

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ
им. Б. П. КОНСТАНТИНОВА

УДК 538.9

На правах рукописи

Голосовский Игорь Викторович

ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОГО И
МАГНИТНОГО ПОРЯДКА В АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ,
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ВНУТРИ ПОРИСТЫХ
СРЕД

01.04.07 — физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Гатчина — 2007

Работа выполнена в Петербургском институте ядерной физики им. Б. П. Константинова Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, академик РАН
Изюмов Юрий Александрович;

доктор физико-математических наук, профессор
Гуфан Юрий Михайлович;

доктор физико-математических наук, профессор
Балагуров Анатолий Михайлович;

Ведущая организация:

Российский научный центр "Курчатовский Институт".

Защита состоится "___" _____ 2007 в ___ ч. на заседании диссертационного совета Д 002.115.01 при Петербургском институте ядерной физики им. Б. П. Константинова Российской академии наук по адресу: 188300, Ленинградская обл. г. Гатчина, Орлова роща.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ПИЯФ РАН.
Автореферат разослан "___" _____ 2007.

Ученый секретарь
диссертационного совета

И. А. Митропольский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Одной из важнейших задач современной физики твердого тела является изучение наноструктурированных материалов. Их необычные свойства важны, прежде всего, для использования в практических целях, в то же время физические исследования хорошо известных, классических материалов, ограниченных малыми размерами, являются важной задачей фундаментальной науки.

В общем плане все наноструктурированные материалы можно рассматривать как обычные соединения, которые синтезированы в искусственно созданных границах, в условиях так называемой "ограниченной геометрии". Это могут быть соединения, внедренные в различные пористые среды (или нанокомпозиты), фазы с нанометровыми размерами в сплавах, пленки и другие объекты.

Все эти объекты имеют общие черты. Во-первых, их физические размеры сравнимы с длинами атомных, магнитных и других взаимодействий. Во-вторых, число атомов на границах наночастиц, которые находятся в условиях сильного локального нарушения симметрии, а также в условиях воздействия со стороны окружающей среды (матрицы, подложки и другое), сравнимо с общим числом атомов в системе. Поэтому, в таких системах обычное рассмотрение, когда атомами на поверхности пренебрегают, неприменимо.

Среди наноструктурированных материалов особенно интересны нанокомпозиты, которые получаются путем химического синтеза (или другим способом) разных соединений внутри нанопористых сред. Эти среды (матрицы) могут быть как инертными, так и обладающими специфическими свойствами, например сегнетоэлектрическими. Прогресс в технологии позволяет получать наноструктурированные соединения внутри самых разных матриц, которые отличаются размерами и топологией пор.

В последние годы сильно возрос интерес к магнитным наночастицам в связи с потенциально возможным использованием в устройствах со сверхплотной регистрацией данных. Однако, существует физическое ограничение на максимальную плотность записи, известное как "суперпарамагнитный предел". С уменьшением размеров частиц энергия магнитной анизотропии, ответственная за удержание магнитного момента по отношению к кристаллографическим осям, становится сопоставимой с тепловой энергией и система теряет устойчивый магнитный порядок. Один из способов решения проблемы - это организация дополнительного взаимодействия между магнитным моментом и некоей внешней магнитной системой, которое стабилизирует магнитный порядок. Это можно

реализовать, например, в пленочных системах. Появились данные, что стабилизация также возможна на поверхности нанопористой среды. В этой связи исследования наноструктурированных магнетиков приобретают особо важное значение.

Современное состояние исследований. Исследования фазовых переходов плавление-отвердевание, переходов в сверхпроводящее состояние, сегнетоэлектрических переходов в "ограниченной геометрии" ведутся достаточно давно, однако, мало что известно о магнитных явлениях. Физические свойства магнитных нанокompозитов практически не изучены. Большинство опубликованных работ по физическим свойствам соединений, наноструктурированных внутри пористых сред, связано с исследованиями жидкостей. Только в последние годы появились работы по синтезу и свойствам твердофазных соединений в пористых средах. Работ по структурным исследованиям частиц с помощью классической дифракции очень мало. В большинстве случаев ограничиваются стандартной рентгенографией с целью определения основных параметров внедренного соединения. Это обусловлено трудностью синтеза достаточного объема наночастиц для дифракционных исследований. Поскольку количество внедряемого материала незначительно, и дифракционные рефлексы сильно размыты из-за размерного эффекта, регистрируемый сигнал, особенно в случае дифракции нейтронов, очень слабый. Такие исследования возможны только на высокопоточных реакторах и синхротронных источниках рентгеновского излучения.

Цель работы и объекты исследований. Цель представленной работы — систематическое исследование атомной и магнитной структуры, атомных колебаний, фазовых переходов и связанных с ними структурных искажений в антиферромагнитных оксидах в условиях "ограниченной геометрии". Антиферромагнитные оксиды переходных металлов, в частности MnO , CoO , $\alpha-Fe_2O_3$ (гематит) и ферримагнитный оксид $\gamma-Fe_2O_3$ (магемит) были выбраны потому, что в дифракции нейтронов на таких соединениях магнитные и ядерные рефлексы разделены. Это дает возможность изучать магнитную и атомную структуру независимо.

В качестве матриц-носителей использовались пористые среды с разным размером пор и топологией: нанопористые стекла (vucorTM) со случайной системой взаимопроникающих пор и мезопористые матрицы с регулярной системой каналов типа MCM-41 и MCM-48. Эти матрицы из аморфного кварца (SiO_2) наиболее подходят для дифракционных исследований, поскольку не дают Брегговских рефлексов.

Кроме того, как примеры других форм "ограниченной геометрии"

представлены исследования магнитного порядка в эпитаксиальной пленке MnF_2 и в супер-магнитомягких сплавах $\text{Fe}_{73.5}\text{CuNb}_3(\text{Si,B})_{22.5}$, известных как FINEMET. С целью более полного понимания физики атомных колебаний в "ограниченной геометрии" представлены нейтронографические исследования наноструктурированных свинца и селена — материалов, где эффекты атомного движения особенно сильны.

Научная новизна. Представленная работа является систематическим исследованием структуры, морфологии, магнитного упорядочения и фазовых превращений в новом топологическом классе магнетиков, а именно, магнетиков в условиях "ограниченной геометрии". Получены следующие научные результаты:

1. Экспериментально доказано существование наночастиц в виде анизотропных "нанолент" или "нанонитей" внутри каналов мезопористых матриц типа МСМ-41 и МСМ-48 /1/. Обнаружено, что в наночастицах MnO внутри матрицы МСМ-48 с гироидальной системой каналов дальний позиционный порядок отсутствует /2/.

2. Развита оригинальный метод оценки размеров наночастиц, сочетающий профильный анализ дифрактограмм от квазидвумерных объектов и численные расчеты формы линии по формуле Дебая /1/.

3. Получены новые экспериментальные данные показывающие, что кристаллическая структура и стехиометрия наночастиц в "ограниченной геометрии" может заметно отличаться от структуры и стехиометрии в обычных образцах /3, 4/.

4. Нейтронографически и методом электронного парамагнитного резонанса показано наличие спинового беспорядка на поверхности наночастиц /5, 6, 7/. Этот беспорядок обуславливает новые свойства магнетиков в "ограниченной геометрии", а именно:

— уменьшение среднего магнитного момента /3, 5, 6, 8, 9/;

— различие магнитных моментов в октаэдрических и тетраэдрических позициях в наночастицах гемемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) /3/;

— может приводить к сосуществованию двух магнитных фаз в наночастицах гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), которые в обычном образце наблюдаются только выше и ниже спин-ориентационного перехода Морина /9/.

5. Экспериментально исследованы магнитные фазовые переходы в "ограниченной геометрии". Показано, что:

— размерный эффект приводит к "размытию" магнитного фазового перехода, в частности, разрывный переход первого рода в обычном образце MnO становится непрерывным переходом в "ограниченной геометрии" /5, 8/;

— характер магнитного перехода в MnO внутри каналов МСМ матриц трансформируется с уменьшением диаметра канала, показывая пониженные размерности магнитной системы к квазиодномерному случаю /6/;

— температура Нееля и критические индексы зависят от топологии пористой среды и размеров пустот /6/;

— несмотря на отсутствие регулярной атомной решетки в MnO внутри матрицы МСМ-48 с гироидальной системой каналов сохраняется фазовый структурный переход, обусловленный магнитострикцией /2/.

6. Для некоторых образцов MnO внутри каналов МСМ матриц обнаружен неизвестный ранее "возвратный" низкотемпературный переход от ромбоэдрической фазы к кубической, который сопровождается резким увеличением параметра решетки и появлением внутренних напряжений /10/.

7. Обнаружены новые эффекты в "ограниченной геометрии", обусловленные взаимодействием матрицы и внедренного материала, а именно:

— увеличение фактора Дебая-Уоллера при понижении температуры в магемите /3/;

— необычное "замерзание" атомных колебаний вдоль гексагональной оси в селене, наноструктурированном внутри пористого стекла /11/.

— анизотропия колебаний вдоль и перпендикулярно оси пор в анизотропных наночастицах свинца в пористом стекле /12/.

8. Определен магнитный порядок, момент и его температурная зависимость в тонких эпитаксиальных пленках MnF_2 с орторомбической кристаллической структурой, которая в обычных условиях нестабильна /13/.

