

# Аномальные магнитные свойства облученного электронами антиферромагнитного монооксида меди

© Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, В.Л. Арбузов, А.П. Дружков

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: naumov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 13 августа 2008 г.)

Исследовано влияние радиационных дефектов на магнитные свойства поликристалла CuO и плотной нанокерамики с размером кристаллитов  $d = 5$  и  $15$  nm в области  $T = 77–300$  К. Электронное облучение флюенсом  $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  привело к аномальному для 3D-антиферромагнетиков повышению восприимчивости  $\chi \sim 1/T$  ниже 150 К. Нелинейная зависимость намагниченности в слабых полях, увеличение магнитного момента при понижении температуры и спонтанный магнитный момент в области  $T < 150$  К объясняются локальными изменениями обменных параметров и образованием кластеров с нескомпенсированным магнитным моментом в антиферромагнитной матрице вблизи точечных дефектов.

Работа выполнена в рамках госбюджета (шифр „Спин“), при частичной поддержке гранта РФФИ № 06-03-72003, Программы РАН и Президиума УрО РАН № 37 „Новые материалы и структуры“.

PACS: 61.80.-x, 75.50.Ee, 75.75.+a, 75.30.Et

## 1. Введение

Магнетизм и микроструктурные особенности наночастиц интенсивно изучаются в последнее десятилетие. Магнитные наноматериалы представляют интерес как для технического использования, так и с фундаментальной точки зрения. Наблюдается быстрое развитие в изготовлении и применении наноструктурных магнитных устройств. Изменение размеров кристаллитов до наноразмера приводит к изменениям свойств по сравнению с объемными материалами из-за низкой координации поверхностных ионов и нескомпенсированных обменных связей [1–3]. Свойства материалов, состоящих из наночастиц, определяются собственными свойствами наночастиц и их взаимодействием. Для ионных соединений, к которым относятся оксиды переходных элементов, характерна пространственная локализация валентных электронов. Магнитный момент каждого иона нечувствителен к рельефу поверхности, но его ориентация может изменяться из-за конкуренции обменных взаимодействий. В результате вблизи поверхности спиновая конфигурация может быть разупорядочена. Основное состояние наночастиц сильно зависит от размера, формы и микроструктурных особенностей поверхности и ядра наночастиц. В наночастицах магнитных полупроводников обнаружены несвойственные им магнитные характеристики, такие как сильное увеличение намагниченности, сдвиг петель гистерезиса, необратимость кривых намагничивания, аномальное поведение восприимчивости и термоиндуцированный магнитный момент в антиферромагнитных наночастицах [3,4]. Наиболее изучен суперпарамагнетизм, связанный с парамагнитным поведением ансамбля наночастиц [1,5]. Энергия анизотропии, пропорциональная объему частиц и константе анизотропии, удерживает магнитные моменты частиц

в определенном направлении. Однако при критическом размере частиц и определенных температурах термические возбуждения способны размагнитить ансамбль наночастиц. Среди антиферромагнитных оксидов наиболее изучены наночастицы NiO [6,7], CuO [8–11], ферритина и ферригидрита [12].

В настоящей работе объектом исследования был выбран CuO, который занимает особое место в ряду оксидов переходных элементов. CuO имеет моноклинную кристаллическую структуру (пространственная группа  $C2/c$ ) с параметрами решетки  $a = 4.685 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.422 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.130 \text{ \AA}$  и  $\beta = 99.42^\circ$ . Монооксид меди содержит магнитные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  ( $3d^9$ ) со спином  $S = 1/2$  и является низкоразмерным антиферромагнетиком с температурой Нееля  $T_N = 230$  К. Магнитный порядок определяется сверхобменными взаимодействиями ионов  $\text{Cu}^{2+}$  через ионы кислорода. Согласно нейтронографическим и магнитным исследованиям [13,14], в CuO ниже  $T_N$  наблюдается 3D-антиферромагнитное упорядочение спинов  $\text{Cu}^{2+}$ , а в области  $T_N < T < 550$  К сохраняются сильные спиновые корреляции. Конкуренция между антиферромагнитным (АФ) и ферромагнитным (ФМ) взаимодействиями Cu–O–Cu приводит к коллинеарному двухподрешеточному антиферромагнетизму при низких температурах  $T < 212$  К. Спины ионов направлены вдоль оси  $b$ . Наиболее сильным является АФ-сверхобмен в направлении  $[10\bar{1}]$ . ФМ-обмен во всех других направлениях значительно слабее. Магнитную структуру CuO можно представить в виде зигзагообразных АФ-цепочек вдоль  $[10\bar{1}]$ . В области  $212 < T < 230$  К реализуется неколлинеарная магнитная структура с направлением спинов в плоскости  $(ac)$ . При дальнейшем повышении температуры межцепочечное взаимодействие выключается, и система переходит в низкоразмерное АФ-состояние. Температурная зависимость магнитной восприимчи-

ности  $\chi(T)$  имеет вид, характерный для 1D-АФ-систем, которые при понижении температуры испытывают переход в 3D-состояние с дальним магнитным порядком.

