

Релаксация упругих напряжений в компактном нанокристаллическом CuO

© Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, Е.А. Козлов*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,
620219 Екатеринбург, Россия

* Российский федеральный ядерный центр—Всероссийский научно-исследовательский институт
технической физики им. акад. Е.И. Забабахина,
456770 Снежинск, Россия

E-mail: naumov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 11 августа 2004 г.)

Исследованы магнитные свойства двух типов нанокристаллических образцов антиферромагнетика CuO (плотная нанокерамика и рыхлые порошки). Уменьшение размера частиц приводит к увеличению восприимчивости χ при понижении температуры $T < T_N$. Рост χ в обеих сериях образцов связан с разупорядочением спинов Cu²⁺ на поверхности наночастиц. Магнитные свойства нанопорошков характеризуют свойства изолированных наночастиц. В плотной нанокерамике размерный эффект компенсируется взаимодействием между наночастицами. Основной вклад в магнитные свойства нанокерамики вносят упругие напряжения, созданные внешним воздействием. Релаксация упругих напряжений приводит к восстановлению магнитного порядка и уменьшению восприимчивости.

Работа выполнена в рамках программ ОФН-19, ФЦНТП-40.012.1.1.1153.

В последние годы наблюдается значительный интерес к нанокристаллическим материалам, что связано с фундаментальными вопросами изучения поверхностных явлений и прикладными аспектами применения наночастиц [1–3]. Известно, что уменьшение размера кристаллитов ниже порогового значения $d < 100$ nm приводит к изменению их физических свойств по сравнению с обычными поликристаллами. Нанокристаллические материалы представляют собой особое неравновесное метастабильное состояние конденсированного вещества. Понимание процессов в нанокристаллическом состоянии твердых тел открывает новые возможности для нанотехнологий при создании конструкционных и функциональных материалов, поскольку уменьшение размера частиц является эффективным методом изменения свойств. Наноматериалы используются в качестве катализаторов химических реакций, находят применение в производстве микроэлектронных устройств, фоточувствительных элементов, газовых датчиков, поглотителей газов и сажи.

Особенностями нанокристаллических материалов являются малые размеры частиц и большая протяженность границ раздела. В магнитных наночастицах полная энергия состоит из обменной энергии, энергии анизотропии, магнитоупругой и магнитостатической энергий. Потеря трехмерной структурной периодичности, более низкая координация ионов и наличие разного типа дефектов в поверхностных и интерфейсных слоях наночастиц могут влиять на обменное взаимодействие и, следовательно, изменять соотношение между вкладами в полную энергию. Уменьшение размера частиц приводит к увеличению вклада поверхностной анизотропии в полную константу анизотропии ансамбля наночастиц $K = K^v + 2K^s/d$, где K^v и K^s — объемная и поверхностная константы, d — размер наночастиц. Искажения

решетки за счет напряжений влияют на вклад объемной анизотропии. Интенсивность связи между объемом и поверхностью наночастиц очень чувствительна к поверхностной морфологии. Напряжения ядро–поверхность усиливают магнитоупругую связь, которая также вносит вклад в анизотропию. Изменение соотношения между обменной энергией и другими вкладами может изменить основное состояние наночастиц и заметно модифицировать их магнитные свойства.

Основным следствием уменьшения размера частиц в магнитных материалах является спиновое разупорядочение в поверхностных слоях из-за фрустрации обменных связей, что проявляется в реализации суперпарамагнетизма и суперантиферромагнетизма. В ферромагнитных и ферримагнитных наночастицах в области низких температур (ниже температуры блокировки T_B) разупорядоченные поверхностные спины „замораживаются“ в состоянии типа спин-стеклоподобной фазы. Это приводит к увеличению коэрцитивной силы, необратимости намагниченности в режимах ZFC и FC, сдвигу петель гистерезиса [1]. При повышении температуры спин-стеклоподобная фаза переходит в скошенную спиновую структуру. В антиферромагнитных наночастицах основное состояние является многоподрешеточным. Результатом раскомпенсации магнитных подрешеток является суперантиферромагнетизм, для которого характерны нелинейная полевая зависимость намагниченности и увеличение восприимчивости при понижении температуры ($\chi \sim 1/T$) [4]. Ионные соединения характеризуются пространственной локализацией валентных электронов. В полупроводниковых 3d-оксидах магнитный порядок определяется сверхобменным взаимодействием и зависит от перекрытия 3d- и 2p-волновых функций ионов металла и кислорода, поэтому магнитная связь очень чувствительна к атомному окружению. Пониженная атомная плотность, изменение

межатомных расстояний и обменного взаимодействия в поверхностных слоях наночастиц могут привести к более сильному размерному эффекту в ионных соединениях по сравнению с металлами в широкой области температур вплоть до T_C или T_N . Свойства антиферромагнитных и ферромагнитных нанокристаллических оксидов менее изучены, чем свойства ферромагнитных наночастиц 3d-металлов.