9. Определена стехиометрия и магнитный момент в наноструктурированных сплавах FINEMET /14/.

Практическая значимость работы. Проведенные исследования атомной и магнитной структуры, атомных колебаний, фазовых переходов и связанных с ними структурных искажений в антиферромагнитных оксидах расширяют наши познания о физических свойствах материалов в необычных условиях "ограниченной геометрии". В частности, без детального знания магнитной структуры на поверхности магнитных наночастиц невозможно создание практических устройств с суперплотной записью информации. Обнаружение наночастиц в необычной форме "нанолент" и "нанонитей" в матрицах канального типа и развитие методов оценки их размеров может быть непосредственно использовано в целенаправленном синтезе таких частиц для катализа.

Апробация работы. Результаты исследований опубликованы в 16 ста-

тнях в реферируемых журналах и докладывались на 10 российских и международных конференциях. Доклад на секции "Магнетизм" Научного Совета РАН по физике конденсированных сред включен в научно-организационный отчет Научного Совета в качестве одного из важнейших достижений в области физики магнитных явлений за 2005 год.

Структура диссертации. Диссертация изложена на 187 страницах и состоит из введения, 7 глав и заключения, 88 рисунков; библиография — 318 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждается актуальность проблемы, современное состояние исследований, формулируется цель работы, ее научная и практическая ценность, представлен список научных результатов выносимый на защиту.

В первой главе обсуждается выбор объектов и экспериментальных методик для исследования магнетизма в "ограниченной геометрии".

Матрицы. Из большого числа известных способов получения магнитных наночастиц в представленной работе использовался метод прямого химического синтеза в заранее приготовленных пористых матрицах. Этот метод не имеет ограничений ни по типам матриц, ни по внедряемому соединению и позволяет синтезировать достаточно большое количество материала, что дает возможность проводить нейтронографические исследования.

В качестве пористых сред использовались пористые матрицы из аморфного кварца: пористые стекла vucog^{TM} и мезопористые матрицы МСМ-41 (или SBA-15) и МСМ-48. Пористое стекло имеет связанную сеть случайно расположенных пор с узким распределением размеров пустот. Изменяя условия термической обработки можно получать стекла с разным диаметром пор. Объем, занимаемый порами, зависит от диаметра и может составлять 20-40 % от объема матрицы. Большинство наших исследований выполнено с матрицей, которая имеет диаметр пор $70(3) \text{ \AA}$ с общим объемом пустот $\sim 30 \%$ от общего объема матрицы.

Матрица МСМ-41 имеет систему параллельных гексагонально упакованных каналов. Диаметр каналов может быть разным, от 20 до 100 \AA . Совсем недавно в семействе мезопористых матриц появился новый объект - матрица МСМ-48 с необычными свойствами. В этой матрице каналы имеют симметрию кубических пространственных групп. Поверхность стенок канала точно соответствует так называемой периодической минимальной поверхности, формируя двойную гироидальную мезоструктуру с трехмерной сетью каналов. Система каналов формирует два зеркаль-

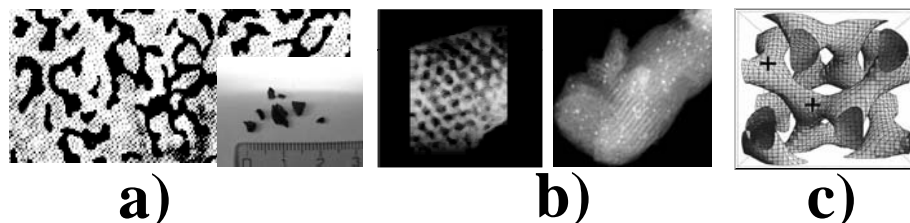


Рис. 1. а) Микрофотография сечения пористого стекла, б) каналы в матрице МСМ-41, с) гироидальная система каналов в матрице МСМ-48.

ных, непрерывных, разветвляющихся, самопересекающихся объема, разделенных бесконечной стенкой. Такая форма поверхности - результат баланса между граничной энергией, которая минимальна для поверхности с постоянным минимальным искривлением, и упругой энергией, минимальной на плоской поверхности.

Выбор матриц обусловлен следующими обстоятельствами: аморфный кварц не дает дифракционных рефлексов, это инертный материал, химически не взаимодействующий с внедренной наночастицей, кроме того, кварц имеет высокую температуру плавления, что делает возможным высокотемпературный синтез. На рисунке 1 показаны пористые среды, которые использовались в экспериментах.

Химический синтез магнетиков из растворов нитратов внутри матриц-носителей проводился в Петербургском физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе. Жидкие нитраты хорошо смачивают аморфный кварц и заполняют пустоты, при этом коэффициент заполнения зависит от внедряемого соединения и составляет порядка 40-60 %. Легкоплавкие металлы внедрялись в пористую матрицу из расплава под давлением. Для исследований были синтезированы и характеризованы следующие соединения: MnO , CoO , Co_3O_4 , CuO , $\gamma-Fe_2O_3$, $\alpha-Fe_2O_3$, Ni , Fe , Se , Pb , Ga , KD_2PO_4 и другие.

Большая внутренняя поверхность матриц способствует тому, что внедренные оксиды занимают внутренние пустоты. Действительно, совокупный анализ нейтронной и рентгеновской дифракции, электронного парамагнитного резонанса и измерений намагниченности показал, что даже в матрицах, которые существуют в виде порошков, внедренные оксиды занимают только пустоты канала. Оксидов на поверхности микро-гранул порошка в пределах точности дифракционного эксперимента не обнаружено.

Антиферромагнетики. Оксиды $3d$ -металлов всегда занимали важное место в физических исследованиях. С ними связаны открытия высокотемпературной сверхпроводимости, "колоссального" магнитосопротивления и другие эффекты. Оксиды с гранцентрированной кубической решеткой: MnO, CoO, NiO и FeO являются классическими объектами для исследования магнетизма, что и определило их выбор для исследования магнетизма в "ограниченной геометрии".

Магнитная структура этих оксидов состоит из чередующихся ферромагнитных подрешеток, которые антиферромагнитны по отношению друг к другу. Однако направление моментов для всех оксидов разное. Если в MnO магнитные моменты лежат в плоскости (111), то в FeO моменты направлены вдоль оси [111], а в CoO они наклонены к плоскости (111) под углом около 10° . Для реальных исследований оказались пригодными только два оксида MnO и CoO, поскольку стехиометрический FeO нестабилен, а NiO имеет слишком большую температуру Нееля.

В магнитной структуре оксидов моменты в первой координатной сфере фрустрированы. Искажение кубической структуры, которое сопровождается магнитным порядком, снимает фрустрации и минимизирует энергию обмена, т. е. упругая деформация и магнитный порядок взаимосвязаны. В MnO наблюдается ромбоэдрическое (тригональное) искажение кристаллической решетки, тогда как в CoO наблюдается тетрагональное искажение, сопровождаемое слабым моноклинным искажением.

Разная магнитная симметрия приводит к разному магнитному поведению: если в MnO магнитный порядок появляется разрывным переходом первого рода при 117 К, то в CoO наблюдается непрерывный магнитный переход при 290 К. Было показано, что различие в обменных интегралах между ближайшими параллельными спинами и между ближайшими антипараллельными спинами, обусловленное искажением кубической структуры, стабилизирует магнитный порядок и обеспечивает разрывный характер перехода в MnO.

Магнитные оксиды железа: магнетит (Fe_3O_4), магемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) известны с античных времен. Они широко распространены в природе и находят важное практическое применение. В последние годы основной интерес сфокусирован на наноструктурированных частицах, которые стали популярными объектами для модельных исследований.

Экспериментальные методы и установки. Несомненно, что для структурных исследований рентгеновская дифракция является предпочтительным методом, однако систематическое исследование магнитных

явлений невозможно без дифракции нейтронов. С помощью упругого рассеяния нейтронов можно изучать размер и анизотропию магнитоупорядоченных областей, а из тензора тепловых факторов Дебая-Уоллера можно получить данные о тепловых колебаниях и их анизотропии.

В наших структурных исследованиях использовалась рентгеновская дифракция высокого разрешения на синхротронных источниках. В сочетании с численным моделированием формы дифракционной линии этот метод позволяет определить размеры и форму исследуемых наноструктурированных объектов, а также определить структурные искажения, связанные с магнитным упорядочением, и их температурную зависимость. Измерения проводились на станции WDIF 4C источника синхротронного излучения LURE (Университет Орсе, Франция) и на станции ID31 источника ESRF (Гренобль, Франция).

Большинство нейтрон-дифракционных исследований были выполнены на дифрактометре G6-1 Лаборатории Леона-Бриллуэна (Сакле, Франция) с длиной волны нейтрона 4.732 \AA . Поскольку интенсивность рассеяния на поликристаллическом образце пропорциональна квадрату длины волны, этот дифрактометр является весьма светосильным. Однако, большая длина волны приводит к малому числу наблюдаемых рефлексов. Поэтому также использовались дифрактометр G4-1 Лаборатории Леона Бриллуэна и дифрактометры E9 и E2 Института Хана-Майтнера (Берлин, Германия). Нейтронографические эксперименты по исследованию атомных колебаний проводились на дифрактометре SLAD Лаборатории нейтронных исследований в Студсвике (Швеция).