Согласно теории эффективного поля, 3D-антиферромагнетики имеют максимальное значение магнитной восприимчивости  $\chi = 1/3\chi_{\parallel} + 2/3\chi_{\perp}$  вблизи  $T_N$ . При понижении температуры параллельная составляющая  $\chi_{\parallel}$  уменьшается, а перпендикулярная восприимчивость  $\chi_{\perp}$  остается неизменной. Такое поведение восприимчивости наблюдалось в монокристаллах CuO. Однако в наночастицах CuO обнаружено увеличение  $\chi$  при понижении  $T < 150$  К, которое связывают с дефектами на поверхности наночастиц, низкой координацией поверхностных ионов и нескомпенсированностью обменных связей [2,3]. Особенности магнитного состояния наночастиц могут проявиться при большой концентрации поверхностных дефектов, т. е. при уменьшении размера наночастиц.

Магнитные свойства CuO зависят от решеточных и обменных связей. К фрустрации обменных связей и изменению магнитного состояния могут привести также точечные дефекты в объеме наночастиц. Большое количество точечных дефектов может быть создано с помощью электронного облучения. Электронное облучение не приводит к образованию крупных дефектов, таких как каскады смещения. В результате электронного облучения образуются только точечные дефекты, а именно вакансии и междоузлия. Для сравнения влияния поверхностных и объемных точечных дефектов на обменные взаимодействия и магнитное состояние низкоразмерного антиферромагнетика CuO однофазные поликристалл и высокоплотная керамика были облучены электронами. Радиационное воздействие на магнитные свойства оксидов не изучено, поэтому вопросы радиационной стойкости являются актуальными.

## 2. Образцы и детали эксперимента

Нанокристаллические образцы с размером частиц 5–110 нм получены методом воздействия сферически-сходящимися ударно-изэнтропическими волнами. Технология получения таких образцов подробно описана в работе [15]. После ударно-волнового воздействия нанокерамика имела форму шара с радиусом  $R = 22$  нм, из которого на разной глубине шара вырезались образцы. Плотность нагруженного CuO была близка к теоретическому значению и значительно превышала плотность исходного поликристалла. Фазовый и структурный анализы проводились с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0. В однофазных нанокристаллических образцах параметры решетки  $a$ ,  $b$  и  $c$  незначительно увеличились аналогично данным работы [10]. В CuO объем кристаллической решетки увеличивается пропорционально числу кислородных вакансий или концентрации междоузельной меди [16]. Это согласуется с наличием кислородных вакансий в поверхностных слоях малых частиц в нашей нанокерамике. Уширение дифракционных линий

нагруженных образцов CuO связано как с малыми размерами областей когерентного рассеяния, так и с упругими напряжениями.

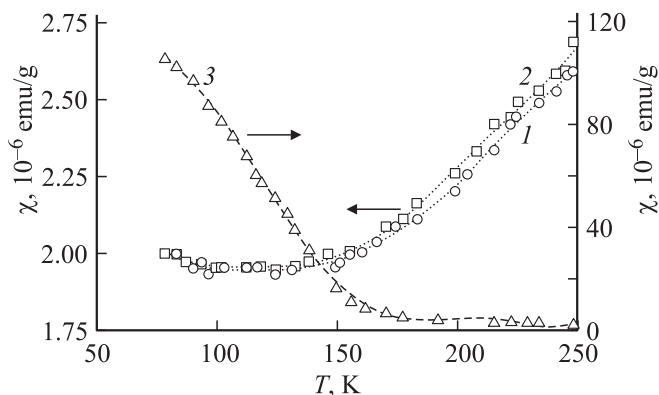
Размер кристаллитов в образцах оценивался методом сканирующей туннельной микроскопии. На каждом образце получали по десять и более изображений в разных точках поверхности. Размеры кристаллитов определялись путем усреднения по всем полученным изображениям. В исходном поликристалле размер кристаллитов составлял  $d = 5\text{--}15$  нм. После ударного нагружения наблюдалось монотонное изменение размеров кристаллитов вдоль радиуса шара с минимумом  $d = 10$  нм в средних слоях. Наименее плотный нанокристаллический CuO с размерами частиц  $d = 5$  нм находился в центральной части шара. Было установлено, что температурная зависимость магнитной восприимчивости нанокерамики с размером кристаллитов  $d > 60$  нм не отличается от зависимости  $\chi(T)$  для поликристаллов. Восприимчивость CuO стехиометрического состава при низких температурах  $T < 140$  К остается постоянной величиной  $\chi = 2.0 \cdot 10^{-6}$  emu/g. При повышении  $T > 140$  К восприимчивость начинает увеличиваться и достигает максимума вблизи  $T = 560$  К. В области  $T_N$  отсутствует максимум восприимчивости, а изменяется лишь наклон  $\chi(T)$ , что связано с переходом от 3D- к 1D-антиферромагнетизму. Для нанокерамики с  $d \leq 60$  нм в магнитоупорядоченной области  $T < 150$  К появляется вклад в  $\chi$ , обратно пропорциональный температуре [8]. Этот вклад увеличивается при уменьшении размера кристаллитов. Качественно подобные зависимости  $\chi(T)$  наблюдали в наночастицах CuO с размерами  $d = 6.6\text{--}37$  нм, полученных золь-гель-методом [10], в нанопорошках со средним размером частиц 15, 45 и 60 нм, полученных методом конденсации паров меди и последующим ее окислением [9], и в мультислоях поликристаллических и эпитаксиальных пленок разной толщины 2–10 нм [17]. Увеличение восприимчивости при понижении температуры объясняется раскомпенсацией магнитных подрешеток в АФ-оксидах за счет потери 3D-структурной периодичности и наличия дефектов в поверхностных слоях наночастиц [3]. Подвергнутые интенсивной деформации наноматериалы обычно имеют высокий уровень микронапряжений и большое число дефектов. Межзеренные границы в таких материалах находятся в неравновесном состоянии и являются каналом для релаксации упругих напряжений. Для выяснения роли микронапряжений и взаимодействия между наночастицами образцы плотной нанокерамики и рыхлых нанопорошков выдерживались при комнатной температуре в течение трех лет. После этого микроструктурные и магнитные измерения повторялись [18]. Согласно данным сканирующей туннельной микроскопии, размер частиц в наноструктурных образцах не изменился. В нанопорошках CuO температурные зависимости магнитной восприимчивости также не изменились, что указывает на стабильность состава и отсутствие релаксационных процессов на границах раздела малых частиц. Однако в

