

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

**Г.П. Копица**

*ФГБУ «ПИАФ» НИЦ КИ, Гатчина, Россия*

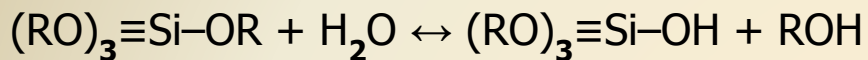
Это технология синтеза нанокomпозиционных, наноразмерных неорганических и органо-неорганических материалов, включающая получение *золя* с последующим переводом его в *гель*, то есть в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися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

Французский химик J. Ebelmen

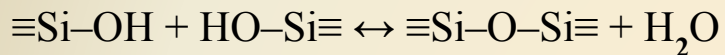
- 1844 г. Получение тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{Oet})_4$  (ТЭОС);
- 1846 г. Гидролиз ТЭОС с превращением в гель.
  
- 1981 г. первый международный симпозиум “Glasses and Glass Ceramics from Gels” – становление золь-гель технологии, как самостоятельного научного направления;
- 1990 г. C. Jeffrey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

# Золи – самоорганизующиеся и структурирующиеся системы

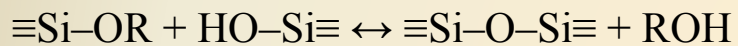
Основополагающие реакции, ответственные  
за процессы структурообразования в золях  
гидролиз с образованием силанолов



реакция ангидроконденсации

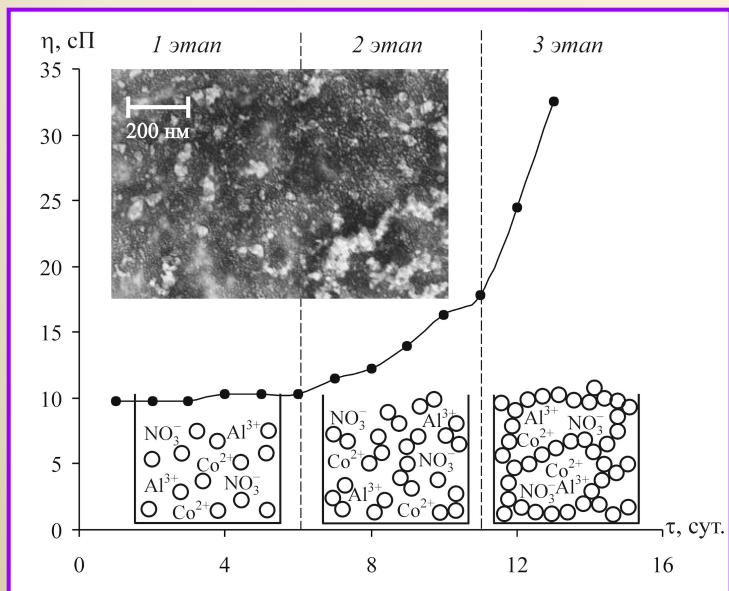


гетерофункциональная конденсация



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);

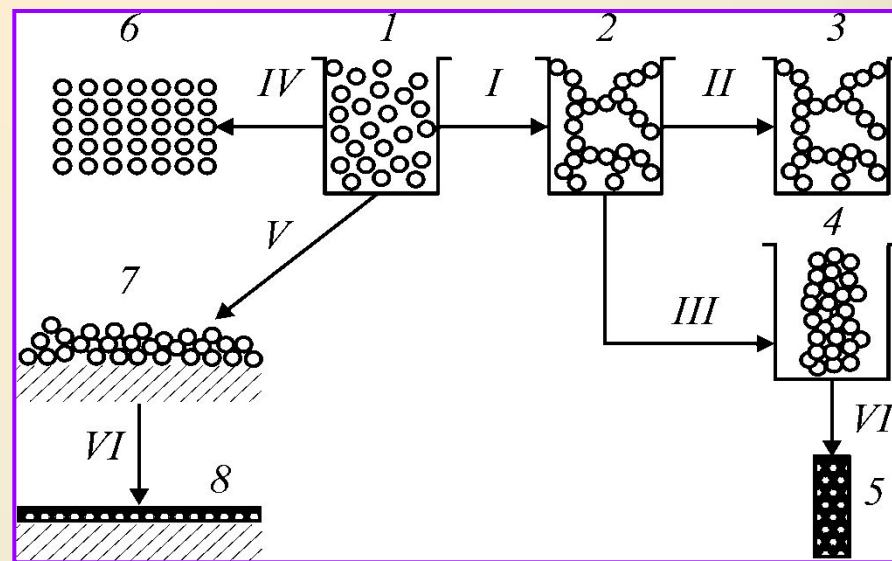
V – нанесение золя на подложку:

золь (1) → покрытие ксерогеля (7);

VI – обжиг: ксерогель (4) или покрытие ксерогеля

(7) → монолитные стекло

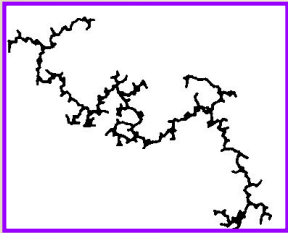
и керамика (5) или покрытие (8)



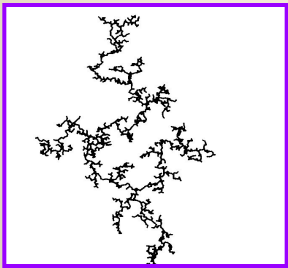
Schaefer D.W., Keefer K.D. Fractal geometry of silica condensation polymers // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 53. N. 14. P. 1383-1386.

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

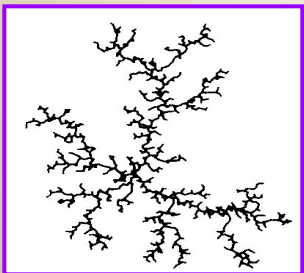
$$M(r) = M_0 r^{D_m}, \quad r_0 < r < R$$



$D_m = 1,$   
 $8$



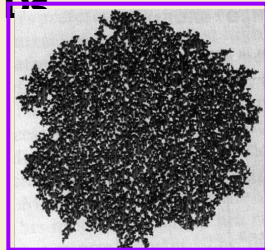
$D_m = 2,$   
 $09$



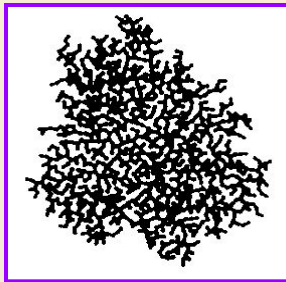
$D_m = 2,$   
 $5$

Поверхностный  
фрактал  
 $2 \leq D_s < 3$

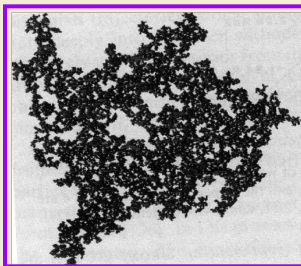
$$S(r) = r^2 (R/r)^{D_s}$$



$D_s = 2$



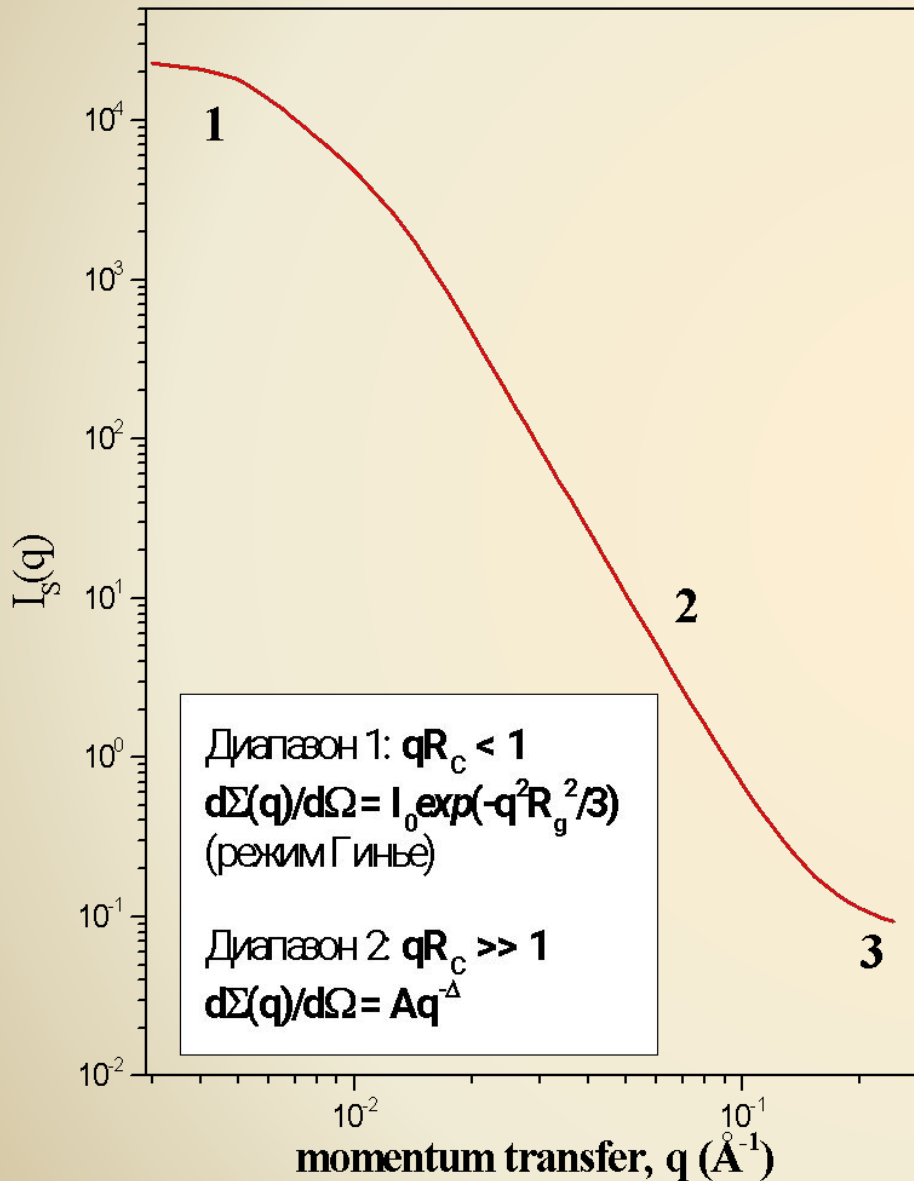
$D_s = 2,$   
 $5$



$D_s = 3$

## 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:

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

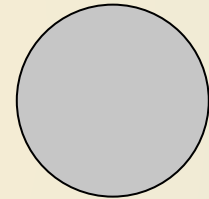
Неоднородности с гладкой поверхностью и распределением рассеивающей плотности:

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

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:

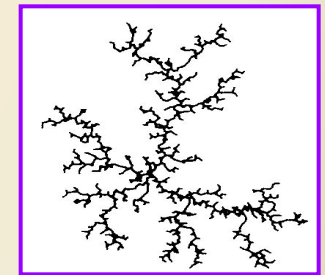
$$|g(r) - 1| = \frac{D_m}{4\pi} \frac{1}{r_0^{D_m}} r^{D_m-3} \exp(-r/\xi),$$

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:

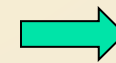
$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \pi N_0 \rho^2 \frac{\Gamma(5 - D_s)}{q^{6-D_s}} \sin[(D_s - 1)/2]$$



$$D_s = 2.5$$

В пределе больших  $q$ :

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



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

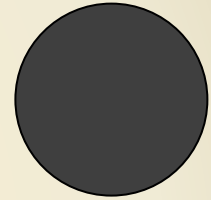
[2] P. Pfeifer, D. Avnir, J. Chem. Phys. V.79, 3558 (1983).

[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*

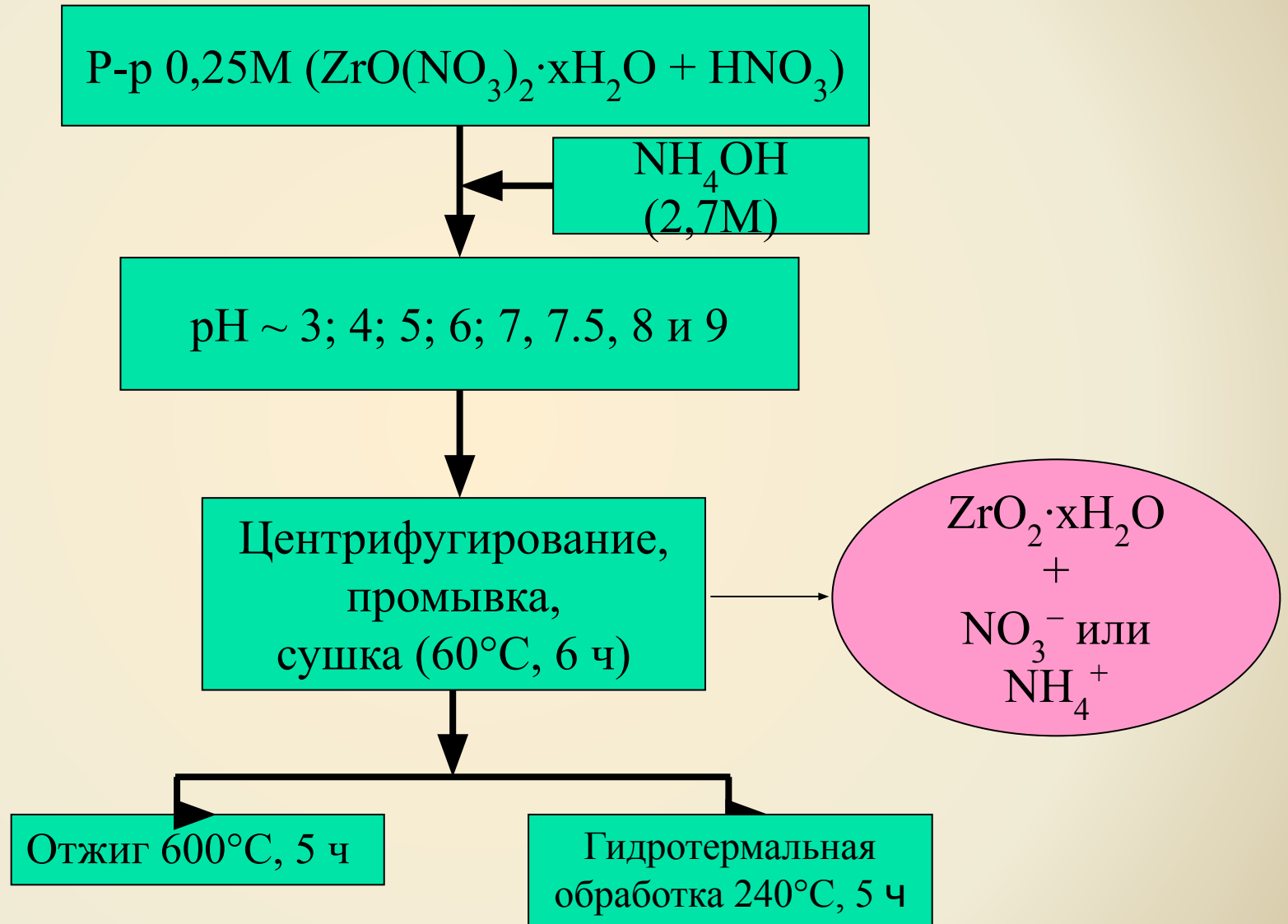
**В.К. Иванов, О.С. Иванова, А.Е. Баранчиков**  
*ИОНХ РАН, Москва, Россия*

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

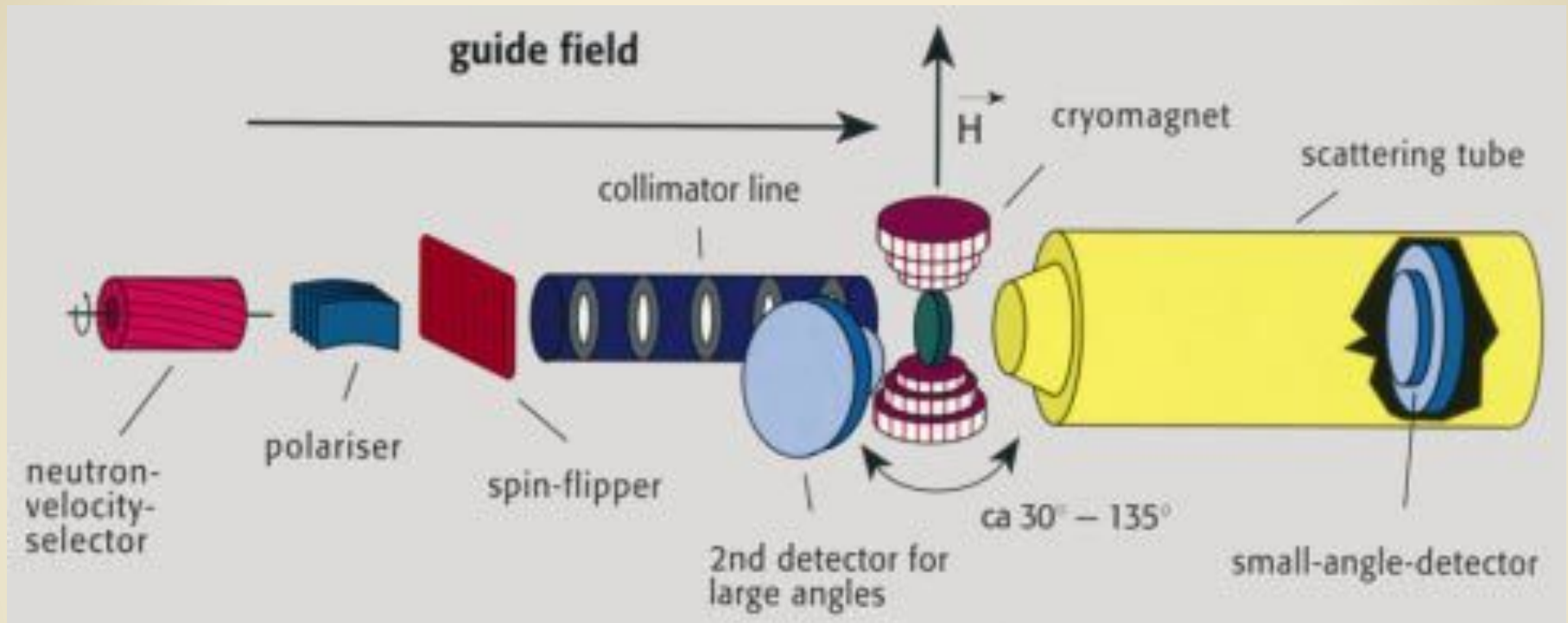
**L. Almásy**  
*Research Institute for Solid State Physics and Optics, Budapest, Hungary*

- 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 $ZrO_2$



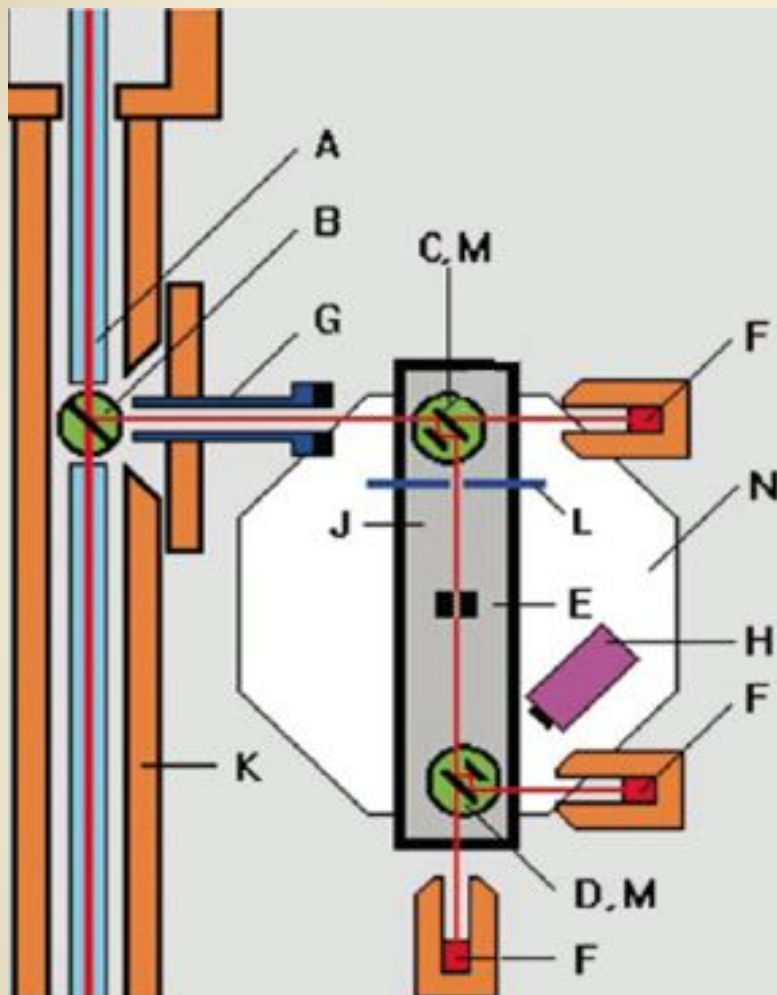
## Схема установки и параметры SANS-2



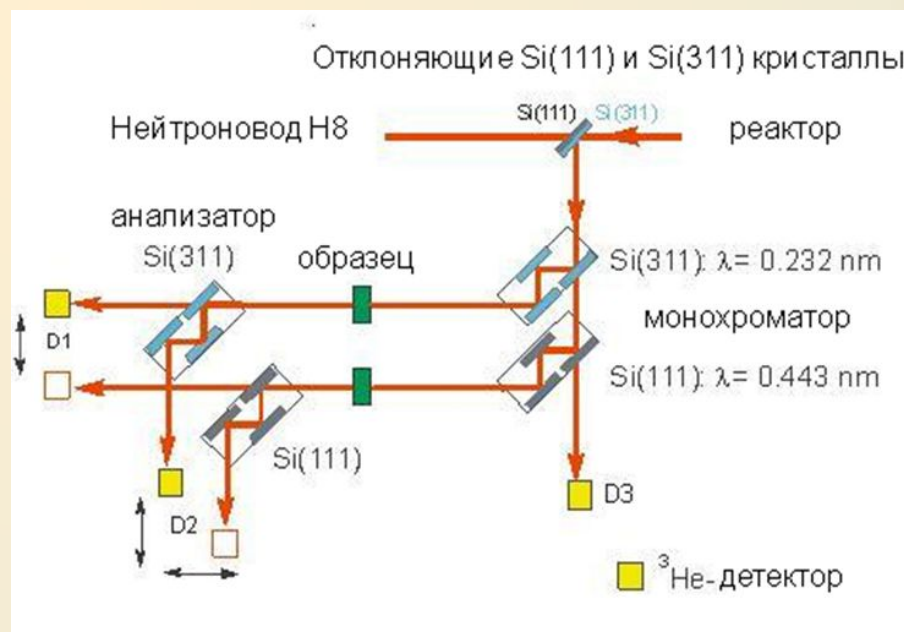
### Параметры установки SANS - 2:

- $\lambda = 3 \div 20 \text{ \AA}$  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.

