

05,19

Определение температуры Нееля из измерений теплопроводности антиферромагнетика Co_3O_4 , наноструктурированного в каналах пористого стекла

© Ю.А. Кумзеров¹, Н.Ф. Картенко¹, Л.С. Парфеньева¹, И.А. Смирнов¹,
А.А. Сысоева¹, Н. Misiorek², А. Jezowski²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
Wroclaw, Poland

E-mail: Igor.Smirnov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 18 октября 2011 г.)

С использованием метода теплопроводности определена величина температуры Нееля $T_{N(n)}$ антиферромагнетика Co_3O_4 , наноструктурированного в каналах пористого боросиликатного стекла с поперечными сечениями каналов ~ 7 нм. Показано, что $T_{N(n)}$ такого наноматериала равна ~ 20 К, что значительно меньше величины $T_N = (30-40)$ К объемного образца Co_3O_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН П-03, гранта РФФИ 11-02-00739 и в рамках двустороннего научного соглашения между Польской и Российской академиями наук.

1. Введение

Магнитные наноструктурированные материалы вызывают сейчас интерес у физиков из-за своих нестандартных физических свойств, а у инженеров из-за заманчивых перспектив для принципиально новых практических применений в наноэлектронике.

Достаточно большое количество опубликованных работ о свойствах наноструктурированных окислов антиферромагнетиков относится к MnO , CoO и NiO [1–7]. Однако в последние годы повышенное внимание стало уделяться исследованиям наноструктурированного антиферромагнетика Co_3O_4 [8–15].

Co_3O_4 относится к соединениям с переменной валентностью ионов Co . Его формулу можно представить в виде $\text{A}\text{B}_2\text{O}_4$, где А соответствует Co^{2+} , а В — Co^{3+} [14]. Он имеет структуру шпинели, в которой Co^{2+} и Co^{3+} занимают соответственно тетраэдрические и октаэдрические позиции. Магнитный момент в Co_3O_4 возникает из-за наличия в нем Co^{2+} . Co_3O_4 — антиферромагнетик с температурой Нееля $T_N = 40$ К [16–18]. Однако, согласно последним данным по магнитной восприимчивости [14] и магнитной составляющей теплоемкости [19], T_N в нем может быть равна 30 К.

С помощью различных методик, в основном химических (например, в [14] предложено семь таких методов), были приготовлены „свободные“ частицы Co_3O_4 с размерами от 3 до 20 нм [8,9].

Наноструктурированный Co_3O_4 оказался весьма перспективным материалом для целого ряда практических применений: устройств для магнитной памяти, газовых сенсоров, матриц для литиевых батарей, отражателей солнечной энергии [15].

Как и все наноструктурированные магнитные материалы, Co_3O_4 проявляет уникальные свойства, присущие сверхмалым частицам.

Здесь мы отметим лишь две такие особенности в поведении наноструктурированного Co_3O_4 — переход его в суперпарамагнитное состояние и то, что нас больше всего интересует в настоящей работе, — возможное изменение величины его T_N по сравнению с объемными образцами.

С уменьшением размеров магнитных частиц до нановеличин возможен переход их при температуре блокинга T_b (blocking temperature) в суперпарамагнитное состояние, которое характеризуется тем, что ниже температуры Нееля эти наночастицы могут переходить в однодоменное магнитное состояние, при котором по всей частице намагниченность становится однородной. В результате система малых частиц начинает вести себя в магнитных полях и при изменении температуры подобно парамагнитному газу из N атомов, где N — число однодоменных частиц, каждая из которых обладает магнитным моментом M [20].

В [8,9,12,17] для наноструктурированного Co_3O_4 этот эффект исследовался для наночастиц с размерами d от 3.5 до 20 нм и были определены величины $T_b(d)$.