Предварительные измерения проводились на многосчетчиковом порошковом дифрактометре, установленном на реакторе ВВР-М ПИЯФ. Это один из первых отечественных дифрактометров с 48-счетными каналами и тонкими пленочными коллиматорами созданный в 80-е годы. К сожалению, малый поток нейтронов на реакторе ВВР-М не позволил нам эффективно использовать этот прибор.

Все дифрактограммы были обработаны с помощью программы Fullprof, созданной J. Rodriguez-Carvajal, в которой реализован метод профильного анализа дифрактограмм, известный как метод Ритвельда.

Для систематических исследований одних методов дифракции недостаточно и необходимо привлечение макроскопических методов. В представленной работе использовался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), который, в совокупности с дифракционными методами, дал возможность отдельного изучения магнитного вклада от кри-

сталлизованной и аморфной частей внедренных частиц. Измерения были выполнены на спектрометре Bruker E580 Института "Jozef Stefan", (Любляна, Словения).

Во второй главе приводятся методика расчетов размеров и формы наночастиц внутри матриц с разной топологией и полученные результаты.

Профили дифракционных рефлексов от объектов внутри пористых сред оказываются сильно уширенными по сравнению с инструментальной линией. Более того, в ряде случаев форма линии существенно отличается от обычного, симметричного профиля. Уширение обусловлено двумя факторами: размерным эффектом и внутренними напряжениями. Из-за различной угловой зависимости эти вклады можно разделить. В большинстве случаев анализ формы наблюдаемых дифракционных пиков был выполнен в приближении псевдо-Войтиана, в аппроксимации Томпсона-Кокса-Гастингса. После поправки на инструментальное разрешение вычислялась интегральная ширина рефлекса (breadth) и по формуле Шеррера вычислялся средний диаметр наночастицы.

Размеры наночастиц в пористом стекле. Средние размеры исследованных в работе наночастиц варьируются от 91(2) (Co_3O_4) до 180(5) (KD_2PO_4) Å в зависимости от степени смачивания стенок матрицы синтезируемым соединением и от размера пор. Измеренные величины заметно превышают диаметр пор, что является обычным явлением для внедренных соединений и связано с тем, что кристаллизация распространяется на несколько смежных пор. Таким образом, внедренная частица является скорее агломератом (дендритным образованием), нежели сферической наночастицей, хотя и изотропной в смысле порошковой дифракции.

Из теории дифракции хорошо известно, что анизотропия формы ведет к систематическому изменению ширины рефлексов. Такой эффект наблюдался в случае наночастиц свинца внутри пористого стекла, который практически не смачивает аморфный кварц [12]. Все рефлексы типа hhh имеют систематически меньшую ширину, т. е. наночастицы имеют вытянутую форму вдоль оси [111].

Анализ дифракционных профилей с учетом одноосной анизотропии показал, что наночастицы вытянуты вдоль оси поры и меньший диаметр определяется стенками пор. Такой вывод согласуется с результатами сканирующей электронной микроскопии, из которых следует, что направленная кристаллизация нанометровых частиц свинца в равновесном состоянии происходит вдоль направления [111].

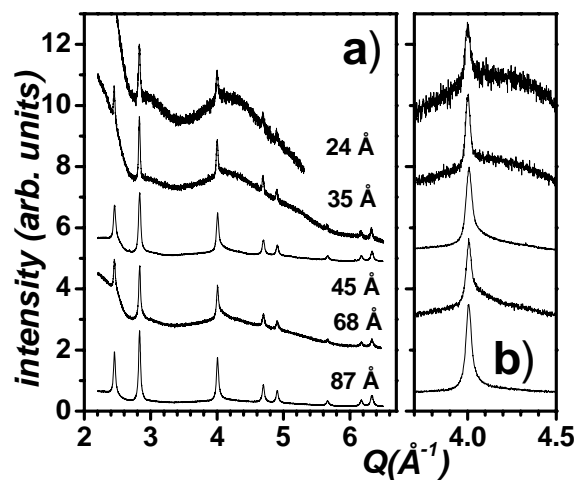


Рис. 2. а) Рентгенограммы от MnO внутри наноканалов в нормализованном масштабе. б) Отражение 220 в увеличенном масштабе.

Размеры и форма наночастиц в каналах МСМ матриц /1/. Форма наночастиц MnO внутри каналов мезопористых матриц типа МСМ-41 оказалась сильно отличающейся от формы наночастиц в пористом стекле. Дифракционные эксперименты показали, что форма линии в ряде случаев имеет специфический "пилообразный" (saw-tooth) асимметричный профиль, характерный для дифракции на двумерной структуре и хорошо известный по экспериментам на углеродных нанотрубках, слоях графита или тонких слоях различных адсорбатов на графите (рисунки 2).

В матрицах с большими диаметрами каналов (47-87 Å) ядерные пики оказались асимметричными, в то время как в матрицах с меньшим диаметром каналов (24 Å и 35 Å) форма пиков оказалась симметричной. Однако дальнейшие исследования показали, что в тех же матрицах, но с большей степенью заполнения каналов оксидом, форма линии на образцах с малым диаметром канала также оказалась "пилообразной".

Анализ дифракционного профиля и численное моделирование. Известно, что дифракция от двумерной решетки имеет две специфические особенности: во-первых, "пилообразный" профиль и, во-вторых, смещение максимума дифракционного пика от Брегговской позиции к большим углам дифракции. Эффект смещения, который мы будем на-

зывать дальше как "сдвиг Уоррена", приводит к некоторому "эффективному" параметру элементарной ячейки, который меньше, чем истинный параметр ячейки, соответствующий трехмерному случаю. Этот эффект был использован для оценки размеров наночастиц.

Чтобы провести профильный анализ с сильно асимметричными отражениями, использовался так называемый "расщепленный профиль". В этой модели каждый пик разделен на левую и правую части относительно положения, определяемого регулярной решеткой с "эффективным" параметром.

Оказалось, что такое приближение весьма удовлетворительно описывает наблюдаемые рентгенограммы. Для матриц с малыми каналами уточненный "эффективный" параметр ячейки оказался близким к $3D$ -величине в отличие от матриц с большими каналами, т. е. разные "эффективные" параметры решетки соответствуют различным формам наночастиц, которые будем называть в дальнейшем как "нанолисты" и "нанонити".

Чтобы лучше понять реальную структуру внедренных объектов, было предпринято численное моделирование дифракционных профилей основанное на классической формуле Дебая. Такой подход применим для объекта любой формы и предполагает, что ориентация дифрагирующих объектов полностью случайна.

"Нанолисты" и "нанонити" в МСМ-матрицах и оценка их размеров. В принципе, тонкие слои MnO внутри каналов могли кристаллизоваться в форме цилиндрических поверхностей из-за капиллярного эффекта, поскольку кристаллизация происходила из раствора. В то же время энергетически более выгодны плоские объекты. Чтобы выяснить этот вопрос, мы выполнили численное моделирование дифракции на различных фрагментах идеальной двухмерной квадратной решетки, вписанной в цилиндрическую поверхность, а именно: полный цилиндр, ограниченная цилиндрическая поверхность, многоугольная поверхность и плоский слой. Анализ показал, что дифрагирующие объекты наиболее вероятно состоят из плоских фрагментов в виде полос или лент.

Из теории дифракции известно, что в случае объектов анизотропной формы уширение пика зависит от угла между вектором рассеивания и осью анизотропии и обратно пропорционально так называемому "истинному размеру" объекта, а именно, его толщине вдоль вектора рассеивания. Если объект имеет цилиндрическую или слоистую форму, его "истинный размер" различен для разных векторов рассеивания. Мы не знаем реальный вклад в дифракционные отражения от слоев с различ-

ной кристаллографической ориентацией, поскольку не знаем направление роста нанокристаллов внутри каналов. Поэтому невозможно получить количественные оценки непосредственно из уширения пика. Однако "сдвиг Уоррена" не очень чувствителен к форме пика, поэтому оценки размеров дифрагирующих объектов можно сделать, сравнивая измеренный и численно рассчитанный "сдвиг Уоррена" для объектов разных размеров и ориентаций.

В результате были получены следующие оценки размеров наночастиц: "наноленты" имеют толщину несколько ячеек (4-9 Å), ширину порядка диаметра каналов и длину $\sim 270-350$ Å. Максимальные размеры "нанонитей" оказались меньше $\sim 170-200$ Å. В последнем случае оказалось, что экспериментальный профиль, измеренный для матрицы с диаметром 35 Å, лучше всего соответствует диаметру внедренной наночастицы 22(4) Å. Однако, такой диаметр значительно меньше, чем диаметр канала, т. е. наночастица не заполняет канал полностью.

В третьей главе приводятся результаты исследований атомного порядка в наночастицах.

Кристаллическая структура и стехиометрия в "ограниченной геометрии". Структурные исследования внедренных соединений показывают большое разнообразие вариантов. Например, в Se, наноструктурированном в пористом стекле, реализуется стабильная структура с пространственной группой $R\bar{3}121 / 11/$. Похожая ситуация наблюдается с металлическим галлием. Хотя Ga имеет несколько полиморфных модификаций, измеренная при 250 K нейтронограмма удовлетворительно описывается в известной для обычного Ga орторомбической пространственной группе $Cmca$.

