

# Магнитный фазовый переход в антиферромагнетике CoO, наноструктурированном в пористом стекле

© И.В. Голосовский, И. Мирбо\*, Ж. Андре\*, М. Товар\*\*, Д.М. Тоббенс\*\*,  
Д.А. Курдюков\*\*\*, Ю.А. Кумзеров\*\*\*

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Российской академии наук,  
188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

\* Laboratoire Léon Brillouin, CE-Saclay,

F-91191, France

\*\* Hahn–Meitner–Institut,

D-14109 Berlin, Germany

\*\*\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: golosov@mail.pnpi.spb.ru

(Поступила в Редакцию 3 февраля 2006 г.)

В окончательной редакции 26 февраля 2006 г.)

Методом дифракции нейтронов показано, что в антиферромагнетике CoO, наноструктурированном в пористом стекле, возникает дальний магнитный порядок, причем температура Нееля и усредненный по объему магнитный момент/ион оказываются меньше, чем в обычном образце.

Работа поддержана РФФИ (грант № 04-02-16550, SS-1671-2003.2) и INTAS 2001-0826.

PACS: 75.75.+a, 77.80.Bh, 61.12.Ld

## 1. Введение

Не вызывает сомнения, что исследование свойств наноструктурированных материалов (нанокомпозитов) является одной из актуальных задач современной физики твердого тела. Это обусловлено, прежде всего, уникальными свойствами новых материалов с точки зрения их прикладного применения, например, в устройствах магнитной памяти большой емкости, в СВЧ-устройствах с минимальными потерями. В то же время физические исследования хорошо известных материалов, ограниченных малыми размерами, в так называемых условиях „ограниченной геометрии“ важны для фундаментальной науки.

Магнитные нанокомпозиты получают путем синтеза магнетиков внутри различных нанопористых сред, в частности в нанопористом стекле (vycor) [1]. Такая матрица представляет собой аморфный кремнезем SiO<sub>2</sub> со случайной системой взаимопроникающих пор. Антиферромагнитные оксиды 3d-металлов могут быть достаточно легко синтезированы в заметном количестве, поскольку хорошо смачивают материал матрицы.

Первые нейтронографические исследования антиферромагнитного MnO, синтезированного в пористом стекле, показали существование дальнего магнитного порядка в наночастицах [2]. Тип порядка и сопровождающие структурные искажения в условиях „ограниченной геометрии“ оказались такими же, как и в массивном образце. Однако средний по объему магнитный момент в наноструктурированном MnO был заметно меньше, чем соответствующий момент в массивном образце, кроме того, магнитный порядок наблюдался в области, меньшей, чем размеры наночастицы, что объясняется

формированием „поверхностного слоя“ с разупорядоченными моментами.

В отличие от разрывного перехода первого рода, наблюдаемого в массивном образце, магнитный порядок в наноструктурированном MnO возникает в результате перехода второго рода при большей температуре Нееля. При этом температурная зависимость структурных искажений, связанных с магнитным упорядочением в условиях „ограниченной геометрии“, оказалась отличной от искажений, обычно наблюдаемых в массивном образце.

Оксид кобальта CoO, как и MnO, занимает важное место в исследованиях магнетизма. Эти оксиды с гранецентрированной кубической структурой имеют чередующиеся ферромагнитные подрешетки с противоположным направлением спинов. Однако, если в MnO магнитные моменты лежат в плоскости (111), в CoO они наклонены к этой плоскости под небольшим углом около 10° [3–5]. Разная магнитная симметрия приводит к разному магнитному поведению: если в MnO магнитный порядок появляется в результате разрывного перехода первого рода, в CoO наблюдается непрерывный магнитный переход второго рода [6,7]. Следует заметить, что авторы работы [8], опираясь на наблюдаемое в эксперименте понижение кубической симметрии до моноклинной, пришли к выводу о том, что магнитный переход в CoO, скорее, должен быть разрывным, как и в MnO, но с очень маленьким скачком, который экспериментально очень трудно наблюдать.

Поскольку в гранецентрированной решетке магнитные ионы Mn<sup>++</sup> фрустрированы в первой координационной сфере, дальний магнитный порядок стабилизируется структурными искажениями. В MnO наблюдается ромбическое (тригональное) искажение кристаллической

решетки, тогда как в CoO искажение тетрагональное, сопровождаемое слабым моноклинным искажением [8]. Наконец в MnO орбитальный магнитный момент отсутствует, в то время как в CoO вклад орбитального момента значителен [9,10].