плотной нанокерамике через три года исчез низкотемпературный вклад в  $\chi$ . Температурные зависимости восприимчивости приняли вид, подобный зависимости  $\chi(T)$  для поликристаллов. Восстановление двух подрешеточного АФ-упорядочения спинов  $\text{Cu}^{2+}$  связано с релаксацией микронапряжений, созданных в процессе нагружения, сильным взаимодействием между наночастицами [19] и относительно малой концентрацией поверхностных спинов.

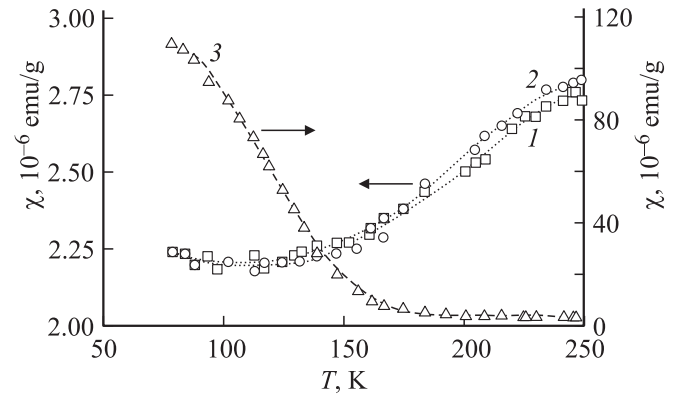
После трехлетнего хранения нанокристаллические образцы и поликристалл  $\text{CuO}$  облучались на линейном ускорителе электронами энергией 5.5 MeV и флюенсами  $\Phi = 0.8 \cdot 10^{18}$ ,  $2.34 \cdot 10^{18}$  и  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ . Облучение проводилось в проточном гелиевом криостате при температуре 290 К. Магнитная восприимчивость измерялась на магнитных весах в области температур 77–300 К, чтобы исключить отжиг радиационных дефектов. Масса образцов составляла 10–20 мг.

### 3. Экспериментальные результаты

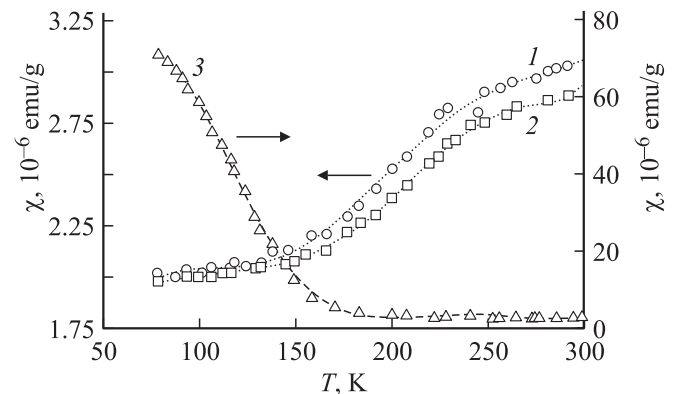
На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости восприимчивости в области  $T < T_N$  в постоянном магнитном поле  $H = 2.65 \text{ kOe}$  для нанокерамики  $\text{CuO}$  с размерами частиц  $d = 5$  и  $15 \text{ nm}$  при разных дозах электронного облучения. Видно, что при малых флюенсах  $\Phi \leq 2.34 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  в обоих образцах зависимости  $\chi(T)$  практически не изменяются. При флюенсе  $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  наблюдается резкий рост восприимчивости при понижении температуры  $T < 150 \text{ K}$ . Так, для образца с  $d = 5 \text{ nm}$  при  $T = 77 \text{ K}$  восприимчивость увеличилась от  $\chi = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$  ( $\Phi = 0$ ) до  $\chi = 105.9 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$  ( $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ). Качественно подобная ситуация наблюдается в исходном поликристалле, однако значение  $\chi = 68.6 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$  при 77 К и  $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  заметно меньше (рис. 3). Следует отметить, что в полученных разными методами наноструктурных образцах  $\text{CuO}$  при уменьшении размера



**Рис. 1.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости в магнитном поле  $H = 2.65 \text{ kOe}$  для нанокерамики  $\text{CuO}$  ( $d = 5 \text{ nm}$ ). 1 — до облучения, 2, 3 —  $\Phi = 2.34 \cdot 10^{18}$  и  $5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  соответственно.

