

03,05,13

## Гетерогенное магнитное состояние в нанокристаллическом оксиде CuO

© А.Е. Ермаков<sup>1</sup>, М.А. Уймин<sup>1</sup>, А.В. Королев<sup>1</sup>, К.Н. Михалев<sup>1</sup>, А.Н. Пирогов<sup>1,2</sup>, А.Е. Теплых<sup>1</sup>, Н.Н. Щеголева<sup>1</sup>, В.С. Гавико<sup>1</sup>, И.В. Бызов<sup>1</sup>, В.В. Майков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: yermakov@imp.uran.ru

(Поступила в Редакцию 10 июля 2014 г.)

В окончательной редакции 8 сентября 2014 г.)

Исследованы структурное состояние и магнитные свойства образцов нанокристаллического оксида меди со средним размером частиц около 40 и 13 nm, синтезированных электровзрывным и газофазным методами соответственно. Образцы изучались с помощью рентгеноструктурного анализа, нейтронографии, магнитных измерений, высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии и ядерного магнитного резонанса на атомах меди. Показано, что в исходном состоянии независимо от метода синтеза наночастицы CuO характеризуются неоднородным магнитным состоянием: наличием дальнего антиферромагнитного порядка, существованием спонтанной намагниченности, особенно при низкой температуре, и парамагнитных центров. Ферромагнитный вклад, вероятно, обусловлен появлением магнитных поляронных состояний из-за фазового расслоения в системе, вызванного избыточными носителями заряда в результате существования точечных дефектов (вакансий в анионной подрешетке) в наносостоянии. В этом состоянии наблюдается неоднородно уширенный спектр ядерного магнитного резонанса, который представляет собой суперпозицию спектров от исходной антиферромагнитной матрицы и от ферромагнитно упорядоченных областей. При большой концентрации ферромагнитно упорядоченных областей в антиферромагнитной матрице регистрируется ЯМР-спектр наночастиц CuO, в основном от областей с ферромагнитной фазой. Появление намагниченности также может быть частично связано с фрустрацией спинов в CuO, и такое состояние предположительно локализовано вблизи наиболее дефектной поверхности наночастиц. Восприимчивость наночастиц в исходном состоянии в высоких полях существенно больше, чем для образцов, прошедших отжиг, что, вероятно, вызвано влиянием высокой концентрации магнитных поляронов. Связь ферромагнитного вклада с размером частиц не обнаружена. Так, в образцах CuO после отжига при 400°C в среде воздуха, когда средний размер наночастиц CuO остается неизменным, полностью исчезает ферромагнитный вклад, при этом магнитное поведение становится качественно подобным поведению в случае массивного CuO.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН (№ 12-П-234-2003) и проекта УрО РАН № 13-24-010-УМА, а также при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 14-02-00032а и 14-03-00949). Исследование осуществлялось с использованием УНУ „ИВВ-2М НМК ИФМ“ по теме ИФМ УрО РАН „Поток“ при поддержке программы исследований УрО РАН „Фундаментальные проблемы физико-технических наук“ (проект № 12-П-2-1019).

### 1. Введение

Исследование и объяснение магнитных свойств частиц, имеющих размеры в нанометровом диапазоне, являются одной из ключевых задач в физике магнитных материалов. В настоящее время магнитные наночастицы широко применяются как активные компоненты феррожидкостей, среды для хранения информации, а также в качестве средств доставки лекарств для биомедицинских приложений. Свойства материалов, состоящих из магнитных наночастиц, определяются как фундаментальными свойствами самих частиц, так и взаимодействиями между ними. Ферромагнитные металлы, особенно из группы 3d-металлов, имеют моменты, величина которых обусловлена коллективизированными электронами и определяется деталями зонной структуры. Исследование чистых металлов в наносостоянии представляет так-

же исключительную техническую сложность, например, из-за невозможности избежать окисления поверхности при взаимодействии с внешней средой.

Напротив, антиферромагнитные полупроводниковые соединения являются относительно стабильными и характеризуются пространственной локализацией валентных электронов. Однако появление дефектов и, как следствие, наличие избыточных носителей заряда могут привести к принципиально другой фундаментальной особенности, а именно к фазовому расслоению системы и возникновению поляронных магнитных состояний в антиферромагнитной (АФ) матрице [1,2]. При этом ориентация каждого момента может изменяться из-за конкурирующих обменных взаимодействий, например, вблизи дефектов в анионной и катионной подрешетках, либо в результате не полностью заполненной координационной оболочки для поверхностных ионов. Таким

образом, антиферромагнитная система является удобной модельной матрицей, в которой разными магнитными методами можно регистрировать появление магнитных неоднородностей в результате различных возмущений в системе (дефекты, допирование и т.д.).

Основное магнитное состояние антиферромагнитных наночастиц может сильно измениться с учетом влияния дефектного состояния, характерного для нанокристаллов, по сравнению с общепринятым поведением, когда предполагается, что они имеют однородное антиферромагнитное и коллинеарное направление спинов и характеризуются неизменной величиной моментов при изменении размера частиц.