Информативным методом изучения магнитных свойств наноматериалов является измерение магнитной восприимчивости. В данной работе изучено влияние размера наночастиц на магнитные свойства CuO и стабильность нанокристаллического состояния. Для этого в области $77 < T < 600$ К проведены температурные измерения магнитной восприимчивости нанокристаллических образцов CuO, полученных различными методами. Метод получения нанокристаллических материалов может влиять на их магнитные свойства. В качестве объекта исследования был выбран CuO, который занимает особое место в ряду 3d-монооксидов. CuO имеет моноклинную решетку, является низкоразмерным антиферромагнетиком с высокой температурой Нееля ($T_N = 230$ К) [5,6], что позволяет изучать влияние уменьшения размера частиц в широкой области температур. CuO лежит в основе купратных ВТСП-соединений и проявляет свойства, сходные со свойствами их полупроводниковых фаз, поэтому с момента открытия ВТСП началось интенсивное изучение CuO [7]. Важным является также то, что в системе Cu–O при изменении соотношения между концентрациями меди и кислорода могут присутствовать диамагнитные фазы Cu₂O и Cu, которые не влияют на магнетизм массивного CuO. При этом посторонние магнитоупорядоченные фазы не образуются.

1. Образцы и методика

В нанопорошках и мультислоях нанометрового размера основной вклад в магнитные свойства вносят эффекты, связанные с размером наночастиц и состоянием приповерхностных слоев. В компактных наноматериалах взаимодействие между наночастицами и поверхностные эффекты, связанные с микроструктурой межзеренных границ (наличие нанопор, других свободных объемов, неравновесное напряженное состояние границ раздела), могут играть существенную роль. Две серии нанокристаллических образцов CuO с размерами частиц $d = 5–110$ nm были приготовлены различными способами, чтобы отделить размерный эффект от других факторов. Первая серия образцов была получена с помощью воздействия сферически-сходящимися ударно-изентропическими волнами на поликристаллический CuO [8]. После ударно-волнового воздействия керамический CuO имел форму шара радиусом $R = 22$ см. Плотность нагруженного CuO составляла 99%. Образцы с определенным размером наночастиц ($d = 5, 15, 30, 70$ и 110 nm) вырезались из разных областей нагруженного шара. Вторая серия нанокристаллических образцов CuO со средним

размером частиц $d = 15, 45$ и 60 nm была получена методом конденсации паров меди. При этом капля расплавленного металла, обдуваемая потоком аргона, удерживается в подвешенном состоянии и разогревается до 2000°C высокочастотным магнитным полем. Испарившийся металл охлаждается вместе с инертным газом и конденсируется в виде нанопорошка. Размеры наночастиц регулируются давлением аргона и скоростью его потока. Конструкционные особенности установки позволяют избежать загрязнения расплавленного металла неконтролируемыми примесями. Окисление нанопорошков Cu до CuO проводилось на воздухе при температурах $90–240^\circ\text{C}$ в течение $0.5–2$ h. Образцы этой серии представляли собой рыхлый нанопорошок.

Фазовый и структурный анализ проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0. Рентгенографические данные показали, что исследованные нанокристаллические образцы CuO являются однофазными. Наблюдаемое уширение дифракционных линий в основном связано с малым размером частиц. В плотной нанокерамике дополнительный вклад в уширение линий вносят упругие напряжения, возникающие вследствие ударно-волнового нагружения. Размер наночастиц контролировался с помощью сканирующего туннельного микроскопа (STM-U1). На каждом образце получали по десять и более изображений в разных точках, по которым определялся средний размер наночастиц [9,10]. Измерения магнитной восприимчивости проводились на магнитных весах. Как правило, подвергнутые интенсивной деформации наноматериалы характеризуются высоким уровнем микродеформаций и большим числом дефектов. Межзеренные границы в таких материалах находятся в неравновесном состоянии и служат источником больших упругих напряжений. Образцы нанокерамики и нанопорошков выдерживались при комнатной температуре в течение трех лет, после чего магнитные измерения повторялись, чтобы выявить специфику состояния нанокристаллического CuO и границ раздела.