В то же время обнаружен и обратный пример, когда в условиях "ограниченной геометрии" реализуется структура, которая нестабильна в обычных условиях — сегнетоэлектрик KD_2PO_4 в пористом стекле $/4/$. Профильный анализ нейтронограмм показал, что они не описываются в рамках пространственных групп, известных для стабильных модификаций. Моделирование дифракционного профиля показало, что наблюдаемая нейтронограмма лучше всего описывается в моноклинной группе $P2_1$, которая действительно существует при комнатной температуре, однако, она превращается в тетрагональную уже через несколько дней.

Следует заметить, что реализация структурной модификации, которая в обычных условиях не существует или нестабильна, наблюдается не только в пористых средах. В главе 7 диссертации обсуждается магнитная структура в эпитаксиальной пленке MnF_2 которая имеет ортором-

бическую структуру $\alpha\text{-PbO}_2$, известную только при высоком давлении и температуре.

В оксидах MnO и CoO кристаллическая структура NaCl, равно как и тип структурных искажений, обусловленных магнитострикцией, сохраняется, причем стехиометрия не отличается от обычных образцов с точностью не хуже одного процента. Оксиды железа более активны в процессе синтеза, поэтому стехиометрия наночастиц отличается от обычных образцов. Например, профильный анализ гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) внутри пористого стекла показывает, что 4.9(1) % кристаллографических позиций Fe являются пустыми, т. е. внедренный гематит является нестехиометрическим /9/.

Более сложная ситуация наблюдалась в магемите ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) /3/. Рентгенограммы показали, что внедренный оксид действительно имеет структуру инверсной шпинели. Однако, профильный анализ с учетом уравнения электронейтральности показал, что наноструктурированный магемит имеет структурную формулу $(\text{Fe}_{0.81}^{3+} \square_{0.19})[\text{Fe}_{0.91}^{3+} \square_{0.09}]_2\{\text{O}_{0.97}^{2-} \square_{0.03}\}_4$, а не обычную формулу $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}_{5/6}^{3+} \square_{1/6}]_2\{\text{O}^{2-}\}_4$. В этой форме записи круглые скобки относятся к тетраэдрическим пустотам, а квадратные к октаэдрическим, символ \square соответствует вакансиям. В отличие от обычного магемита с вакансиями только в октаэдрических позициях, наноструктурированный оксид имеет вакансии и в тетраэдрических позициях.

Ближний атомный порядок в наночастицах MnO внутри матрицы МСМ-48 с гироидальной системой каналов. Вышеприведенные примеры показывают, что наночастицы, внедренные в разные пористые среды, обладают "дальним" атомным порядком. Во всяком случае наблюдаются Брегговские рефлексы, которые достаточно хорошо описываются в рамках дифракционной теории для регулярной решетки. Однако было обнаружено, что в случае наночастиц MnO синтезированного внутри каналов мезопористой матрицы МСМ-48 с гироидальной системой каналов регулярность атомной решетки нарушена /2/.

Анализ системы рефлексов на малых углах дифракции, которая соответствует пространственной группе $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$, дает параметр элементарной ячейки системы каналов $a_0 = 79.70(5) \text{ \AA}$ и дифракционную корреляционную длину примерно 310 \AA . Следует отметить, что для матрицы МСМ-41 с таким же диаметром канала дифракционная корреляционная длина, рассчитанная из уширения пика от гексагональной решетки, оказалась только $233(3) \text{ \AA}$ /1/. Это означает, что гироидальная высокосимметричная система каналов является более совершенной, чем система

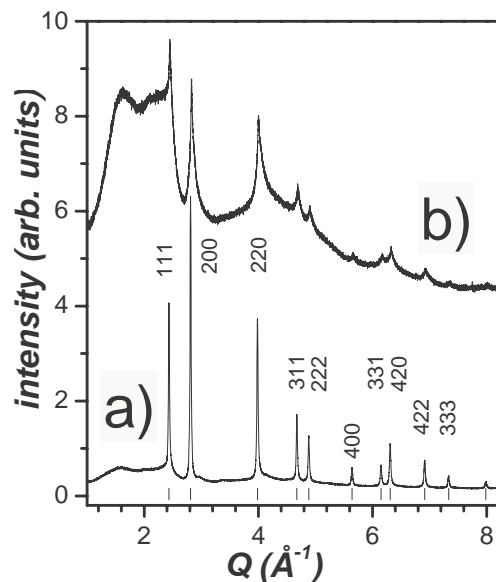


Рис. 3. Рентгенограммы MnO в матрицах MCM-41 (a) и MCM-48 (b). Штрихи отмечают положения рефлексов.

параллельных каналов.

На рисунке 3 показаны рентгенограммы, измеренные для двух матриц MCM-41 и MCM-48 с параллельной и гироидальной системой каналов, но с одним и тем же диаметром канала. Большая разница в диффузном фоне объясняется различным отношением объема пустот к полному объему аморфного кварца, а также различным количеством аморфного MnO. Асимметричная форма линии свидетельствует, что в обоих случаях реализуется форма "наноленты".

Оценки, сделанные разными методами, приводят к длине "наноленты" в MCM-48 равной $53(3)$ Å, что существенно меньше чем в матрице MCM-41 — $260(4)$ Å. Оказывается, что величина $53(3)$ Å близка к расстоянию между двумя ближайшими точками ветвления в матрице MCM-48 (отмеченные на рисунке 1с крестами). Это значит, что кристаллизация MnO заканчивается где-то в этих точках. Таким образом, в отличие от матриц с другой топологией в матрице с гироидальной системой каналов есть естественное ограничение длины наночастицы.

Анализ модельных дифракционных профилей, рассчитанных по фор-

муле Дебая, показывает, что экспериментальный профиль не может быть описан в рамках стандартной дифракции на регулярной решетке. Однако хорошо известны случаи, когда частичная неупорядоченность атомной структуры вызывает дифракционные пики, подобные Брегговским рефлексам. Замечательным примером может служить дифракция на монослое благородных газов, адсорбируемых на графите или в смектических жидких кристаллах, где дифракционная форма линии описывается в рамках фононного механизма, который разрушает атомную периодичность в решетках малой размерности.

В случае этого механизма функция парной корреляции $\langle \mathbf{U}(\mathbf{R}), \mathbf{U}(0) \rangle \sim R^{-\eta}$. Здесь $\mathbf{U}(\mathbf{R})$ — отклонение положения атома в позиции \mathbf{R} от средней величины. Такая зависимость, известная как алгебраическое разрушение корреляций, приводит к функции рассеяния $S(\mathbf{Q}) \sim |\mathbf{Q} - \mathbf{q}|^{-2+\eta}$. Она хорошо описывает "хвосты" около Брегговских рефлексов с переданным импульсом \mathbf{q} , в то время как "расходимость" в точке $\mathbf{Q} = \mathbf{q}$ "снимается" эффектом конечного размера.

Так как фононный механизм зависит от температуры, форма линии должна также меняться с температурой. Однако мы не наблюдали никаких изменений формы линии в температурном интервале 10 - 300 К. Аппроксимация экспериментальных профилей степенным законом не увенчалась успехом. Оказалось, что практически полное совпадение $S(Q)$ около Брегговского положения можно получить используя экспоненциальный закон, а именно, $S(Q) \sim \exp(-|Q - q| \cdot \eta)$.

Отсюда следуют два важных вывода: во-первых, внедренные анизотропные наночастицы настолько малы, что регулярной решетки уже нет. Во-вторых, в рассматриваемом случае фононный механизм не является доминирующим фактором в разрушении атомного позиционного порядка.

Аморфная составляющая внедренных соединений. Большая совокупная внутренняя поверхность внедренных наночастиц приводит к новым особенностям, которых нет в случае обычных образцов. Например, поскольку не удается избежать присутствия воздуха в нанопорах даже при хранении в инертной среде, кристаллизованный MnO постепенно преобразуется в аморфный. Этот процесс почти незаметен в случае пористого стекла, однако в матрицах канального типа с большей внутренней поверхностью почти половина кристаллизованного MnO через 1.5-2 года аморфизуется. Иная картина наблюдается в случае наноструктурированного CoO, который примерно через год полностью окисляется до почти стехиометрического Co₃O₄.

В дифракционном эксперименте кристаллизованная часть внедренного соединения дает характерные Брегговские рефлексы, тогда как диффузный фон складывается из двух компонент: диффузное рассеяние на аморфном кварце и диффузное рассеяние на аморфной составляющей внедренного магнетика.

Диффузное рассеяние на аморфной матрице при небольших переданных импульсах в простейшем случае аппроксимируется как сумма Дебай-подобных функций. В результате подгонки оказывается, что рассчитанные расстояния между ближайшими атомами в материале матрицы близки к известным в литературе расстояниям Si-O и O-O в силикатных тетраэдрах SiO₄. Температурные измерения показывают, что эти расстояния практически не меняются, то есть размеры полостей в стеклянной матрице не зависят от температуры /15, 16/. Последнее обстоятельство, как будет показано ниже, оказывает заметное влияние на физические свойства внедренного соединения.