Таким образом, имеются веские основания утверждать, что основное магнитное состояние полупроводников, высокотемпературных сверхпроводников и купратов может сильно зависеть от размера наночастиц и дефектных особенностей как поверхности, так и внутренних областей частицы [1–9]. В конечном счете понимание физических свойств, в частности, антиферромагнитных оксидных наночастиц с локализованными магнитными моментами требует детального исследования с использованием современных методов изучения вещества, прежде всего магнитных, а также разнообразных структурных методов (локальных и дифракционных). Продолжение ранее начатых нами [10,11] исследований в этом направлении и будет основной целью настоящей работы, в которой в качестве объекта исследования выбран антиферромагнетик CuO в нанокристаллическом состоянии, синтезированный двумя разными методами.

Оксид меди (CuO) в массивном равновесном состоянии обладает моноклинной кристаллической структурой и является диэлектриком. При его охлаждении до  $T_{N1} = 229$  К происходит переход в несоизмеримую антиферромагнитную фазу, при дальнейшем понижении температуры при  $T_{N2} = 213$  К имеет место переход типа несоизмеримая–соизмеримая антиферромагнитная структура [12–18]. В работе [12] установлено, что ближний антиферромагнитный порядок существует при высоких температурах вплоть до 500 К. Интерес к рассматриваемому соединению возник сразу после открытия высокотемпературной сверхпроводимости в 90-х годах прошлого века в связи с тем, что это простейшее соединение оказалось базовым веществом для синтеза высокотемпературных сверхпроводников. Было проведено изучение электронной и кристаллической структур оксида меди современными экспериментальными методами (электронная микроскопия [19] и ЯМР-исследования [20]). Изменения магнитных свойств CuO по мере уменьшения размеров наночастиц обсуждаются в довольно ограниченном круге работ. В работе [21] по исследованию магнитных свойств наночастиц CuO, полученных химическим методом, при переходе в нанодиапазон (до  $\sim 7$  nm) обнаружено уменьшение температуры Нееля и появление ферромагнитного вклада. Авторы [22] связывают это явление с разупорядочением спинов (отклонение от коллинеарности) преимущественно на поверхности наночастиц, что и приводит к

появлению спонтанного магнитного момента. Как следствие неколлинеарности спинов отмечается рост восприимчивости в высоких магнитных полях с уменьшением размера наночастиц, который обусловлен появлением дополнительного парамагнитного или ферромагнитного вклада [22] и ослаблением обменного взаимодействия между подрешетками.

Изучение магнитных свойств наноразмерного CuO, полученного механоактивацией, показало [23], что механическое измельчение CuO до наноразмерного состояния приводит к разрушению дальнего магнитного порядка или существенному уменьшению температуры антиферромагнитного упорядочения. Так, при измельчении монокристаллического CuO в шаровой мельнице до среднего размера частиц  $\sim 5$  nm антиферромагнитные свойства образцов по данным температурной зависимости магнитной восприимчивости начинают проявляться ниже  $\sim 30$  К [23]. При этом остается открытым вопрос о том, до какой степени разрушается дальний магнитный порядок: до парамагнитного состояния или до ближнего магнитного порядка с фрустрациями.

Авторы работы [24] убедительно продемонстрировали роль дефектов в облученных электронами массивных и нанокристаллических образцах CuO, в которых обнаружено неоднородное магнитное состояние и появление ферромагнитно упорядоченных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , вероятно локализованных около дефектов. При облучении электронами в основном образуются только точечные дефекты, а именно вакансии.

Таким образом, все еще остаются предметом дискуссий роль размера наночастиц, дефектного состояния, способов синтеза и влияние магнитных примесей на формирование магнитных свойств монооксида меди в нанокристаллическом состоянии. Дополнительную информацию о природе парамагнитного или фрустрированного дальнего и ближнего антиферромагнитного порядка могут дать локальные экспериментальные методы.

В настоящей работе проведено подробное исследование магнитных свойств нанокристаллических порошковых образцов соединения CuO, полученных методами газофазного синтеза и электровзрывного нагружения проволоки меди. Для аттестации структурного состояния нанокристаллического CuO мы использовали просвечивающую электронную микроскопию, ЯМР на атомах меди в локальном поле, рентгено- и нейтронографию.

## 2. Образцы и экспериментальные методы

Наночастицы CuO получены методами газофазного синтеза и электровзрывного нагружения. Подробно эти методы синтеза CuO описаны в работах [25–27]. При электровзрывном методе синтеза в результате конденсации в потоке быстро расширяющегося пара образуются частицы очень малых размеров с большой запасенной избыточной внутренней энергией, иногда превышающей

Таблица 1. Параметры исследованных образцов CuO и режимы термообработки

Образец	Метод получения	Дополнительная термообработка	Средний размер, nm	Содержание CuO в образце, vol.%
EW-1	Электровзрыв проволоки меди	Исходное состояние после синтеза	40	85
EW-2	>>>	Отжиг при 400°C 1 h на воздухе	60	100
EW-3	>>>	Отжиг при 600°C 0.5 h на воздухе	70	100
GC-1	Газофазный синтез	Исходный образец после синтеза и выдержки на воздухе при 20°C в течение 5 лет	13	85
GC-2	>>>	Отжиг при 400°C 1 h на воздухе	13	100
GC-3	>>>	Отжиг при 600°C 0.5 h на воздухе	—	100
MC	Химический синтез	Нет	Несколько микронметров	100

в несколько раз теплоту плавления массивного вещества [28]. Предполагается [29], что избыточная энергия запасается в виде энергии поверхности, внутренних дефектов и зарядовых состояний. При газофазном синтезе охлаждение происходит с меньшей скоростью в более равновесных условиях, но некоторая неравновесность может иметь место, так как значительный объем фазы CuO в этом случае формируется путем доокисления на воздухе фазы Cu<sub>2</sub>O при комнатной температуре. Содержание железа в проволоке, из которой были получены все исследуемые нанопорошки, по данным химического анализа составляло не более 0.008 wt.%.

