

Магнитные свойства нанокompозитов пористое стекло–CuO

© Е.В. Чарная^{1,2}, М.К. Lee², С. Tien^{2,3}, В.Н. Пак⁴, Д.В. Формус⁴, А.Л. Пирозерский¹, А.И. Недбай¹,
Е.В. Убийвовк⁵, С.В. Барышников⁶, L.J. Chang²

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Department of Physics, National Cheng Kung University,
Tainan, Taiwan, China

³ Center for Micro/Nano Science and Technology, National Cheng Kung University, Tainan,
Taiwan, China

⁴ Государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, Россия

⁵ Ресурсный центр нанотехнологий Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия

⁶ Благовещенский государственный педагогический университет,
Благовещенск, Россия

E-mail: charnaya@mail.ru

(Поступила в Редакцию 1 февраля 2012 г.)

Проведено исследование намагниченности нанокompозитов на основе пористого стекла с введенными в поры наночастицами CuO в температурном интервале от 1.8 до 350 К при различном заполнении пор. Показано, что магнитные свойства нанокompозитов существенно зависят от заполнения пор. В низкотемпературной области для нанокompозита с заполнением пор 55% и прессованного CuO обнаружено расхождение кривых восприимчивости, полученных в режимах ZFC и FC, которое практически отсутствовало в нанокompозите с заполнением 21%. Показано, что излом на температурной зависимости намагниченности, соответствующий фазовому переходу парамагнетик–мультиферроик, в образце с большим заполнением пор не смещается по сравнению с наблюдаемым для объемного образца.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Национальному университету им. Чен Куна и Министерству образования Тайваня, а также РФФИ и СПбГУ (Россия).

1. Введение

Оксид меди CuO (оксид меди II) принадлежит к редкой группе мультиферроиков, у которых сегнетоэлектрические свойства возникают в результате магнитного фазового перехода [1–4]. Хотя оксид меди исследовалась достаточно давно в связи с ее использованием в качестве катализатора и схожестью ее структуры со структурой плоскостей Cu–O в ряде высокотемпературных сверхпроводников (см. работу [5] и ссылки в ней), существование мультиферроидной фазы у CuO было обнаружено недавно. Для окиси меди характерно магнитное упорядочение ниже $T_{N2} = 230$ К. При этой температуре происходит переход из парамагнитной фазы в несоразмерную фазу с геликоидальным антиферромагнитным упорядочением, которая устойчива примерно до $T_{N1} = 210$ К. При T_{N1} оксид меди переходит в антиферромагнитное состояние с коллинеарным соразмерным упорядочением. В интервале между T_{N1} и T_{N2} CuO является сегнетоэлектриком со спонтанной поляризацией вдоль кристаллографической оси b .

Изменение свойств окиси меди при уменьшении размеров изучалось ранее на примере ансамблей наночастиц, полученных золь-гель-методом и посредством реакции преципитации [5–9]. Значительное внимание уделялось вопросу обнаружения суперпарамагнитного

поведения наночастиц. Выявленная бифуркация кривых температурной зависимости намагниченности при стандартных измерениях в процессе нагрева в магнитном поле после охлаждения без поля и последующего охлаждения в поле допускала противоречивую интерпретацию: как следствие суперпарамагнетизма и как проявление свойств спинового стекла. В работе [5] изучалось изменение температуры перехода в несоразмерную фазу с антисегнетоэлектрическим упорядочением при изменении размера наночастиц. Было получено, что T_{N2} сильно снижается уже для размеров частиц 28 и 18 nm.

В настоящей работе приводятся результаты исследования намагниченности нанокompозита на основе пористого стекла с введенными в поры размером 8 nm наночастицами CuO при различной степени заполнения пор.

2. Образцы и эксперимент

В качестве нанопористых матриц использовались пористые стекла, приготовленные из одного моноблока боросиликатного стекла путем выщелачивания в кислоте. Средний размер пор 8 nm определялся методом ртутной порометрии и контролировался методом электронной микроскопии.

