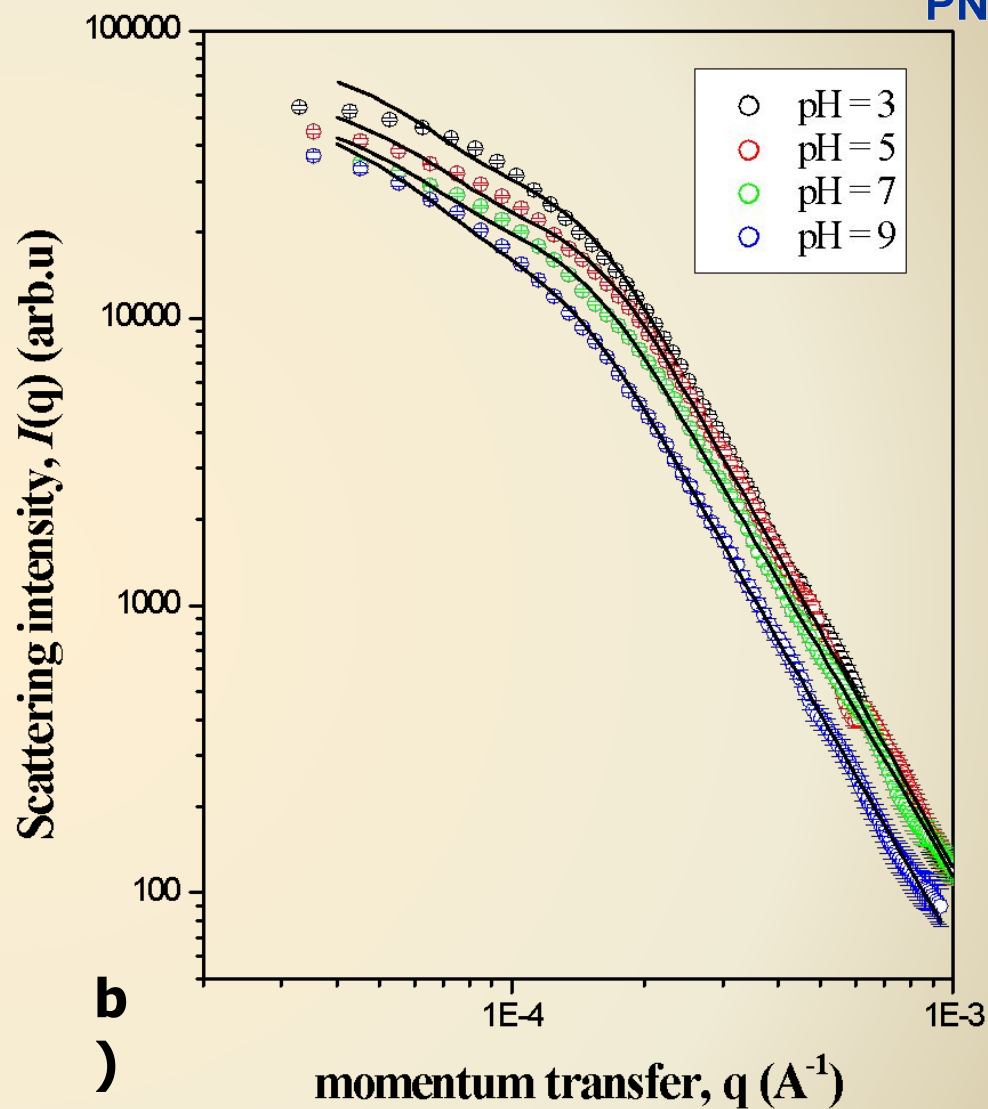
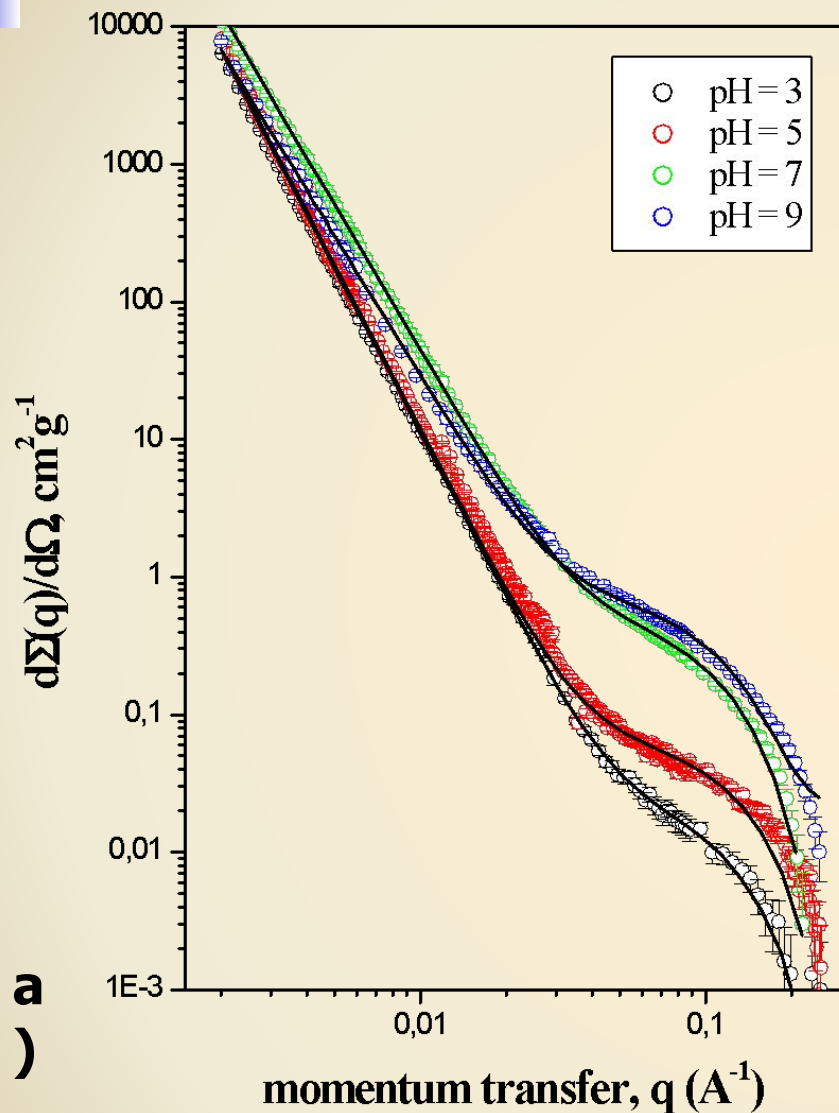
- $\lambda = 3 \div 20 \text{ \AA}$  с  $\delta\lambda/\lambda = 10\%$ ;
- $I_0 = 2 \times 10^7 \text{ n}/(\text{sec} \cdot \text{cm}^2)$  при  $\lambda = 5 \text{ \AA}$  и  $SD = 1 \text{ m}$ ;
- $2.6 \cdot 10^{-3} < q < 2.6 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  используя четыре дистанции  $SD = 1, 3, 9$  и  $20.7 \text{ m}$ ;
- двумерный позиционно-чувствительный  $^3\text{He}$  детектор.

# Установка ультра малоуглового рассеяния нейтронов DCD (USANS)



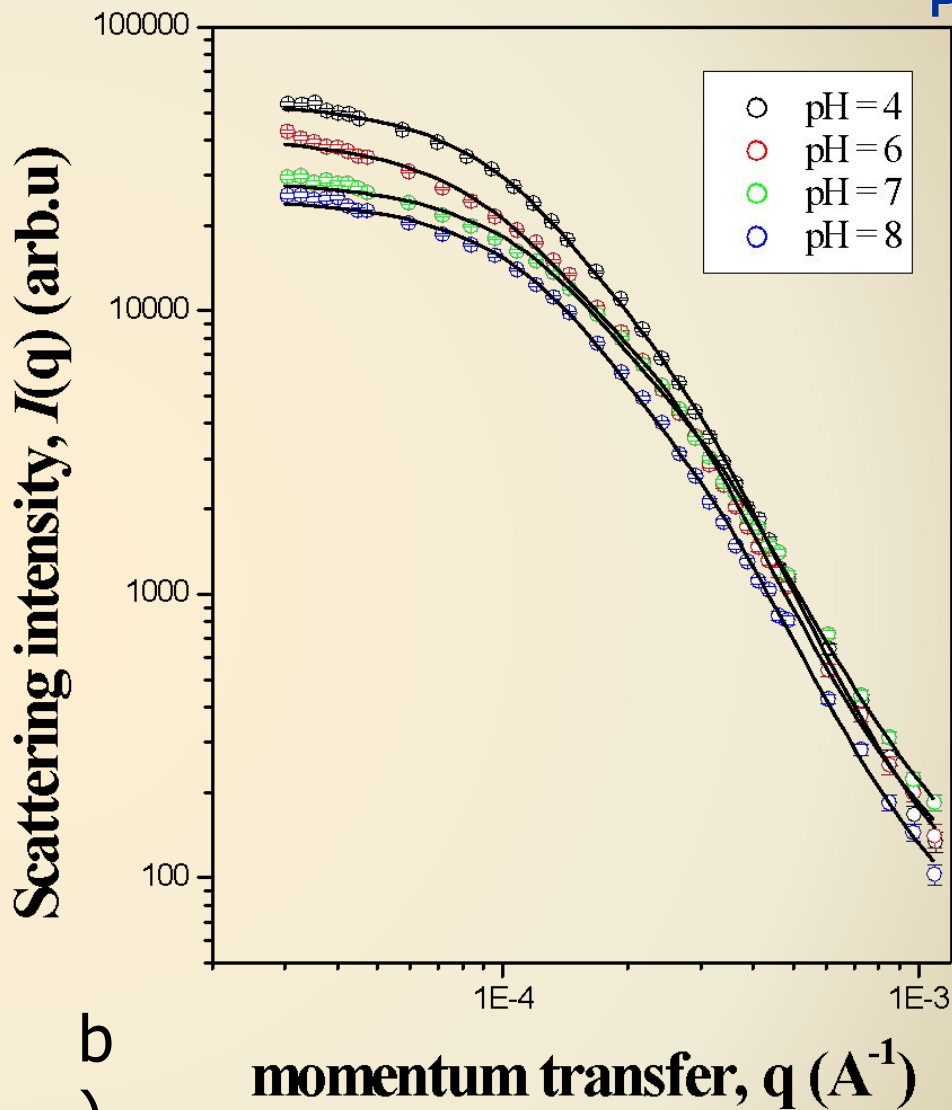
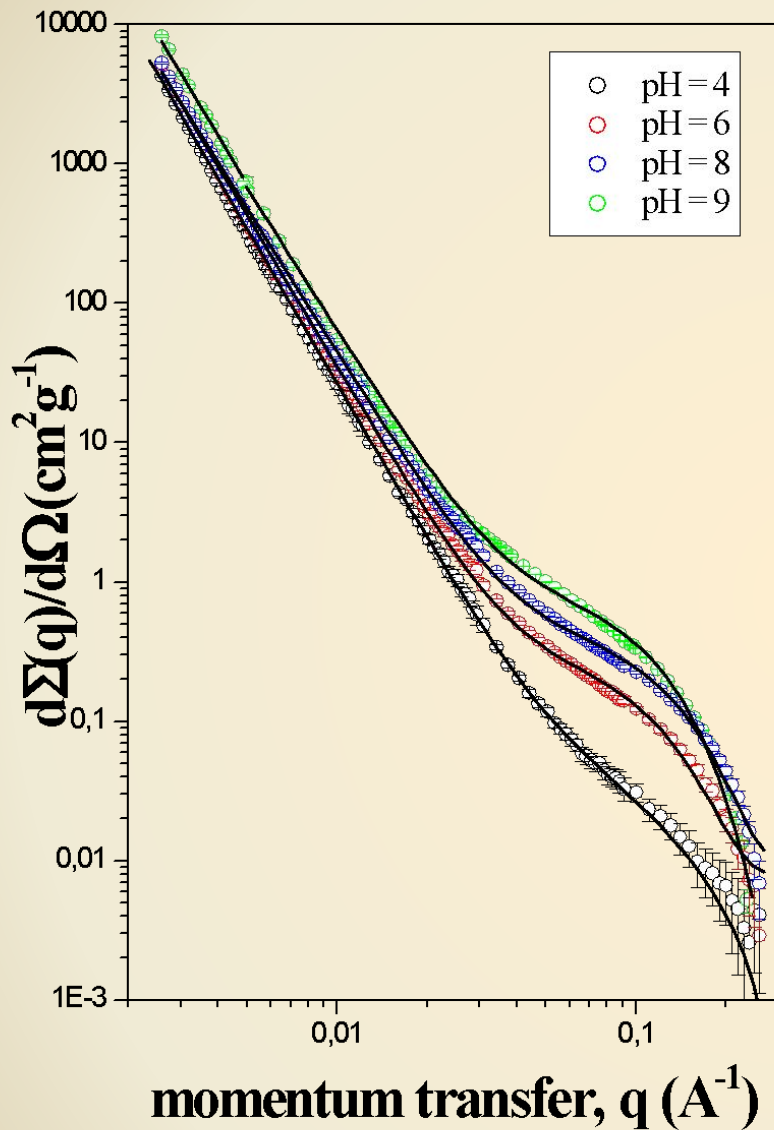
- A - нейтронотвод
- B - отклоняющий кристалл
- C - кристалл-монокроматор
- D - кристалл-анализатор
- E - узел образца
- F -  $^3\text{He}$  детекторы
- G - труба коллиматора
- H - электронный автоколлиматор
- J - столик дифрактометра
- K - защита
- L - диафрагма
- M - кристаллы-бабочка
- N - гранитная плита



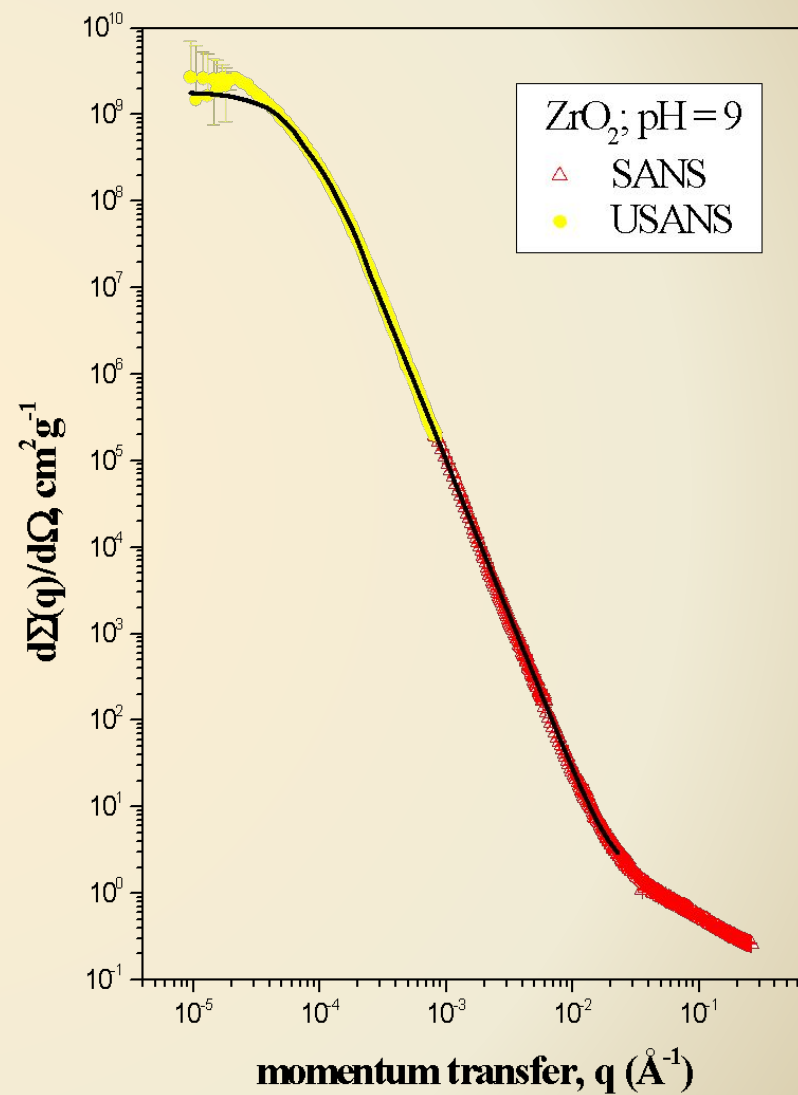
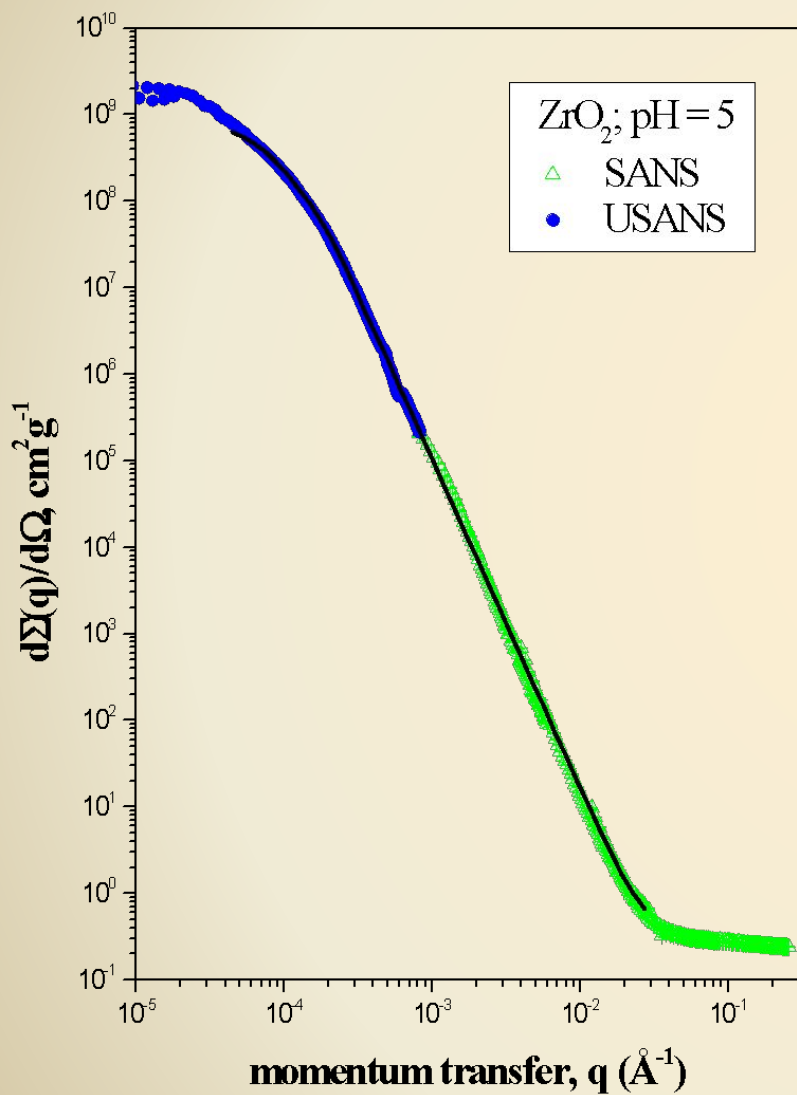