Обозначения нанокристаллических образцов приведены в табл. 1. Там же дано обозначение микрокристаллического порошкового образца оксида меди MC, использованного в настоящей работе для сравнения.

Средний размер частиц, полученных разными методами, был оценен с помощью анализа данных просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп Philips CM30) и рентгеноструктурных данных.

Спектры ЯМР Cu получали на фазокогерентном импульсном спектрометре в локальном поле при температуре  $T = 4.2$  К. Изотермы  $M(H)_{T=\text{const}}$  ( $M$  — намагниченность,  $H$  — напряженность магнитного поля) и политермы  $M(T)_{H=\text{const}}$  были получены на СКВИД-магнитометре MPMS-5XL (Quantum Design). Измерения намагниченности при комнатной температуре осуществлялись также на весах Фарадея в полях до 12 кОе.

Рентгеноструктурные дифракционные исследования проводились на дифрактометре ДРОН-6 в излучении  $K\alpha$  хрома ( $\lambda = 2.29$  Å). Нейтронографические дифракционные исследования проводились с помощью дифрактометра Д-3, смонтированного на одном из каналов реактора ИВВ-2М (г. Заречный, Свердловская область). Падающий нейтронный пучок имел длину волны  $\lambda = 2.43$  Å. Для расчета нейтронограмм был использован программный пакет Fullprof [30].

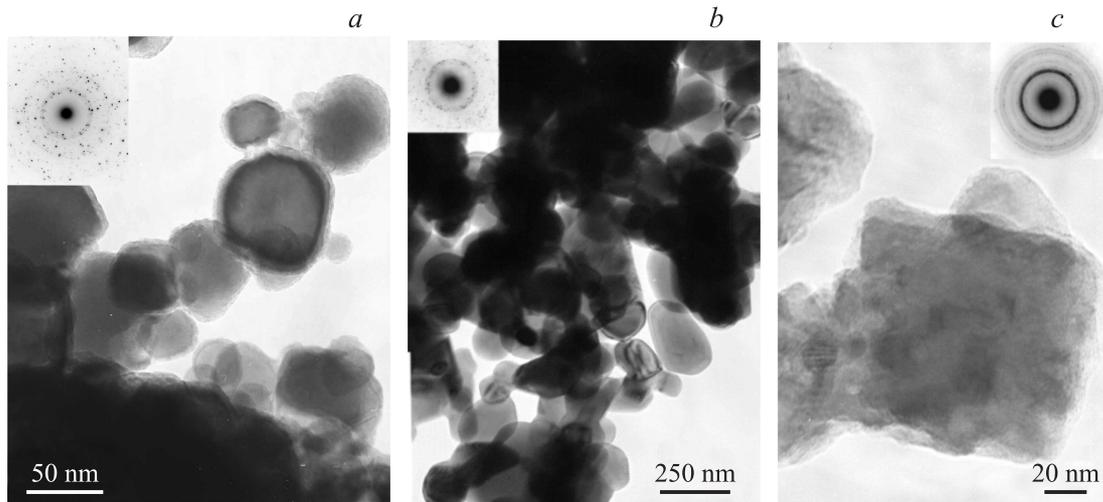
### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Электронная микроскопия. Электронно-микроскопические измерения были проведены для электровзрывных (EW-1, EW-3) и газофазных (GC-1 и GC-2) образцов. Некоторые результаты этих измерений представлены на рис. 1, *a–c*.

Видно (рис. 1, *a*), что в исходных нанопорошках оксида меди, полученных электровзрывом проволоки (EW-1) на воздухе, наночастицы по форме близки к сферическим, а распределение частиц по размеру лежит в диапазоне примерно от 15 до 50 nm. Средний размер частиц по рентгеноструктурным данным составляет около 40 nm. На поверхности большинства наночастиц наблюдается слой с нерегулярной и размытой структурой. Приведенная на вставке электронограмма демонстрирует только рефлексы от фазы CuO, а фаза Cu<sub>2</sub>O (около 15%) не регистрируется, возможно из-за локальности метода.

Электронно-микроскопическое изображение образца, отожженного при 600°C в течение 0.5 h (EW-3), представлено на рис. 1, *b*. Видно, что форма значительной части микрочастиц уже отличается от сферической, а средний размер этих частиц существенно возрос — примерно до 70 nm. Следует отметить важное обстоятельство, структурное состояние поверхности наночастиц CuO после отжига стало более совершенным по сравнению с исходным образцом (ср. рис. 1, *a* и *b*). По данным рентгеноструктурного анализа и электронной дифракции количество фазы CuO увеличилось от 85 vol.% в исходном состоянии до 100 vol.% после отжига (табл. 1). В исходном образце EW-1 наблюдаются также дополнительные слабые отражения, предположительно от гидроксокарбонатов меди типа азурита Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [31].

