

Улсын бүртгэлийн дугаар  
9095578

Нууцын зэрэглэл: Б

Аравтын бүрэн  
ангиллын код

Сэдэвт ажлыг хэрэгжүүлэх  
гэрээний дугаар: ШУГх/ОХУ-2018/08

## ШИНЖЛЭХ УХААНЫ АКАДЕМИ ФИЗИК, ТЕХНОЛОГИЙН ХҮРЭЭЛЭН

# Наносистемийн бүтцийн эвдрэл болон шилжилтийн процессыг дулаан нейтрон сарнилын аргаар судлах

Гадаадтай хамтарсан төслийн тайлан

2018 – 2020

Төслийн удирдагч: .....	Д.Сангаа, ШУ-ны доктор (ScD)
Санхүүжүүлэгч байгууллага:	Шинжлэх ухаан технологийн сан
Захиалагч байгууллага:	Боловсрол, соёл, шинжлэх ухаан спортын яам
Тайлан өмчлөгч:	Физик, Технологийн Хүрээлэн Энхтайваны өргөн чөлөө 54Б. Улаанбаатар 13330, Монгол улс Утас: 458397, 99194346 Э-хаяг: dsangaa@gmail.com

Улаанбаатар  
2020

## РЕФЕРАТ

Кристаллын эвдрэлүүд (цэгэн, шугаман, гадаргуугийн болон эзлэхүүний эвдрэл), бүтцийн биш хольц зэргийн улмаас идеал эрэмбэлэгдсэн бүтэц эвдэрч тухайн кристалл бүтцэт материалын үндсэн физик шинж чанар өөрчлөгддөг. Үүнийг бодит кристалл бүтэц гэж үздэг. Бүтцийн эвдрэлийг судалдаг аргууд дундаас рентген болон нейтрон дифракци нь хамгийн үр дүнтэй арга юм. Энэхүү төслийн хүрээнд физик, химийн өвөрмөц шинж чанар бүхий шпинель бүтэцтэй феррит материалуудыг гарган авах, тэдгээрийн бүтэц, шинж чанарын судалгааг рентген дифрактометр болон өндөр ялгах чадвар бүхий Фурье нейтрон дифрактометрээр явуулав.

Судалгааны объект болох таван өөр химийн синтезийн арга (золь-гел, хатуу төлөв, тунадасжуулах)-аар гарган авсан  $MgFe_2O_4$  нэгдлийг нейтрон дифракцын аргаар бүтэц, шинж чанарыг судлав. Судалгааны үр дүнд феррит нано соронзон бөөмийг гарган авахад хамгийн тохиромжтой химийн синтезийн арга нь золь-гелийн арга бөгөөд SA/MN харьцаагаар морфологи бүтцийг удирдах боломжтой нь тогтоогдлоо.

Шпинель бүтэцтэй Cr хольцлон сайжруулсан  $CuFe_2O_4$  феррит нэгдлийг гарган авч, хольц элементийн бүтэц, шинж чанарт үзүүлэх нөлөөллийг судлав. Энэхүү нэгдэл нь куб бүтэцтэй ба  $x > 1.5$  үед тетрагональ бүтэц руу фазын шилжилт хийж байна.  $Fe^{3+}$  катионыг  $Cr^{3+}$  ионоор солих үед энэ нэгдлийн инверс 1-ээс 0 болж нэгэн жигд байдлаар өөрчлөлт явагдав.

Газрын ховор элемент Se-ээр хольцолсон  $CoFe_2O_4$  феррит нэгдлийг гарган авч судлав. Энэ нэгдэл нь куб шпинель бүтэцтэй, феррисоронзон бөгөөд хольц элементийн концентраци нэмэгдэхэд тетраэдр байршил дахь төмрийн ионууд октаэдр байршил руу шилжин суурьшиснаар урвуу шпинель бүтцээс холимог шпинель бүтэцтэй болж өөрчлөгдөж байгааг тогтоов.

Фуллерены кластер ургах процессыг гэрлээс хамаарах хамаарлыг бага туйлт, туйлт уусгагчдын хувьд судаллаа. Бага туйлт толуол, бензин, хлорбензин уусгагчдын хувьд фуллерены кластер ургалт харанхуй орчинд явагддаггүй болох нь тодорхойлогдов. Харин туйлт уусгагчдын хувьд орчны гэрлээс үл хамааран ургах процесс явагддаг нь ажиглагдлаа.

**Түлхүүр үг:** Феррит; шпинель бүтэц; хольц; кристалл болон соронзон бүтэц; стехиометрийн харьцаа, фуллерен, кластер.

**ТӨСЛИЙН ГҮЙЦЭТГЭГЧИД:**

1. Дэлэгийн Сангаа -  
ШУА–ийн ФТХ–ийн Материал Судлалын ЭШТэрА, Академич
2. Энхнарангийн Уянга -  
ШУА–ийн ФТХ–ийн Материал Судлалын Салбарын ЭШДэдА, Доктор (Ph.D)
3. Нармандахын Жаргалан -  
ШУА–ийн ФТХ–ийн Материал Судлалын Салбарын ЭШДэдА, Доктор (Ph.D)

**ХАВСРАН ГҮЙЦЭТГЭГЧ:**

4. Эрдэнийн Баянжаргал -  
ШУА–ийн ФТХ–ийн Багажит анализийн төвийн инженер, докторант

**ХАМТРАН АЖИЛЛАСАН ГАДААД, ДОТООДЫН ИХ ДЭЭД СУРГУУЛЬ,  
ЛАБОРАТОРИУД:**

- МУИС-ийн ШУС-ийн Байгалийн Ухааны Сургууль;
- ШУТИС-ийн ШУС-ийн Материал Судлалын Сургууль;
- ОХУ–ын Дубнагийн Цөмийн Шинжилгээний Нэгдсэн Институт;

**АГУУЛГА**

<b>НЭГ. ШПИНЕЛЬ БҮТЭЦТЭЙ ХОЛИМОГ НЭГДЛҮҮДИЙН КРИСТАЛЛ БОЛОН СОРОНЗОН БҮТЦИЙН СУДАЛГАА</b> .....	6
1.1. Наносистемийн бүтцийн эвдрэл болон шилжилтийн процесс.....	6
1.1.1. Шпинель кристал бүтэц .....	7
1.1.2. Шпинелийн соронзон шинж чанар .....	8
1.2. Нейтрон сарнилын арга.....	10
1.2.1. Нейтроны дифракц .....	10
1.2.2. Соронзон бүтэц ба нейтроны сарнил .....	11
1.3. Нейтрон сарнилын Фурье дифрактометр .....	15
1.3.1. Ритвельдийн арга .....	19
1.3.2. MRIA программ.....	21
1.3.3. FullProf программ .....	22
1.4. Шпинель $MgFe_2O_4$ нэгдлийн судалгаа.....	24
1.5. Шпинель Cr хольцолсон $CuFe_2O_4$ нэгдлийн судалгаа.....	31
1.6. Шпинель Ce хольцолсон $CoFe_2O_4$ нэгдлийн судалгаа.....	36
<b>ХОЁР. УУСГАГЧ ДАХЬ ФУЛЛЕРЕНЫ ШИНЖ ЧАНАРЫН</b> .....	44
<b>ОНОЛЫН СУДАЛГАА</b> .....	44
2.1. N-метил-пирролодин (NMP) болон пиридин уусгагчид дахь фуллерены уусалтын кинетик процессын квант тооцооллын онолын судалгаа .....	45
2.2. Бага туйлт болон туйлт уусгагч дахь фуллерены кинетик процессын судалгаа.....	47
<b>ГУРАВ. ДҮГНЭЛТ</b> .....	49
<b>ИШЛЭЛ</b> .....	51
<b>ХАВСРАЛТ 1.</b> .....	53
<b>ХАВСРАЛТ 2.</b> .....	54

**“Наносистемийн бүтцийн эвдрэл болон шилжилтийн процессыг дулаан нейтрон сарнилын аргаар судлах” нэртэй гадаадтай хамтарсан төсөл хэрэгжүүлэх, санхүүжүүлэх 2018 оны 05 дугаар сарын 28-ны өдрийн ШУГх/ОХУ-2018/08 дугаар гэрээний 1 дүгээр хавсралт**

**ТӨСЛИЙН ҮР ДҮНГИЙН ДААЛГАВАР**

/Техникийн даалгавар/

№	Төслөөр бий болох үр дүн	Тоо хэмжээ	Үр дүнгийн үзүүлэлт	Үр дүнг хүлээлгэн өгөх хугацаа (он, сар)
1.	Шпинель бүтэцтэй холимог нэгдлүүдийн кристалл болон соронзон бүтцийн судалгаа	4	Эрдэм шинжилгээний өгүүлэл – 3 Хурлын илтгэл – 1	2019.12 сар
2.	N-метил-пирролодин (NMP) болон пиридин уусгагчид дахь фуллерены уусалтын кинетик процессын квант тооцооллын онолын судалгаа	3	Эрдэм шинжилгээний өгүүлэл – 1 Хурлын илтгэл – 2	2020.03 сар
3.	Бага туйлт болон туйлт уусгагч дахь фуллерены шинж чанарын онолын судалгаа, молекул динамик загварчлал	2	Эрдэм шинжилгээний өгүүлэл – 1 Хурлын илтгэл – 1	2020.09 сар
4.	Төслийн тайлан	1	Эцсийн тайлан	2020.12 сар

Энэхүү тайлан 3 бүлэг, 8 дэд бүлэгтэй бөгөөд ШУТ-ийн төсөл хэрэгжүүлэх, санхүүжүүлэх 2018 оны 05 сарын 28-ны өдрийн ШУГх/ОХУ-2018/08 тоот гэрээний 1-р хавсралтад заагдсан “Төслийн үр дүнгийн даалгавар”-т тусгасан ажлын дагуу бичигдсэн болно.

## **НЭГ. ШПИНЕЛЬ БҮТЭЦТЭЙ ХОЛИМОГ НЭГДЛҮҮДИЙН КРИСТАЛЛ БОЛОН СОРОНЗОН БҮТЦИЙН СУДАЛГАА**

### **1.1. Наносистемийн бүтцийн эвдрэл болон шилжилтийн процесс**

Энэхүү төслийн гол зорилго нь бүтцийн эвдрэл бүхий бодит кристалл материал, уусмалууд, болон тэдгээрийн доторх шилжилтийн процесс нь бодит бүтэц болон кластержилтын физик, физик-химийн шинж чанарт нөлөөлөх нөлөөлөл зэргийг судлах нейтрон сарнилын судалгааны шинэ арга зүйг өргөтгөх, хөгжүүлэхэд оршино. Судалгааны ажлын үндсэн объектууд бол шпинель төрлийн төмөр агуулсан оксидууд, микробүтцийн эффектүүдээр тодорхойлогдсон физик шинж чанарууд фазын шилжилт, соронзон шинж чанар бүхий материалууд зэрэг болно.

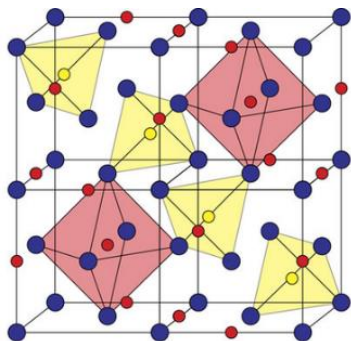
Технологийн хэрэглээнд хамгийн чухал ач холбогдолтой функционал материалуудын шинж чанар нь тэдгээрийн атомын бүтэц, янз бүрийн бүтэц бүхий фазуудын агуулга түүнчлэн микробүтцийн шинж чанараас нь хамаардаг байна. Ялангуяа кристаллын эвдрэлүүд (цэгэн, шугаман, гадаргуугийн болон эзлэхүүний эвдрэл), бүтцийн биш хольц зэргийн улмаас идеал эрэмбэлэгдсэн бүтэц эвдэрч тухайн кристалл бүтцэт материалын үндсэн физик шинж чанар өөрчлөгддөг. Үүнийг бодит кристалл бүтэц гэж үздэг. Бүтцийн эвдрэлийг судалдаг аргууд дундаас рентген болон нейтрон дифракци нь хамгийн үр дүнтэй арга юм. Сүүлийн үед дифракцын туршилтын шинэ арга зүй болон өгөгдөлийг боловсруулах аргууд эрчимтэй хөгжиж байна. Үүний нэг нь Дубна дахь Цөмийн шинжилгээний нэгдсэн институт (ЦШНИ)-ийн IBR-2 реактор дээр өндөр ялгах чадвар бүхий нейтрон дифракци (Фурье дифрактометр) -ийн шинэ арга юм. Фурье дифрактометр нь кристалл болон микро бүтцүүд, гадаад хүчин зүйлс (температур, даралт)-ээс хамаарах кристалл бүтцийн өөрчлөлтүүд, түүний нөлөөллийг (in situ) хугацаанаас хамааруулан нэгэн зэрэг судлах боломжтой [1].

Түүнчлэн нейтрон дифракци нь электрон микроскоп (ТЕМ), рентген дифракцын (XRD) аргуудтай харьцуулбал бүтцийн нэгэн төрлийн бус байдал болон гадаргуугийн эффект зэргээс үл хамааран бүтцийн өгөгдлийг олж авах боломжийг олгодог. Иймээс түүний тусламжтайгаар тодорхой фазын төлөв дахь эгэл торын параметрууд, огторгуйн симметр, олон фазын төлөвүүдийн тохиолдолд тэдгээр фазуудын хувь нөлөө, эрэмбэлэгдсэн хольц дахь тухайн кристаллографийн байрлал буюу дүүргэлтийн факторуудыг тодорхойлох боломжтой. Дифракцын туршилтаас кристалл дахь микрострессын тухай мэдээлэл, материалын текстур,

кристаллжилтийн хэмжээ, соронзон шинж чанар зэрэг мэдээллүүдийг бүтцийн өгөгдөлтэй нэгэн зэрэг олж авах боломжтой.

### 1.1.1. Шпинель кристал бүтэц

Ердийн шпинель бүтэц  $AB_2O_4$  нь хэмжээ томтой ( $r \sim 1.3 \text{ \AA}$ ) хүчилтөрөгчийн ионуудын тал төвөлсөн куб кристалл тор хэлбэртэй нягт өрөлт юм. Кристалл тор доторх атом буюу ионы байршлын хэлбэрийг 2 төрөл болгон авч үздэг. Тетраэдр



**Зураг 1.1** Куб ферритийн кристалл бүтэц

буюу А байрлалд тетраэдр (дөрвөн талт)-ийн зангилгаа дээр хүчилтөрөгчийн ионууд байрлах ба төвд металлын атом (ион) байрлана. Нөгөө төрлийг октаэдр (найман талт) буюу В байрлал гэж нэрлэх ба зангилгаа дээр хүчилтөрөгчийн ионууд байрлаж октаэдрийн төвд металлын атом (ион) байрлана (Зураг 1.1). Ийм нягт өрөлтөнд тетраэдр ба октаэдр хүрээлэл бүхий 2 төрлийн хоосон зай (нүх) үүсдэг. Энгийн шпинельд тетраэдр нүхнүүд (А байрлал) нь хоёр валенттай ( $A^{2+}$ )

катионуудаар, октаэдр хоосон зайд (В байрлал) нь ионы бага радиустай ( $r \approx 0.6 - 0.8 \text{ \AA}$ ) гурван валенттай ( $B^{3+}$ ) катионуудаар дүүргэгддэг. Куб фазад эгэл тор дахь атомын тоо нь эхний өрөлтөнд 8 байна (координатын эхэнд симметрийн төв байхгүй). Огторгуйн групп  $Fd3m$  (№227)-д атомууд А (8a)-(000), В (16d) (5/8 5/8 5/8) ба О (32e)-(xxx),  $x \approx 3/8$  байрлалд байна [2]. Бүтэц нь нилээд нийлмэл, нэг хэсэгт 7 атом байрлах 8 хэсгээс бүрдэнэ, эгэл тор нийт 56 атомаас тогтоно.

Шпинель бүтцийн шинж чанар эгэл тор доторх катионы түгэлтээс их хамаардаг.  $(A_{1-\delta}^{2+}Fe_{\delta}^{3+})^{Tet}(A_{\delta}^{2+}Fe_{2-\delta}^{3+})^{Oct}O_4$  ерөнхий томьёотой шпинель бүтцийн бүх боломжит байрлалууд металл ионоор дүүргэгддэггүй, тетраэдр (А) ба октаэдр (В) байрлалд ионууд холилдон байршина. Түүний харьцааг инверсийн параметр гэж нэрлэдэг  $\delta$  хэмжигдэхүүн тодорхойлно. Уг параметр  $0 \leq \delta \leq 1$  утга авна [3]. Тухайлбал, зөвхөн А байрлалын 1/8, В байрлалын 1/2 нь дүүргэгдсэн байна (Хүснэгт 1.1).

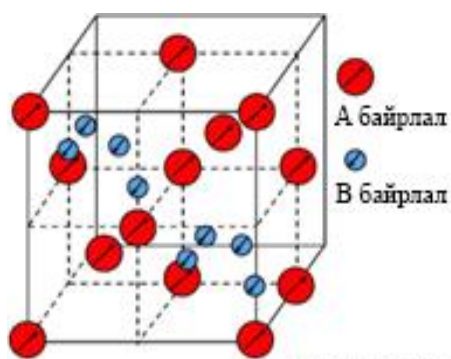
**Хүснэгт 1.1**  $MO \cdot Fe_2O_3$  ферритийн тор дахь металл ионуудын түгэлт

Байрлал	Боломжит тоо	Байрлах тоо	Байрлах ион	
			Энгийн шпинель	Урвуу шпинель
Тетраэдр (А)	64	8	$8M^{2+}$	$8Fe^{3+}$
Октаэдр (В)	32	16	$16Fe^{3+}$	$8M^{3+}$

$MFe_2O_4$  ерөнхий томъёотой бүтцийн, бүх металлын ион  $M^{2+}$  нь А байрлалд,  $Fe^{3+}$  нь В байрлалд ( $\delta = 0$ ) байвал энэ бүтцийг энгийн (нормал) шпинель гэнэ. Урвуу шпинель ( $\delta = 1$ ) гэдэгт хоёр валент бүхий  $M^{2+}$  ионууд В байрлалд, харин гурван валент бүхий  $Fe^{3+}$  ионууд А, В байрлалд хуваагдан байрладаг.  $MFe_2O_4$  ( $M=Fe, Co, Ni$ ) төмөр, кобальт, никель ферритүүд нь урвуу бүтэцтэй бөгөөд бүгд феррисоронзон юм. Шпинель бүтэцтэй нэгдлүүдийг рентген болон нейтрон дифракцын аргаар судлахад ихэнх тохиолдолд дундын бүтэц  $0 \leq \delta \leq 1$  ажиглагддаг тул энгийн болон урвуу бүтцийг онцгой нөхцөл гэж үздэг.

### 1.1.2. Шпинелийн соронзон шинж чанар

Ерөнхийдөө шпинелийн АВ, АА, ВВ харилцан үйлчлэлүүд нь бүгд сөрөг шинж чанартай байдаг ч энэ нь нэгэн зэрэг тийм байх боломжгүй юм (Зураг 1.2).



**Зураг 1.2** Феррит материалын соронзон бүтэц

АВ харилцан үйлчлэл нь хамгийн хүчтэй ба бүх А моментууд нь хоорондоо параллел бөгөөд В моментуудтай эсрэг параллел байх зүй тогтолтой.  $CoFe_2O_4$  нэгдлээс бусад бүх ферритийн моментуудын кристаллографын чиглэл нь  $\langle 111 \rangle$  байх ба энэ нь эгэл торын диагональ дагуу гэсэн үг юм.  $CoFe_2O_4$  нэгдлийн хувьд моментууд нь куб торын  $\langle 100 \rangle$  чиглэлтэй параллел байдаг. Харин  $NiFe_2O_4$  нэгдлийн Ni-ийн хувьд бүтэц нь урвуу  $Ni^{2+}$

ионууд В байрлалд,  $Fe^{3+}$  ионууд нь А, В байрлалд тэнцүү хуваагдан байрлана. Иймээс  $Fe^{3+}$  моментууд усталцаад, Ni-ийн моментууд нийт моментыг бүрдүүлнэ ( $2\mu_B$ ). Эндээс үзэхэд урвуу ферритийн хувьд дивалент ионы момент нь соронзон ханалтыг илэрхийлнэ.

**Хүснэгт 1.2.** Феррит нэгдлүүдийн соронзон моментыг утгууд

Феррит	$MnFe_2O_4$	$FeFe_2O_4$	$CoFe_2O_4$	$NiFe_2O_4$	$CuFe_2O_4$	$ZnFe_2O_4$
Хэмжсэн $\mu_B$	5	4	3	2	1	0
Тооцоолсон $\mu_B$	4.6	4.1	3.7	2.3	1.3	0

Мөн Mn ферритийн хувьд урвуу биш ч нийт момент нь  $5\mu_B$  гэж гардаг ба энэ нь  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  аль аль нь  $5\mu_B$  моменттэй тул А, В -д хэрхэн тархсанаас үл хамааран  $5\mu_B$  байна. Харин Zn феррит нь энгийн бүтэцтэй, 0 моменттэй  $Zn^{2+}$  ионууд А байрлалыг дүүргэн байрлана (Хүснэгт 1.2). Иймд АВ харилцан үйлчлэл байхгүй.



Сөрөг ВВ харилцан үйлчлэлээр В байрлал дах  $Fe^{3+}$  ионууд антипараллел, нийт моментгүй болно (Зураг 1.3). Эндээс Zn нь антиферросоронзон материал гэж үзэж болох ба энэ нь зөвхөн 9K-ээс бага температурт л ийм шинж чанартай. ВВ харилцан үйлчлэл маш сул бөгөөд багахан дулааны энерги ч моментуудыг антипараллел жагсахад саад болдог. А, В байрлал дахь моментууд нь антипараллел байдаг.



**Зураг 1.3** А болон В байрлал дахь төмрийн соронзон моментийн чиглэлийн хамаарал

Феррит шпинель нэгдлийн соронзон шинж чанар нь ион бүрийн соронзон момент, А, В байрлал дахь ионуудын түгэлт, харилцан үйлчлэлээс хамаарна. Бидний судалгаагаар холимог кристалл бүтэц бүхий  $Mg_{1-x}Cu_xFe_2O_4$  нэгдлийн соронзон шинж чанар нь  $MgFe_2O_4$  ба  $CuFe_2O_4$  нэг төрлийн шпинель бүтэц бүхий нэгдлээс эрс ялгаатай болох нь ажиглагдсан (Хүснэгт 1.3).

**Хүснэгт 1.3** Ферритүүд дэх соронзон болон бусад өгөгдлүүд

Нэгдэл	Торын параметр, а, нм	Нягт, г/см <sup>3</sup>	0K		20° C		T <sub>c</sub> , °C
			σ <sub>0</sub> , emu/g	M <sub>0</sub> , emu/cm <sup>3</sup>	σ <sub>s</sub> , emu/g	M <sub>s</sub> , emu/cm <sup>3</sup>	
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.85	5.00	112	560	80	400	300
FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.839	5.24	98	510	92	480	585
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.838	5.29	90	475	80	425	520
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.834	5.38	56	300	50	270	585
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.837 <sup>a</sup>	5.41	30	160	25	135	455
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.836	4.52	31	140	27	120	440
BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a=0.588 c=2.32	5.28	100	530	72	380	450
Fe	0.287	7.87	222	1747	218	1714	770

Атом дахь электрон нь орбитын болон спиний эргэлдэх хөдөлгөөн хийдэг цахилгаан цэнэгтэй бөөм учир орбитын болон спиний соронзон моментуудаас тогтох нийлбэр соронзон моменттой байдаг. Атомын соронзон моментыг түүн дэх электронуудын соронзон моментуудын нийлбэр гэж тодорхойлно. Нэгж эзлэхүүн дэх соронзон моментуудын нийлбэрээр бодисын жижиг хэсгийн соронзжилтийг тодорхойлно:

$$J = \sum n_i \mu_i . \quad (1.1)$$

Энд,  $J$  нь бодисын соронзжилт,  $\mu_i$  болон  $n_i$  нь харгалзан  $i$ -р төрлийн атомын соронзон момент болон нэгж эзлэхүүн дэх тоо юм.

## 1.2. Нейтрон сарнилын арга

Нейтрон бодис дээр тусахад сарних ба шингэх процесс явагдах ба эдгээрийн магадлал буюу огтлол нь тусч буй нейтроны энергиэс хамаардаг. Рентген туяа бодис дахь атомын электрон бүрхүүлээс сарнидаг бол нейтрон нь атомын цөмөөс сарнидаг шинж чанараар ялгаатай. Туссан ба сарнисан долгионы урт ижилхэн, өөрөөр хэлбэл нейтроны энерги өөрчлөгдөхгүй байвал сарнилыг харимхай, харин туссан нейтроны долгионы урт өөрчлөгдсөн бол уг сарнилыг харимхай бус гэж нэрлэнэ. Харимхай сарнил нь нейтроны дифракцын тусламжтайгаар бодисын кристалл болон соронзон бүтцийг тодорхойлоход, харимхай бус сарнил нь бодисын кристалл торын дулааны хэлбэлзлэлийн энергийн түгэлт, динамикийн бүтцийг тодорхойлоход ашиглагдана.

Квант механикийн үүднээс харимхай ба харимхай бус сарнилыг когерент ба когерент бус гэж ангилна. Сарнисан долгионуудын фаз тогтмол байвал когерент сарнил гэж үзнэ. Когерент бус сарнил долгионуудын фаз тогтмол биш байх тохиолдолд үүсэх ба энэ нь бодис дахь изотопуудын түгэлт, цөмүүдийн харилцан үйлчлэл, нейтроны спиний чиглэл зэрэгтэй холбоотой. Нейтроны харилцан үйлчлэлийн төрлөөс хамааруулан сарнилыг цөмийн ба соронзон сарнил гэж 2 төрөлд хуваана. Цөмийн сарнил нь зөвхөн атомын цөмтэй харилцан үйлчлэлцсэн тохиолдолд, соронзон сарнил нь нейтрон атомын соронзон моменттой үйлчлэлцсэн тохиолдолд явагдах процесс юм.

### 1.2.1. Нейтроны дифракц

Дифракц үүсэх нь Вульф-Брэггийн хууль буюу тэгшитгэл гэж нэрлэгдэх дараах нөхцөлөөр тодорхойлогдоно:

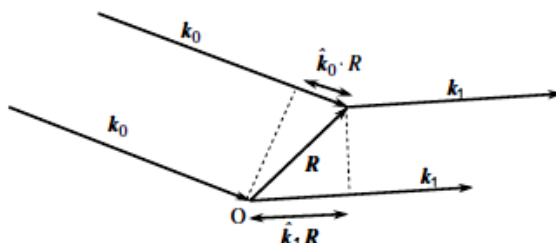
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda . \quad (1.2)$$

Энд,  $d_{hkl}$ - кристаллографийн  $(hkl)$  индекс бүхий хавтгай хоорондын зай,  $\theta$ -гулсалтын өнцөг,  $\lambda$ -дээжид тусч буй монохроматик цацрагийн долгионы урт,  $n$ -ойлтын эрэмбэ.