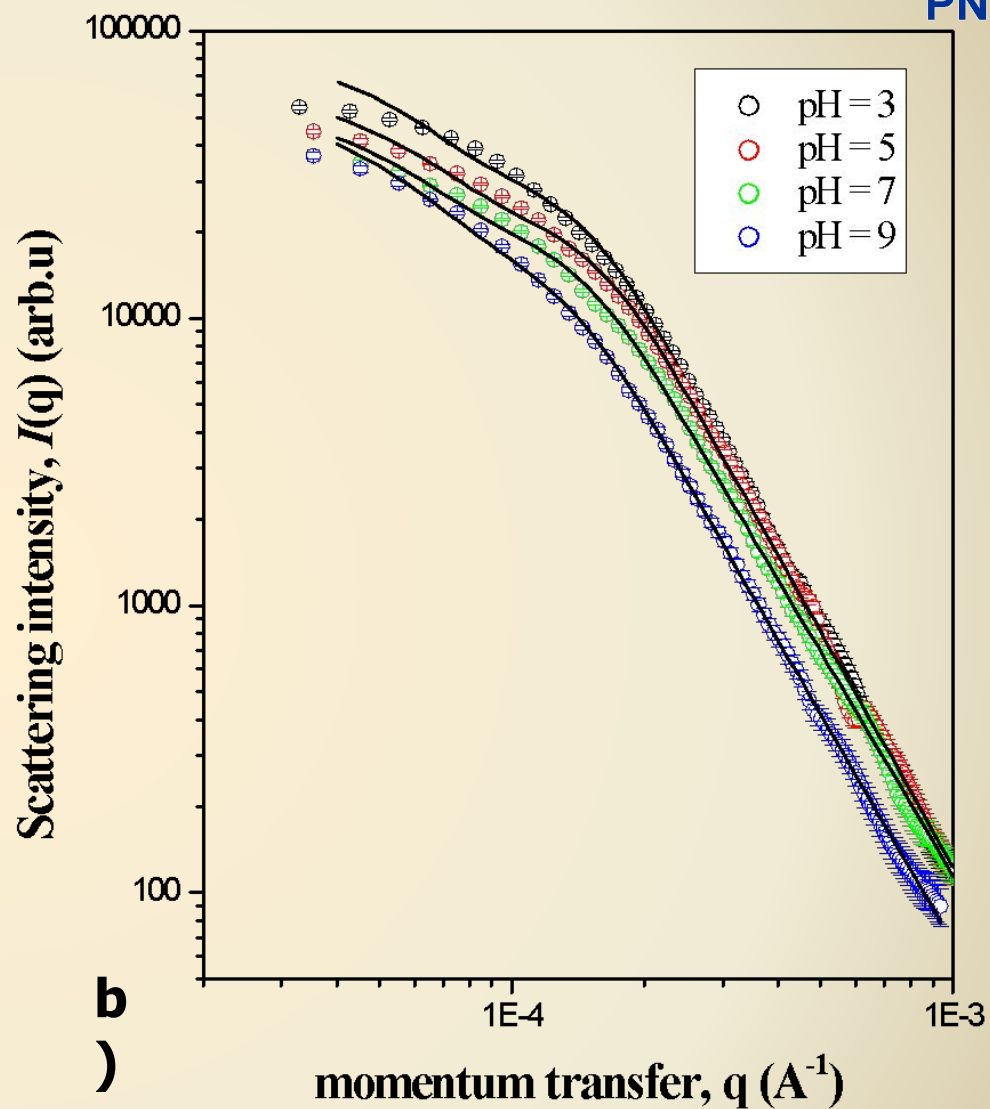
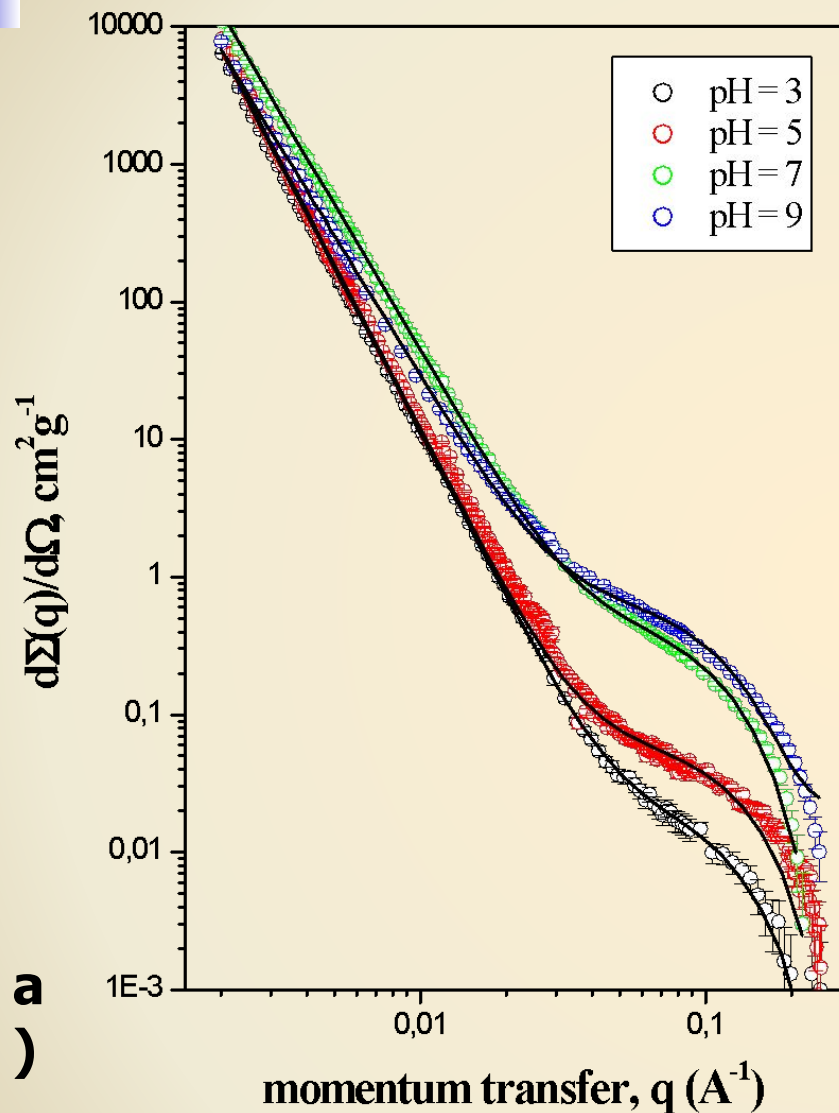
# Установка ультра малоуглового рассеяния нейтронов DCD (USANS)



- A - нейтронвод
- 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



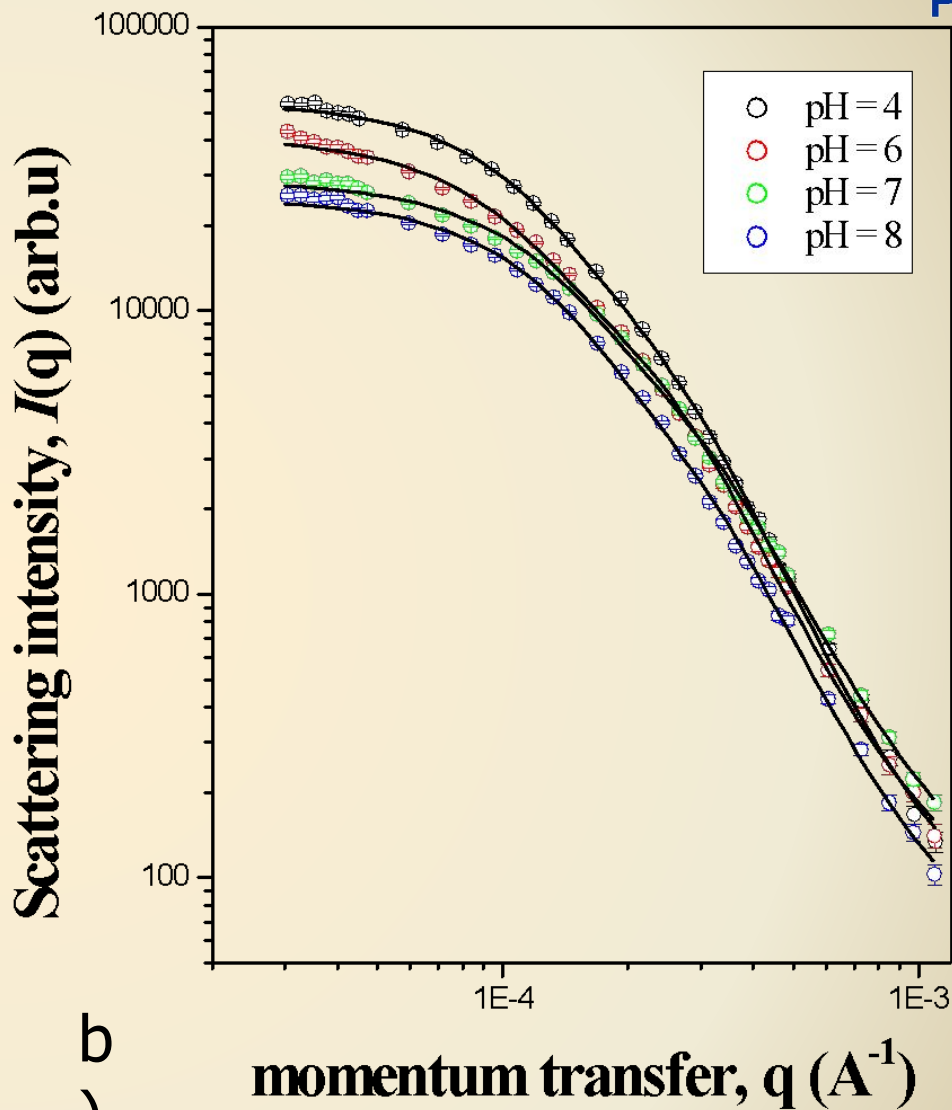
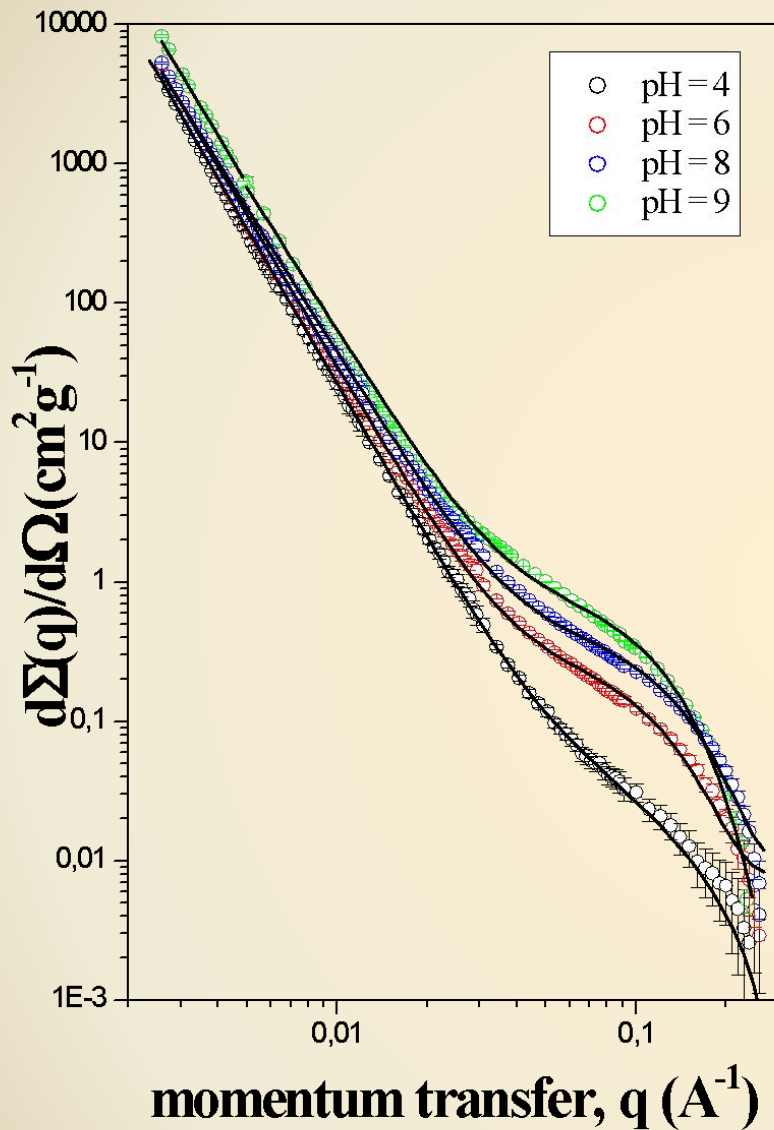
# Результаты



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



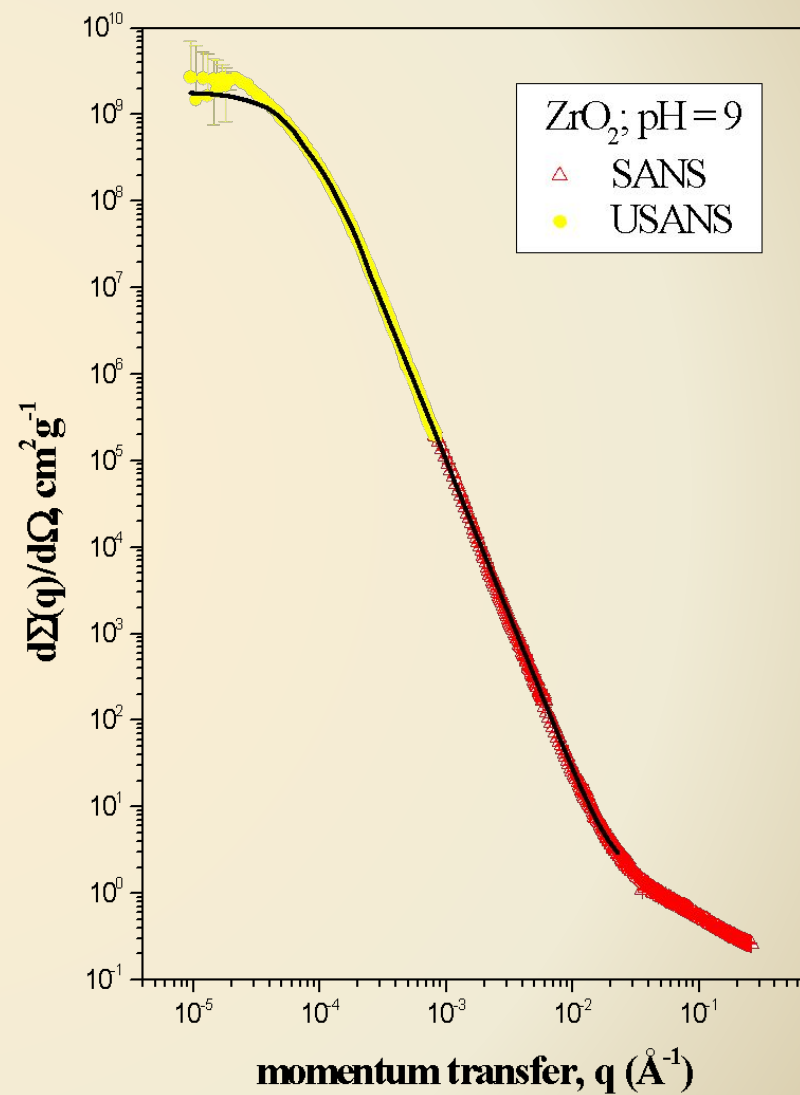
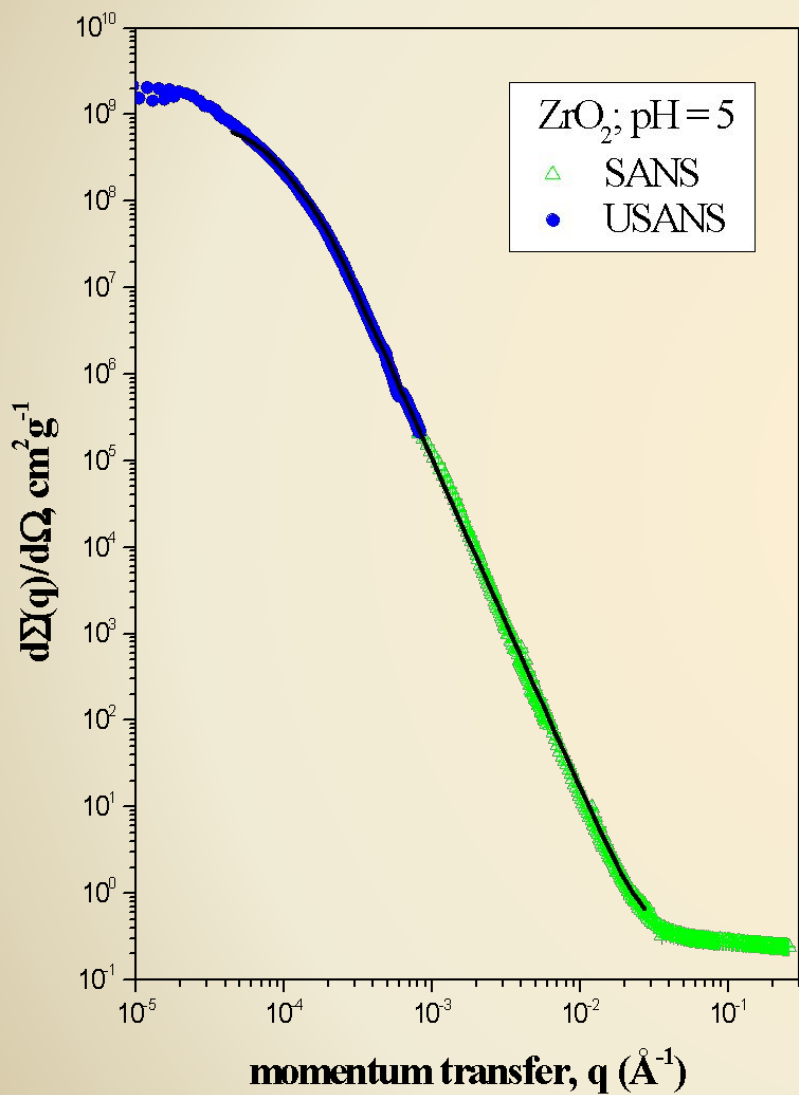
# Результаты