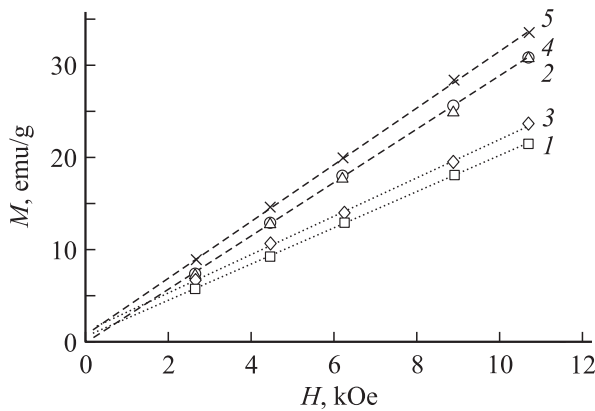


**Рис. 2.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости в магнитном поле  $H = 2.65 \text{ kOe}$  для нанокерамики  $\text{CuO}$  ( $d = 15 \text{ nm}$ ). Обозначение кривых то же, что на рис. 1.

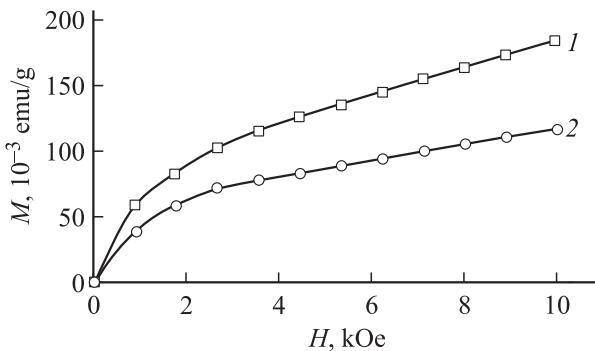


**Рис. 3.** Температурные зависимости магнитной восприимчивости в магнитном поле  $H = 2.65 \text{ kOe}$  для поликристалла  $\text{CuO}$ . Обозначение кривых то же, что на рис. 1.

частиц  $d$  также обнаружили увеличение восприимчивости при понижении температуры, однако значения восприимчивости значительно ниже. В нашем образце с  $d = 5 \text{ nm}$  после ударно-волнового нагружения восприимчивость достигала значения  $\chi = 4.11 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$  при 77 К. В нанопорошке  $\text{CuO}$  с размером  $d = 15 \text{ nm}$ , полученном методом конденсации паров меди и последующим окислением, восприимчивость увеличилась до  $\chi = 8.5 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$ . В нанопорошках с размером  $d = 9 \text{ nm}$  (размол в шаровой мельнице) восприимчивость повысилась до  $\chi = 38.7 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$  по сравнению с  $\chi = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$  для образца с  $d = 203.5 \text{ nm}$  [11]. В полученных золь-гель-методом нанокристаллических образцах с размером частиц  $d = 37 \text{ nm}$  восприимчивость составляла  $\chi = 3 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$  при 77 К, а для меньшего размера частиц  $d = 6.6 \text{ nm}$  восприимчивость возрастала до  $\chi = 8.3 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$  при 77 К и  $\chi = 12 \cdot 10^{-6} \text{ emu/g}$  при 5 К [10]. Следовательно, размерный эффект наночастиц приводит к увеличению восприимчивости в 3–5 раз, а радиационные дефекты — в 50 раз. Более высокие значения восприимчивости в облученных нанокристаллических образцах  $\text{CuO}$  могут быть связаны



**Рис. 4.** Полевые зависимости намагниченности для поликристалла (1 —  $T = 300$  К,  $\Phi = 2.34 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ; 3 —  $T = 78$  К,  $\Phi = 2.34 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) и нанокерамики CuO ( $d = 15$  nm) (2 —  $T = 78$  К,  $\Phi = 2.34 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ; 4 —  $T = 300$  К,  $\Phi = 2.34 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ; 5 —  $T = 300$  К,  $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ).



**Рис. 5.** Полевые зависимости намагниченности при  $T = 132$  К и  $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  для нанокерамики (1) и поликристалла CuO (2).

с большей концентрацией дефектов, определяемой суммой радиационных точечных дефектов и поверхностных точечных дефектов на границах кристаллитов.

Антиферромагнетики в магнитоупорядоченной и парамагнитной фазах должны иметь линейный вид полевых зависимостей намагниченности  $M = \chi H$ . Такую зависимость  $M = f(H)$  с очень малой спонтанной намагниченностью  $M_0 < 0.001$  emu/g имеют поликристалл и плотная нанокерамика в исходном состоянии и при малых дозах облучения (рис. 4). При флюенсе  $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  в области  $T < 150$  К в малых полях наблюдается нелинейное увеличение  $M$ , т.е. восприимчивость зависит от поля. На рис. 5 приведены полевые зависимости намагниченности при  $T = 132$  К и  $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  для поликристалла и нанокерамики. В полях  $H > 2.5$  кОе намагниченность линейно увеличивается, что согласуется с данными работы [16] для наночастиц CuO, полученных золь-гель-методом. Спонтанная намагниченность, полученная путем экстраполяции  $M$  на ось  $H$  из области высоких полей, после облучения возросла до  $M_0 = 0.055$  emu/g для поликристалла

и до  $M_0 = 0.075-0.080$  emu/g для нанокерамики. Это указывает на появление ФМ-составляющей момента при радиационном воздействии.

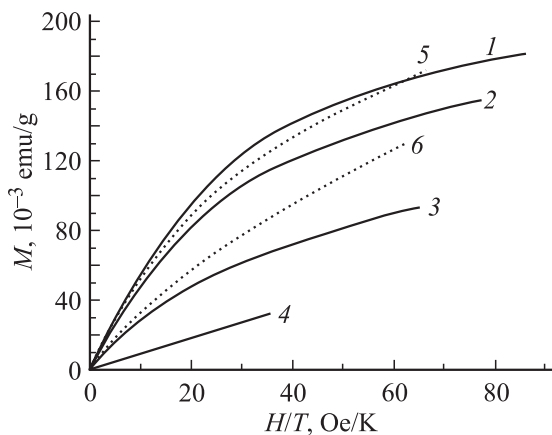
#### 4. Обсуждение результатов

Рассмотрим возможные причины низкотемпературного увеличения восприимчивости и появления нескомпенсированного магнитного момента в антиферромагнетике CuO.