2. Магнитная восприимчивость наночастиц CuO

Магнитные свойства CuO определяются конкуренцией между сильным антиферромагнитным сверхобменным взаимодействием ионов Cu^{2+} через ионы O^{2-} в направлении $[10\bar{1}]$ и более слабым ферромагнитным сверхобменом во всех других направлениях. Магнитную структуру можно представить в виде зигзагообразных антиферромагнитных цепочек Cu–O–Cu вдоль оси $[10\bar{1}]$. Ниже $T = 212$ К в CuO реализуется 3D-коллинеарный антиферромагнетизм, а в области $212 \text{ К} < T < T_N = 230$ К структура становится неколлинеарной. Выше T_N взаимодействие между цепочками становится пренебрежимо малым и система переходит в низкоразмерное антиферромагнитное состояние [5,6,10]. Вблизи T_N изменяется наклон кривой $\chi(T)$, но отсутствует максимум восприимчивости, типичный для

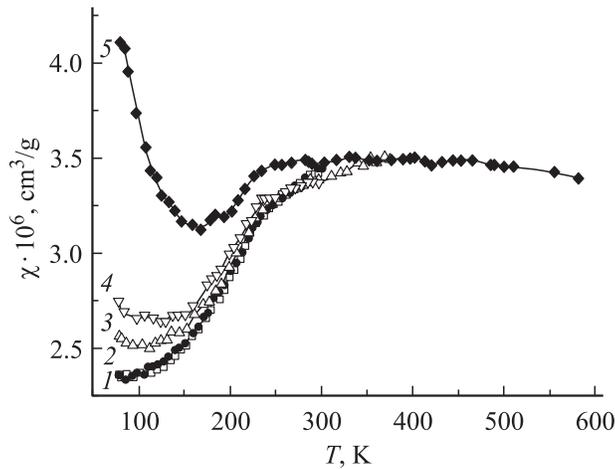


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле $H = 8.9$ кОе для поликристалла CuO с размером зерна $d = 5\text{--}15\ \mu\text{m}$ (1) и плотной нанокерамики с размером зерна $d = 70$ (2), 30 (3), 15 (4) и 5 nm (5).

3D-коллинеарных антиферромагнетиков. В CuO восприимчивость продолжает увеличиваться с ростом T вплоть до 550 K [11]. Температурная зависимость восприимчивости имеет вид, характерный для низкоразмерных (1D и 2D) антиферромагнетиков, которые при понижении температуры переходят в 3D-состояние с дальним магнитным порядком [12].

На рис. 1 представлены температурные зависимости магнитной восприимчивости в постоянном магнитном поле $H = 8.9$ кОе для поликристалла CuO с размером зерна $d = 5\text{--}15\ \mu\text{m}$ и плотной нанокерамики с размером зерна $5 \leq d \leq 110$ nm. Нанокристаллические образцы с большим размером ($d > 70$ nm) имеют зависимости $\chi(T)$, совпадающие с аналогичной зависимостью для полученных обычным способом поликристаллов. Уменьшение размера зерна приводит к увеличению значений χ в низкотемпературной области. Наблюдается корреляция между размером зерна и значением восприимчивости: чем меньше d , тем выше χ . Для нанокерамики с $d = 5$ nm в области $T < 140$ K восприимчивость следует закону $\chi \sim 1/T$. Общий вид температурных зависимостей магнитной восприимчивости для нанокерамических образцов CuO с малым размером зерна характерен для альтернированных цепочек [12], сильно фрустрированных антиферромагнетиков или антиферромагнитных наночастиц [4]. Поскольку мало вероятно разрушение дальнего магнитного порядка в объеме наночастиц при температурах значительно ниже 230 K, наиболее вероятной причиной появления вклада $\chi \sim 1/T$ и соответственно нескомпенсированного магнитного момента является разрыв антиферромагнитных связей ионов Cu^{2+} , расположенных в поверхностных слоях, из-за потери 3D-периодичности. При уменьшении размера зерна увеличивается число поверхностных разупорядоченных спинов, в результате полная восприимчивость

нанокристаллического CuO возрастает. В высокотемпературной области ($T > 300$ K) зависимости $\chi(T)$ для всех образцов совпадают. Данный факт указывает на то, что уменьшение размера зерна не влияет на ближний магнитный порядок, сохраняющийся до 550 K.