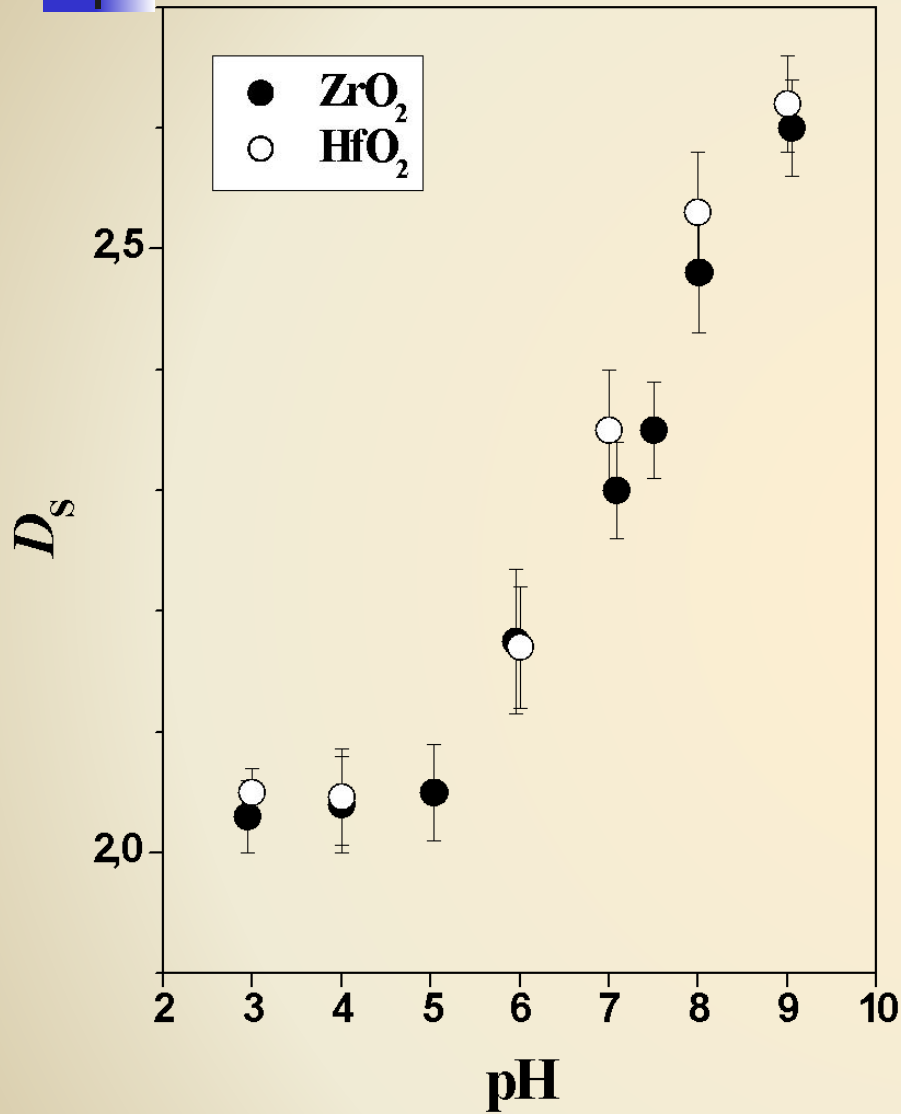


a

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:

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

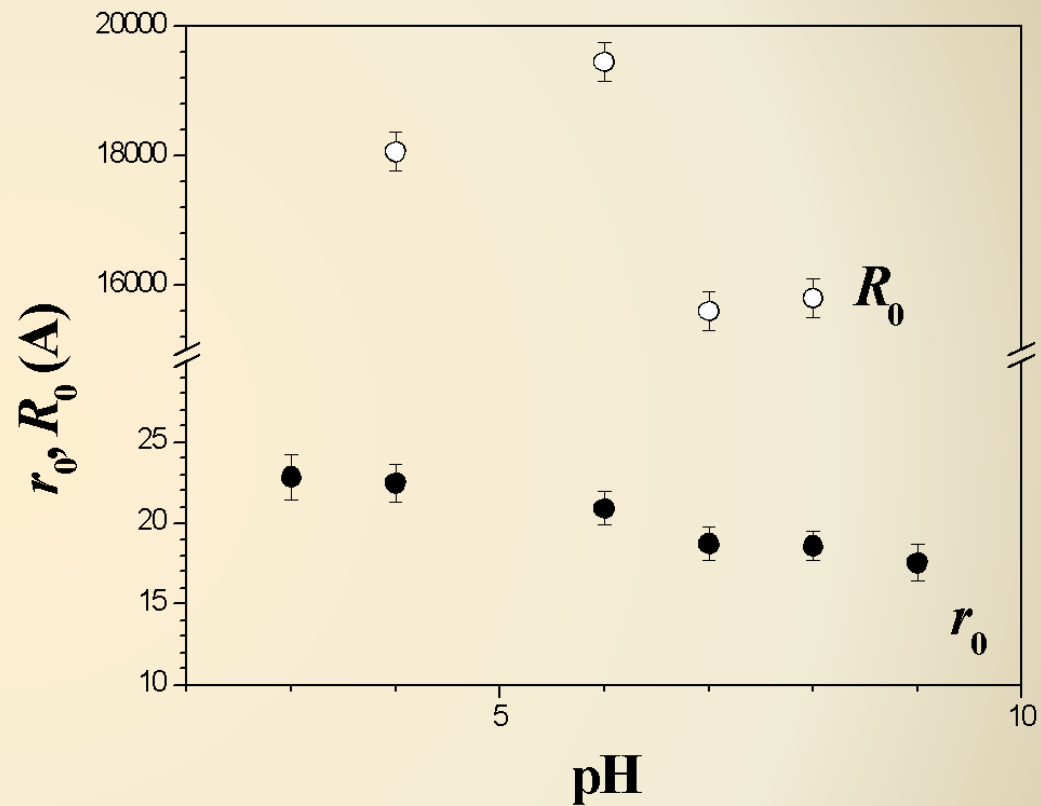
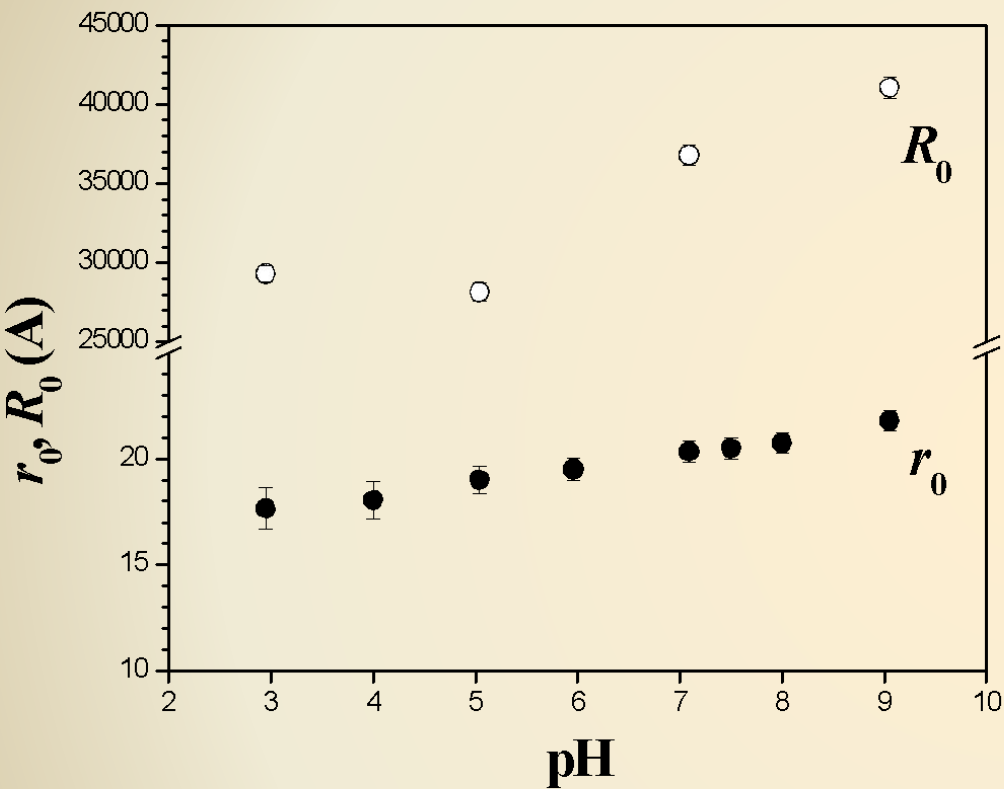
где:  $A_1(D_S) = \pi \rho_0 \rho^2 \Gamma(5 - D_S) \sin[(D_S - 1)(\pi / 2)] N_0$

## 2) USANS:

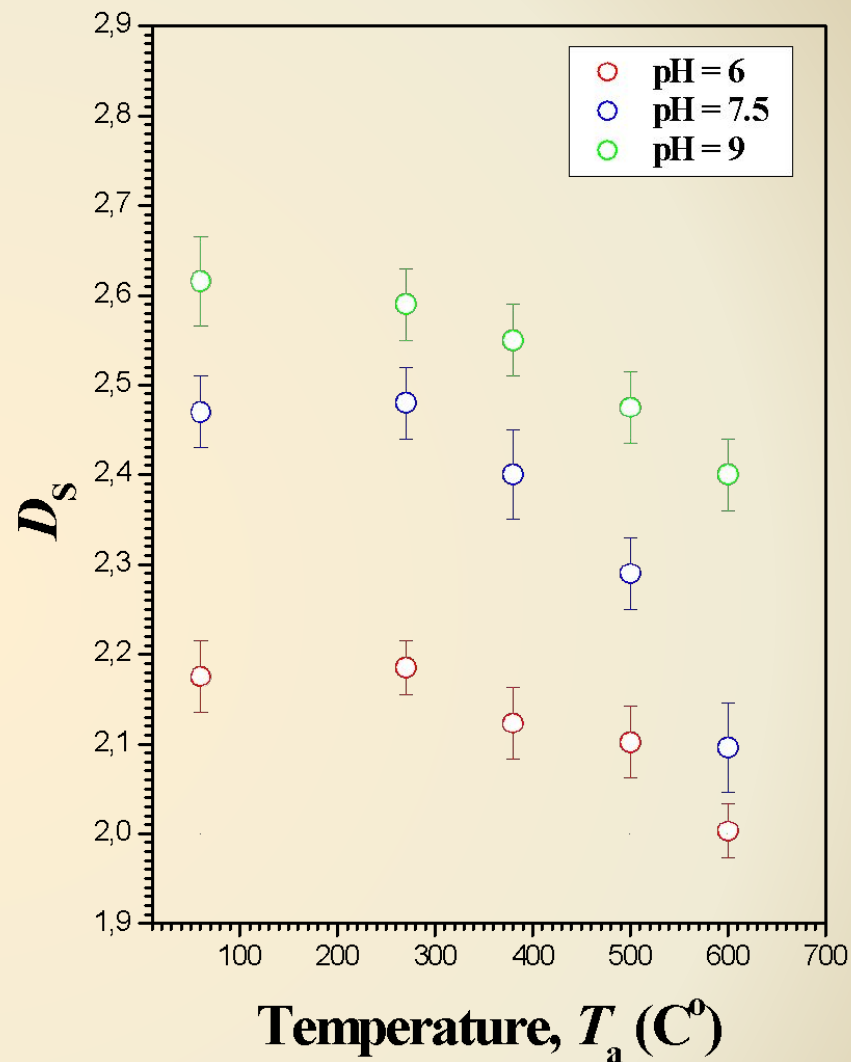
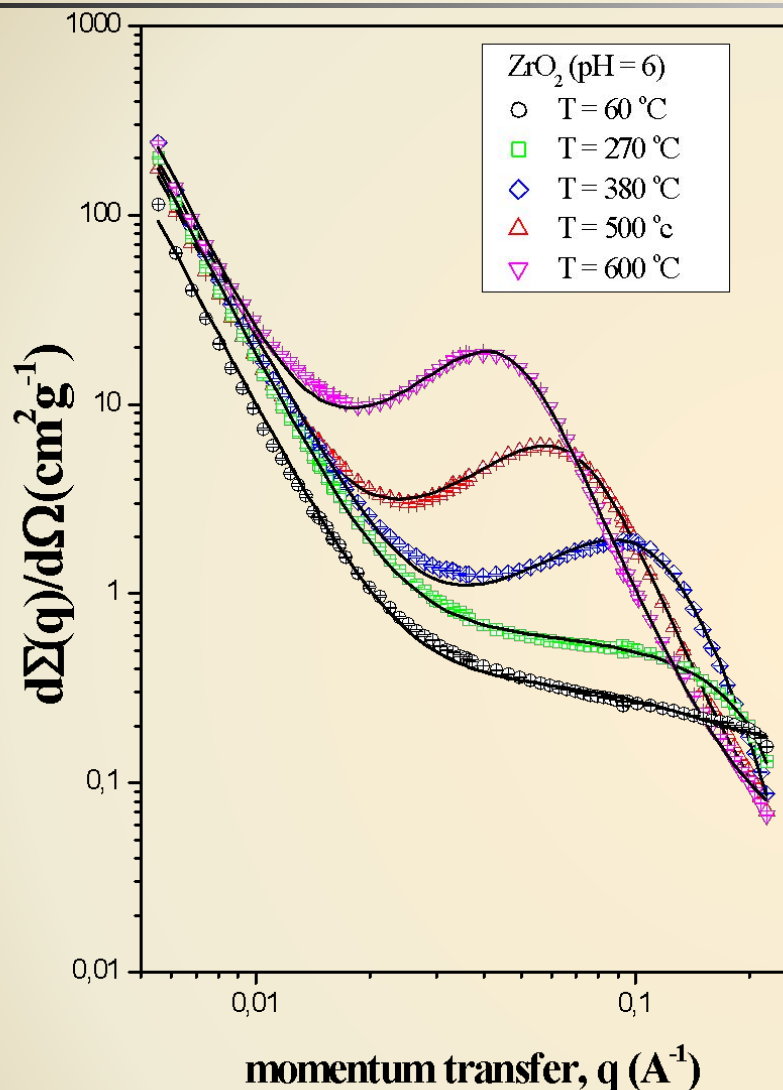
$$I_S(q) = A_3 \cdot \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right) + \frac{A_4(D_S)}{(\hat{q})^\Delta}$$

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

$$\Delta = n + 1$$

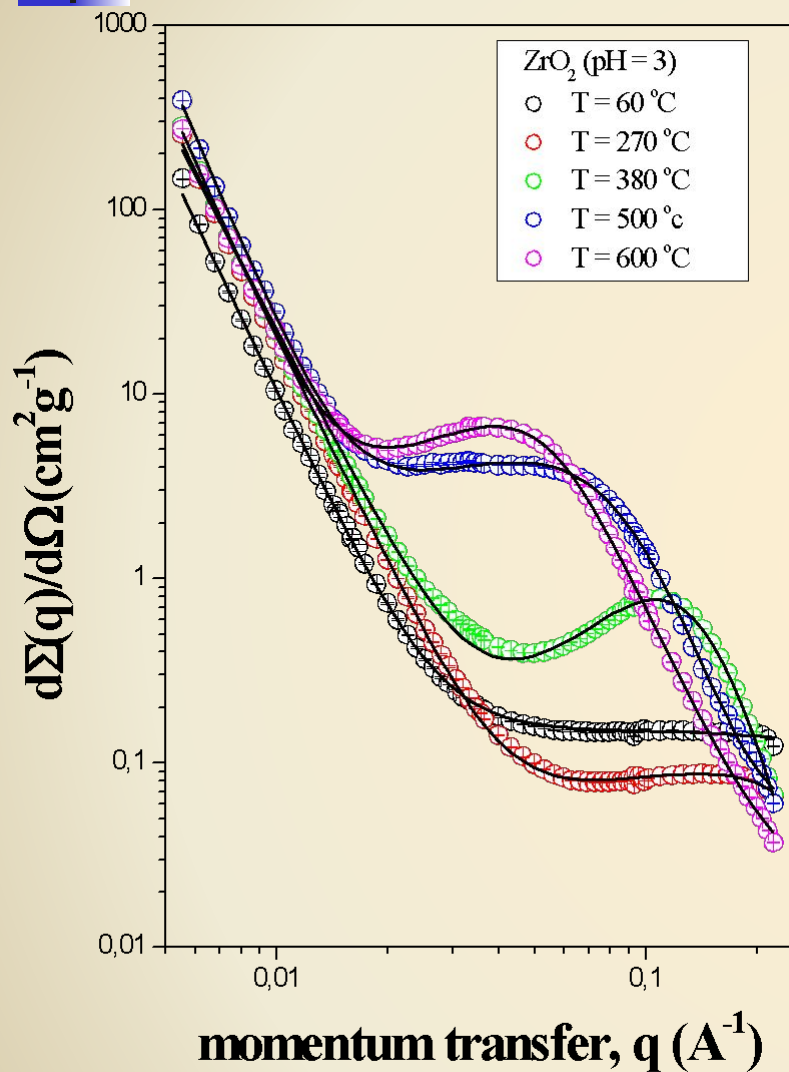


Зависимости радиусов мономеров  $r_0$  и агрегатов  $R_0$  для аморфных ксерогелей гидратированных  $ZrO_2$  (a) и  $HfO_2$  (b) от pH среды.



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

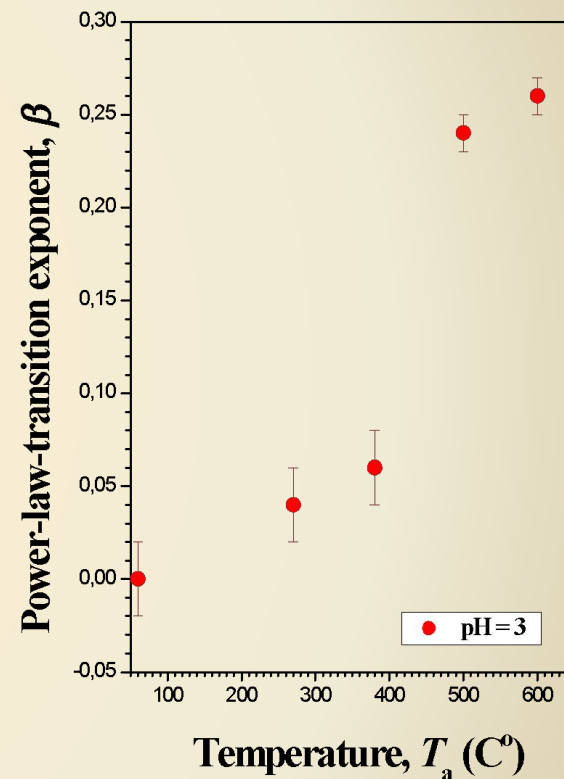
Зависимости фрактальной размерности  $D_s$  образцов гидратированного ZrO<sub>2</sub>, синтезированных при различных значениях pH, от  $T_a$



Специфический класс поверхностей с распределением рассеивающей плотности вблизи границы неоднородности :

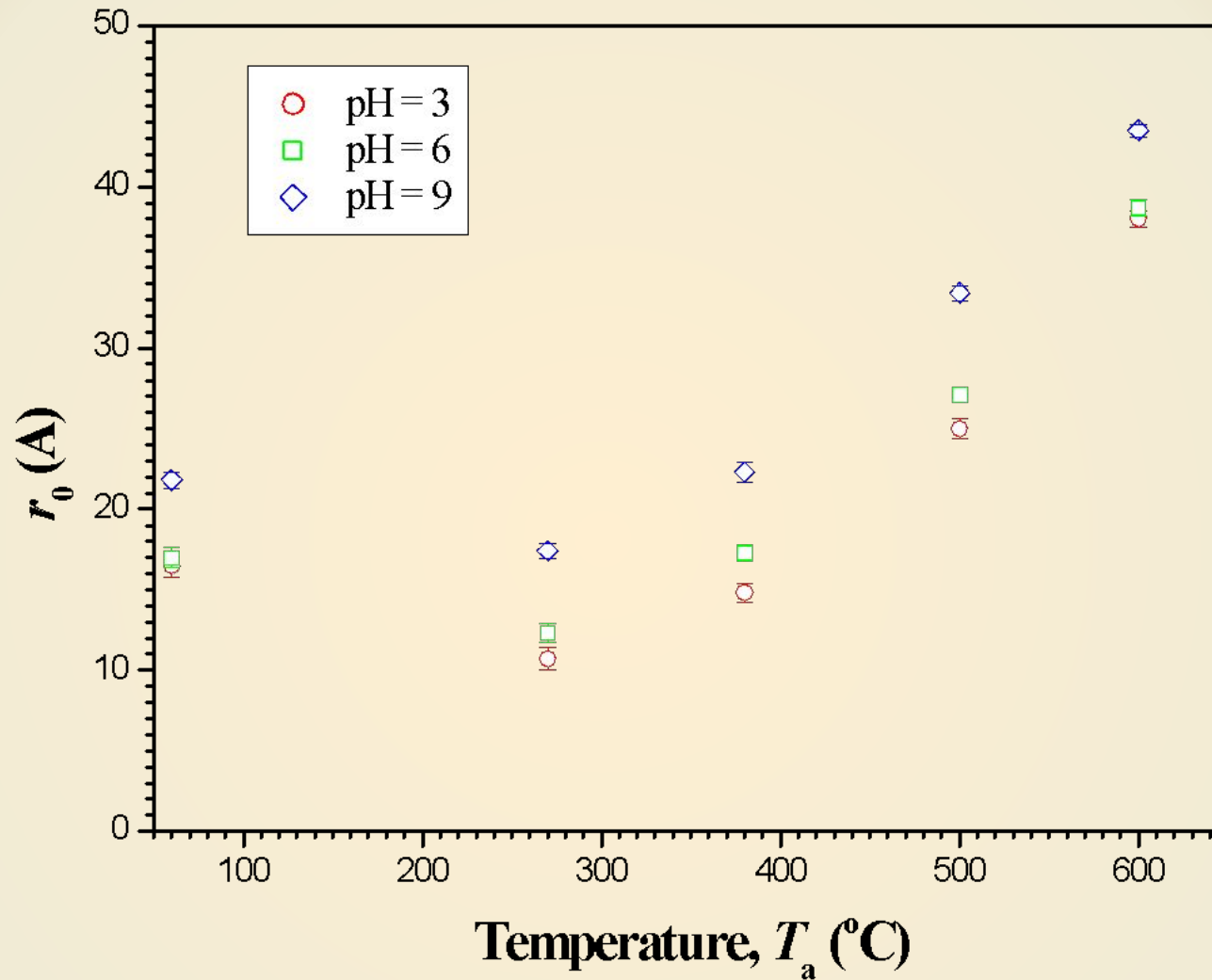
$$\rho(r) = \begin{cases} \rho_0, & a \leq r \\ \rho_0 (r/a)^\beta, & 0 \leq r \leq a \\ 0, & r < 0 \end{cases}$$

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:  $0 \leq \beta \leq 1$ .