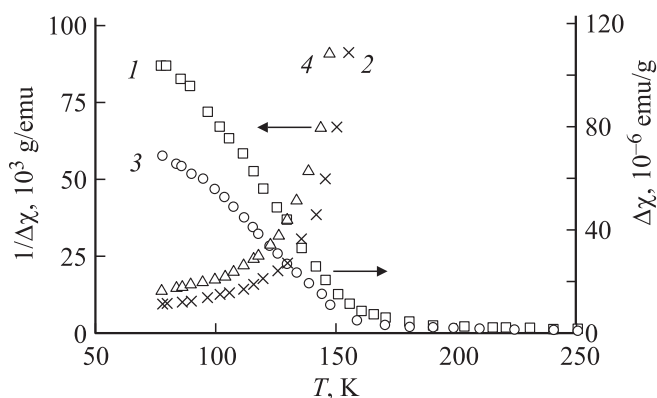
Структурные дефекты могут привести к разрыву обменных связей между ближайшими магнитными ионами и нарушению дальнего магнитного порядка. В результате часть ионов  $\text{Cu}^{2+}$  может находиться в парамагнитном состоянии. В зависимости от метода приготовления и технологических условий CuO может иметь вакансии в анионной подрешетке ( $\text{CuO}_{1-\varepsilon}$ ,  $\varepsilon \leq 0.057$ ) и катионной подрешетке ( $\text{Cu}_{1-z}\text{O}$ ,  $z \leq 0.015$ ) [17]. При отношении  $\text{O}/\text{Cu} < 1$  возможно присутствие термодинамически неустойчивых фаз  $\text{Cu}_3\text{O}_2$  и  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ , в которых ионы меди находятся в двух состояниях —  $\text{Cu}^{2+}$  ( $S = 1/2$ ) и  $\text{Cu}^+$  ( $S = 0$ ). Присутствие этих фаз в CuO не должно значительно увеличивать восприимчивость. В случае 100% содержания парамагнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в CuO восприимчивость при 77 К должна быть равной  $\chi = 61.2 \cdot 10^{-6}$  emu/g, что значительно меньше экспериментальных значений  $\chi$  в облученных образцах. При недостатке ионов меди в CuO должны присутствовать ионы  $\text{Cu}^{3+}$  ( $S = 1$ ). Отметим, что в системе Cu–O устойчивых соединений с  $\text{Cu}^{3+}$  (например,  $\text{Cu}_3\text{O}_4$ ) не существует. Наличие парамагнитных ионов  $\text{Cu}^{3+}$  в однофазных образцах CuO незначительно увеличивает восприимчивость. Для состава с максимальным числом медных вакансий  $(\text{Cu}_{0.97}^{2+}\text{Cu}_{0.03}^{3+})_{0.985}\text{O}$  восприимчивость при 77 К может увеличиться на  $\Delta\chi(\text{Cu}^{3+}) = 4.82 \cdot 10^{-6}$  emu/g.

В наночастицах NiO наблюдали увеличение восприимчивости при понижении температуры в области  $T < T_N$ , которое связывали с появлением парамагнитных ионов  $\text{Ni}^{3+}$  [20,21]. Однако в работе [6] показано, что присутствие ионов  $\text{Ni}^{3+}$  играет минимальную роль в формировании магнитных свойств наночастиц NiO и не объясняет аномальные магнитные свойства АФ-наночастиц. Мы полагаем, что наблюдаемый рост  $\chi$  в облученных образцах CuO не связан с присутствием парамагнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{3+}$  в АФ-матрице.

В АФ-наночастицах оксидов увеличение восприимчивости и магнитный момент ниже  $T_N$  часто объясняет суперпарамагнетизмом, возникающим из-за потери 3D-пространственной периодичности и раскомпенсации числа спинов в магнитных подрешетках [22]. Поведение намагниченности невзаимодействующих суперпарамагнитных частиц с большим магнитным моментом подобно поведению  $M(H)$  и  $M(T)$  для парамагнитных ионов [23]. Отличительными чертами идеального суперпарамагнетизма являются отсутствие гистерезиса на



**Рис. 6.** Изотермы намагниченности как функции  $H(T)$  для облученных ( $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) поликристалла (1–4) и нанокерамике CuO (5, 6).  $T$ , К: 1 — 103, 2 — 116, 3 — 138, 4 — 300, 5 — 133, 6 — 145.



**Рис. 7.** Температурные зависимости вклада в восприимчивость  $\Delta\chi$  (1, 3) и обратной величины  $1/\Delta\chi$  (2, 4) в магнитном поле  $H = 2.65 \text{ kOe}$ , обусловленных электронным облучением ( $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ), для нанокерамики (1, 2) и поликристалла CuO (3, 4).

магнитности и совпадение изотерм намагниченности в координатах  $M = f(H/T)$  при разных температурах. В наших облученных электронами образцах CuO изотермы намагниченности  $M(H/T)$  не укладываются на одну кривую в отличие от наночастиц NiO [6] (рис. 6).