Энэ тэгшитгэлийн нөхцөлийг загварчилбал  $d_{hkl}$  хавтгай хоорондын зай бүхий кристаллографийн  $(hkl)$  хавтайгаас туссан ба сарнисан цацрагууд нь  $\theta$  өнцөгтэй тэнцүү байх чиглэлд интерференцлэгдэн, дифракцын зураг дээр эрчмийн максимум ажиглагдана. Монокристаллаас үүсэх дифракцын нөхцөлийг урвуу торын огторгуйд

Эвальдын бөмбөрцөг гэж нэрлэгдэх геометр дүрслэлийг ашиглан ойлгомжтой харуулж болдог.

Нейтроны сарнилын үед тусч буй цацраг  $k_0$  ба сарнисан цацраг  $k_1$  векторуудын нэгж векторын уртыг  $2\pi/\lambda$  гэж үзвэл сарнилын вектор  $Q$  дараах хэлбэрт бичигдэнэ:  $Q = k_1 - k_0$  (Зураг 1.4).



Зураг 1.4. Когерент сарнилын схем

Нейтроны сарнилын үед сарнилын эрчмийн максимум нь бүтцийн факторын квадрат  $|F(H)|^2$  гишүүнд пропорциональ байдаг. Бүтцийн фактор  $F$  дараах хэлбэрт бичигддэг:

$$F = \sum_j b_j \exp(i2\pi H r_j). \quad (1.3)$$

Энд, нийлбэр нь эгэл торын атом бүрээр ( $j$ -ээр) авагдана.  $b_j$ - эгэл тор дахь  $j$ - дугаар атомын сарнилын когерент урт,  $r_j$ - нь  $j$ - дугаар атомын байрлалын радиус вектор.

Бүтцийн фактор  $F$ -ийг (1.3) тэгшитгэлийг ашиглан өөрөөр бичвэл:

$$F = \sum_j n_j b_j \exp(i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) T_j. \quad (1.4)$$

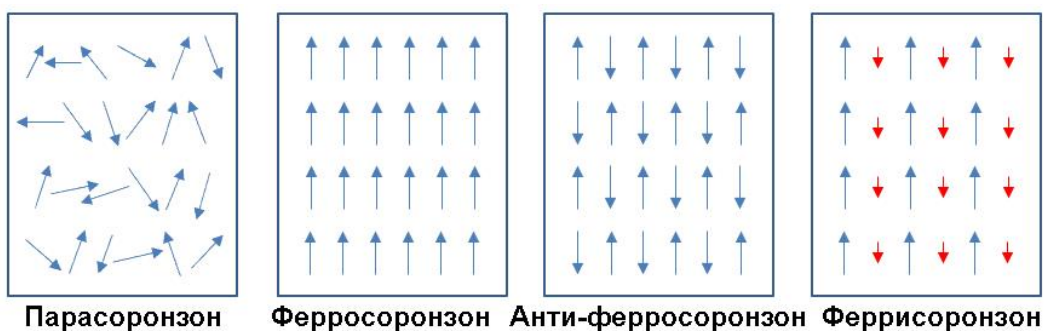
Энд,  $(x_j, y_j, z_j)$  -кристаллын эгэл тор дахь атомын координат,  $h, k, l$  - Миллерийн индекс,  $n_j$  - эгэл тор дахь  $j$ - дугаар атомын дүүргэлтийн фактор,  $T_j$  –дулааны фактор (Дебай-Валлерийн фактор),  $T_j = \exp\left(\frac{B_j}{4d^2}\right)$ , үүний  $B_j = 8\pi \langle u_j^2 \rangle$  ба  $\langle u_j^2 \rangle$  нь  $j$ - дугаар атомын хэлбэлзлэлийн далайцын дундач квадрат.

### 1.2.2. Соронзон бүтэц ба нейтроны сарнил

Бодисыг гадны соронзон оронд оруулахад соронзжилт хэрхэн өөрчлөгдөж байгаагаар нь буюу соронзон нэвтрүүлэх чадвараар нь диасоронзон, парасоронзон, эрэмбэлэгдсэн соронзон гэх гурван үндсэн бүлэгт хуваадаг [1, 4]. Хэрэв соронзон нэвтрүүлэх чадвар нь сөрөг утгатай байвал уг материалыг диасоронзон гэж

нэрлэдэг. Диасоронзон шинж чанартай материалын атомуудын соронзон момент нь тэгтэй тэнцүү бөгөөд гадны соронзон оронд орсноор тэдгээрийн электроны орбитын хөдөлгөөний моментод өөрчлөлт гардаг ба үүссэн соронзон диполиуд нь гадны соронзон оронгийн эсрэг чиглэн соронзон нэвтрүүлэх чадвар нь сөрөг утгатай болдог байна.

Парасоронзон шинж чанар нь бодис дахь тогтмол соронзон моменттой атом, ионуудын дүнд бий болно. Тогтмол соронзон моменттой атомууд хоорондын соронзон харилцан үйлчлэл нь хангалттай бага бөгөөд соронзон моментууд нь зүг бүр тийш чөлөөтэй чиглэн байрлах бололцоотой бол бодис парасоронзон шинж чанартай байна. Ийм шинж чанартай бодисыг гадны соронзон оронд оруулахад атом, ионуудын соронзон моментуудын дундаж нь гадны соронзон оронгийн дагуу чиглэсэн байрлалтай болох ба бодисын соронзжилтын хэмжээ температураас урвуу хамааралтай байдаг нь атомуудын дулааны хэлбэлзэлтэй холбоотой байдаг.

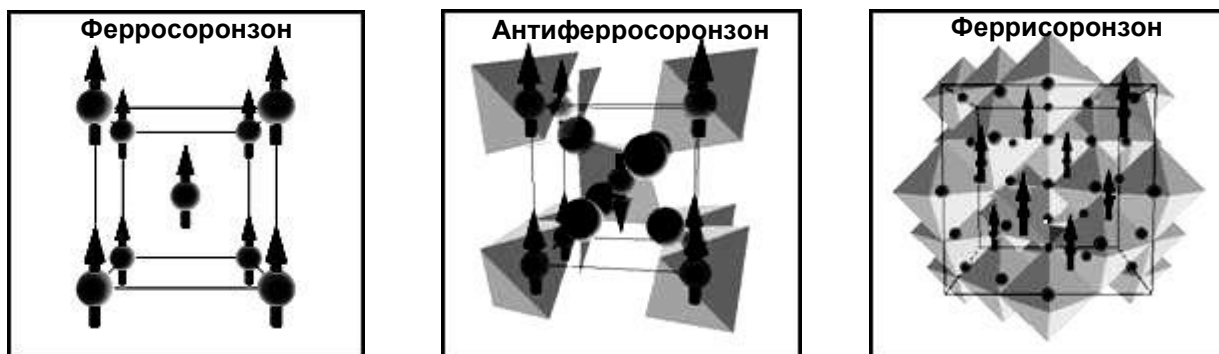


Зураг 1.5. Соронзонгийн үндсэн төрлүүд

Эрэмбэлэгдсэн соронзон шинж чанарыг дотор нь парасоронзон, ферросоронзон, феррисоронзон, антиферросоронзон гэсэн дөрвөн дэд ангилалд хуваадаг (Зураг 1.5)

Атомуудын электрон бүрхүүлийн соронзон шинж чанар нь электронуудын спин болон орбитал соронзон моменттой холбоотой. Нэг атомт инертийн хийнүүд (He, Ne, Ar бусад)-ийн электрон давхраа бүрэн дүүрсэн байдаг тул соронзон саармаг, харин бусад инерт хийнүүд диасоронзон шинж чанартай байдаг. Шүлтийн металлууд (Li, Na, K)-ын электрон бүрхүүл дээр спиний момент бүхий ганц валентын электронтой (S-төлөв, орбитал момент тэгтэй тэнцүү) учир эдгээр бодисууд парасоронзон шинж чанартай. Шилжилтийн d-металлуудын (Fe, Co, Ni г.м. ба 3d-, 4d-, 5d- химийн элементүүд) атомд, газрын ховор 4f-металлууд, актинид (U бусад), трансураны химийн элементүүдэд дотоод электроны бүрхүүлийн элементүүдийн d, ба f-үеүд бүрэн дүүрээгүй байхын зэрэгцээ спиний болон орбитал соронзон моментууд, харилцан компенсаци (хундын дүрэм) болоогүй байдаг. Эдгээр

соронзон моментуудын өөр хоорондын харилцан үйлчлэл болон кристалл тор үүсэх процесс, гадны бусад төрлийн нөлөөгөөр (температур, даралт, соронзон орон), төрөл бүрийн соронзон бүтцүүд үүснэ. Жишээ болгон зарим соронзон бүтцийг үзүүлэв (Зураг 1.6).



**Зураг 1.6.** Ферросоронзон-Fe, антиферросоронзон-MnF<sub>2</sub>, феррисоронзон-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> бүтэц

Соронзон сарнил нь нейтрон кристаллын атомуудын соронзон моменттой харилцан үйлчилсний үр дүнд үүсдэг. Нейтрон цахилгаан цэнэггүй, соронзон моменттой учир атомуудын соронзон моменттой харилцан үйлчилсэн сарнилын огтлолоор нь соронзон бүтцийг судалж болох давуу талтай. Кристаллын зангилаан дээрх соронзон моменттой атомуудын момент нь эрэмбэлэгдсэн үед нейтроны сарнилд соронзон пик үүсэх учир кристаллын соронзон бүтцийн эгэл тор нь кристалл тороос том хэмжээтэй байна. Соронзон Брэггийн сарнил нь Фурье огторгуйд  $Q = \tau + k$  вектортой цэг дээр явагдана. Үүний  $\tau$  нь кристалл торын урвуу огторгуй дахь зангилаа цэгийг илэрхийлэх бөгөөд соронзон сарнил нь түүн дээр тархалтын вектор (propagation vector) гэж нэрлэгдэх вектор  $k$  -г нэмж гарах дагуул цэг дээрээс үүснэ. Нунтгийн дифрактограмм дахь соронзон пикийн Брэггийн өнцгийн хувьд дараах нөхцөл бичигдэнэ:

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{4\pi} |\tau + k|. \quad (1.5)$$

Энд: урвуу торын огторгуйд соронзон сарнилын хавтгайг илэрхийлэхдээ кристалл торын вектор  $\tau$  дээр өмнө дурдсан вектор  $k$  -г нэмж тодорхойлно.

Нейтроны соронзон сарнилд харгалзах эрчим нь кристаллографийн хавтгайд харгалзах дифракцын эрчимтэй жишихүйц байдаг. Нейтроны соронзон сарнилын геометр схемд сарнилын вектор  $k$ , атомын соронзон момент  $\mu$ , туйлшралын вектор  $p$  гэж (нэгж векторүүд) тэмдэглэе (Зураг 1.7). Энэ тохиолдолд соронзон харилцан үйлчлэлцлэлийн вектор  $q_m$  дараах хэлбэрт бичигдэнэ:

$$q_m = [k \times [\mu \times k]] = \mu - (\mu \cdot k)k. \quad (1.6)$$

Эндээс:  $|q_m| = \sin \alpha$  ба өнцөг  $\alpha$  нь  $k$  ба  $\mu$  векторуудын хоорондох өнцөг.

Энэ тохиолдолд атом бүрд харгалзах соронзон сарнилын дифференциал огтлол:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{mag} = q_m^2 S^2 \left(\frac{e^2 \mu_N}{m_e c^2}\right)^2 F^2. \quad (1.7)$$

Энд,  $S$ -атомын спиный квант тоо,  $e$ -электроны цэнэг,  $m_e$ -электроны масс,  $c$ -гэрлийн хурд,  $\mu_N$ -нейтроны соронзон момент, цөмийн сарнилын үед когерент сарнилын урт  $b_{кор}$  гэж тодорхойлогдоно.



Зураг 1.7. Соронзон сарнилын схем

Нейтроны соронзон момент ба атомын соронзон моментыг хоорондын харилцан үйлчлэлийн когерент харимхай сарнилын огтлолыг нейтрон болон атомын харилцан үйлчлэлийн харгалзах соронзон потенциалыг тооцсон Диракийн релятив тэгшитгэлийн шийдээс олдог. Хэрэв атомын орбитал моментыг тэгтэй тэнцүү гэж үзвэл коллинеар бүтцээс сарних сарнилын соронзон когерент далайцыг дараах хэлбэрт бичиж болно:

$$b_m = C_m P(Q) \{s_n \cdot S - (s_n \cdot e)(S \cdot e)\}. \quad (1.8)$$

Энд,  $C_m = \frac{2e^2 \mu_N}{m_e c^2}$ ;  $\mu_N = -1.913$ -нейтроны аномаль соронзон момент (магнетон);  $P(Q)$ - атомын соронзон формфактор (спиный нягтын формфактор), хослоогүй электронуудын спиный нягтын түгээлтийн Фурье-хувиргалт;  $Q = 2\pi H$ -сарнилын вектор;  $H$ -урвуу торын вектор,  $|H| = 1/d_{hkl}$ ;  $s_n$ -нейтроны спин;  $S$ -атомын спин;  $e = Q/Q = H/H$ -сарнилын нэгж вектор.

Дээрх илэрхийллүүдийг ашиглан соронзон бүтцийн факторыг бичвэл:

$$F_{hkl,mag} = M_{hkl} \sum_j S_j \mu_j \exp[hx_j + ky_j + lz_j] T_j. \quad (1.9)$$

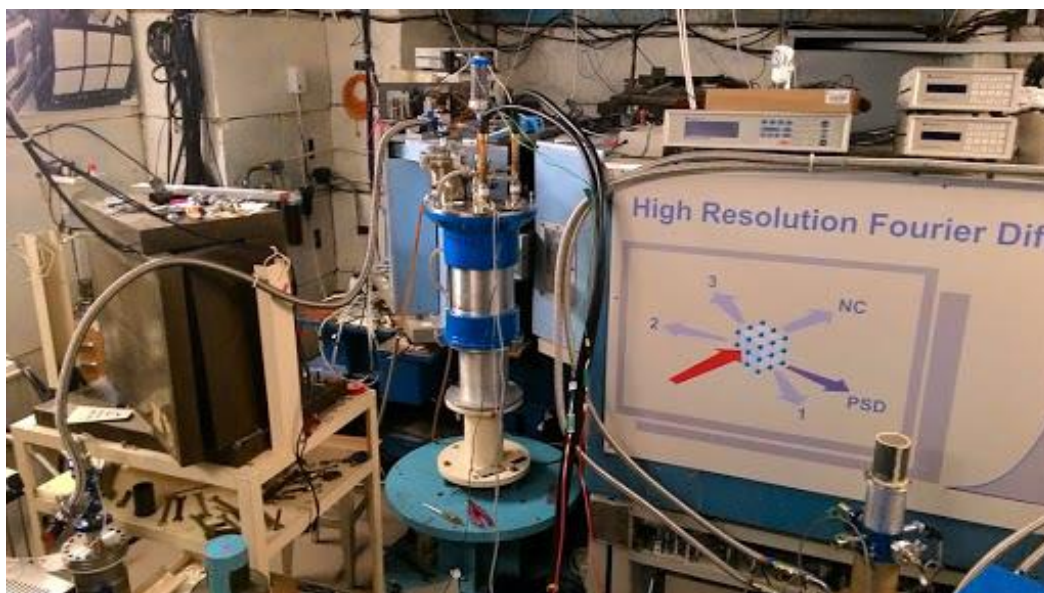
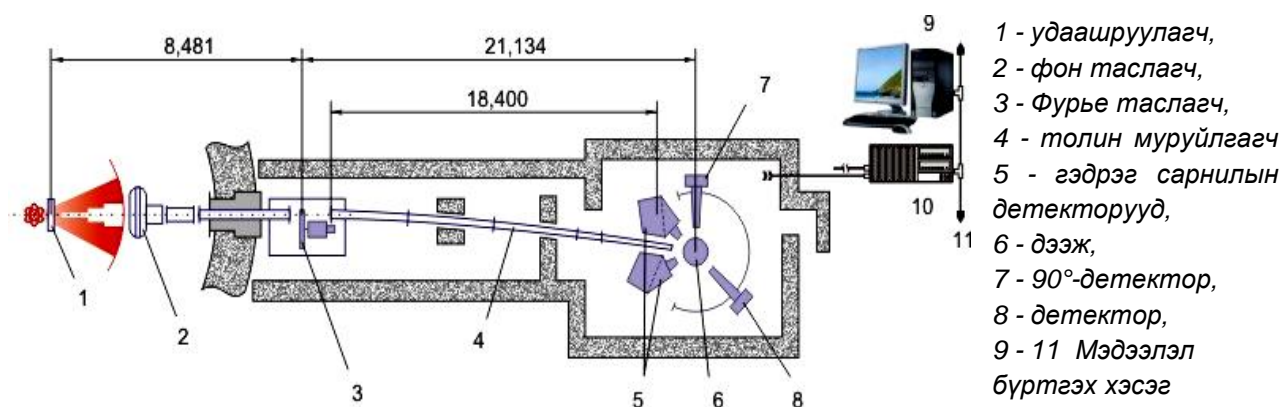
Энд,  $M_{hkl} = |m - e(m \cdot e)| = |\sin \eta|$ ;  $\eta$  - атомын соронзон момент  $m$  ба вектор  $e$ -ийн хоорондох өнцөг;  $\mu_j = 0.539 P(Q)$ .



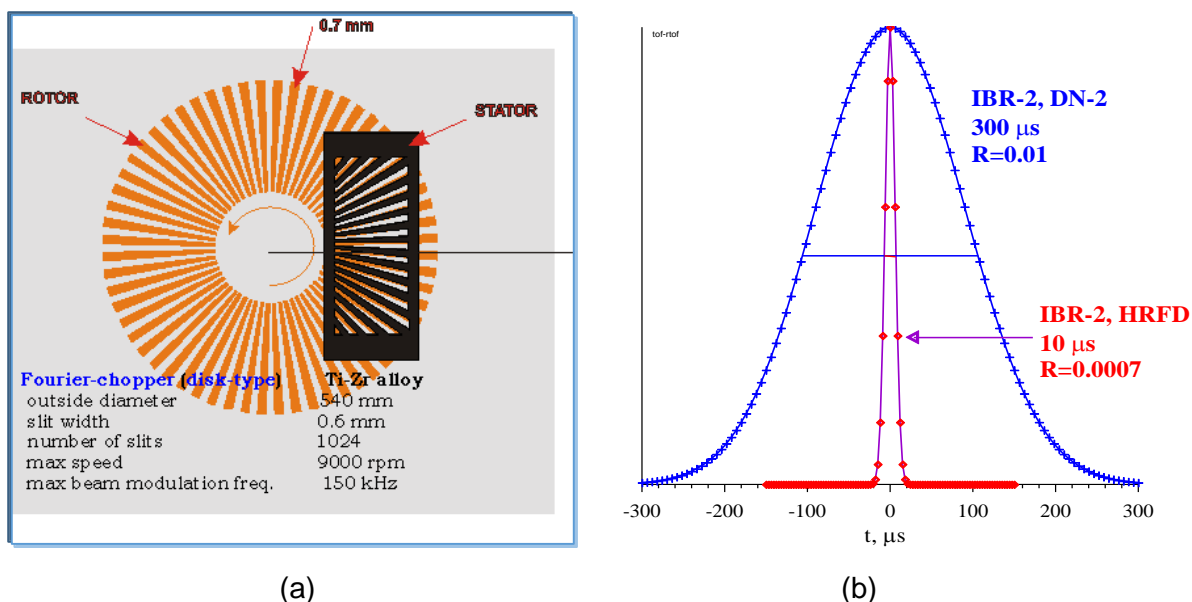
### 1.3. Нейтрон сарнилын Фурье дифрактометр

Орчин үед физикийн шинжлэх ухааны судалгаа жилээс жилд олон улсын шинж чанартай болсоор байна. Учир нь өндөр өртөгтэй, судалгааны том хэмжээний тоног төхөөрөмжийг нэг улс дангаар барьж байгуулах нь ямар ч боломжгүй юм. Монгол улс анх 1957 онд ЗХУ-ын Дубна хотод байгуулагдсан Цөмийн Шинжилгээний Нэгдсэн Институт (ЦШНИ) -д гишүүн орон болж, импульст ИБР-2 цөмийн реакторыг ашиглан суурь болон хэрэглээний судалгаа, төслүүд хэрэгжүүлсээр байна.

Энэ төслийн гадаад хамтрагч тал нь Дубна дахь Цөмийн шинжилгээний нэгдсэн институт (ЦШНИ)-ийн ИБР-2 реактор дээр өндөр ялгах чадвар бүхий нейтрон дифрактометр (Фурье дифрактометр) -ийн баг бөгөөд бид төслийн хүрээнд Фурье дифрактометр ашиглан кристалл болон соронзон бүтцийн судалгааг гүйцэтгэсэн. Судалгааны материалын нейтрон дифракцын спектрийг дифрактометр дээр хурдан Фурье таслагч болон дифракцын цогц өгөгдлийн сан бүхий корреляцын аргын тусламжтайгаар өндөр нарийвчлалтай ( $\Delta d/d \approx 0.001$ )-аар бүртгэж авдаг (Зураг 1.8).



**Зураг 1.8.** Олон улсын Цөмийн Шинжилгээний Нэгдсэн Институтийн Нейтроны физикийн лабораторийн Өндөр ялгах чадвар бүхий Фурье дифрактометр



**Зураг 1.9.** (a) Фурье таслагчийн үзүүлэлт, (b) Өндөр ялгах чадвар бүхий Фурье дифрактометр болон нейтрон дифрактометрийн хэмжилтийн спектр

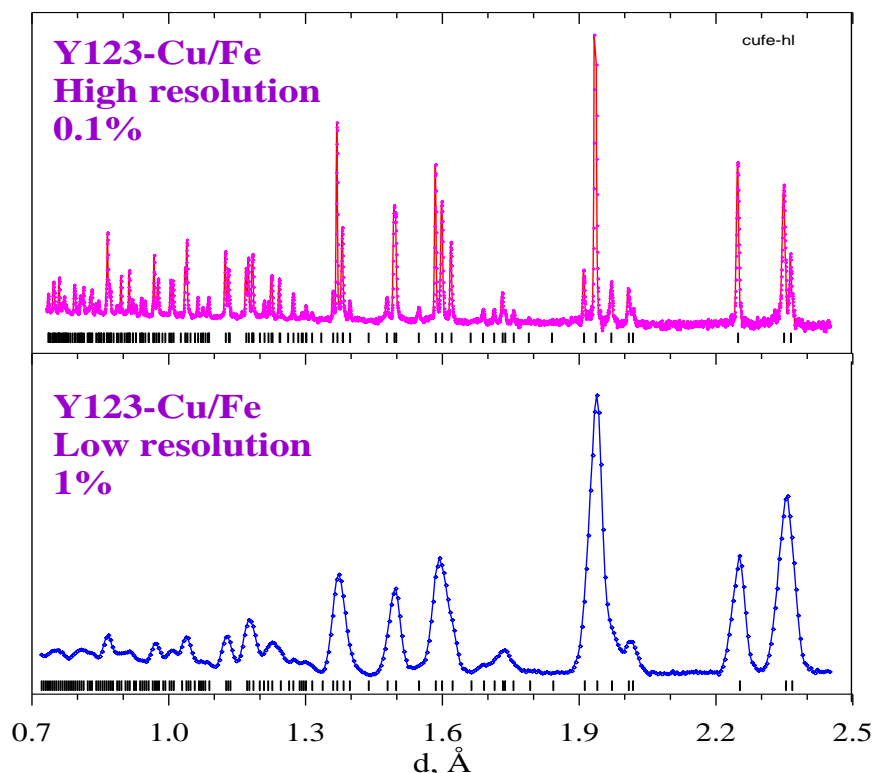
Судалгааны шпинель бүтцэт дээжүүдийн нейтрон дифракцын хэмжилтийг Фурье дифрактометр ашиглан гүйцэтгэв. Фурье дифрактометр нь кристалл болон микро бүтцүүд, гадаад хүчин зүйлс (температур, даралт)-ээс хамаарах кристалл бүтцийн өөрчлөлтүүд, түүний нөлөөллийг (in situ) хугацаанаас хамааруулан нэгэн зэрэг судлах боломжтой.

**Хүснэгт 1.4.** ФДВР- Фурье-дифрактометрийн үндсэн параметрууд [5]

Параметрууд	Утга
Урсгалын хэлбэржилт	$Ni$ –нейтрон дамжуулагч
Дээж дээрх урсгалын хэмжээ	10 x 100 мм
Дээж-удаашруулагч хоорондох зай	30 м
Фурье-таслагч (диск)	Al-хайлш
- гадаад диаметр	540 мм
- завсрын өргөн, завсрын тоо	0.7 мм, 1024
- эргэлтийн максимум хурд	6000 эрг/мин
- модуляцийн максимум давтамж	102.4 кГц
- импульсын эффектив өргөн	10 мкс
Дул. нейтроны импульсын өргөн	320 мкс
Дээж дээрх нейтроны бүтэн урсгал	$10^7$ н/см <sup>2</sup> /сек
Үндсэн детектор	$^6Li, ^3He$
Долгионы уртын муж	0.9-8 Å
Интервал $d_{hkl}$ : - өндөр ялгах чадвар	0.7 - 4 Å
- дундач ялгах чадвар	2 - 16 Å
$d_{hkl}$ – ийн муж	0.6 – 60 Å
$2\theta = 152^\circ$ $d = 2\text{Å}$ үед $\Delta d/d$	~ 0.0007



Фурье дифрактометр нь нисэлтийн хугацааны арга буюу TOF арга ашиглан хэмжилт хийдэг ба үндсэн агуулга нь үүсгүүрээс гарсан нейтрон  $L$  (манай тохиолдолд 20м) зайг  $t$  хугацаанд туулан детекторт бүртгэгдэнэ. Дээрх  $L$  ба  $t$ -ийн хэмжсэн утгаар нейтроны хурд, энергийг тодорхойлж болно. ФДВР-ийн гол онцлог нь ИБР-2 реакторын цагираг хонгилд (нейтрон үүсгүүрийн ойролцоо хэсэг) байрлуулсан диск- таслагчаар нейтроны урсгал фоныг багасгаж, удаашруулагчаас 8.5 м зайд орших Фурье-таслагч нь нейтроны анхны урсгалыг таслан эрчмийг  $\sim 105$  Гц давтамжтайгаар тасалданги болгон хувиргадагт оршино (Зураг 1.9).