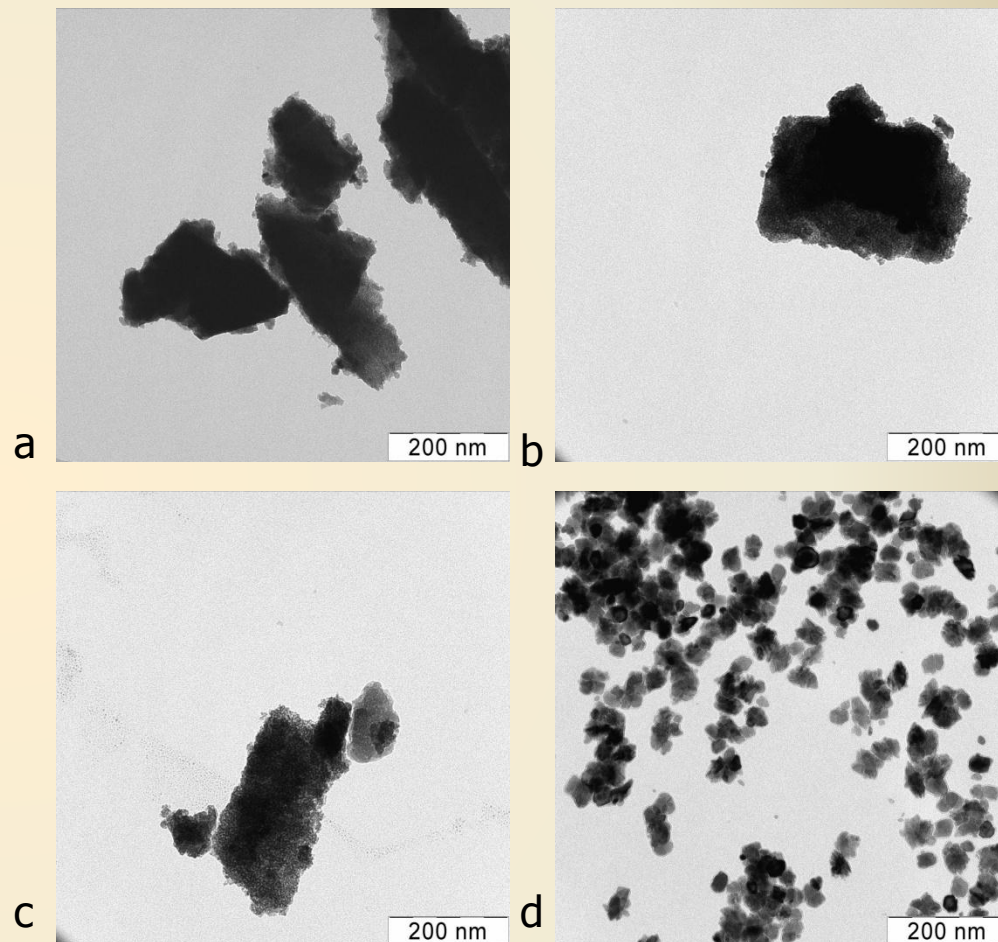
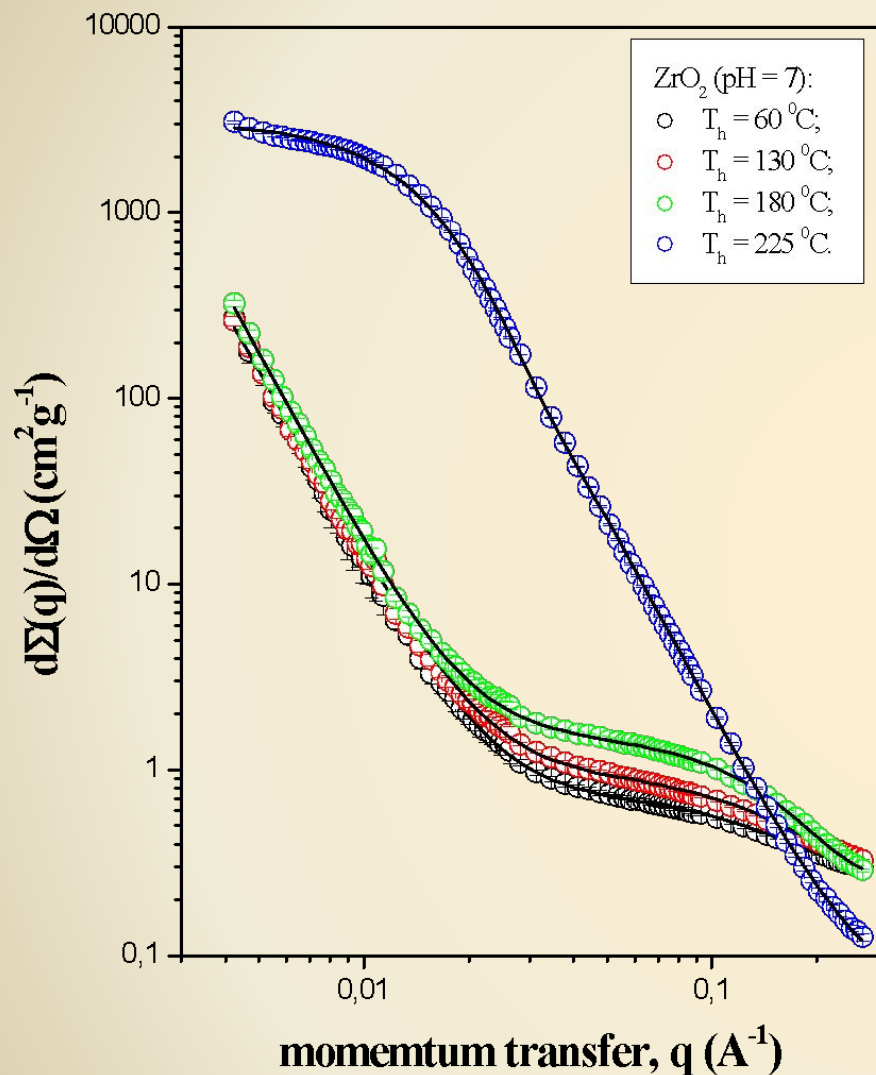
Импульсные зависимости дифференциального сечения  $d\Sigma(q)/d\Omega$  МУРН образцом ксерогеля ZrO<sub>2</sub> с pH = 3, полученные при разных T<sub>a</sub>.

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

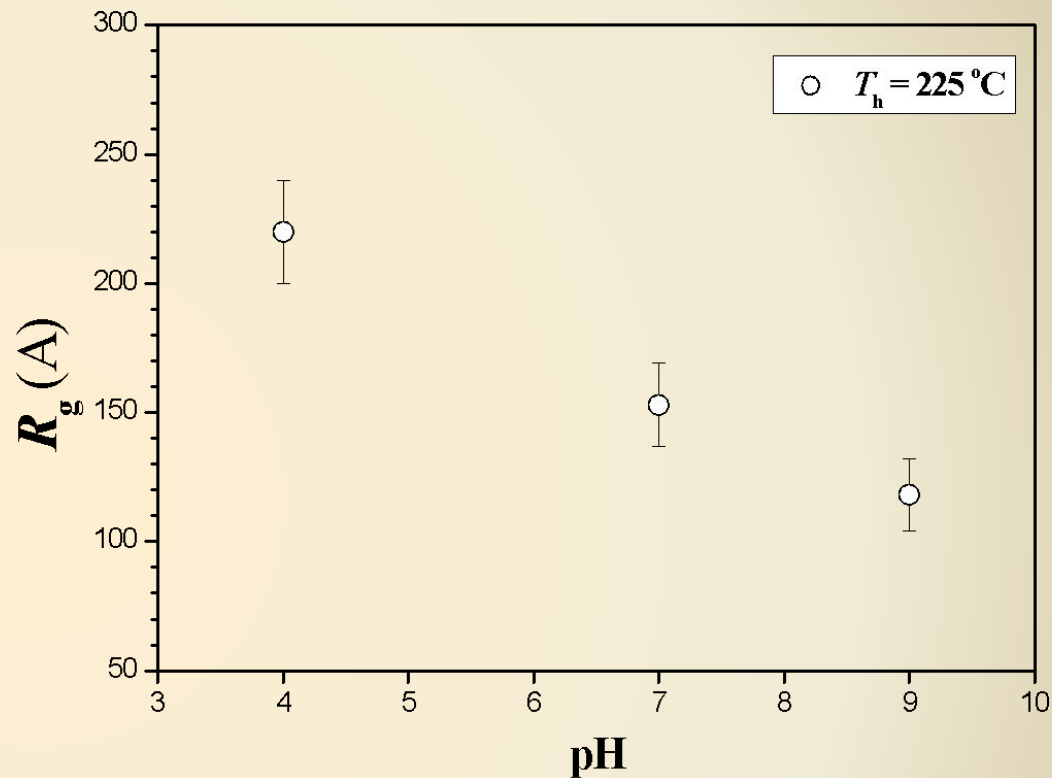
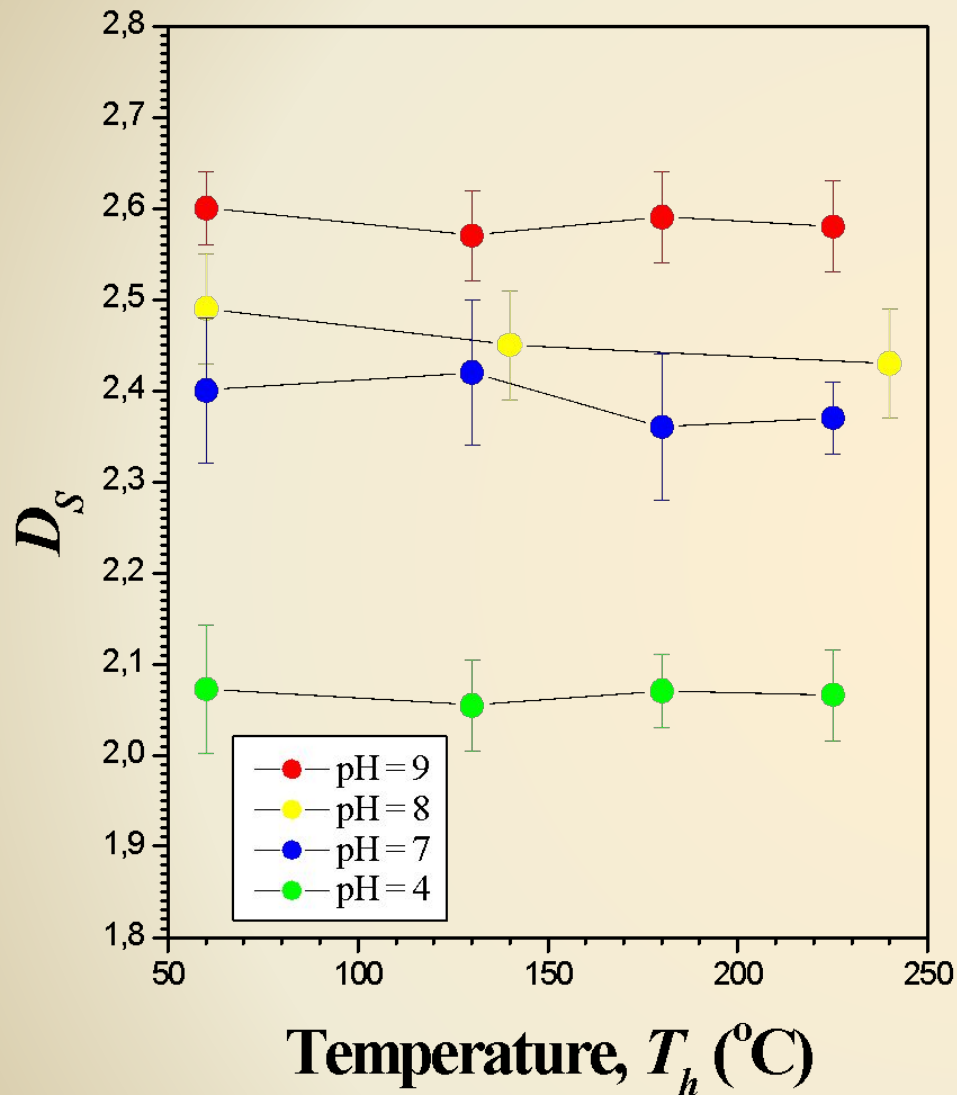


Микрофотографии исходного ксерогеля  $ZrO_2$  с pH = 7 до (a) и после гидротермальной обработки при  $T_h = 130$  (b), 180 (c) и 225 °C (d).

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



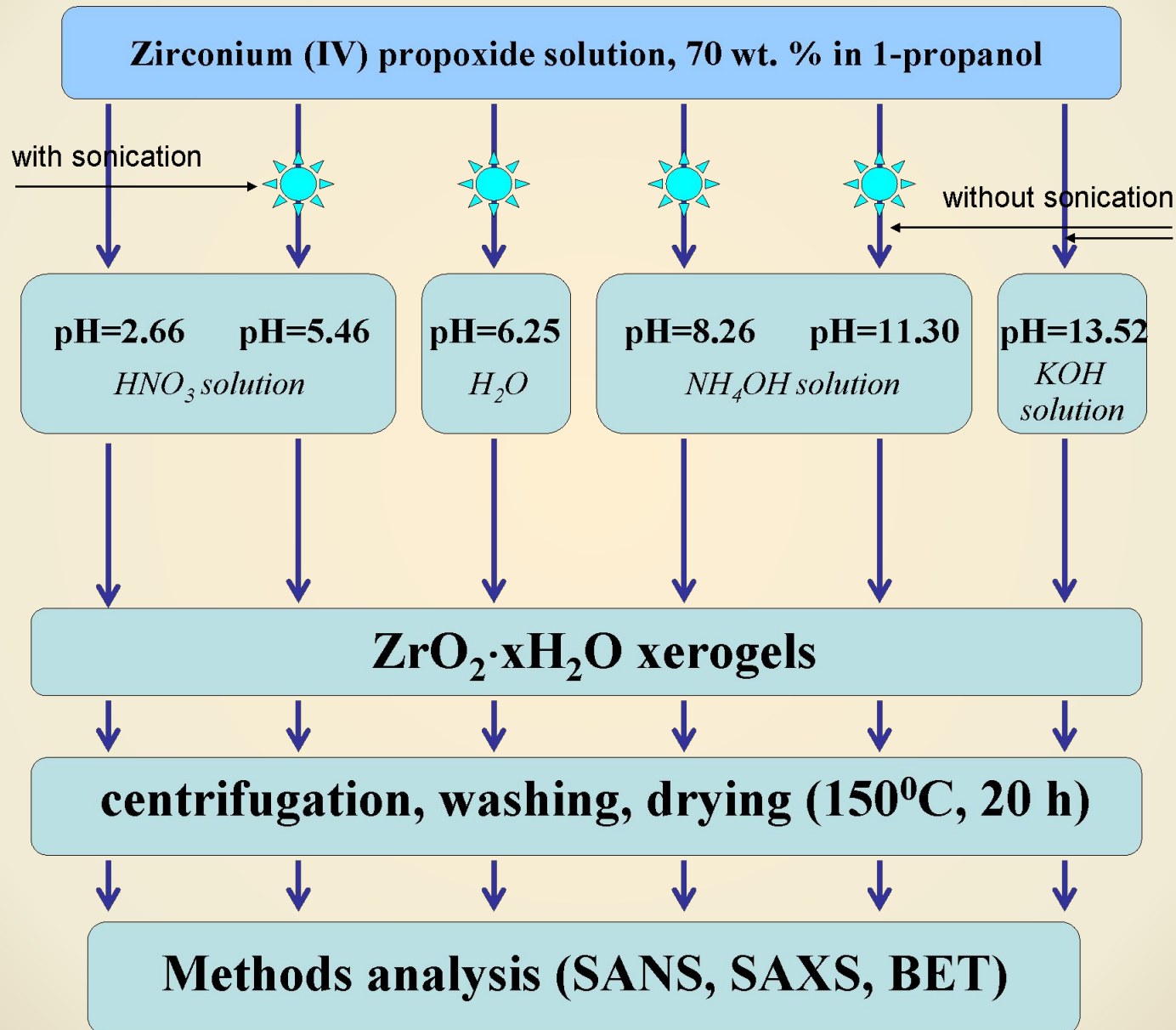
# Гидротермальная обработка



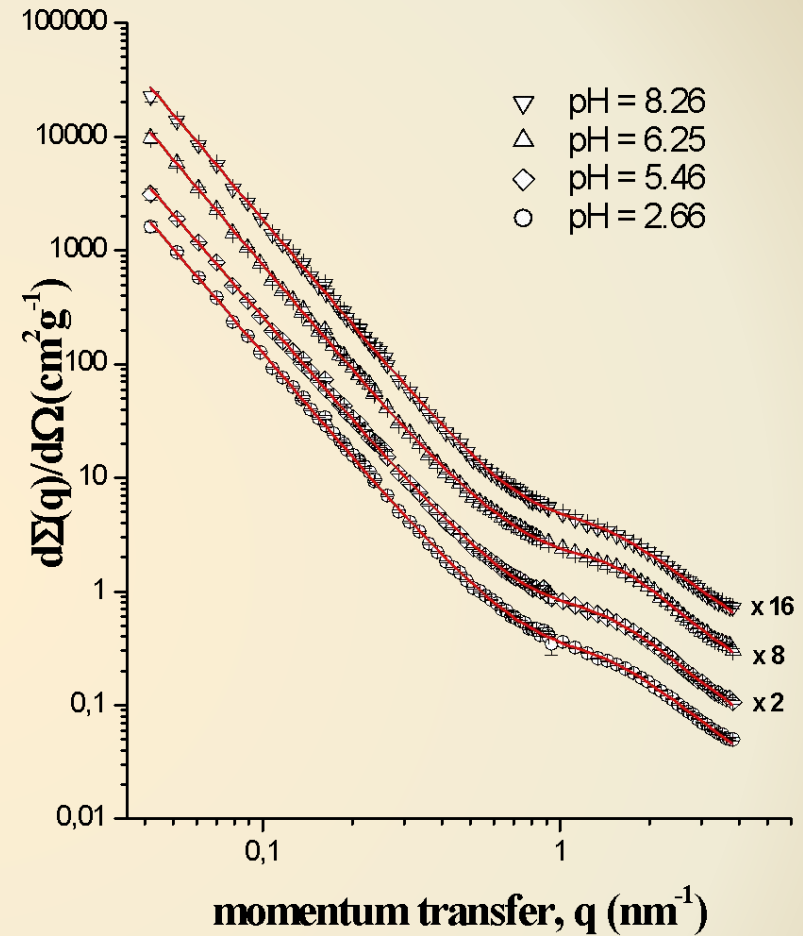
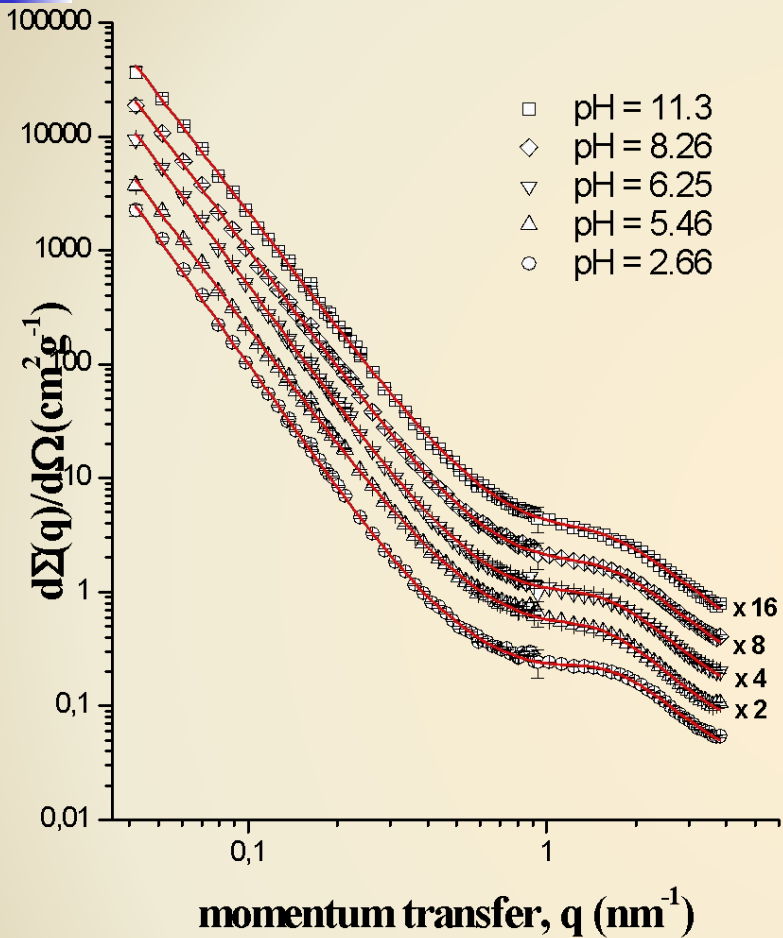
Зависимость радиуса гирации кристаллитов  $R_g$  для образцов ксерогелей  $ZrO_2$  с pH = 4, 7 и 9 синтезированных при температуре  $T_h = 225$  °C.