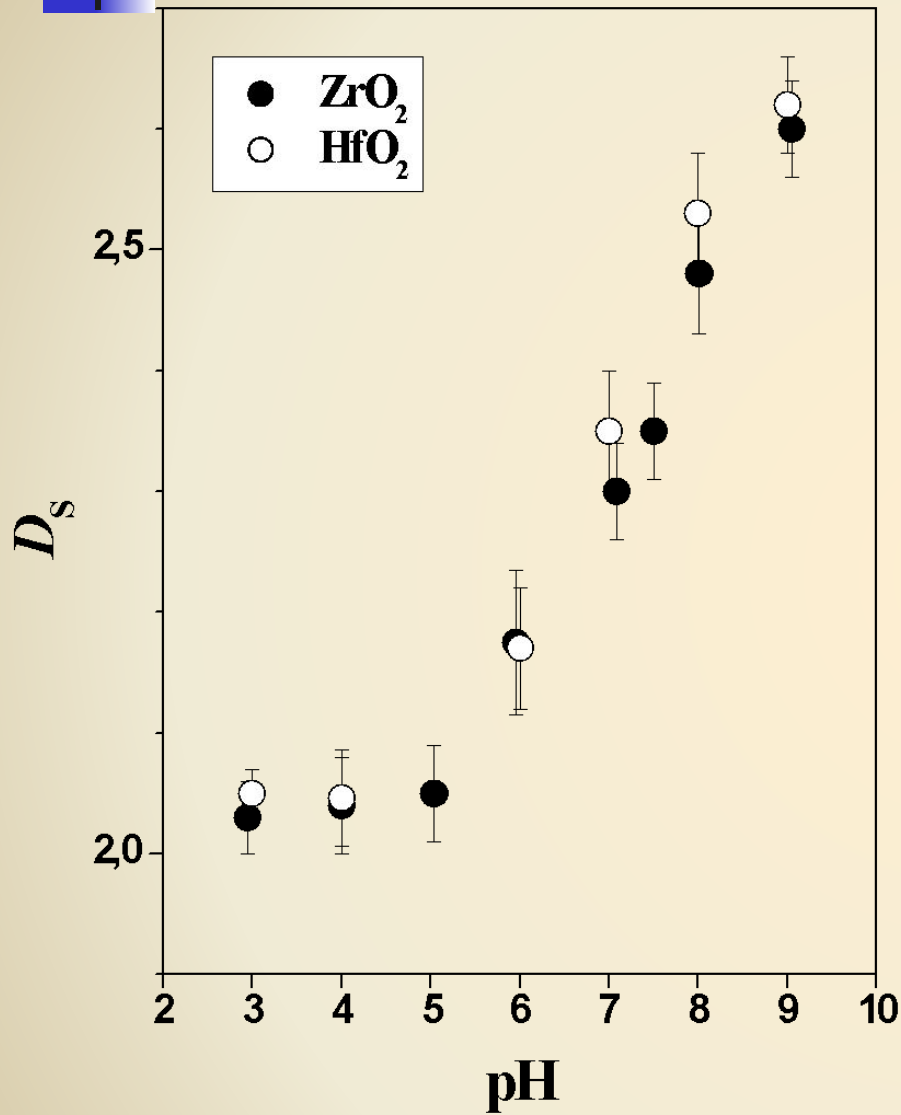
Зависимости SANS (a) и USANS (b) для образцов аморфных ксерогелей гидратированного  $\text{ZrO}_2$  с pH = 3, 5, 7 и 9 от переданного импульса  $q$ .





a )  
b )  
Зависимости SANS (a) и USANS (b) для образцов аморфных ксерогелей гидратированного  $\text{HfO}_2$  с pH = 4, 6, 8 и 9 от переданного импульса  $q$ .





Фрактальные размерности для аморфных ксерогелей ZrO<sub>2</sub> и HfO<sub>2</sub> от pH.

## 1) SANS:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{A_1(D_S)}{q^n} + A_2 \cdot \exp\left(-\frac{q^2 r_g^2}{3}\right)$$

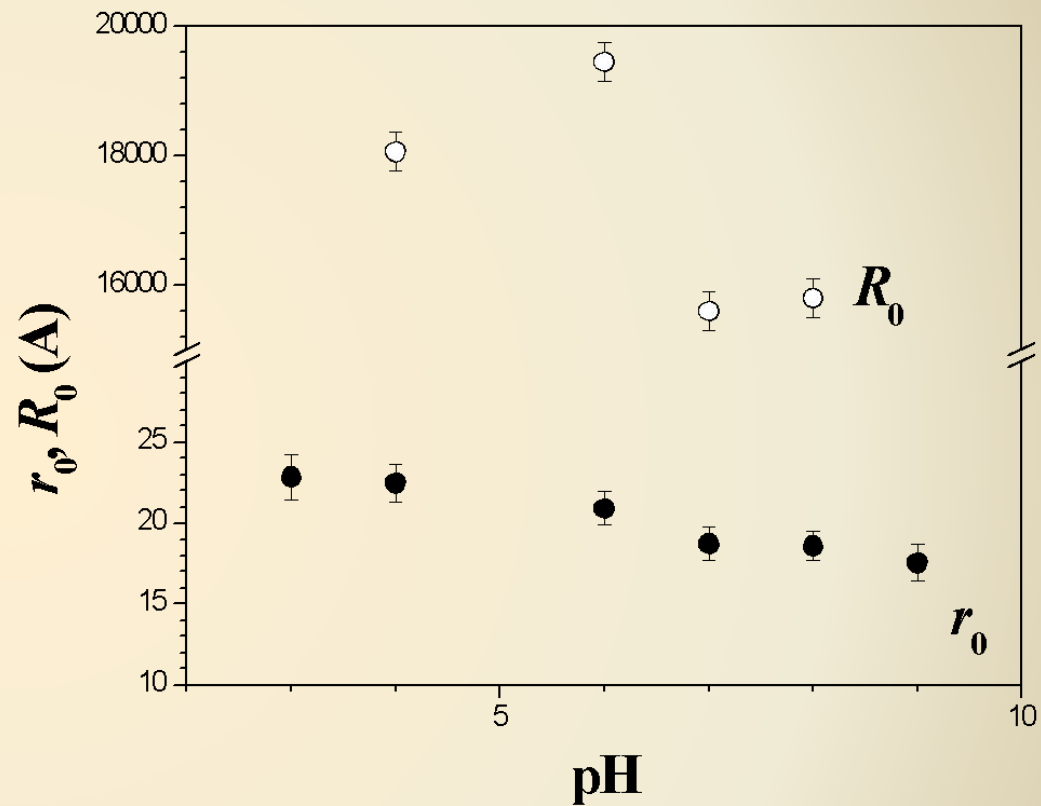
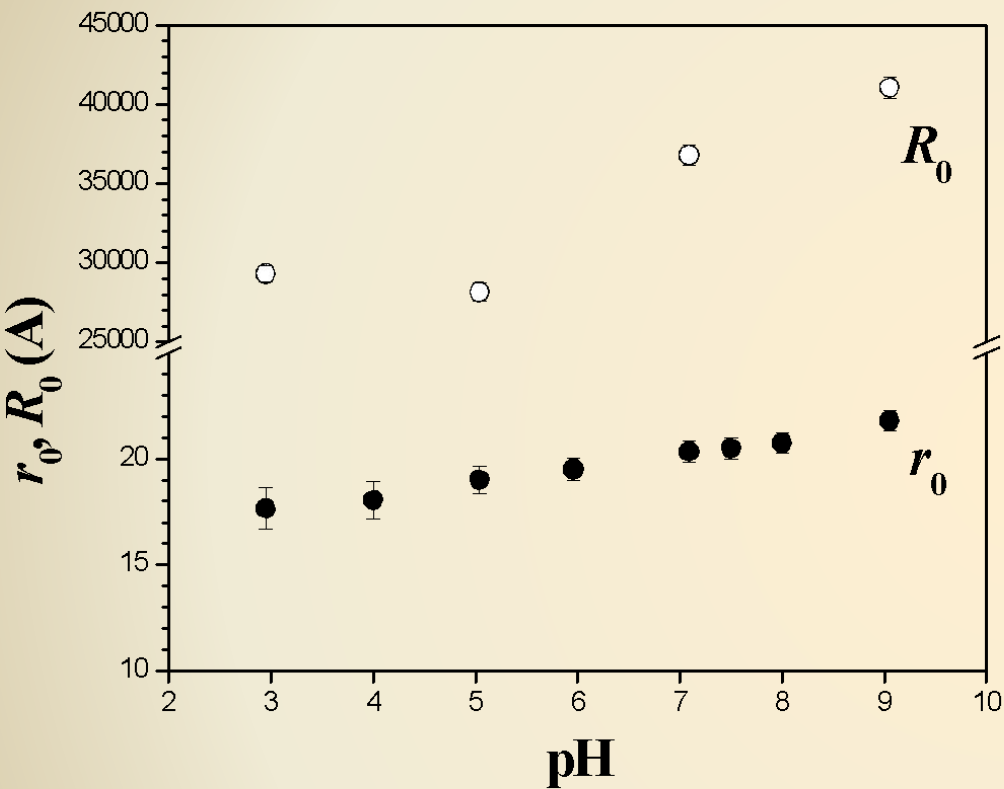
где:  $A_1(D_S) = \pi \rho_0 \rho^2 \Gamma(5 - D_S) \sin[(D_S - 1)(\pi / 2)] N_0$

## 2) USANS:

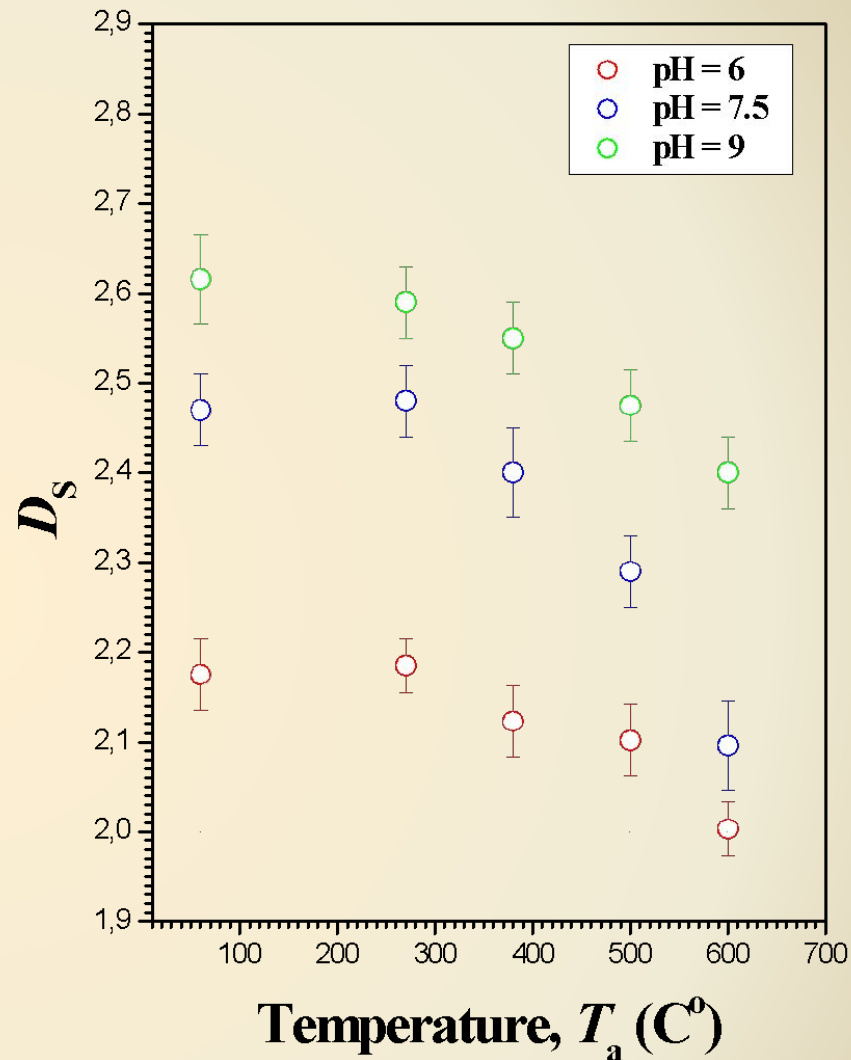
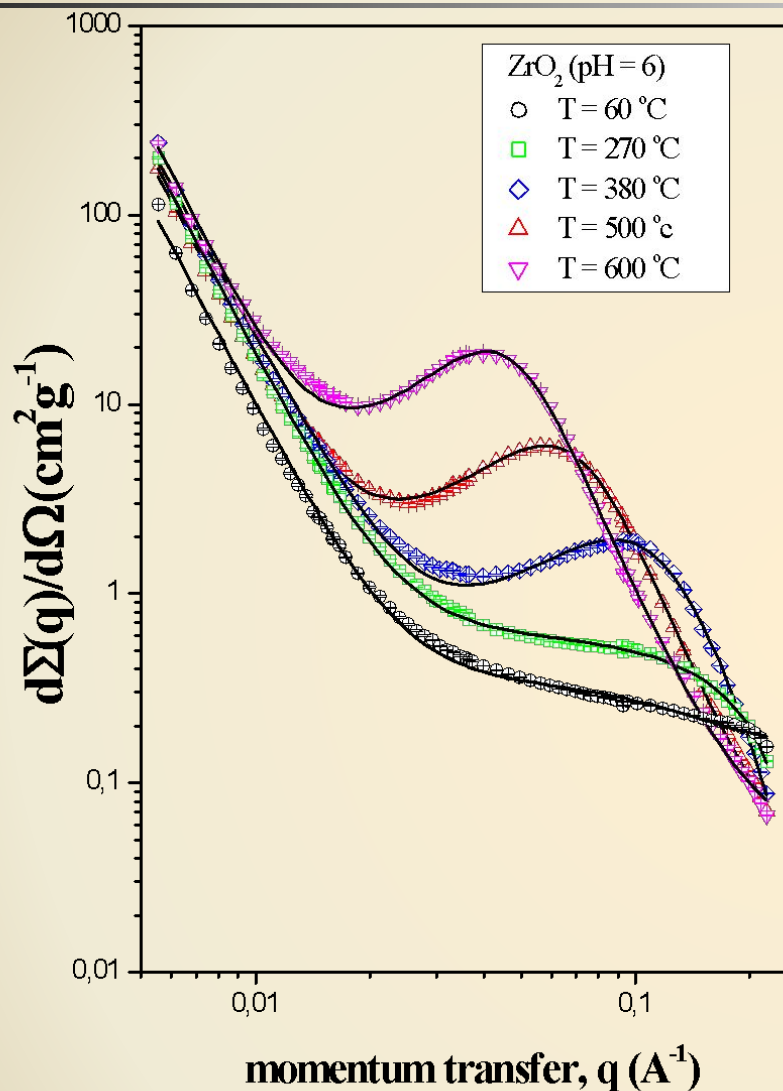
$$I_S(q) = A_3 \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + \frac{A_4(D_S)}{(\hat{q})^\Delta}$$

где:  $\hat{q} = q / [\text{erf}(qR_g / 6^{1/2})]^3$  - переданный импульс, нормированный на функцию ошибок  $\text{erf}(x)$ .

$$\Delta = n + 1$$

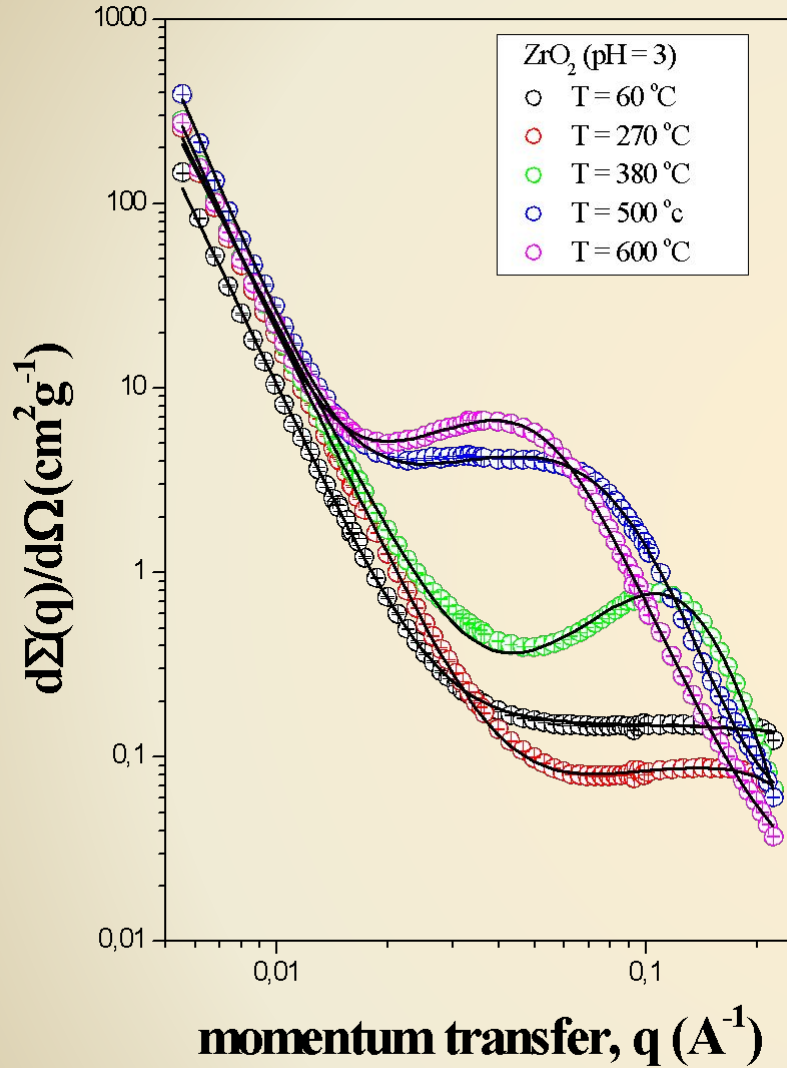


Зависимости радиусов мономеров  $r_0$  и агрегатов  $R_0$  для аморфных ксерогелей гидратированных  $ZrO_2$  (a) и  $HfO_2$  (b) от pH среды.



Импульсные зависимости дифференциального сечения  $d\Sigma(q)/d\Omega$  МУРН образцом ксерогеля ZrO<sub>2</sub> с pH = 6, полученные при разных  $T_a$ .