Наноструктурированные оксиды переходных металлов, и в частности CoO, давно являются объектами интенсивных исследований. Однако CoO используется либо в качестве антиферромагнитного слоя в многослойных гетероструктурах, например Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoO [11], CoO/NiO [12] и CoO/SiO<sub>2</sub> [13,14], либо в виде однослойных пленок [15]. Такие структуры можно рассматривать как магнетики в „ограниченной геометрии“, однако их магнитное поведение существенно образом определяется обменным взаимодействием с соседним слоем и анизотропией пленки.

В настоящей работе сообщается о результатах нейтронографических исследований наноструктурированного антиферромагнетика CoO, синтезированного внутри пористой матрицы в виде отдельных, слабо связанных наночастиц с топологией, существенно отличающейся от топологии пленок или сверхрешеток.

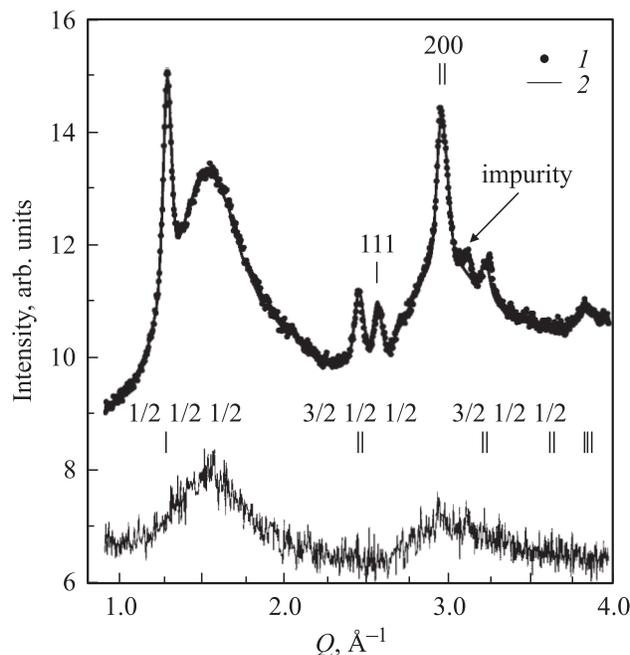
## 2. Эксперимент

Оксид CoO был синтезирован внутри матрицы из аморфного SiO<sub>2</sub> с системой взаимопроникающих пор с узким распределением диаметров  $\sim 70(3)$  Å химическим методом из раствора нитрата кобальта. Поскольку матрица представляет крупные кусочки стекла, оксид кобальта в обычном состоянии, который может остаться на поверхности, легко удаляется. Это гарантирует, что наблюдаемые брэгговские рефлексы обусловлены только наноструктурированным CoO.

Оксид CoO плохо смачивает окись кремния, поэтому количество, которое может быть внедрено в нанопоры, незначительно и дифракционный сигнал очень слаб. Поэтому для измерения антиферромагнитных рефлексов, которые возникают на малых углах дифракции, мы использовали светосильный дифрактометр G6-1 Лаборатории Леона Бриллюэна с большой длиной волны падающих нейтронов (4.73 Å). Однако при такой длине волны мы не могли измерить достаточного количества ядерных рефлексов. Поэтому также был использован дифрактометр G4-1 Лаборатории Леона Бриллюэна и дифрактометр E9 Института Hahn–Meitner с меньшими длинами волн нейтронов, 2.43 и 1.80 Å соответственно.

## 3. Результаты и обсуждение

Появление брэгговских рефлексов на нейтронограмме пористого стекла с внедренным CoO (рис. 1) свидетельствует о кристаллизации CoO внутри нанопор. Аморфная окись кремния, составляющая материал матрицы, дает только диффузное рассеяние, которое показано в нижней части рис. 1 в уменьшенном масштабе. Это рассеяние практически повторяет профиль нейтронограммы



**Рис. 1.** Нейтронограмма CoO, наноструктурированного в пористом стекле. 1 — наблюдаемый профиль, 2 — расчетный профиль. В нижней части рисунка показана нейтронограмма пористого стекла без CoO в меньшем масштабе. Измерения на дифрактометре G4-1 при температуре 10 К.