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  $Zr(OPr)_4$



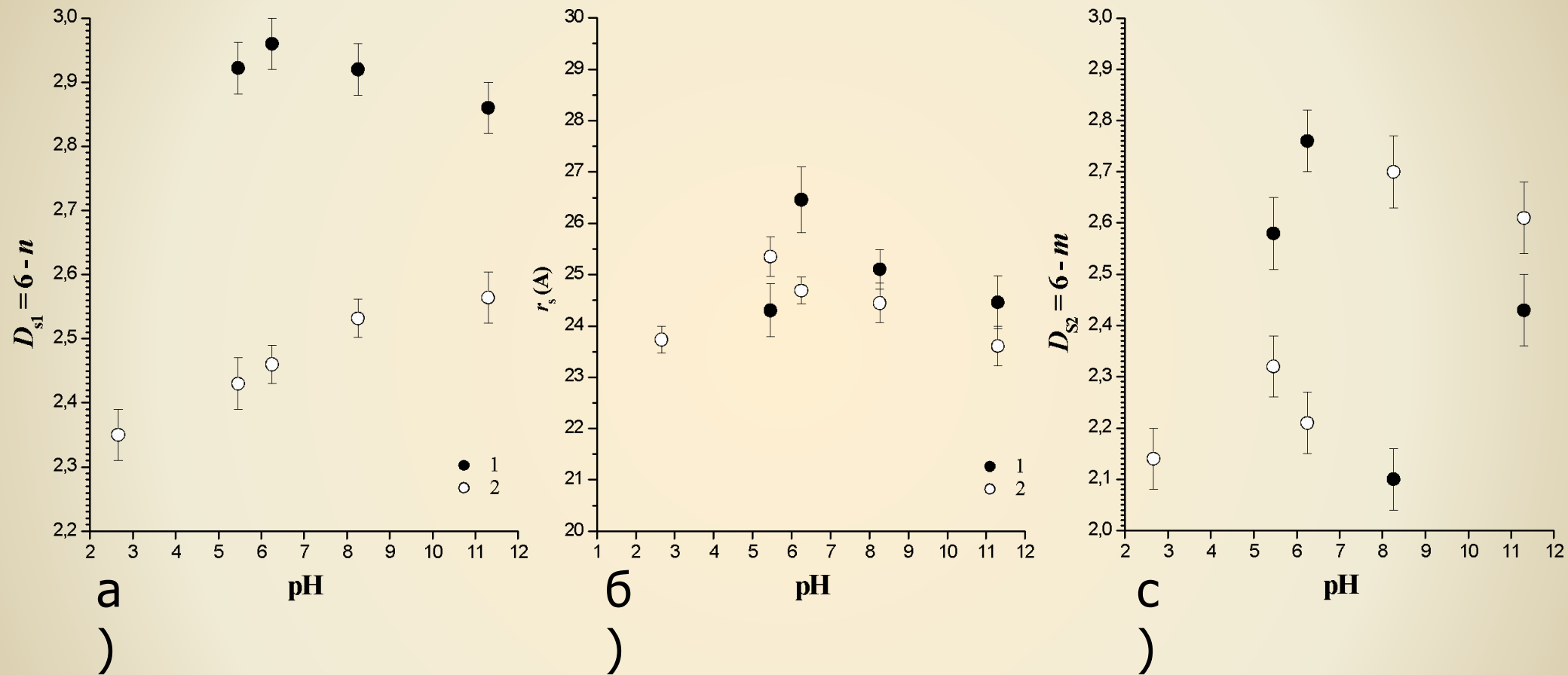
# Влияние ультразвуковой обработки на мезоструктуру аморфных ксерогелей гидратированного $ZrO_2$ , синтезированного из пропилата циркония $Zr(OPr)_4$



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:

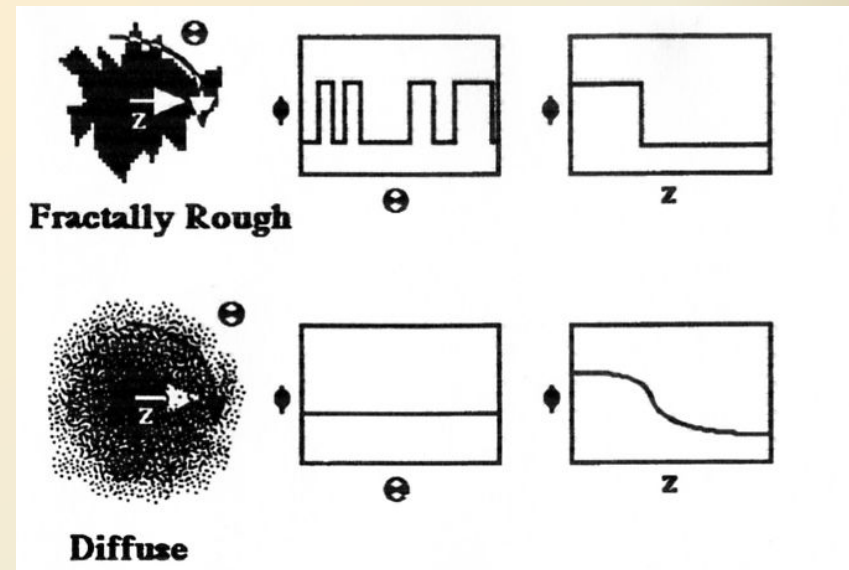
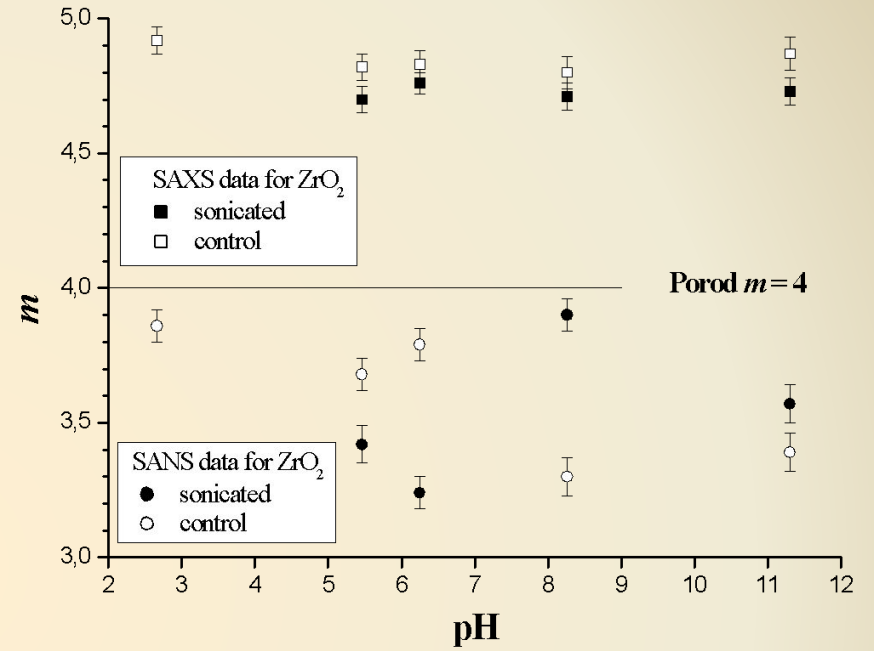
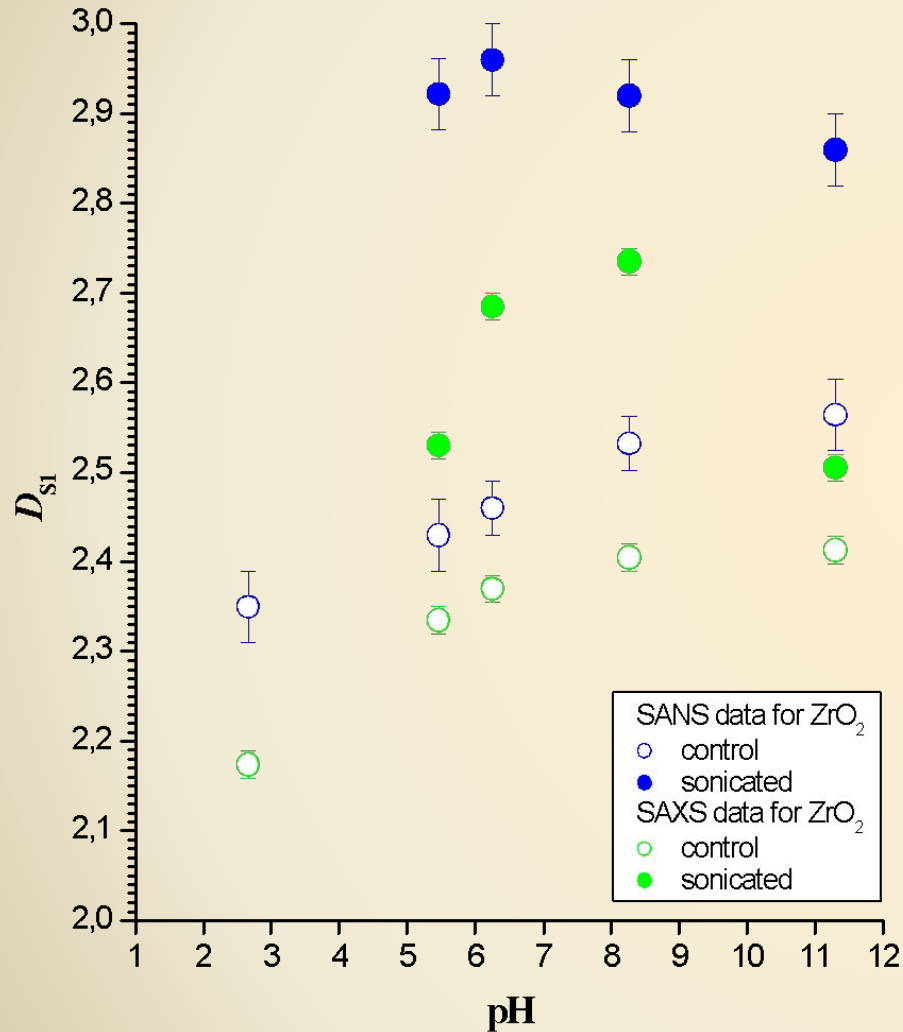
$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{A_1(D_{S1})}{q^n} + G_p \cdot \exp\left(-\frac{q^2 r_g^2}{3}\right) + \frac{A2(D_{S2})}{\hat{q}^m} + I_{inc}$$

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



Зависимости фрактальной размерности  $D_{s1}$  (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**

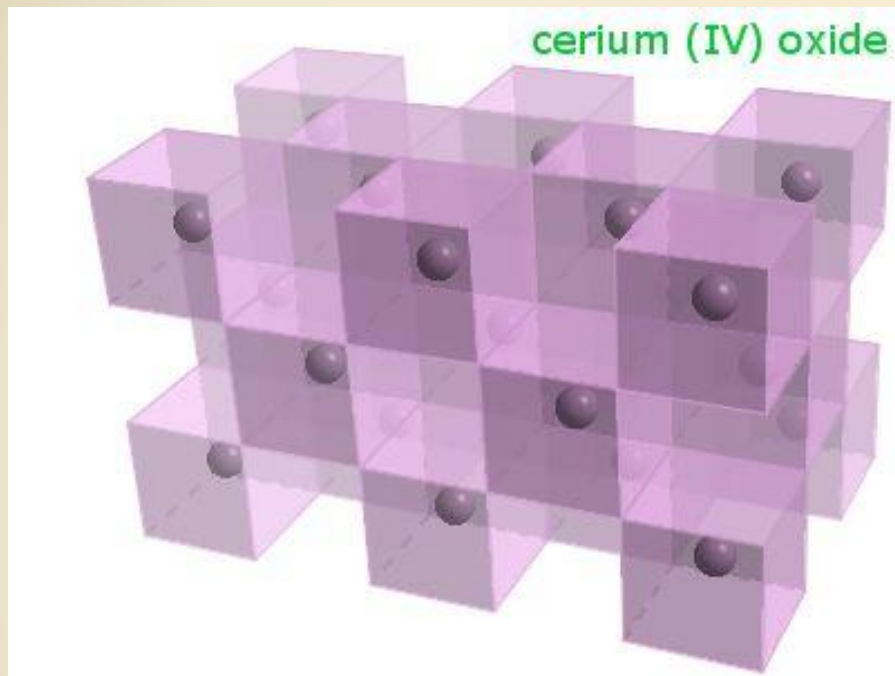
**Г.П. Копица, С.В. Григорьев**  
*ПИЯФ НИЦ КИ, Гатчина, Россия*

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

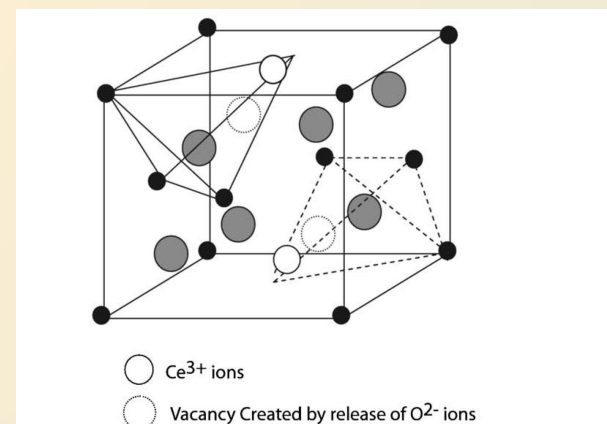
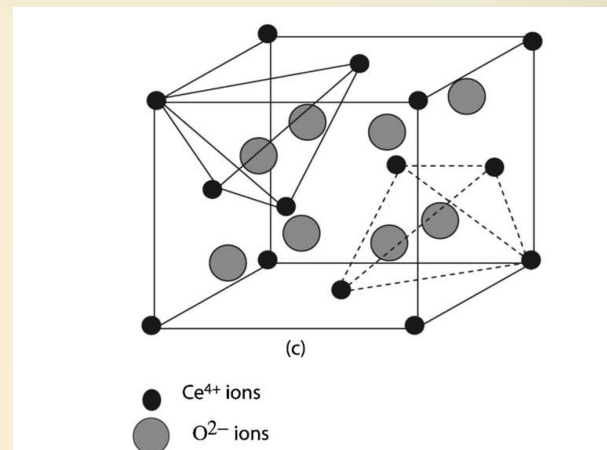
**В. М. Гарамус, P. Klaus Pranzas**  
*GKSS Research Centre, Geesthacht, Germany*

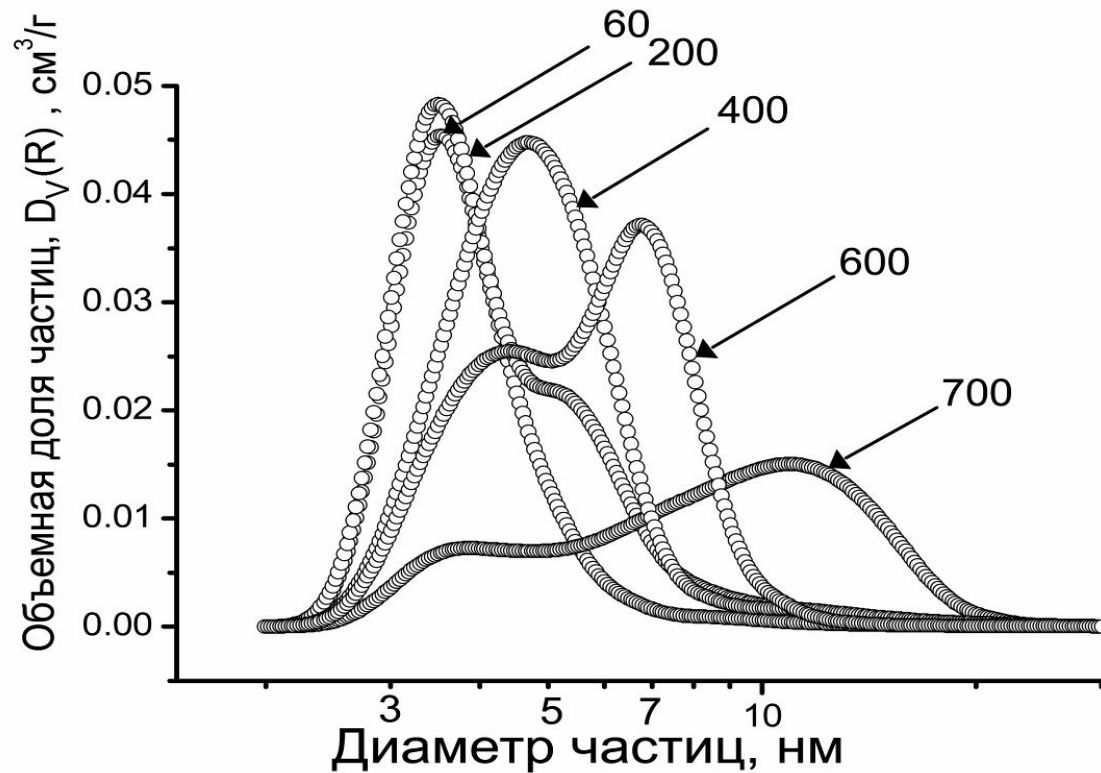
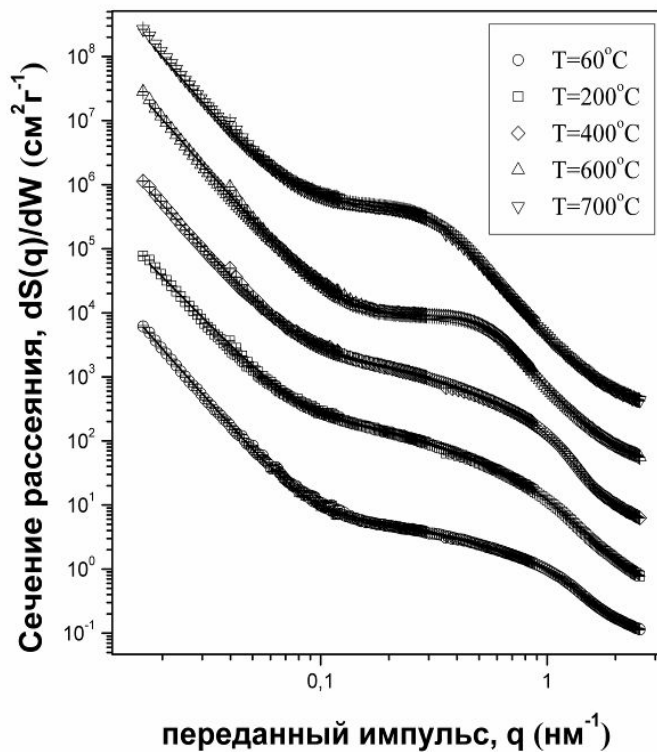
- Изучение закономерностей изменения размеров частиц в нанодисперсных порошках диоксида церия с различной химической предысторией при нагревании в диапазоне температур от 200 до 700°C и определение преимущественного механизма роста частиц  $\text{CeO}_2$ .
- Изучение закономерностей изменения размеров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