Для магнитных наночастиц важным параметром, который иногда становится определяющим в описании их физических свойств, является величина отношения поверхности частицы к ее объему (m). С уменьшением размеров частиц величина m возрастает. При этом число ближайших (соседних) атомов на поверхности частицы становится значительно меньше, чем в ее объеме. Это обстоятельство приводит к тому, что магнитный обмен между ними и величина $T_{N(n)}$ (температура Не-

ля наночастиц) и намагниченность наночастицы будут уменьшаться по сравнению с объемным образцом [5]. Такой эффект был обнаружен в наноструктурированном Co_3O_4 при исследовании магнитной восприимчивости на „свободных“ частицах с размерами 4–20 nm, полученных с помощью химических методов [9,12,14,15].

К вопросу о поведении $T_{N(n)}$ у наноструктурированного Co_3O_4 мы вернемся еще раз в разделе 3 при обсуждении экспериментальных результатов, полученных в настоящей работе.

Основная цель настоящей работы — оценка влияния размеров наночастиц Co_3O_4 на величину $T_{N(n)}$ с помощью иной экспериментальной методики с использованием иного метода приготовления наноструктурированного Co_3O_4 , чем это было сделано в отмеченных выше работах [9,12,14,15].

Для этого:

1. С целью получения образца наноструктурированного Co_3O_4 предполагалось приготовить нанокомпозит: пористое стекло с поперечными размерами наноканалов $\sim 7 \text{ nm} + \text{Co}_3\text{O}_4$.

2. У этого нанокомпозита и пористого стекла планировалось провести измерение теплопроводности κ в интервале 5–300 K, охватывающем значение T_N для объемного Co_3O_4 .

3. На основании полученных экспериментальных данных по теплопроводности оценить величину $T_{N(n)}$ Co_3O_4 , наноструктурированного в каналах пористого стекла.

2. Образцы для исследования, методика измерений

К наиболее распространенным методикам приготовления наноразмерных частиц интенсивно исследуемых антиферромагнитных материалов MnO, CoO, NiO и Co_3O_4 относятся химические методы, с помощью которых получают „свободные“ наночастицы различной формы [15], приготовление тонких пленок, напыленных на различные подложки [1,2,7,8] и введение материала в регулярные или беспорядочно расположенные наноканалы пористых стекол [3,4,6,13].

В настоящей работе мы применили методику получения наноструктурированного Co_3O_4 в каналах пористого боросиликатного стекла в нанокомпозите: пористое стекло + Co_3O_4 .

Использованное в работе пористое боросиликатное стекло состояло из тесно примыкающих друг у другу шаров SiO_2 , пустое пространство между которыми (пористость) занимало $\sim 25 \text{ vol.}\%$ и представляло из себя хаотически расположенные однородные каналы с диаметрами $\sim 7 \text{ nm}$ [21], в которые вводился Co_3O_4 . Заполнение каналов образцов пористого стекла проводилось из горячего насыщенного раствора нитрата кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). После пропитки образец высушивался на воздухе при $T = 140^\circ\text{C}$ в течение суток. Затем осуществлялось термическое разложение нитрата

кобальта при $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 5 h с образованием Co_3O_4 , что подтвердилось данными рентгеноструктурного анализа (рис. 1), которые были получены при 300 K на аппарате ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр). Полученный нами наноструктурированный Co_3O_4 имел структуру шпинели с постоянной кристаллической решетки $a = 8.070(5) \text{ \AA}$, значение которой располагалось в „семействе“ данных, полученных для объемного ($9.09 \pm 0.02 \text{ \AA}$ [14]) и наноструктурированного ($a = 8.06 \pm 0.02$, $d = 17 \text{ nm}$ [14], $a = 8.076 \text{ \AA}$, $d = 20 \text{ nm}$ [9]) Co_3O_4 .

Количество Co_3O_4 в пористом стекле составляло $\sim 10\%$ от объема пор в нем.