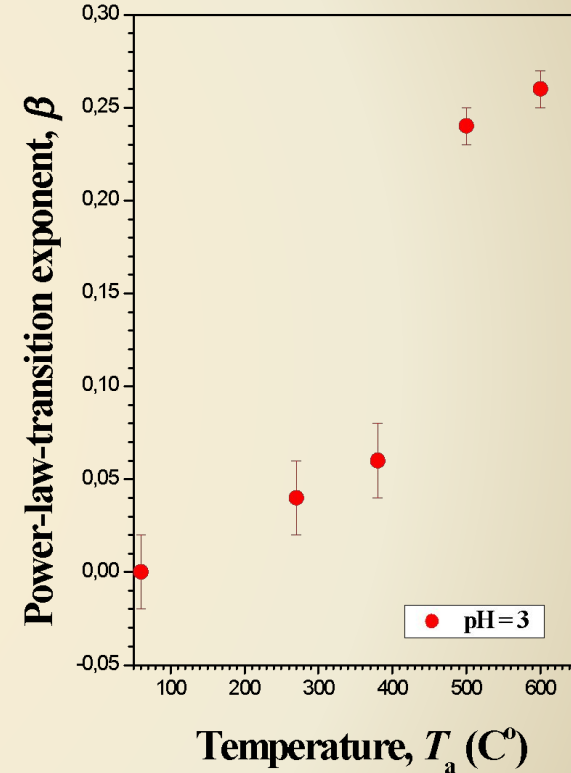
Зависимости фрактальной размерности  $D_s$  образцов гидратированного ZrO<sub>2</sub>, синтезированных при различных значениях pH, от  $T_a$



Специфический класс поверхностей с распределением рассеивающей плотности вблизи границы неоднородности :

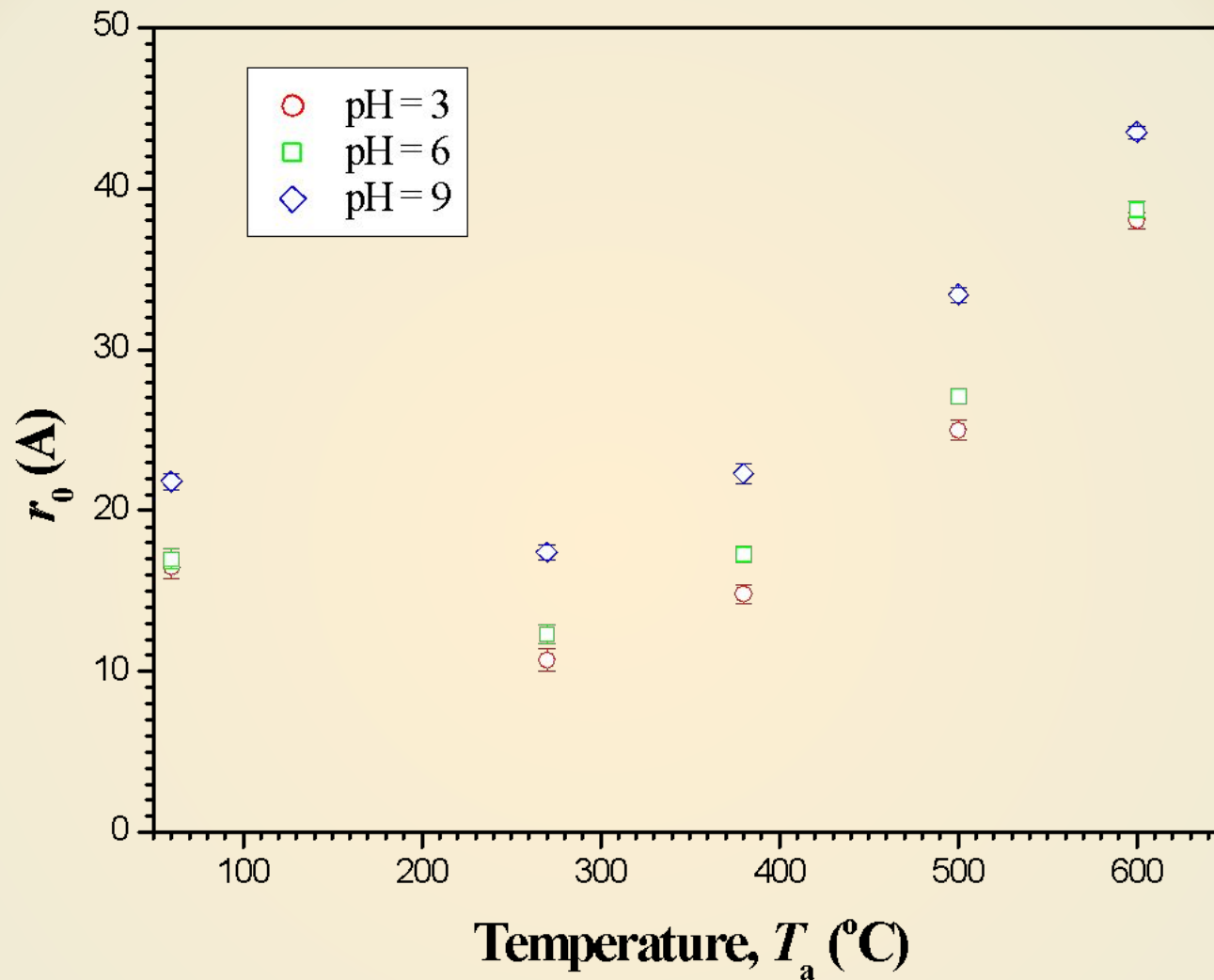
$$\rho(r) = \begin{cases} \rho_0, & a \leq r \\ \rho_0 (r/a)^\beta, & 0 \leq r \leq a \\ 0, & r < 0 \end{cases}$$

где:  $r$  — расстояние от точки внутри неоднородности до точки на ее границе,  $a$  — ширина «диффузного» слоя, внутри которого рассеивающая плотность возрастает от 0 до  $\rho_0$  по степенному закону с показателем степени:  $0 \leq \beta \leq 1$ .



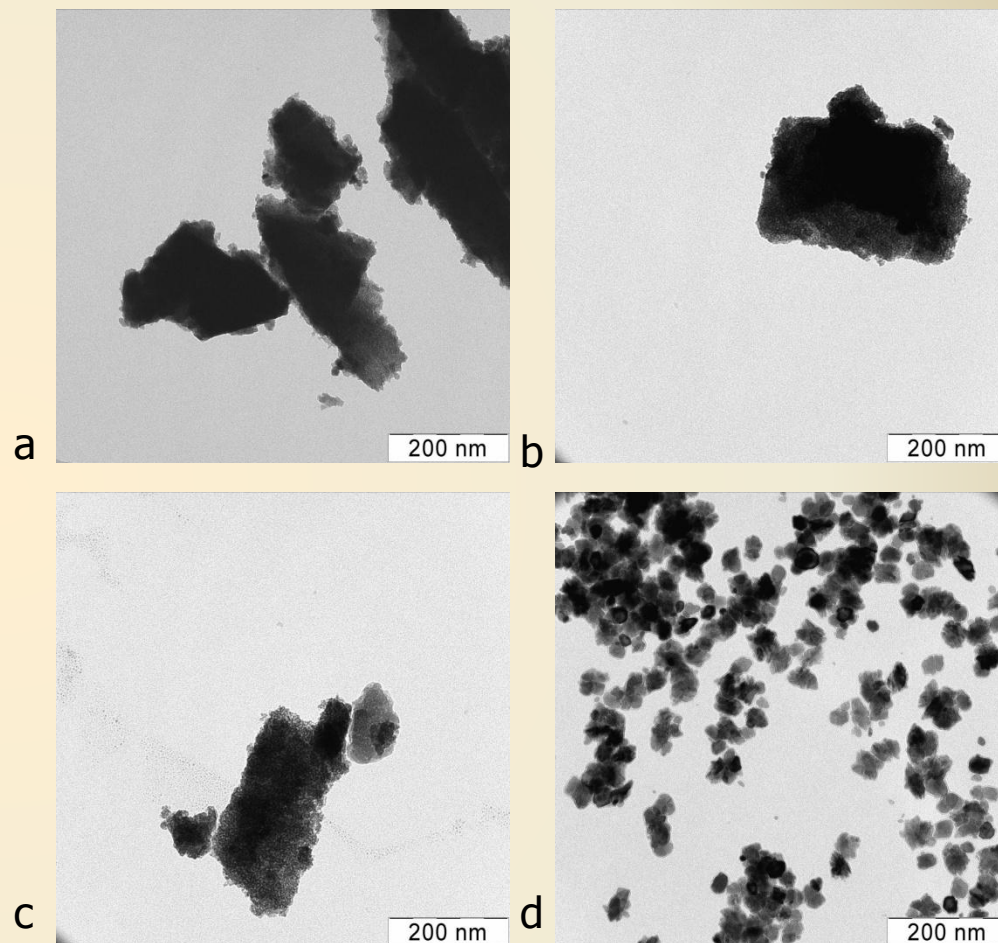
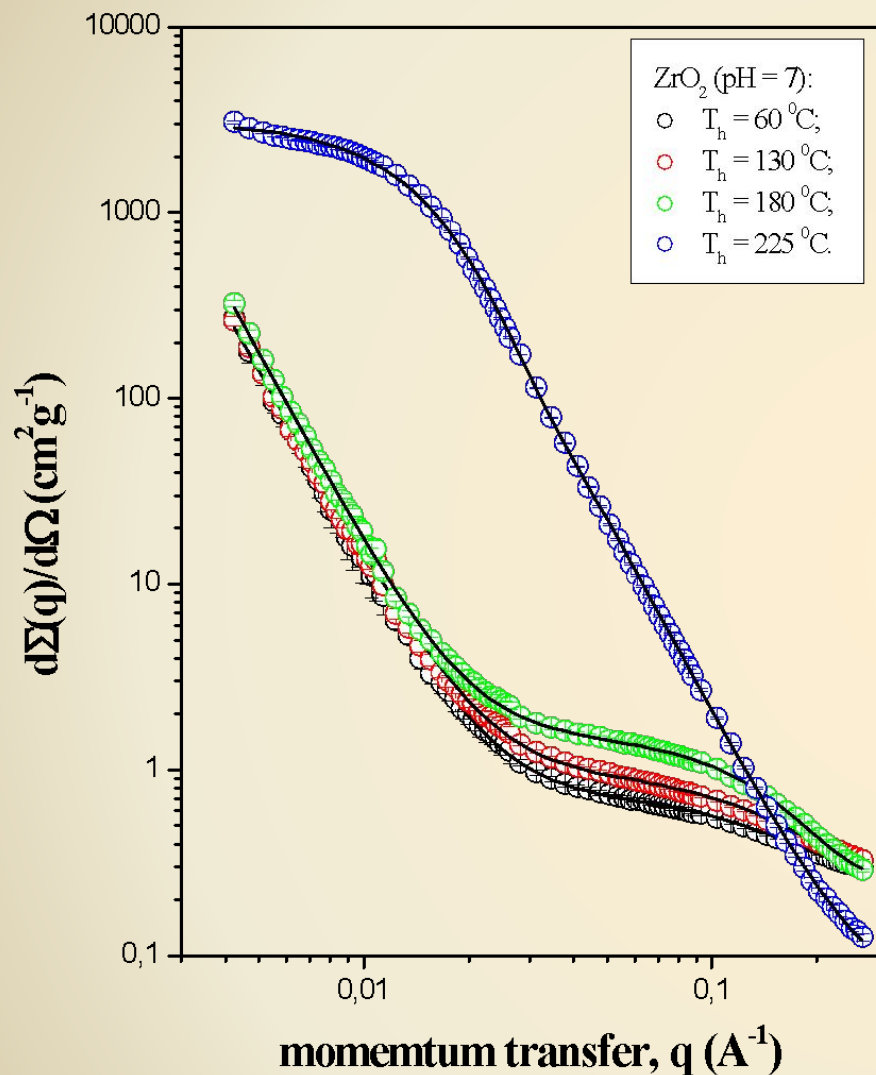
Импульсные зависимости дифференциального сечения  $d\Sigma(q)/d\Omega$  МУРН образцом ксерогеля ZrO<sub>2</sub> с pH = 3, полученные при разных T<sub>a</sub>.

Зависимость показателя степени β от температуры отжига для образцов с диффузной поверхностью, формирующихся при термической обработке ксерогеля с pH = 3.



Зависимости максимального размера индивидуальных частиц  $r_0$  в образцах гидратированного  $ZrO_2$ , синтезированных при различных значениях pH, от температуры отжига.

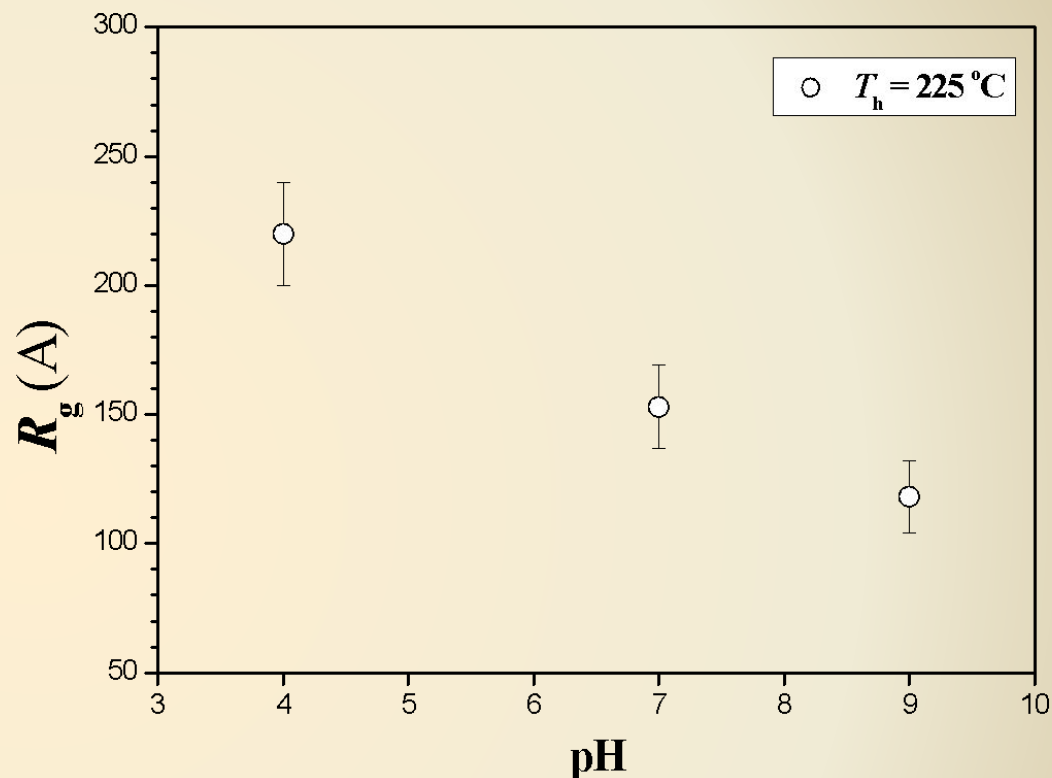
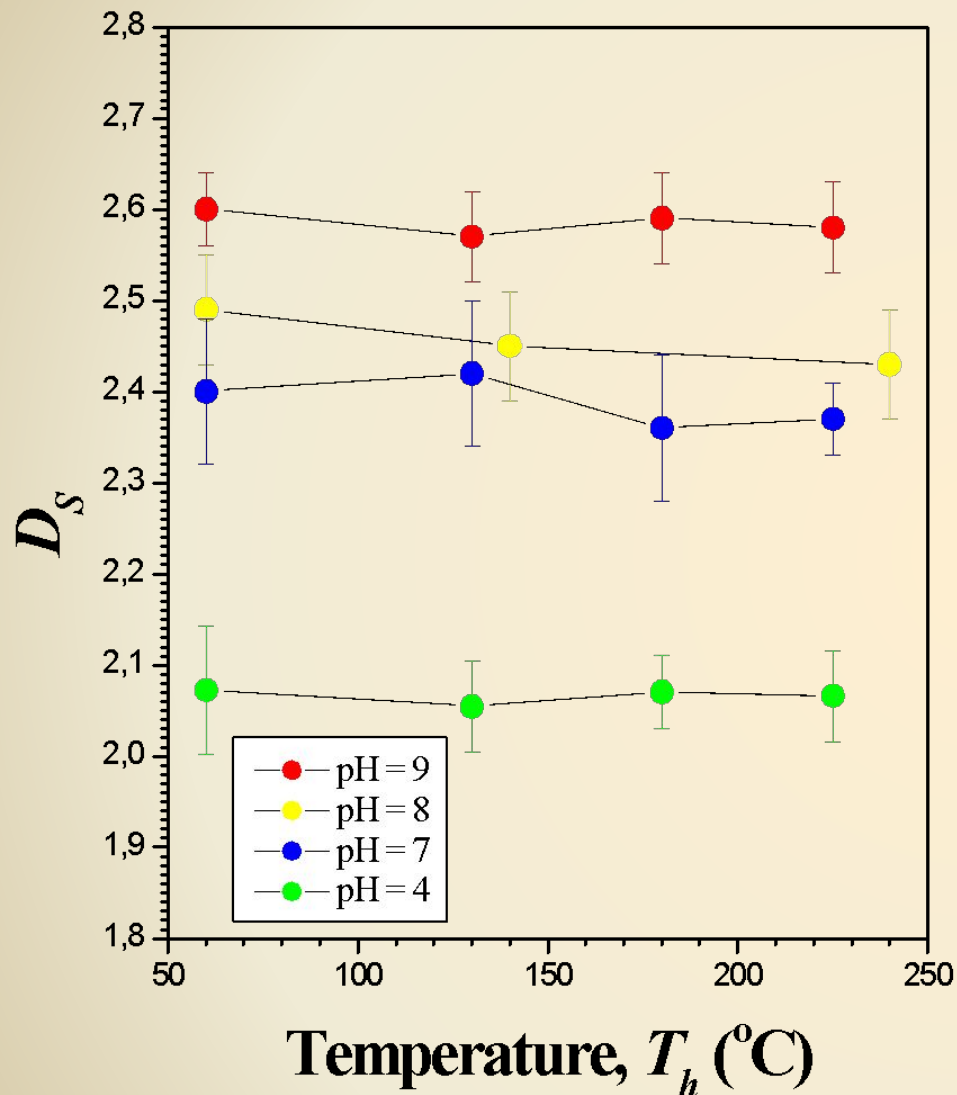
# Гидротермальная обработка



Микрофотографии исходного ксерогеля  $ZrO_2$  с pH = 7 до (a) и после гидротермальной обработки при  $T_h = 130$  (b), 180 (c) и 225 °C (d).

Импульсные зависимости  $d\Sigma(q)/d\Omega$  МУРН образцом ксерогеля  $ZrO_2$  с pH = 7, полученные при разных  $T_h$ .