Методом газофазного синтеза не удается получить однофазные порошки оксида меди CuO: в образцах остается большое количество фазы Cu<sub>2</sub>O (более 50 vol.%). При длительной выдержке на воздухе (год и более) при комнатной температуре фаза Cu<sub>2</sub>O постепенно трансформируется в CuO (табл. 1). В образце GC-1 после пяти лет хранения на воздухе количество фазы CuO составило 85 vol.%, а фазы Cu<sub>2</sub>O — 15 vol.%. На основе электронно-микроскопических данных можно сделать вывод, что в каждой частице размером 30–50 nm присутствует несколько зерен фазы CuO, средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) которых, согласно рентгеновским данным, составляет око-



**Рис. 1.** Исходный нанопорошок CuO, полученный электровзрывным методом (EW-1) (a), нанопорошок CuO (EW-3) после отжига исходного порошка EW-1 на воздухе при температуре 600°C в течение 0.5 h (b) и исходный образец CuO, полученный газозольным методом (GC-1) (c).

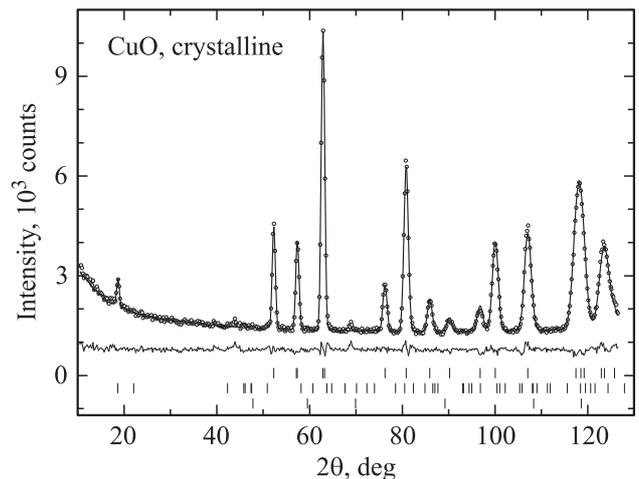
ло 13 nm. На поверхности частиц наблюдается тонкий слой, предположительно такого же карбоната меди, как и для электровзрывного порошка. Отжиг при 400°C позволяет получить 100% фазы CuO, при этом размер ОКР фазы CuO остается практически неизменным. Учитывая данные по фазовому составу и принимая во внимание существенно более высокие значения восприимчивости фазы CuO по сравнению с Cu<sub>2</sub>O, можно считать, что изучаемые магнитные свойства характеризуют именно эту фазу как в исходном, так и в отожженных состояниях.

**3.2. Нейтронографические и рентгеноструктурные исследования.** Ранее магнитная структура CuO в массивном состоянии была исследована методом нейтронной дифракции на поли- и монокристаллических образцах в [12,16]. В этих работах был сделан вывод, что антиферромагнитная структура CuO может быть описана волновым вектором  $\mathbf{k} = (0.5, 0, -0.5)$ . Однако авторы [32], анализируя данные [12,16], пришли к заключению, что правильный вектор равен  $\mathbf{k} = (0.25, 0, -0.5)$ . Согласно [12,16,32], магнитные моменты ионов меди коллинеарны и ориентированы вдоль *b*-оси.

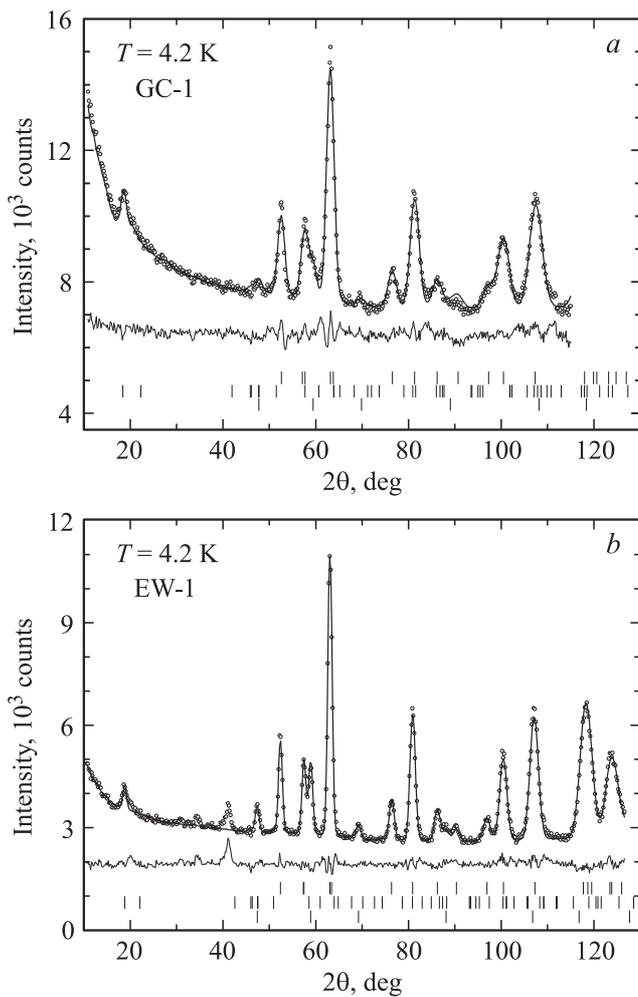
В настоящей работе мы дополнительно исследуем нейтронографически CuO в массивном поликристаллическом состоянии и проводим сравнение его с CuO в нанокристаллическом состоянии. На рис. 2 показана нейтронограмма массивного образца CuO при температуре 4.2 К (точки). Из расчета дифракционной картины (сплошная линия) следует вывод, что структура массивного CuO описывается волновым вектором  $\mathbf{k}_5 = (0.5, 0, -0.5)$ , что согласуется с данными [12,16].