Поверхностные эффекты, характерные для CuO, наиболее ярко проявляются в магнитных свойствах нанопорошков. На рис. 2 представлены температурные зависимости восприимчивости в поле $H = 8.9$ кОе для однофазных нанопорошков CuO со средним размером зерна $d = 15, 45$ и 60 nm. Для образцов с $d = 45$ и 60 nm восприимчивость уменьшается с ростом температуры в области $T < 140$ K, а для образца с $d = 15$ nm — во всем температурном интервале $77 < T < 600$ K. Как и в случае нанокерамики, наблюдается корреляция между значениями χ и d , однако при одинаковом размере наночастиц восприимчивость нанопорошков заметно выше. Качественно подобные зависимости $\chi \sim 1/T$ наблюдались для нанопорошков, полученных золь-гель-методом [13], в шаровых мельницах [14], а также для мультислоев пленок CuO толщиной $d = 2\text{--}200$ nm [15].

В наноматериалах важную роль играет не только размер частиц, но и их микроструктура и состояние границ раздела. Особенно отчетливо влияние границ раздела на свойства проявляется в компактированных наноматериалах [3]. В результате сильных внешних воздействий межзеренные границы находятся в термодинамически неравновесном напряженном состоянии с избыточной энергией. Такое состояние может быть нестабильно даже при комнатной температуре. Отжиг при высоких температурах или хранение образцов при комнатной температуре в течение длительного времени приводят к релаксации упругих напряжений. Границы переходят в стабильное состояние с относительно высокой степенью ближнего порядка в расположении атомов на границах наночастиц, поэтому магнитные свойства свежеприготовленных и состаренных образцов различаются. На рис. 3 представлены температурные

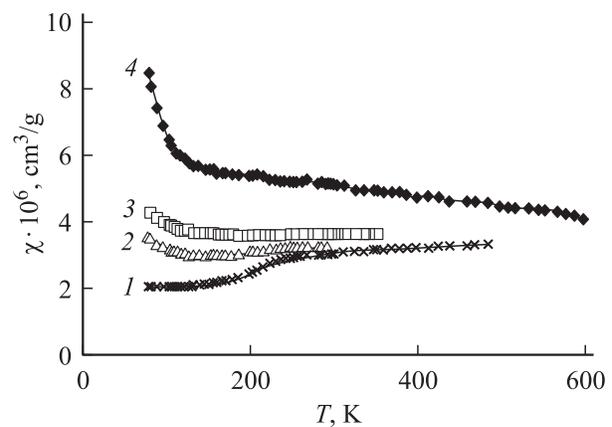


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости CuO в поле $H = 8.9$ кОе для поликристалла (1) и нанопорошков со средним размером зерна 60 (2), 45 (3) и 15 nm (4).

зависимости магнитной восприимчивости для тех же самых образцов высокоплотной нанокерамики CuO, что и на рис. 1, после хранения в течение трех лет при комнатной температуре. Видно, что для всех образцов исчез „парамагнитный“ вклад $\chi \sim 1/T$. Зависимости $\chi(T)$ приобрели вид, типичный для обычных поликристаллов CuO, что указывает на малую степень спинового разупорядочения ионов Cu^{2+} в поверхностных слоях. Восстановление дальнего антиферромагнитного порядка в состаренных образцах нанокерамики не связано с увеличением размера зерна и миграцией межзеренных границ. На рис. 4 представлена полученная с помощью сканирующего туннельного микроскопа микроструктура нанокерамики с размером зерна $d = 15 \text{ nm}$ сразу после ударно-волнового воздействия и три года спустя. Согласно данным сканирующей туннельной микроскопии, размер зерна со временем не изменяется. Следует отметить, что в состаренных образцах нанокерамики все зависимости $\chi(T)$ лежат ниже соответствующей кривой для поликристаллов. Абсолютные значения восприимчивости снижаются при уменьшении размера зерна как выше, так и ниже T_N . Такое поведение магнитной восприимчивости может быть связано с изменением концентрации кислорода в поверхностных слоях CuO. Из-за увеличения протяженности границ при уменьшении d дефектность по кислороду возрастает. Методом аннигиляции позитронов установлено, что в наших образцах на границах образуются локальные области кислородных вакансий [16]. Отклонение состава в сторону недостатка кислорода, уменьшение размера наночастиц и усиление ионного характера связи [17] стимулируют образование немагнитных ионов Cu^{3+} ($3d^{10}$) на границах раздела. Более низкие значения восприимчивости могут быть обусловлены меньшей концентрацией магнитных ионов Cu^{2+} . В нанокерамике не исключено также существование наведенной взрывом анизотропии. Поскольку параллельная восприимчивость имеет минимальное значение $\chi_{\parallel} = 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ [18], низкие значения χ