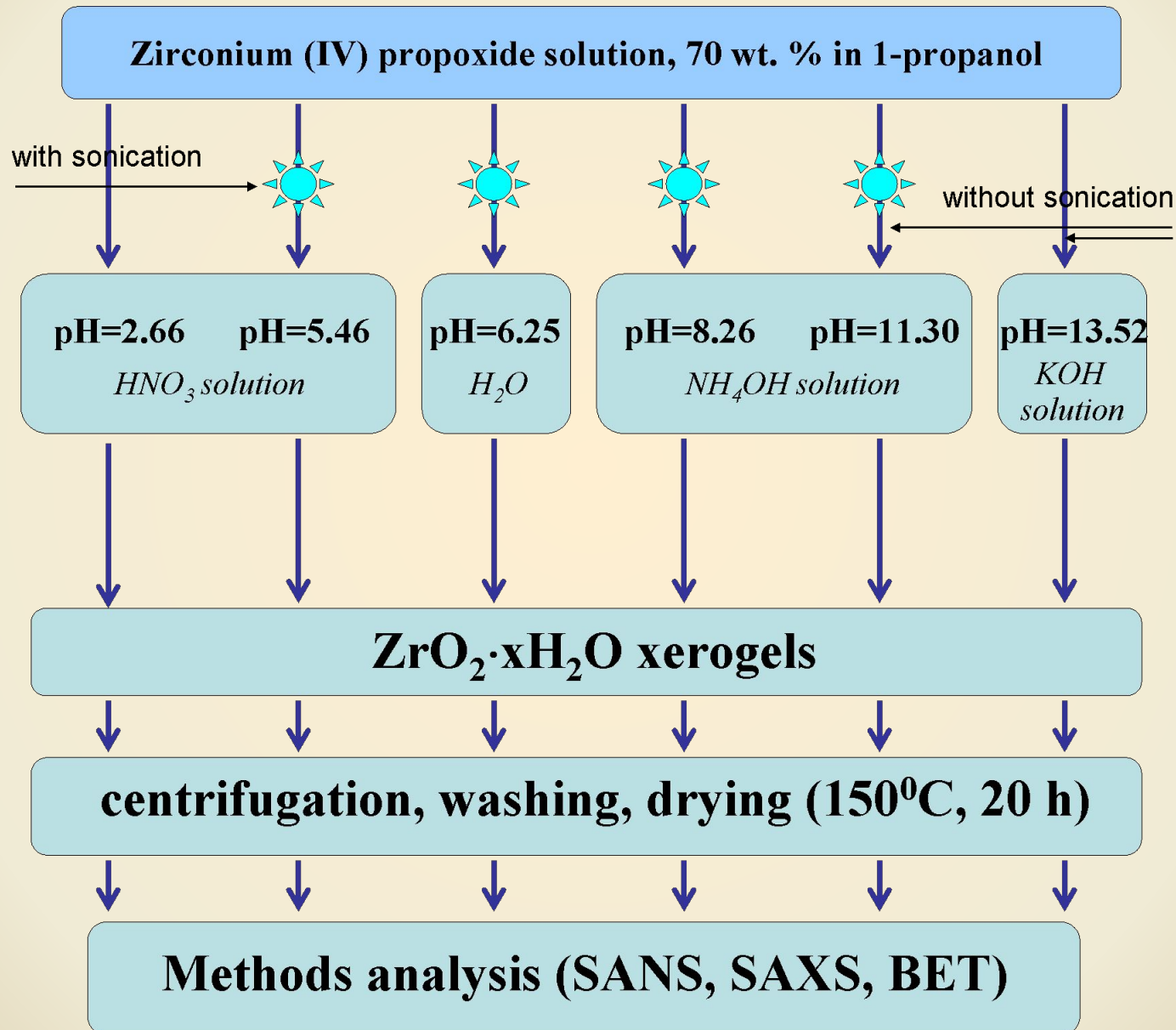




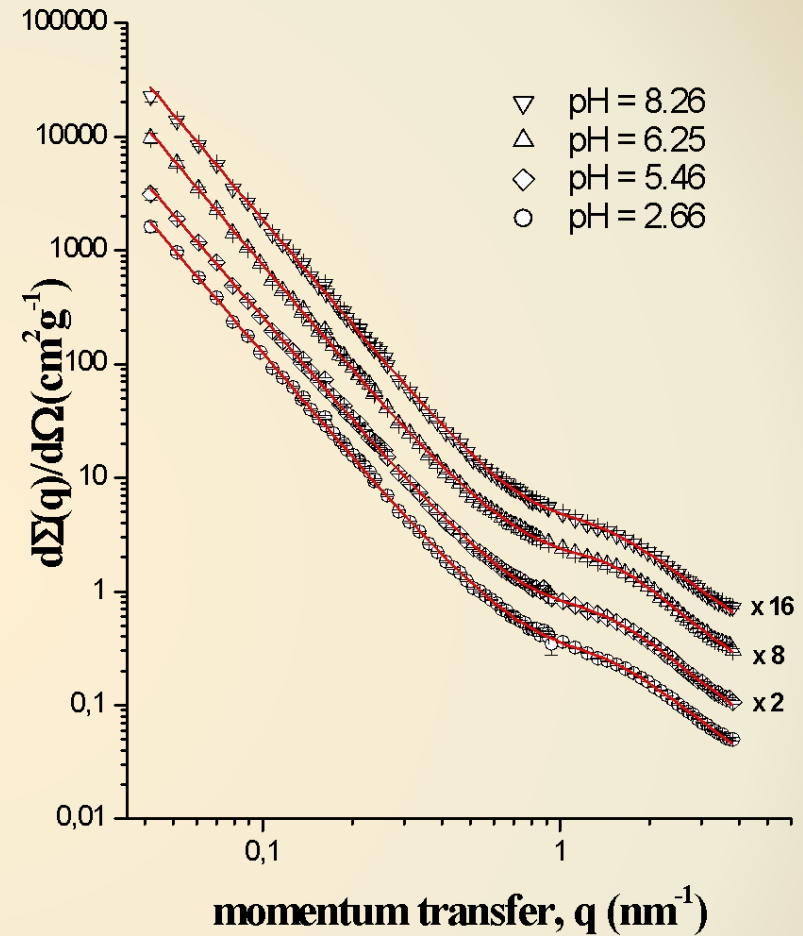
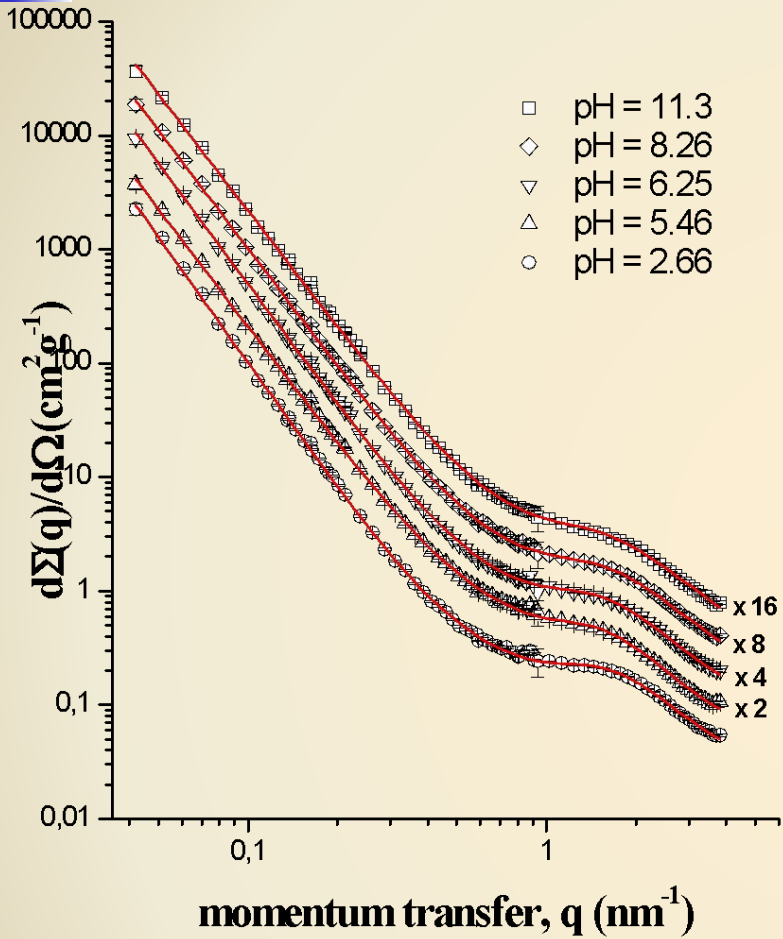
Зависимость радиуса гирации кристаллитов  $R_g$  для образцов ксерогелей  $ZrO_2$  с pH = 4, 7 и 9 синтезированных при температуре  $T_h = 225$  °C.

Зависимости фрактальной размерности  $D_s$  поверхности раздела фаз в образцах ксерогелей на основе гидроксида  $ZrO_2$  с pH = 4, 7, 8 и 9 от  $T_h$ .

Влияние ультразвуковой обработки на мезоструктуру аморфных ксерогелей гидратированного  $ZrO_2$ , синтезированного из пропилата циркония  $Zr(OPr)_4$



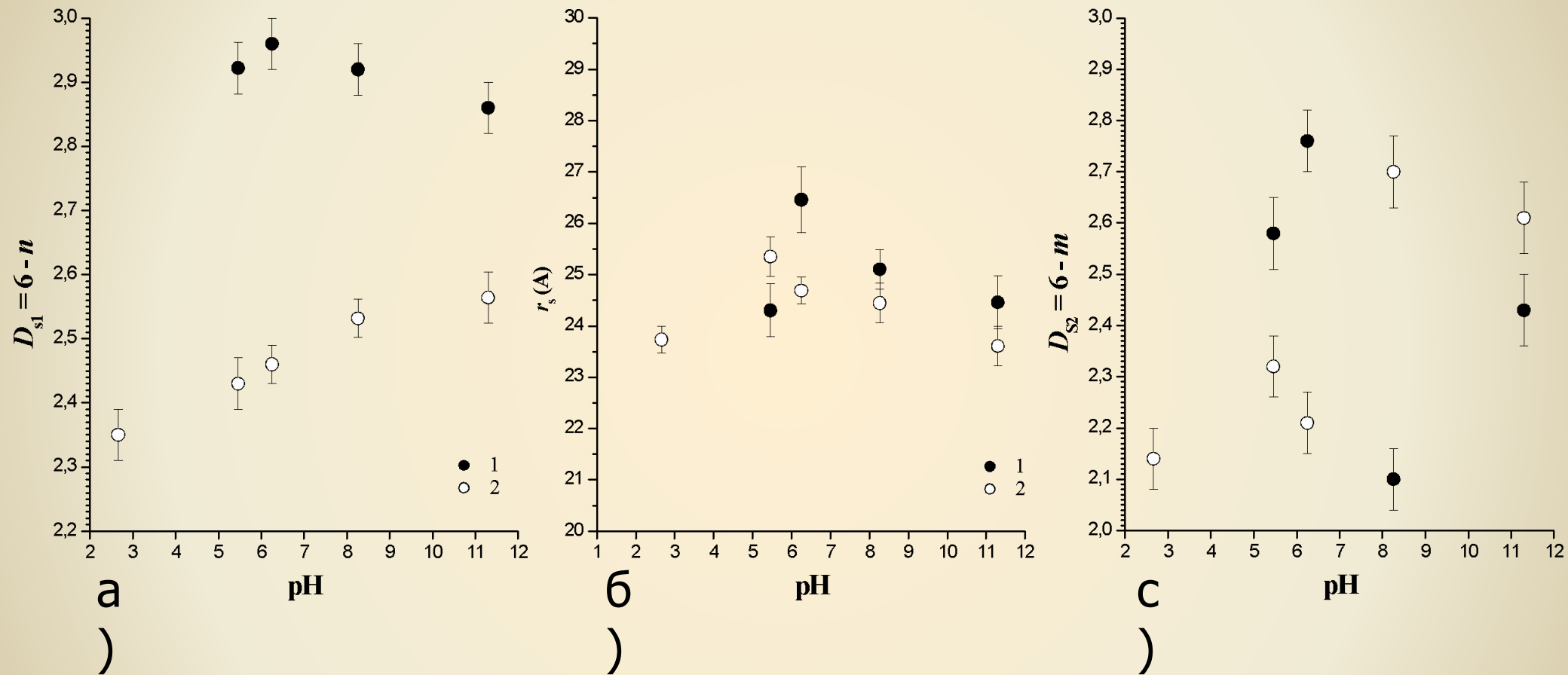
# Влияние ультразвуковой обработки на мезоструктуру аморфных ксерогелей гидратированного $ZrO_2$ , синтезированного из пропилата циркония $Zr(OPr)_4$



Зависимости дифференциального сечения  $d\Sigma(q)/d\Omega$  SANS для образцов аморфных ксерогелей гидротированного диоксида циркония, синтезированных из растворов солей пропилата циркония  $Zr(OPr)_4$  без (а) и с применением (б) УЗ обработки. Сплошные линии – результат подгонки экспериментальных данных по формуле:

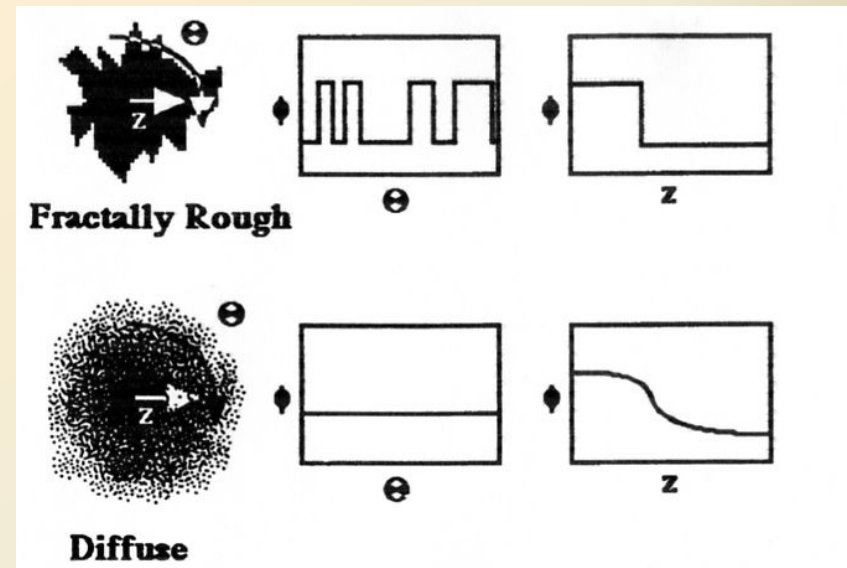
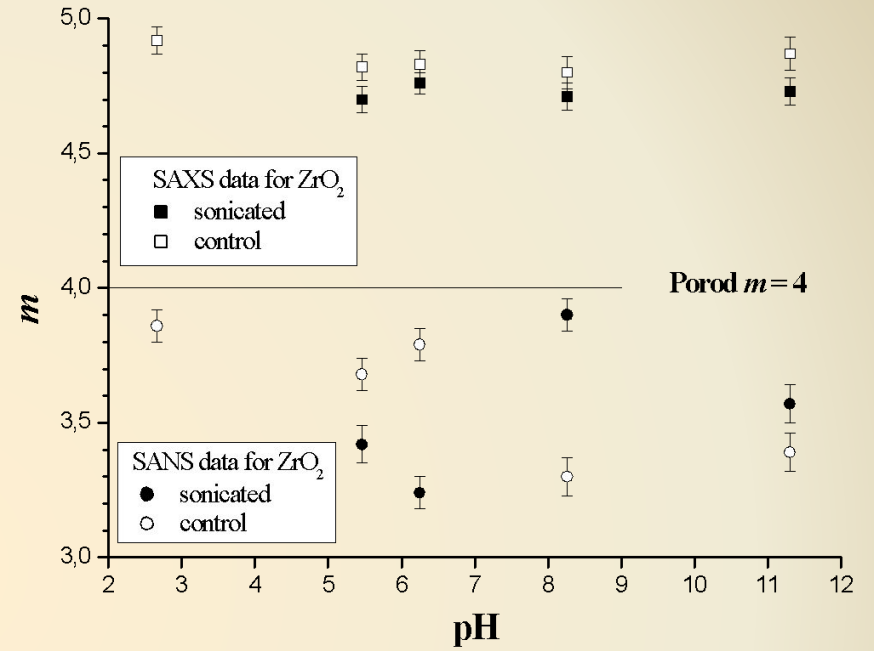
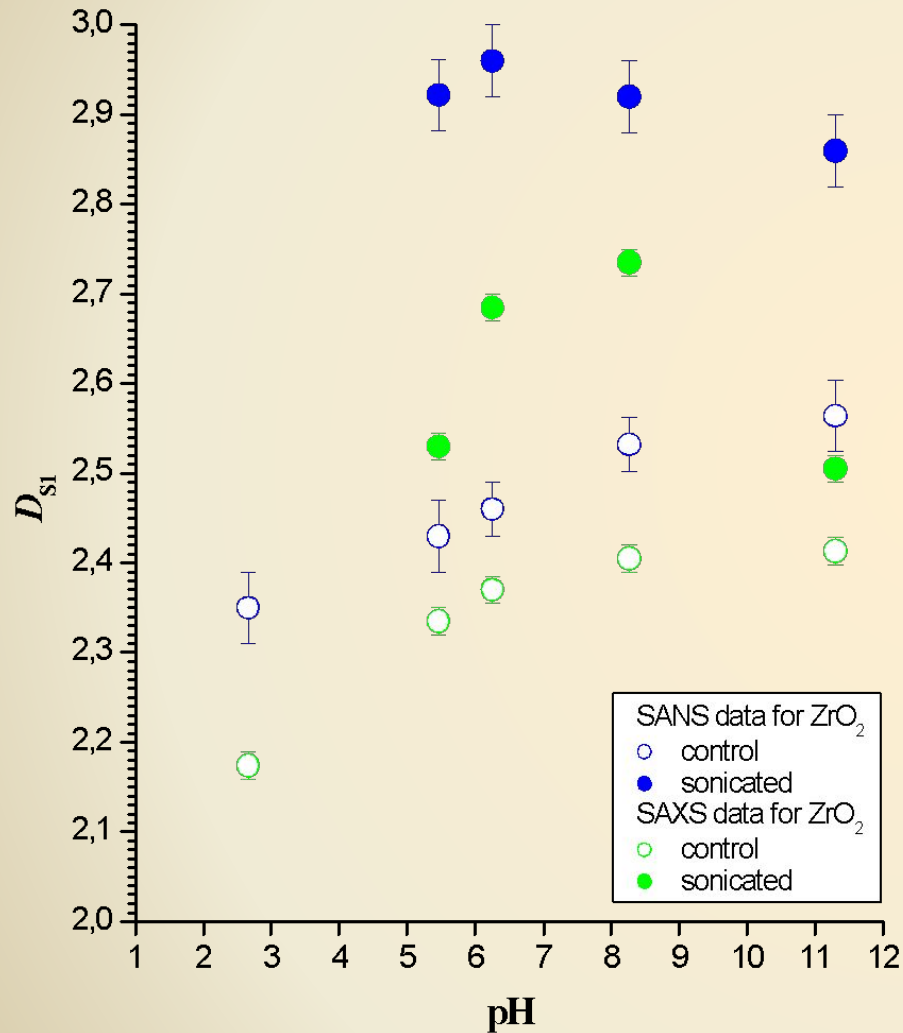
$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{A_1(D_{S1})}{q^n} + G_p \cdot \exp\left(-\frac{q^2 r_g^2}{3}\right) + \frac{A2(D_{S2})}{\hat{q}^m} + I_{inc}$$

# Влияние ультразвуковой обработки на мезоструктуру аморфных ксерогелей гидратированного $ZrO_2$ , синтезированного из пропилата циркония $Zr(OPr)_4$



Зависимости фрактальной размерности  $D_{sl}$  (а) агрегатов, характерного размера  $r_c$  (б) и фрактальной размерности  $D_{s2}$  (в) первичных частиц аморфных ксерогелей гидратированного диоксида циркония, синтезированного из растворов пропилата циркония  $Zr(OPr)_4$  без и с применением УЗ обработки, от pH среды синтеза.

# Сравнение SANS и SAXS



Методами МУРН и УМУРН исследована мезоструктура аморфных ксерогелей гидратированного диоксида циркония.

- Впервые показано, что рН среды при осаждении гелей гидратированного  $ZrO_2$  оказывает существенное влияние на фрактальные характеристики гелей, а также влияет на размеры кластеров и образующих их мономерных частиц.
- Установлено, что ключевым фактором, определяющим состав и структуру гелей, является отклонение рН осаждения гелей от рН, соответствующего изоэлектрической точке гидратированного  $ZrO_2$  ( $pH_{i.e.p} \approx 6$ ).
- Найдено, что найденные закономерности воспроизводятся для ксерогелей гидратированного диоксида гафния  $HfO_2$  (при рН = 3, 4, 6, 7, 8 и 9), являющегося химическим аналогом циркония.
- Обнаружено, что отжиг ксерогелей  $ZrO_2$  приводит к постепенному уменьшению фрактальной размерности  $D_s$ , в то время как гидротермальная обработка позволяет сохранять фрактальные свойства исходного образца.
- Показано, что УЗ обработка приводит к изменениям фрактальной размерности поверхности  $D_s$  кластеров, а также к уменьшению влияния условий синтеза (рН среды осаждения) на мезоструктуру конечных продуктов.