Магнитная восприимчивость ансамбля монодисперсных антиферромагнитных наночастиц описывается выражением [6]

$$\chi = \chi_a + N_g \mu_p^2 / 3k_B T, \quad (1)$$

где  $\chi_a$  — восприимчивость антиферромагнитной матрицы,  $N_g$  — число наночастиц на грамм,  $\mu_p$  — магнитный момент наночастицы,  $k_B$  — постоянная Больцмана.

Из формулы (1) следует, что магнитная восприимчивость наночастиц при учете вклада от антиферромагнитной матрицы обратно пропорциональна температуре. Поскольку основными причинами суперпарамагнетизма в нанокристаллических оксидных антиферромагнетиках

являются структурные дефекты и изменения пространственной симметрии ионов, подобного поведения магнитных свойств можно ожидать в CuO при радиационном воздействии. Используя формулу (1), мы получили температурную зависимость вклада в восприимчивость  $\Delta\chi = \chi - \chi_a$ , обусловленную радиационными дефектами. На рис. 7 представлены температурные зависимости  $\Delta\chi(T) = \chi_2$  ( $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ) —  $\chi_1$  ( $\Phi = 0$ ) при  $H = 2.65 \text{ kOe}$  в области  $77 < T < 150 \text{ K}$  и аналогичные зависимости обратной восприимчивости  $1/\Delta\chi(T)$  для нанокерамики и поликристалла CuO. Из рис. 7 видно, что температурная зависимость вклада в  $\chi$  за счет радиационных дефектов имеет вид, отличный от парамагнитной восприимчивости. При понижении температуры  $\Delta\chi(T) = M/H$  стремится к насыщению, что свидетельствует о присутствии ФМ-составляющей намагниченности. Нелинейный вид  $1/\Delta\chi(T)$  указывает на то, что магнитный момент нескомпенсированных спинов увеличивается при понижении  $T$  от  $\mu_p = 0.3\text{--}0.4\mu_B$  при  $T = 150 \text{ K}$  до  $\mu_p = 2\text{--}3\mu_B$  при  $T = 85 \text{ K}$ . Эти значения существенно меньше значений магнитного момента суперпарамагнитных наночастиц ферритина и ферригидрита и имеют противоположную тенденцию изменения с температурой [12]. Учитывая полевые зависимости восприимчивости облученных образцов CuO, увеличение магнитного момента при понижении  $T$ , тенденцию к насыщению намагниченности, а также несовпадение изотерм намагниченности в координатах  $M = f(H/T)$  при разных температурах, мы полагаем, что причиной аномального низкотемпературного роста восприимчивости не является суперпарамагнетизм.

Радиационное воздействие обычно приводит к смещению ионов со своих позиций в кристаллической решетке. В отличие от нейтронного и ионного облучений при электронном облучении образуются только точечные дефекты. Расчеты методом компьютерного моделирования для медь-содержащих ВТСП-соединений, основные свойства которых определяются взаимодействием в плоскостях CuO<sub>2</sub>, дали следующие результаты [24]. Пороговая энергия смещений легких ионов кислорода в 5–6 раз меньше пороговой энергии тяжелых ионов меди. Для энергии электронов 5.5 MeV при флюенсе  $\Phi = 0.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  число смещений кислорода составляет  $2.20 \cdot 10^{-4}$ , а число смещений меди —  $1.72 \cdot 10^{-5}$ . При флюенсе  $\Phi = 2.34 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  соответствующие значения для O<sup>2-</sup> —  $6.45 \cdot 10^{-4}$ , а для Cu<sup>2+</sup> —  $5.02 \cdot 10^{-5}$ , при  $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$  для O<sup>2-</sup> —  $1.38 \cdot 10^{-3}$ , для Cu<sup>2+</sup> —  $1.07 \cdot 10^{-4}$ . Согласно этим данным, число выбитых из своих узлов ионов кислорода на порядок больше числа выбитых ионов меди. Мы полагаем, что аналогичная ситуация реализуется в CuO. Методом угловой корреляции позитронов было установлено, что концентрация радиационно-стимулированных дефектов в CuO при этих флюенсах существенно больше числа неконтролируемых структурных дефектов. Электронное облучение приводит к искажениям кристаллической решетки и увеличению объема элементарной ячей-

ки CuO [25]. Изменения магнитных свойств не связаны со структурно-фазовыми переходами. Состав CuO и размер наночастиц стабилен до 600 К, а изменения восприимчивости наблюдаются только в магнитоупорядоченной области.

Любые нарушения однородности увеличивают внутреннюю энергию. Магнитная энергия материалов состоит из обменной энергии, энергии анизотропии, магнитоупругой и магнитостатической энергий. Изменения этих вкладов могут заметно изменить основное магнитное состояние [2]. При уменьшении размера частиц уменьшается степень симметрии для поверхностных спинов  $\text{Cu}^{2+}$ . При электронном облучении расположение ионов как на поверхности, так и в объеме кристаллитов становится не строго периодическим. Локальное уменьшение симметрии приводит к увеличению энергии магнитной анизотропии. Внутренние упругие напряжения за счет искажений решетки и увеличения объема элементарной ячейки влияют на магнитоупругую энергию. Радиационное воздействие, так же как и уменьшение размера частиц, может привести к изменению обменной энергии. Как отмечалось выше, магнитный порядок в CuO определяется конкуренцией АФ- и ФМ-взаимодействий. Величина сверхобмена зависит от перекрытия  $3d$ - и  $2p$ -волновых функций меди и кислорода соответственно, поэтому увеличение расстояния Cu—O—Cu должно привести к ослаблению обменного взаимодействия. Приближение угла связи к  $90^\circ$  может усилить ферромагнитный вклад в сверхобмен. При электронном облучении могут измениться углы связи и расстояния между ближайшими магнитными ионами, от которых сильно зависят обменные параметры. В CuO при смещении ионов кислорода изменяется угол обменной связи Cu—O—Cu, а расстояние между ионами  $\text{Cu}^{2+}$  сохраняется. При смещении ионов меди изменяются как углы обменной связи, так и расстояния Cu—Cu.