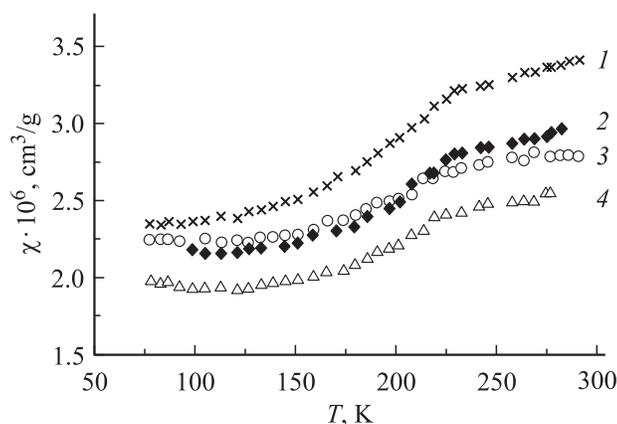


Рис. 3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости для образцов высокоплотной нанокерамики CuO (см. рис. 1) после хранения в течение трех лет при комнатной температуре. d , nm: 1 — > 1000, 2 — 30, 3 — 15, 4 — 5.

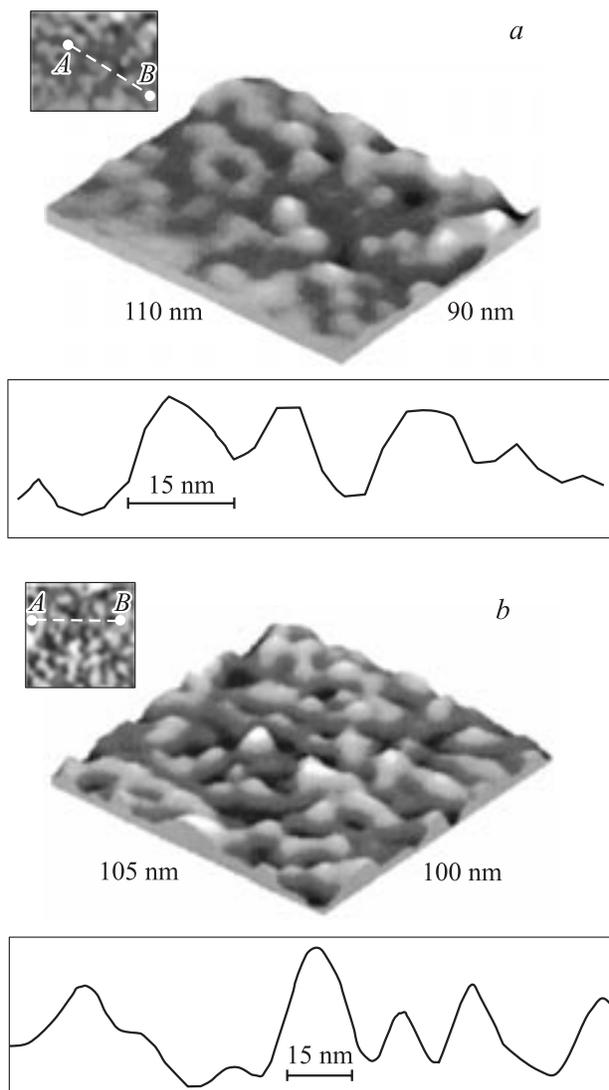


Рис. 4. Микроструктура нанокерамики CuO с размером зерна $d = 15 \text{ nm}$ сразу после ударно-волнового воздействия (a) и спустя три года (b). На вставках показаны линии сканирования A–B.

отожженной нанокерамики могут быть связаны с увеличением вклада χ_{\parallel} в полную восприимчивость.

Иное поведение магнитных свойств со временем наблюдается в нанопорошках CuO. После их хранения в течение трех лет температурные зависимости восприимчивости практически не изменились, что указывает на стабильность состава нанопорошков и отсутствие каких-либо релаксационных процессов.

3. Факторы, влияющие на магнитные свойства наноматериалов

Магнитные свойства антиферромагнитных нанокристаллических материалов зависят от размера наночастиц, взаимодействия между ними и микроструктурных