с внедренным CoO. Поскольку диффузное рассеяние от аморфного CoO отличается от диффузного рассеяния на пористом стекле, можно сделать вывод о том, что аморфного CoO практически нет. Количество примесной фазы Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (соответствующее отражение показано стрелкой на рис. 1) также незначительно и не превышает нескольких процентов.

Профильный анализ нейтронограммы соответствует стехиометрическому CoO с точностью 1–2 процента. Следов кристаллической текстуры не обнаружено. Наблюдаемые дифракционные рефлексы оказались заметно уширенными по сравнению с разрешением прибора. Мы не увидели какого-либо заметного изменения ширины рефлексов в единицах переданного импульса. Это означает, что уширение обусловлено главным образом размерным эффектом. Поскольку наблюдаемые дифракционные пики симметричны, наночастицы можно рассматривать в среднем как изотропные объекты.

Усредненный по объему диаметр наночастицы CoO, рассчитанный из уширения ядерных рефлексов, составил 100(5) Å, что больше, чем средний диаметр пор 70 Å. Это означает, что в случае CoO, как и в случае других композитов на основе пористого стекла [2,16], кристаллизация внутри матрицы распространяется по крайней мере на несколько смежных пор, т. е. наночастицы имеют сложную, дендритную форму. Следует заметить, что, поскольку CoO смачивает стеклянную матрицу заметно хуже, средний диаметр наночастиц оказался меньшим, чем у наночастиц MnO со средним диаметром 150 Å.

Тетрагональное искажение  $(a-c)/c$  (здесь  $a$  и  $c$  — параметры решетки), измеренное при низких температурах, в наноструктурированном CoO составляет 0.0114(7), что совпадает с величиной, измеренной для массивного образца [8]. Наблюдаемое моноклинное искажение в 100 раз слабее, чем тетрагональное искажение и находится за пределами точности нашего эксперимента. Решеточный параметр 4.259(3) Å соответствует решеточному параметру в массивном образце.

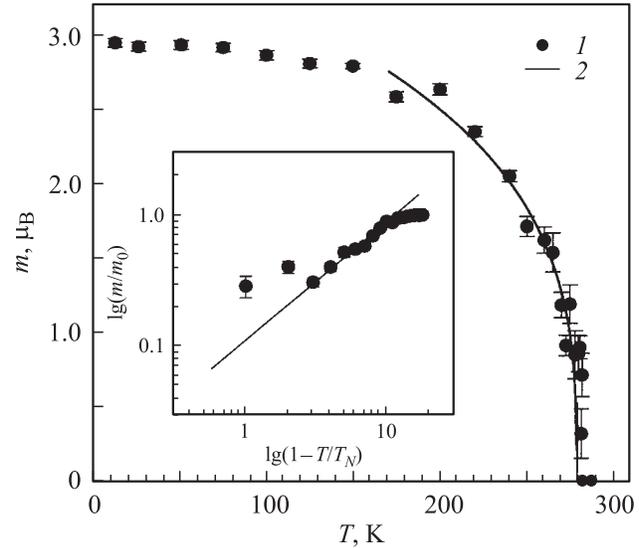
При низких температурах наблюдается система магнитных отражений с полужелтыми индексами, что соответствует антиферромагнитному порядку типа II в гранцентрированной решетке [17], который идентичен порядку в обычном образце CoO [3,4]. Из профильного анализа нейтрограмм следует, что магнитные моменты составляют угол  $9.5^\circ$  с плоскостью (111), что согласуется с литературными данными для массивного образца [5]. Усредненная по объему величина магнитного момента при 10 К оказалась равной  $2.92(2) \mu_B/\text{ион}$ , что заметно меньше, чем момент  $3.80(1) \mu_B/\text{ион}$  в обычном образце CoO [5]. Подобный эффект наблюдался в MnO, наноструктурированном в разных пористых средах, и объяснялся разупорядочением моментов на поверхности наночастиц [2,18].

Несмотря на богатую историю исследований CoO, данные о его критическом поведении весьма противоречивы. Этот оксид традиционно рассматривают как классический пример соединения с большим орбитальным моментом. Поэтому его магнитное поведение должно следовать предсказаниям трехмерной модели Изинга с критическим индексом  $\beta = 0.312$  (или 5/16), что и было показано измерениями теплоемкости [19]. Измерения двулучепреломления [20] дают близкую величину критического индекса  $\beta = 0.29$ , тогда как нейтронная дифракция на монокристалле показывает меньшую величину критического индекса  $\beta = 0.25$  [6].