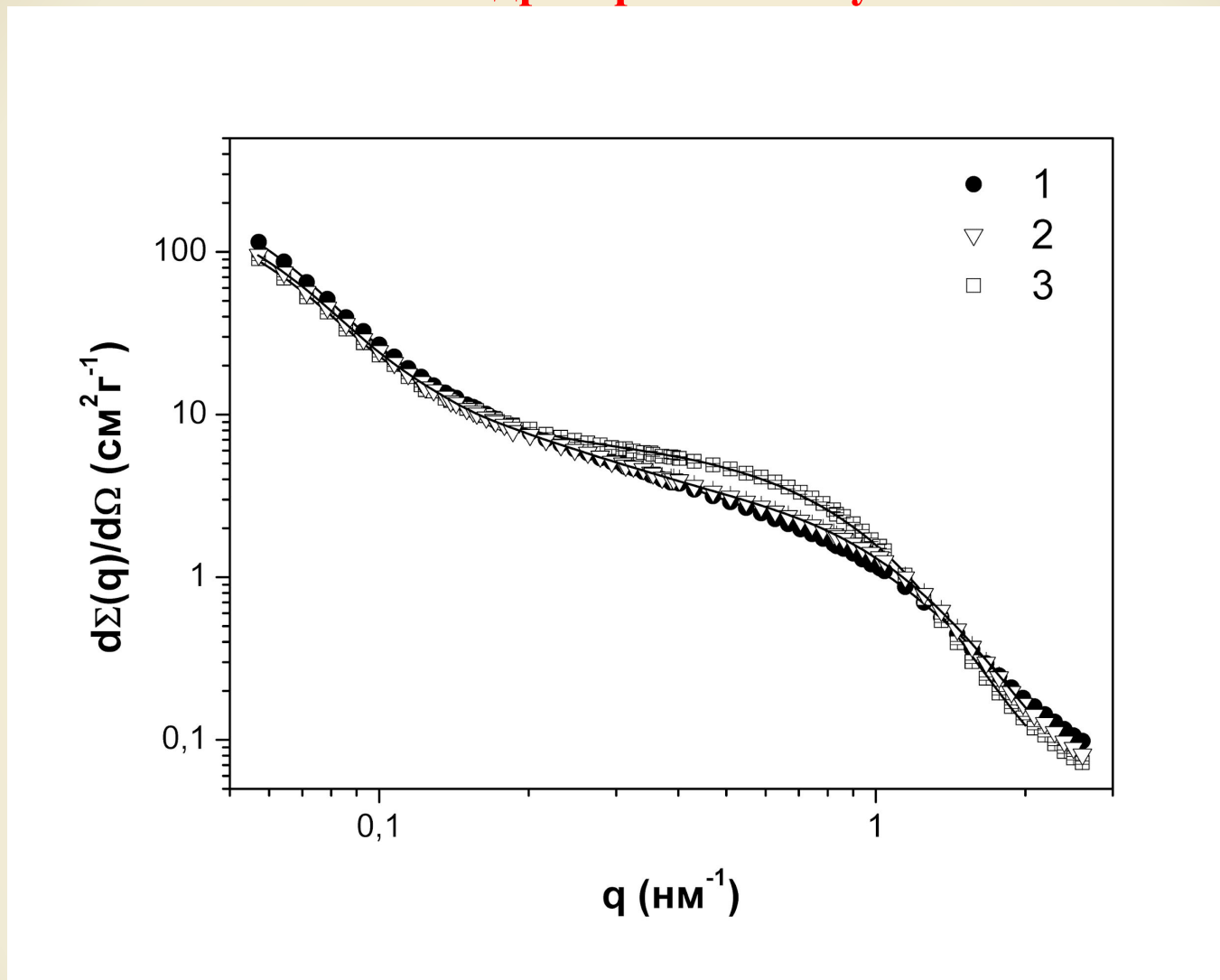
Структура флюорита ( $\text{CaF}_2$ ).  
 Гранецентрированная кубическая;  $a=5,411\text{\AA}$ ;  
 пространственная группа  $Fm\bar{3}m$





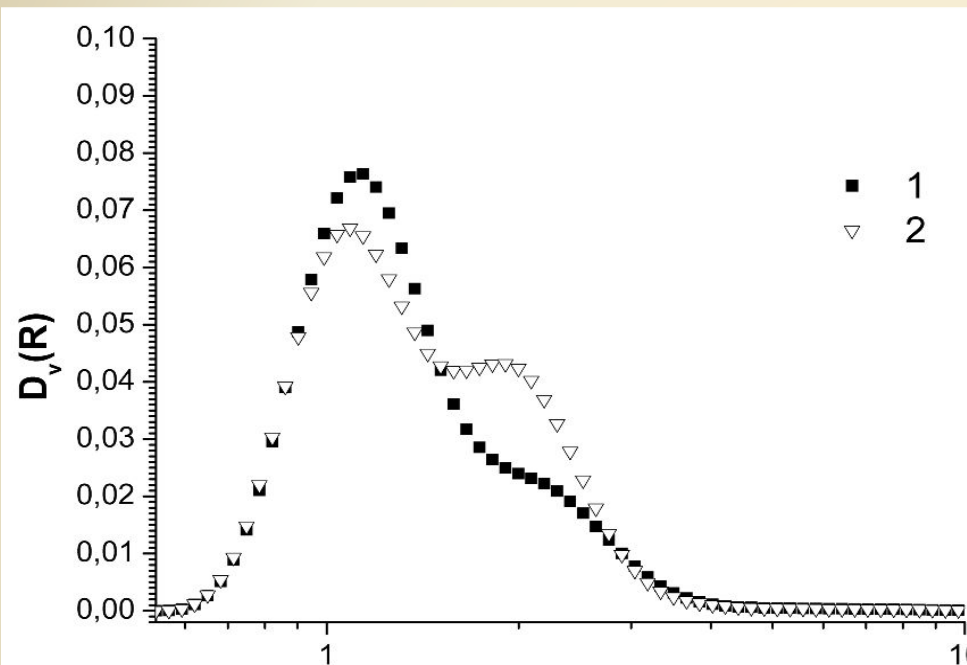
Распределения частиц по размерам для образцов  $\text{CeO}_{2-x}$ , синтезированных быстрым осаждением из раствора нитрата церия(III) и отожженных при различных температурах.

# Механизм роста наночастиц диоксида церия в гидротермальных условиях

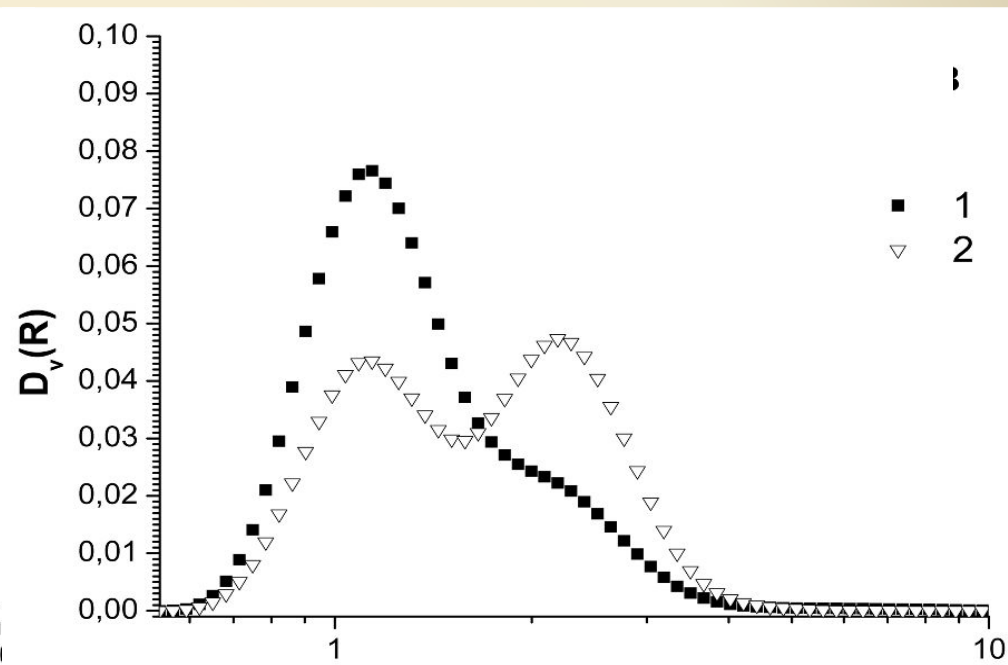


Зависимости сечения  $d\Sigma(q)/d\Omega$  МУРН образцами Ce-1 (1), Ce-210-15 (2) и Ce-210-180 (3) от переданного импульса  $q$ .

# Механизм роста наночастиц диоксида церия в гидротермальных условиях



**R (nm)**  
(a)



**R, nm**  
(б)

Функции распределения по размерам частиц  $D_v(R)$  для образцов, синтезированных при различных температурах и продолжительностях ГТМВ обработки (*a* – 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 SiO<sub>2</sub>-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?**



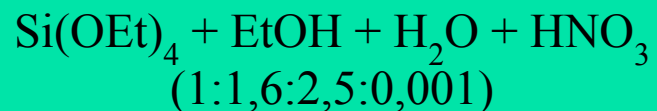
**Для модификации поверхности  
частиц титаната бария**



**Доменная электролюминесценция вблизи  
сегнетоэлектрического фазового перехода**

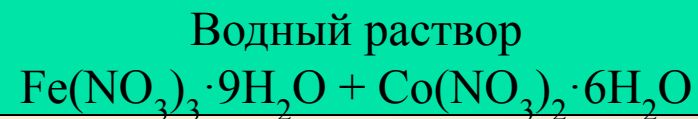
# Схема синтеза частиц $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ в $\text{SiO}_2$ матрице

## 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

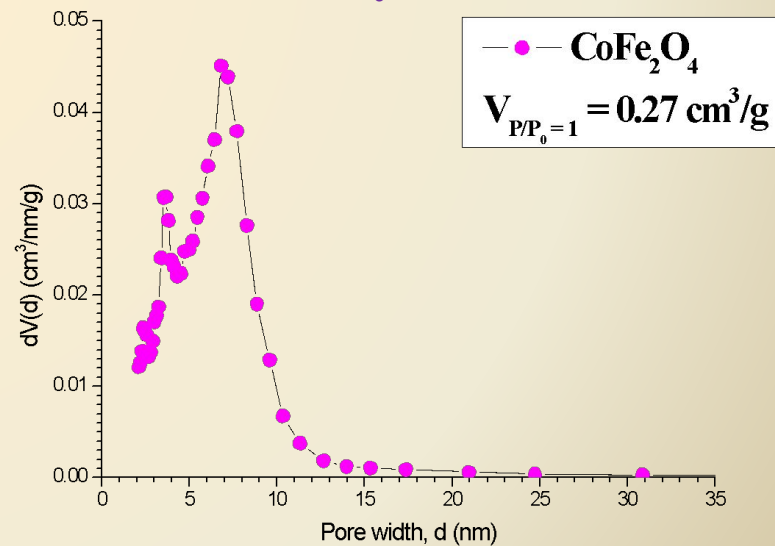
# Низкотемпературная адсорбция азота



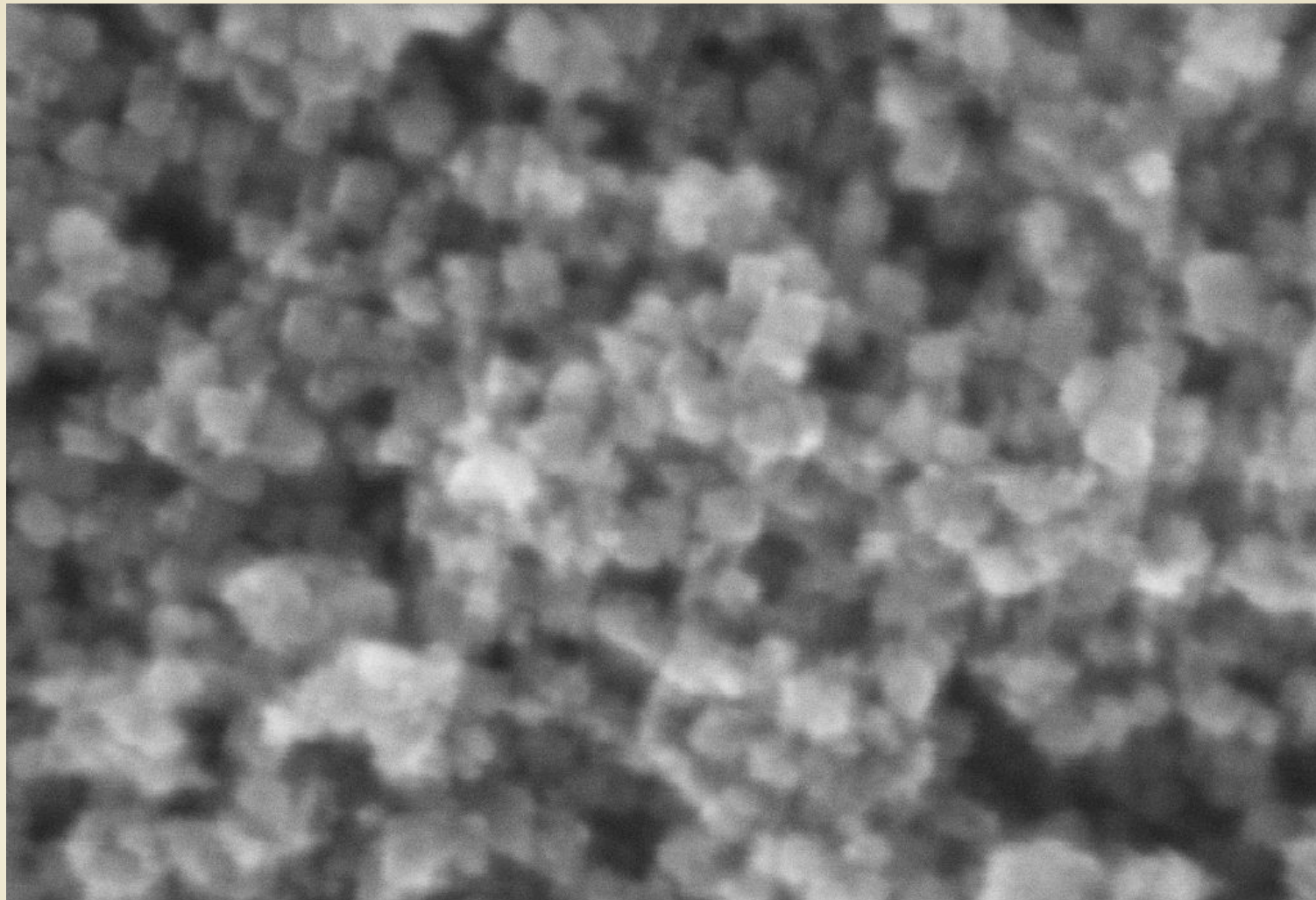
## Удельная площадь поверхности по методу БЭТ

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

## 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

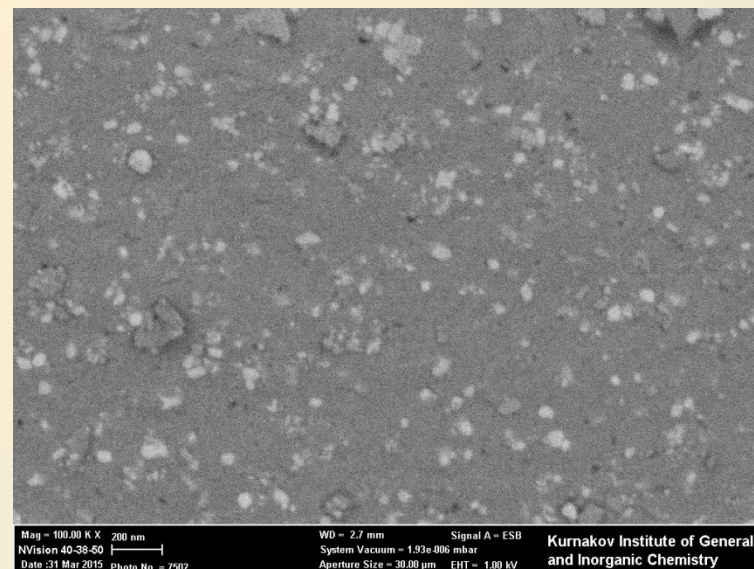
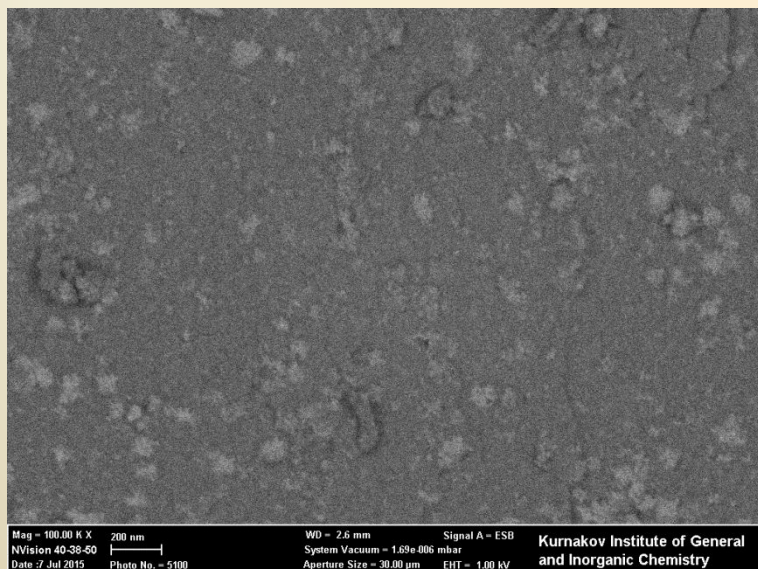
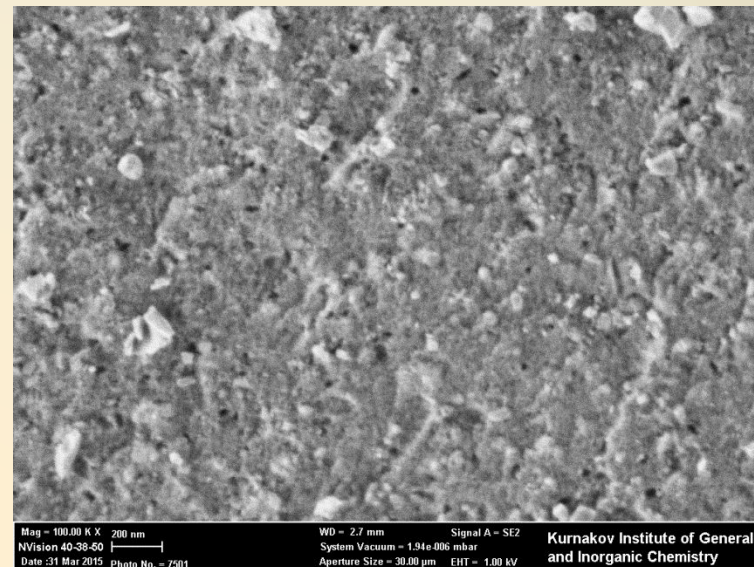
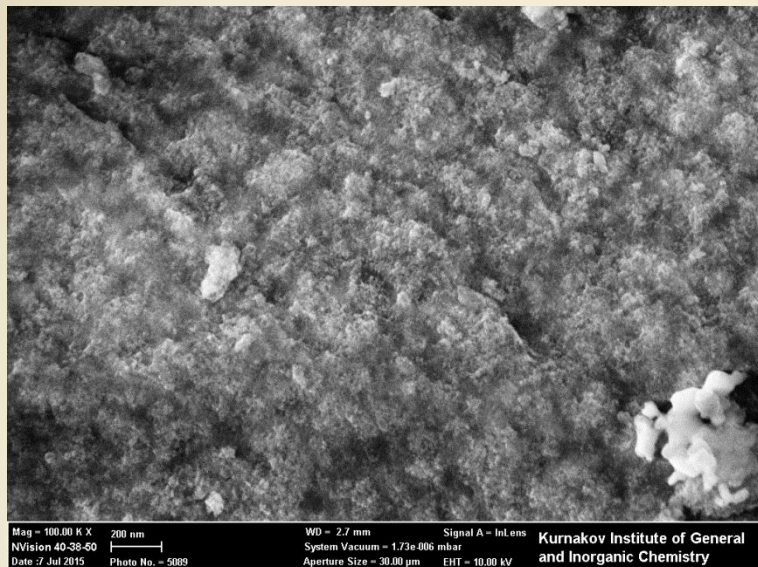
Kurnakov Institute of General  
and Inorganic Chemistry



# Растровая электронная микроскопия

$\text{CoFeO}_4 + \text{SiO}_2$  (800<sup>0</sup>C)

$\text{CoFeO}_4 + \text{SiO}_2$  (1000<sup>0</sup>C)