**Зураг 1.10.** Өндөр ялгах чадвар бүхий Фурье дифрактометрийн хэмжилтийн спектр

Фурье дифрактометр дээр хэмжилтийг өндөр (0.1% буюу  $\Delta d/d = 0.001$ ) болон нам (1% буюу  $\Delta d/d = 0.01$ ) ялгах чадвартай гэсэн хоёр төрлөөр хэмждэг (Зураг 1.10). Ялгах чадварыг дараах байдлаар тодорхойлно.

$$R = \frac{\Delta d}{d} 100\% \sqrt{\left(\frac{\Delta t_0}{t}\right)^2 + (\gamma \cot \theta)^2} \quad (1.10)$$

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \rightarrow d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (1.11)$$

Энд,  $R$  – ялгах чадвар,  $d$  – кристаллын хавтгай хоорондын зай,  $\theta$  - сарнилын өнцөг,  $\Delta t_0$  - нейтроны импульсийн өргөн,  $\gamma$  - дифрактометрийн геометр параметр,  $t = 252.778L\lambda$  - үүсгүүрээс детектор хүртэлх зайг нейтрон туулах хугацаа,  $\lambda$  – долгионы урт.

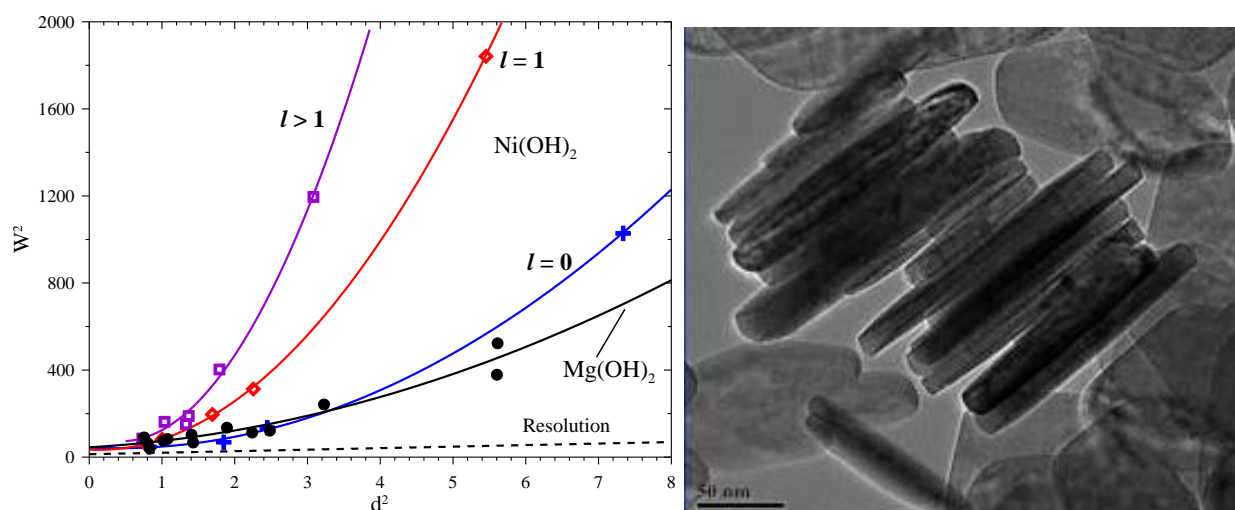
Үүнээс өндөр ялгах чадвартайгаар гүйцэтгэсэн хэмжилтээс нэмэлт фазуудыг нарийвчлан тодорхойлох, пикийн өргөсөлтөд анализ хийх боломжтой байдаг. Пикийн өргөнд дээжийн мөхлөгийн хэмжээ, микрострессүүд нөлөөлдөг. Тэгвэл эдгээр хүчин зүйлсийг Фурье дифрактометр дараах хамаарлаар тодорхойлдог.

$$W^2 = C_1 + C_2 \cdot d^2 + C_3 \cdot d^2 + C_4 \cdot d^4 \quad (1.12)$$

Энд,  $W$  пикийн хагас өндрийн бүтэн өргөн (FWHM),  $C_1$  болон  $C_2$  дифрактометрийн ялгах чадварын функцтэй холбоотой коэффициентүүд.

Энэхүү хамаарлын тэгшитгэлийн  $C_3 \approx (2\varepsilon)^2$  нь микростресс,  $C_4 = (k/L)^2$  нь мөхлөгийн хэмжээ (кристаллитийн хэмжээ)-ээс хамаарсан функцүүд юм. Микрострессийг  $\varepsilon$ -ээр, кристаллитийн хэмжээг  $L$ -ээр тус тус тэмдэглэсэн. Тогтмол хэмжигдэхүүн  $k$  нь мөхлөгийн хэлбэрээс хамаарах ба сфер хэлбэртэй гэж үзээд 1-ээр тооцно.

Хэмжилтийн өгөгдлөөс пикүүдийн өргөн, сарнилын өнцгүүдийг тогтоох ба W-H (Williamson-Hall) аргыг ашиглан  $W^2 \sim d^2$  хамаарлын муруйг байгуулж  $C_1, C_2, C_3, C_4$  функцүүдийг тодорхойлно. Жишээ болгон наногурсын урт, өргөнийг тодорхойлсон үр дүнг Зураг 1.11-т үзүүлээ. Фурье дифрактометрийн хэмжилтийн үр дүнгээс тодорхойлсон үр дүн Электрон микроскопоос тодорхойлсон утгатай ойролцоо байсан [6].



**Зураг 1.11.** Фурье дифрактометрээр наногурсын  $L_{ab} = 350\text{\AA}$ ,  $L_c = 150\text{\AA}$ , электрон микроскопоор  $L_{ab} = 1500\text{\AA}$ ,  $L_c = 200\text{\AA}$  гэж тодорхойлсон.

### 1.3.1. Ритвельдийн арга

Поликристаллын дифракцын спектрийг боловсруулахад зайлшгүй үүсдэг асуудлууд нь кристалл торын параметрүүдийг тодорхойлох, бүтцийн бусад хэмжигдэхүүнүүдийг нарийвчлан тооцоолох явдал юм. Эдгээр хэмжигдэхүүнд эгэл тор дахь атомуудын координат, эдгээр атомуудын эгэл тор дахь суурьшлын факторууд, мөн дулааны хэлбэлзлийн фактор орно. Монокристаллын дифракцын хэмжилтээс эдгээрийг тодорхойлсон анхны утгуудыг ашиглан зохиосон бүтцийн онолын загварыг дифракцын хэмжилтийн өгөгдөлтэй харьцуулах замаар бүтцийн параметрүүдийг тодорхойлдог. Уг тооцооны аргыг Ритвельдийн арга [7-9] гэж нэрлэдэг бөгөөд анх 1967 онд боловсруулсан бөгөөд өнөөдөр бодисын кристалл бүтцийн судалгаанд хамгийн өргөн ашиглагддаг чухал хэрэгсэл болоод байна. Ритвельдийн аргад хэмжилтийн өгөгдөлтэй загвараас тооцсон эрчмийг өнцгийн алхам бүрд харьцуулж, тэдгээрийн зөрөөг хувьсах параметрүүдийн утгуудаар минималчлах процесс явагддаг. Функциональ минималчлагдах үед тодорхойлогдох гол параметрууд нь уг кристалл бүтцийг тодорхойлогч утгууд болон бусад багажтай холбоотой параметрууд байдаг.

Онолын загвараас дифракцын эрчмийг тооцохдоо эрчимд нөлөөлөх хүчин зүйлсийг дараах байдлаар тооцдог:

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A S_r E + y_{bi} \quad (1.13)$$

Энд,  $s$  - масштабын коэффициент,  $k$  - кристаллын хавтгайн Миллерийн индекс,  $L_k$  - туйлшралын Лоренцын болон давтагдалтын фактор,  $\phi$  - пикийн хэлбэрийг тооцох функц,  $P_k$  - нунтаг дээж дэх зонхилсон хавтгайн чиглэлийн функц,  $A$  - шингээлтийн фактор,  $S_r$  - гадаргуугийн фактор,  $E$  - экстинкцийн фактор,  $F_k$  -  $k$  индекстэй хавтгайн бүтцийн фактор,  $y_{bi}$  -  $i$ -р алхам дахь фоны утга.

TOF (Time-Of-Flight) аргын гол зарчим нь үүсгүүрээс гарсан өөр өөр энергитэй нейтроны дээж хүрэх хугацааг ялгаж тооцдогт оршино. Бүтцийн фактор  $F_{hkl}$ -д кристалл дахь атомын гол тодорхойлогч хэмжигдэхүүнүүдийг дараах хэлбэрээр илэрхийлнэ:

$$F_{hkl} = \sum_j r_j b_j \exp(2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)) \exp(-B_j / 8d_n^2) \quad (1.14)$$

$r_j$  - нь эгэл тор дахь  $j$  - дугаар төрлийн атомын дугаар,  $n$  - дугаар дифракцын пикийн байрлал нь хавтгай хоорондын зай  $d_n$  -аар тодорхойлогдоно:

$$d_n = DL \sin(\theta_0 + d') / H_n + d' \quad (1.15)$$

Энд,  $D$  - нисэлтийн хугацааны хуваарь бүхий спектрийг хавтгай хоорондын зайны ( $d$ ) хуваарь бүхий спектрт хувиргах коэффициент,  $L$  -нейтрон үүсгэгчээс детектор хүртэлх нисэлтийн зай,  $\theta, d'$  - Брэггийн өнцөг ба  $d$  - хуваарийн эхлэлийн шилжилтийг тооцсон хэмжигдэхүүнүүд,  $H_n$  - урвуу торын векторын модуль.

TOF дифрактометрийн хувьд онцлон анхаарах асуудал нь дифракцын пикийн хэлбэр байдаг. Идеаль поликристаллын хувьд пикийн хэлбэр нь дифрактометрийн ялгах чадварын функцээр тодорхойлогдоно. Ихэнх тохиолдолд энэ функц нь аналитик хэлбэрээр өгөгдсөн байх ба зарим тохиолдолд нарийн хэмжигдсэн байна. Иймээс тогтмол долгионы урт бүхий DA дифрактометртэй харьцуулахад TOF дифрактометрийн хувьд пикийн хэлбэр их төвөгтэй асуудал бөгөөд одоог хүртэл нэгдмэл нэгэн утгатай болж чадаагүй байна. Зарчмын хувьд ялгах чадварын функцийг гарцаагүй найдвартай тодорхойлох арга нь туршлагаар хэмжсэн түгэлтийн функцийг ашиглах явдал юм. Энэ түгэлтийг дараа нь загвар болгон ямар нэг функциональ хугацааны тусламжтайгаар бодит пикийн хувьд хувирган ашиглана.

Соронзон фазын Брэггийн пикийн эрчмийг рентген болон нейтроны сарнилд ашигладагтай адил аргаар тооцоолдог. Гол ялгаа нь сарнилын далайц нь скаляр хувьсагч биш байдагт оршино:

$$a(Q) = p f(Q) m_{\perp} = \frac{1}{2Q^2} r_e \gamma f(Q) (Q \times m \times Q). \quad (1.16)$$

Энд,  $p = r_e \gamma / 2 = 0.2695$  тогтмол нь  $10^{-12}$  см нэгжтэй, электроны радиус  $r_e = e^2 / mc^2 = 2.81776 \times 10^{-13}$  см, нейтроны соронзон момент  $\gamma = 1.9132$ , атомын соронзон бүтцийн фактор  $f(Q)$  болно.

Нейтронгоор үүсч буй бодисын соронзон сарнил нь зөвхөн сарнилын вектор  $Q = 2\pi s$  -д перпендикуляр атомын момент  $m_{\perp}$  -н оролцоотой үүсдэг. Энэ шинж чанарын улмаас кристалл торын чиглэлд байх соронзон моментыг тодорхойлдог ба дараах байрлалаас бусад үед бүхэл урвуу тор дахь соронзон фазын эрчим тэгтэй тэнцүү байна ( $s = h = H + k$ ). Туйлшраагүй нейтроны хувьд Брэггийн ойлтын эрчим нь геометр факторуудыг тооцохгүйгээр  $k = 0$  үед дараах байдлаар илэрхийлэгддэг:

$$I_h = N_h N_h^* + M_{\perp h} \cdot M_{\perp h}^*. \quad (1.17)$$

Энд:  $N_h = F(h)$  цөмийн бүтцийн фактор,  $M_{\perp h}$  - соронзон харилцан үйлчлэлийн вектор,

$$M_{\perp h} = e \times (M(h) \times e) = M(h) - e(e \cdot M(h)). \quad (1.18)$$

Энд:  $M(h)$  нь соронзон бүтцийн фактор,  $e$  нь  $h = H + k$  тархалтын векторын дагуух нэгж вектор бол  $H$  нь кристалл бүтцийн урвуу торын вектор,  $k$  нь соронзон бүтцийн ойлтод харгалзах долгион вектор.

Соронзон бүтцийн фактор нь дараах томъёогоор тодорхойлогдоно:

$$M_h = p \sum_{j=1}^n O_j f_j(\mathbf{h}) T_j \sum_{n\lambda} C_{n\lambda}^v \sum_s S_{n\lambda}^{kv}(js) \exp\{2\pi i [(h_c r_j + k)\{S | t\}_s r_j - \Phi_{kj}]\} \quad (1.19)$$

Тэгвэл  $R_l$  торын вектор бүхий нэгж үүрэнд харгалзах  $j$  дугаар (Wyckoff байршил) атомын соронзон момент нь

$$m_{js} = \sum_{\{\mathbf{k}\}} S_{\mathbf{k}js} \exp\{-2\pi i \mathbf{k} R_l\}, \quad (1.20)$$

Энд:  $s$  нь  $j$  байршил дэх дэд торын индекс. Соронзон бүтцийн энэ тодорхойлолт нь Бриллюэны зоны нэгдүгээр бүсээр хязгаарлагддаг.

Кристалл дахь хамгийн энгийн соронзон бүтэц нь Бриллюэны зоны төв цэг буюу долгион вектор  $\mathbf{k} = (0, 0, 0) = 0$  утгад харгалздаг. Энэ үед Фурье коэффициент бодит утгатай байх ба соронзон момент дараах байдлаар тодорхойлогдоно:

$$m_{lj} = S_{0j} \exp\{-2\pi i \mathbf{0} R_l\} = S_{0j} = m_{0j}. \quad (1.21)$$

Тэгшитгэл (1.21) ёсоор ямар ч кристалл тор дахь соронзон моментын хэмжээ, чиглэл хийгээд энэ төрлийн соронзон бүтэц нь ферросоронзон, феррисоронзон, антиферросоронзонгуудад ажиглагддаг. Хэрэв  $\mathbf{k} = 1/2 \mathbf{H}$  үед долгион вектор нь Бриллюэны зоны гадаргын симметрийн цэгүүдийг илэрхийлэх ба соронзон момент дараах байдлаар илэрхийлэгдэнэ:

$$m_{lj} = S_{\mathbf{k}j} \exp\{-\pi i \mathbf{H} R_l\} = S_{\mathbf{k}j} (-1)^{\mathbf{H} R_l} = S_{\mathbf{k}j} (-1)^{n_j} = m_{0j} (-1)^{n_j}. \quad (1.22)$$

Уг судалгаанд атомын нейтрон ба рентген дифракцын хэмжилтийн үр дүнг стандарт программ MRIA болон олон улсын кристаллографийн холбооноос батлагдсан FullProf зэрэг программуудыг ашиглан боловсрууллаа.

### 1.3.2. MRIA программ

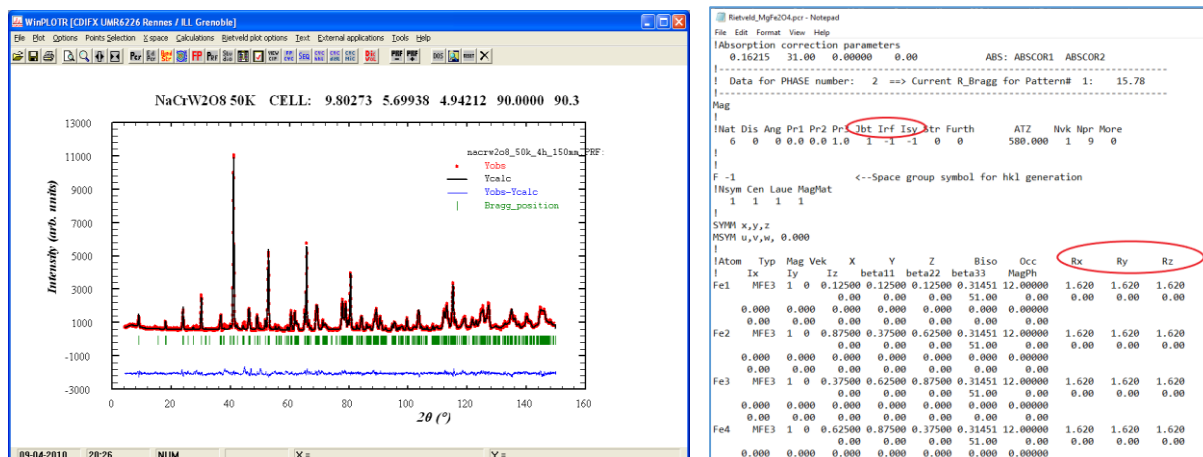
Энэхүү программ нь Delphi график дизайн дээр үүсгэсэн нейтрон дифракцын спектрт Ритвельд анализ хийх зориулалтаар Дубнагийн ЦШНИ-ээс гаргасан бүтээл юм [10]. MRIA - Multiphase Rietveld Analysis нь Фурье дифрактометрээс гарсан өгөгдлийг шууд уншиж хувиргалт хийж, нормчлон, Ритвельд анализ хийхэд бэлэн болгож боловсруулдаг. Өгөгдлийг уншихдаа нисэлтийн урт, детекторын сувгийн тоо, максимум болон минимум эрчмийн тоо зэргийг эхний мэдээллээр авч цаашид боловсруулалтыг хийнэ.



Зураг 1.12. Фурье диффрактометрийн өгөгдөл боловсруулах Vmria программын ажлын цонх.

### 1.3.3. FullProf программ

Ритвельдийн аргаар дифракцын спектрт тооцоо хийх үйлдэл олон хувьсагчтай, нүсэр тооцоо учир тооцооны программ хангамж ашиглах шаардлагатай юм. Энэ төрлийн тооцоонд ашигладаг олон программ хангамж байдаг бөгөөд бид судалгаандаа Windows үйлдлийн системд ажилладаг FullProf Suite программ хангамжийг ашигласан (Зураг 1.13, 1.14).

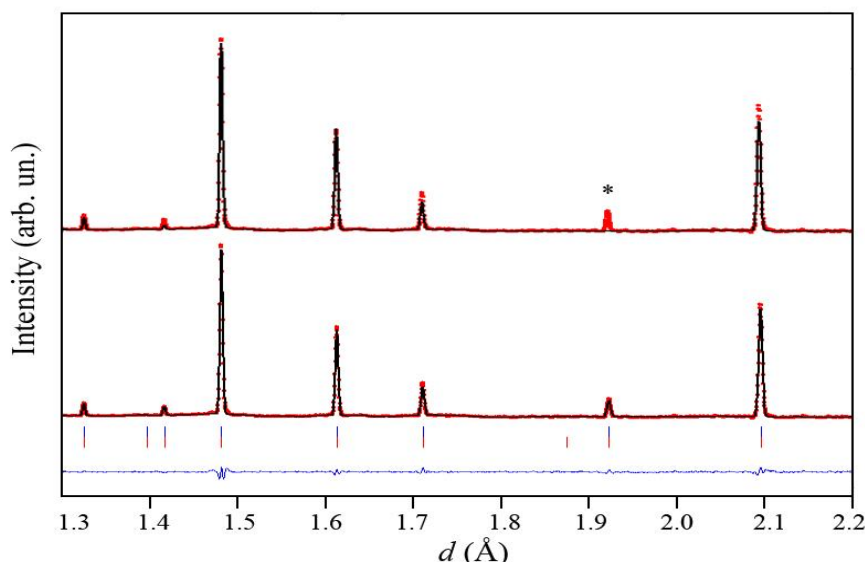


Зураг 1.13. FullProf программ хангамжаар кристалл фазын дифракцын спектр ба тооцоолсон спектр, тэдгээрийн зөрүүг Брэггийн хавтгайнуудын байрлалтайгаар үзүүлсэн байдал ба программын код

Гадаадтай хамтарсан төслийн тайлан

FullProf нь рентген болон нейтроны дифракцын спектрт кристалл бүтэц ба соронзон бүтцийн параметруудийн тооцоо хийж, өндөр нарийвчлалтай үр дүн гаргах бололцоотойгоороо бусад программ хангамжуудаас давуу талтайн зэрэгцээ дагалдах багц олон төрлийн программтайгаараа онцлог юм [11].

Бүтцийн параметруудийг тооцоолоход дифракцын өгөгдөл \*.dat файлыг 12 төрлийн форматаар унших ба кристалл бүтцийн анхны загвар болон тооцоолох бүх параметруудийг тусгай форматын дагуу бичсэн \*.pcr файлыг үүсгэж тооцоонд оруулах шаардлагатай. \*.pcr файл нь нэг мөрд 20 хүртэлх тооны параметруудийг форматын дагуу жагсааж, дагалдах дараагийн мөрөнд ямар харьцаагаар хувьсахыг илэрхийлэх кодуудыг харгалзуулан оруулж өгөх ба сүүлийн жилүүдэд уг файлыг илүү хялбар байдлаар өөрчлөхөд зориулсан дагалдах программын багц FullProf Suite-д нэмэгдсэн. Тооцооны цикл бүрт зөрүүг минималчлах олон хувьсагчтай тооцоог гүйцэтгэн зөрүүг үнэлэх утгуудыг хэрэглэгчид мэдээлэн эхлэл циклээс муу үр дүн өгсөн тохиолдолд \*.pcr файл дахь хувьсах параметруудийн утгыг хэвээр үлдээх зэрэг олон төрлийн үйлдлийг гүйцэтгэх бололцоотой программ хангамж юм.

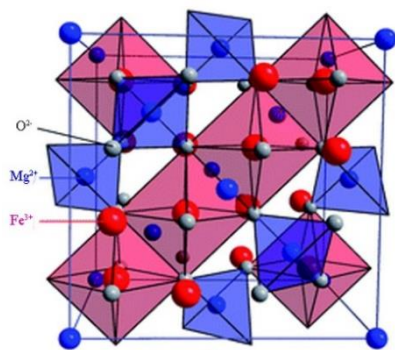


**Зураг 1.14.** Соронзон материалын нейтрон дифракцын спектрийг боловсруулсан дүн. Дээд: цэвэр кристалл бүтцийн боловсруулалт. \* - соронзон пик. Доод: кристалл фаз дээр соронзон фаз нэмж боловсруулалт хийсэн үр дүн.

Соронзон материалын хувьд \*.pcr файлд нэмэлт соронзон фазыг үүсгэх ба кристалл бүтцийг тодорхойлсны дараа соронзон фазын параметруудийг олдог. Соронзон фаз гэдгийг Jbt, Irf, Isy параметруудийг ашиглан программд таниулах ба эндээс бид атом бүрийн соронзон моментыг тодорхойлж чаддаг ( $R_x$ ,  $R_y$ ,  $R_z$ ).



#### 1.4. Шпинель $MgFe_2O_4$ нэгдлийн судалгаа



**Зураг 1.15.**  $MgFe_2O_4$  нэгдлийн кристалл бүтэц

Орчин үед шпинель  $MgFe_2O_4$  нанобөөмүүд нь анагаах ухаанд хавдрын эмчилгээнд, биосенсор, ус цэвэршүүлэх катализатор гэх зэрэг салбарт хэрэглэхэд тохиромжтой онцгой шинж чанартай учир маш ихээр судлагдаж, туршигдаж байна. Дэд бүтцүүд дэх ионы байршлаас хамаарч түүний физик шинж чанар нь өөрчлөгддөг учир өөр янз бүрийн ыг ашигтай байдлаар өөрчлөх боломжтой (Зураг 1.15). Ионы байршлын янз бүрийн утгын хувьд  $(Mg_{1-\delta}Fe_{\delta})_A[Mg_{\delta}Fe_{2-\delta}]_BO_4$  буюу  $1 > \delta > 0$  байдаг ба соронзон ханалтын утга бага байх тохиолдолд  $MgFe_2O_4$  нэгдэл нь хавдрын эмчилгээнд хэрэглэгдэх өндөр боломжтой юм. Энэхүү төслийн хүрээнд тав таван өөр химийн синтезийн арга (золь-гел, хатуу төлөв, тунадасжуулах)-аар гарган авсан  $MgFe_2O_4$  нэгдлийг нейтрон дифракцын аргаар инверсийн зэрэг, кристалл бүтцийн параметруудийг соронзон шинж чанаруудаас хамааруулан судаллаа [12]. Золь-гелийн урвалын хувьд тооцоолсон стоихиометрийн харьцаа бүхий төмөр, магнийн нитратууд  $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$  болон  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ -ыг усанд уусгана. Уусмал дээрээ лимоны хүчлийн харьцааг  $MN/CA = 1.0, 2.0, 4.0$  байхаар сонгон авч нэмснээр полимержуулах процессыг  $200^\circ C$  –т 3 цагийн турш явуулж  $MgFe_2O_4$  аморф дээжийг гарган авсан. Аморф дээжийг  $1100^\circ C$  температурт шатааж кристаллжуулав. Дээж тус бүрийг Sample C, D, E гэж нэрлэв.

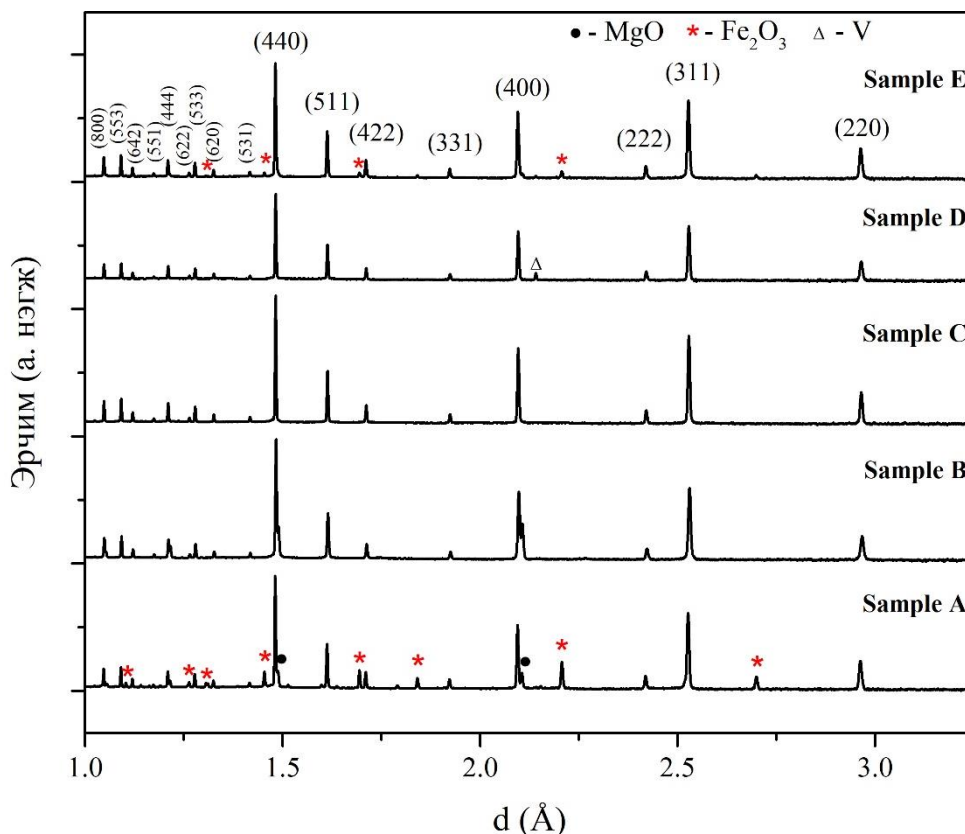
##### Хүснэгт 1.5. $MgFe_2O_4$ нэгдлийг гарган авах синтезийн аргууд

Параметрууд	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E
Синтезийн арга	Хатуу төлөвийн урвал	Тунадасжуулах арга	Золь-гел		
CA:MN харьцаа	-	-	1	2	4

Тунадасжуулах аргын хувьд өмнөхтэй ижил урвалжуудыг ашигласан ба нитритүүд дээр 6 молийн NaOH нэмж соронзон хутгуураар үйлчлүүлнэ. Үүссэн тунадасыг шүүж  $1100^\circ C$  температурт шатааж кристалл  $MgFe_2O_4$  дээжийг гарган авав. Дээжийг Sample B гэж нэрлэв.