Для того чтобы найти ориентации магнитных моментов ионов меди, мы выполнили симметричный анализ магнитных структур, которые возможны для этого волнового вектора, пространственной группы *C2/c* и четырех ионов в позиции 4c: 1 (0.25, 0.25, 0), 2 (0.75,

0.75, 0), 3 (0.75, 0.25, 0.5), 4 (0.25, 0.75, 0.5). Согласно симметричному анализу, состав магнитного представления включает в себя два неприводимых представления:  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Каждое из них является одномерным и трижды входит в состав магнитного представления. Наилучшее согласие (фактор сходимости  $\chi^2 = 2.8$ ) между экспериментальными точками и расчетной кривой достигается, если принять, что магнитная структура описывается базисными функциями представления  $\tau_2$ . В этом случае магнитные моменты ионов меди ориентированы вдоль направления [010], а моменты ионов Cu<sub>1</sub>, Cu<sub>3</sub> и Cu<sub>4</sub>



**Рис. 2.** Нейтронограмма массивного образца CuO при температуре 4.2 К. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет. Внизу под нейтронограммой (сверху вниз) приведены разностная кривая между расчетными значениями и экспериментальной кривой и положения структурных рефлексов фазы CuO, расчетные магнитные рефлексы для АФ-фазы CuO, положения структурных рефлексов фазы Cu<sub>2</sub>O (три ряда штрихов).



**Рис. 3.** Экспериментальные (точки) и рассчитанные (сплошные линии) нейтронограммы нанокристаллических исходных образцов  $\text{CuO}$  после газофазного синтеза (GC-1) (a) и электровзрывного нагружения (EW-1) (b). Под нейтронограммой (сверху вниз) показаны разностная кривая между расчетными значениями и экспериментальной кривой и положения структурных рефлексов фазы  $\text{CuO}$ , расчетные магнитные рефлексы для АФ-фазы  $\text{CuO}$ , положения структурных рефлексов фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  (три ряда штрихов).

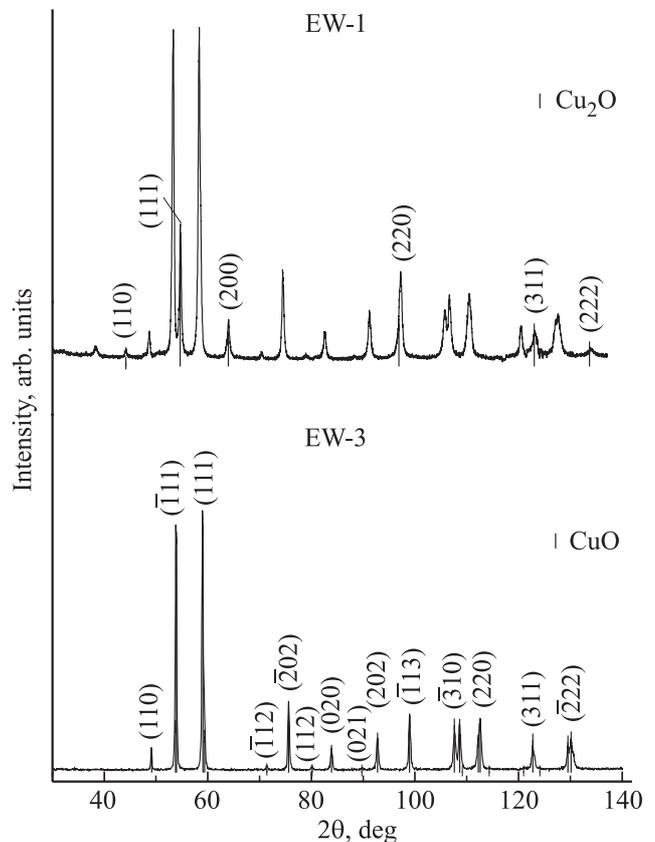
антипараллельны моменту  $\text{Cu}_2$ . Величина магнитного момента равна  $\mu_{\text{Cu}} = 0.80(3)\mu_{\text{B}}$ . Отличие магнитного момента  $\mu_{\text{Cu}}$  от единицы, вызванное частичным перекрытием орбиталей меди и кислорода, часто наблюдается для соединений на основе  $\text{CuO}$ . Так, в монокристалле  $\text{CuO}$  магнитный момент  $\mu_{\text{Cu}}$  равен  $0.65\mu_{\text{B}}$  [12]. Результаты, полученные нами для массивного образца  $\text{CuO}$ , хорошо согласуются с приведенными в [12,16].