особенностей межзеренных границ. В настоящее время остается открытым вопрос о том, является ли переход из поликристаллического в нанокристаллическое состояние переходом первого рода, т.е. существует ли критический размер частиц, ниже которого проявляются свойства, характерные только для наночастиц. Для корректного ответа на этот вопрос необходимы магнитные данные для системы изолированных наночастиц, чтобы избежать влияния других факторов, в частности взаимодействия между частицами. Среди наших образцов условию изолированности наночастиц наиболее соответствуют рыхлые нанопорошки CuO, в которых наблюдается рост χ при уменьшении d и плавное уменьшение восприимчивости при повышении температуры ($\chi \sim 1/T$) в области $T < 300$ К. Подобное поведение восприимчивости имеют антиферромагнитные гематит $\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$ [19], NiO [20] и мультислои CuO [15]. В наночастицах гематита с размером $d > 100$ nm восприимчивость остается равной значению χ для объемного материала. При уменьшении размера частиц $100 > d > 20$ nm происходит быстрый рост χ . В нанокристаллическом NiO в области $200 > d > 7$ nm магнитная восприимчивость обратно пропорциональна размеру наночастиц при $T = 298$ К. Многослойные пленки CuO различной толщины ($d = 2\text{--}200$ nm), напыленные на подложки из немагнитных фаз MgO или Al_2O_3 , в области $4.2 < T < 300$ К имеют обратно пропорциональную температурную зависимость восприимчивости. При 4.2 К восприимчивость увеличивается линейно с ростом числа интерфейсов. Поскольку влияние межзеренных границ зависит от метода получения наноматериалов, магнитные характеристики нанокристаллических образцов с одинаковым значением d могут различаться. Так, в наночастицах CuO, полученных золь-гель-методом в комбинации с высокотемпературным отжигом, нескомпенсированный магнитный момент проявляется при $d < 9$ nm [13], а в наночастицах, полученных в шаровой мельнице, — при $d < 21.2$ nm [14]. В компактированной нанокерамике отличие температурной зависимости восприимчивости от аналогичной зависимости $\chi(T)$ для поликристалла наблюдается при размерах частиц $d \leq 60$ nm (рис. 1). Абсолютные значения χ при одинаковом d также различаются. На основании анализа магнитных свойств двух типов нанокристаллического CuO и литературных данных можно предположить, что размерная зависимость восприимчивости монооксида меди является плавной, а переход из поликристаллического в нанокристаллическое состояние не является переходом первого рода.

Обменное взаимодействие в оксидах определяется как расстояние между магнитными ионами, так и углом сверхобменной связи между ними. Нарушение 3D-периодичности на поверхности наночастиц может привести к разупорядочению поверхностных спинов. Моделирование спиновой конфигурации в наночастицах антиферромагнитных оксидов показало преимущество многоподрешеточного состояния по сравнению с двухподрешеточным [1]. Вследствие разупорядочения

поверхностных спинов и раскомпенсации магнитных моментов подрешеток температурная зависимость восприимчивости ансамбля наночастиц описывается выражением [4,20]

$$\chi = \chi_{\text{AF}} + \frac{1}{\langle V \rangle} \frac{[\mu_{\text{nc}}(T)]^2}{3k_{\text{B}}T}, \quad (1)$$

где χ_{AF} — восприимчивость антиферромагнитного ядра наночастиц, μ_{nc} — средний раскомпенсированный момент, $\langle V \rangle$ — средний объем наночастиц, k_{B} — постоянная Больцмана.

Из (1) следует, что уменьшение объема наночастиц, а следовательно, и их размера должно приводить к увеличению общей восприимчивости. Экспериментальные данные по магнитной восприимчивости наночастиц антиферромагнитных оксидов подтверждают этот вывод. Разный вид зависимостей $\chi(T)$ в нанокерамике и нанопорошках CuO связан с изменением соотношения между первым и вторым членами уравнения (1). Поскольку восприимчивость массивного CuO является малой величиной ($\chi = 2 \cdot 10^{-6}$ см³/г), при уменьшении размера частиц определяющим становится зависимость $\chi(T)$ ансамбля наночастиц является второй член (1).

В наночастицах доля поверхностных спинов может достигать 30–50%, однако из-за взаимодействия между наночастицами не все поверхностные спины разупорядочены. Авторы [15] на основании магнитных и мессбауэровских измерений делают вывод, что в многослойных пленках толщиной 2 nm кроме основной антиферромагнитной фазы CuO присутствует 7–10% парамагнитных ионов Cu^{2+} , локализованных в прилегающих к интерфейсным слоям. Наши оценки показывают, что в плотной нанокерамике с $d = 5$ nm концентрация разупорядоченных ионов Cu^{2+} составляет 3%. Несколько большие концентрации парамагнитных ионов Cu^{2+} имеют нанопорошки: при $d = 60$ nm — 2%, а при $d = 15$ nm — 8%. В нанокерамике, полученной ударно-волновым нагружением, расстояние между наночастицами мало, поэтому обменное взаимодействие между ближайшими наночастицами приводит к частичному упорядочению поверхностных спинов Cu^{2+} . При сильном обменном взаимодействии между наночастицами все поверхностные спины могут быть упорядочены, в результате магнитные свойства наноматериалов и крупнозернистых поликристаллов не различаются [21].