В 3D-однородных антиферромагнетиках из-за структурных искажений спонтанный магнитный момент может возникнуть при скосе АФ-подрешеток, при компенсации намагниченностей коллинеарных магнитных подрешеток (ферримагнетизм) или при переходе к неколлинеарной магнитной структуре. В облученных образцах CuO наименее вероятна реализация ферримагнитного упорядочения при  $T < 150$  К, так как в этом случае CuO должен испытывать каскад магнитных переходов ферримагнетизм (при  $T < 150$  К) — коллинеарный антиферромагнетизм (в области  $150 < T < 212$  К) — неколлинеарный антиферромагнетизм (в интервале  $212 < T < 230$  К) — 1D-антиферромагнетизм (при  $230 < T < 560$  К). Неизменность поведения  $\chi(T)$  при разных дозах облучения в области температур  $T > 150$  К указывает на отсутствие влияния радиационных дефектов на магнитный порядок выше 150 К. Уменьшение АФ- и ФМ-обменных параметров при повышении  $T$  не дает оснований для серий переходов в облученных образцах: 1) неколлинеарный

антиферромагнетизм — коллинеарный антиферромагнетизм — неколлинеарный антиферромагнетизм или 2) скошенный однородный антиферромагнетизм — коллинеарный антиферромагнетизм — неколлинеарный антиферромагнетизм.

Наиболее вероятной причиной появления спонтанного момента и увеличения восприимчивости при понижении температуры в облученных образцах CuO является образование вблизи дефектов ФМ-кластеров в АФ-матрице. Неоднородное магнитное состояние, а именно сосуществование АФ- и ФМ-фаз, является характерной особенностью магнитных полупроводников [26,27]. Локальные изменения АФ- и ФМ-обменных параметров могут способствовать образованию кластеров со спонтанным магнитным моментом вблизи кислородных вакансий аналогично модели связанных магнитных поляронов [28] или вблизи медных вакансий по модели Bauer и Zinn [29]. Присутствие ФМ-кластеров в АФ-матрице обнаружено в нестехиометрических и легированных магнитных полупроводниках EuTe, LaMnO<sub>3</sub>. В антиферромагнитном EuTe при легировании иодом появляется спонтанный магнитный момент. Угол наклона линейной части полевой зависимости намагниченности  $M(H)$  в области  $H > 2.5$  кОе остается постоянным при увеличении концентрации йода. Такое поведение  $M(H)$  объясняется присутствием одинакового размера ФМ-кластеров в АФ-матрице [26]. Магнитный момент этих кластеров достигает насыщения в слабых магнитных полях, что проявляется в резком увеличении намагниченности. Спонтанный магнитный момент определяется уровнем легирования. В наших облученных образцах CuO с разным количеством структурных дефектов наклон зависимостей  $M(H)$  различается, что указывает на разные размер и тип поляронов. Температура, при которой начинают образовываться ФМ-поляроны, близка к  $T = 150$  К, так как выше этой температуры поведение восприимчивости не зависит от дозы облучения и размера кристаллитов. По-видимому, при повышении  $T > 150$  К выигрыш в обменной энергии за счет образования поляронов становится минимальным, и CuO переходит в однородное АФ-состояние.

Характер изменений восприимчивости CuO при увеличении дозы облучения и уменьшении размера наночастиц качественно подобен. Значения  $\chi$  в области  $T < 150$  К для облученных поликристалла и нанокерамики с разной концентрацией дефектов различаются. Мы полагаем, что причиной изменения магнитного порядка при низких температурах являются структурные дефекты. В случае уменьшения размера частиц магнитные свойства наноматериалов проявляются, когда число поверхностных спинов с нарушенной 3D-симметрией составляет не менее 30% от общего числа магнитных ионов. В настоящее время остается открытым вопрос о существовании критического размера наночастиц, при котором резко изменяются свойства объемных материалов. Размер наночастиц не является

единственным фактором, влияющим на свойства наноматериалов. В зависимости от технологических условий свойства наночастиц для одного и того же соединения начинают проявляться при разных значениях размера частиц. Количество кислородных и медных смещений увеличивается пропорционально дозе облучения. При малых флюенсах число точечных дефектов мало, поэтому вклад ФМ-поляронов не заметен. При больших флюенсах количество поляронов растёт, и их вклад проявляется в поведении  $\chi(T)$ . По-видимому, не существует порогового эффекта облучения для аномального поведения магнитных свойств CuO.

Таким образом, изменение магнитных свойств облученных электронами образцов CuO не связано с присутствием парамагнитных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$  и с суперпарамагнетизмом. Причиной появления спонтанного магнитного момента и увеличения восприимчивости при понижении температуры  $T < 150$  К может быть влияние структурных дефектов на локальные обменные взаимодействия и образование ФМ-поляронов в АФ-матрице.