Пример спонтанной кристаллизации аморфного Se в нанопорах. В случае Se аморфная составляющая появляется в результате физических причин. Кристаллическая структура тригонального Se состоит из жестких, слабо связанных между собой спиральных цепочек. Поэтому кристаллический Se легко переходит в аморфное состояние и наоборот, сохраняя короткие фрагменты спиралей (иногда восьмичленные кольца) как структурные единицы. Этот процесс сильно ускоряется в "ограниченной геометрии" и становится спонтанным /11/.

Анализ нейтронограмм показал, что диффузное рассеяние от Se внутри пористого стекла не совпадает с диффузным рассеянием от пустой пористой матрицы. Однако дополнительные пики точно совпадают с пиками на картине диффузного рассеяния от аморфного Se, т. е. селен находится в порах матрицы не только в кристаллическом, но и в аморфном состоянии.

С увеличением температуры диффузное рассеяние от аморфного Se в порах падает, а интенсивность Брегговских рефлексов растет, т. е. происходит кристаллизация. Образование кристаллического Se из аморфной фазы начинается примерно при 320 К и достигает максимума при 380-400 К, после чего начинается процесс плавления.

В четвертой главе приводятся результаты исследований магнитного порядка в наночастицах.

Магнитный порядок и магнитный момент в "ограниченной геометрии". Во всех исследованных случаях /5, 6, 8/ оксиды марганца и кобальта ниже температуры Нееля (T_N) показывают систему

магнитных рефлексов с полуцелыми индексами, которая соответствует антиферромагнитному порядку в гцк решетке с волновым вектором $\mathbf{k} = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$. Из профильного анализа нейтронограмм следует, что в случае MnO во всех типах матриц магнитные моменты лежат в плоскости (111). В CoO внутри пористого стекла моменты составляют угол $9.5(3)^\circ$ с плоскостью, что согласуется с литературными данными для обычных образцов.

В случае MnO и CoO внутри пористого стекла рассчитанные величины магнитного момента $3.84(4) \mu_B$ и $2.92(2) \mu_B$ оказались заметно меньше, чем моменты свободного иона или моменты в обычном образце $4.892 \mu_B$ и $3.80(1) \mu_B$, соответственно.

В MnO из уширения магнитных рефлексов был вычислен усредненный размер магнитной области для разных температур /5/. Эта величина оказалась значительно меньше, чем размер наночастицы: $102(2) \text{ \AA}$ против $144(2) \text{ \AA}$. Уменьшение магнитного момента и меньший размер области с магнитным порядком по сравнению с размером наночастицы объясняется случайным "скашиванием" спинов на поверхности, т. е. формированием слоя со спиновым беспорядком вблизи стенок пор. Подобное явление наблюдалось во всех наших экспериментах с магнитными наночастицами, независимо от топологии пористой среды. Из уширения магнитных пиков были оценены размеры магнитных доменов в канальных матрицах. Оказалось, что длины доменов в каналах с различными диаметрами фактически одинаковы — около 180 \AA .

Появление спинового беспорядка на поверхности наночастиц — фундаментальное явление и приводит к ряду необычных эффектов.

Магнитные моменты в октаэдрических (А) и тетраэдрических (В) позициях в магемите ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$). В многоподрешеточных магнетиках спиновый беспорядок зависит от геометрии конкретной подрешетки. Такой пример обнаружен в магемите — ферримагнетике со структурой шпинели /3/ и средним диаметром наночастицы $106(2) \text{ \AA}$.

Из интенсивностей магнитных рефлексов были рассчитаны магнитные моменты, которые в интервале 10-300 К не меняются, т. е. намагниченность находится в насыщении. Как и ожидалось, эти величины: $3.9(1) \mu_B$ и $1.6(1) \mu_B$ оказались существенно меньше магнитных моментов $4.2(1) \mu_B$ и $4.4(1) \mu_B$, измеренных в обычном образце для А и В позиций соответственно.

Из рассмотрения ближайшего окружения магнитных ионов можно оценить энергии обменного взаимодействия для каждой позиции. Если подставить величины обменных интегралов, известные для обычного ма-

гемита, то отношение энергий оказывается равным величине 2.2. Таким образом, в обычном образце момент в В-позиции связан обменным взаимодействием примерно в два раза слабее. Очевидно, что более слабо связанный спин в В-позиции должен быть разупорядочен больше вследствие нарушений локальной симметрии. Поэтому, его средняя величина будет меньше.

Существование двух магнитных фаз из-за различия констант анизотропии на поверхности и в ядре наночастицы гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Локальное нарушение симметрии для каждого спина на поверхности по сравнению с относительным порядком внутри наночастицы приводит к различной локальной магнитной анизотропии для спинов на поверхности и внутри наночастицы. Это приводит к необычному магнитному состоянию в гематите внутри пористого стекла со средним диаметром наночастицы $157(2) \text{ \AA}/9/$.

В гематите при температуре $T_m \sim 260 \text{ K}$ происходит спиновая переориентация, известная как "переход Морина". Ниже T_m моменты в двух магнитных подрешетках точно антипараллельны и упорядочены вдоль ромбоэдрической оси [111] (AF фаза). Выше T_m моменты лежат в плоскости (111) с небольшим "скашиванием" в этой плоскости, которое приводит к слабому ферромагнитному моменту, обусловленному взаимодействием Дзялошинского-Мория (WF фаза). Изменение ориентации спина связано с переменной знака константы анизотропии при T_m .

Рентгеноструктурные исследования наноструктурированного оксида показали отсутствие каких-либо примесей. В пределах статистической точности не обнаружено уширения, обусловленного внутренними напряжениями. Также не обнаружено систематического уширения рефлексов, которое могло быть связано с анизотропной формой наночастиц.

Нейтроннографические исследования показали, что как и в других наноструктурированных магнетиках, средний магнитный момент $3.33(5) \mu_B$ меньше момента в обычном образце $4.9 \mu_B$. Нейтроннограммы, измеренные при температурах 300 K и 10 K (выше и ниже перехода $T_m \sim 290 \text{ K}$), для наноструктурированного гематита оказались практически идентичными. Это означает, что переход Морина отсутствует, по крайней мере до 10 K. Более того, оказалось, что относительные интенсивности магнитных отражений не соответствуют ни одной из фаз WF или AF.

Наблюдаемые нейтроннограммы могут быть описаны двумя моделями, которые неразличимы в нейтронной порошковой дифракции. Первая модель предполагает, что магнитные моменты имеют две компоненты: в этом случае результирующий магнитный момент отклонен от ромбоэд-

рической оси на угол 72 градуса. Альтернативная модель предполагает сосуществование двух магнитных фаз: в одной фазе магнитные моменты направлены по ромбоэдрической оси, а в другой фазе магнитные моменты лежат в перпендикулярной плоскости.

Теоретико-групповой анализ показывает, что модель с магнитными моментами, отклоненными от ромбоэдрической оси, должна описываться двумя различными представлениями: одномерным и двумерным, что противоречит концепции одного неприводимого представления. Тем не менее, нейтронографические эксперименты с внешним давлением в обычном гематите показали, что с увеличением давления направление спинов действительно отклоняется от ромбоэдрической оси. Это означает, что локальная симметрия ниже ромбоэдрической, что действительно было обнаружено рентгеновской дифракцией высокого разрешения. При этом переход Морины сохраняется и магнитный порядок зависит от температуры.

В нашем случае магнитный порядок не зависит от температуры и переход отсутствует. Это означает, что магнитная анизотропия также должна быть температурно-независимой. Поэтому представляется более реалистичным предположить сосуществование двух магнитных фаз с различными направлениями моментов, которые определяются локальной анизотропией магнитного иона, причем на поверхности доминирует AF фаза, тогда как WF фаза доминирует в "ядре" наночастицы. Предложенная модель согласуется с результатами Мессбауэровской спектроскопии на свободных сферических наночастицах гематита.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) в MnO внутри пористых сред. Хорошо известно, что сигнал электронного парамагнитного резонанса обусловлен несвязанными парамагнитными спинами. В этой связи, естественно ожидать сигнал от слабо связанных спинов в магнитных наночастицах. Поэтому были предприняты исследования MnO , наноструктурированного внутри различных пористых сред, методом ЭПР [7].

В отличие обычного MnO , где ЭПР сигнал хорошо описывается одной функцией Лоренца, в случае наноструктурированного MnO , сигнал хорошо описывается только суммой двух Лоренцианов с различной шириной линии и интенсивностью. Их анализа спектров в совокупности с результатами дифракционных исследований и SQUID измерений следует, что одна из компонент ЭПР сигнала от MnO обусловлена кристаллизованным MnO , тогда как другая — аморфным MnO .

В обычном антиферромагнетике, при приближении к T_N сверху, шири-

на линии быстро увеличивается и сигнал полностью исчезает ниже T_N , поскольку длина магнитных корреляций значительно меньше, чем размер кристаллита и для их развития нет пространственных ограничений. Совсем другая картина наблюдается для наноструктурированного MnO, где длина корреляции ограничена размером наночастицы. При понижении температуры сигнал ЭПР растет и достигает широкого максимума, затем, при приближении к T_N , интенсивность быстро уменьшается. При этом сильный сигнал сохраняется ниже магнитного перехода и исчезает только при низких температурах. Сравнение температурных зависимостей ЭПР сигнала от кристаллизованного MnO внутри канальных матриц и внутри пористого стекла показывает, что они очень похожи.