Частицы окиси меди в порах были получены термическим разложением нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Пористые стекла пропитывались раствором соли и затем высушивались. После этого производилось разложение соли при температуре 400°C . Процедура повторялась до получения степени заполнения пор 55% в одной пластине пористого стекла и 21% во второй пластине. Заполнение пор определялось путем взвешивания образцов. Спектры порошковой дифракции рентгеновского излучения показали, что в порах имеется только CuO с такой же структурой, как и у объемной окиси меди (моноклинная симметрия с пространственной группой $C2/c$).

Из заполненных окисью меди пластинок вырезались образцы для исследований в форме тонких пластинок весом 0.1167 г в случае заполнения пор 55% (образец № 1) и 0.0223 г в случае заполнения пор 21% (образец № 2). Для сравнения исследовался образец, спрессованный из порошка CuO и также вырезанный в виде тонкой пластинки весом 0.0128 г (объемный образец).

Температурные зависимости намагниченности измерялись для всех трех образцов на СКВИД-магнитометре фирмы Quantum Design. Образцы охлаждались от комнатной температуры в нулевом поле до 1.8 К , затем включалось поле 1 кОе и проводились измерения при нагреве до 370 К (ZFC) и последующем охлаждении до низкой температуры (FC). Температура во время измерений стабилизировалась с точностью не хуже 0.01 К .

3. Экспериментальные результаты

Температурные зависимости магнитной восприимчивости, полученные для трех образцов, приведены на рис. 1–3. Восприимчивости были рассчитаны без учета фактора размагничивания.

Как видно из рис.1, ход кривых восприимчивости, полученных в режимах ZFC и FC для образца № 1 сильно различается в низкотемпературной области. Расхождение кривых становится заметным около 180 К . На температурной зависимости восприимчивости, полученной в режиме ZFC, имеется широкий пик вблизи 75 К (см. левую вставку на рис. 1). С понижением температуры до минимальной восприимчивость образца № 1 значительно возрастает.

Поведение восприимчивости объемного образца в низкотемпературной области качественно аналогично, однако расхождение кривых, полученных в режимах ZFC и FC, заметно только ниже 150 К и пик на кривой ZFC виден при несколько более низкой температуре — около 70 К (рис. 3).

В области обратимого поведения восприимчивости, как видно из правой вставки к рис. 1 и вставки к рис. 3, можно выделить два участка, с сильно отличающимся наклоном, на которых температурная зависимость восприимчивости является линейной. Эти участки показаны на вставках прямыми линиями.

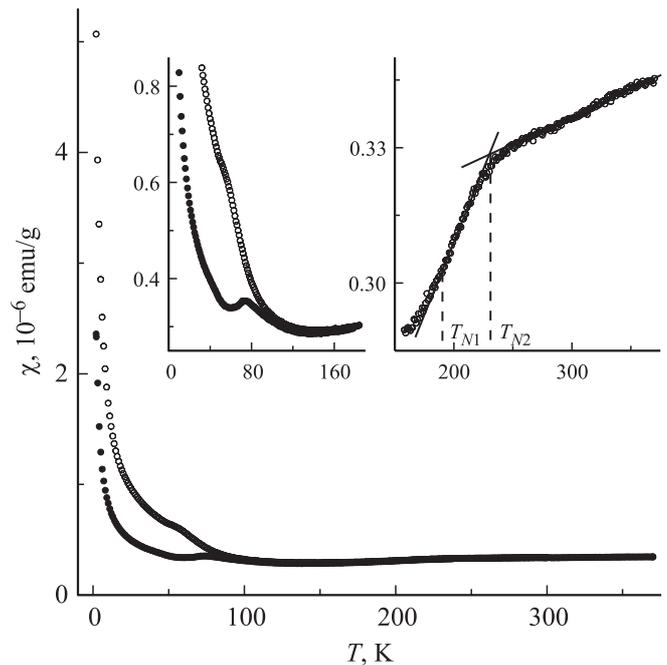


Рис. 1. Температурная зависимость восприимчивости χ для образца № 1, измеренная в режиме ZFC (темные символы) и FC (светлые символы). На левой вставке показан фрагмент кривой $\chi(T)$ в области низких температур, на правой вставке — зависимость $\chi(T)$, полученная в режиме ZFC в температурной области магнитных фазовых переходов. Сплошные прямые — линейная аппроксимация участков кривой $\chi(T)$.