Кроме размера наночастиц и взаимодействия между ними важным фактором, влияющим на свойства наноматериалов, являются дальнедействующие поля напряжений, возникающие при интенсивной деформации. Они приводят к искажениям кристаллической решетки как в ядре наночастиц, так и вблизи поверхности. Максимальную величину искажений имеют границы зерен. Отжиг уменьшает искажения кристаллической решетки. Свежеприготовленная нанокерамика содержит большое число границ, которые обладают повышенной энергией и находятся в неравновесном состоянии. Одной из важных проблем для наноматериалов является

изучение микроструктуры компактных материалов, релаксации состояния межзеренных границ и восстановления свойств при отжиге. С помощью компьютерного моделирования рассмотрены разные механизмы релаксации неравновесной структуры границ зерен в нанокристаллах металлов [22,23]. Например, оценка времени релаксации жесткого сдвига в неравновесных границах зерен для нанокристаллического палладия с размером зерен $d = 8 \text{ nm}$ дает значение $t_{\text{rel}} = 0.3 \text{ s}$ при температуре отжига $T = 600 \text{ K}$. При комнатной температуре время релаксации в равновесное состояние составляет $t_{\text{rel}} = 8 \cdot 10^6$ дней, т.е. границы зерен сохраняют неравновесную атомную структуру неограниченно долго [22]. В работе [24] дифракционным и EXAFS-методами обнаружено, что в компактированных образцах нанокристаллического палладия при комнатной температуре границы зерен переходят из неравновесного состояния с малым ближним порядком в более упорядоченное состояние с одновременным увеличением размера кристаллитов от 12 до 25–80 nm в течение 120–150 дней, что указывает на отличную от жесткого сдвига природу неравновесного состояния.

Изучение магнитных свойств нанокристаллических магнитных полупроводников началось относительно недавно. К данному моменту отсутствуют как теоретические, так и экспериментальные работы, посвященные релаксации упругих напряжений в компактированных нанокристаллических оксидах переходных металлов. Наши образцы нанокерамики CuO в результате ударно-волнового воздействия содержат большое число границ зерен, которые обладают повышенной энергией и находятся в неравновесном состоянии. С течением времени высокие внутренние напряжения релаксируют и межзеренные границы переходят в квазиравновесное состояние с более низкой энергией. Подтверждением релаксации упругих напряжений служат временные изменения магнитных свойств нанокерамики. Увеличение восприимчивости при понижении температуры в области $T < T_N$ в свежеприготовленной керамике характеризует степень разупорядочения спинов и определяется в основном упругими напряжениями. После отжига деформаций при сохранении размера зерен (рис. 4) температурные зависимости восприимчивости принимают вид, характерный для крупнозернистых поликристаллов. По-видимому, в нанокерамике вклады в разупорядочение спинов Cu^{2+} от размерного эффекта и межчастичных взаимодействий компенсируют друг друга. Нанопорошки CuO в силу технологических особенностей имеют низкий уровень напряжений, поэтому даже после длительного хранения их температурные зависимости восприимчивости практически не изменились.

Эффективным каналом диффузионной релаксации упругих напряжений являются неравновесные границы раздела. Границы раздела могут содержать три типа дефектов: отдельные вакансии, вакансионные нанопоры и большие поры на месте отсутствующих кристаллитов [3]. Дислокации, расположенные непосредственно в

границах раздела, и нескомпенсированные дисклинации в тройных стыках стимулируют зернограничную диффузию. Расщепление дисклинаций сопровождается изменением структуры границ зерен, а именно уменьшением искажений кристаллической решетки в зернограничной фазе. Методом аннигиляции позитронов установлено, что в отожженной нанокерамике CuO в локальных областях границ раздела присутствуют небольшие агломераты кислородных вакансий [16]. Возможно, межзеренные границы через три года все еще находятся в неравновесном состоянии. Сохранению некоторой степени структурного беспорядка могут способствовать остаточные поля внутренних напряжений и ослабление ковалентной связи Cu–O, ответственной за перекрытие $3d-2p$ -волновых функций.