Главная особенность "ограниченной геометрии" — это существование большого количества слабо связанных поверхностных спинов. Ниже магнитного перехода возникает антиферромагнитный порядок в "ядре" наночастицы, и эта часть прекращает давать вклад в ЭПР сигнал, тогда как поверхностные спины остаются неупорядоченными, что и обуславливает сильный сигнал даже при низких температурах. Анализ температурных зависимостей ЭПР-сигналов показывает взаимодействие кристаллизованной и аморфной фракций MnO.

В пятой главе приводятся результаты исследований магнитных и структурных фазовых переходов в "ограниченной геометрии".

Непрерывный переход в наноструктурированных MnO и CoO. Уже первые эксперименты с наноструктурированным MnO /5/ показали, что в "ограниченной геометрии" характер магнитного перехода меняется, из разрывного он становится непрерывным. Аппроксимация наблюдаемой зависимости магнитного момента степенным законом $m \sim (1 - T/T_N)^\beta$ дает температуру Нееля $T_N = 122.0(2)$, которую из-за критического рассеяния следует рассматривать как нижний предел, и величину критической экспоненты $\beta = 0.34(2)$.

Как и ожидалось, в CoO внутри пористого стекла наблюдается непрерывный магнитный переход /8/. Аппроксимация температурной зависимости момента дает величину экспоненты $\beta = 0.31(2)$, что превышает соответствующую величину $\beta = 0.25(2)$, измеренную нейтронной дифракцией на монокристалле.

Непрерывность и "размытие" (в англоязычной литературе используется термин "rounding") фазового перехода в "ограниченной геометрии" общее явление и следует из ограничения длины взаимодействия размерами наночастицы. Аналогичное явление наблюдалось также в сегнетоэлектрическом переходе в NaNO_2 внутри пористого стекла /15, 16/.

Температура Нееля и ферромагнитный момент на поверхности. Во всех случаях наноструктурированного MnO /5, 6/ температура Нееля хотя и зависит от размера пустот, но всегда остается выше температуры перехода в обычном образце. В то же время для наноструктурированного CoO $T_N = 278.0(5)$ К оказывается меньше по сравнению с соответствующей величиной $289.0(1)$ К для массивного образца.

Общий эффект при понижении размерности системы — это уменьшение температуры перехода, поскольку при приближении к магнитному переходу сверху длина магнитных корреляций ограничена размерами наночастицы. Граничные эффекты также уменьшают температуру фазового перехода, поскольку вблизи поверхности величины обменных констант уменьшаются из-за спиновой неупорядоченности, что ведёт к уменьшению температуры перехода в целом.

Однако локальные нарушения симметрии в наночастицах могут вызвать и обратный эффект — повышение температуры перехода. Понижение симметрии на поверхности может привести к появлению нового не критического магнитного параметра порядка, который в массивном образце запрещен. Этим параметром может быть слабый ферромагнитный момент, возникающий из-за нарушения локальной магнитной симметрии. Можно показать, что в рамках простой феноменологической теории тройное взаимодействие не критического параметра с критическими структурным и магнитным параметрами порядка приводит к увеличению температуры перехода/6/. В рамках такого подхода ферромагнитный момент и увеличение температуры Нееля связаны, что согласуется с наблюдением малых коэрцитивных полей в тех же образцах /7/ и появлением суперпарамагнитного поведения при низких температурах.

Эволюция магнитного фазового перехода в MnO внутри каналов МСМ матриц. Температурные зависимости магнитного момента наночастиц, внедренных в матрицы с различными диаметрами каналов, показаны на рисунке 4. Для сравнения также показана соответствующая зависимость для обычного образца. Видно, что с уменьшением диаметра канала характер фазового перехода меняется. Аппроксимация наблюдаемых зависимостей степенным законом показывает, что экспонента β линейно увеличивается с увеличением диаметра канала, тогда как T_N падает.

Из нейтронографических данных следует, что длины магнитных доменов в каналах различного диаметра одинаковы. Поэтому причиной наблюдаемой трансформации может быть только уменьшение диаметра магнитного домена с уменьшением диаметра канала. Это уменьшение

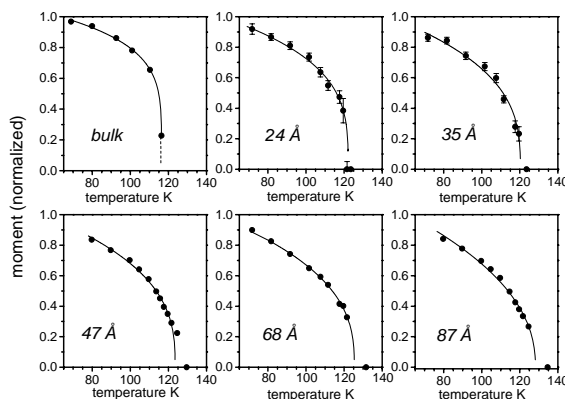


Рис. 4. Температурная зависимость нормированного магнитного момента для MnO в каналах различных диаметров. Непрерывная линия соответствует аппроксимации степенным законом.

приводит к нарастанию анизотропии и понижению размерности магнитной системы до квазиодномерной /6/.

Структурные искажения и магнетизм. Форма дифракционных отражений от наноструктурированного MnO и CoO во всех исследованных матрицах ниже температуры Нееля указывает на структурные искажения, как в обычных образцах. Хорошо известно, что в MnO угол ромбоэдрического искажения пропорционален квадрату магнитного момента, что наблюдалось в случае матриц канального типа. Однако в случае MnO внутри пористого стекла оказалось, что этот угол прямо пропорционален магнитному моменту /5/. Причина этого явления пока непонятна.

Необычный низкотемпературный переход, наблюдавшийся в MnO внутри каналов матрицы МСМ-41. Для двух образцов: MnO в матрице с диаметром канала 35 Å и в матрице с диаметром канала 68 Å наблюдалось исчезновение структурного искажения при температурах ниже 40 К /10/, много ниже температуры установления магнитного порядка. Кристаллическая структура MnO становится кубической, какой была выше магнитного перехода.

Воспроизводимость наблюдаемого явления была проверена на других образцах, которые отличались большим заполнением MnO. Оказалось, что внедренные наночастицы имеют форму "нанолент", тогда как в об-

разце с меньшим количеством кристаллического MnO, наночастицы имели форму "нанонитей" /1/. Эффект полностью сохраняется. Также не замечено какой-либо разницы при охлаждении и нагревании.

Оказалось, что исчезновение структурных искажений сопровождается резким увеличением параметра решетки, появлением внутренних напряжений и увеличением Фактора Дебая-Уоллера, т. е. наблюдается "возвратный" фазовый переход при низкой температуре. Это новое, ранее неизвестное явление, которое наблюдается только в "ограниченной геометрии". Удивительно, что нет никаких изменений в температурной зависимости магнитного момента при низкотемпературном переходе.

В классическом случае без искажений структуры нет магнетизма и наоборот. Однако в случае "ограниченной геометрии" высокая анизотропия и внутренние напряжения добавляют новые члены в свободную энергию, что может значительно изменять баланс энергии.

Фазовый структурный переход при отсутствии регулярной атомной решетки в матрице МСМ-48. В случае наночастиц MnO внутри матрицы МСМ-48 с длиной около 50 Å в форме "наноленг", где, как было показано, нет регулярной атомной решетки, наблюдался один структурный фазовый переход при температуре Нееля ~ 120 К с ромбоэдрическим искажением, как и в обычном образце /2/.

Поскольку наблюдаемые профили рефлексов хорошо описываются экспоненциальным законом, можно вычислить угол ромбоэдрического искажения и параметр решетки при различных температурах. Как и в обычном образце, параметр решетки уменьшается с уменьшением температуры, а угол растёт. Приближение температурной зависимости ромбоэдрического угла степенным законом даёт величины: $\beta = 0.49(6)$ и $T_N = 119.7(4)$ К. Последняя величина близка к T_N , измеренной для MnO в МСМ-41 с системой параллельных каналов с тем же самым диаметром, как в МСМ-48.

Полагая, что ромбоэдрический угол пропорционален квадрату магнитного момента, как наблюдалось для матрицы МСМ-41 с тем же диаметром, соответствующий показатель степени в температурной зависимости момента должен быть равен 0.25(3). Эта величина также совпадает с величиной, наблюдаемой в матрице с системой параллельных каналов с тем же диаметром /6/. Таким образом, отсутствие регулярной атомной решетки не влияет на параметры магнитного перехода.

В шестой главе приводятся результаты исследований атомных колебаний в "ограниченной геометрии".

Влияние "ограниченной геометрии" на атомные колебания проявляются самым разным образом. Например, отмечено уменьшение коэффициента термического расширения Fe, Ni и CuO в пористом стекле. Обнаружены эффекты, обусловленные взаимодействием наночастицы со стенками матрицы. Исследования магемита в пористом стекле /3/ показали, что поскольку оксид "сжимается" быстрее, чем матрица, с понижением температуры внутренние напряжения, обусловленные взаимодействием со стенками пор, исчезают. С этим связано необычное поведение фактора Дебая-Уоллера. Вместо ожидаемого "замерзания" тепловых колебаний с понижением температуры их амплитуда увеличивается.