На рис. 3, a, b показаны наблюдаемые (точки) (при 4.2 К) и рассчитанные (сплошные линии) нейтронограммы нанокристаллических образцов газофазного синтеза (GC-1) и электровзрывного нагружения (EW-1).

Качественно нейтронограммы подобны друг другу. Различие состоит в том, что ширина дифракционных линий на нейтронограмме порошка  $\text{CuO}$ , синтезирован-

ного газофазным методом, несколько больше, чем в случае образца, полученного электровзрывным способом. Это связано с меньшим средним размером наночастиц оксида меди, полученного методом газофазного синтеза. Отметим, что рефлексы (около  $2\theta \approx 42^\circ$ ), принадлежащие фазе азурита (карбонат меди), лучше разрешаются для электровзрывного порошка. Из магнитных пиков, происходящих от рассеяния нейтронов на антиферромагнитной структуре  $\text{CuO}$ , отчетливо регистрируется ( $2\theta \approx 18.6^\circ$ ) только один рефлексоначальник (0.5, 0, -0.5), его интенсивность более чем на порядок превосходит интенсивности остальных магнитных рефлексов. Показанные на рис. 3 расчетные линии (магнитной структуры АФ- $\text{CuO}$ ) соответствуют той же самой модели магнитной структуры, которая была описана выше для массивного кристаллического образца. Наблюдается хорошее согласие между экспериментальной и расчетной нейтронограммами (разностная кривая демонстрирует хорошее соответствие кривых, рис. 3, a, b).

Фазовый состав образцов, определенный с помощью нейтронограмм, демонстрирует преимущественное содержание фазы  $\text{CuO}$  в электровзрывных образцах (свыше 88%). При  $2\theta = 40.8^\circ$  на нейтронограмме EW-образцов наблюдается рефлекс, не принадлежащий ни  $\text{CuO}$ , ни  $\text{Cu}_2\text{O}$ . При рентгеноструктурном и ранее выполнен-



**Рис. 4.** Дифрактограммы электровзрывного нанокристаллического образца  $\text{CuO}$  сразу после синтеза (EW-1) и последующего отжига (EW-3, отжиг при  $600^\circ\text{C}$  в течение 0.5 h часа).

Таблица 2. Структурные параметры образцов CuO и магнитный момент ионов меди

Параметр	Образцы CuO				
	Массивный (4.2 К)	EW-1		GC-1	
		4.2 К	293 К	4.2 К	293 К
$O, y$	0.4172(7)	0.4172(11)	0.422(1)	0.4196(14)	0.4252(13)
$a, \text{Å}$	4.6993(2)	4.694(4)	4.679(1)	4.668(3)	4.666(1)
$b, \text{Å}$	3.4301(2)	3.427(1)	3.419(1)	3.420(2)	3.4308(8)
$c, \text{Å}$	5.1504(3)	5.142(1)	5.126(1)	5.156(1)	5.130(1)
$\beta, \text{deg}$	99.56(2)	99.70(1)	99.54(1)	99.47(1)	99.23(1)
$\mu_{\text{Cu}}, \mu\text{B}$	0.69(2)	0.72(3)	—	0.80(4)	—
$\text{Chi}^2$	2.61	3.65	2.23	3.45	5.44

Примечание.  $y$  — безразмерная координата кислорода на оси  $b$ , равная отношению  $y/b$ ;  $a, b, c$  — параметры решетки;  $\beta$  — угол между осями  $a$  и  $c$  решетки CuO;  $\mu_{\text{Cu}}$  — величина магнитного момента иона меди;  $\text{Chi}^2$  — средневзвешенный глобальный фактор соответствия.

ном спектральном анализе [25], а также по литературным данным [31] удалось установить, что эта линия принадлежит, скорее всего, гидроксокарбонатам меди  $\text{Cu}_3(\text{OH})_3(\text{CO}_3)_2$ . На рис. 4 представлены дифрактограммы электровзрывных порошков EW-1 и EW-3. Дифрактограмма на рис. 4,  $a$  соответствует двухфазному состоянию исходного порошка EW-1 ( $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), при этом концентрация фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$  составляет около 15%. После отжига на воздухе  $\text{Cu}_2\text{O}$  превращается в стабильный  $\text{CuO}$ , а неустойчивый карбонат меди разлагается с образованием  $\text{CuO}$ , воды и  $\text{CO}_2$ . На разложение карбоната меди указывает отсутствие рефлекса при  $2\theta = 38.5^\circ$  на дифрактограмме отожженного образца. Не исключено, что размытое поверхностное состояние наночастиц в исходном состоянии до отжига (рис. 1,  $a$ ) обусловлено присутствием неустойчивого карбоната.

Значения структурных параметров и магнитные моменты, полученные при анализе нейтронограмм, представлены в табл. 2 для образцов EW-1 и GC-1, исследованных при 4.2 К и комнатной температуре, в сравнении с массивным  $\text{CuO}$  при 4.2 К.