Как отмечалось выше, основной задачей настоящей работы было с помощью метода теплопроводности оценить величину $T_{N(n)}$ при уменьшении размеров частиц Co_3O_4 .

В литературе для оценки поведения $T_{N(n)}$ в наиболее популярных антиферромагнетиках MnO, CoO, NiO и

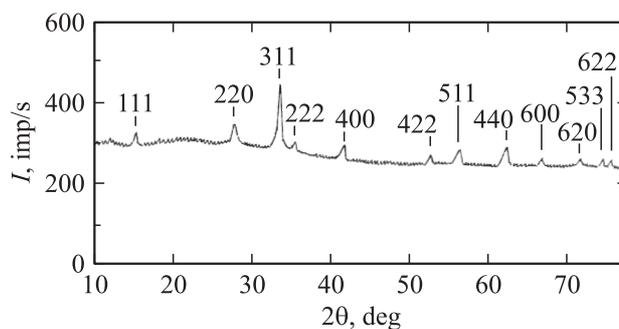


Рис. 1. Картина рентгеновской дифракции Co_3O_4 наноструктурированного в каналах пористого боросиликатного стекла с диаметрами хаотически расположенных каналов $\sim 7 \text{ nm}$.

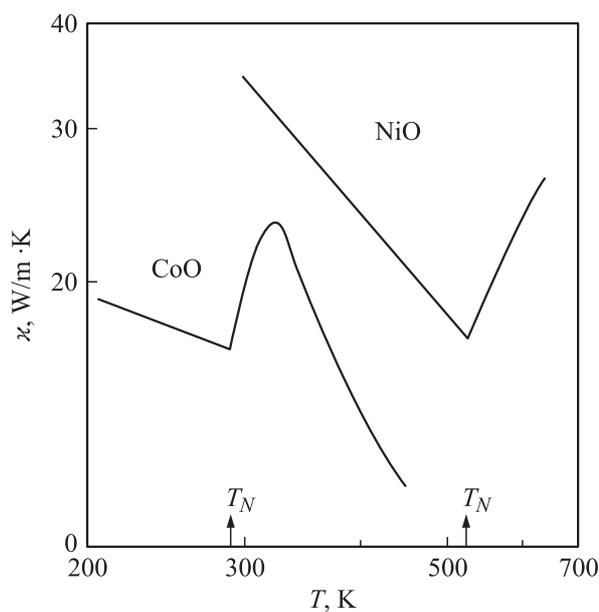


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводностей объемных образцов антиферромагнетиков CoO и NiO [23].

Co₃O₄ чаще всего пользовались измерениями магнитной восприимчивости [2,9,12,14,15], методиками с применением дифракции нейтронов [3–6], исследованиями электронного спинового резонанса [1,4] и магнитной составляющей теплоемкости [19]. Методика измерения теплопроводности для определения температур магнитных переходов и других фазовых переходов в наноструктурированных материалах, насколько нам известно, не применялась. Имеется лишь одна работа [22] (выполненная нами), где этот метод был успешно использован для определения температуры сегнетоэлектрического перехода в KDP (KH₂PO₄), введенного в каналы хризотилового асбеста.

Суть метода теплопроводности для определения $T_{N(n)}$ в антиферромагнетиках заключается в обнаружении на кривой температурной зависимости $\kappa(T)$ особенностей (наличия максимумов, изломов), которые можно было бы связать с $T_{N(n)}$. В объемных образцах антиферромагнетиков в области T_N наблюдаются резкие изменения в поведении $\kappa(T)$. На рис. 2 представлены литературные данные $\kappa(T)$ для антиферромагнетиков CoO и NiO [23]¹.

Измерения теплопроводности нанокompозита пористое стекло +Co₃O₄ и чистого пористого стекла проводились в вакууме 10⁻⁵ mm Hg на установке [24] в интервале 5–300 K, охватывающем область температур выше и ниже значений $T_N = 30–40$ K для объемного Co₃O₄.