На рис. 2 показана температурная зависимость магнитного момента  $m$  для наноструктурированного CoO, полученная из интенсивности магнитных рефлексов. Мы аппроксимировали эту зависимость законом  $m(T) \sim m_0(1-T/T_N)^\beta$  в области приведенных температур  $0.73 \sim 1$ . Поскольку существует заметная корреляция между  $\beta$  и  $T_N$ , мы искали минимум  $\chi$ -квадрат функционала, фиксируя  $T_N$  с шагом 0.5 градуса.

Измеренная величина  $T_N$  превышает величину 0.25(2), полученную нейтронной дифракцией для обычного образца [6]. Очевидно, что статистической точности недостаточно для однозначного заключения, хотя увеличение критической экспоненты в наноструктурированных объектах является хорошо известным размерным эффектом „округления“ фазового перехода [21].

Температура Нееля для наноструктурированного CoO  $T_N = 278.0(5)$  К оказывается меньше по сравнению с величиной 289.0(1) К для массивного образца [6]. Измерения температуры Нееля по пику температурной зависимости восприимчивости в нанометровых пленках CoO/SiO<sub>2</sub> [13,14] показывают понижение температуры



**Рис. 2.** Температурная зависимость магнитного момента (1) и его аппроксимация степенной функцией (2). На вставке показана температурная зависимость  $m/m_0$  в логарифмической шкале. Заметное отклонение двух точек, самых близких к  $T_N$ , обусловлено вкладом квазиупругого рассеяния.

перехода по сравнению с массивным образцом при толщинах порядка  $40 \text{ \AA}$ . Хотя в области  $100 \text{ \AA}$  изменение температуры Нееля не превышает ошибку измерений, по-видимому, для наночастиц CoO меньшая температура Нееля по сравнению с массивным образцом не зависит от топологии среды и представляется общим явлением.

На температуру магнитного фазового перехода в „ограниченной геометрии“ влияет ряд конкурирующих факторов. В частности, хорошо известно, что ограничение длины корреляции размерами наночастицы при приближении к переходу сверху ведет к уменьшению  $T_N$  [14,22]. В то же время спиновый порядок, который, очевидно, сохраняется в „ядре“ наночастицы и обуславливает появление брэгговских магнитных рефлексов, на поверхности существенно разрушен. Следовательно, чем больше спиновый беспорядок в поверхностном слое, тем меньше результирующее обменное взаимодействие и ниже температура перехода.

Локальные нарушения симметрии в наночастицах могут вызвать и обратный эффект — повышение температуры перехода. Понижение симметрии на поверхности может привести к появлению нового не критического магнитного параметра порядка, который в массивном образце запрещен. Этим параметром может быть слабый ферромагнитный момент, возникающий из-за нескомпенсированности решеток [23] и/или нарушения локальной магнитной симметрии. Можно показать, что в рамках простой теории Ландау тройное взаимодействие не критического параметра с критическими структурным и магнитным параметрами порядка может привести к увеличению температуры перехода [18].

Хорошо известно, что внутренние напряжения вследствие дефектности структуры или по другим причинам ведут к повышению температуры перехода. В частности, влияние внешнего давления на температуру перехода для обычного CoO экспериментально измерено и составляет  $0.60^\circ/\text{Kbar}$  [24]. В случае наночастиц CoO и MnO в пористом стекле мы не обнаружили каких-либо заметных внутренних напряжений, т.е. этот фактор не играет роли.

Удивительно, но для наночастиц MnO, структурированных в пористых стеклах с разным диаметром пор [2] или в матрицах канального типа [18], температура перехода хотя и зависит от размера пор, но всегда остается выше температуры перехода в массивном образце. Таким образом, увеличение или понижение температуры Нееля в двух наноструктурированных оксидах CoO и MnO по сравнению с температурой в массивном образце не связано с топологией пористой среды, а следует отнести на счет разной электронной структуры.