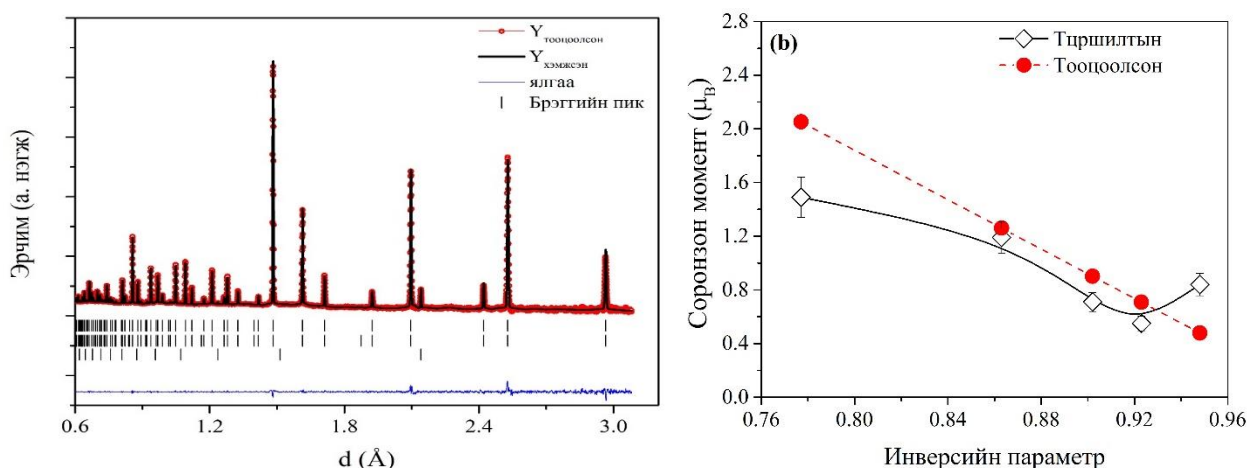
Хатуу төлөвийн урвалын хувьд MgO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> урвалжуудыг бөмбөлгөн тээрэмдэгчээр хольж, 1100°C температурт шатааж кристалл MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> дээжийг гарган авав. Дээжийг Sample A гэж нэрлэв (хүснэгт 1.5).



**Зураг 1.16.** Гарган авсан MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> нэгдлийн нейтрон дифракцын спектр. Хар дугуй дүрсээр MgO фаз, таван хошуугаар Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, гурвалжаар V фазын пикүүдийг тус тус тэмдэглэв.

Зураг 1.16-т үзүүлсэн нейтрон дифракцын спектрээс гарган авсан дээжүүд нь феррисоронзон (кристалл бүтцээс өгөх дифракцын пикүүдэд нэмэлтээр соронзон шинж чанар илэрсэн) шинж чанартай, *Fd3m* (№227) огторгуйн групп бүхий куб бүтэцтэй кристалл нэгдэл болохыг тогтоосон. Спектрт нарийвчилсан анализ хийхийн тулд Ритвельд аргаар FullProf болон MRIA програм ашиглан боловсруулалт хийлээ (Зураг 1.17). Кристаллитийн хэмжээг боловсруулалтаас тодорхойлсон пикийн өргөн, байрлалын өгөгдлийг ашиглан W-H (Williamson-Hall) аргаар тооцоолсон (Томьёо 1.12).

Тооцоолсон хэмжээг хүснэгт 1.6-д үзүүлсэн. Үр дүнгээс бидний гарган авсан дээжийн кристаллитийн хэмжээ 164 – 232 нм хэмжээтэй буюу нэлээн том гарсан байна. Ялангуяа золь гелийн аргаар гарган авсан дээжүүдийн хувьд кристаллитийн хэмжээ бусад аргуудаар гарган авсан дээжүүдээс харьцангуй том буюу > 200 нм байлаа.



**Зураг 1.17.** Sample D дээжийн Rietveld анализын үр дүн. Цэвэр  $MgFe_2O_4$  кристалл болон соронзон фаз нэмэлтээр багажны дээж баригчаас илэрсэн V фазууд ашиглан дөхүүлэлт хийв:  $R_{wp} = 4.76\%$ ,  $R_{exp} = 1.90\%$ ,  $\chi^2 \approx 6$ . (b) Тодорхойлсон соронзон момент болон инверсийн параметрийн хамаарал

Sample D дээжийн хувьд цэвэр 100%  $MgFe_2O_4$  дээж байсан бол бусад дээжүүдийн хувьд нэмэлт фазууд болох  $\alpha-Fe_2O_3$  (R-3c огторгуйн групп бүхий ромбоэдр кристалл бүтэц) болон MgO (Fm-3m огторгуйн групп бүхий куб кристалл бүтэц) нэгдлүүд илэрсэн.

**Хүснэгт 1.6.**  $MgFe_2O_4$  дээжийн бүтцийн анализын үр дүн. Алдааг хаалтан дотор үзүүлэв. Кристаллитын хэмжээ (D)-г тодорхойлсон алдаа  $\pm 50 \text{ \AA}$ , a - торын параметр, x – хүчилтөрөгчийн атомын координат, A-O, B-O,  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  тетраэдр, октаэдр дэх катион хүчилтөрөгчийн холбоосын урт болон соронзон момент.

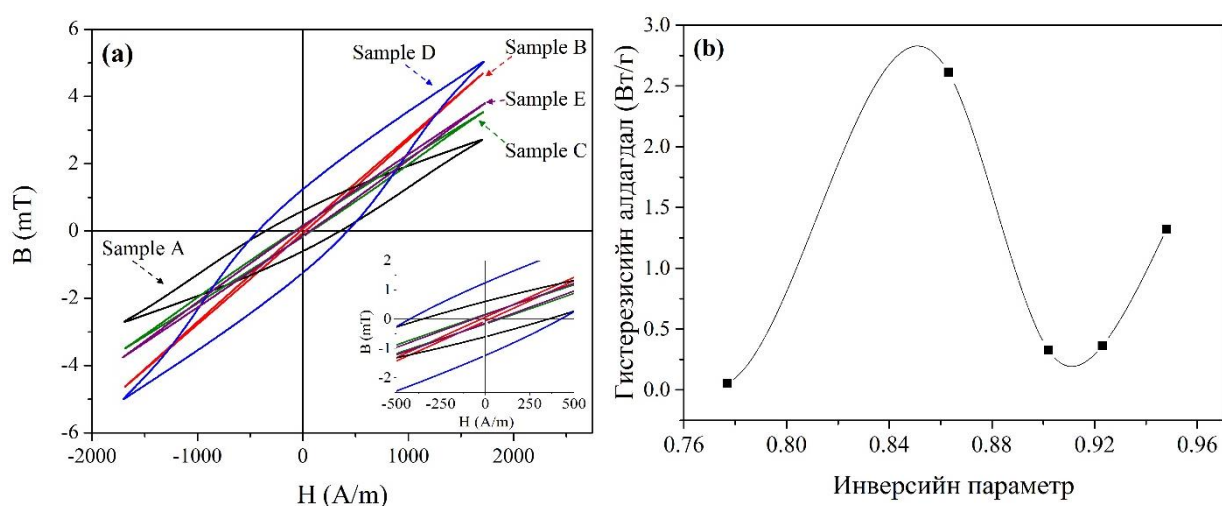
Параметрууд	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E
a, $\text{\AA}$	8.38068(2)	8.39273(1)	8.38708(1)	8.38698(1)	8.38336(1)
x(O), $\text{\AA}$	0.25618(5)	0.25637(3)	0.25621(3)	0.25631(3)	0.25622(3)
A-O, $\text{\AA}$	1.9042(5)	1.9097(3)	1.9061(3)	1.9075(3)	1.9054(3)
B-O, $\text{\AA}$	2.0447(5)	2.0461(3)	2.0460(3)	2.0452(3)	2.0450(3)
$\delta$	0.948(5)	0.777(3)	0.923(2)	0.863(4)	0.902(3)
$\mu_A$	4.50(8)	4.43(6)	4.45(4)	4.41(6)	4.41(5)
$\mu_B$	1.83(3)	1.47(2)	1.95(1)	1.61(2)	1.85(2)
D, $\text{\AA}$	1640	1760	2630	2080	2320
$Fe_2O_3$ , wt. %	26	17	1	–	6
MgO, wt. %	6	–	–	–	–

Үүнээс үзэхэд химийн синтезийн аргаас хамаарахаас гадна, золь-гел аргын гель үүсэх процессын үед Fe, Mg ионуудын суурьшилд CA/MN харьцаа хүчтэй нөлөөлсөн нь харагдаж байна. Инверсийн параметр буюу тетраэдр дэд бүтэц дэх Fe ионы суурьшлыг тодорхойлсон үр дүнг хүснэгт 1.6-д үзүүлэв. Sample B дээжийн хувьд инверсийн параметр хамгийн бага  $\delta = 0.777$  байсан бол хамгийн их утга 0.948 A дээжийн хувьд ажиглагдсан. Эндээс бидний гарган авсан дээжүүд нь холимог ( $1 > \delta > 0$ ) урвуу шпинель бүтэцтэй бөгөөд  $\delta$  утга нь химийн синтезийн процессоос хүчтэй хамаардаг байна. Энэ ажлаар тодорхойлсон торын параметр, хүчилтөрөгчийн ионы байршлын параметр, соронзон момент, холбоосын уртын утгууд нь өмнө нь тодорхойлогдож байсан  $MgFe_2O_4$  бүтцийн утгатай ойролцоо буюу хязгаарын дотор байсан.

Зураг 1.17b-д Ритвельд анализаас тодорхойлсон нийт соронзон момент болон инверсийн хамаарлыг онолын тооцоотой харьцуулж үзүүлээ. Бүтцийн томъёо  $(Mg_{1-\delta}Fe_{\delta})[Mg_{\delta}Fe_{2-\delta}]O_4$  дагуу нийт соронзон моментыг дараах илэрхийллээр тооцоолсон.

$$M_{net} = 2M_B - M_A = 2M_{Fe}(1 - \delta)$$

Энд  $M_{Fe}$  нь тасалгааны температур дахь  $Fe^{3+}$  ионы соронзон момент ( $M_{Fe} = 5.9 \mu_B$ ), бол  $Mg^{2+}$  соронзон бус ион учир тооцоонд оруулахгүй. Инверсийн параметрээс шугаман хамааралтайгаар буурах байсан боловч sample A ( $\delta = 0.948$ ) болон sample B дээжүүдийн хувьд нэмэлт соронзон фаз  $Fe_2O_3$  улмаас онолын утгаас зөрсөн байна.



**Зураг 1.18.** Гарган авсан нэгдлүүдийн (a) гистерезисийн хэмжилтийн муруй (b) гистерезисийн алдагдал инверсийн параметрээс хамаарах хамаарал.

Нэгдлүүдийн феррисоронзон бүтцийг туршилтын спектрээс тооцоолохдоо соронзон эрэмбийг Неелийн конфигурациар тодорхойлсон бөгөөд АВ байрлалд эсрэг чиглэлтэй параллель боловч хэмжээ нь ялгаатай соронзон моментууд байрлана. А байршилд соронзон моменты хэмжээ ~4 бол В байршилд ~2 бор магнетон байна. Нөгөө талаар соронзон ханалтын муруй буюу гистерезисийн муруйг 370 кГц давтамжтай 1.77 кА/м хувьсах соронзон оронд хэмжив (Зураг 1.18). Эндээс бидний гарган авсан нэгдлүүд нь зөөлөн феррисоронзон шинж чанартай буюу нейтрон дифракцын үр дүнтэй тохирч байна. Хэмжилтийн өгөгдлөөс коэрцитив хүч ( $H_c$ ) буюу соронзон орны соронзжилт 0 дээрх хүчлэг болон гистерезисийн алдагдал ( $P_h$ ) буюу муруйн талбайг тодорхойлсон үр дүнг хүснэгт 1.7-т үзүүлэв. Гистерезисийн алдагдлыг дараах томъёогоор тооцож олно [13].

$$P_h = k_h f B^n \quad (1.30)$$

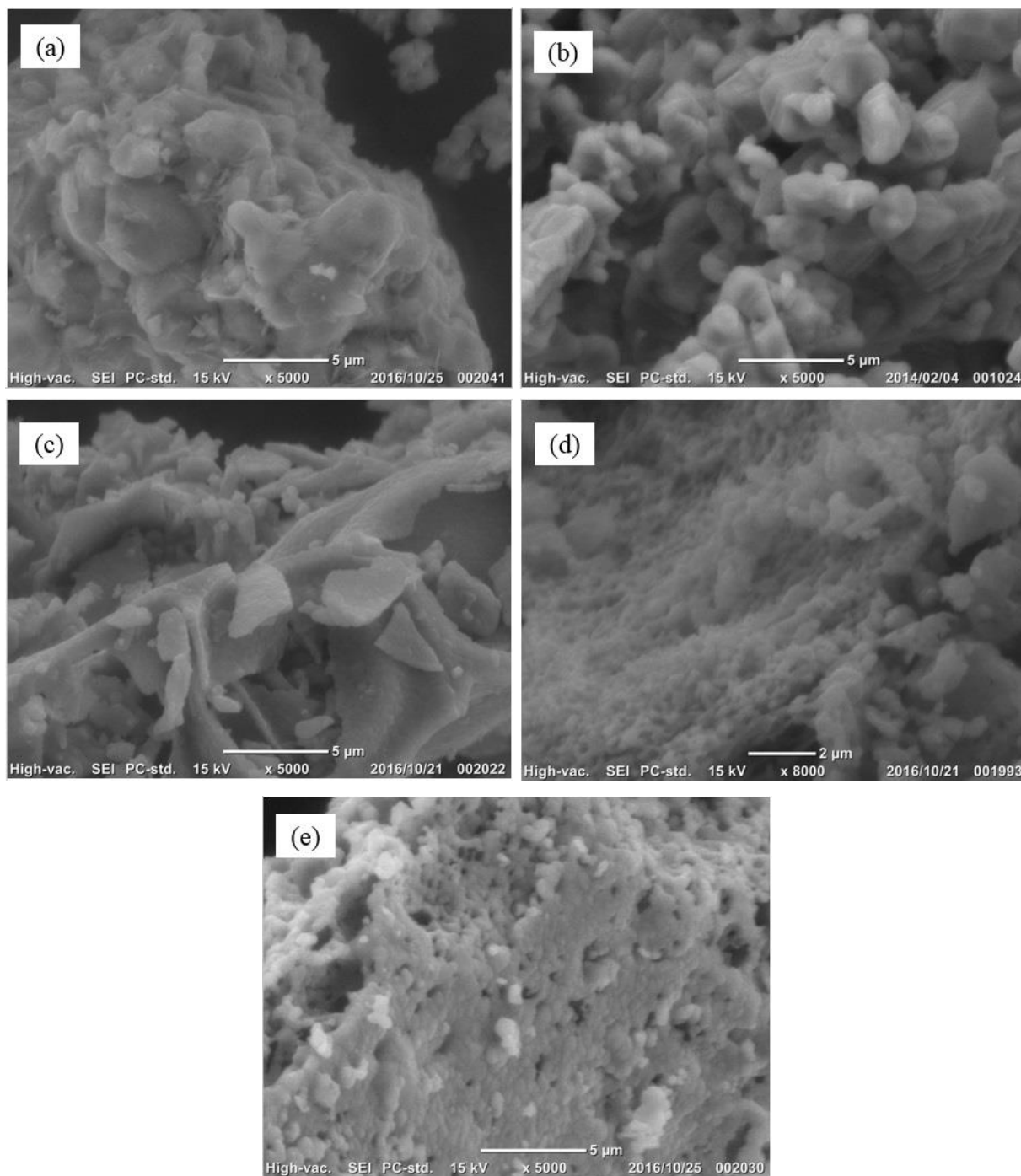
энд  $k_h$  материалын шинж чанар, хэмжээнээс хамаарсан тогтмол,  $f$  нь хэмжилтийн давтамж (Гц),  $B$  соронзон индукц (Т),  $n = 1.5 - 2.5$ .

**Хүснэгт 1.7.** Гистерезисийн муруйн хэмжилтээс тодорхойлсон  $H_c$  коэрцитив хүч,  $P_h$  гистерезисийн алдагдал

Параметрууд	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D	Sample E
$H_c$ , А/м	363.8	25.6	101.2	428.9	78.6
$P_h$ , Вт/кг	1.322	0.054	0.364	2.613	0.323

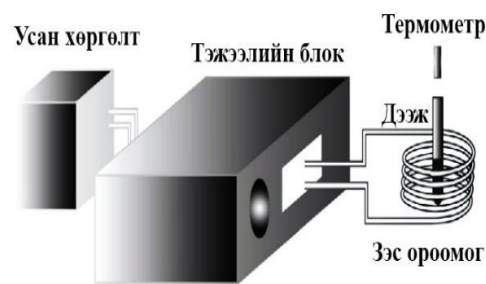
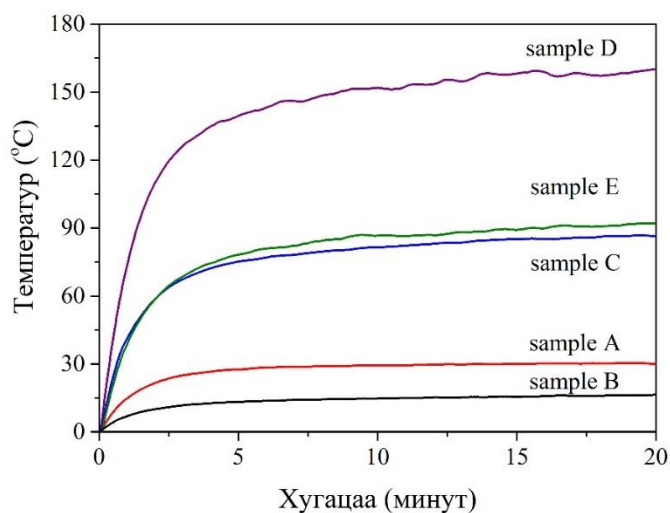
Гистерезисийн алдагдал хамгийн их утга sample D-д ажиглагдсан ба цааш инверсийн параметр ихсэхэд энэ утга буурч байна. Бидний өмнөх судалгаануудын үр дүнгээс үзэхэд гистерезисийн алдагдал нь соронзон нанобөөмийн хувьсах соронзон орон дахь дулаан ялгаруулах (хавдрын эмчилгээнд тустай) чадамжтай шууд хамаарч байгаа нь ажиглагдсан.

Морфологийн судалгааг JEOL JCM-6000 SEM микроскоп ашиглан гүйцэтгэлээ. Зураг 1.16-оос үзэхэд D болон E дээжүүдийн хувьд нэгэн жигд түгсэн жижиг бөөмүүд, харин A, B, C дээжүүдийн хувьд бөөмийн бөөмнөрөл ажиглагдаж байна. Эндээс химийн синтезийн хатуу төлөвийн болон тунадасжуулах аргууд нь нано соронзон феррит нэгдлийг гарган авахад тохиромжгүй болох нь харагдаж байна. Харин золь-гел синтезийн хувьд CA/MN харьцаанаас хамаарч бүтэц ихээхэн өөрчлөгдөж байна. CA/MN харьцаа 2 үед хамгийн сайн морфологи бүхий дээж гарган авсан бол энэ утга 3 болох үед хэтэрхий их лемоны хүчлийн улмаас илүү нягт ихтэй бөөгнөрсөн бүтэц үүссэн байна.

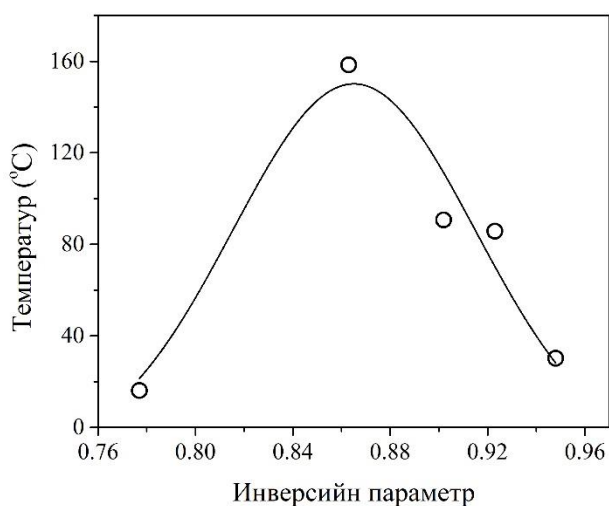


**Зураг 1.19.** Гадаргуугийн SEM зураг (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C, (d) sample D and (E) sample E.

Судалгааны үр дүнг бататгаж хувьсах соронзон оронд дулаан ялгаруулах чадамжийг тодорхойлох туршилтыг гүйцэтгэлээ. Өөрсдийн угсарсан хэмжилтийн төхөөрөмжөөр [14] дээжүүдийг хувьсах соронзон оронд (2мг/мл хэмжээгээр усан орчинд) оруулж, ялгарах дулааныг термометрээр хэмжив. Туршилтын үр дүнгээс бидний гарган авсан D дээж нь дулаан ялгаруулах чадамж хамгийн өндөр байна (Зураг 1.20).



Туршилт явуулсан хувьсах  
соронзон орон үүсгэх  
төхөөрөмжийн схем

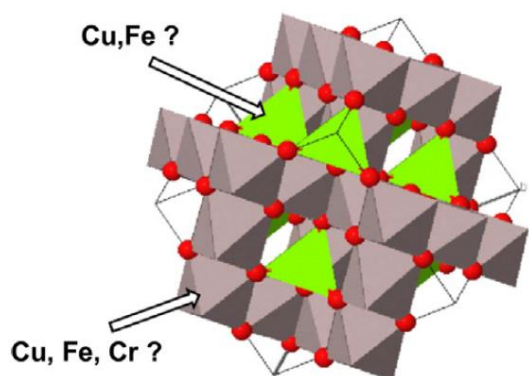


**Зураг 1.20.**  $MgFe_2O_4$  нэгдлийн хувьсах соронзон оронд ялгаруулах дулаан, хэмжилтийн төхөөрөмж болон температур, инверсийн параметрийн хамаарал

Эцэст нь эдгээр хэмжилтийн үр дүнгүүдээс дүгнэхэд феррит нано соронзон бөөмийг гарган авахад хамгийн тохиромжтой химийн синтезийн арга нь золь-гелийн арга бөгөөд SA/MN харьцаагаар морфологи бүтцийг удирдах боломжтой нь тогтоогдлоо. Дэд кристалл бүтцүүдэд суурьших ионуудыг тодорхойлох инверсийн параметрийг химийн синтезийн аргаар удирдаж байна. Энэ утга 0.863 буюу кристалл зөв (идеал) бүтэцтэй үед соронзон шинж чанарын хувьд хамгийн тохиромжтой бөгөөд цаашид хавдрын эсрэг эмчилгээний судалгаанд ашиглаж болох нь харагдаж байна.

### 1.5. Шпинель Cr хольцолсон $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ нэгдлийн судалгаа

Сонирхолтой физик-химийн шинж чанар бүхий  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  нэгдэл нь олон салбарт хэрэглэгдэж байгаа боловч катализатор болгон ашиглах зорилгоор хамгийн түгээмэл судлагдсан байдаг. Физик шинж чанарыг нь удирдах хамгийн үр дүнтэй арга бол хольц элемент ашиглан синтез явуулах, концентрацийн тохиромжтой хэмжээг тодорхойлох юм (Зураг 1.21).



**Зураг 1.21.** Cr хольцолсон  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  нэгдлийн кристалл бүтэц

Энэ ажлаар зэсийн ферритийг хром (Cr)-оор хольцолж  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), түүний бүтэц, шинж чанарт үзүүлэх нөлөөллийг судаллаа. Соронзон болон кристалл бүтцийн нейтрон дифракцын аргаар, каталитик шинж чанарыг энгийн ус хийд шилжих урвалаар тодорхойлов [15]. Температур болон рН –ийн тогтмол нөхцөлд металл нитратийн 10% -ийн уусмалаас тунадасжуулах аргаар аморф нэгдлүүдийг

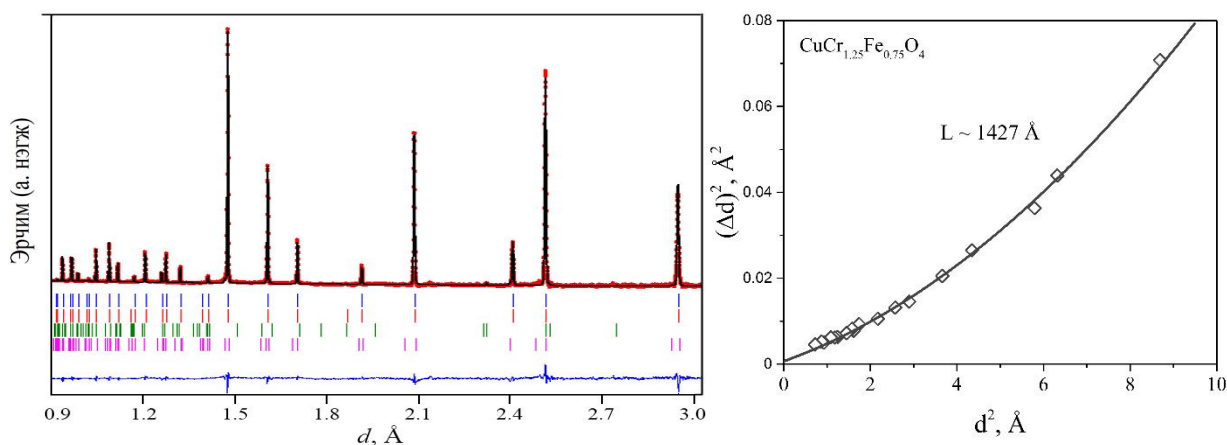
гарган авч  $900^\circ\text{C}$ -т 4 цаг шатааж кристаллжуулав. Атомын шингээлтийн спектроскопи ашиглан гарган авсан дээжүүддээ элементийн анализ хийв (Хүснэгт 1.8). Хэмжилтийн үр дүнд туршилтаар тогтоосон химийн найрлага нь тооцоолсон утгуудтай сайн тохирч байна.