3. Полученные экспериментальные результаты и их интерпретация

Во всем исследованном интервале температур на зависимости $\kappa(T)$ чистого пористого стекла никаких особенностей не наблюдалось.

На кривой $\kappa(T)$ для пористого стекла +Co₃O₄ лишь в районе ~ 20 K появился заметный пик теплопроводности (см. рис. 3). При этом никаких аномалий в поведении $\kappa(T)$ при температурах 30–40 K, соответствующих значению T_N для объемного Co₃O₄ не обнаружилось. Появление пика κ в районе 20 K мы связали с величиной $T_{N(n)}$ — значением температуры Нееля для Co₃O₄, наноструктурированного в каналах пористого стекла с поперечными размерами каналов ~ 7 nm.

На рис. 4 приведены имеющиеся в литературе значения $T_{N(n)}$ Co₃O₄ в зависимости от размеров его частиц [9,12,14,15]. Как уже отмечалось во Введении, в этих работах величина $T_{N(n)}$ определялась с помощью измерения магнитной восприимчивости у „свободных“ частиц Co₃O₄, полученных с помощью химических методов. На этом же рисунке приведены имеющиеся в литературе значения T_N для объемных образцов Co₃O₄.

Как видно из рисунка, величина $T_{N(n)}$ понижается с уменьшением размеров частиц Co₃O₄, что хорошо

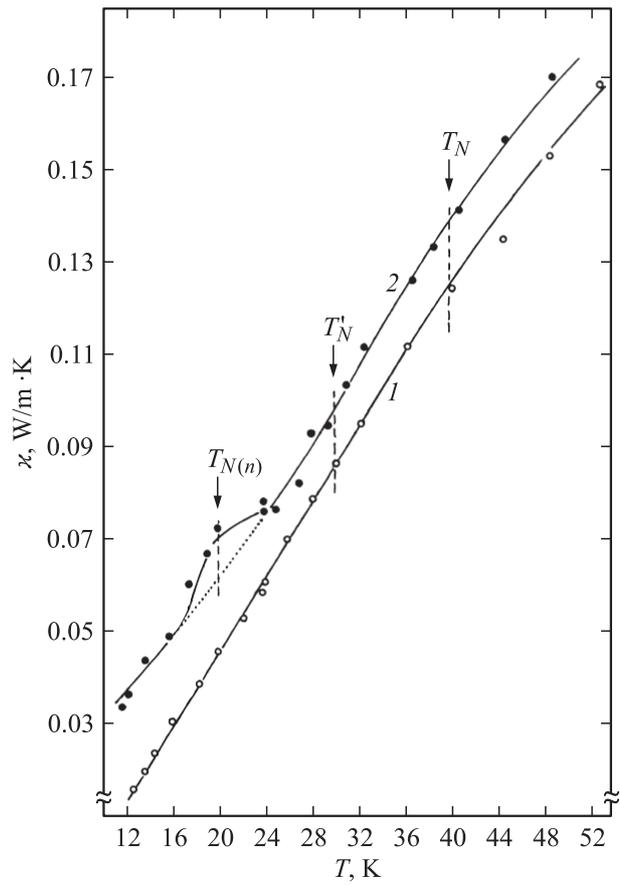


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводностей пористого боросиликатного стекла (1) и нанокompозита пористое стекло +Co₃O₄ (2). T_N и T'_N — значения температуры Нееля для объемных образцов Co₃O₄: T_N из [16-18], T'_N из [14,19]. $T_{N(n)}$ — температура Нееля для Co₃O₄, наноструктурированного в каналах пористого боросиликатного стекла с диаметрами ~ 7 nm.