Измеренные величины среднего магнитного момента в CoO и MnO  $2.92(2) \mu_B/\text{ion}$  и  $3.84(4) \mu_B/\text{ion}$  одного порядка, однако вклад орбитального момента совершенно разный: если в  $\text{Mn}^{++}$  орбитальный момент отсутствует, то в  $\text{Co}^{++}$  этот момент значителен и может достигать величины спинового момента [10]. Очевидно, что в последнем случае влияние случайной анизотропии на спиновый беспорядок должно быть выше, что, возможно, и обуславливает понижение температуры перехода в CoO по сравнению с MnO относительно температуры массивного образца.

В заключение, используя дифракцию нейтронов, мы определили магнитное упорядочение для наноструктурированного антиферромагнетика CoO, синтезированного в пористом стекле. Тип магнитного порядка и структурные искажения оказались такими же, как и в массивном образце. Однако, усредненный магнитный момент был заметно меньше, чем в массивном образце. Магнитный фазовый переход оказался непрерывным, как и в массивном образце, однако с меньшей температурой Нееля.

Авторы выражают признательность В.П. Сахненко за поддержку и плодотворные дискуссии.

## Список литературы

- [1] P. Levitz, G. Ehret, S.K. Sinha, J.M. Drake. *J. Chem. Phys.* **95**, 6151 (1991).
- [2] I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, G. André, D.A. Kurdyukov, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5783 (2001).
- [3] C.G. Shull, W.A. Strauser, E.O. Wollan. *Phys. Rev.* **83**, 333 (1951).
- [4] W.L. Roth. *Phys. Rev.* **110**, 1333 (1958).
- [5] D. Herrmann-Ronzaud, P. Barlet, J. Rossat-Mignod. *J. Phys. C* **11**, 2123 (1978).
- [6] M.D. Rehtin, S.C. Moss, B.L. Averbach. *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1485 (1970).
- [7] D. Mukamel, S. Krinsky. *Phys. Rev. B* **13**, 5065 (1976).
- [8] W. Jauch, M. Reehuis, H.J. Bleif, F. Kubanek, P. Pattison. *Phys. Rev. B* **64**, 052 102 (2001).
- [9] W. Neubeck, C. Vettier, K.-B. Lee, F. de Bergevin. *Phys. Rev. B* **60**, R9912 (1999).
- [10] C.F.J. Flipse, C.B. Rouwelaar, F.M.F. de Groot. *Eur. Phys. J. D* **9**, 479 (1999).
- [11] P.J. van der Zaag, Y. Ijiri, J.A. Borchers, L.F. Feiner, R.M. Wolf, J.M. Gaines, R.W. Erwin, M.A. Verheijen. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 6102 (2000).
- [12] M.J. Carey, A.E. Berkowitz, J.A. Borchers, R.W. Erwin. *Phys. Rev. B* **47**, 9952 (1993).
- [13] Y.J. Tang, D.J. Smith, B.L. Zink, F. Hellman, A.E. Berkowitz. *Phys. Rev. B* **67**, 054 408 (2003).
- [14] T. Ambrose, C.L. Chien. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1743 (1996).
- [15] E.N. Abarra, K. Takano, F. Hellman, A.E. Berkowitz. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3451 (1996).
- [16] I.V. Golosovsky, R.G. Delaplane, A.A. Naberezhnov, Y.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **69**, 132 301 (2004).
- [17] Ю.А. Изюмов, В.Е. Найш, П.П. Озеров. *Нейтроннография магнетиков*. Атомиздат, М. (1981). 312 с.
- [18] I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, V.P. Sakhnenko, D.A. Kurdyukov, Y.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **72**, 144 409 (2005).
- [19] M.B. Salomon. *Phys. Rev. B* **2**, 214 (1970).
- [20] K.H. Germann, K. Maier, E. Strauss. *Phys. Stat. Sol. (b)* **61**, 449 (1974).
- [21] J. Ymry. *Phys. Rev. B* **21**, 2042 (1980).
- [22] M. Swift, E. Cheng, M.W. Cole, J.R. Banavar. *Phys. Rev. B* **48**, 3124 (1993).
- [23] L. Néel. *Low Temperature Physics / Eds C. Dewitt, B. Dreyfus, P.D. de Gennes*. Gordon and Breach, N.Y. (1962). 413 p.
- [24] D. Bloch, F. Chaisse, R. Pauthenet. *J. Appl. Phys.* **37**, 1401 (1966).