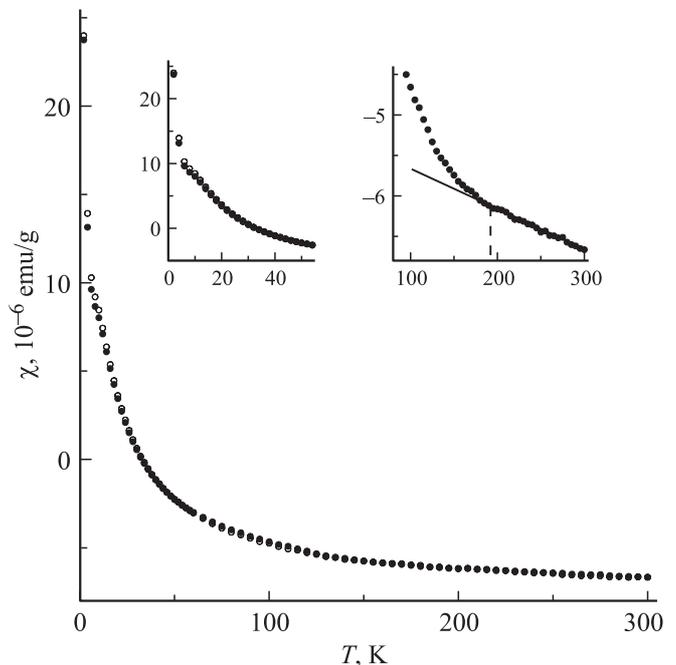


Рис. 2. Температурная зависимость восприимчивости χ для образца № 2, измеренная в режиме ZFC (темные символы) и FC (светлые символы). На левой вставке показан фрагмент кривых $\chi(T)$ в области низких температур, на правой вставке — зависимость $\chi(T)$, полученная в режиме ZFC в высокотемпературной области. Сплошная прямая на правой вставке — линейная аппроксимация участка кривой $\chi(T)$.

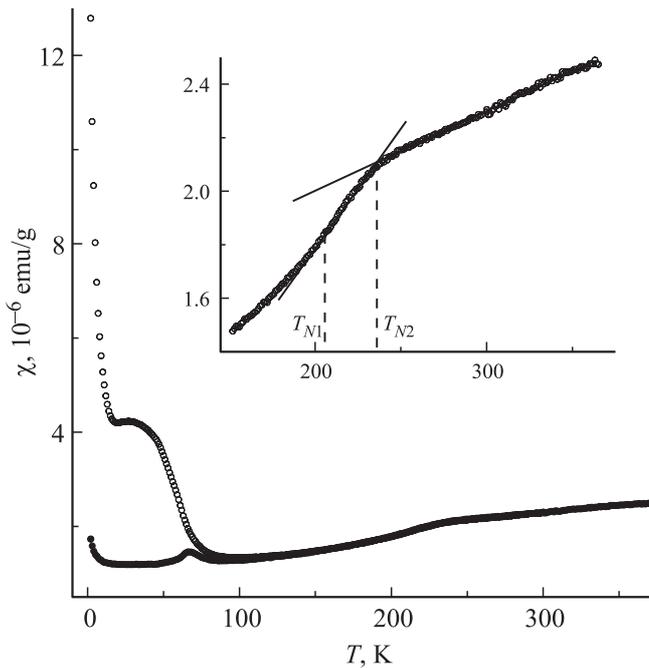


Рис. 3. Температурная зависимость восприимчивости χ для объемного образца, измеренная в режиме ZFC (темные символы) и FC (светлые символы). На вставке показана зависимость $\chi(T)$, полученная в режиме ZFC в температурной области магнитных фазовых переходов. Сплошные прямые — линейная аппроксимация участков кривой $\chi(T)$.