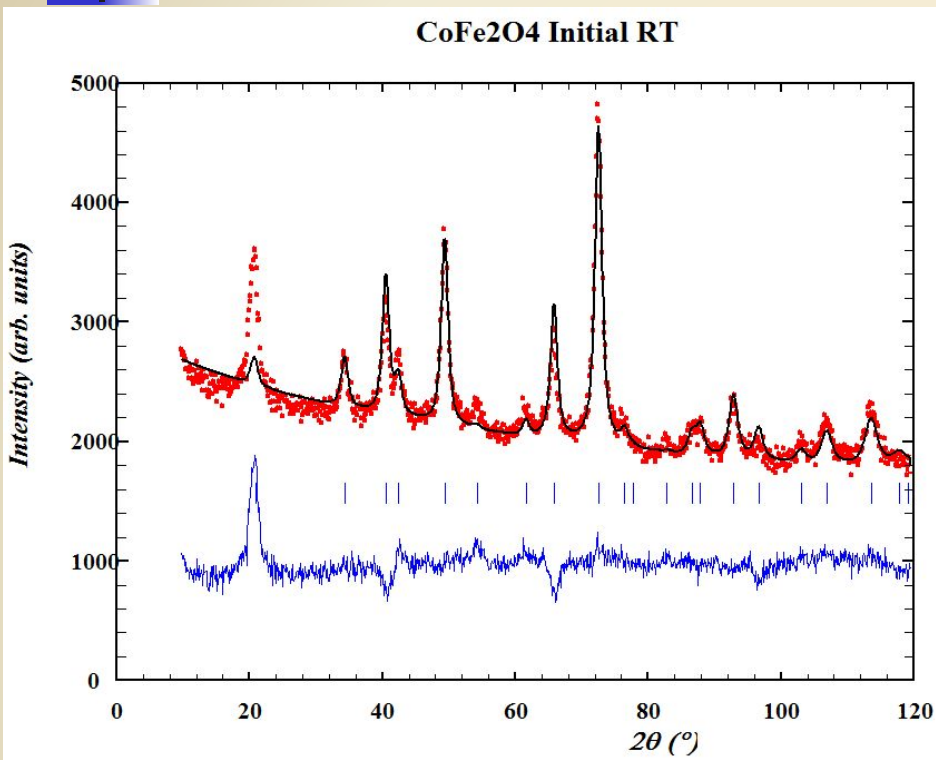


Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry

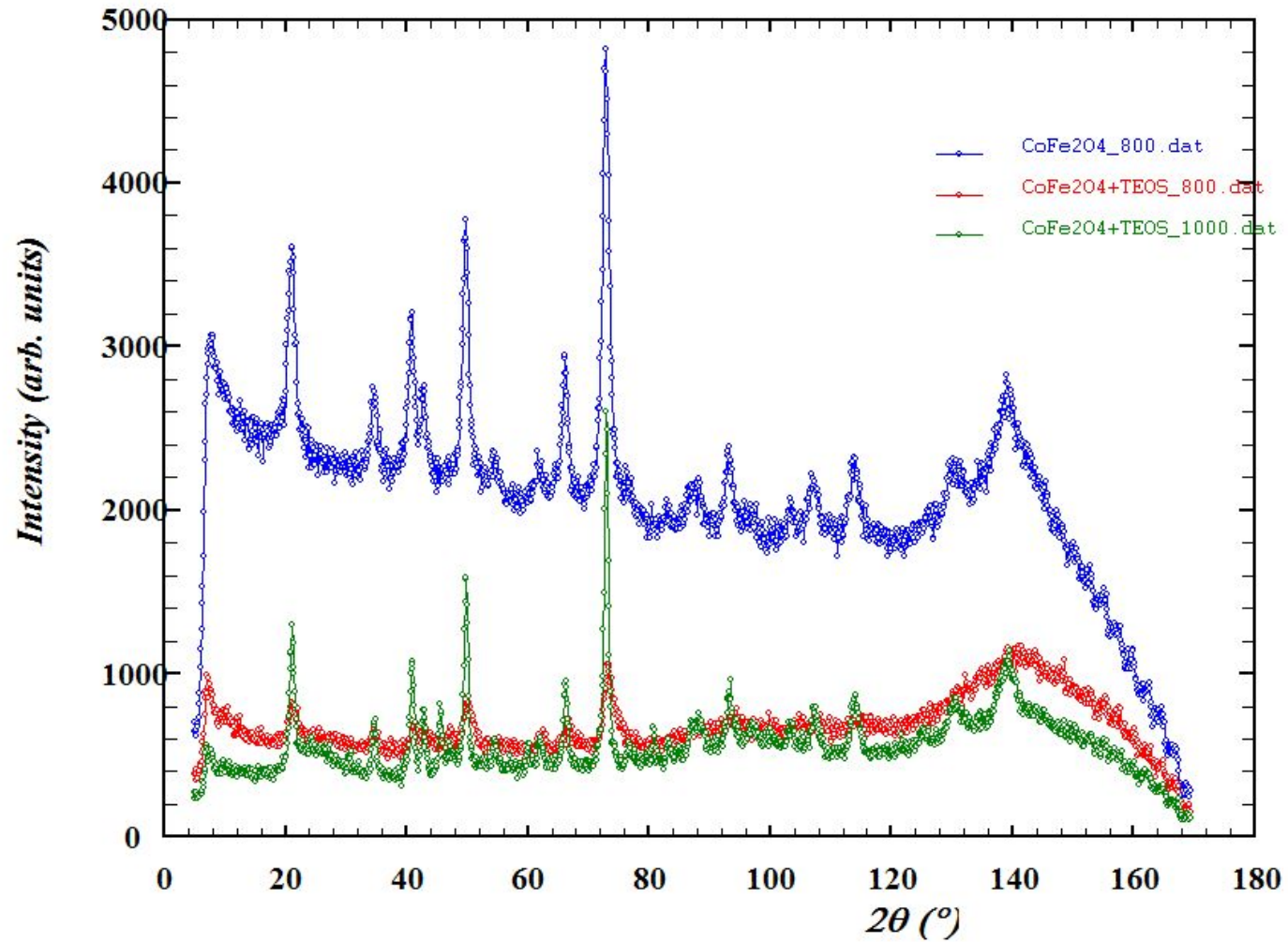


Данный образец имеет кубическую структуру с пространственной группой **Fd-3m** в обозначении Германа-Могена и - **F4vw2vw3** в обозначении Холла (№227, setting 2 по Международным кристаллографическим таблицам). Таким образом, структура исследуемого образца представляет собой частично инвертированную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

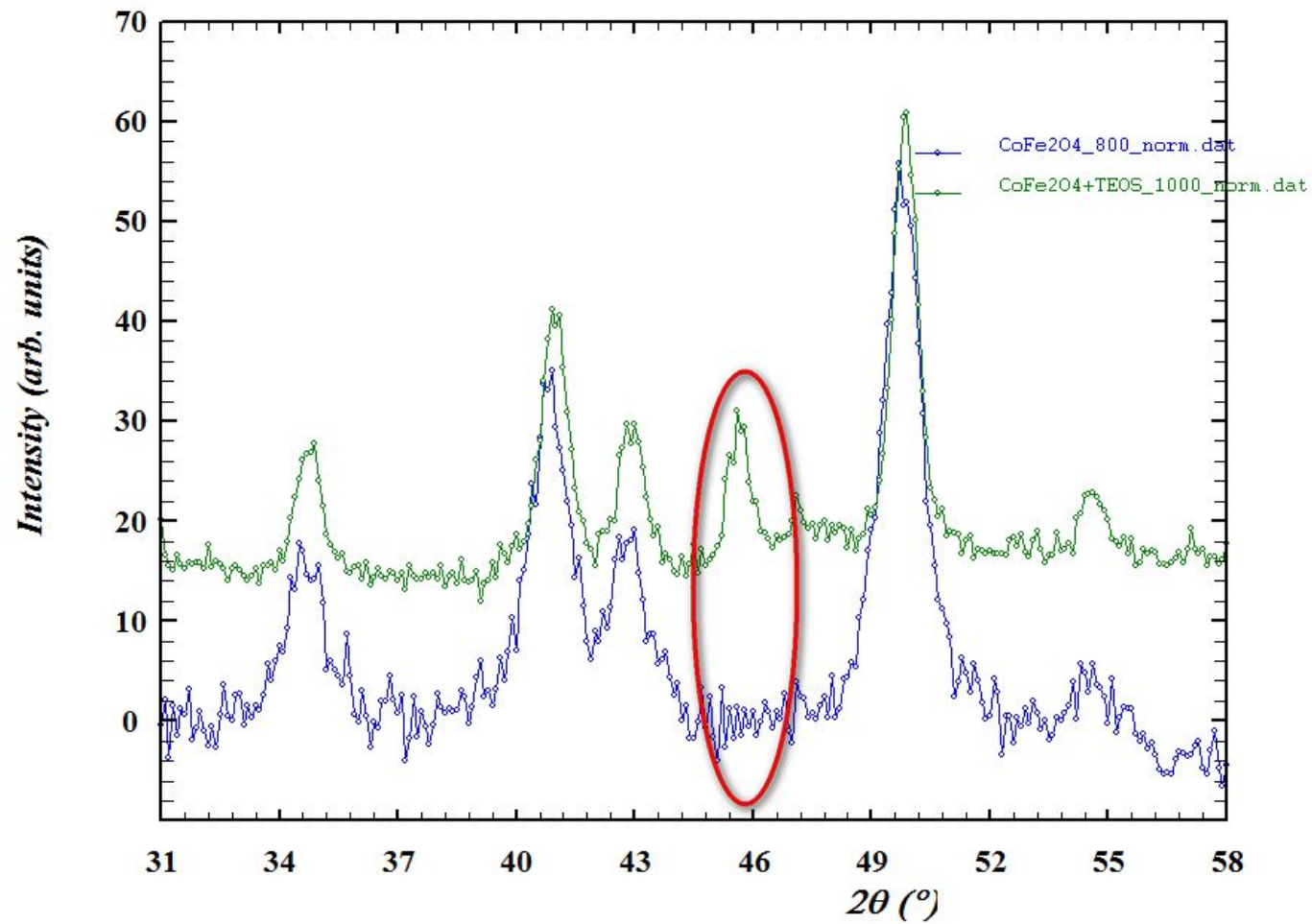
$$R_p=42.6 \quad R_{wp}=35.4 \quad R_c=14.9 \quad \chi^2=5.664$$

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



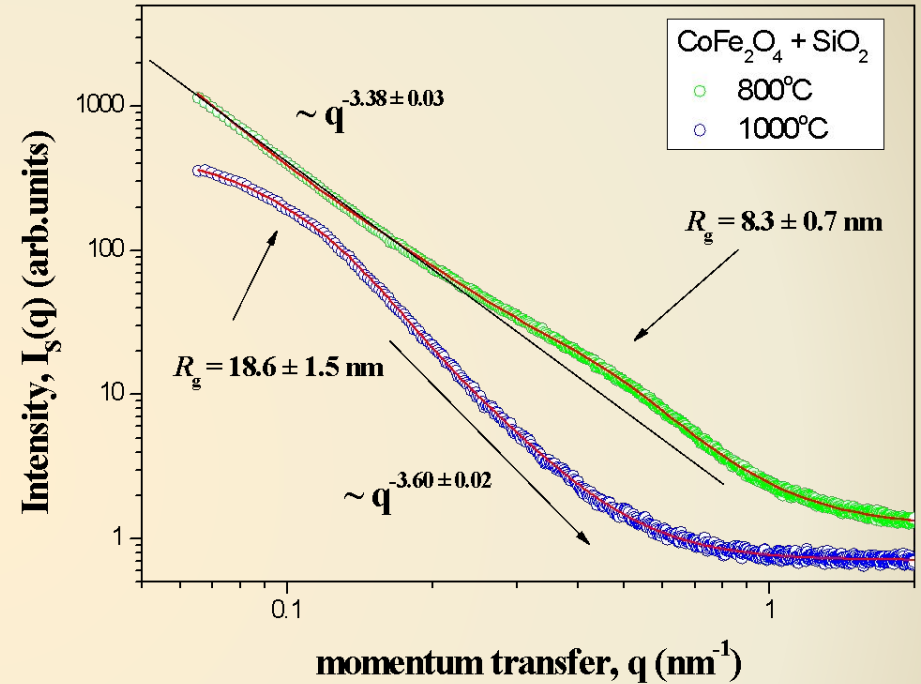
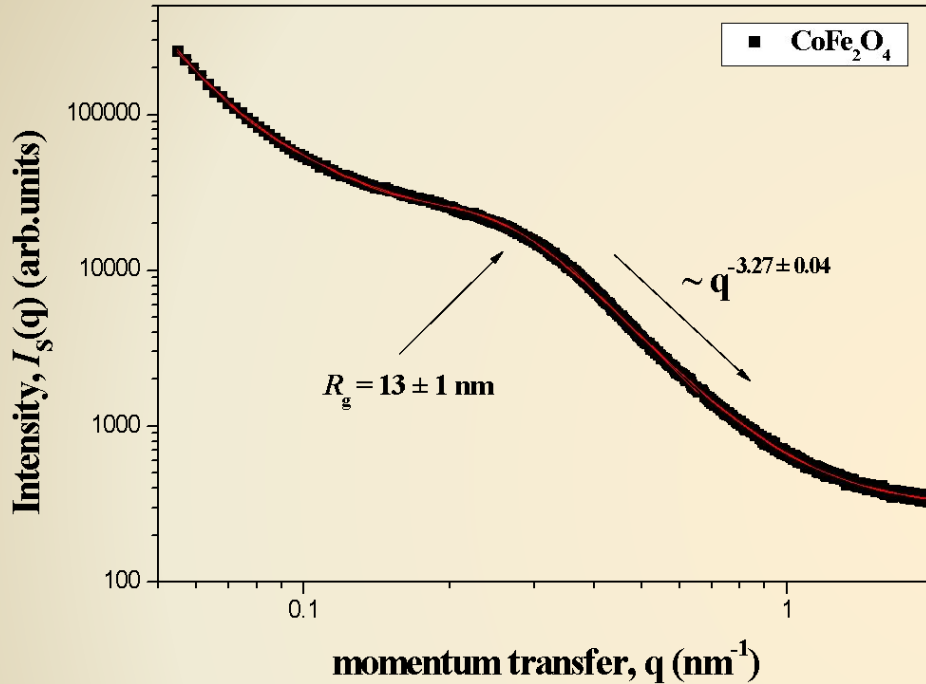
# Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей



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:

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

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

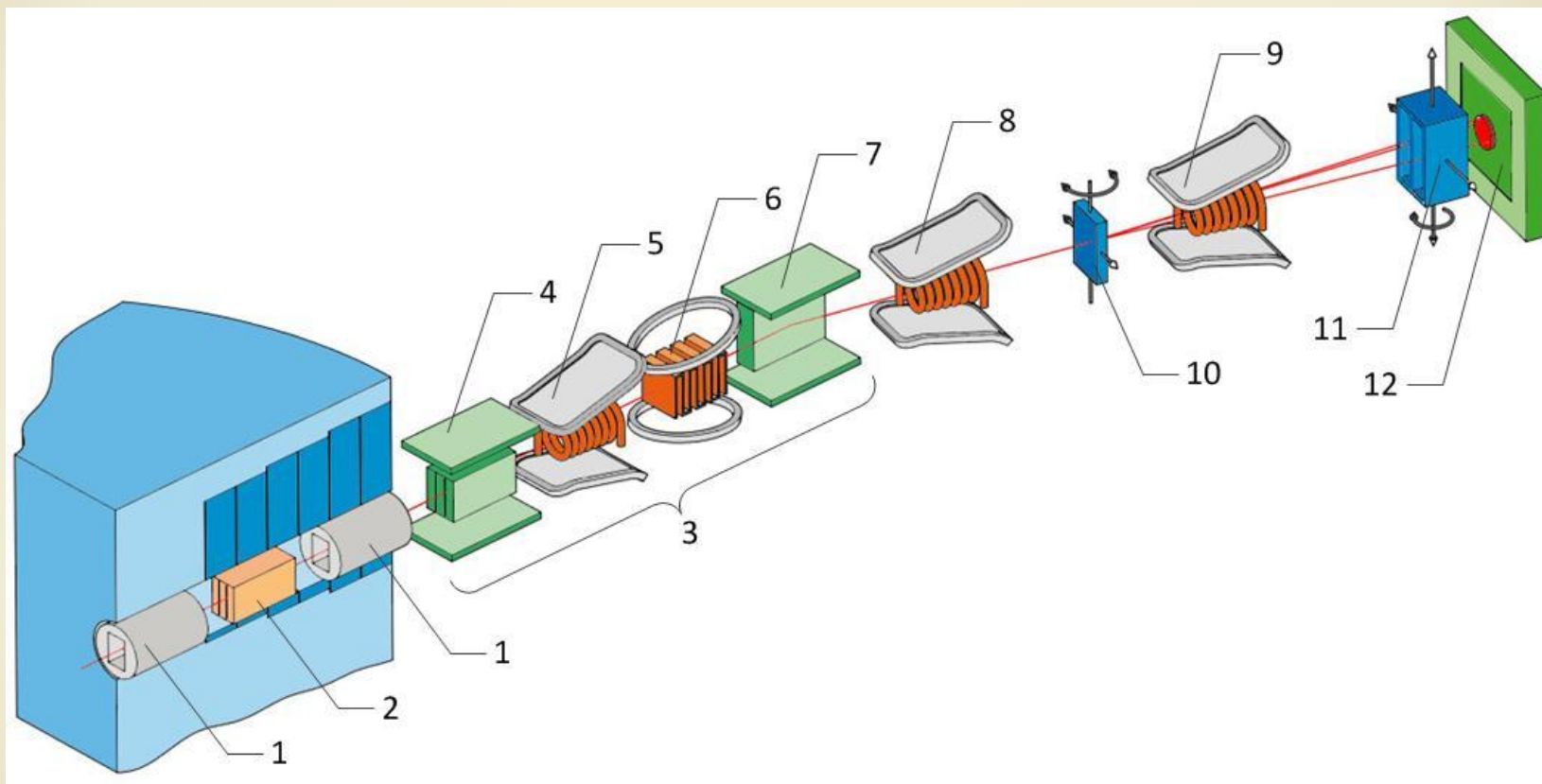
1. Магнитно-ядерная интерференция возникает, только если оба типа рассеяния осуществляются в одной и той же области  $q$ -пространства, то есть когда рассеивающая среда одновременно характеризуется как ядерным, так и магнитным контрастом.
2. Разница  $\Delta I(q)$  пропорциональна двум слагаемым:

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

При этом из закона сохранения числа частиц следует:

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

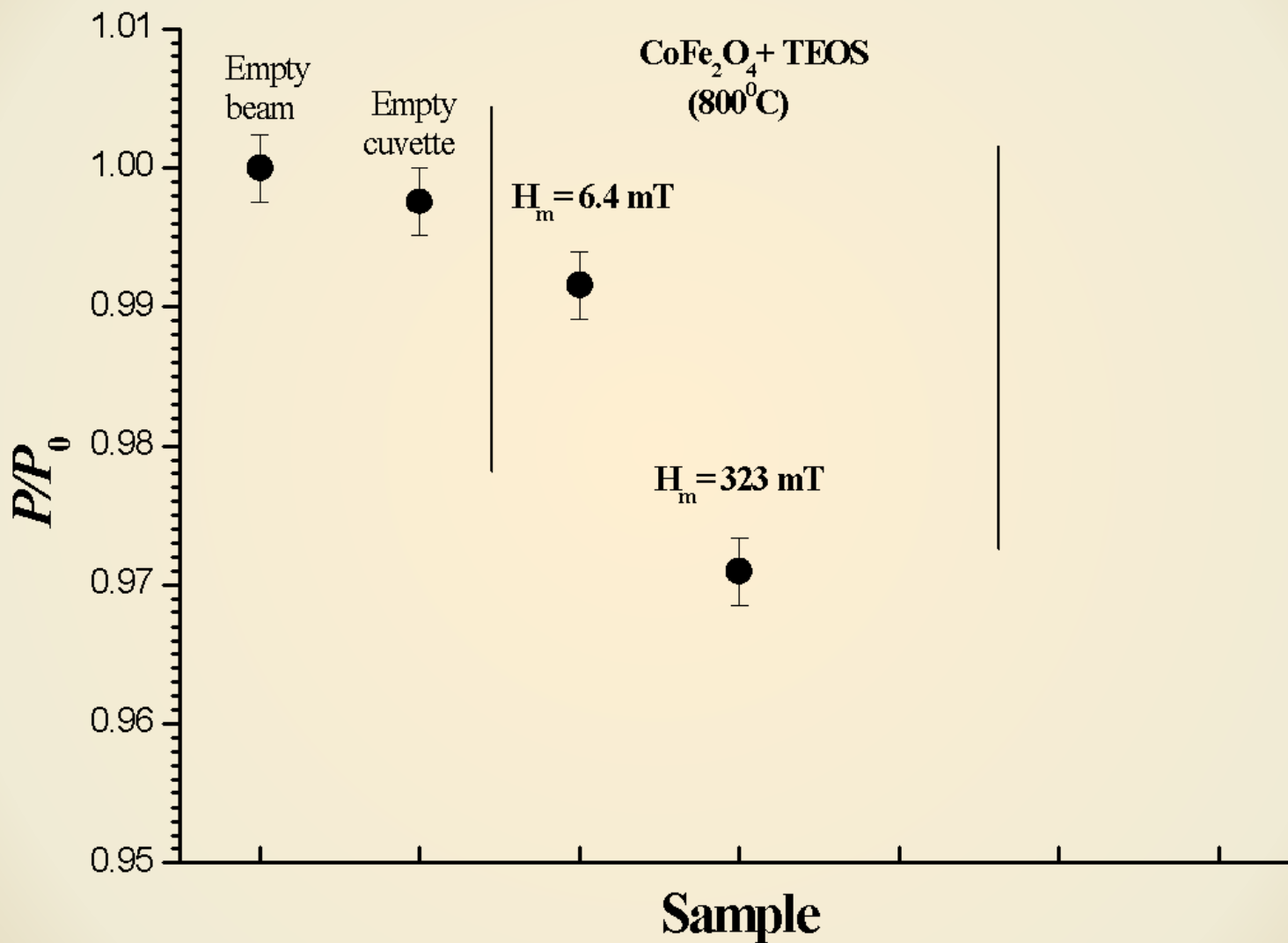
3. Метод измерения магнитно-ядерной интерференции является разностным, т.е. он само мониторируемый с физически нулевым эффектом при отсутствии магнитно-ядерной интерференции.