Таким образом, аномальное поведение магнитной восприимчивости ниже T_N в нанокристаллическом CuO определяется тремя факторами: размером наночастиц, взаимодействием между магнитными наночастицами и дальнедействующими полями внутренних напряжений. Размерный фактор и упругие напряжения приводят к разрыву обменных связей и разупорядочению поверхностных спинов. Взаимодействие между магнитными наночастицами способствует сохранению дальнего и ближнего магнитного порядка в ансамбле наночастиц. В нанопорошках CuO большое число раскомпенсированных спинов ионов Cu^{2+} в поверхностных слоях вносит заметный вклад в магнитную восприимчивость и характеризует размерный эффект изолированных наночастиц. В компактированной нанокерамике в результате компенсации размерного эффекта и взаимодействия между наночастицами магнитная восприимчивость определяется в основном наведенными упругими напряжениями. Релаксация упругих напряжений приводит к восстановлению магнитного порядка. В результате возврата магнитных свойств поведение магнитной восприимчивости ансамбля наночастиц не отличается от зависимости $\chi(T)$ массивного CuO.

Авторы выражают благодарность Б.А. Гижевскому, А.Е. Ермакову и К.В. Шальнову за содействие при выполнении работы.

Список литературы

- [1] R.H. Kodama, A.E. Berkowitz. Phys. Rev. B **59**, 9, 6321 (1999).
- [2] A. Hernando. J. Phys.: Cond. Matter **11**, 48, 9455 (1999).
- [3] А.И. Гусев. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. УРО РАН, Екатеринбург (1998). 200 с.
- [4] C. Gilles, P. Bonville, H. Rakoto, J.M. Broto, K.K.W. Wong, S. Mann. J. Magn. Magn. Mater. **241**, 430 (2002).
- [5] J.B. Forsyth, P.J. Brown, V.M. Wakhlyn. J. Phys. C **21**, 2917 (1988).
- [6] Т.И. Арбузова, А.А. Самохвалов, И.В. Смольяк, В.В. Карпенко, Н.М. Чеботяев, С.В. Наумов. J. Magn. Magn. Mater. **95**, 168 (1991).

- [7] E. Gmelin. *Ind. J. Pure. Appl. Phys.* **30**, 596 (1992).
- [8] Б.А. Гижевский, Е.А. Козлов, М.В. Дегтярев, Л.М. Воронова, С.В. Наумов, Г.Н. Татарина. *Физика и химия обраб. материалов* **3**, 52 (1999).
- [9] Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, Б.А. Гижевский, В.А. Арбузов, К.В. Шальнов. *ФТТ* **43**, 5, 846 (2001).
- [10] Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, В.А. Арбузов, К.В. Шальнов, А.Е. Ермаков, А.А. Мысик. *ФТТ* **45**, 2, 290 (2003).
- [11] M.O. Keefe, F.S. Stone. *J. Phys. Chem. Sol.* **23**, 261 (1962).
- [12] Р. Карлинг. *Магнетохимия*. Мир, М. (1989). 400 с.
- [13] A. Punnoose, H. Magnone, M.S. Seehra. *Phys. Rev. B* **64**, 174420 (2001).
- [14] R.A. Borzi, S.J. Stewart, R.C. Mercader, G. Punte, F. Garcia. *J. Magn. Magn. Mater.* **226-230**, 1513 (2001).
- [15] M. Sohma, K. Kawaguchi, Y. Fujii. *J. Appl. Phys.* **77**, 3, 1189 (1995).
- [16] A.P. Druzhkov, B.A. Gizhevskii, V.L. Arbuzov, E.A. Kozlov, K.V. Shalnov, S.V. Naumov, D.A. Perminov. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 7981 (2002).
- [17] V.R. Palker, Pushan Ayyub, Soma Chattopadhyay, Manu Multani. *Phys. Rev. B* **53**, 2167 (1996).
- [18] Т.И. Арбузова, И.Б. Смоляк, А.А. Самохвалов, С.В. Наумов. *ЖЭТФ* **113**, 3, 1026 (1988).
- [19] G.J. Muench, S. Arais, E. Matijevic. *J. Appl. Phys.* **52**, 3, 2493 (1981).
- [20] J.T. Richardson, D.I. Yiagas, B. Turk, K. Forster, M.V. Twigg. *J. Appl. Phys.* **70**, 11, 6977 (1991).
- [21] M.F. Hansen, S. Morup. *J. Magn. Magn. Mater.* **184**, 262 (1998).
- [22] Д.Б. Бачурин, А.А. Назаров. *ФММ* **97**, 2, 17 (2004).
- [23] В.Н. Чувильдеев, О.Э. Пирожникова, А.В. Петряев. *ФММ* **92**, 6, 14 (2001).
- [24] J. Lofflet, J. Weismuller, J. Gleiter. *Nanostruct. Matter.* **6**, 1-4, 105 (1995).