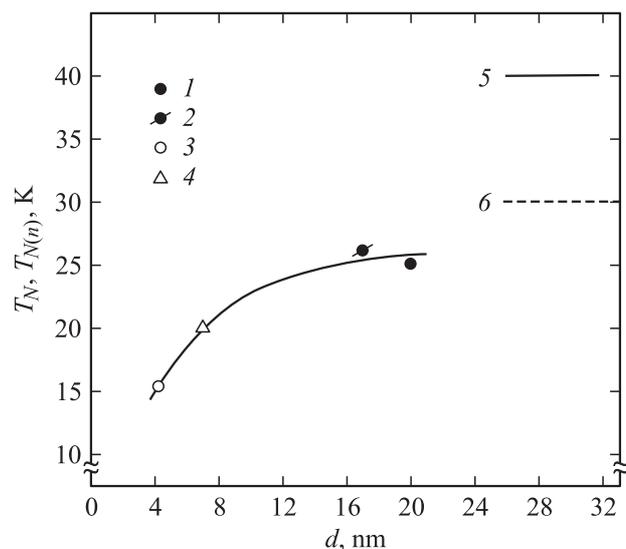


Рис. 4. Значения $T_{N(n)}$ Co₃O₄ в зависимости от размеров частиц d (1–4) и T_N для объемных образцов Co₃O₄ (5–6). 1 из [9,15], 2 — [14], 3 — [12], 4 — данные настоящего эксперимента, 5 — [16-18], 6 — [14,19].

¹ В периодической литературе, печатных и электронных справочниках нам не удалось найти данные $\kappa(T)$ для объемных образцов Co₃O₄.

совпадает с теоретическими представлениями, рассмотренными во Введении. Величина $T_{N(n)}$, полученная нами в настоящей работе с помощью метода теплопроводности для Co_3O_4 , наноструктурированного в каналах пористого стекла с поперечными размерами ~ 7 nm, также хорошо расположена на общей кривой $T_{N(n)}(d)$, полученной на основании литературных данных (см. точку 4 рис. 4). Это еще раз подтвердило вывод, что величина $T_{N(n)}$ у Co_3O_4 уменьшается по сравнению с T_N объемного образца.

Уменьшение величины $T_{N(n)}$ с уменьшением размеров частиц было обнаружено также и у антиферромагнетиков CoO [6] и NiO [7]. Исходя из имеющихся результатов можно было ожидать, что у всех антиферромагнетиков $T_{N(n)}$ всегда будет уменьшаться по сравнению с T_N объемного образца. Но это оказалось не так.

Наиболее тщательные исследования поведения $T_{N(n)}$ были проведены в антиферромагнетике MnO . Оказалось, что у него величина $T_{N(n)}$ может уменьшаться [1,2,5], возрастать [3,4] или оставаться равной [5] T_N объемного образца. Для объяснения полученных для MnO результатов был предложен ряд теоретических моделей, которые однако не позволили сделать однозначного заключения о природе обнаруженного в нем поведения $T_{N(n)}$.

4. Заключение

В результате проведенного исследования все запланированные во Введении задачи выполнены.

1. Приготовлен нанокompозит: пористое боросиликатное стекло с хаотически расположенными каналами с поперечными сечениями ~ 7 nm + Co_3O_4 , в результате чего получен наноструктурированный антиферромагнитный Co_3O_4 .

2. В интервале 5–300 К проведено измерение теплопроводности чистого пористого стекла и нанокompозита пористое стекло + Co_3O_4 .

3. С использованием метода теплопроводности определена температура Нееля $T_{N(n)}$ полученного наноструктурированного Co_3O_4 . Она оказалась равной ~ 20 К, что значительно меньше, чем $T_N = (30–40)$ К объемного Co_3O_4 .

Полученные данные для $T_{N(n)}$ наночастиц Co_3O_4 по величине и характеру поведения хорошо согласуются с результатами $T_{N(n)}(d)$, имеющимися в литературе для приготовленных химическим способом наночастиц Co_3O_4 и исследованных с помощью метода магнитной восприимчивости.