Следует также отметить несомненную связь внутренних напряжений с появлением нового структурного фазового перехода в оксиде марганца внутри каналов матрицы МСМ-41. Кроме того, очевидна необходимость дальнейшего развития методики работы с атомными колебаниями дифракционным методом в условиях "ограниченной геометрии". Все эти обстоятельства инициировали проведение специальных исследований влияния "ограниченной геометрии" на атомные колебания. Для той цели были выбраны Pb и Se, в которых эффекты должны быть наиболее заметными.

Атомные колебания в наноструктурированном Pb. Поскольку наночастицы свинца имеют вытянутую форму вдоль оси [111], то естественно искать соответствующую анизотропию средне-квадратичного отклонения, учитывая недиагональные члены в тензоре тепловых факторов, исходя из ромбической симметрии /12/.

Действительно, профильный анализ показал, что при высоких температурах недиагональные элементы заметно отличаются от нуля. Оказалось, что атомные колебания, перпендикулярные к осям пор, слабо изменяются при высоких температурах в отличие от колебаний вдоль осей пор. Это можно объяснить тем, что стенки пор ограничивают атомное движение, в то время как вдоль оси пор атомы колеблются более свободно.

Чтобы описать средне-квадратичное отклонение использовалось степенное разложение по температуре. Оказалось, что линейный член, который соответствует хорошо известному эффекту "смягчения" частот нормальных колебаний из-за теплового расширения (эффект Грюнайзена) близок к нулю. Это означает, что "смягчение" частот колебаний из-за теплового расширения очень мало в "ограниченной геометрии" в противоположность обычному образцу, где этот эффект присутствует. Поскольку длинноволновые колебания ограничены размером наночастицы, низко-

частотная часть спектра сильно модифицирована. Эти фундаментальные изменения спектра колебаний в "ограниченной геометрии" приводят к необычным физическим свойствам.

Атомные колебания в наноструктурированном Se. Тригональный Se имеет сильно анизотропную структуру. Однако в нашем случае, из-за ограниченной статистической точности и низкого разрешения дифрактометра, не удалось обнаружить какого-либо систематического уширения дифракционных рефлексов /11/.

Из температурной зависимости интенсивности Брэгговских рефлексов были рассчитаны анизотропные тепловые факторы и величины усредненных амплитуд атомных колебаний. Как ожидалось, анизотропные усредненные амплитуды атомных колебаний в базисной плоскости и в перпендикулярном направлении сильно отличаются. Их величины совпадают с измеренными на монокристаллах.

Температурная зависимость изотропной части усредненной амплитуды для обычного образца показывает большой статический вклад. Обычно такой вклад объясняется "пиннингом" кристаллических дефектов. Однако, в исследуемом случае статические вклады в изотропную усредненную амплитуду для наночастиц и для обычного образца оказались очень близкими по величине. Поскольку наночастицы являются гораздо более дефектными объектами, чем обычный образец, большой статический вклад следует считать внутренним свойством Se.

Анизотропия атомного движения отражает высокую анизотропию кристаллической структуры Se. Действительно, взаимодействие между атомами Se в спиральной цепочке вдоль гексагональной оси намного прочнее, чем взаимодействие между цепочками. Поэтому усредненная амплитуда в базисной плоскости, соответствующая взаимодействию между цепочками, больше, чем в перпендикулярном направлении.

Однако, при низких температурах в наноструктурированном Se наблюдался новый эффект, а именно, "замораживание" атомного движения вдоль цепочки, в то время как атомное движение в перпендикулярной плоскости (движение цепочек) сохраняется. Кроме того, оказалось, что "замораживание" сопровождается появлением внутренних напряжений и изменением формы кристаллизованных наночастиц. Наблюдаемый эффект объясняется механическим "блокированием" наночастиц Se матрицей при низких температурах.

"Ограниченная геометрия" не ограничивается нанопористыми средами. Возможны самые разнообразные наноструктурированные системы. В седьмой главе приводятся два примера использования рассеяния тепло-

вых нейтронов для определения магнитного момента в двух наноструктурированных системах: в нанокристаллических ферромагнитных сплавах и тонких магнитных пленках.

Нейтроннографическое исследование нанокристаллических сплавов FINEMET $Fe_{73.5}CuNb_3(Si,B)_{22.5}$. Эти сплавы были первыми наноккомпозитами, которые нашли широкое применение в промышленности в качестве магнитно-мягких материалов. Аморфные сплавы FeSi с малыми добавками металлов/металлоидов получают сверхбыстрым закаливанием. После отжига получается аморфная металлическая матрица, в которой диспергированы наночастицы. Исследовались три состава с различным содержанием Si и B. Цель исследования состояла в определении кристаллической структуры, стехиометрии и магнитного момента /14/. В нанокристаллических сплавах, где относительный объем наночастиц намного больше, чем в пористых средах, можно вычислить магнитный момент, измеряя дифракцию во внешнем магнитном поле и без поля.

Анализ нейтронограмм показывает, что образцы с большим содержанием Si имеют структуру DO₃ типа или Fe₃Si, в то время как образец с малым содержанием имеет оцк структуру A2, (α -FeSi). Оказалось, что согласовать результаты профильного анализа и отношение измеренных интенсивностей в поле и без поля можно только, если принять, что допирующий элемент, который отвечает за магнитно-мягкие свойства, находится в фиксированных позициях, а не распределен случайно. Измерения в магнитном поле дали возможность рассчитать факторы заселенности Fe, Si и B и определить состав, а также вычислить магнитный момент.

Магнитный порядок в тонких эпитаксиальных пленках MnF₂. Двухподрешеточный антиферромагнетик MnF₂ привлекает заметное внимание в последнее время в связи возможным применением в быстро развивающейся области спинтроники. Известно, что при использовании в качестве подложки кристаллического кремния с буферным слоем CaF₂ толстая, порядка микрона, пленка MnF₂, выращенная методом молекулярно-лучевой эпитаксии, кристаллизуется в орторомбической структуре α -PbO₂, которая существует только при высоком давлении и температуре.

Нейтроннографические эксперименты с целью определения магнитной структуры в орторомбической фазе были выполнены на пленке MnF₂ с размерами 22×14×0.001 мм на спектрометре IN3 Института Лауэ-Ланжевена (Гренобль, Франция). Из-за отсутствия 4-кружного гониометра было измерено ограниченное число рефлексов при двух возмож-

ных ориентациях пленки. Тем не менее, этого оказалось достаточно, чтобы определить магнитную структуру.

Сканирование обратного пространства показало, что вектор распространения магнитной структуры в орторомбической модификации $\mathbf{k} = 0$, как и в тетрагональном MnF_2 . Из сопоставления результатов теоретико-группового анализа с экспериментом определена магнитная структура соответствующая антиферромагнитной структуре типа G с моментами вдоль оси кристаллографической оси c , которая лежит в плоскости пленки. Хотя кристаллические структуры в тетрагональной и орторомбической фазах различаются способом упаковки октаэдров, в обоих случаях наблюдается похожая двухподрешеточная антиферромагнитная структура, что обусловлено близостью геометрий обменных связей.

Из интегральных интенсивностей магнитных рефлексов определена величина магнитного момента $4.90(5) \mu_B$, близкая к моменту свободного иона, и ее температурная зависимость. Аппроксимация этой зависимости степенным законом дает $T_N = 67.19(7) \text{ K}$, что близко к температуре Нееля для обычного MnF_2 $T_N = 67.3 \text{ K}$ и критический индекс $\beta = 0.50(2)$, который практически совпадает с индексом в приближении среднего поля. Последнее означает слабую анизотропию в пленке, что обусловлено ее большой толщиной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная работа является систематическим исследованием антиферромагнетиков MnO , CoO , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 и других соединений, наноструктурированных в пористых средах, в условиях "ограниченной геометрии" дифракционными методами.

Показано, что *форма и размеры внедренных частиц* варьируется от изотропной наночастицы в пористом стекле до анизотропных "нанонитей" или "нанолент" в матрицах МСМ-41 типа. Для оценки размеров наночастиц разработана оригинальная методика, основанная на специфике дифракции на квазидвумерных объектах и численных расчетах профиля дифракционного рефлекса.

Наблюдаемое *атомное упорядочение в наночастицах* может быть самым разным, от "дальнего" порядка, когда позиционный порядок распространяется на всю наночастицу, до "ближнего" атомного порядка, как в матрице МСМ-48. Стехиометрия также может заметно отличаться от обычных образцов. В "ограниченной геометрии" обнаружены структурные модификации, которые нестабильны в обычных условиях. Наряду с кристаллизованными наночастицами в большинстве случаев присут-

ствует *аморфная составляющая*.

В наноструктурированных магнетиках наблюдается *дальний магнитный порядок*, как в обычных образцах. Однако средний магнитный момент оказывается меньше из-за формирования спинового беспорядка на поверхности. Наличие поверхностного слоя с неупорядоченными спинами и относительно магнитоупорядоченного ядра приводит к новым эффектам. В магемите обнаружено заметное различие моментов в октаэдрической и тетраэдрической позициях. Для объяснения наблюдаемой магнитной структуры в гематите предложена модель двух сосуществующих магнитных фаз с разной анизотропией, которые соответствуют фазам наблюдаемым выше и ниже спин-ориентационного перехода Морина.