**Механизм роста наночастиц диоксида циркония  
при отжиге и гидротермальной обработке**

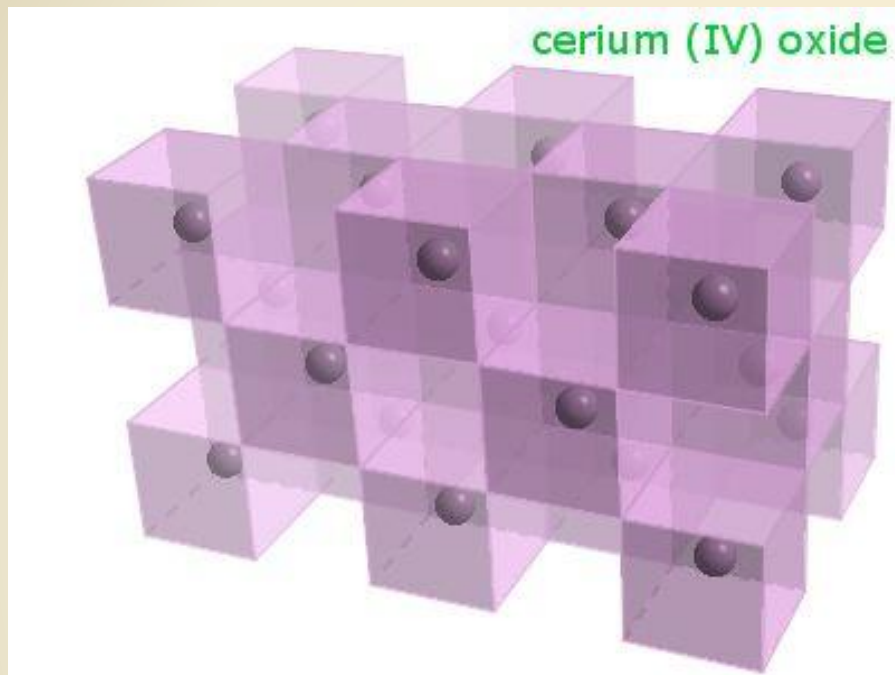
**Г.П. Копица, С.В. Григорьев**  
*ПИЯФ НИЦ КИ, Гатчина, Россия*

**В.К. Иванов, О.С. Иванова, А.Е. Баранчиков**  
*ИОНХ РАН, Москва, Россия*

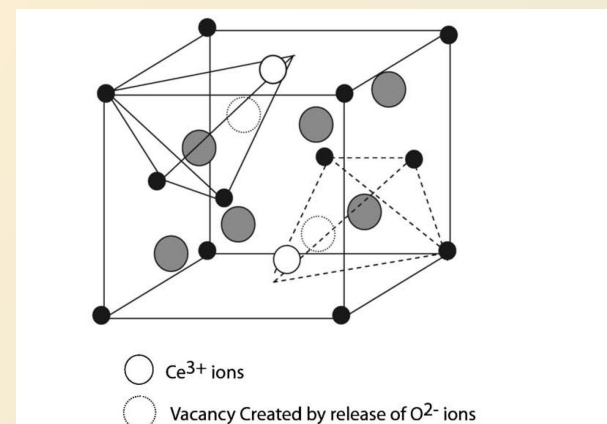
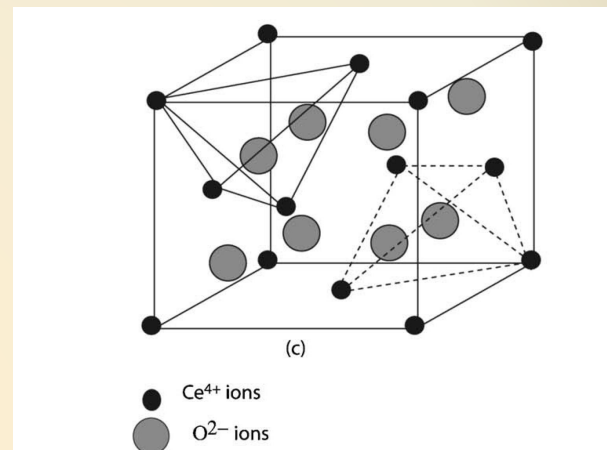
**В. М. Гарамус, P. Klaus Pranzas**  
*GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany*

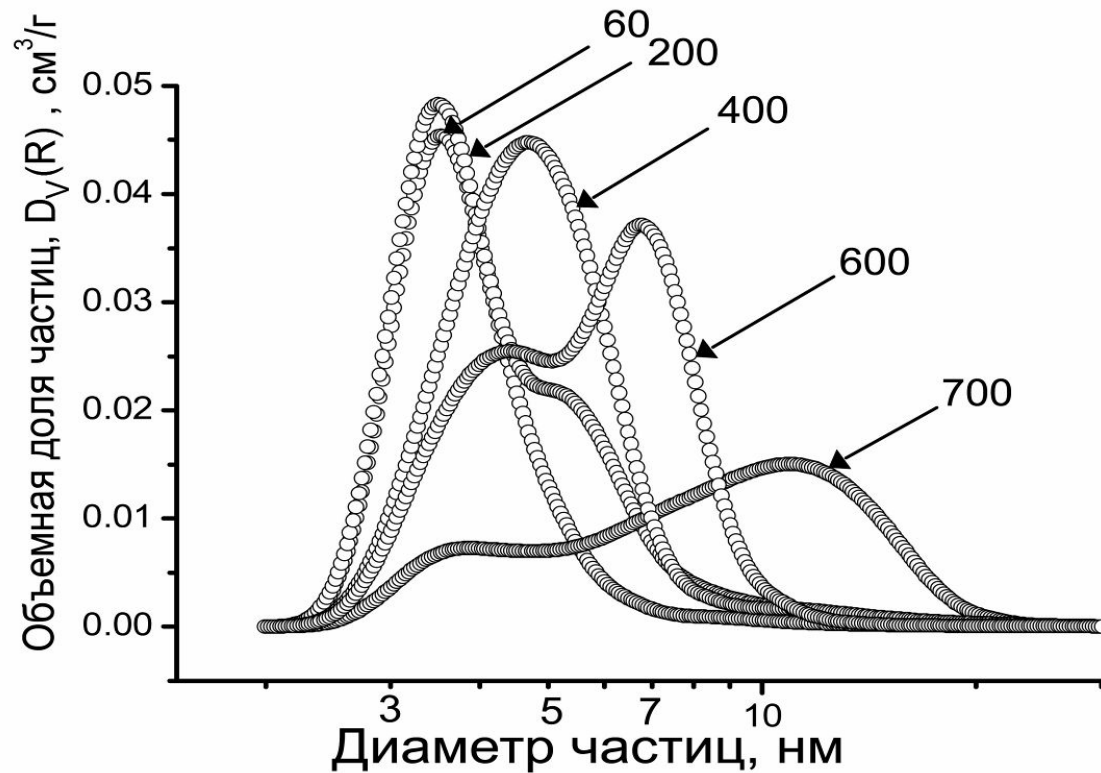
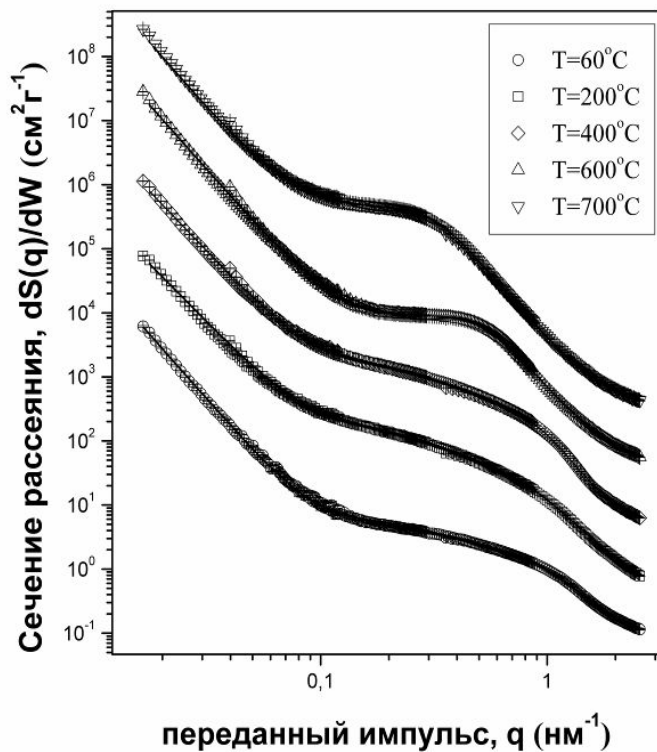
- Изучение закономерностей изменения размеров частиц в нанодисперсных порошках диоксида церия с различной химической предысторией при нагревании в диапазоне температур от 200 до 700°C и определение преимущественного механизма роста частиц  $\text{CeO}_2$ .
- Изучение закономерностей изменения размеров частиц  $\text{CeO}_2$  при гидротермальной обработке (120–210°C) в нейтральной среде и определение преимущественного механизма их роста.





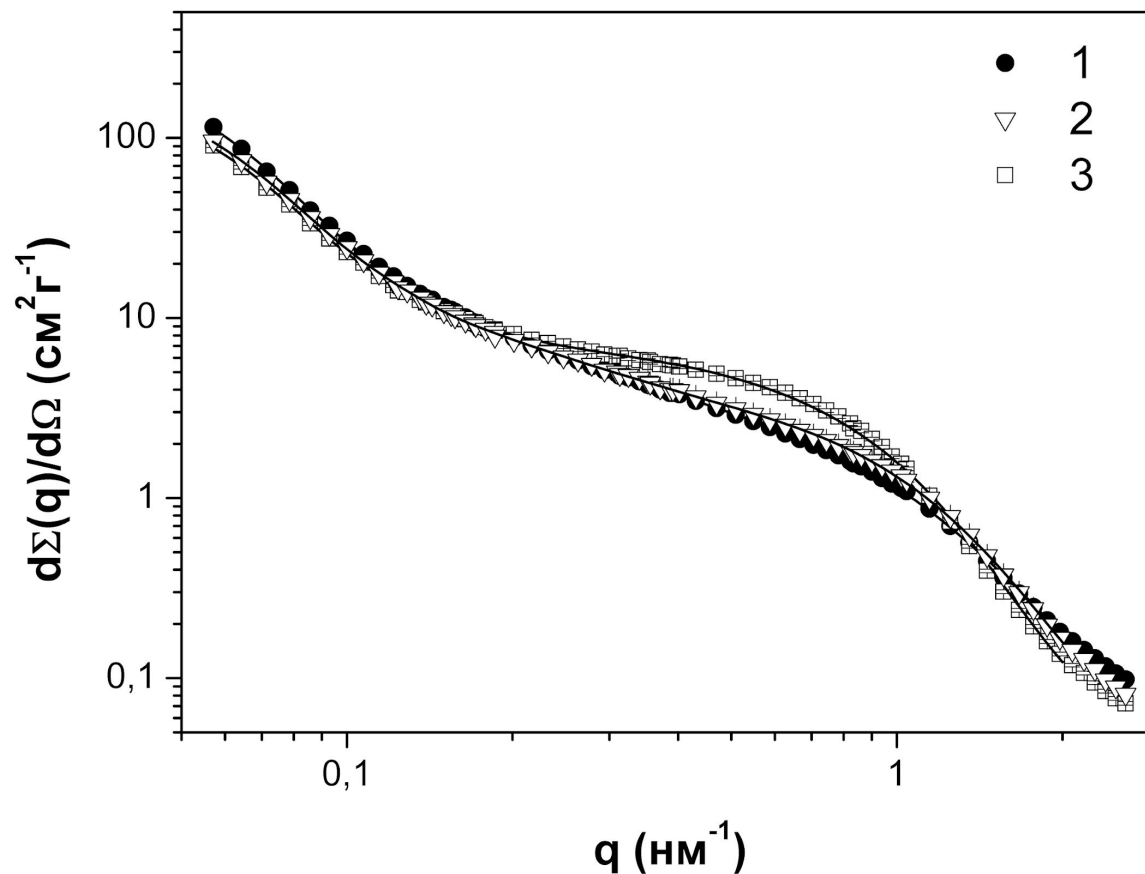
Структура флюорита ( $\text{CaF}_2$ ).  
 Гранецентрированная кубическая;  $a=5,411\text{\AA}$ ;  
 пространственная группа  $Fm\bar{3}m$





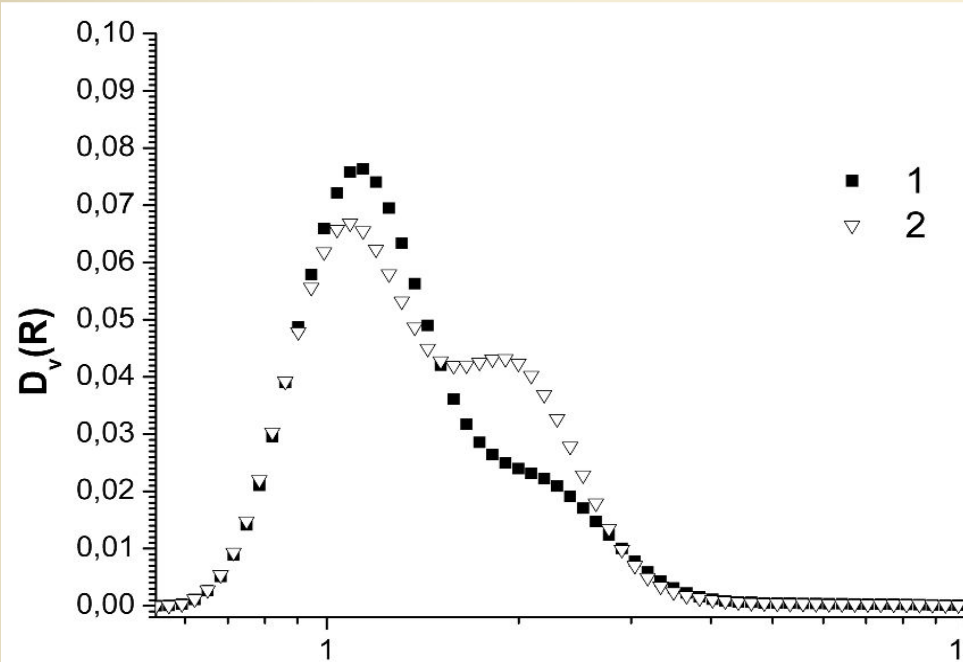
Распределения частиц по размерам для образцов  $\text{CeO}_{2-x}$ , синтезированных быстрым осаждением из раствора нитрата церия(III) и отожженных при различных температурах.

# Механизм роста наночастиц диоксида церия в гидротермальных условиях

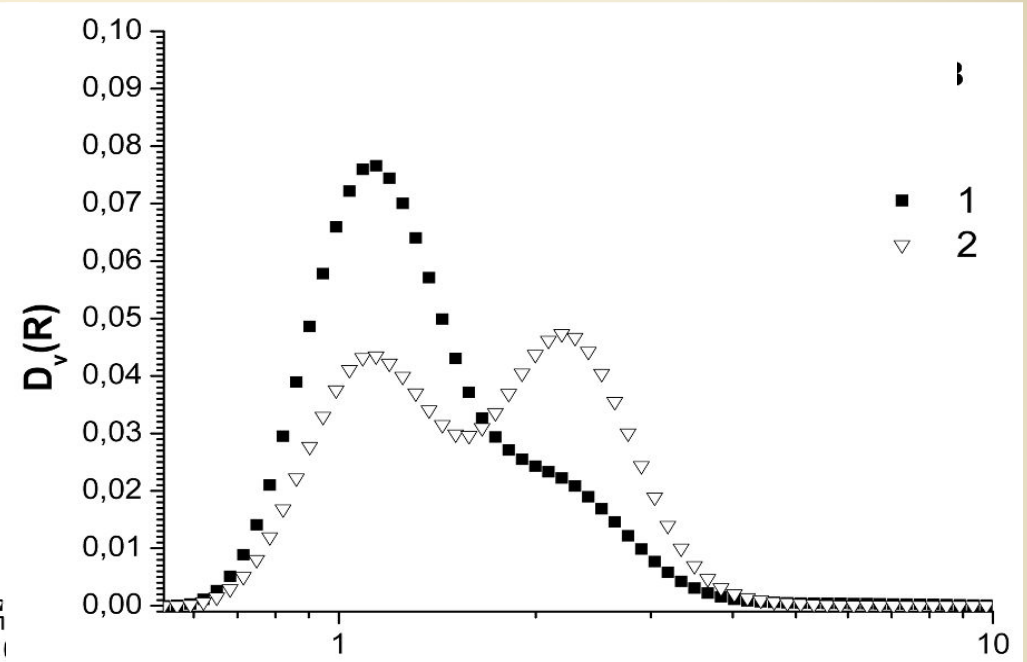


Зависимости сечения  $d\Sigma(q)/d\Omega$  МУРН образцами Ce-1 (1), Ce-210-15 (2) и Ce-210-180 (3)  
от переданного импульса  $q$ .

# Механизм роста наночастиц диоксида церия в гидротермальных условиях



**R (нм)**  
(a)



**R, нм**  
(б)

Функции распределения по размерам частиц  $D_v(R)$  для образцов, синтезированных при различных температурах и продолжительностях ГТМВ обработки (а – образцы Ce-120°C-15мин (1) и Ce-210°C-15мин (2); б – образцы Ce-120°C-3ч (1) и Ce-210°C-3ч (2)).

- Данные МУРН свидетельствуют о том, что рост частиц  $\text{CeO}_2$  в процессе отжига происходит не посредством перекристаллизации, а путем их последовательного сращивания. Действительно, наличие первого максимума на кривых распределения по размерам для образцов, отожженных при 600 и 700°C, показывает, что малые частицы, размер которых соответствует размеру частиц в исходных образцах, сохраняются даже при высокотемпературном отжиге  $\text{CeO}_2$ , а их доля постепенно убывает.
- Изменения микроморфологии порошков  $\text{CeO}_2$  при увеличении температуры и продолжительности гидротермальной обработки хорошо согласуются с моделью роста частиц по механизму ориентированного присоединения. Об этом, в частности, могут свидетельствовать (а) неизменность положения первого максимума на кривых распределения, (б) особенности взаимного расположения первого и второго максимумов на кривых распределения (удвоение размеров частиц) и (в) изменение относительного вклада первого и второго максимумов при увеличении температуры и продолжительности ГТ-МВ синтеза.