Список литературы

[1] S. Sako, K. Ohshima. *J. Phys. Soc. Japan* **64**, 944 (1995).
 [2] S. Sako, Y. Umemura, K. Ohshima, M. Sakai, S. Bandow. *J. Phys. Soc. Japan* **65**, 280 (1996).

[3] I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, G. Andre, D.A. Kurdyukov, Yu.A. Kumzerov, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5783 (2001).
 [4] I.V. Golosovsky, I. Mirebeau, V.P. Sakhenko, D.A. Kurdyukov, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **72**, 144 409 (2005).
 [5] C.H. Wang, S.N. Baker, M.D. Lumsden, S.E. Nagler, W.T. Heller, G.A. Baker, P.D. Deen, L.M. Granswick, Y. Su, A.D. Christianson. *ArXiv: 1106. 3090 v1 [cond-mat. str-el]* 15 June (2011).
 [6] И.В. Голосовский, И. Мирабо, Ж. Андре, М. Товар, Д.М. Тоббенс, Д.А. Курдюков, Ю.А. Кумзеров. *ФТТ* **48**, 2010 (2006).
 [7] D. Alders, L.H. Tjeng, F.C. Voogt, T. Hibma, G.A. Sawatzky, C.T. Chen, J. Vogel, M. Sacchi, S. Iacobucci. *Phys. Rev. B* **57**, 11623 (1998).
 [8] S. Takada, M. Fujii, S. Kohiki, T. Balasaki, H. Deguchi, M. Mitome, M. Oku. *Nano Lett.* **1**, 379 (2001).
 [9] S.A. Makhlof. *J. Magn. Magn. Mat.* **246**, 184 (2002).
 [10] X. Wang, X. Chen, L. Gao, H. Zheng, Z. Zhang, Y. Qian. *J. Phys. Chem. B* **108**, 16401 (2004).
 [11] S. Li, H. Bi, B. Cui, F. Zhang, Y. Du, X. Jiang, C. Yang, Q. Yu, X. Zhu. *J. Appl. Phys.* **95**, 7420 (2004).
 [12] D.A. Resnik, K. Gilmore, Y.U. Idzerda, M.T. Klem, M. Allen, T. Douglass, E. Arenholz, M. Young. *J. Appl. Phys.* **99**, 08Q501 (2006).
 [13] E.L. Salabas, A. Rumpelcker, F. Kleitz, F. Radu, F. Schuth. *Nano Lett.* **6**, 2977 (2006).
 [14] P. Dutta, M.S. Seehra, S. Thota, J. Kumar. *J. Phys: Cond. Matter* **20**, 015 218 (2008).
 [15] S. Thota, A. Kumar, J. Kumar. *Matter. Sci. Eng.* **164**, 30 (2009).
 [16] W.L. Roth. *Phys. Chem. Sol.* **25**, 1 (1964).
 [17] A. Goldschmith. *Handbook of Thermophysical Properties of Materials*, N.Y. (1961), 193 p.
 [18] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.С. Мейлихова, Энергоиздат, М. (1991), 1232 с.
 [19] L.M. Khrilovich, L.M. Khlorov, I.E. Paukov. *J. Chem. Thermodyn.* **14**, 207 (1982).
 [20] С.В. Вонсовский. *Магнетизм*, Наука, М. (1971) 1032 с.
 [21] Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, А.В. Фокин, Х. Мисиорек, Я. Муха, А. Ежовский. *ФТТ* **45**, 359 (2003).
 [22] Ю.А. Кумзеров, Н.Ф. Картенко, Л.С. Парфеньева, И.А. Смирнов, А.В. Фокин, D. Wlosewicz, H. Misiorek, A. Jezowski. *ФТТ* **53**, 1033 (2011).
 [23] F.B. Lewis, N.H. Saunders. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* **6**, 2525 (1973).
 [24] A. Jezowski, J. Mucha, G. Pompe. *J. Phys. D* **20**, 1500 (1987).