Электронный парамагнитный резонанс на MnO внутри нанопористых сред, интерпретированный на основе дифракционных данных, показывает взаимодействие аморфной и кристаллизованной фракций. В отличие от обычных образцов, ниже температуры Нееля в наноструктурированных антиферромагнетиках наблюдается сильный ЭПР-сигнал от слабо связанных, поверхностных спинов.

Магнитные фазовые переходы в "ограниченной геометрии" непрерывны, что является фундаментальным размерным эффектом. В матрицах канального типа с уменьшением диаметра канала форма наночастиц становится более анизотропной, что приводит к понижению размерности магнитной системы и трансформации магнитного перехода.

Во всех исследованных случаях наноструктурированного MnO наблюдалось *увеличение температуры магнитного перехода*. Это необычно, поскольку в рамках обычной теории конечных систем размерный эффект должен понижать температуру перехода, что наблюдалось в наноструктурированном CoO. Показано, что нарушение трансляционной симметрии в наночастице может привести к появлению ферромагнитного момента и нового, тройного взаимодействия в системе, которое в обычном образце запрещено симметрией. Учет такого взаимодействия в рамках простого феноменологического подхода может объяснить наблюдаемое увеличение температуры Нееля.

Тип структурного искажения, обусловленного магнитострикцией в "ограниченной геометрии", оказался таким же, как и в обычных образцах. Однако, в случае MnO в пористом стекле угол ромбоэдрического искажения пропорционален магнитному моменту, в отличие от обычного образца и MnO в матрицах канального типа, где этот угол пропорционален квадрату момента.

Новый фазовый переход обнаружен при низкой температуре, ниже температуры магнитного упорядочения, в наночастицах MnO внутри некоторых матриц типа МСМ-41. Переход сопровождается исчезновением магнитострикционного структурного искажения, увеличением параметра ячейки, появлением внутренних напряжений и увеличением амплитуды атомных колебаний. Такое поведение в MnO ранее никогда не наблюдалось.

Показано, что отсутствие регулярной атомной решетки в MnO внутри матрицы МСМ-48 с гироидальной системой каналов не влияет на параметры магнитного перехода.

Влияние "ограниченной геометрии" на атомные колебания проявляется разным образом: это уменьшение коэффициента теплового расширения, увеличение амплитуды атомных колебаний, появление эффектов взаимодействия со стенками пустот. Исследования магемита показали, что с понижением температуры внутренние напряжения уменьшаются, поскольку оксид "сжимается" быстрее, чем матрица. Вместо ожидаемого "замерзания" тепловых колебаний с понижением температуры их амплитуда увеличивается.

В Se, наноструктурированном внутри пористого стекла, обнаружены спонтанная деформация формы наночастиц и появление внутренних напряжений при низких температурах. Возникающее взаимодействие наночастицы и матрицы приводит к необычному "замерзанию" атомных колебаний вдоль гексагональной оси, в то время как колебания в перпендикулярной плоскости сохраняются.

Наночастицы свинца внутри пористого стекла имеют вытянутую форму вдоль оси пор. При приближении к точке плавления амплитуда атомных колебаний вдоль оси пор увеличивается, в то время как амплитуда в перпендикулярном направлении не меняется из-за влияния стенок. Модификация спектра колебаний из-за размерного эффекта приводит к появлению аномалий в температурной зависимости амплитуды колебаний и подавлению эффекта Грюнайзена.

В качестве примера другого типа "ограниченной геометрии" представлено исследование магнитного порядка в *тонкой эпитаксиальной пленке MnF₂*, выращенной методом молекулярно-лучевой эпитаксии в орторомбической модификации, которая в обычных условиях нестабильна. Магнитные моменты образуют антиферромагнитную структуру с моментами параллельно плоскости пленки, похожую на структуру в обычной, тетрагональной фазе. Критические параметры соответствуют обычному трехмерному поведению, что объясняется большой толщиной пленки.

В ферромагнитных нанокристаллических сплавах *FINEMET* нейтронографические измерения в магнитном поле позволили с достаточной точностью определить магнитный момент и структуру (стехиометрию) при одной температуре.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

- [1] I. V. Golosovsky, I. Mirebeau, E. Elkaim, D. A. Kurdyukov and Y. A. Kumzerov. "Structure of MnO nanoparticles embedded into channel-type matrices." *Eur. Phys. J. B*, **47**, (2005), 55–62.
- [2] I. V. Golosovsky, I. Mirebeau, F. Fauth, M. Mazaj, D. A. Kurdyukov and Yu. A. Kumzerov. "High-resolution x-ray diffraction study of MnO nanostructured within a MCM-48 silica matrix with a gyroidal system of channels." *Phys. Rev. B*, **74**, (2006), 15440–1–5.
- [3] И. В. Голосовский, М. Товар, У. Хоффман, И. Миребо, Ф. Фаут, Д. А. Курдюков, Ю. А. Кумзеров. "Дифракционные исследования кристаллической и магнитной структуры оксида железа α -Fe₂O₃ наноструктурированного в пористом стекле." *Письма в ЖЭТФ*, **83**(7), (2006), 356–360.
- [4] B. Dorner, I. Golosovsky, Yu. Kumzerov, D. Kurdukov, A. Naberezhnov, A. Sotnikov, S. Vakhrushev. "Structure of KD₂PO₄ embedded in a porous glass." *Ferroelectrics*, **286**, (2003), 213–219.
- [5] I. V. Golosovsky, I. Mirebeau, G. André, D. A. Kurdyukov, Yu. A. Kumzerov and S. B. Vakhrushev. "Magnetic ordering and phase transition in MnO embedded in a porous glass." *Phys. Rev. Lett.*, **86**, (2001), 5783–5786.
- [6] I. V. Golosovsky, I. Mirebeau, V. P. Sakhnenko, D. A. Kurdyukov and Y. A. Kumzerov. "Evolution of the magnetic phase transition in MnO confined to channel type matrices. Neutron diffraction study." *Phys. Rev. B*, **72**, (2005), 144409–1–5.
- [7] I. V. Golosovsky, D. Arčon, Z. Jagličič, P. Cevc, V. P. Sakhnenko, D. A. Kurdyukov and Y. A. Kumzerov. "ESR of MnO embedded into the silica nanoporous matrices with different topology." *Phys. Rev. B*, **72**, (2005), 144410–1–6.

- [8] И. В. Голосовский, И. Мирбо, Ж. Андре, М. Товар, Д. М. Тоббенс, Д. А. Курдюков, Ю. А. Кумзеров. “Магнитный фазовый переход в антиферромагнетике CoO наноструктурированном в пористом стекле.” *Физика твердого тела*, **48**, (2006), 2010–2013.
- [9] I. V. Golosovsky, I. Mirebeau, F. Fauth, D. A. Kurdyukov, Yu. A. Kumzerov. “Magnetic structure of hematite nanostructured in a porous glass.” *Solid State Communications*, **141**, (2007), 178–182.
- [10] I. V. Golosovsky, I. Mirebeau, F. Fauth, D. A. Kurdyukov and Yu. A. Kumzerov. “Low-temperature phase transition in nanostructured MnO embedded within the channels of MCM-41-type matrices.” *Phys. Rev. B*, **74**, (2006), 054433–1–5.
- [11] I. V. Golosovsky, O. P. Smirnov, R. G. Delaplane, A. Wannberg, Y. A. Kibalin, A. A. Naberezhnov and S. B. Vakhrushev. “Atomic motion in Se nanoparticles embedded into a porous glass matrix.” *Eur. Phys. J. B*, **54**, (2006), 1434–6028.
- [12] I. V. Golosovsky, R. G. Delaplane, A. A. Naberezhnov and Y. A. Kumzerov. “Thermal motion in lead confined within a porous glass.” *Phys. Rev. B*, **69**, (2004), 132301–1–4.
- [13] И. В. Голосовский, Н. С. Соколов, А. К. Кавеев, М. Боем, И. Ногес, С. Наннароне. “Магнитный порядок в эпитаксиальном слое MnF_2 с орторомбической структурой.” *Письма в ЖЭТФ*, **83**(4), (2006), 185–188.
- [14] I. Golosovsky, Gy. Torok, E. I. Maltzev, I. Mirebeau. “Neutron diffraction study of nanocrystalline alloys $Fe_{73.5}CuNb_3(Si,B)_{22.5}$.” *Physica B*, **276-278**, (2000), 918–919.
- [15] A. V. Fokin, Yu. A. Kumzerov, N. M. Okuneva, A. A. Naberezhnov, S. B. Vakhrushev, I. V. Golosovsky and A. I. Kurbakov. “Temperature Evolution of Sodium Nitrite Structure in a Restricted Geometry.” *Phys. Rev. Lett.*, **89**, (2002), 175503–1–4.
- [16] I. Golosovsky, V. Dvornikov, T. Hansen, A. FokinII, E. Koroleva, L. Korotkov, A. Naberezhnov and M. Товар. “Structure and Conductivity of Nanostructured Sodium Nitrite.” *Solid State Phenomena*, **115**, (2006), 221–228.