В то же время температурная зависимость восприимчивости для образца № 2 с меньшим фактором заполнения имеет качественно другой характер (рис. 2). Восприимчивость, полученная при нагреве, относительно слабо отличается от восприимчивости, наблюдаемой при охлаждении, во всем температурном интервале измерений. Намагниченность не уменьшается ниже 230 К, как в других образцах. В интервале от 185 до 300 К восприимчивость линейно зависит от температуры, этот участок показан на рис. 2 прямой линией.

4. Обсуждение

Известно, что магнитная восприимчивость монокристаллов окиси меди сильно анизотропна [5,10]. Выше температуры Нееля T_{N2} намагниченность CuO линейно зависит от температуры в широком интервале для всех направлений. При T_{N2} происходит излом на кривых температурной зависимости намагниченности со значительным изменением наклона. На участке между T_{N2} и T_{N1} температурная зависимость снова линейна и переходит в нелинейную ниже T_{N1} . При T_{N1} на кривой намагниченности монокристаллической окиси меди наблюдаются разрывы для кристаллографических направлений [010] и [001].

Для поликристаллических образцов или прессованных порошков скачки намагниченности при T_{N1} не

наблюдаются из-за усреднения по ориентациям отдельных частиц [11,12]. При обеих температурах Нееля видны только изменения наклонов на температурных зависимостях намагниченности, однако линейность на участках между T_{N2} и T_{N1} и выше T_{N2} сохраняется. Вследствие этого изменение наклона на температурных зависимостях восприимчивости использовалось для определения температур фазовых переходов как в объемных образцах окиси меди, так и для ансамблей наночастиц [1,5]. Поскольку фазовые переходы несколько размыты в поликристаллических прессованных образцах и для наночастиц, за температуру T_{N2} принимается либо точка пересечения продолжения линейных участков на температурных зависимостях восприимчивости, либо температура максимума модуля производной $d^2\chi/dT^2$. Температура T_{N1} характеризуется отклонением зависимости $\chi(T)$ от линейной.

Следует отметить, что, хотя CuO является сегнетоэлектриком в интервале между T_{N2} и T_{N1} , диэлектрические аномалии при фазовых переходах очень слабые даже в монокристаллах [1] и полностью сглаживаются в спеченных или прессованных образцах [13], а также для систем наночастиц [9].

На вставках к рис. 1 и 3 отчетливо виден излом на температурных зависимостях восприимчивости. Как для объемного образца, так и для нанокомпозита с большим заполнением пор (образец № 1) этот излом приблизительно соответствует 230 К. Таким образом, из измерений намагниченности следует, что для образца № 1 температура T_{N2} перехода из парамагнитной и параэлектрической фазы в несоизмерную фазу с антиферромагнитным упорядочением и сегнетоэлектрическую фазу практически не смещается относительно T_{N2} в объемном CuO. Прямой участок ниже T_{N2} для объемного образца продолжается до температуры, примерно равной 210 К, где зависимость $\chi(T)$ становится заметно нелинейной. Эта температура близка к известным данным для T_{N1} в объемной окиси меди. Для образца № 1 интервал, в котором восприимчивость линейно зависит от температуры ниже T_{N2} , значительно более протяженный и заканчивается около 190 К. Если по аналогии с объемной окисью меди принять нижнюю границу линейной зависимости $\chi(T)$ в образце № 1 за температуру перехода в соразмерную антиферромагнитную фазу T_{N1} , то это приведет к значительному расширению области существования мультиферроидной фазы для наночастиц CuO в пористом стекле при большом факторе заполнения пор. Однако, хотя температура T_{N2} определяется по излому на температурной зависимости восприимчивости достаточно точно, отклонение зависимости $\chi(T)$ от линейной фиксируется с большей неопределенностью, и вопрос о понижении T_{N1} требует дальнейших исследований.