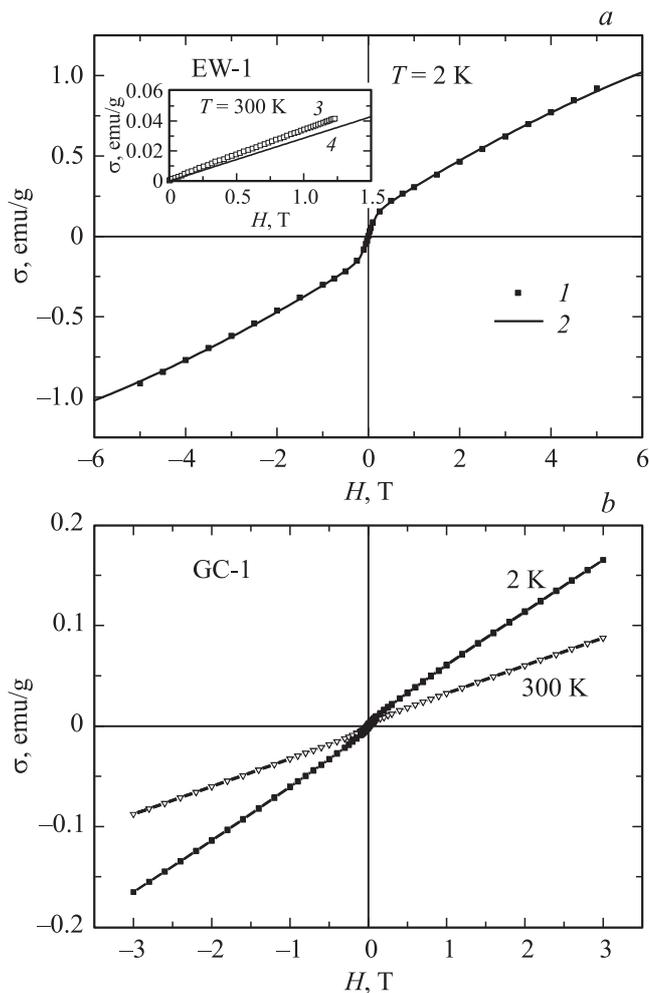
Можно утверждать, что параметры для всех образцов близки между собой. К сожалению, полученные значения параметров для исследуемых нанокристаллических порошков не позволяют сделать вывод о зависимости структурных параметров от размера наночастиц.

3.3. Магнитные свойства. На рис. 5,  $a$  приведены кривые намагничивания нанокристаллического образца EW-1 при 2 К, а также при 300 К (на вставке). При 300 К наблюдается линейная полевая зависимость удельной намагниченности  $\sigma$ , характерная для массивного антиферромагнетика  $\text{CuO}$ . В то же время при 2 К функция  $\sigma(H)$  является почти линейной в области больших значений напряженности магнитного поля  $H$ , но при малой напряженности  $H$  хорошо регистрируется дополнительный ферромагнитный вклад, имеющий гистерезисные свойства при 2 К. Величина коэрцитивной силы для образца EW-1 при 2 К составляет около 350 Ое. Кроме того, наблюдается сдвиг петель гистерезиса обменной природы при охлаждении в магнитном поле от комнатной температуры до 2 К, свидетельствующий,

например, о сосуществовании ферро- и антиферромагнитных фаз. При этом следует предполагать, что в антиферромагнитной фазе существует кристаллографическая анизотропия значительной величины. Действительно, в работах [33,34] получено экспериментальное подтверждение существования размороженного орбитального вклада иона меди, способного объяснить появление анизотропии.

Таким образом, анализируя зависимость  $\sigma(H)$  при 2 К, можно выделить два вклада в намагниченность образца: ферромагнитный вклад в малых полях и близкую к линейной полевую зависимость в более высоких полях. Следует отметить, что наклон линейной зависимости при 2 К в несколько раз больше, чем при 300 К, что не соответствует температурной зависимости восприимчивости массивного  $\text{CuO}$ , где восприимчивость при 2 К оказывается меньше, чем при 300 К (рис. 5). Таким образом, требуют объяснения две особенности на кривой намагничивания: быстрый рост намагниченности (ферромагнитного типа) в малых полях и аномально высокая восприимчивость в больших полях при 2 К.

При анализе магнитных свойств дисперсных слабомагнитных порошков всегда следует учитывать возможные загрязнения ферромагнитными примесями, например частицами железа или оксидами железа. В исследуемых образцах содержание железа не превышает 0.008 wt.% Fe. Если допустить, что примесь неокисленного железа полностью кластеризована, максимальная намагниченность от примеси была бы примерно равна 0.018 emu/g при 2 К. Остаточная намагниченность ферромагнитного вклада в  $\text{CuO}$ , определенная путем экстраполяции линейной части функции  $M(H)$  при 2 К к нулевому полю, для EW-1 равна 0.15 emu/g, что почти на порядок больше, чем может обеспечить примесь железа. Как показано далее, из анализа спектров ЯМР также следует, что размытый характер спектров имеет внутреннюю природу и не связан с ферромагнитными примесями в исходных компонентах. Очень слабая ферромагнитная компонента наблюдается и при комнатной температуре, свидетельствуя скорее, например, о влиянии ферромагнитных полярных состояний