# НАНОЧАСТИЦЫ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА В $\text{SiO}_2$ -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*

- 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?**



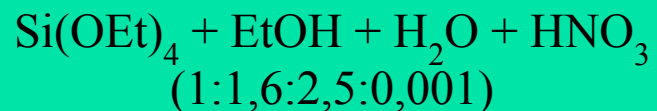
**Для модификации поверхности  
частиц титаната бария**



**Доменная электролюминесценция вблизи  
сегнетоэлектрического фазового перехода**

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

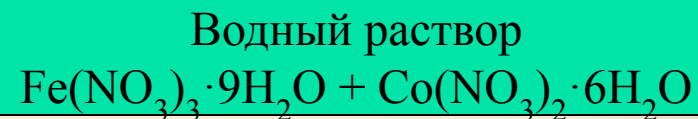
## Двухстадийный кислотный гидролиз



I - стадия

Кремнезоль

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



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

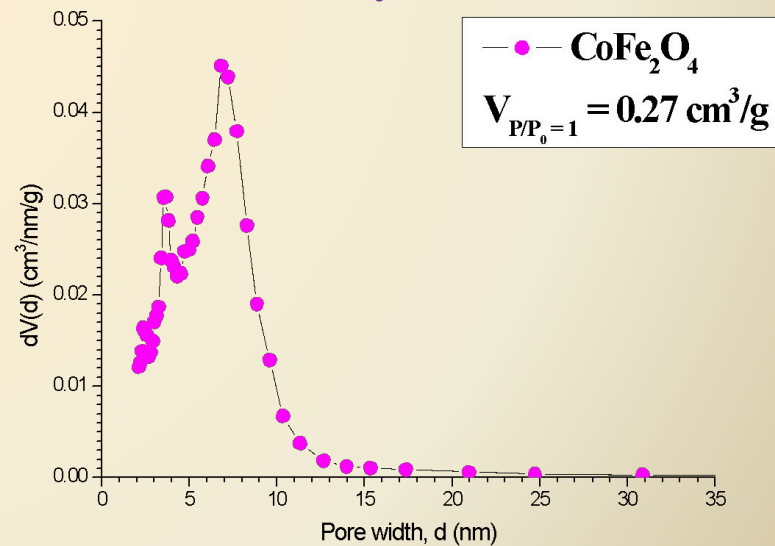
# Низкотемпературная адсорбция азота



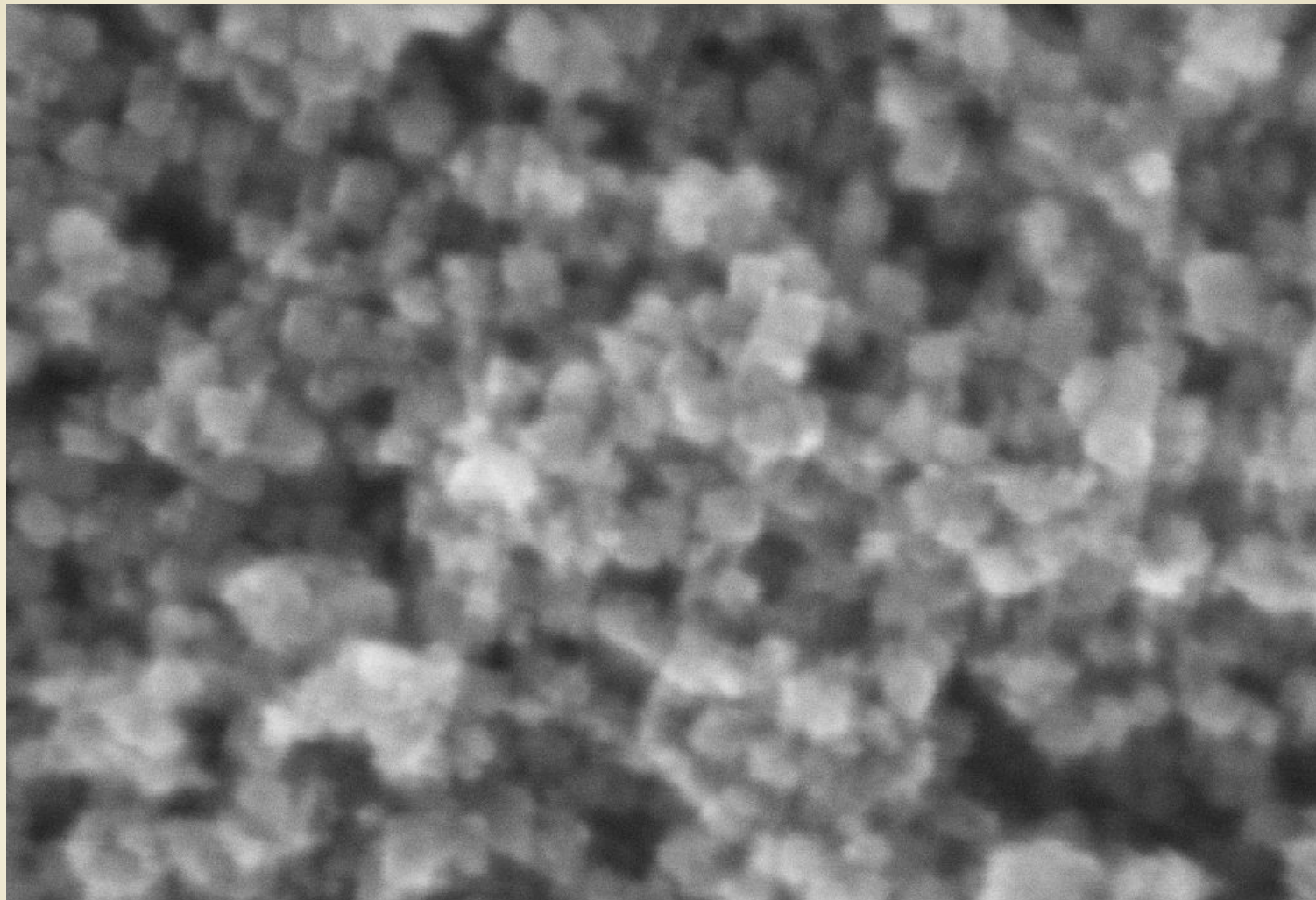
## Удельная площадь поверхности по методу БЭТ

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

## 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  $\mu\text{m}$   
Signal A = InLens  
EHT = 10.00 kV

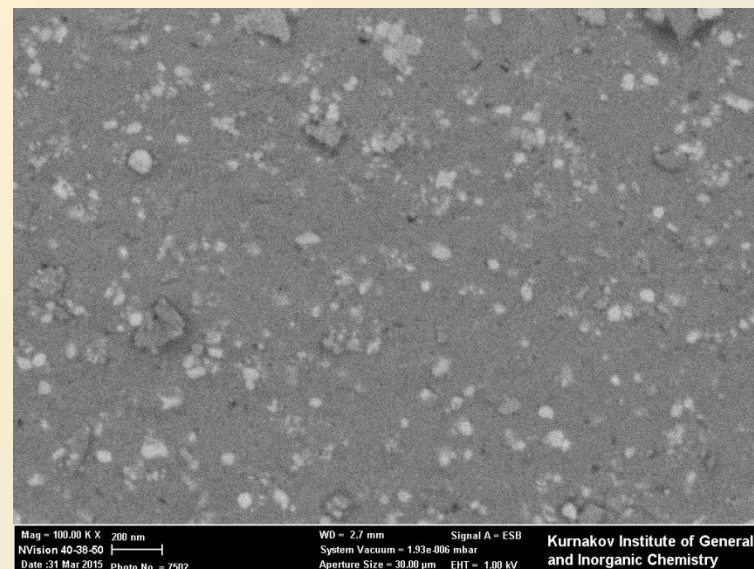
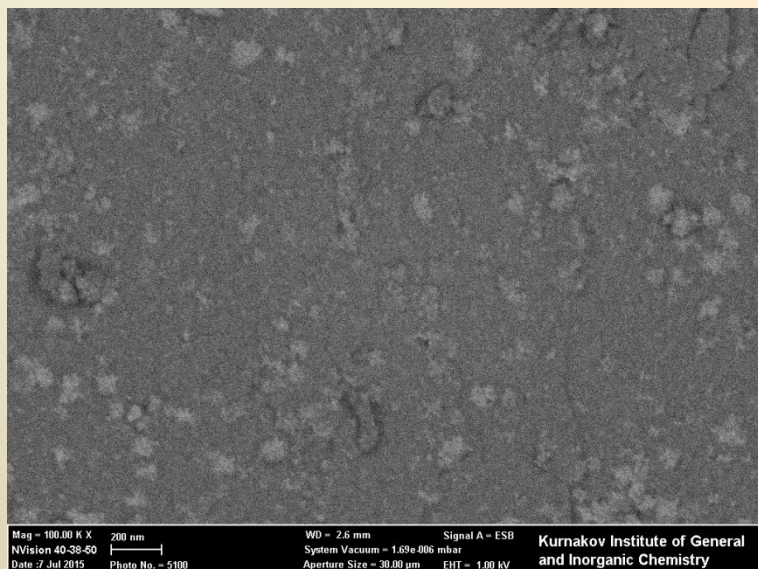
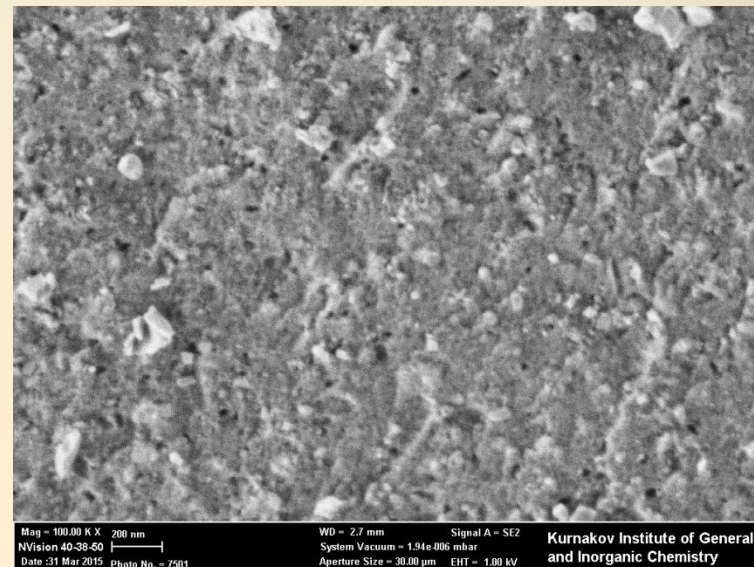
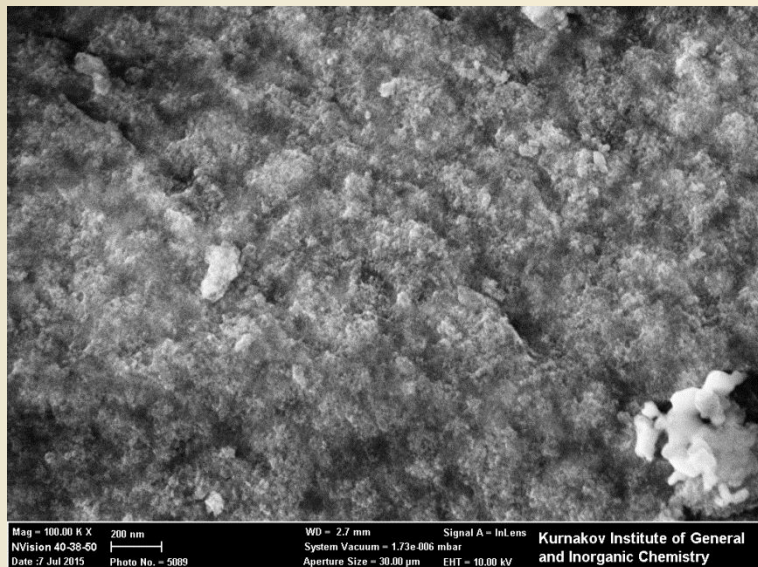
Kurnakov Institute of General  
and Inorganic Chemistry

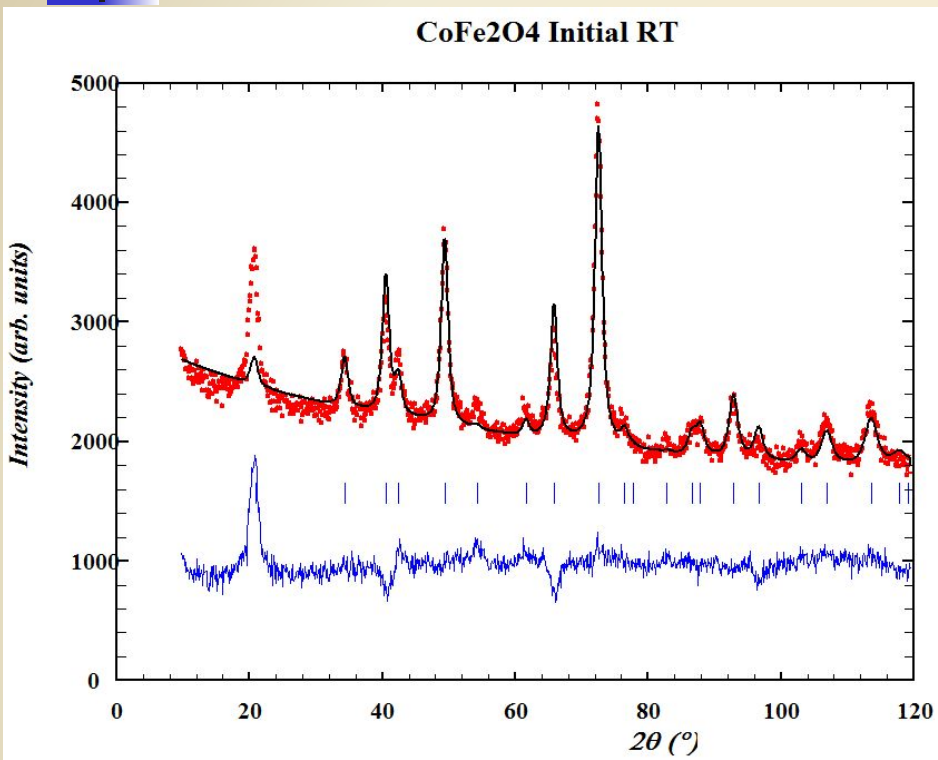


# Растровая электронная микроскопия

$\text{CoFeO}_4 + \text{SiO}_2$  (800 $^\circ\text{C}$ )

$\text{CoFeO}_4 + \text{SiO}_2$  (1000 $^\circ\text{C}$ )



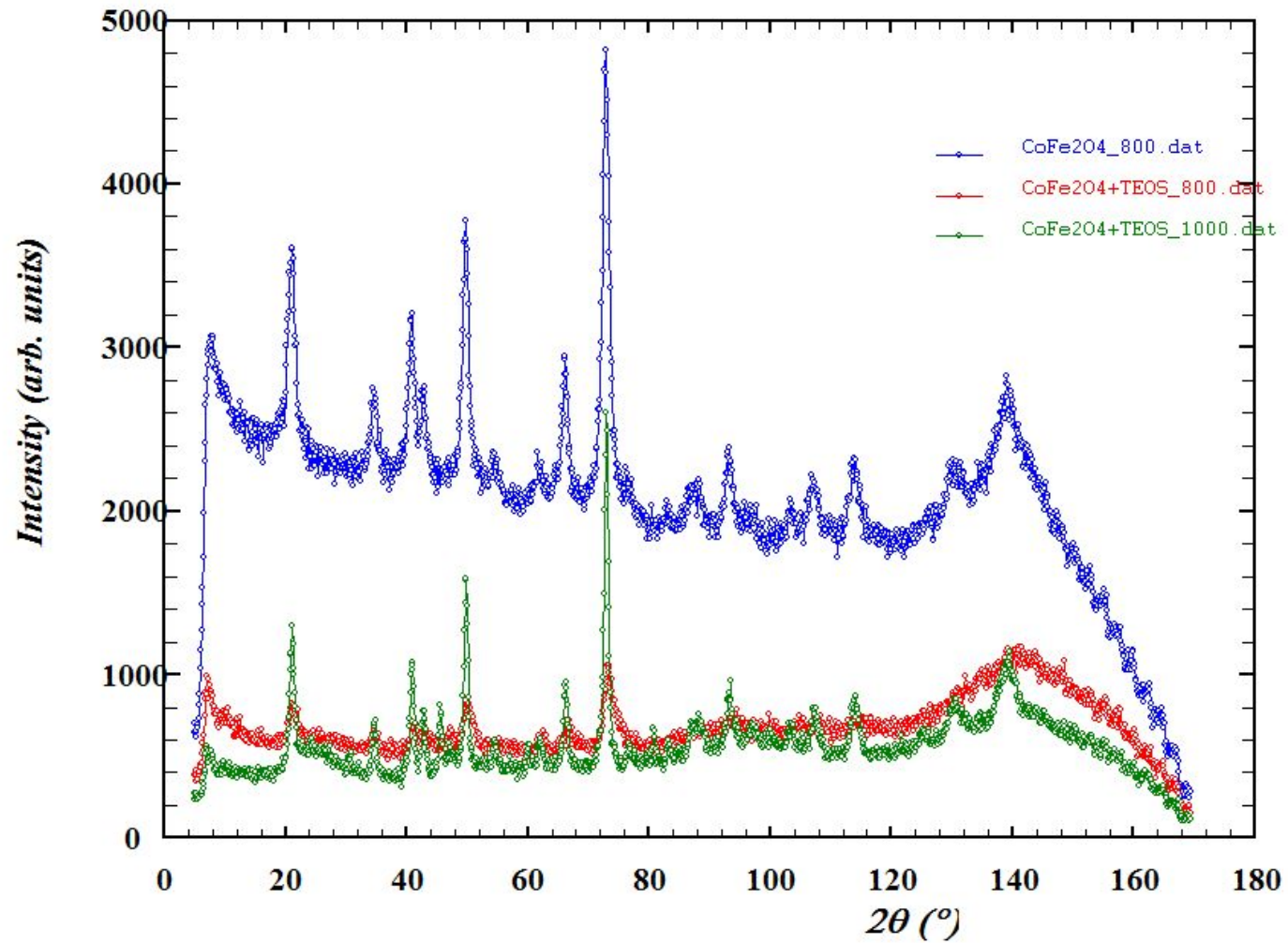


Данный образец имеет кубическую структуру с пространственной группой **Fd-3m** в обозначении Германа-Могена и - **F4vw2vw3** в обозначении Холла (№227, setting 2 по Международным кристаллографическим таблицам). Таким образом, структура исследуемого образца представляет собой частично инвертированную 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>**.

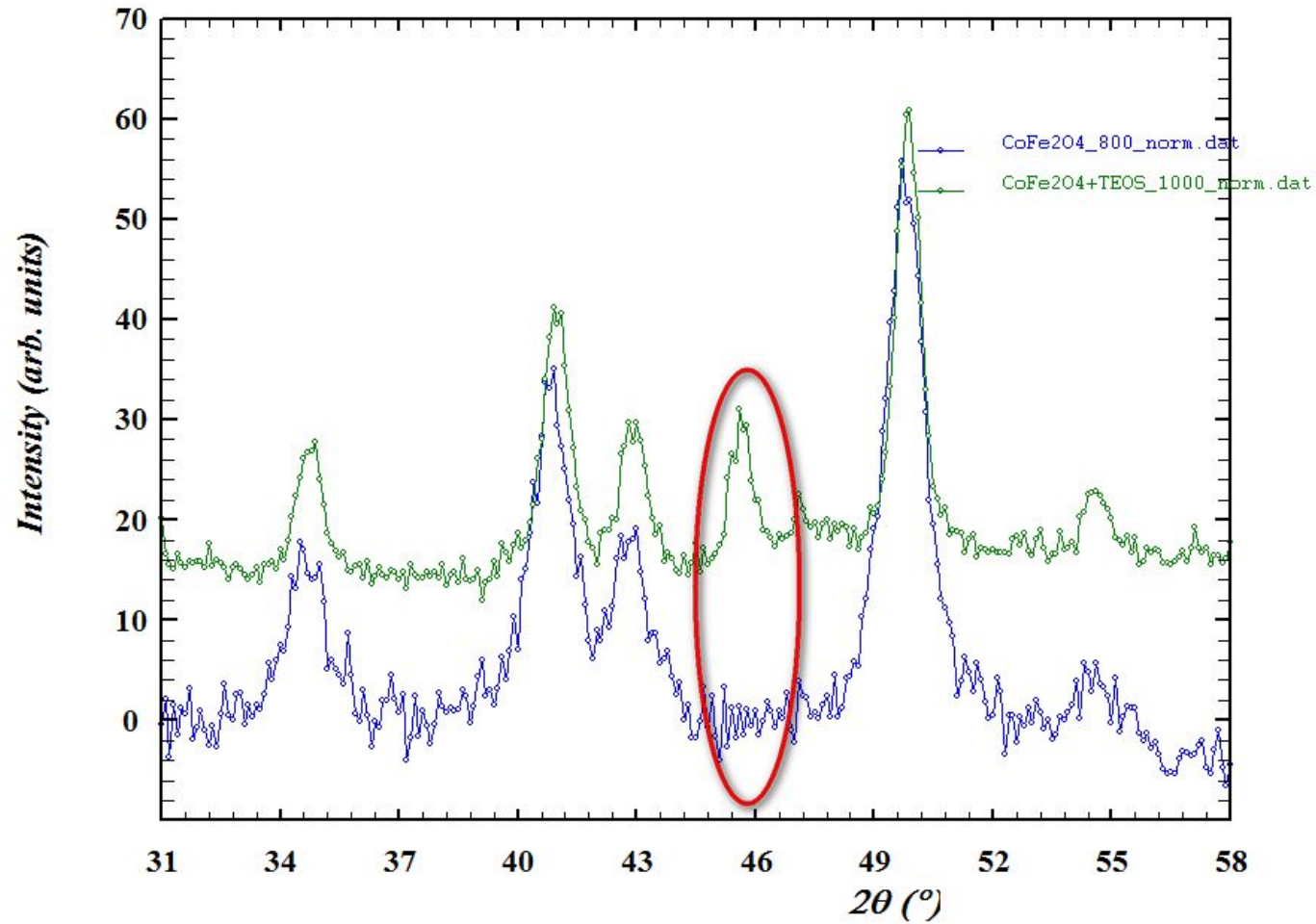
$$R_p=42.6 \quad R_{wp}=35.4 \quad R_c=14.9 \quad \chi^2=5.664$$