Равенство температур T_{N2} для объемного образца и для нанокомпозита с большим фактором заполнения не согласуется с более ранними исследованиями ансамблей наночастиц, в которых температура T_{N2} , найденная

по сдвигу излома на зависимости $\chi(T)$, понижалась до 220 К уже для наночастиц с размером 28 nm [5]. Можно предположить, что такое расхождение является результатом лучшего качества частиц в нанопорах, полученных термическим разложением. Кроме того, следует учесть, что размер частиц в пористом стекле может превышать размер пор, как было найдено для наночастиц галлия, введенных в пористые стекла [14]. Недавно с помощью нейтронных исследований [15] было показано, что размер частиц окиси меди в приготовленном в работе пористом стекле с диаметром пор 8 nm равнялся 14.6 nm.

Расхождение кривых восприимчивости, полученных в режимах ZFC и FC, подобное показанному на рис. 1 и 3, обычно интерпретируется как проявление суперпарамагнетизма или состояния спинового стекла. В работах, посвященных магнитным исследованиям ансамблей наночастиц, были получены противоречивые результаты относительно их низкотемпературных свойств [5–9]. Хотя расхождение кривых при низкой температуре отмечалось во всех работах, пики на кривых, полученных в режиме ZFC, наблюдались не всегда [5,8]. Данные для восприимчивости в переменном магнитном поле не соответствовали теоретическим предсказаниям как для суперпарамагнетизма, так и для спинового стекла. Поскольку в настоящей работе расхождение кривых восприимчивости при низких температурах и пики при нагреве наблюдались для объемного образца и для образца № 1, предложенная в [8] простая интерпретация на основе суперпарамагнетизма, возникающего в результате нескомпенсированных магнитных моментов на поверхности наночастиц, является, очевидно, неадекватной. Вместо этого можно предположить появление нескомпенсированных моментов в сильно искаженных областях объемного образца и наночастиц в порах. Такие хаотически расположенные моменты могут приводить к возникновению состояния типа суперспинового стекла, предложенного в [16]. Для наночастиц это не исключает модель ферромагнитной оболочки-антиферромагнитного ядра [9], поскольку структурные искажения сильнее вблизи поверхности.

Как следует из сравнения рис. 1–3, магнитные свойства нанокompозита с меньшим заполнением пор существенно отличаются от свойств как объемного образца, так и композита с большим заполнением пор. Намагниченность образца № 2 не понижается с уменьшением температуры и является относительно слабо необратимой в исследованном интервале температур. В интервале температур от 300 до ~30 К восприимчивость является отрицательной, что означает доминирующую роль диамагнетизма пористой матрицы в этом температурном интервале. В области низких температур восприимчивость резко возрастает с понижением температуры, как и в других образцах, что, вероятно, связано с парамагнитным вкладом от нескомпенсированных магнитных моментов. Ниже 10 К видны небольшие дополнительные вклады в восприимчивость, которые, однако,

не сопровождаются бифуркацией кривых, полученных в условиях ZFC и FC. Таким образом, в образце № 2 отсутствуют заметные проявления суперпарамагнетизма или состояния спинового стекла.

В температурном интервале от 300 до 185 К восприимчивость образца № 2 изменяется линейно, как видно из рис. 2. Ниже 185 К происходит значительное изменение наклона кривых восприимчивости. Следуя [5], можно предположить, что переход от линейной к более сильной температурной зависимости для восприимчивости также связан с фазовым переходом, который смещен ниже 185 К за счет размерных эффектов. В работе [5] было найдено, что для частиц размером 9.1 nm T_{N2} понижалась до 210 К, а для частиц размером 6.6 nm — примерно до 50 К. Этот результат коррелирует с предположением, что при малом заполнении в порах формируются частицы с размером, не превышающим размер пор. Однако изменение наклона для образца № 2 имеет другой знак (по сравнению с остальными исследованными образцами) при фазовом переходе из парамагнитной в несоизмерную фазу и напоминает изменение наклона при переходе из несоизмерной фазы в антиферромагнитную соизмерную фазу. Это позволяет предположить, что при малом заполнении пор для малых частиц окиси меди не формируется промежуточная несоизмерная фаза и реализуется прямой переход из парамагнитного состояния в структуру с соизмерным антиферромагнитным упорядочением.

5. Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что магнитные свойства нанокompозитов на основе пористого стекла с введенными в поры наночастицами окиси меди существенно зависят от степени заполнения пор. Для степени заполнения пор 55% температурная зависимость магнитной восприимчивости была аналогична зависимости $\chi(T)$ в прессованном образце CuO. Наблюдалось похожее расхождение кривых, полученных в режимах ZFC и FC, с пиками на кривых ZFC. В температурной области обратимого поведения восприимчивости в обоих случаях наблюдались характерные изменения наклонов кривых, соответствующие фазовым переходам. Для композита температура Нееля T_{N2} не изменялась по сравнению с объемным образцом. Полученные экспериментальные данные позволили также предположить, что температура Нееля T_{N1} понизилась примерно до 190 К. Для степени заполнения пор 21% поведение намагниченности было практически обратимым в исследованном интервале температур. Излом на зависимости $\chi(T)$ значительно смещался, что дает основание предположить понижение T_{N2} до 185 К.

Список литературы

- [1] T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, A.P. Ramirez. Nature Mater. 7, 291 (2008).

- [2] G. Giovannetti, S. Kumar, A. Stroppa, J. van der Brink, S. Picozzi, J. Lorenzana. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 026 401 (2011).
- [3] P. Toledano, N. Leo, D.D. Khalyavin, L.C. Chapon, T. Hoffmann, D. Meier, M. Fiebig. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 257 601 (2011).
- [4] V. Scagnoli, U. Staub, Y. Bodenthin, R.A. de Souza, M. García-Fernández, M. Garganourakis, A.T. Boothroyd, D. Prabhakaran, S.W. Lovesey. *Science* **332**, 696 (2011).
- [5] A. Punnoose, H. Magnone, M.S. Seehra, J. Bonevich. *Phys. Rev. B* **64**, 174 420 (2001).
- [6] G.N. Rao, Y.D. Yao, J.W. Chen. *IEEE Trans. Magn.* **41**, 3409 (2005).
- [7] S. Rehman, A. Mumtaz, S.K. Hasanain. *J. Nanopar. Res.* **13**, 2497 (2011).
- [8] V. Bisht, K.P. Rajeev, S. Banerjee. *Solid State Commun.* **150**, 884 (2010).
- [9] R.S. Bhalerao-Panajkar, M.M. Shirolkar, R. Das, T. Maity, P. Poddar, S.K. Kulkarni. *Solid State Commun.* **151**, 55 (2011).
- [10] U. Kobler, T. Chattopadhyay. *Z. Phys. B* **82**, 383 (1991).
- [11] F. Wang, T. Zou, Y. Liu, L.-Q. Yan, Y. Sun. *J. Appl. Phys.* **110**, 054 106 (2011).
- [12] M.S. Seehra, Z. Feng, R. Gopalakrishnan. *J. Phys. C* **21**, L1051 (1988).
- [13] S. Sarkar, P.K. Jana, B.K. Chadhuri. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 212 905 (2006).
- [14] E.V. Charnaya, C. Tien, K.J. Lin, Yu.A. Kumzerov. *Phys. Rev. B* **58**, 11 089 (1998).
- [15] И.В. Голосовский, А.А. Набережнов, В.А. Курдюков, I. Mirebeau, G. André. *Кристаллография* **56**, 170 (2011).
- [16] M. Bandyopadhyay, S. Dattagupta. *Phys. Rev. B* **74**, 214 410 (2006).