**Хүснэгт 1.8.** Гарган авсан  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  нэгдлүүдийн элементийн анализ

Дээжүүд	x	Химийн анализ		
		Cu	Fe	Cr
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	0	33	67	0
$\text{CuFe}_{1.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_4$	0.25	33	59	8
$\text{CuFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$	0.5	33	50	17
$\text{CuFe}_{1.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_4$	0.75	33	42	25
$\text{CuFe}_1\text{Cr}_1\text{O}_4$	1	34	33	33
$\text{CuFe}_{0.75}\text{Cr}_{1.25}\text{O}_4$	1.25	33	25	42
$\text{CuFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$	1.5	32	17	51
$\text{CuFe}_{0.25}\text{Cr}_{1.75}\text{O}_4$	1.75	33	8	59
$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	2	30	0	70

Нейтрон дифрактометрийн ялгах чадвар өндөр ( $\Delta d/d \approx 0.001$ ) учир нарийвчлал өндөртэйгээр анализ хийдэг. Тухайлбал  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ионуудын хувьд рентген сарнилын үед бүтцийн фактор нь 8%-аар ялгаатай байхад нейтроны хувьд бүтцийн фактор нь 2.6-аар ялгаатай байна.





**Зураг 1.22.** Гарган авсан  $\text{CuFe}_{0.75}\text{Cr}_{1.25}\text{O}_4$  нэгдлийн нейтрон дифракцын спектрийг Ритвельд анализаар боловсруулсан үр дүн. Үндсэн фаз куб кристалл болон ~1% нэмэлт тетрагональ фаз,  $\text{CuO}$  тенорит фазууд илэрсэн байна.

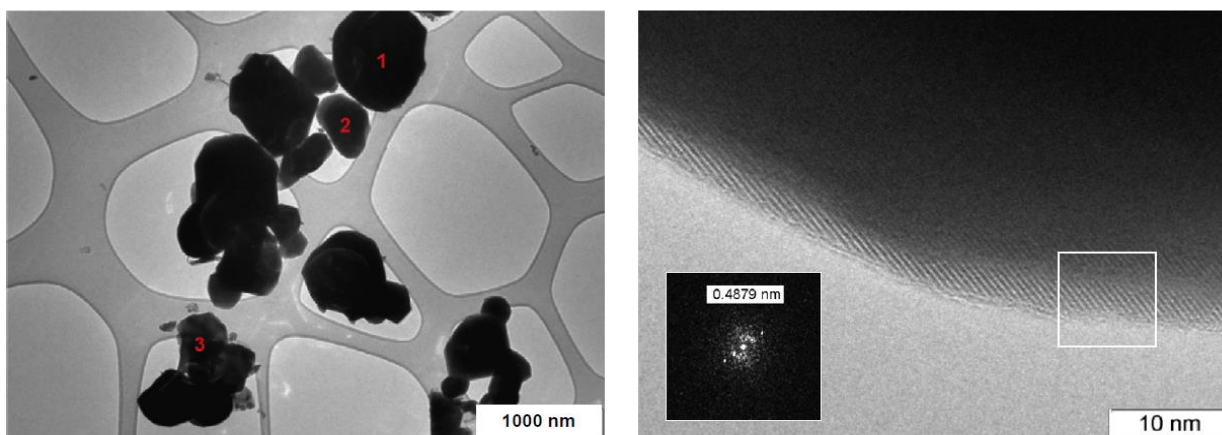
Элементүүдийн когерент сарнилын урт:  $b_{\text{Cr}} = 0.364$ ,  $b_{\text{Cu}} = 0.772$ ,  $b_{\text{Fe}} = 0.945$ ,  $b_{\text{O}} = 0.581$  ( $10^{-12}$  см). Энд хүчилтөрөгчийн ионы когерент сарнилын урт нь зэс, төмөр зэрэг металлуудтай зэрэгцэхүйц учир нейтроноор тодорхойлсон атомын координат, катион хүчилтөрөгчийн холбоосын уртын нарийвчлал маш өндөр байдаг. Иймд шпинель бүтэцтэй нэгдлийн инверсийн параметр, хүчилтөрөгчийн полиэдрин гажгийг нейтрон сарнил ашиглан судалдаг байна (Зураг 1.22).

**Хүснэгт 1.9.**  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  нэгдлүүд: кристалл бүтэц болон кристаллит хэмжээ (D)

Дээжүүд	x	Бүтэц	D, Å
$\text{CuFe}_2\text{O}_4$	0	Тетрагональ	> 3000
$\text{CuFe}_{1.75}\text{Cr}_{0.25}\text{O}_4$	0.25	Куб	> 3000
$\text{CuFe}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_4$	0.5	Куб	~ 2800
$\text{CuFe}_{1.25}\text{Cr}_{0.75}\text{O}_4$	0.75	Куб	~ 2200
$\text{CuFeCrO}_4$	1	Куб	~ 1600
$\text{CuFe}_{0.75}\text{Cr}_{1.25}\text{O}_4$	1.25	Куб	~ 1400
$\text{CuFe}_{0.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$	1.5	Куб/тет (31%)	~ 500
$\text{CuFe}_{0.25}\text{Cr}_{1.75}\text{O}_4$	1.75	Тетрагональ	~ 400
$\text{CuCr}_2\text{O}_4$	2	Тетрагональ	~ 760

Нейтрон дифракцын хэмжилтийн үр дүнгээс фазын анализ, кристаллитын хэмжээг дээр дурдсан W-H арга (томьёо 1.12)-аар тодорхойллоо. Хольцын хэмжээ ихсэх тусам кристаллитын хэмжээ буурч байгаа нь Cr нь өндөр температурт шпинел бүтцэд явагдах кристалжилтын процесст нөлөөлж байгааг илэрхийлж байна. Партиклын хэмжээг тодорхойлох TEM хэмжилтийг JEM-2010 (200 кВ хүчдэл, торын ялгах чадвар 0.14 нм) ашиглан гүйцэтгэж үр дүнг Зураг 1.23-т үзүүллээ. Өндөр температур 900°C –т шатаасны дараа 1 μм хүртэлх хэмжээтэй том шпинель партиклууд илэрсэн.





**Зураг 1.23.**  $\text{CuFe}_{1.0}\text{Cr}_{1.0}\text{O}_4$  нэгдлийн TEM зураг (1, 2, 3-элементийн анализ тодорхойлсон цэгүүд); шпинель кристаллын ирмэг дэх эвдрэлгүй торын HRTEM зураг ( $d_{111} = 0.47$  нм).

Бөөмнөрсөн партиклууд нь нэгэн төрөл ба ямар нэгэн дефектгүй байна. EDX анализын дагуу элементийн найрлага нь нэгэн төрлийн бөгөөд хүснэгт 1.8-д тогтоосон утгатай тохирч байлаа: 1 – Cu(39), Fe(27), Cr(34), 2 – Cu(40), Fe(28), Cr(32), 3 – Cu(40), Fe(27), Cr(33).

**Хүснэгт 1.10.**  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  нэгдлийн нейтрон бүтцийн анализ. Алдааг хаалтан дотор үзүүлэв. Холбоосын уртын алдаа 0.001 Å.  $a_{\text{cub}}$  куб бүтэц,  $a_{\text{tet}}$ ,  $a_{\text{tet}}$  тетрагональ ( $I4_1/amd$ ) бүтцийн торын параметрууд.

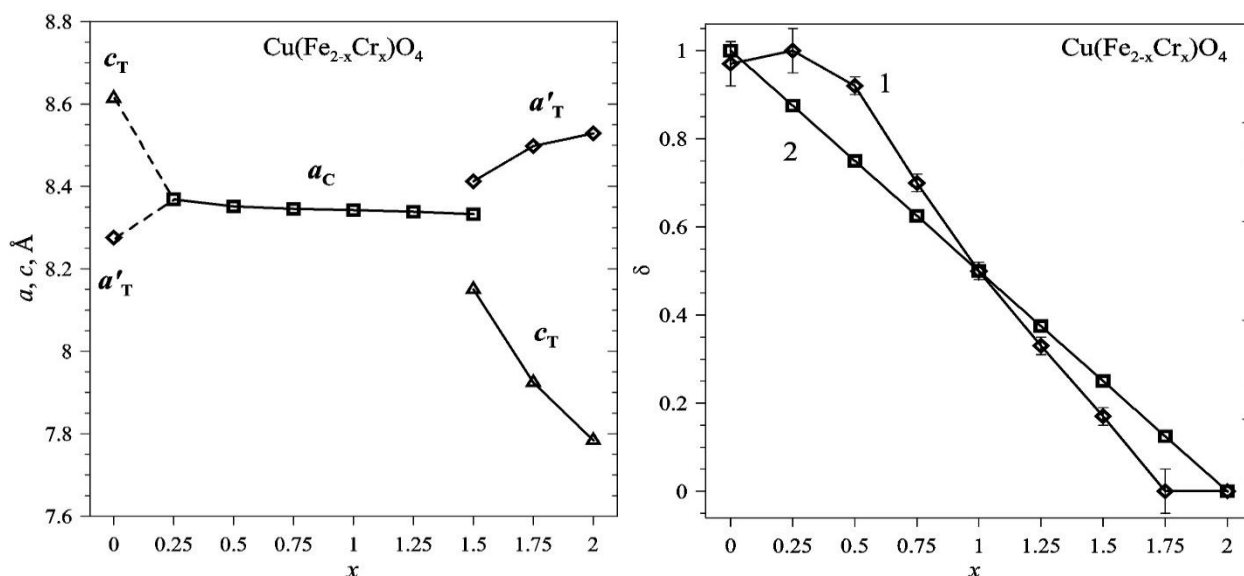
x	0	0.25	0.5	0.75	1	1.25	1.5	1.75	2.0
$a_{\text{cub}}$	-	8.3688	8.3517	8.3459	8.3429	8.3383	8.3327	-	-
$x(\text{O})$	-	0.2550	0.2565	0.2574	0.2578	0.2586	0.2603	-	-
$\delta$	0.97(2)	1.00(2)	0.92(2)	0.70(2)	0.50(1)	0.33(1)	0.17(2)	0	0
$W_{\text{tet}}$ , %	-	4.41	2.72	3.05	-	1.26	31.20	100	100
$a_{\text{tet}}$	5.8520	-	-	-	-	-	5.9484	6.0091	6.0308
$c_{\text{tet}}$	8.6136	-	-	-	-	-	8.1502	7.9246	7.7839
$y(\text{O})$	0.5144	-	-	-	-	-	0.5283	0.5294	0.5340
$z(\text{O})$	0.2521	-	-	-	-	-	0.2441	0.2502	0.2528
A-O <sub>tet</sub>	1.896	-	-	-	-	-	-	1.948	1.966
B-O <sub>1tet</sub>	2.137	-	-	-	-	-	-	2.004	1.988
B-O <sub>2tet</sub>	2.010	-	-	-	-	-	-	1.990	1.977
A-O <sub>cub</sub>	-	1.885	1.902	1.913	1.919	1.930	1.953	-	-
B-O <sub>cub</sub>	-	2.051	2.035	2.027	2.023	2.015	2.001	-	-

Туршилтын үр дүнгээс хольцын хэмжээ өндөр  $x \geq 1.75$  үед  $I4_1/amd$  огторгуйн групп бүхий тетрагональ кристалл бүтэц,  $x \leq 1.5$  үед  $Fd3m$  огторгуйн групп бүхий куб кристалл бүтэц (фазын шилжилт) илэрсэн (Хүснэгт 1.9). Энэ фазын шилжилт нь куб торын нэг тэнхлэг сунах (эсвэл агших) үзэгдлийн улмаас бий болно. Иймд тетрагональ торын параметр  $a'_T = a_c \cdot \sqrt{2}$  хамаарлаар шилжинэ. Эндээс  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  нэгдлийн тетрагональ эвдрэл хольцын хэмжээнээс хамаарч дараах байдлаар илэрч байна (Зураг 1.24).

$$x = 0 \div 0.25 \text{ үед } c'_T/a'_T > 1$$

$$x = 1.5 \div 2 \text{ үед } c'_T/a'_T < 1.$$

Хромын феррит ( $\text{CrFe}_2\text{O}_4$ ) нь урвуу шпинель буюу Cr ион нь октаэдр байршилд суурьшдаг. Тиймээс Ритвельд анализын үед хольцолсон бүх Cr ион нь октаэдр байршилд сууж Cu болон Fe ионууд тетраэдр болон октаэдрт сэлгэн суурьшина гэж тооцоолсон.

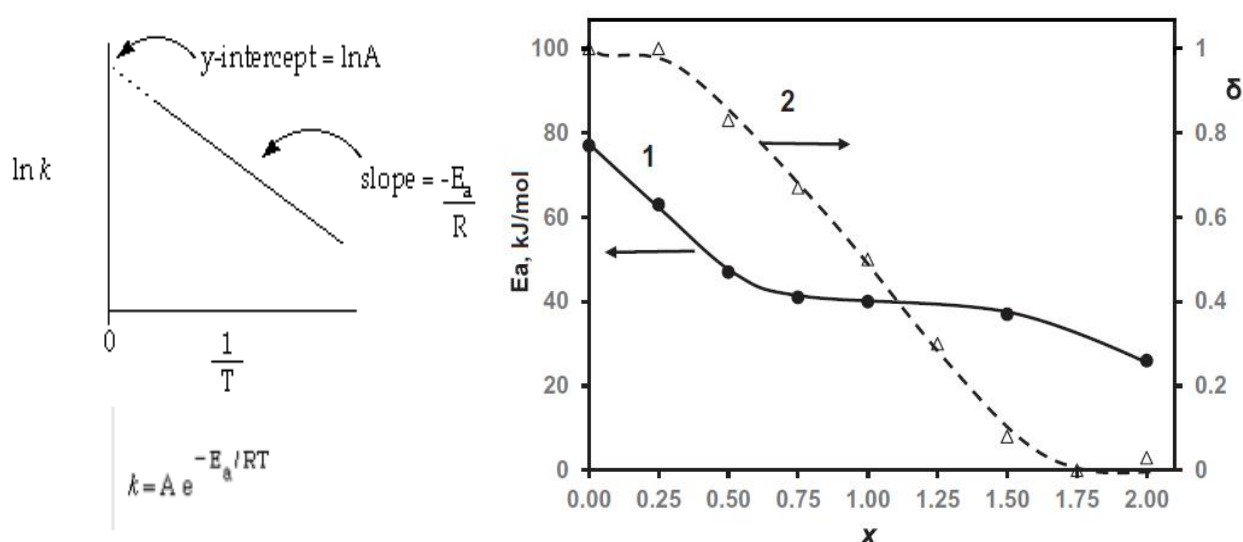


**Зураг 1.24.** Торын параметр болон инверсийн параметрийн хольцын хэмжээнээс хамаарах хамаарал. Инверсийн параметр хэмжилтээр тодорхойлсон – 1, тооцоолсон – 2 утгуудыг харьцуулан үзүүлэв.

Туршилтаар тодорхойлсон инверсийн параметрийг тооцоолсон утгатай харьцуулж Зураг 1.24 (баруун) –т үзүүллээ. Туршилтын утга нь тооцооллын шугаман хамаарлаас тетрагональ бүтэцтэй үед хазайж байгаа нь ажиглагдав. Цэвэр  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  нэгдэл нь урвуу шпинель буюу А байршилд зөвхөн төмрийн ионууд байршиж байна. Харин хольцын хэмжээ  $x = 0.5$  –аас эхлэн инверсийн параметр буурч урвуу шпинель холимог урвуу шпинель бүтэцтэй болж улмаар  $x = 1.75$ -аас эхлэн энгийн шпинель бүтэцтэй болж байна (Хүснэгт 1.10).

Энэ нэгдлийн каталитик шинж чанарт хольц элемент, инверсийн параметр хэрхэн нөлөөлж байгааг тодорхойлох туршилтыг явууллаа. Туршилтад хамгийн түгээмэл ашиглагддаг ус хийд шилжих урвал ( $CO + H_2O = H_2 + CO_2$ )-ыг сонгон авч, каталитик шинж чанарыг тодорхойллоо.

Хэмжилтийг гүйцэтгэхдээ дээжийг 270 °C өндөр температурт 5%  $H_2/He$  холимог хийг 10000  $ц^{-1}$  (GHSV-gas hour space velocity) хурдтайгаар нэвтрүүлж ангижруулав. Химийн урвал 1 атм даралт, GHSV=20000  $ц^{-1}$ ,  $CO : H_2O : H_2 = 8 : 42 : 50$  байхаар явагдав. Урвалын идэвхжилийн энергийг 150 – 240 °C температурт хурдны тогтмол, температурын хамаарлаас  $\Delta E_a = \pm 4$  kJ/mol нарийвчлалтайгаар тодорхойллоо (Зураг 1.25-ийн зүүн тал).

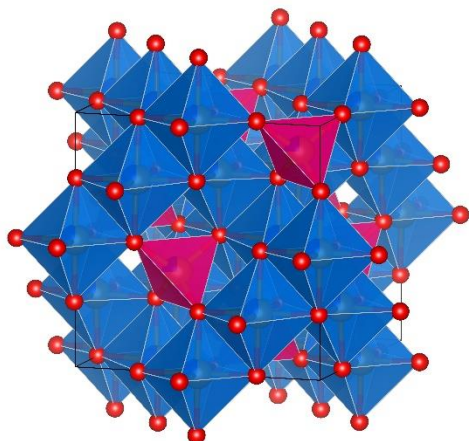


**Зураг 1.25.**  $CuFe_{2-x}Cr_xO_4$  нэгдлийн (1) идэвхжилийн энерги, (2) инверсийн параметр хольцын параметрээс хамаарах хамаарал.

Идэвхжилийн энерги нь хром хольцын хэмжээ нэмэгдэж, инверсийн параметр буурахад багасч байна. Кристалл бүтцийн октаэдрт  $Cu^{2+}$  катион байршихдаа Жан-Теллерийн эффекийн улмаас бүтцийн гажилт үүсгэдэг. Энэхүү гажсан октаэдрин координаци нь ангижрах урвалын эсэргүүцлийг бууруулж байна.

Эцэст дүгнэхэд, шпинель бүтэцтэй  $CuFe_{2-x}Cr_xO_4$   $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0$  нэгдлийн кристалл болон соронзон бүтцийг HRFD дифрактометрээр судалсан. Энэхүү нэгдэл нь куб бүтэцтэй ба  $x > 1.5$  үед тетрагональ бүтэц руу фазын шилжилт хийж байна.  $Fe^{3+}$  катионыг  $Cr^{3+}$  ионоор солих үед энэ нэгдлийн инверс 1-ээс 0 болж нэгэн жигд байдлаар өөрчлөлт явагдав. Мөн нам температурын ус хийд шилжих урвалын идэвхжилийн энерги нь  $Cu$  агуулсан нэгдлийн хувьд инверсийн параметрээс хамаарч байгааг тогтоов.

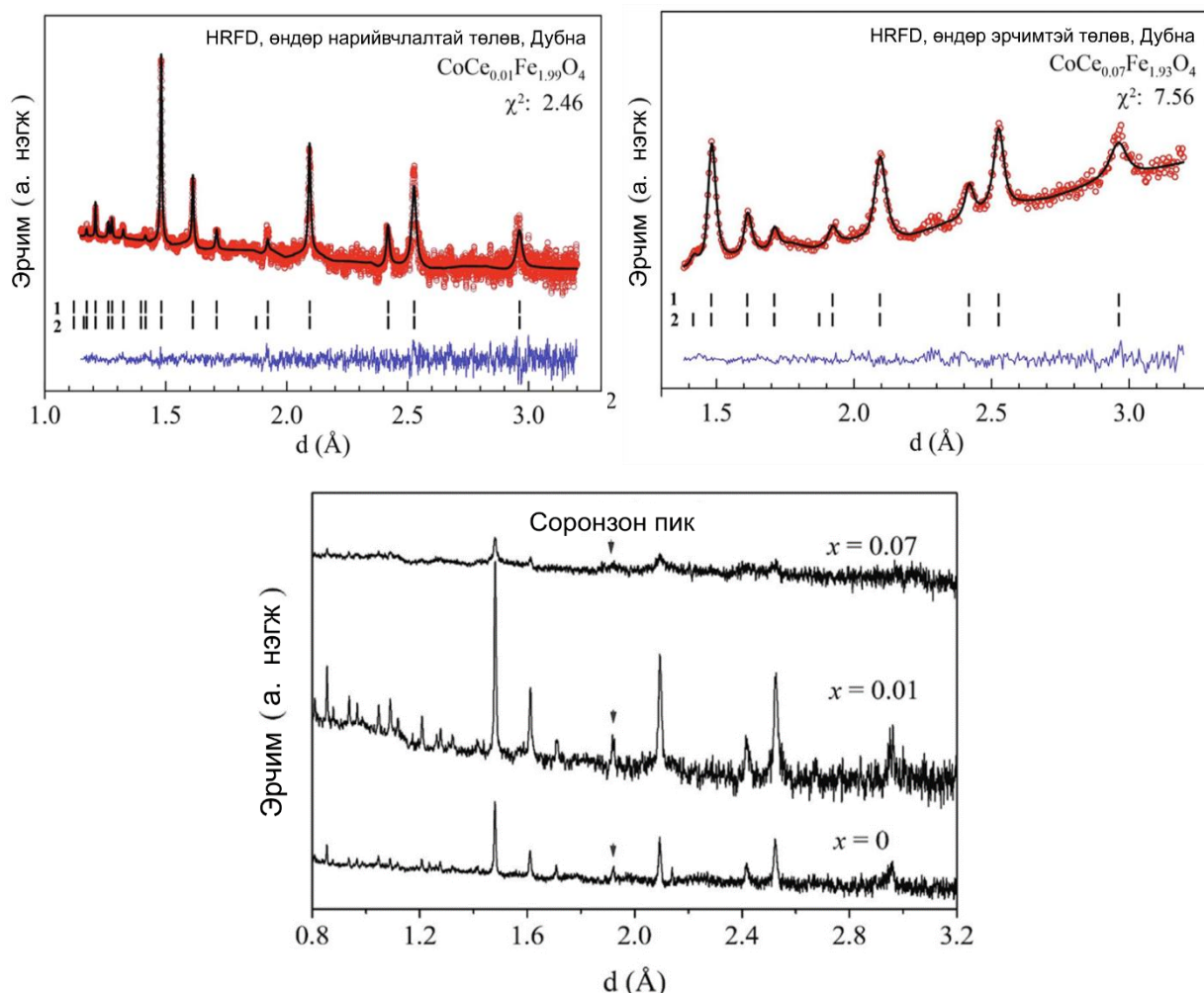
### 1.6. Шпинель Ce хольцолсон $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ нэгдлийн судалгаа



**Зураг 1.26.**  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  нэгдлийн кристалл бүтэц

Энэхүү ажлаар газрын ховор элемент цери (Ce)-ийн феррит нэгдэлд үзүүлэх нөлөөг кобальтын феррит ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) нэгдэл дээр судаллаа. Кобальт ферритүүд нь судлаачдын анхаарлыг ихээр татдаг хатуу соронзон шинж чанартай, шпинель бүтэцтэй материалуудын нэг бөгөөд үйлдвэрлэлийн зориулалтаар ашиглагдах боломжтой байдаг ба нягтаршил ихтэй дуу болон бичлэг хураагуур, зөөвөрлөгч (бөөмийн хэмжээ 37 - 53 нм), эмийн зөөвөрлөлтийн технологи

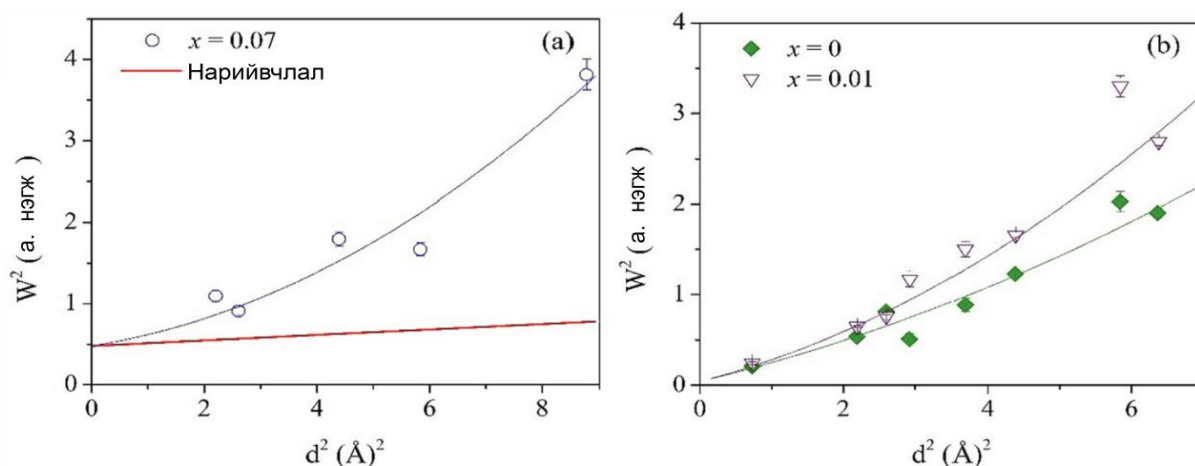
болон радио долгионы технологи зэрэгт ашиглагддаг. Газрын ховор элемент (Ce, Nd, Dy)-ээр хольцолсон  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ферритийг рентген дифракц, Моссбауэрийн эффект спектроскоп болон нейтроны дифракцын аргуудаар өмнө нь судалсан [16].