## 5. Заключение

В облученных электронами нанокерамике и поликристалле CuO обнаружен аномальный рост восприимчивости  $\chi \sim 1/T$  при понижении температуры в области  $T < 150$  К  $< T_N$ . Магнитные свойства облученных образцов нанокерамики и поликристалла качественно подобны. При этом значения  $\chi$  для нанокерамики в области  $T < 150$  К выше соответствующих значений  $\chi$  в поликристалле. Это связано с дополнительными к радиационным дефектам в объеме кристаллитов поверхностными дефектами. По-видимому, точечные дефекты в CuO независимо от природы происхождения приводят к локальным изменениям обменных параметров и образованию областей ферромагнитно упорядоченных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , ближайших к дефектам. Неоднородным магнитным состоянием, а именно присутствием ФМ-поляронов в АФ-матрице, можно объяснить аномальное увеличение восприимчивости при понижении температуры, полевую зависимость восприимчивости, спонтанный магнитный момент. Температура начала образования ФМ-поляронов близка к  $T = 150$  К. Малые значения спонтанного магнитного момента могут быть обусловлены малыми количеством и размером поляронов. При повышении температуры  $T > 150$  К ФМ-обмен ослабевает, и монооксиду меди энергетически выгоднее перейти в однородное АФ-состояние.

Авторы выражают благодарность Б.А. Гижевскому и Е.А. Козлову за предоставленные нанокерамические образцы, Н.Г. Бебенину за полезное обсуждение результатов, а также Н.В. Костромитиной за оказанную при подготовке настоящей работы помощь.

## Список литературы

- [1] L. Neel. *Compres Rendus* **252**, 4075 (1961).
- [2] R.H. Kodama. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 359 (1999).
- [3] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz. *Phys. Rev. B* **59**, 9, 6321 (1999).
- [4] S. Morup, C. Frandsen. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 21, 217201 (2004).
- [5] E. Kheller, M. Wolf. *J. Appl. Phys.* **37**, 3, 1350 (1966).
- [6] J.T. Richardson, D.I. Yiagas, B. Turk, K. Forster, M.V. Twigg. *J. Appl. Phys.* **70**, 11, 6977 (1991).
- [7] M.S. Seehra, V.S. Babu, A. Manivannan, J.W. Lynn. *Phys. Rev. B* **61**, 3513 (2000).
- [8] Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, Б.А. Гижевский, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов. *ФТТ* **43**, 5, 846 (2001).
- [9] Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов, А.Е. Ермаков, А.А. Мысик. *ФТТ* **45**, 2, 290 (2003).
- [10] A.Punnoose, H. Magnone, M.S. Seehra, J. Bonevich. *Phys. Rev. B* **64**, 174420 (2001).
- [11] R.A. Borzi, S.J. Stewart, R.C. Mercader, G. Punte, F. Garcia. *J. Magn.Magn. Mater.* **226–230**, 1513 (2001).
- [12] M.S. Seehra, A. Punnoose. *Phys. Rev. B* **64**, 132410 (2001).
- [13] J.B. Forsyth, P.J. Brown, B.M. Wanklyn. *J. Phys. C* **21**, 2917 (1988).
- [14] Т.И. Арбузова, А.А. Самохвалов, И.В. Смольяк, В.В. Карпенко, N.M. Chebotaev. *J. Magn. Magn. Mater.* **95**, 168 (1991).
- [15] Б.А. Гижевский, Е.А. Козлов, А.Е. Ермаков, Н.В. Лукин, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов, М.В. Дегтярев. *ФММ* **92**, 2, 52 (2001).
- [16] C. Carel, M. Mouallem-Bahout, J. Gaude. *Solid State Ionics* **117**, 47 (1999).
- [17] M. Sohma, K.Kavaguchi, Y. Fujii. *J. Appl. Phys.* **73**, 3, 1189 (1995).
- [18] Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, Е.А. Козлов. *ФТТ* **47**, 7, 2309 (2005).
- [19] M.F. Hansen, S. Morup. *J. Magn. Magn. Mater.* **184**, 262 (1998).
- [20] I.S. Jacobs, C.P. Bean. In: *Magnetism / Eds G.T. Rado, H. Suhl. Academic, N.Y.* (1963). V. III. P. 294.
- [21] J.T. Richardson, W.O. Milligan. *Phys. Rev.* **102**, 1289 (1956).
- [22] L. Neel. In: *Low temperature physics / Eds C. Dewitt, B. Dreyfus, P.G. De Gennes. Gordon and Beach, London* (1962). P. 411.
- [23] C.P. Bean, J.D. Livingston. *J. Appl. Phys.* **30**, 4, 1205 (1959).
- [24] В.В. Кирсанов, Н.Н. Мусин, Е.Л. Шамарина. *СФХТ* **7**, 427 (1994).
- [25] Б.А. Гижевский, В.Л. Арбузов, А.А. Самохвалов, С.В. Наумов, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков. *Письма в ЖЭТФ* **20**, 7, 1 (1994).
- [26] Э.Л. Нагаев. *Физика магнитных полупроводников. Наука, М.* (1979). С. 431.
- [27] E. Dagotto. *New J. Phys.* **7**, 67 (2005).
- [28] J.B. Torrance, M.W. Shafer, T.R. McGuire. *Phys. Rev Lett.* **29**, 17, 1168 (1972).
- [29] E. Bayer, W. Zinn. *Zangew Physik* **32**, 2, 83 (1971).