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

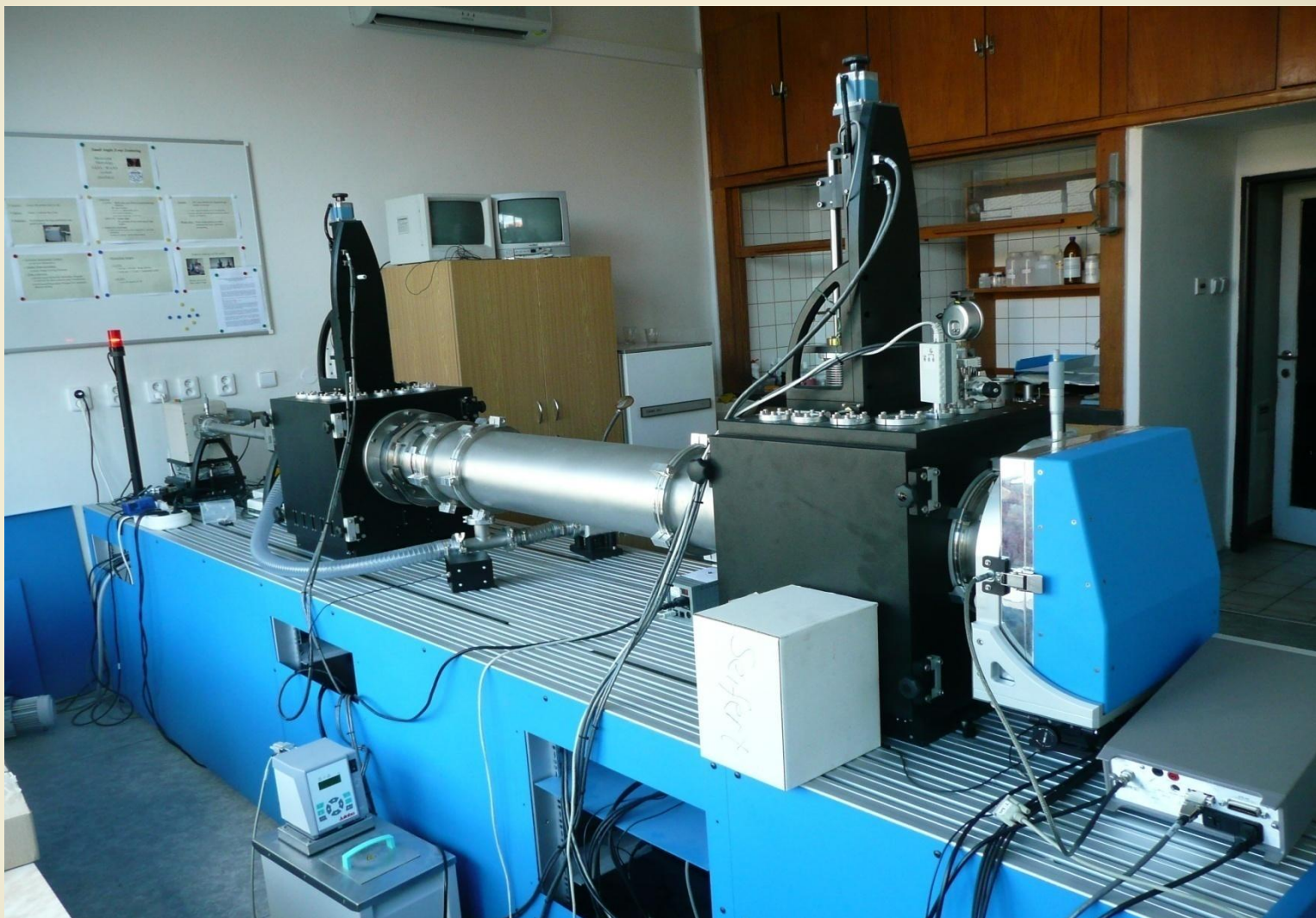
# Порошковая дифракция нейтронов



# Порошковая дифракция нейтронов



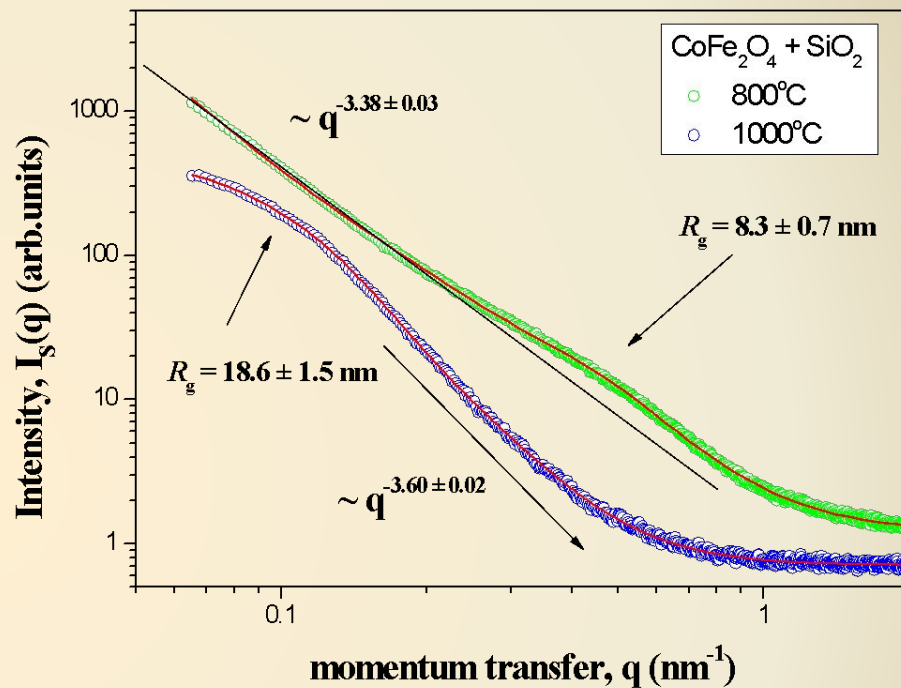
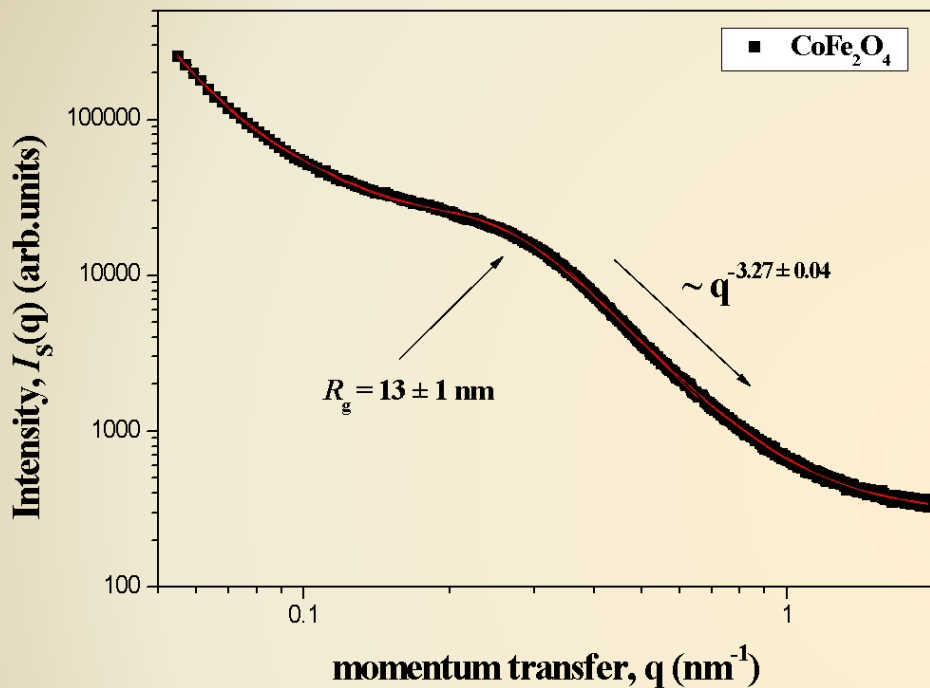
# Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей



Institute of Macromolecular Chemistry

3 pinhole collimation





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

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

# Малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов

Нейтрон имеет спин:

$$\vec{s} = \frac{\vec{\sigma}}{2} \longrightarrow \vec{P} = \langle \vec{\sigma} \rangle \longrightarrow P = \frac{I_+ - I_-}{I_+ + I_-}$$

Магнитный момент нейтрона:

$$\vec{\mu}_n = \mu_n \vec{\sigma}$$

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:

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

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

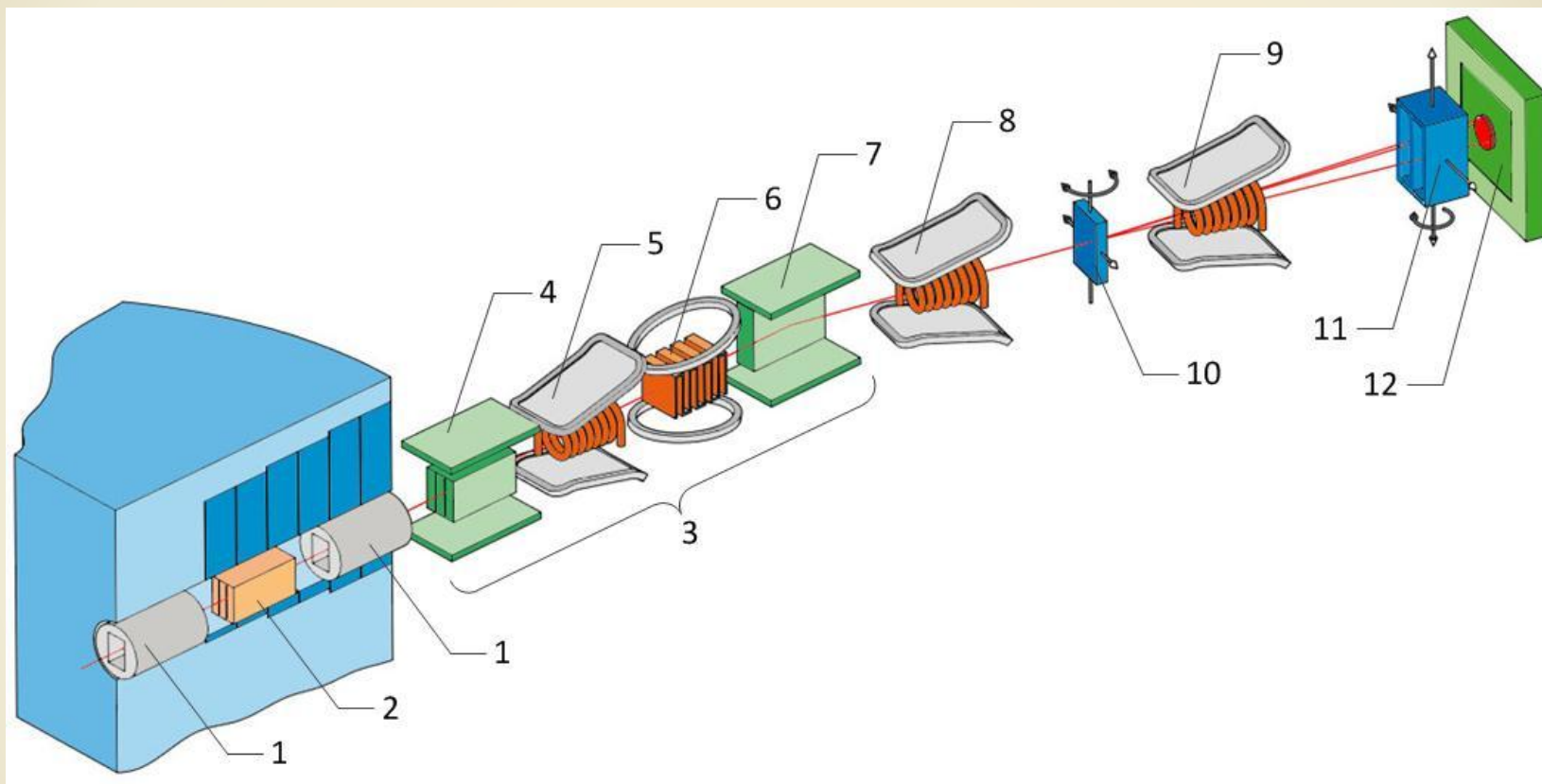
1. Магнитно-ядерная интерференция возникает, только если оба типа рассеяния осуществляются в одной и той же области  $q$ -пространства, то есть когда рассеивающая среда одновременно характеризуется как ядерным, так и магнитным контрастом.
2. Разница  $\Delta I(q)$  пропорциональна двум слагаемым:

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

При этом из закона сохранения числа частиц следует:

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

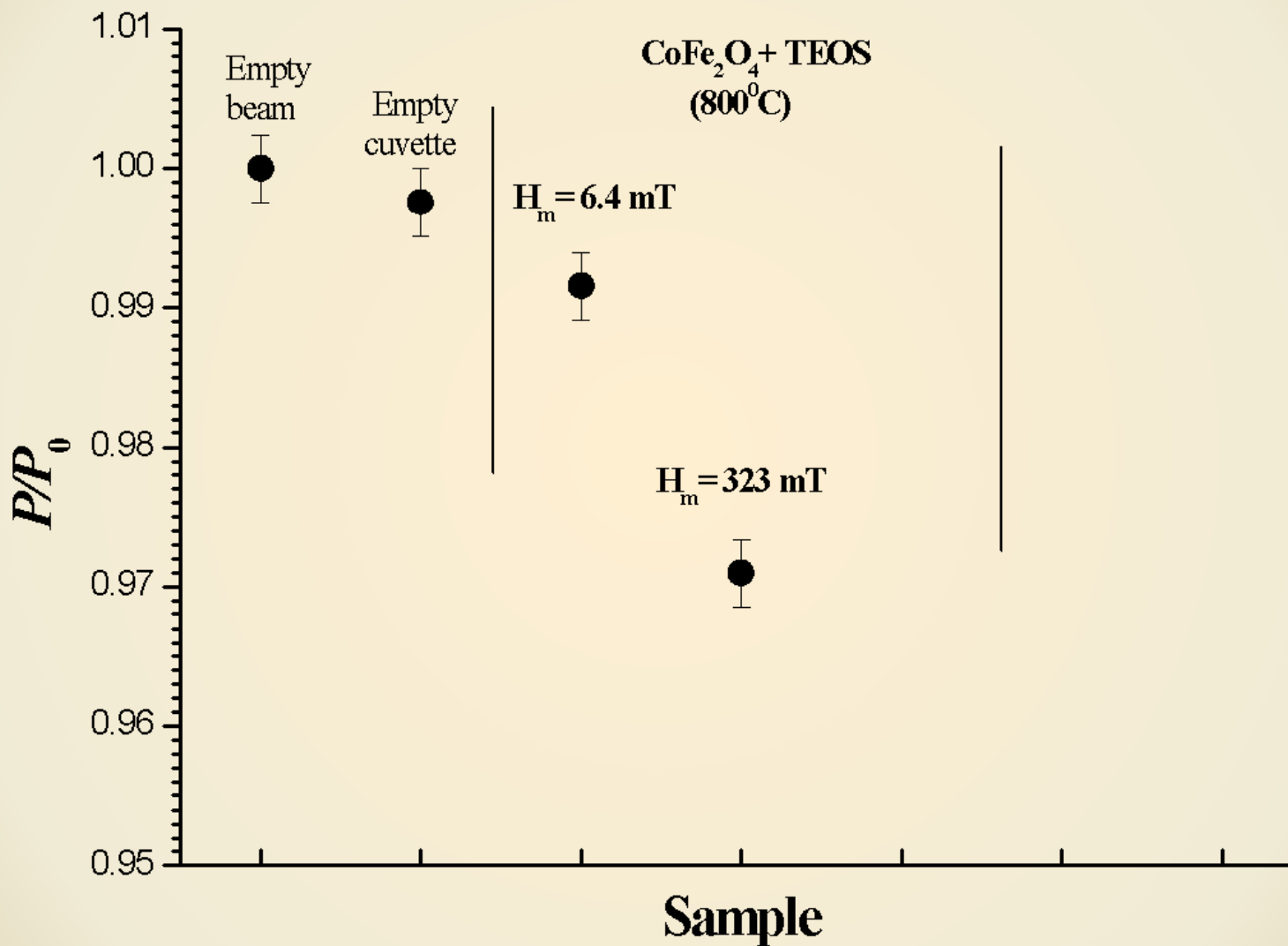
3. Метод измерения магнитно-ядерной интерференции является разностным, т.е. он само мониторируемый с физически нулевым эффектом при отсутствии магнитно-ядерной интерференции.