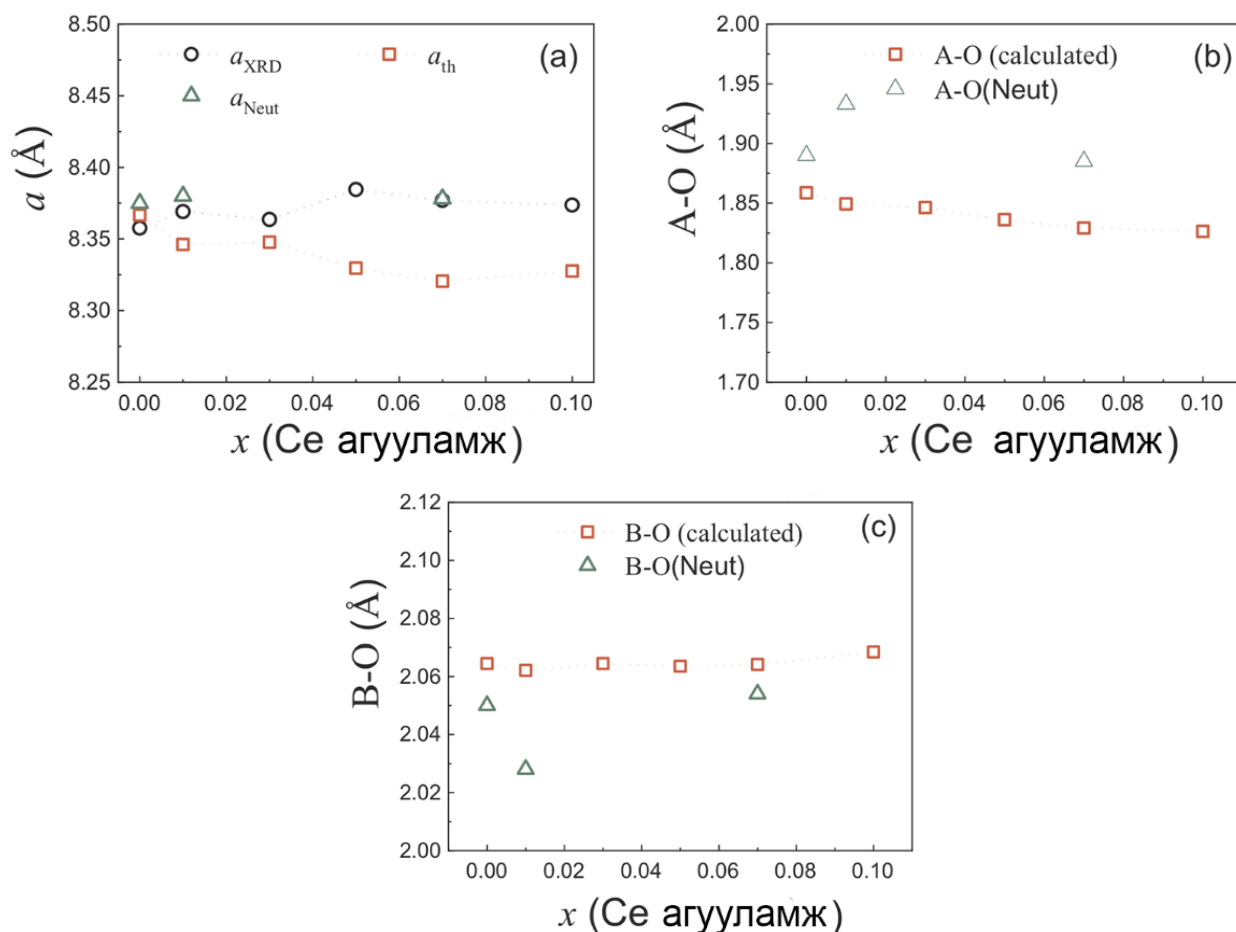
**Зураг 1.27.**  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.0, 0.01, 0.07$ ) шпинель нэгдлүүдийн нейтрон дифракцын спектр болон Ритвельд боловсруулалтын үр дүн.

Ингэхэд газрын ховор элементийн ион нь катионы хуваарилалтад нөлөөлөхгүй байсан ба шпинель бүтэц дэх  $\text{Fe}^{3+}$  ионуудыг том радиустай газрын ховор элементийн ионуудаар сольж болохгүйг ажигласан. Церийгээр хольцолсон  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  зэсийн ферритийн ( $x=0.0\leq 0.8$ ) дээжүүдийн судалгаа өмнө нь хийгдсэн [17]. Ce элемент нь өөрөө уусах чадвар (solubility) бага учир өндөр концентрацаар хольцлоход тохиромжгүй байдаг. Харин  $\text{Ce}^{3+}$ -ийн концентрац ( $x=0.2$ ) хүртэл цахилгаан эсэргүүцэл ихсэж байсан ба концентрац нь уг утгаас их үед цахилгаан эсэргүүцэл багасаж байсан үр дүн ажиглагдсан. Иймд энэ ажлаар хольцын хэмжээг  $x=0.0\leq 0.1$  үед судалгааг гүйцэтгэсэн [18].

$\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $x=0.0\leq 0.1$ ) дээжүүдийг металл нитрат химийн золь-гелийн арга ашиглан гарган авав. 0.05 молийн металл нитратын уусмалыг 2 молийн NaOH ашиглан рН-ийг 13 орчинд синтезийг явууллаа.  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.01, 0.07$ ) нэгдлийн кристалл болон соронзон бүтцийн судалгааг Фурье дифрактометр болон массбауэрийн спектроскопи ашиглан гүйцэтгэв. Тасалгааны температур дахь  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.0, 0.01, 0.07$ ) шпинель нэгдлүүдийн нейтрон дифракцын үр дүнг Зураг 1.27-д харуулав. Уг үр дүнг Ритвельдийн арга (MRIA) болон FullProf програм ашиглан боловсруулалт хийлээ (Хүснэгт 1.11). Нэгдэл дэх элементүүдийн когерент сарнилын уртыг  $b_{\text{Fe}}= 0.945$ ,  $b_{\text{Co}}= 0.249$ ,  $b_{\text{Ce}}= 0.484$  and  $b_{\text{O}}= 0.581$  утгуудыг  $10^{-12}$  см нэгжтэйгээр боловсруулалтад ашиглав. Гарган авсан дээжүүд нь Fd3m огторгуйн групп бүхий куб шпинель бүтэцтэй, феррисоронзон шинж чанартай болохыг тогтоолоо. Хольцын хэмжээнээс хамаарсан бүтцийн болон соронзон фазын шилжилт илрээгүй.



**Зураг 1.28.**  $\text{CoCe}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  нэгдлийн хавтгайн хоорондын зай ( $d$ ), дифракцын пикийн өргөнөөс хамаарах хамаарал; (a)  $x = 0.07$  ба (b)  $x = 0.0, 0.01$ . Туршилтын алдааны утгууд нь тэмдэглэгээний хэмжээтэй харьцуулахуйц болно.  $W(d)^2$  утга нь  $10^3$ -аар үржүүлнэ.



**Зураг 1.29.**  $\text{CoSe}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_4$  нэгдлийн нейтрон, рентген дифракц, онолоор тооцоолсон (a) торын параметр, (b) тетраэдр бүтцийн холбоосын урт (c) октаэдр холбоосын урт.

Атомын байрлалыг (8a) – (0,0,0) -д А-байрлал, (16d) – (5/8, 5/8, 5/8)-д В-байрлал,  $x=y=z \approx 1/4$  байх (32e)-д  $\text{O}^{2-}$  ион байрлана. Соронзон нөлөөлөл хамгийн тодоор  $d \approx 1.9 \text{ \AA}$  сарнилын мужид (дифракцын зурагт тэмдэглэсэн) илэрсэн байна.  $\text{Ce}^{3+}$  хольцын концентрац ихсэхэд дээжүүдийн соронзон момент багасаж байсан ба церийн ион төмрийн ионоос бага соронзон шинж чанартайгаас шалтгаалж байлаа. Цэвэр  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  нэгдэл нь бүтэн урвуу шпинель нэгдэл учир каболт (Co) –ийн атом В байршилд суурьшдаг ба туршлагын үр дүнгээр  $n(\text{A})_{\text{Fe}}=0.92(1)$ ,  $n(\text{A})_{\text{Co}}=0.08(3)$  and  $n(\text{B})_{\text{Fe}}=1.08(3)$ ,  $n(\text{B})_{\text{Co}}=0.91(7)$  буюу ерөнхий томъёо  $(\text{Fe})_{\text{A}}[\text{CoFe}]_{\text{B}}\text{O}_4$  болохыг нь тодорхойллоо. Харин  $\text{Ce}^{3+}$  ( $x = 0.01$  болон  $0.07$ ) хольцлох үед бүх хольц атом В байршилд суурьшина гэж тооцоолон боловсруулалтыг явуулж үр дүнг хүснэгт 1.9-д үзүүлэв. Ингээд хольцын хэмжээ  $x = 0.01$  үед  $(\text{Co}_{0.126} \text{Fe}_{0.874}) [\text{Co}_{0.874} \text{Ce}_{0.01} \text{Fe}_{1.116}]\text{O}_4$ , харин  $x = 0.07$  үед  $(\text{Co}_{0.361} \text{Fe}_{0.639}) [\text{Co}_{0.639} \text{Ce}_{0.07} \text{Fe}_{1.291}]\text{O}_4$  байна. Энэ нь хольцын хэмжээ ихсэхэд дээж урвуу шпинель ( $n_{\text{A}}(\text{Fe}) \sim 1.0$ ) бүтцээс хэсэгчилсэн урвуу шпинель ( $n_{\text{A}}(\text{Fe}) \sim 0.97$ ) бүтэц рүү хувирч байгааг илэрхийлж байна.



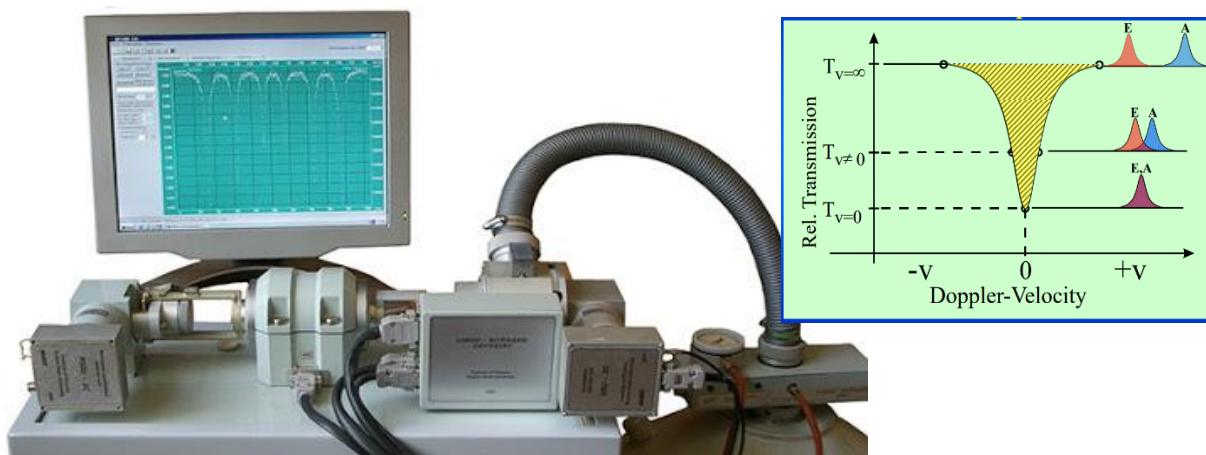
**Хүснэгт 1.11.**  $CoFe_{2-x}Ce_xO_4$  нэгдлийн нейтрон бүтцийн анализ. Алдааг хаалтан дотор үзүүлэв. Холбоосын уртын алдаа 0.001 Å.  $a$  - торын параметр,  $x$  – хүчилтөрөгчийн атомын координат, А-О, В-О,  $\mu_A$ ,  $\mu_B$  тетраэдр, октаэдр дэх катион хүчилтөрөгчийн холбоосын урт болон соронзон момент.

Параметрууд	$x = 0$	$x = 0.01$	$x = 0.07$
$a_{cub}$ , Å	8.375	8.380	8.378
$x(O)$ , Å	0.249(1)	0.256(1)	0.252(1)
$n_A(Fe)$	0.987(83)	0.955(86)	0.973(88)
$\mu_A/\mu_B$	5.9/3.94(12)	5.9/2.68(13)	5.9/2.95(17)
А-О, Å	1.807(5)	1.900(3)	1.841(11)
В-О, Å	2.097(5)	2.047(3)	2.079(11)
L, Å	767	530	274

Октаэдр (В) байрлалд  $Ce^{3+}$  ионууд нь суурьшиж байгааг хольцын концентраци ихсэх тусам В-О холбоосын урт ихсэх үр дүнгээс харж болно. Энэ нь  $Fe^{3+}$  ( $r=0.645\text{Å}$ ) ионы радиусаас  $Ce^{3+}$  ( $r=1.14\text{Å}$ ) ионы радиус их байдагтай холбоотой бөгөөд нэгж үүрийн эзлэхүүн тэлж байгааг туршлагын үр дүнгээс харж болно (Хүснэгт 1.9). харин А болон В байршил дахь ионуудын дахин түгэлтийн улмаас хольцын хэмжээ ихсэхэд А-О холбоосын урт багасч байна. Ионы радиус томтой хольц атом  $Ce^{3+}$  куб кристаллын төвд байршиснаас үүдэн октаэдр болон тетраэдр байрлалуудын тэгш хэмд гажилт үүсгэх ба энэ үзэгдлээс шалтгаалан торын тогтмол, бүсийн уртууд өөрчлөгдөж байна. Ритвельдийн боловсруулалтын үр дүнгээс харахад Fe ионыг (5.9  $\mu_B$ ) Ce ионоор (2.5  $\mu_B$ ) орлуулахад нийт соронзон момент багасаж В-байрлал дахь соронзон момент өсөж байна. Томьео 1.12-ийг ашиглан кристаллитын хэмжээг тодорхойлоход  $W(d)^2$  болон  $d^2$  хамаарал парабол буюу кристаллитын хэмжээ хольц ихсэхэд багасч байна (Зураг 1.28). Тооцооны үр дүнд  $x=0.0$ , 0.01, 0.07 дээжүүдийн кристаллитын хэмжээ харгалзан  $L= 767 \text{ Å}$ ,  $530 \text{ Å}$ ,  $274 \text{ Å}$  байна. Энэ нь  $Ce^{3+}$  мөхлөгүүдийн хил дээр байршисны улмаас уг мөхлөгийн хэмжээ өсөхөд саад болсон гэж тайлбарласан [19-21].

Зураг 1.29-д нейтрон дифракцын аргаар тодорхойлсон эгэл үүрийн параметруудийн үр дүнг рентген дифракаас тодорхойлсон үр дүн болон онолоор тооцоолсон үр дүнтэй харьцуулж үзүүлээ. Торын параметрийн утгууд хоорондоо маш сайн тохирч байсан ба харин холбоосын уртын хувьд ерөнхий байдлаар тооцоолсон утгатай дөхөж байсан. Энэ нь бид онолын бодолт хийхдээ микростресс, катионы түгэлтийн өөрчлөлтийг тооцоогүй учир зөрүүтэй гарч байгаа болно.

Нейтроны үр дүнтэй харьцуулахуйц үр дүнг Мессбауэрийн (ME) хэмжилтээс тодорхойлох боломжтой байдаг [22]. Бид гарган авсан нэгдлүүдэд ME хэмжилтийг гүйцэтгэж, харьцуулсан судалгааг гүйцэтгэлээ. Энэ хэмжилтийг  $\text{Co}^{57}(\text{Rh})$  цацрагийн үүсгүүр бүхий MS1104Em спектрометр ашиглан явуулав.

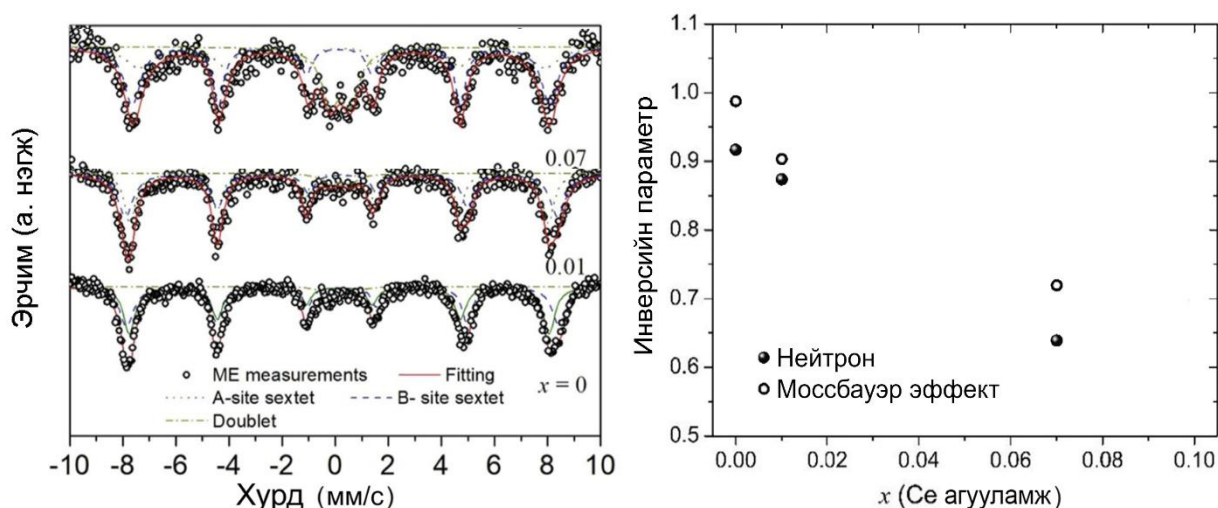


**Зураг 1.30.** Мессбауэрийн спектрометр MS1104Em, бүртгэсэн спектр

Мессбауэрийн спектроскопи нь гурван төрлийн цөмийн харилцан үйлчлэлийг бүртгэдэг (Зураг 1.30). Үүнд: (1) үүсгүүр болон шингээгчийн электроны нягтын зөрүүгээс үүссэн изомерийн шилжилт, (2) ойролцоо орших электронуудын цахилгаан оронгийн градиентын улмаас үүссэн квадраполийн хуваагдал (quadrupole), (3) соронзон оронгийн улмаас үүсдэг Зееманы соронзон хуваагдал.

Изомерын шилжилт ( $\delta$ ) (мөн заримдаа химийн шилжилт гэж нэрлэдэг) нь түүний электронууд шилжсэний улмаас цөмийн резонансын энерги өөрчлөгдсөнийг тодорхойлсон харьцангуй хэмжүүр юм. Цөм дэх электрон цэнэгийн нягтаас хамааран бүхэл спектр нь эерэг эсвэл сөрөг чиглэлд шилждэг. Квадруполын хуваагдал ( $\Delta E_Q$ ) нь цөмийн энергийн түвшин ба эргэн тойрон дахь цахилгаан оронгийн градиент хоорондын харилцан үйлчлэлийн улмаас үүсдэг. Квадруполын хуваагдалыг ашиглан исэлдэлтийн төлөв, спиний төрх байдал, симметрийн хавтгайнууд ба лигандуудын бүтэц зохион байгуулалтыг тодорхойлж болдог. Соронзонгийн хуваагдал (hyperfine splitting) нь Зееманы үзэгдлийн нөлөөгөөр үүсдэг ба цөм болон түүний эргэн тойрны бусад соронзон оронгийн харилцан үйлчлэлийн үр дүнд бий болдог. Квант  $g$  - фактор гэж нэрлэгдэх цөмийн хэсгүүдийг илэрхийлэх пик хоорондын зайгаар соронзон оронг тодорхойлдог [23-26].



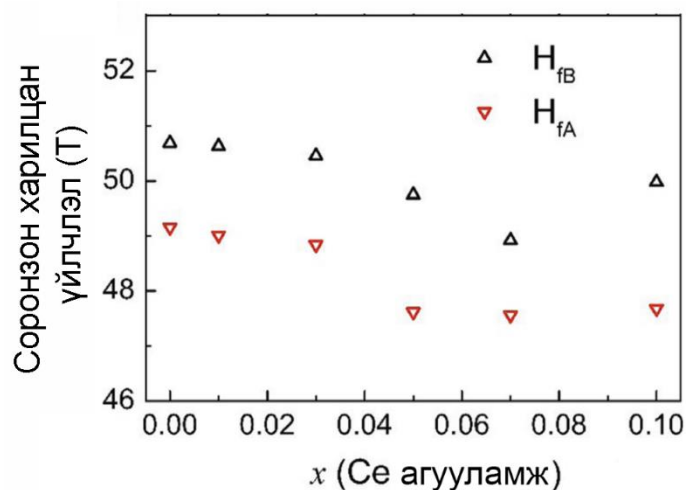


**Зураг 1.31.**  $CoFe_{2-x}Ce_xO_4$  ( $x = 0.0, 0.01, 0.07$ ) шпинель нэгдлүүдийн мессбауэрын спектр, боловсруулалтын үр дүнгээс тодорхойлсон инверсийн параметр.

Зураг 1.31-д  $CoFe_{2-x}Ce_xO_4$  дээжүүдийн Мессбауэрийн спектр, боловсруулалтын үр дүнг хүснэгт 1.10-д харууллаа. Мессбауэрийн спектрийн талбай нь А ба В кристаллографийн байрлал дахь  $Fe^{3+}$  -ийн агууламжийг илэрхийлнэ. Церийн концентрацыг ихэсгэхэд А байрлал дахь төмрийн агууламж аажмаар багасах ба  $Co^{2+}$  ионууд В байрлалаас А байрлал руу шилжиж байна. Изомер шилжилтийн ( $\delta_i$ ) утга ба квадрупол хуваагдлын ( $\Delta E_Q$ ) утгыг харуулсан (Хүснэгт 1.12) нь тетраэдр болон октаэдр байрлал дахь  $Fe^{3+}$  ионуудын утгуудтай сайн таарч байна. ME спектрт хоёр соронзон сиктет (sextet) оршиж байгаа нь дээжүүд соронзон эрэмбэтэй байгааг үзүүлж байна. Нөгөө талаас, соронзон харилцан үйлчлэл ( $H_f$ ) нь тетраэдр ба октаэдр байрлалууд дахь дотоод соронзон орныг илэрхийлнэ (Зураг 1.32).

**Хүснэгт 1.12.**  $CoFe_{2-x}Ce_xO_4$  ( $x = 0.0, 0.01, 0.07$ ) нэгдлийн изомер шилжилт ( $\delta_i$ ), квадруполын хуваагдал ( $\Delta E_Q$ ), соронзон харилцан үйлчлэл ( $H_f$ )-ийн утгууд.

Дээжүүд	0.0	0.01	0.07
$\delta_A$ (мм/с)	0.146	0.1376	0.1904
$\delta_B$ (мм/с)	0.2726	0.2667	0.2607
$\Delta E_{QA}$ (мм/с)	0.0096	0.0329	0.0048
$\Delta E_{QB}$ (мм/с)	0.0441	0.0452	0.0604
$H_{fA}$ (Т)	49.1566	49.0146	47.5594
$H_{fB}$ (Т)	50.6905	50.6313	48.9193



**Зураг 1.32.**  $CoFe_{2-x}Ce_xO_4$  нэгдлийн А болон В байршил дахь соронзон харилцан үйлчлэлийн хольцын хэмжээнээс хамаарах хамаарал.

Дотоод соронзон орон ихэвчлэн төмрийн ионы эрэмбэлэгдсэн соронзон моментоор бий болдог. Хүснэгт 1.10-д үзүүлснээр Со-ферритүүдэд  $Se^{3+}$  нэмснээр соронзон харилцан үйлчлэл ( $H_{fA}$  ба  $H_{fB}$ ) аажмаар багасаж байгаа нь церийн агууламж  $x$  ихсэхэд А-А, В-В, А-В соронзон харилцан үйлчлэл буурч байгаатай холбоотой юм. Энэ ионуудын хоорондох соронзон харилцан үйлчлэл нь катионы түгэлтэд нөлөөлж байна. Үүнээс гадна церийн ионоор хольцолсон дээжийн бөөмийн хэмжээ багасаж байгаа нь соронзон харилцан үйлчлэлийн утга багасахад хүргэж байна. Мессбауэр болон нейтрон дифракцын хэмжилтээс тодорхойлсон катионы түгэлтийн утгууд тохирч байгааг хүснэгт 1.13-т харьцуулан үзүүлээ.

**Хүснэгт 1.13.**  $CoFe_{2-x}Ce_xO_4$  нэгдлийн Мессбауэр болон нейтроны дифракцын хэмжилтээс тооцсон катионы түгэлт, инверсийн параметрууд

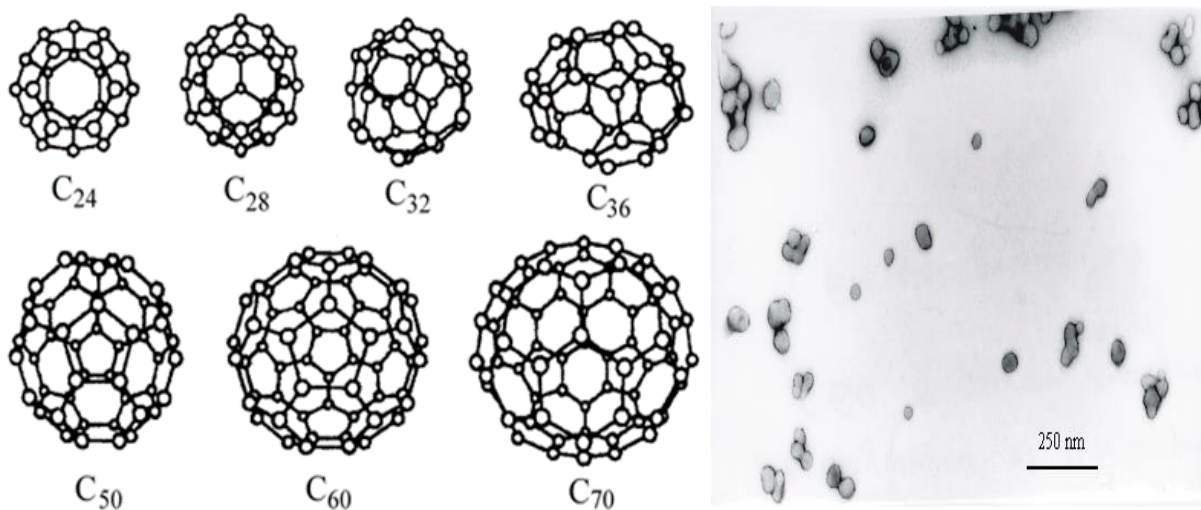
$x$	Катионы түгэлт (Мессбауэр)	Катионы түгэлт (Нейтрон дифракц)	$\delta$ (Мессбауэр)	$\delta$ (Нейтрон дифракц)
<b>0</b>	$(Fe_{0.988}Co_{0.012})$ $[Fe_{1.012}Co_{0.988}]O_4$	$(Fe_{0.917}Co_{0.083})$ $[Fe_{1.083}Co_{0.917}]O_4$	0.988	0.917
<b>0.01</b>	$(Fe_{0.903}Co_{0.097})$ $[Fe_{1.087}Co_{0.903}Ce_{0.01}]O_4$	$(Fe_{0.874}Co_{0.126})$ $[Fe_{1.116}Co_{0.874}Ce_{0.01}]O_4$	0.903	0.874
<b>0.07</b>	$(Fe_{0.72}Co_{0.28})$ $[Fe_{1.211}Co_{0.72}Ce_{0.07}]O_4$	$(Fe_{0.639}Co_{0.361})$ $[Fe_{1.291}Co_{0.639}Ce_{0.07}]O_4$	0.72	0.639

Эцэст нь дүгнэхэд,  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $x = 0, 0.01, 0.07$ ) нэгдлийн кристалл болон соронзон бүтцийн судалгааг нейтрон диффракци, мессбауерын арга ашиглан гүйцэтгэв. Энэ нэгдэл нь куб шпинель бүтэцтэй, феррисоронзон бөгөөд хольц элементийн концентраци нэмэгдэхэд тетраэдр байршил дахь төмрийн ионууд октаэдр байршил руу шилжин суурьшиснаар урвуу шпинель бүтцээс холимог шпинель бүтэцтэй болж өөрчлөгдөж байгааг тогтоов. Соронзон фазын шилжилт ажиглагдаагүй бөгөөд харин соронзон моментын хэмжээ харьцангуй бага хэмжээгээр буурч байсан нь Ce хольцын парасоронзон шинж чанар, концентрацын хэмжээ бага байгаагаас шалтгаалж байв.