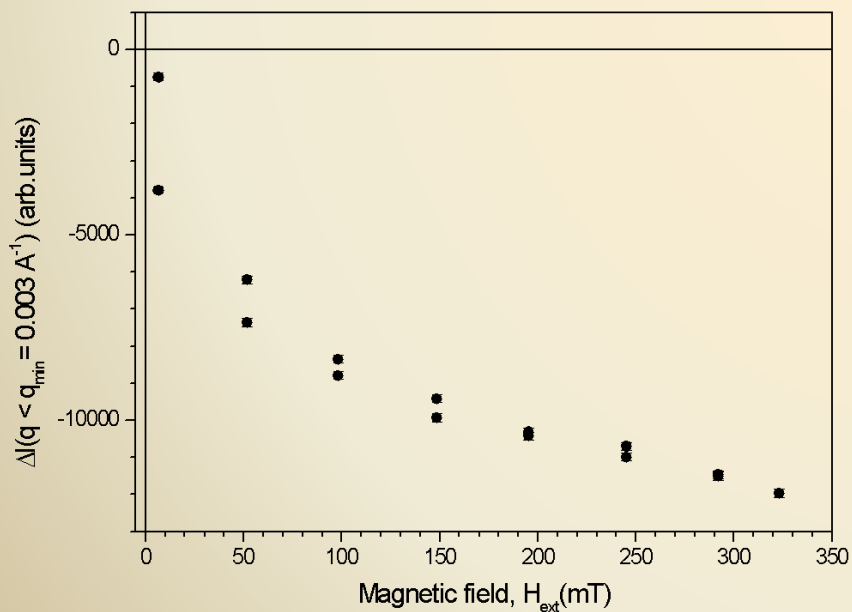
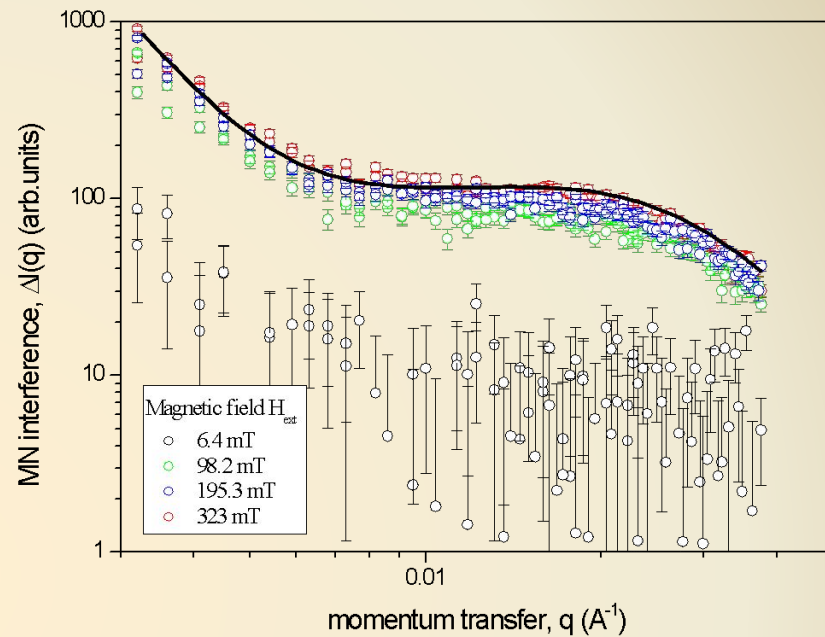
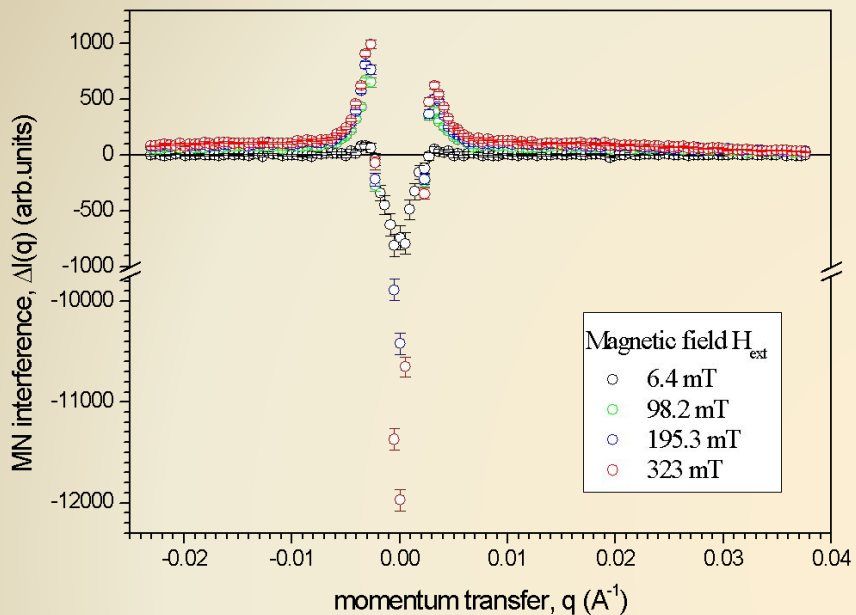
**Схема малоуглового дифрактометра поляризованных нейтронов «ВЕКТОР»**

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



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

$$\kappa = 1/R_c$$

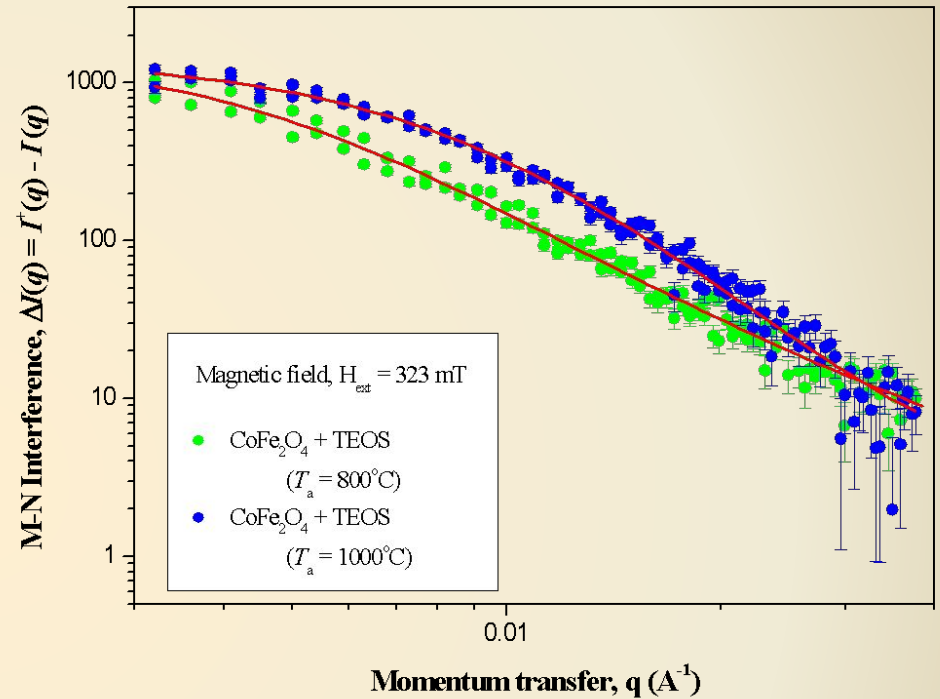
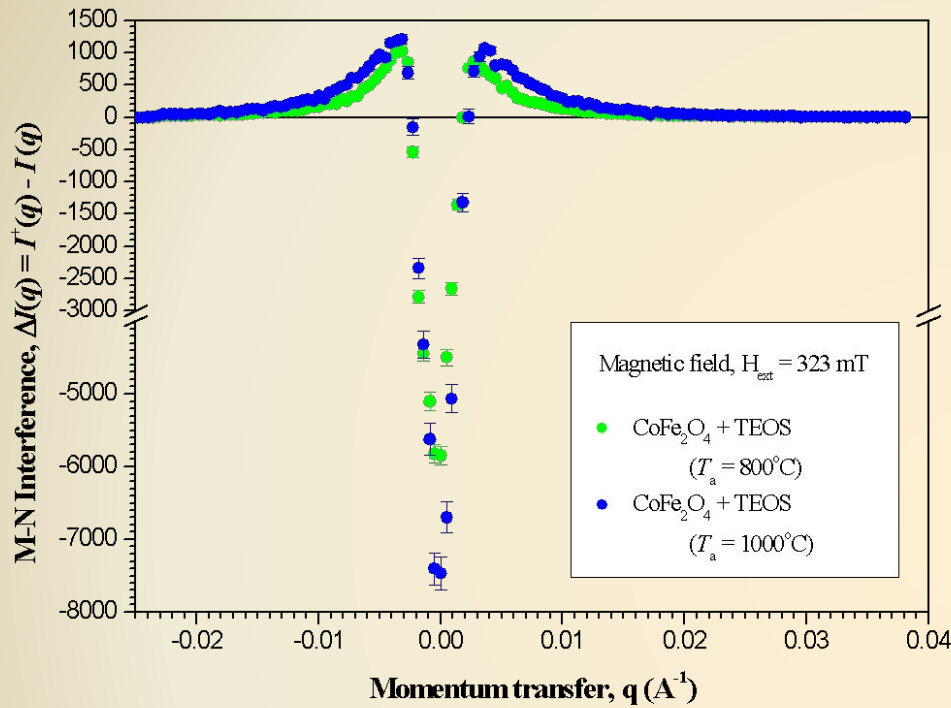
$$R_c \approx 3.9 \pm 0.5 \text{ nm}$$

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

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



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



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

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

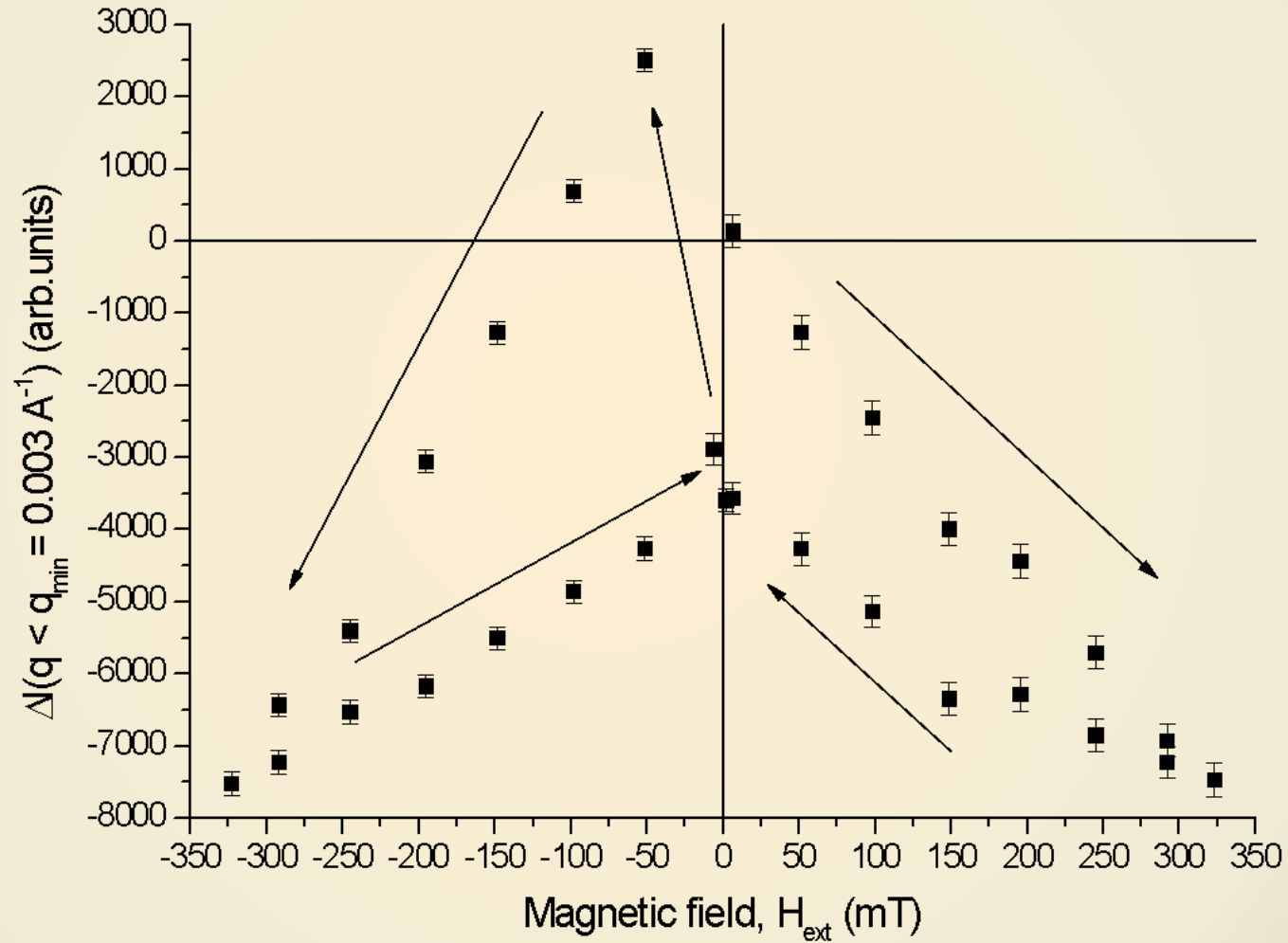
$$R_c = 20 \pm 3 \text{ nm}$$

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

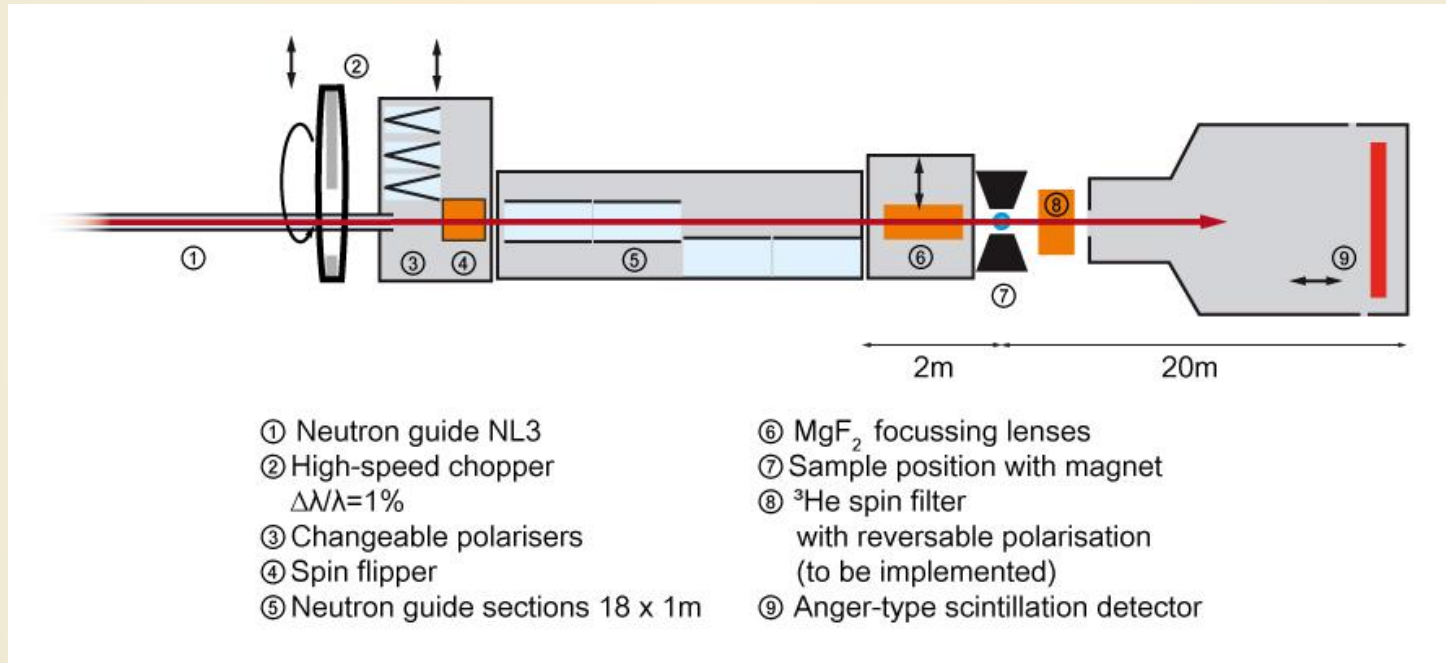
$$\Delta I_{MN}(q) = \frac{A}{(q^2 + \kappa^2)^2}$$

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

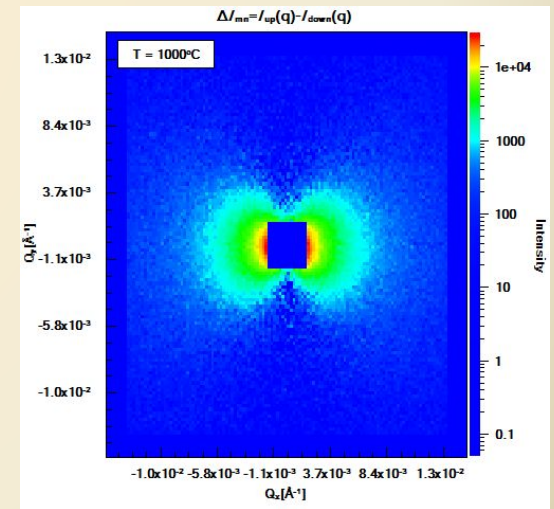
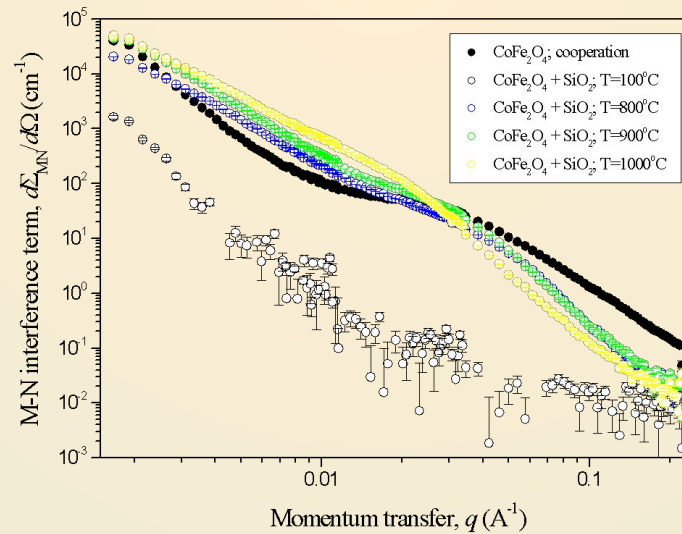
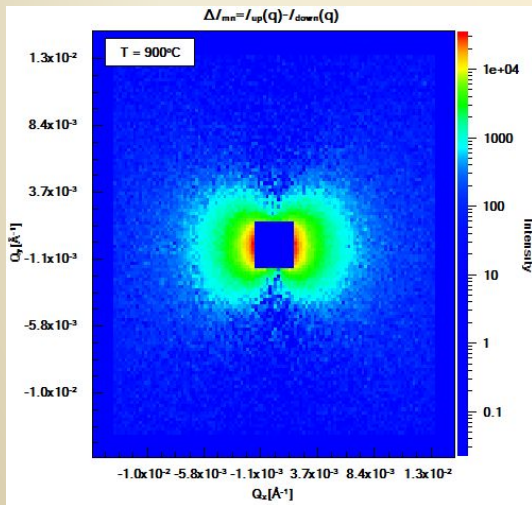
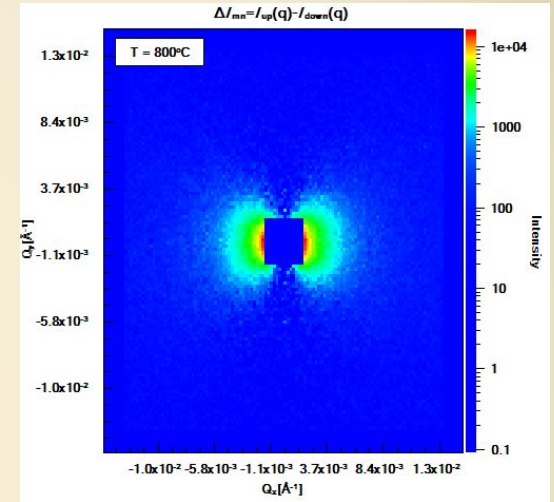
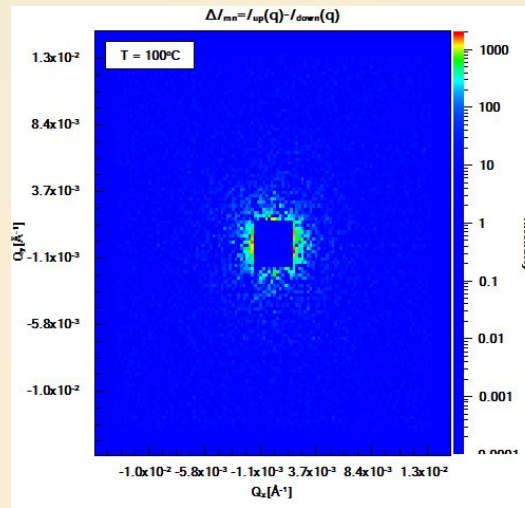
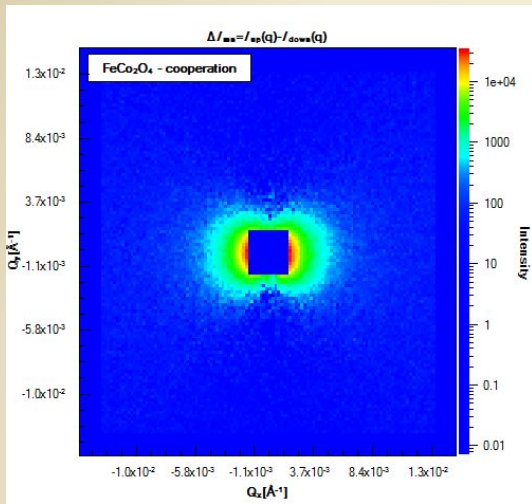
# Феррит кобальта в матрице $\text{SiO}_2$



## KWS-1 Small angle scattering diffractometer



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





---

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**