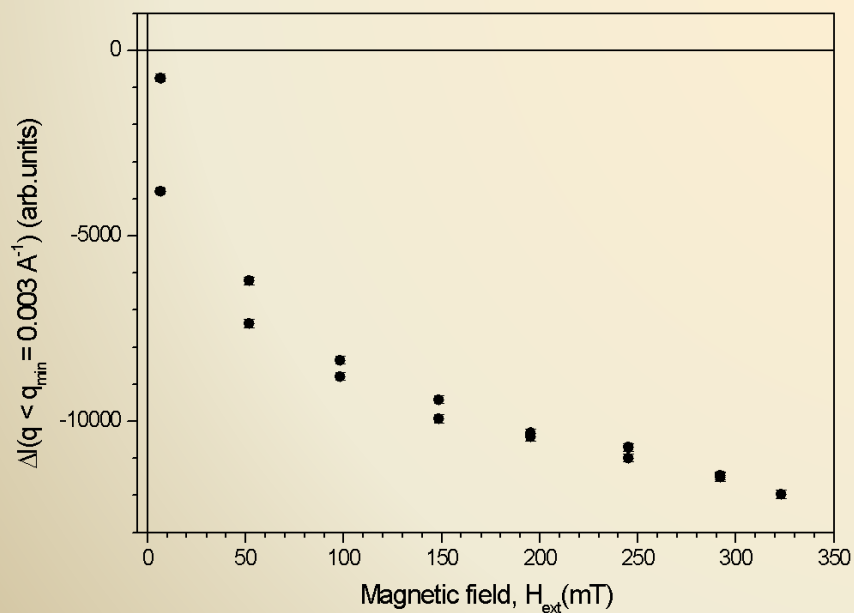
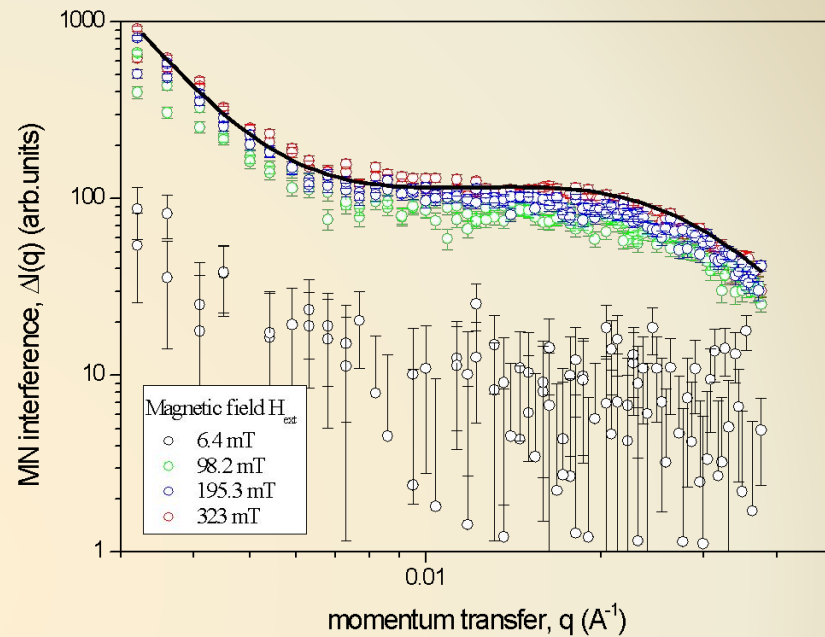
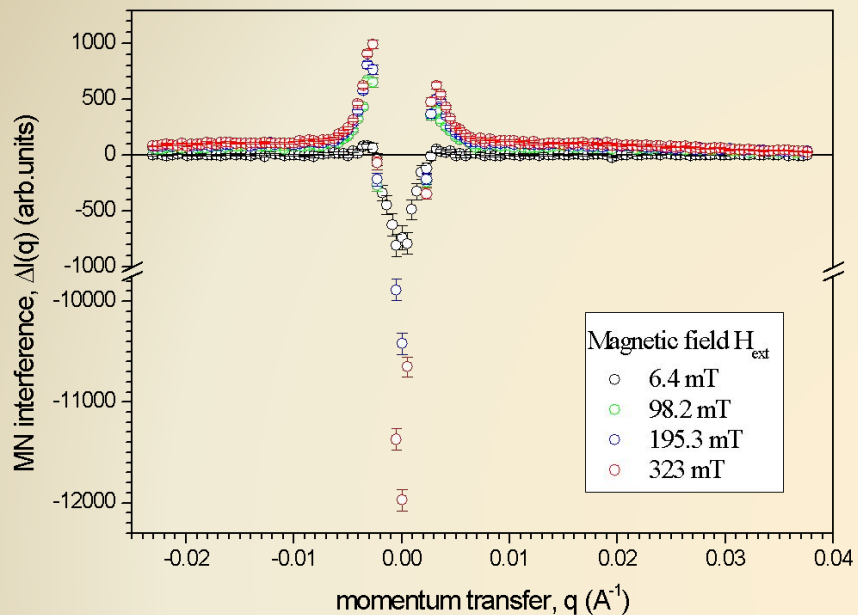
**Схема малоуглового дифрактометра поляризованных нейтронов «ВЕКТОР»**

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



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

$$\kappa = 1/R_c$$

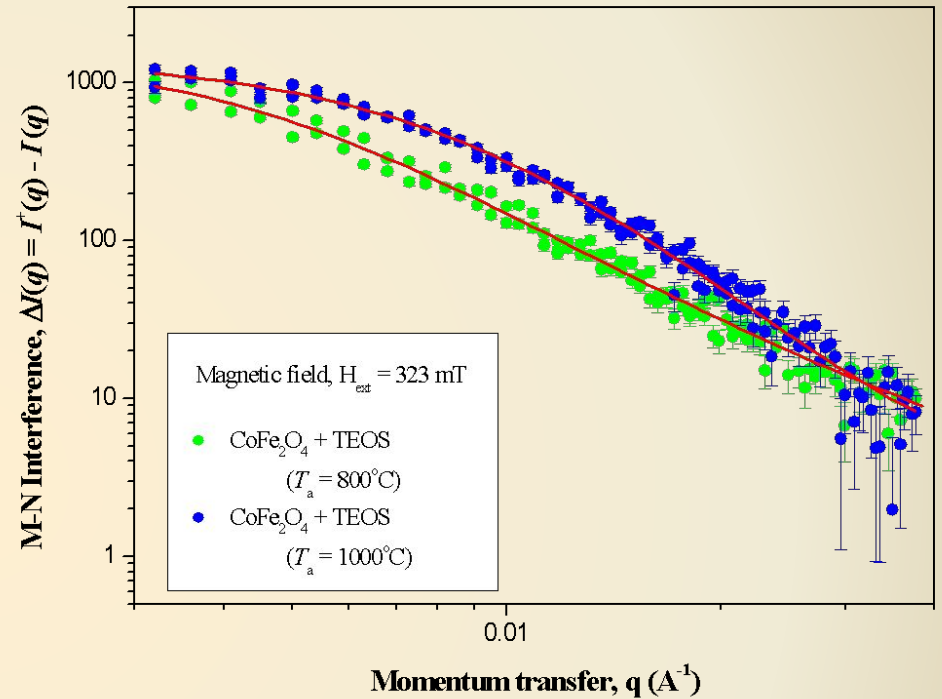
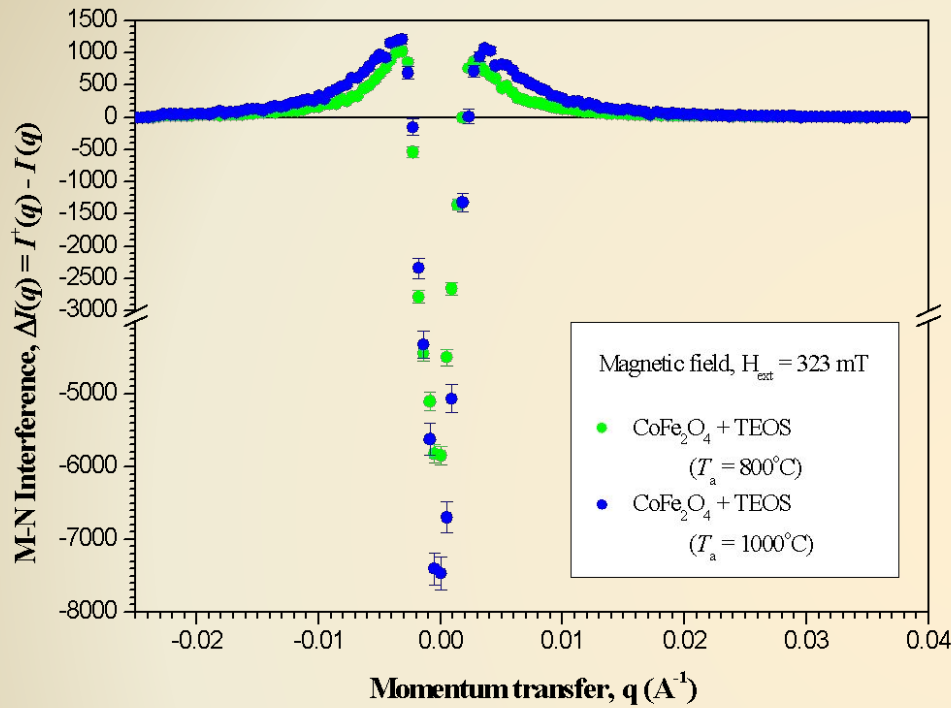
$$R_c \approx 3.9 \pm 0.5 \text{ nm}$$

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

$$\xi \approx 42 \pm 5 \text{ nm}$$



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



$$T_a = 800^\circ\text{C}$$

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

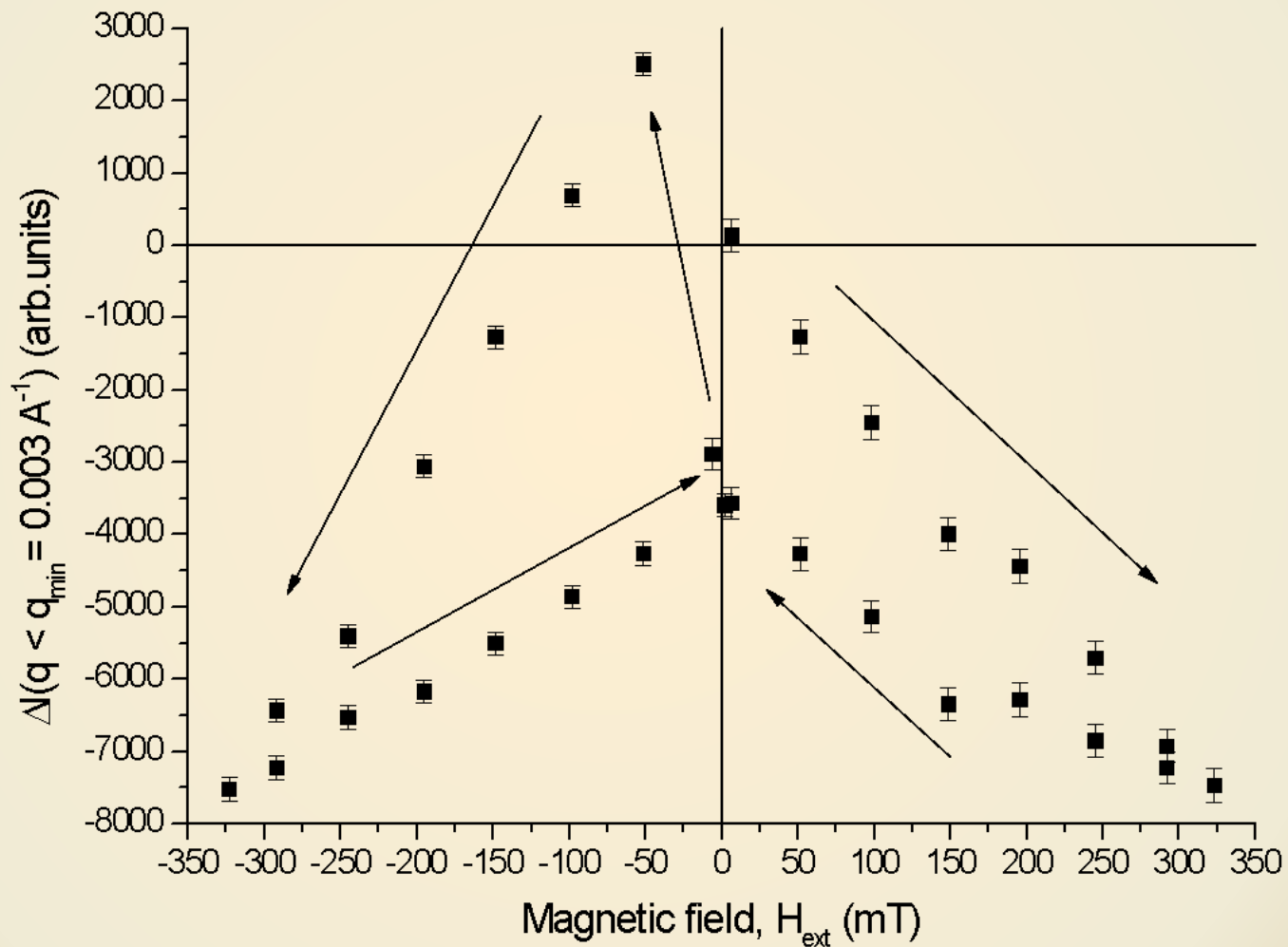
$$R_c = 20 \pm 3 \text{ nm}$$

$$T_a = 1000^\circ\text{C}$$

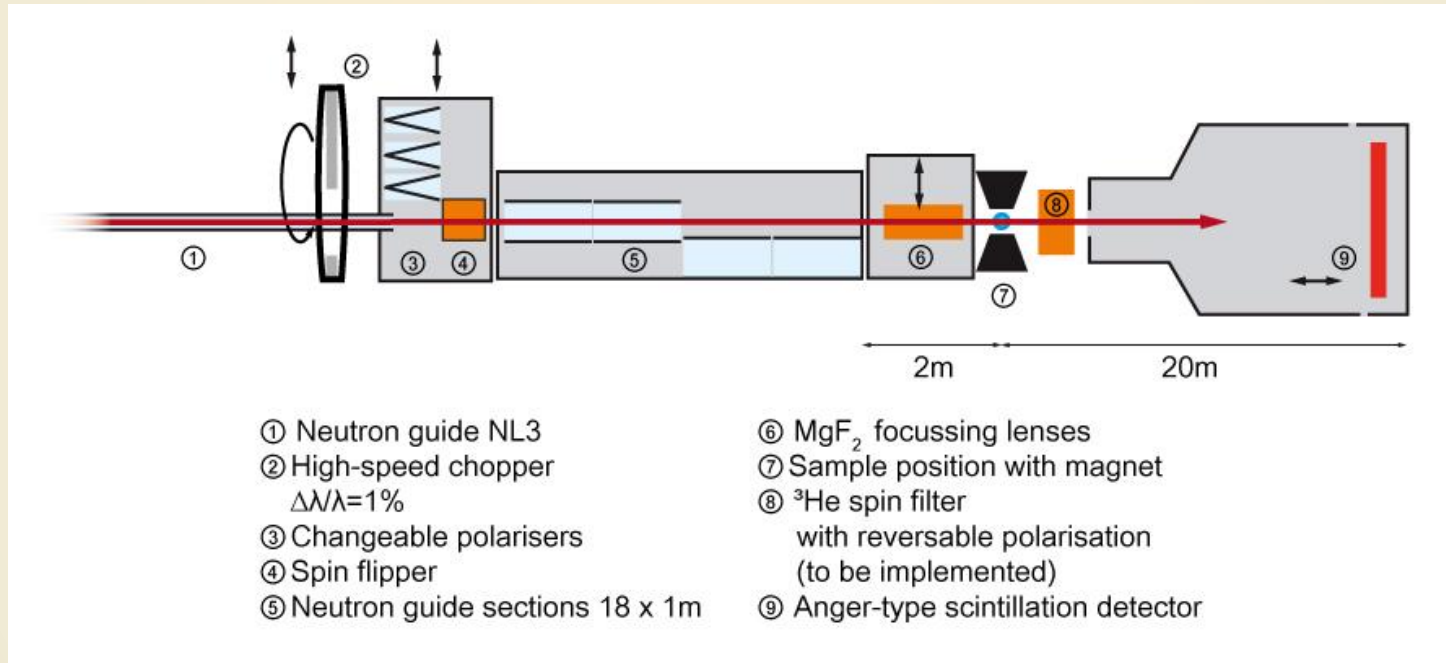
$$\Delta I_{MN}(q) = \frac{A}{(q^2 + \kappa^2)^2}$$

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

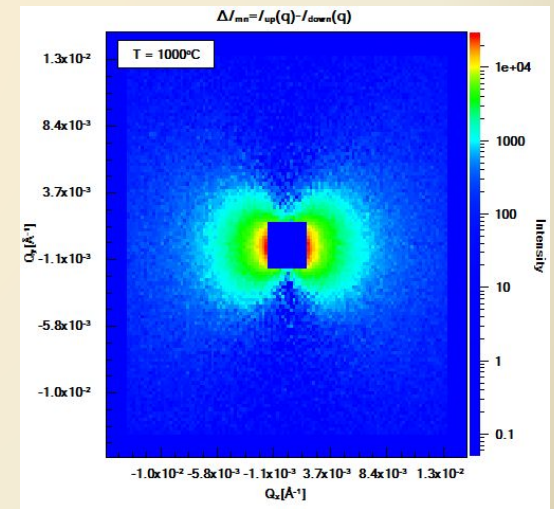
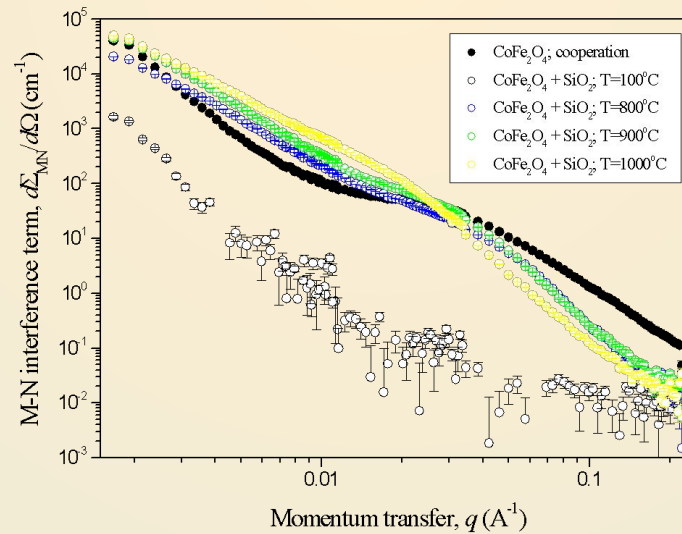
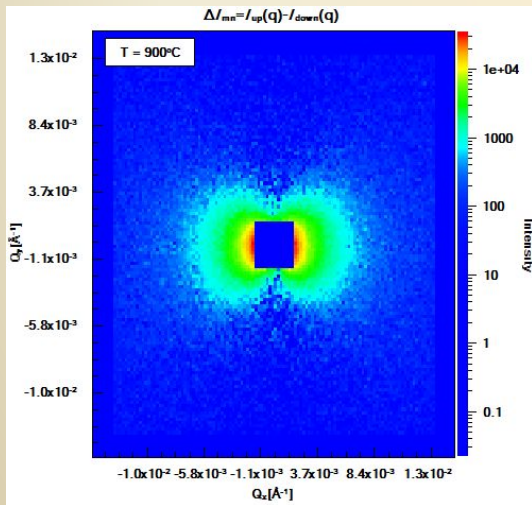
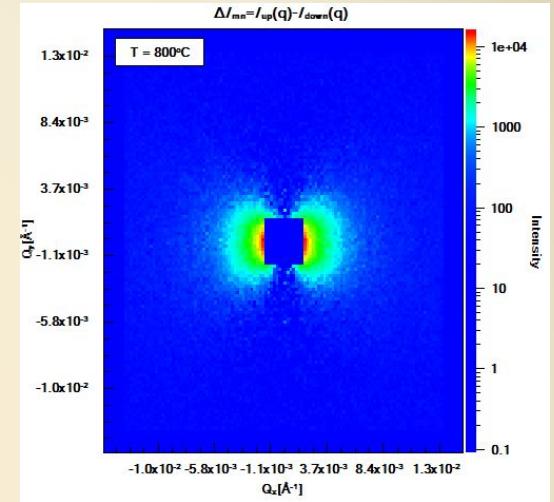
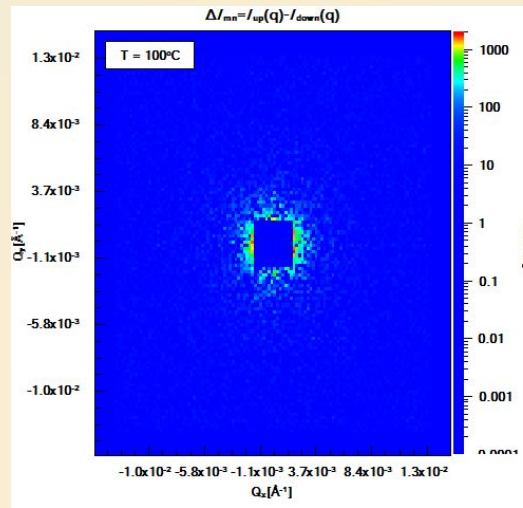
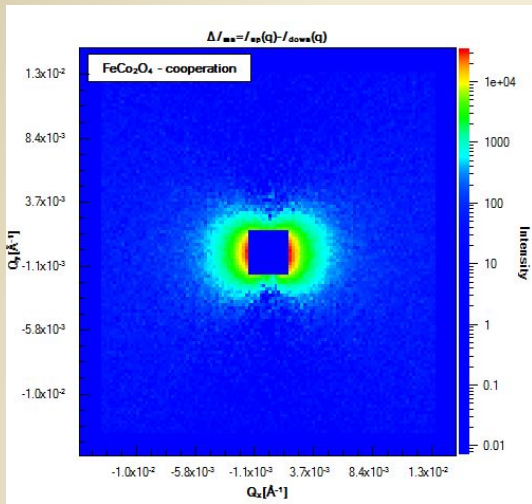
# Феррит кобальта в матрице $\text{SiO}_2$



## KWS-1 Small angle scattering diffractometer



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





**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**