Изомер шилжилтийн утга ба квадрупол хуваагдлын утгууд  $\text{Fe}^{3+}$  ионуудын тетраэдр ба октаэдр байрлал дахь утгуудтай тохирч байна. А-А, А-В болон В-В байрлалуудын соронзон харилцан үйлчлэл суларч байгаа учраас церийн концентрац ихсэхэд соронзон харилцан үйлчлэлийн  $H_{fA}$  ба  $H_{fB}$  утгууд багасаж байна

## ХОЁР. УУСГАГЧ ДАХЬ ФУЛЛЕРЕНЫ ШИНЖ ЧАНАРЫН ОНОЛЫН СУДАЛГАА

Дан нүүрстөрөгчийн 3 дахь аллотроп тогтвортой бүтцийг 1985 онд Роберт Керл, Харолд Крото, Ричард Смелли нарын Англи, АНУ-ын нэрт эрдэмтэд физик, химийн өвөрмөц шинж чанартай бал чулуун хуудсыг нүүрстөрөгчийн электродын тусламжтайгаар нуман ниргэлэг явуулсан туршилтын үр дүнд гарган авчээ [27]. Улмаар энэхүү нээлтээрээ Химийн салбарын Нобелийн шагналыг 1996 онд хүртсэн байна.



**Зураг 2.1.** Фуллерены бүл, туйлт уусмал дахь фуллерены кластеруудын ТЭМ-ийн зураг

Нүүрстөрөгчит нэгдлүүд болох бал чулуу, алмазыг бодвол фуллерен нь органик болон органик биш уусмалд маш сайн уусдаг байна. Нөгөө талаас фуллерен нь органик молекул учир шингэн дахь физик, химийн шинж чанар нь биологи болон анагаахын салбарын судлаачдын анхаарлыг маш их татаж байна.

Одоогийн байдлаар фуллерен нь 120 гаруй уусгагчдад уусаж байгааг эрдэмтэд тогтоожээ [28]. Уусмалын шинж чанараас хамааран сольватохромик үзэгдэл, кластер ургалт, шугаман бус уусах шинж чанар зэрэг сонирхолтой физик үзэгдлүүд ажиглагддаг байна (Зураг 2.1). Үүнээс гадна зарим судалгааны ажлуудад дурдсанаар фуллерены уусмал антиоксидант идэвхи үзүүлэхээс гадна хавдрын эсрэг үйлчилгээ үзүүлж байгааг тогтоожээ [29, 30]. Иймээс фуллерены уусмалыг ашиглан биологи, анагаах ухаанд хэрэглэж болохуйц идэвхи өндөртэй коллойд, усан уусмал гарган авах түүний физик, химийн шинж чанарыг судлах нь биологи, анагаахын салбарын судлаачдын анхаарлын төвд байна. Энэхүү төслийн хүрээнд бид фуллерены уусалтын кинетикийг судалсан болно.

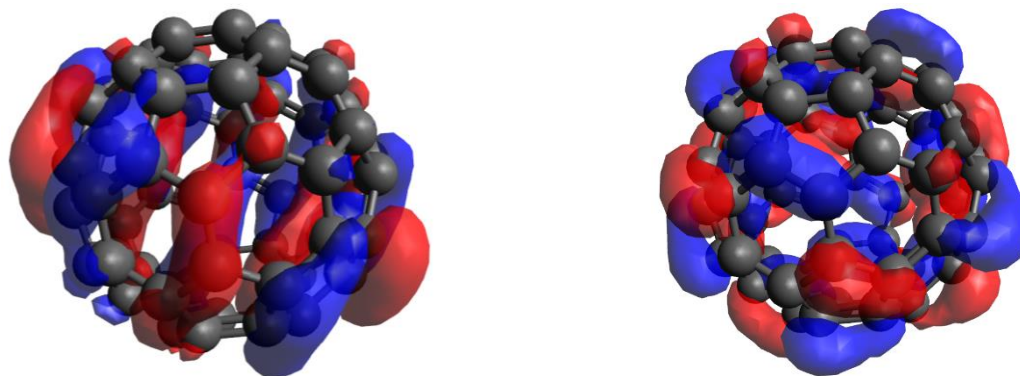
## 2.1. N-метил-пирролодин (НМП) болон пиридин уусгагчид дахь фуллерены уусалтын кинетик процессын квант тооцооллын онолын судалгаа

Фуллерены квант тооцооллын судалгааг квант химийн тооцоолол гүйцэтгэдэг ORCA програм хангамжийн тусламжтайгаар гүйцэтгэлээ. Туйлт N-метил-пирролодин (НМП) болон пиридин төрлийн уусгагч дотор фуллеренүүд нэгдэж 500 нм хүртэлх хэмжээс бүхий тогтвортой кластерууд үүсдэг болохыг туршилтын ажлуудад дурдсан байдаг.

Тэгвэл энэхүү тогтвортой кластер бүтэц үүсэхэд туйлт уусгагчдад агуулагдах хүчилтөрөгчийн нөлөө байх боломжтой гэж судлаачид үзэж байна. Ийм квант тооцооллыг гүйцэтгэхдээ бид хүчилтөрөгчийн молекултай холбогдсон болон холбогдоогүй тохиолдлуудад хугацаанаас хамаарсан нягтын функциональ онолын ашиглан харьцуулсан судалгааг гүйцэтгэлээ.

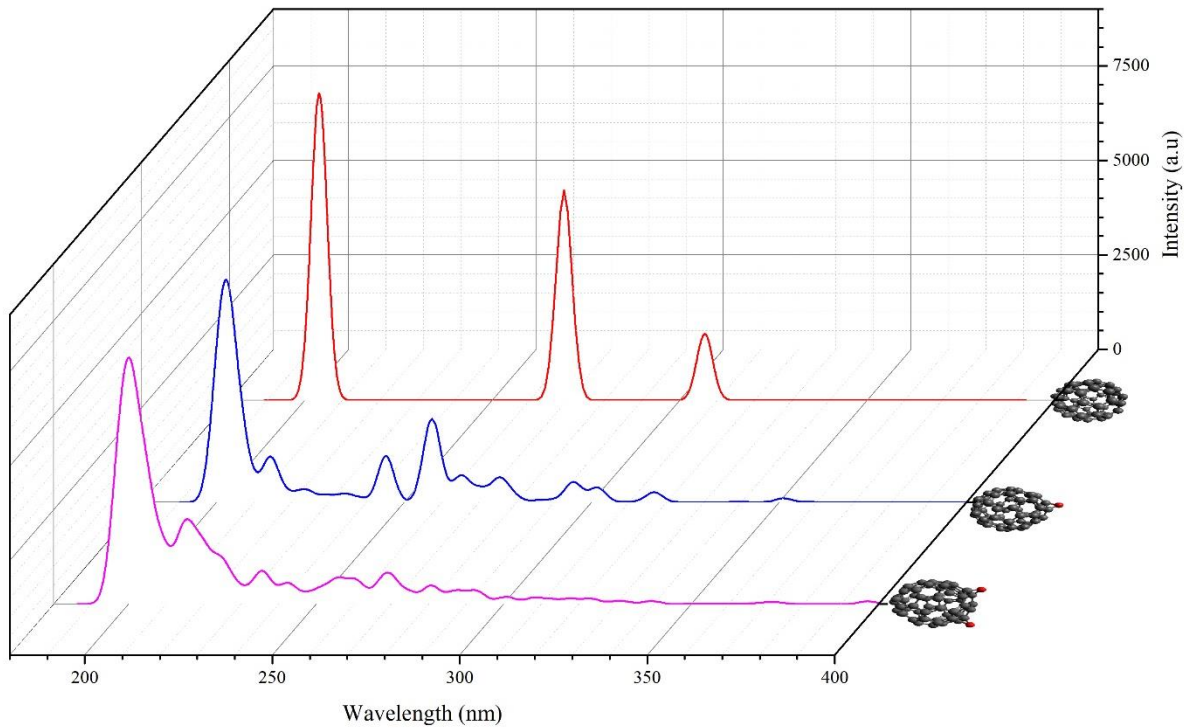
Системийн тогтворжуулахдаа CAM-B3LYP эрлийз базис функцыг ашиглан тооцоолсон бөгөөд системийг нейтрал цэнэгтэй буюу цэнэгийн илүүдэлгүй байхаар сонгон авч тооцооллыг гүйцэтгэв (Зураг 2.2).

Фуллерен  $C_{60}$  молекулын хамгийн дээд электрон дүүргэгдсэн энергийн төлөв - 7.55 эВ, хамгийн доод дүүргэгдээгүй төлөв -2.68 эВ энергитэй болохыг нягтын функционалын аргаар тооцоолов.



**Зураг 2.2.** Фуллерен  $C_{60}$  молекулын хамгийн дээд электрон дүүргэгдсэн молекул орбитал (HOMO), хамгийн доод дүүргэгдээгүй молекул орбитал (LUMO)

Хүчилтөрөгчийн холбоосоос хамааруулан фуллерены молекулыг холбогдоогүй, 1 хүчилтөрөгчийн атомтай холбогдсон, 2 хүчилтөрөгчийн атомтай холбогдсон тохиолдлуудад хугацаанаас хамаарсан нягтын функциональ онолыг ашиглан тооцооллыг гүйцэтгэж шингээлтийн спектруудийг байгуулав (Зураг 2.3).



**Зураг 2.3.** Фуллерен  $C_{60}$  молекулын хүчилтөрөгчийн холбоосоос хамаарсан шингээлтийн спектр

Онолын тооцооны үр дүн нь туршилтаар гарган авсан фуллерены уусмалын шингээлтийн спектртэй нийлээд төстэй үр дүн өгсөн [31]. Цаашид уусмалын нөлөөг тооцох буюу диэлетрик шинж чанарыг тооцооны анхны өгөгдөлд оруулж өгснөөр илүү нарийн үр дүн гарган боломжтой нь ажиглагдав.

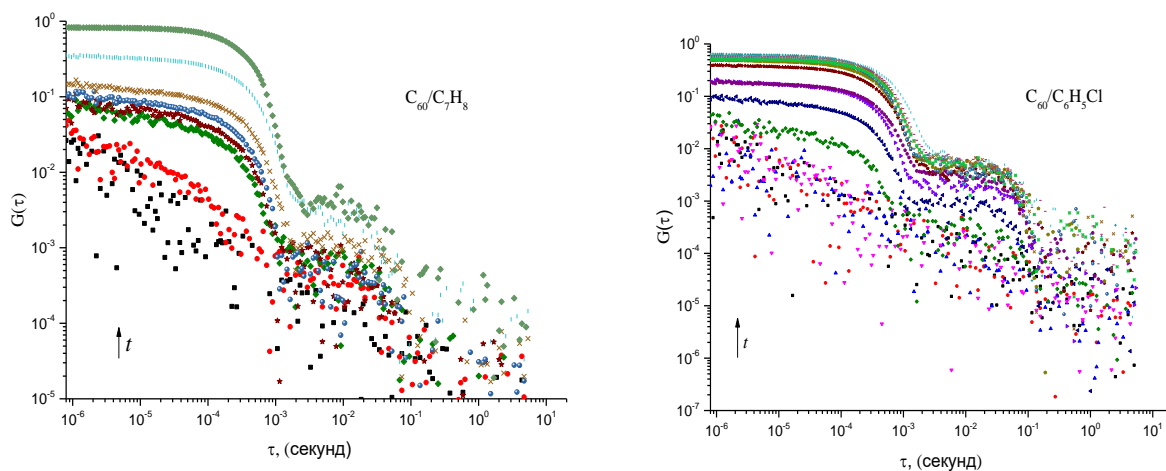


## 2.2. Бага туйлт болон туйлт уусгагч дахь фуллерены кинетик процессын судалгаа

Бид өмнөх ажлуудаар уусмал дахь фуллерены ургалтын онолын болон бага өнцгийн сарнилын судалгааны ажлуудыг гүйцэтгэсэн [32-33]. Энэхүү ажилд динамик гэрлийн сарнилын төхөөрөмжийн тусламжтайгаар хугацаанаас хамаарсан кластер ургалтын процессыг судлав [34].

Туйлт (N-метил-2-пирролидин, Пиридин) болон бага туйлт (Бензол, Толуол, Хлорбензин) уусгагчдад фуллерены агууламжийг ханасан байхаар сонгон авч дээжүүдийг гэрэлтэй болон харанхуй орчинд бэлтгэв.

Бага туйлт уусгагчид болох Бензол, Толуол, Хлорбензин уусгагчдын хувьд кластер ургах процесст гэрэл шууд нөлөөлж байгаа нь ажиглагдсан. Ханасан фуллерены бага туйлт уусмалыг 100 эрг/мин хурдтайгаар 6 цаг турш соронзон хутгуурын тусламжтайгаар хутгасаны дараагаар динамик гэрлийн сарнил (ДГС)-ын төхөөрөмжийн тусламжтайгаар хэмжихэд сигнал өгөхгүй байсан буюу уусмалд кластер ургах процесс явагдаагүй нь ажиглагдсан. Харин эхний хэмжилтийн дараагаар тасалгааны гэрэлд дээжийг байрлуулж тодорхой хугацааны давтамжтайгаар хэмжиж үзэхэд сигнал бүртгэгдэж эхлэсэн ба уусмалд фуллерены молекулууд нэгдэж байгаа нь ажиглагдсан.



**Зураг 2.4.**  $C_{60}$ /толуол,  $C_{60}$ /хлорбензин уусмалын хугацаанаас хамаарсан динамик гэрлийн сарнилын муруй.

Харин туйлт N-метил-2-пирролидин, Пиридин уусгагчдын хувьд орчны нөлөөнөөс хамаарахгүй ургах процесс явагдаж байгаа нь ажиглагдсан.

ДГС-ын тусламжтайгаар олдсон корреляцын муруйд дөхөлт хийх замаар тухайн кластерын орчин дахь диффузийн утгыг тодорхойлсноор уусмал дахь бөөмийн радиус буюу гидродинамик радиусыг тодорхойлох боломжтой байдаг.



Нэгэн төрөл биш орчин (polydisperse) дахь корреляцын функц нь

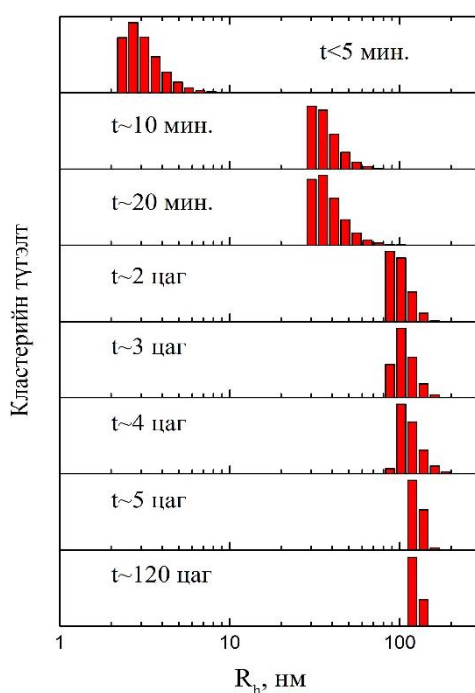
$$G(\tau) = A[1 + \sum_i B_i e^{-D_i q^2 \tau}] \quad (2.1)$$

гэж тодорхойлогдоно. Энд  $A$ ,  $B$  нь сарнилын параметр,  $D$  нь диффузийн коэффициент,  $q$  нь сарнилын долгион вектор болно.

Уусмал дахь бөөмийн гидродинамик радиус нь Стокс-Эйнштейн тэгшитгэлээр дараах байдлаар тодорхойлогддог.

$$r_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D}$$

Энд  $k_B$  – Больцманы тогтмол,  $T$  – температур,  $\eta$  – шингэний зуурамтгайн коэффициент тус тус болно.



**Зураг 2.5.**  $C_{60}/NMP$  уусмал дахь кластер ургалтын хугацааны хамаарал

Туйлт фуллерены уусмалын хувьд эхлээд 1-10 нм хэмжээтэй бага кластерууд үүсч, тодорхой хугацааны дараагаар бага кластерууд хоорондоо нэгдэн томрох, цаашлаад 100 нм хэмжээтэй 1-ээс 2 тооны том кластер үүсч байгаа нь ажиглагдав (Зураг 2.5). Харин бага туйлт фуллерены уусмалын хувьд 100-300 нм хэмжээтэй кластерууд 7-12 хоногийн дараах хэмжилтүүдэд ажиглагдсан бөгөөд хугацаанаас хамаарсан ургалтын өөр өөр хурдтай мужууд тодорхойлогдов.

## ГУРАВ. ДҮГНЭЛТ

Кристаллын эвдрэлүүд (цэгэн, шугаман, гадаргуугийн болон эзлэхүүний эвдрэл), бүтцийн биш хольц зэргийн улмаас идеал эрэмбэлэгдсэн бүтэц эвдэрч тухайн кристалл бүтцэт материалын үндсэн физик шинж чанар өөрчлөгддөг. Үүнийг бодит кристалл бүтэц гэж үздэг. Бүтцийн эвдрэлийг судалдаг аргууд дундаас рентген болон нейтрон дифракци нь хамгийн үр дүнтэй арга юм. Энэхүү төслийн хүрээнд физик, химийн өвөрмөц шинж чанар бүхий шпинель бүтэцтэй феррит материалуудыг гарган авах, тэдгээрийн бүтэц, шинж чанарын судалгааг өндөр ялгах чадвар бүхий Фурье нейтрон дифрактометрээр явуулах зорилгыг тавин, дараах үр дүнд хүрэв. Үүнд:

- Шпинелийн дэд бүтцүүд доторх катионы түгэлтийг өндөр нарийвчлалтайгаар тодорхойлсноор зарим физик, химийн шинж чанарт үзүүлэх нөлөөллийг тодорхойлж чадлаа. Энэхүү катионы түгэлтийг янз бүрийн хольц элемент болон гарган авах химийн процессоор удирдах боломжтойг харууллаа.
- Таван өөр химийн синтезийн арга (золь-гел, хатуу төлөв, тунадасжуулах)-аар гарган авсан  $MgFe_2O_4$  нэгдлийг нейтрон дифракцын аргаар бүтэц, шинж чанарыг судлав. Ингэхэд феррит нано соронзон бөөмийг гарган авахад хамгийн тохиромжтой химийн синтезийн арга нь золь-гелийн арга бөгөөд  $Ca/MN$  харьцаагаар морфологи бүтцийг удирдах боломжтой нь тогтоогдлоо. Дэд кристалл бүтцүүдэд суурьших ионуудыг тодорхойлох инверсийн параметрийг химийн синтезийн аргаар удирдаж байна. Энэ утга 0.863 буюу кристалл зөв (идеал) бүтэцтэй үед соронзон шинж чанарын хувьд хамгийн тохиромжтой бөгөөд цаашид хавдрын эсрэг эмчилгээний судалгаанд ашиглаж болох нь харагдаж байна.
- Шпинель бүтэцтэй  $Cr$  хольцлон сайжруулсан  $CuFe_2O_4$  феррит нэгдлийг гарган авч, хольц элементийн бүтэц, шинж чанарт үзүүлэх нөлөөллийг судлав. Энэхүү нэгдэл нь куб бүтэцтэй ба  $x > 1.5$  үед тетрагональ бүтэц руу фазын шилжилт хийж байна.  $Fe^{3+}$  катионыг  $Cr^{3+}$  ионоор солих үед энэ нэгдлийн инверс 1-ээс 0 болж нэгэн жигд байдлаар өөрчлөлт явагдав. Нам температурын ус хийд шилжих урвалын идэвхжилийн энерги нь  $Cu$  агуулсан нэгдлийн хувьд инверсийн параметрээс хамаарч өөрчлөгдөж байгааг тогтоов.
- Газрын ховор элемент  $Se$ -ээр хольцолсон  $CoFe_2O_4$  феррит нэгдлийг гарган авч судлав. Энэ нэгдэл нь куб шпинел бүтэцтэй, феррисоронзон бөгөөд хольц

элементийн концентраци нэмэгдэхэд тетраэдр байршил дахь төмрийн ионууд октаэдр байршил руу шилжин суурьшиснаар урвуу шпинель бүтцээс холимог шпинел бүтэцтэй болж өөрчлөгдөж байгааг тогтоов. Соронзон фазын шилжилт ажиглагдаагүй бөгөөд харин соронзон моментын хэмжээ харьцангуй бага хэмжээгээр буурч байсан нь Се хольцын парасоронзон шинж чанар, концентрацын хэмжээ бага байгаагаас шалтгаалж байв. Энэ нь А-А, А-В болон В-В соронзон харилцан үйлчлэл буурахад нөлөөлж байна.

- Фуллерены кластер ургах процессыг гэрлээс хамаарах хамаарлыг бага туйлт, туйлт уусгагчдын хувьд судаллаа. Бага туйлт толуол, бензин, хлорбензин уусгагчдын хувьд фуллерены кластер ургалт харанхуй орчинд явагддаггүй болох нь тодорхойлогдов. Харин туйлт уусгагчдын хувьд орчны гэрлээс үл хамааран ургах процесс явагддаг нь ажиглагдлаа. Квант тооцооллын программын тусламжтайгаар фуллерен хүчилтөрөгчийн молекул хооронд үүссэн холбоосоос хамааруулан хугацаанаас хамаарсан нягтын функционал онол ашиглан шингээлтийн спектрүүдийг гарган авч өмнө судлагдсан туршилтын үр дүнтэй харьцуулан судлав. Квант тооцоололд цаашид уусгагчийн орчин болох диэлектрик тогтмолыг нэмэлтээр оруулж өгч тооцоолох нь илүү нарийвчлал сайтай, туршилтын үр дүнтэй дөхөх үр дүн гаргаж авах боломжтой нь харагдаж байна.

## ИШЛЭЛ

- [1]. Д.Сангаа, Э.Уянга “Соронзон” УБ, 2020.
- [2]. A.M. Balagurov, I. A. Bobrikov, M. S. Maschenko, D. Sangaa, and V. G. Simkin, “Structural Phase Transition in  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  Spinel”, Crystallography Reports (2013) 58:5, pp. 710–717
- [3]. D. Carta, M.F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, J. Phys. Chem. C, (2009) 113, pp. 8606-8615.
- [4]. Д.Сангаа. “Бодисын нанокристалл бүтэц”, УБ, 2011
- [5]. А.В.Белушкин, Д.Сангаа “Наноматериал судлалын нейтрон сарнилын аргууд” УБ 2011
- [6]. I.A.Bobrikov “High Resolution Neutron Diffractometry on the IBR-2 Reactor” 2013.
- [7]. Rietveld, H.M. (1969): A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. J. Appl. Cryst. 2, 65–71.
- [8]. Dinnebier R., Leineweber A., Rietveld Refinement, 2019.
- [9]. J.L.Bishop, J.F.Bell, J.F.Moersch, Remote Compositional Analysis, 2020
- [10]. V.B. Zlokazov, V.V. Chernyshev, MRIA - a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra, J. Appl. Crystallogr. 25 (1992) 447–451.
- [11]. J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, Phys. B 192 (1993) 55–69.
- [12]. E. Uyanga, D. Sangaa, H. Hirazawa, N. Tsogbadrakh, N. Jargalan, I.A.Bobrikov, A.M. Balagurov, Journal of Molecular Structure 1160 (2018) 447–454.
- [13]. I. Khishigdemberel, E. Uyanga, H. Hirazawa, D. Sangaa, Physica B: Condensed Matter 544 (2018) 73–78.
- [14]. I. Khishigdemberel, E. Uyanga, H. Hirazawa, B.Enkhmend, I.A.Bobrikov, D. Sangaa, T. Kiseleva, Solid State Sciences Solid State Sciences 109 (2020) 106400.
- [15]. L.M. Plyasova, T.P. Minyukova, T.M. Yurieva, E. Uyanga, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, Materials Chemistry and Physics, 211 (2018) 278–282.
- [16]. M. Tsvetkov, M. Milanova, I. Ivanova, D. Neov, Z.C. Zheleva, J. Zaharieva, M. Abrashev, J.Mol. Struct. 1179 (2019) 223.
- [17]. M.A. Malana, R.B. Qureshi, M.N. Ashiq, Z.I. Zafar, Mater. Res. Bull. 48 (2013) 4775.
- [18]. A. Hashhash, I. Bobrikov, M. Yehia, M. Kaiser, E. Uyanga. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 503 (2020) 166624.

- [19]. S.R. Bhongale, H.R. Ingawale, T.J. Shinde, P.N. Vasambekar, J. Rare Earths. 36 (2018) 390.
- [20]. M. Yehia, A. Hashhash, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 30 (2019) 6768.
- [21]. M.S.L. Sonia, S. Anand, V. Maria, Vinosel, M. Asisi, Janifer, S. Pauline, J Mater. Sci: Mater. Electron. 29 (2018) 15006.
- [22]. T. Yu. Kiseleva, ..., U. Enhnaran, D Sangaa. Journal of Physics: Conference Series 1347 (2019), 012029
- [23]. П.Б. Фабричный, К.В. Похолок, Мессбауэровская спектроскопия и ее применение для химической диагностики неорганических материалов, М., 2012
- [24]. T.C. Gibb, Principles of Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall, London 1976.
- [25]. А.А. Новакова, Т.Ю. Киселова, "Мессбауэровская спектроскопия в физике конденсированного состояния" Спецпрактикум часть 1, Москва 2019
- [26]. Физическая энциклопедия М, 1990
- [27]. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. (1985). "C60: Buckminsterfullerene". Nature. 318 (6042): 162–163.
- [28]. R. S. Ruoff, D. S. Tse, R. Malhotra, D. C. Lorents // J. Phys. Chem., 97, 3379-3383, (1993).
- [29]. Yu. Prylutsky, M. P. Evstigneev, V. V. Cherepanov, O. A. Kyzyma, et al., Langmuir. 30, 3967-3970, 2014;
- [30]. E.A. Kyzyma, A.A. Tomchuk, L.A. Bulavin, V.I. Petrenko, et al., Journal of Surface Investigations, 9(1), 1-5, 2015
- [31]. Tropin, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, Journal of surface investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques, 9(1), 12-16, (2015).
- [32]. N. Jargalan, T.V. Tropin, M.V. Avdeev, V. L. Aksenov, J. Nanosystems: physics, chemistry, mathematics, 7(1), 99–103, (2016);
- [33]. T.V. Tropin, N. Jargalan, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, D. Sangaa, V.L. Aksenov, Physics of Solid State, Vol. 56(1), 147–150, (2014).
- [34]. T.V. Tropin, N. Jargalan, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, Ukrainian Journal of Physics, 65(8), (2020), 701-708.

**“НАНОСИСТЕМИЙН БҮТЦИЙН ЭВДРЭЛ БОЛОН ШИЛЖИЛТИЙН ПРОЦЕССЫГ  
ДУЛААН НЕЙТРОН САРНИЛЫН АРГААР СУДЛАХ” ГАДААДТАЙ ХАМТАРСАН  
ТӨСЛИЙН ХҮРЭЭНД 2018-2020 ОНД ХЭВЛҮҮЛСЭН БҮТЭЭЛИЙН ТАЛААР**

2018-2020 онд академич Д.Сангаагийн удирдсан “Наносистемийн бүтцийн эвдрэл болон шилжилтийн процессыг дулаан нейтрон сарнилын аргаар судлах” гадаадтай хамтарсан төслийн хүрээнд имфакт фактор бүхий мэргэжлийн сэтгүүлд 6 эрдэм шинжилгээний өгүүлэл, 1 номын бүлэг хэвлүүлж, 3 илтгэл олон улсын хуралд илтгэсэн байна.

**Хэвлүүлсэн номын бүлэг**

1. T.V. Tropin, M.V. Avdeev, N. Jargalan, M.O. Kuzmenko, V.L. Aksenov, “*Kinetics of cluster growth in fullerene solutions of different polarity*”, **Springer proceedings in physics book series**, vol 223 (2019), 249-272.

**Хэлэлцүүлсэн илтгэл**

1. D.Sangaa, N. Jargalan, I. Khishigdemberel, B. Enkhmend, E. Uyanga, T.Yu. Kiseleva, ICMS-2020, “*Some results of ferrite magnetic nano materials research*”, oral, Ulaanbaatar, Mongolia.
2. M.Chagdarjav, N.Jargalan, B.Batgerel, B.Mijiddorj, ICMS-2020, “*Aggregations of Fullerenes (C<sub>60</sub>) in Water and NMP: A Molecular Dynamic Study*”, poster, Ulaanbaatar, Mongolia
3. N. Jargalan, T.V. Tropin, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, D. Sangaa, CMR-2020, “*Dynamic light scattering investigations of the kinetics of cluster growth in fullerene C<sub>60</sub> solutions*”, poster, Dubna, Russia.

**“НАНОСИСТЕМИЙН БҮТЦИЙН ЭВДРЭЛ БОЛОН ШИЛЖИЛТИЙН ПРОЦЕССЫГ  
ДУЛААН НЕЙТРОН САРНИЛЫН АРГААР СУДЛАХ” ГАДААДТАЙ ХАМТАРСАН  
ТӨСЛИЙН ХҮРЭЭНД 2018-2020 ОНД ХЭВЛҮҮЛСЭН БҮТЭЭЛИЙН ЖАГСААЛТ**

**2018 он**

1. L.M. Plyasova, T.P. Minyukova, T.M. Yurieva, E. Uyanga, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov. *Cation distribution in  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  spinels studied by neutron diffraction and its effect on catalytic properties in water gas shift reaction.* Materials Chemistry and Physics, 211 (2018) 278–282.
2. E. Uyanga, D. Sangaa, H. Hirazawa, N. Tsogbadrakh, N. Jargalan, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov. *Structural investigation of chemically synthesized Ferrite magnetic nanomaterials.* Journal of Molecular Structure 1160 (2018) 447–454.

**2019 он**

1. T. Yu. Kiseleva, ..., U. Enhnaran, D Sangaa. *Structure and magnetic properties of mechanochemically synthesized UHMWPE/ferrite composites as precursors for electromagnetic shielding materials,* Journal of Physics: Conference Series 1347 (2019), 012029

**2020 он**

1. E. Uyanga, H. Hirazawa, T. Sakai, I.A. Bobrikov, A.M. Balagurov, N. Jargalan, D. Sangaa. *Correlation between synthesis and physical properties of magnesium ferrite,* Journal of Sol-Gel Science and Technology 94 (2020).
2. A. Hashhash, I. Bobrikov, M. Yehia, M. Kaiser, E. Uyanga. *Neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy studies for Ce doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles,* Journal of Magnetism and Magnetic Materials 503 (2020) 166624.
3. T.V. Tropin, N. Jargalan, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, “*Investigations of the Kinetics of Cluster Growth in Fullerene  $\text{C}_{60}$  Solutions*”, Ukrainian Journal of Physics, 65(8), (2020), 701-708.





## Cation distribution in $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ spinels studied by neutron diffraction and its effect on catalytic properties in water gas shift reaction



L.M. Plyasova<sup>a</sup>, T.P. Minyukova<sup>a,\*</sup>, T.M. Yurieva<sup>a</sup>, E. Uyanga<sup>b</sup>, I.A. Bobrikov<sup>b</sup>, V.I. Zaikovskii<sup>a</sup>, A.M. Balagurov<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Borekov Institute of Catalysis SB RAS, 630090 Novosibirsk, Russia

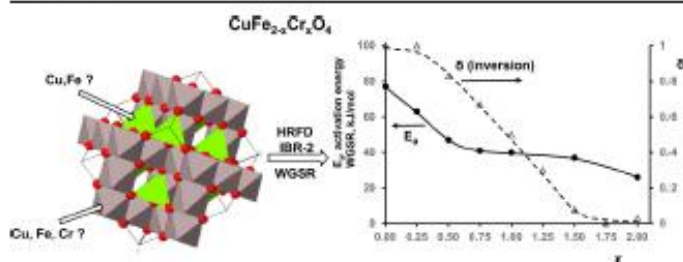
<sup>b</sup> Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, 141980, Dubna, Moscow region, Russia

<sup>c</sup> Lomonosov Moscow State University, Physics Department, Moscow, Russia

### HIGHLIGHTS

- The structural characteristics of  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  spinels were determined by neutron diffraction.
- The distribution of Cu, Fe, Cr cations with close atomic numbers and the degree of inversion  $\delta$  was estimated.
- The effect of the inversion of spinels on the activation energy of LT WGSR is shown.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

Article history:  
Available online 26 February 2018

Keywords:  
 $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  spinels  
Neutron diffraction  
Spinel inversion  
Cation distribution  
LT WGSR

### ABSTRACT

Neutron diffraction was used to determine structural characteristics of a series of  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  ( $x = 0 \div 2$ ) spinels. The range of Fe/Cr ratios ensuring the occurrence of cubic and tetragonal spinel modifications was refined. The distribution of cations between octa- and tetrahedral positions was estimated. A correlation between distribution of the catalytically active  $\text{Cu}^{2+}$  cations in the spinel structure and activation energy of the low-temperature water gas shift reaction was revealed.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

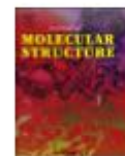
### 1. Introduction

In recent decades cationic distributions in  $\text{AB}_2\text{O}_4$  ferrites of spinel structure have caused a new interest due to their remarkable magnetic, electrical and optical properties and their potential

applications, in particular catalytic [1–8]. In general, the formula of  $\text{AB}_2\text{O}_4$  spinel is written as  $(A_{1-\delta}B_{\delta})[A_{\delta}B_{2-\delta}]O_4$ . If  $0 < \delta \leq 1$ , the spinel is called partially or completely (at  $\delta = 1$ ) inverted. The inversion degree of spinels, i.e. the distribution of cations with close atomic numbers (Cu, Fe, Cr) can be reliably measured with a desirable accuracy using neutron structural analysis [9,10]. An efficient method for control of physicochemical properties and deliberate synthesis of spinels with specified properties consists in varying the chemical composition and ratio of components [11–14].

\* Corresponding author.  
E-mail address: [min@catalysis.ru](mailto:min@catalysis.ru) (T.P. Minyukova).

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.02.048>  
0254-0584/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.



## Structural investigation of chemically synthesized ferrite magnetic nanomaterials

E. Uyanga<sup>a,\*</sup>, D. Sangaa<sup>a</sup>, H. Hirazawa<sup>b</sup>, N. Tsogbadrakh<sup>c</sup>, N. Jargalan<sup>a</sup>, I.A. Bobrikov<sup>d</sup>, A.M. Balagurov<sup>d,e</sup>

<sup>a</sup> Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Science, Ulaanbaatar, 13330, Mongolia

<sup>b</sup> Department of Environment Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College, Ehima, 792 – 8580, Japan

<sup>c</sup> Department of Physics, National University of Mongolia, Ulaanbaatar, 14201, Mongolia

<sup>d</sup> Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR, 141980 Dubna, Russia

<sup>e</sup> Lomonosov Moscow State University, 119891 Moscow, Russia

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 30 November 2017

Received in revised form

3 January 2018

Accepted 3 January 2018

Available online 11 February 2018

#### Keywords:

Spinel

Ferrites

Neutron diffraction

X-ray absorption

DFT

### ABSTRACT

In recent times, interest in ferrite magnetic nanomaterials has considerably grown, mainly due to their highly promising medical and biological applications. Spinel ferrite powder samples, with high heat generation abilities in AC magnetic fields, were studied for their application to the hyperthermia treatment of cancer tumors. These properties of ferrites strongly depend on their chemical composition, ion distribution between crystallographic positions, magnetic structure and method of preparation. In this study, crystal and magnetic structures of several magnetic spinels were investigated by neutron diffraction. The explanation of the mechanism triggering the heat generation ability in the magnetic materials, and the electronic and magnetic states of ferrite-spinel type structures, were theoretically defined by a first-principles method.

Ferrites with the composition of  $\text{Cu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  have been investigated as a heat generating magnetic nanomaterial. Atomic fraction of copper in ferrite was varied between 0 and 100% (that is,  $x$  between 0 and 1.0 with 0.2 steps), with the copper dope limit corresponding to appear a tetragonal phase.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Magnetic ferrite materials with a high heat generation ability in an alternating current (AC) magnetic field have been investigated for application to the thermal coagulation therapy of cancer tumors [1–3]. Ferrites are usually iron-containing ferrimagnetic oxides, such as  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $M$  – divalent cation) and  $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $R$  – rare earth). Magnesium ferrite ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) has been found to have the highest heat generating material in the category of cubic spinel ferrite, as shown in Fig. 1a [4,5].

Magnesium ferrite has a spinel cubic structure and a general structural formula  $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_A(\text{Mg}_x\text{Fe}_{2-x})_B\text{O}_4$  where parentheses and square brackets, A and B, represent the cation occupancy of tetrahedral and octahedral sites respectively [6]. The distribution of metal ions among the A and B sites affects their structural, electrical

and magnetic properties, which depend on processing parameters and the method of preparation. The variable “ $x$ ” (fraction of iron cations occupying the A site) is referred to as the inversion parameter, where  $x = 0$  for normal spinel,  $0 < x < 1$  for mixed and  $x = 1$  for fully inverse spinel [7]. Magnetic structure of ferrites essentially depend on the nature (magnetic or non-magnetic) of cations residing on the tetrahedral and octahedral sites.

Mixed spinels, containing two or more cations, provide the possibility of modifying the properties of these materials by varying the composition [8]. Therefore, cations such as Ca, Sr, Cu, Mn, Si, Ni etc., can be substituted in these sites to modify the properties of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  [9–11]. Recently, the effect of Cu ions on the heat generation properties of magnesium ferrites was investigated by Hirazawa et al. [4], who found a slight increase in heat generation with the  $\text{Cu}^{2+}$  ion substitution (Fig. 1b). The high heat at generation of  $\text{Mg}_{0.4}\text{Cu}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  was explained by both the Brownian and Néel relaxations. Although several studies have been published about this compound, little has been conducted on the structural evolution of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  [12,13].

\* Corresponding author. Institute of Physics and Technology, MAS Peace Ave. 54B, Ulaanbaatar 13330, Mongolia.

E-mail address: [uyanga.enkhnarani@gmail.com](mailto:uyanga.enkhnarani@gmail.com) (E. Uyanga).

<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.01.010>

0022-2860/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.



## Structure and magnetic properties of mechanochemically synthesized UHMWPE/ferrite composites as precursors for electromagnetic shielding materials

T Yu Kiseleva<sup>1</sup>, A S Ilyushin<sup>1</sup>, E V Lazareva<sup>1</sup>, I P Ivanenko<sup>1</sup>, E V Yakuta<sup>1</sup>,  
A V Khakhalin<sup>1</sup>, S I Zholudev<sup>2</sup>, S A Kovaleva<sup>3</sup>, E T Devyatkina<sup>4</sup>,  
T F Grigoryeva<sup>4</sup>, K V Frolov<sup>5</sup>, G P Markov<sup>6</sup>, U Enhnaran<sup>7</sup>, D Sangaa<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Moscow M.V.Lomonosov State University, Physics Faculty, 119991, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Technological Institute for Superhard and Carbon Materials, 142190, Troitsk, Moscow region, Russia

<sup>3</sup> The Joint Institute of Mechanical Engineering, 220072, Minsk, Belarus

<sup>4</sup> Institute of Solid state chemistry and mechanochemistry, 630128, Novosibirsk, Russia

<sup>5</sup> Shubnikov Institute of Crystallography, Moscow, Russia

<sup>6</sup> Schmidt Institute of the Physics of the Earth, Moscow, Russia

<sup>7</sup> Institute of Science and Technology, Ulaan Baator, Mongolia

E-mail: Kiseleva.tyu@gmail.com

**Abstract.** In this paper, a study of composite materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) and magnesium ferrite particles — precursors for electromagnetic shielding materials was carried out. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction, Mossbauer and FTIR spectroscopy have been applied to study the influence of structural, morphological and magnetic state of ferrite particles on the composite polymer materials formed by the method of mechanochemical activation in mixtures of ferrites with UHMWPE. It was revealed that synthesis method type showed a significant effect on the size, morphology, crystal structure (inversion parameter) and magnetic properties of ferrite particles. All of these studied parameters determine their functional properties as an independent material, and their properties in the composition of the functional polymer composite material.

### 1. Introduction

Composites combining magnetic materials with polymers have found a wide range of applications in sensors, electromagnetic wave absorbers, vibration isolators, magnetic resonance imaging contrast agents as well as magnets [1]. Incorporation of magnetic fillers into polymeric matrices leads to unique properties which can be implemented in new specific purposes. The problem of protecting electronic equipment and human from electromagnetic and ionizing radiation, both artificial and



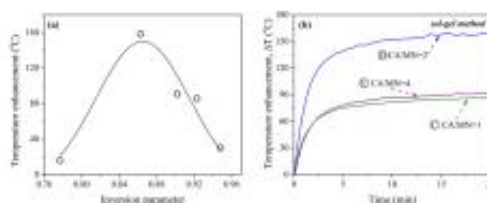
## Correlation between synthesis and physical properties of magnesium ferrite

E. Uyanga<sup>1</sup> · H. Hirazawa<sup>2</sup> · T. Sakai<sup>2</sup> · I. A. Bobrikov<sup>3</sup> · A. M. Balagurov<sup>3,4</sup> · N. Jargalan<sup>1</sup> · D. Sangaa<sup>1</sup>Received: 14 May 2019 / Accepted: 1 February 2020  
© Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

### Abstract

Sol-gels with different CA/MN ratios, reverse coprecipitation, and solid reaction methods have been applied to carry out  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  magnetic material. The influence of synthesis parameters was characterized by using analytical tools, such as high-resolution neutron diffraction, a B-H analyzer, and SEM technique. Using a temperature increasing measurement apparatus, the heat generation ability was also analyzed in the AC magnetic field. Structural analysis reveals that all of the samples possess cubic and ferrimagnetic structures corresponding to the space group  $Fd\bar{3}m$  and lattice constant  $a = 8.4 \text{ \AA}$ . Fitting high-resolution neutron diffraction data indicate that the degree of inversion in synthesized ferrites is between 0.78 and 0.95. There were significant correlations observed between temperature enhancement ability and chemical synthesis methods.

### Graphical Abstract

**Keywords** Magnetic materials · Ferrites · Various synthesis · Neutron diffraction · Heat generation

### Highlights

- $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  was prepared by various methods and characterized.
- Crystal and magnetic structures were discussed.
- Synthesis parameters were affected by cation distributions and temperature enhancements of ferrites.

✉ E. Uyanga  
uyanga.enkhnaran@gmail.com<sup>1</sup> Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences, Peace Avenue 54 B, Ulaanbaatar 13330, Mongolia<sup>2</sup> National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, Ehima 792-8580, Japan<sup>3</sup> Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie Str., Dubna 141980, Russia<sup>4</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow 119234, Russia

## 1 Introduction

In recent years, some magnetic materials such as fine ferrite powders having high heat generation ability in an AC magnetic field have been studied for application in thermal coagulation (hyperthermia) therapy of cancer tumors. During hyperthermia, when the magnetic nanoparticles are heated up to 41–45 °C, the tumor is destroyed without harming surrounding healthy tissues [1–5]. Many ferrites

Published online: 12 February 2020

Springer





## Research articles

Neutron diffraction and Mössbauer spectroscopy studies for Ce doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticlesA. Hashhash<sup>a,\*</sup>, I. Bobrikov<sup>b</sup>, M. Yehia<sup>a</sup>, M. Kaiser<sup>a</sup>, E. Uyanga<sup>c</sup><sup>a</sup> Reactor and Neutron Physics Department, Nuclear Research Center, Atomic Energy Authority, Cairo, Egypt<sup>b</sup> Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR, 141980 Dubna, Russia<sup>c</sup> Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

## ARTICLE INFO

## Keywords:

Nano Co-ferrites

Rare earths

Neutron powder diffraction

Mössbauer effect spectroscopy

Magnetic properties

## ABSTRACT

X-ray powder diffraction (XRD), Mössbauer effect (ME) spectroscopy and neutron diffraction (ND) were used to study the structural and magnetic properties of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  nanoferrites, where ( $x = 0.0 \leq 0.1$ ). The lattice parameter ( $a$ ) and particle size ( $D$ ) were obtained from Rietveld profile method. The particle size decreased with increasing the Ce content ( $x$ ). The (ME) spectroscopy confirmed the magnetic order in all the studied samples, with the signature of increasing superparamagnetic contribution by decreasing ( $D$ ). The cation distribution obtained from the (ME) spectroscopy suggested a partial inverse spinel structure for all the samples and the degree of inversion ( $\beta$ ) was calculated. The (ND) measurements for the samples with ( $x = 0.0, 0.01$  and  $0.07$ ) supported the partial inverse spinel structure picture suggested by (ME) spectroscopy. The structure parameters obtained from both (XRD) and (ND) were in agreements.

## 1. Introduction

Ferrites with a formula  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , are mixed metals oxides with spinel structure, where M is one or several metals ions. These materials have interesting magnetic, electric and catalytic properties [1–4]. Cobalt ferrite is one of the hard magnetic spinel ferrite materials, which attracted considerable attention of the researchers and it can be used in a particular industrial purposes, for instance a media used for high density audio and video recording, technology of drug delivery system and radio frequency.

X-ray powder diffraction (XRD), Mössbauer effect (ME) spectroscopy and neutron diffraction (ND) investigations for  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  substituted by the rare earth ions such as Ce, Nd and Dy were reported by Tsvetkov et al. [5]. They observed that the existence of the modified  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  in nanoscale influenced both the Mössbauer and Raman spectra. The XRD results revealed that the concentration and atomic size of added rare earths cause a remarkable change in the dimensions of the crystallites, and the lattice strain. The obtained data also shows that there is no remarkable change in the cation distribution due to the existence of lanthanide ions. Moreover it is observed that  $\text{Fe}^{3+}$  ions can't be replaced by the larger lanthanide ions in the spinel structure. Modifications of copper ferrites with cerium  $\text{CuFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  ( $x = 0.0 \leq 0.8$ ) were previously reported [6]. The prepared samples with a grain size 37–53 nm are suitable for use as a recording media.

The lattice parameter ( $a$ ) increases gradually by substitution of  $\text{Ce}^{3+}$  with larger ionic radius in place of  $\text{Fe}^{3+}$  up to a concentration of ( $x = 0.4$ ), thereafter ( $a$ ) reduces as a result of lower solubility of cerium with respect to iron. Nevertheless the electrical resistivity increases up to a concentration of ( $x = 0.2$ ), while it decreases with further addition of  $\text{Ce}^{3+}$ . The effect of  $\text{Ce}^{3+}$  doping in  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  with concentrations ( $x = 0.0, 0.04, 0.08$ ) have been studied by Kandekar et al. [7]. They observed that the presence of these materials in nanoscale is the main reason for its gas sensitivity. As a result, they can be used as a gas sensor for the reducing gases such as petroleum gas, acetone, ethanol and ammonia. In the present work, the structural and magnetic properties of the previously prepared [8] samples  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  with ( $x = 0.0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$  and  $0.1$ ) were comprehensively studied. (XRD) was utilized to explore the effect of  $\text{Ce}^{3+}$  doping on the structural parameters and particle size. The magnetic properties were investigated using (ME) spectrometer and (ND), where the results proved the magnetic order for all the samples. The effects of both Ce content ( $x$ ) and particle size ( $D$ ) on the structural and magnetic properties were discussed.

## 2. Experimental

$\text{CoFe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$  with ( $x = 0.0 \leq 0.1$ ), nanoparticles were synthesized using chemical sol-gel method as described early [8]. Philips Xpert

\* Corresponding author.

E-mail address: [hashh.adeh@yahoo.com](mailto:hashh.adeh@yahoo.com) (A. Hashhash).<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166624>

Received 4 October 2019; Received in revised form 25 January 2020; Accepted 15 February 2020

Available online 17 February 2020

0304-8853/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

## SURFACE PHYSICS

<https://doi.org/10.15407/ujpo65.8.701>

T.V. TROPIN,<sup>1</sup> N. JARGALAN,<sup>2</sup> M.V. AVDEEV,<sup>1</sup> V.L. AKSENOV<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Joint Institute for Nuclear Research  
(6, Joliot-Curie, Dubna 141980, Russia; e-mail: [ttv@jinr.ru](mailto:ttv@jinr.ru))

<sup>2</sup> Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences  
(54 B, Enkhtaiwan Ave., Ulaanbaatar 210651, Mongolia)

### INVESTIGATIONS OF THE KINETICS OF CLUSTER GROWTH IN FULLERENE C<sub>60</sub> SOLUTIONS

*Fullerenes tend to form clusters in different solutions. In this work, a brief survey and some results in the field of investigations of the structure and kinetics of clusters growing in C<sub>60</sub> solutions are presented. The general character of this phenomenon for fullerenes is emphasized, and the considerations of mechanisms responsible for the formation and growth of clusters are discussed. We distinguish different types of fullerene solvents by the aggregation mechanism. The kinetics of cluster growth measured via the dynamic light scattering is presented. The complicated structure of clusters in different solutions is briefly discussed.*

**Keywords:** fullerene, fullerene solutions, aggregation, cluster growth, kinetics, dynamic light scattering.

#### 1. Introduction

Fullerenes in solutions present a very interesting system for investigations [1–5]. In fact, a distinctive, in comparison to other allotropic forms of carbon, solubility of fullerenes has been revealed right after their discovery. Up to now, the fullerene solutions remain a quite “hot” topic in the scientific community. This is both due to perspectives connected with the applications, and a variety of effects observed in these systems. The effect central for the present work is the formation and growth of clusters in C<sub>60</sub> solutions [2, 3, 6]. In addition, the anomalous temperature dependence of the solubility [7], solvatochromic effects [8], and formation of complexes can be mentioned.

The first indications of the formation and growth of clusters in fullerene solutions date back to 1993–1994 [9–12]. The slow growth of comparatively large (hundreds of nanometers) fullerene clusters composed of C<sub>60</sub> or C<sub>70</sub> macromolecules was reported. The re-

versible nature of aggregation was noted for low-polar organic solvents, while, as it seems, this is not the case for polar liquids and their binary mixtures. During next 25 years, numerous research articles were published on the subject. Contradictory results are quite regular, specifically in the case of low-polar fullerene solutions. A highly qualitative survey was given in 2011 in [2], and the further updates can be found in [3, 6, 13, 14]. The structure and kinetics of growth of fullerene clusters in solutions have been studied by a variety of experimental methods, including small-angle X-ray and neutron scattering (SAXS and SANS), dynamic light scattering (DLS), static light scattering, UV-Vis spectrophotometry, electron and atomic force microscopies.

Presently, based on the character of the fullerene aggregation, several different classes of fullerene solutions can be distinguished [6]. The first class consists of solutions in low-polar liquids. In these systems, the formation of clusters depends on the preparation conditions (equilibrium dissolution, mechanical stirring, ultrasound treatment), temperature, concentration,

© T.V. TROPIN, N. JARGALAN, M.V. AVDEEV,  
V.L. AKSENOV, 2020

ISSN 2071-0194. Ukr. J. Phys. 2020. Vol. 65, No. 8

701

## Chapter 10

# Kinetics of Cluster Growth in Fullerene Solutions of Different Polarity



T. V. Tropin, M. V. Avdeev, N. Jargalan, M. O. Kuzmenko and V. L. Aksenov

**Abstract** Investigations of aggregation and associated kinetic effects, proceeding in various solutions of fullerenes  $C_{60}$  present a general interesting subject of research for the last 20–30 years. Since the discovery of fullerene solubility in liquids of different polarity, and also proposition of several methods for their dispersion in water media, these studies are considered particularly interesting from practical point of view. In this chapter we give a brief review of some experimental facts about kinetics of cluster growth in these systems, and present some theoretical models for their description. Most attention is given to such solvents as toluene, benzene and N-methylpyrrolidone (NMP). Some recent ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy studies of kinetics of fullerene dissolution, and  $C_{60}$ -NMP complexes formation are presented. While in case of low-polar solvents one can easily extract the kinetic constants by applying simple dissolution equations, for the polar solutions the Bouguer-Lambert-Beer law is not applicable and we propose a model for accounting of the complex formation. This allows, again, to extract the dissolution rate constants, and also the complex formation rates. The kinetic theory of cluster formation and growth is based on the nucleation theory. We develop additional suppositions that are required to account for change of fullerene state after interaction with solvents. For obtaining the evolution of the cluster-size distribution function for any stage of cluster growth in the solution, a specific method is applied. Finally, we propose a general model for describing the critical character of fullerenes clusters decomposition in polar solvent on addition of water. This model is based on the specific dependence of molecules solubility in binary mixture on the amount of added water.

T. V. Tropin (✉) · M. V. Avdeev · M. O. Kuzmenko · V. L. Aksenov  
Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Joliot-Curie 6,  
141980 Dubna, Moscow Reg., Russia  
e-mail: [ttv@jinr.ru](mailto:ttv@jinr.ru)

N. Jargalan  
Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar, Mongolia

M. O. Kuzmenko  
Faculty of Physics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

V. L. Aksenov  
National Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

© Springer Nature Switzerland AG 2019

249

L. A. Bulavin and L. Xu (eds.), *Modern Problems of the Physics of Liquid Systems*, Springer Proceedings in Physics 223,  
[https://doi.org/10.1007/978-3-030-21755-6\\_10](https://doi.org/10.1007/978-3-030-21755-6_10)