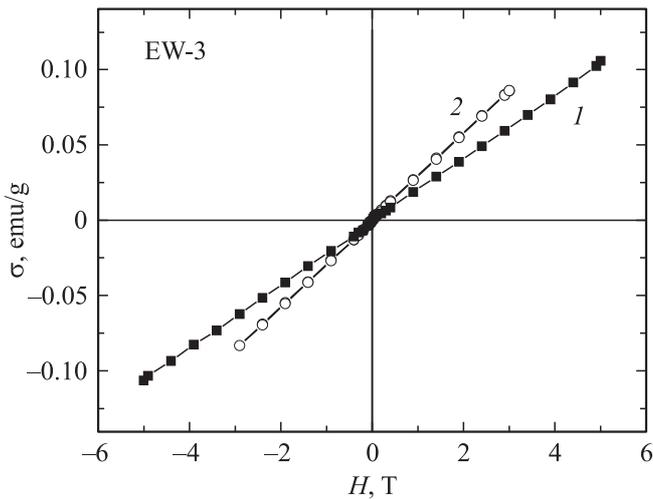
**Рис. 5.** *a)* Кривые намагничивания образца  $\text{CuO}$ , полученного методом электровзрывного нагружения, EW-1 при 2 К (точки 1) и расчетная кривая намагничивания (сплошная линия 2) при 2 К с носителями и величиной магнитного момента  $0.8\mu_B$  (концентрация 7 at.%) и моментом  $50\mu_B$  (концентрация 0.3 at.%). На вставке приведены экспериментальные кривые намагничивания образца  $\text{CuO}$  EW-1 при комнатной температуре в поле до 12 кОе (точки 3) и расчетная кривая намагничивания (сплошная линия 4). *b)* Экспериментальные кривые намагничивания образца  $\text{CuO}$  GC-1 при 2 и 300 К.

с низкой температурой упорядочения, чем о вкладе ферромагнитных примесей  $3d$ -металлов, которые при комнатной температуре должны были мало измениться по сравнению с намагниченностью при 2 К. Отсутствие значительного вклада ферромагнитного типа от ферромагнитных примесей при комнатной температуре в принципе возможно, если они имеют малый размер. В этом случае при 2 К вклад от такого рода частиц должен был бы регистрироваться как ферромагнитный или суперпарамагнитный. Небольшой подъем намагниченности в малых полях мог бы быть описан в модели суперпарамагнетизма. Однако кривая намагничивания в этом случае должна описываться функцией Ланжевена и быть существенно нелинейной, что не наблюдается экс-

периментально. Однако если предполагать, что величина носителя магнитного момента является относительно небольшой (порядка или меньше  $1\mu_B$ ), что может быть связано с появлением магнитных поляронных состояний парамагнитного типа, то кривые намагничивания в высоких полях могут быть почти линейными. В этом случае вид кривых намагничивания для антиферромагнетика и парамагнетика будет близким (ср. кривые 1 и 2 на рис. 5, *a*). Кривая намагничивания 1, измеренная при 2 К (из которой вычтен антиферромагнитный вклад), хорошо описывается расчетной кривой 2, полученной в предположении существования 7 ат.% (от общего количества атомов в образце) носителей магнитного момента, каждого с величиной момента, равным  $0.8\mu_B$  [24]. Начальный участок кривой намагничивания описывается вкладом более крупных областей с суммарной величиной магнитного момента около  $50\mu_B$ , а их концентрация примерно в 10 раз меньше и составляет  $\sim 0.3$  ат.%. На вставке к рис. 5, *a* приведены экспериментальная кривая намагничивания в полях до 12 кОе и расчетная кривая с величиной момента  $0.8\mu_B$  при 300 К. Антиферромагнитная матрица учтена линейным членом с восприимчивостью  $2.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ . Наблюдается удовлетворительное согласие экспериментальной и расчетной кривых намагничивания. Линейность кривой намагничивания в высоких полях заметно возрастет, если уменьшить величину магнитного момента носителя до значений менее  $0.8\mu_B$  (не обязательно  $\text{Cu}^{2+}$ ). Очевидно, при этом концентрация таких парамагнитных центров должна соответственно увеличиться.

Остаточная намагниченность наблюдается и для газофазного порошка GC-1. Она оказалась существенно меньшей, чем для электровзрывного порошка EW-1, несмотря на то что концентрация железа в порошках одинакова (0.008 wt.% Fe). Этот результат подтверждает, что магнитные свойства наночастиц  $\text{CuO}$  связаны с дефектным состоянием наночастиц, а не с примесями. Действительно, отжиг образцов полностью устраняет ферромагнитный вклад, переводя систему в более равновесное малодефектное состояние. Так, величина ферромагнитного вклада при 6 К после отжига образца EW-1 ( $600^\circ\text{C}$ , 0.5 h) оказывается равной примерно  $0.004 \text{ emu/g}$ , в то время как экстраполированный ферромагнитный вклад для исходного порошка был равен  $0.15 \text{ emu/g}$ .

Итак, почти линейный участок кривой намагничивания в высоких полях при 2 К для образцов EW-1 и GC-1 может быть описан в модели антиферромагнитной матрицы  $\text{CuO}$  с поляронными состояниями (ферромагнитной или парамагнитной природы). В модели поляронных состояний можно задать величину магнитного момента полярона и их концентрацию для удовлетворительного описания кривой намагничивания во всей области полей и температур, что позволяет объяснить высокую величину восприимчивости или наклон линейного участка для исходного  $\text{CuO}$  в наносостоянии, который почти на порядок больше, чем для массивного антиферромагнетика  $\text{CuO}$ . Ферромагнитный вклад объясняется существованием магнитных областей большего размера. У нас



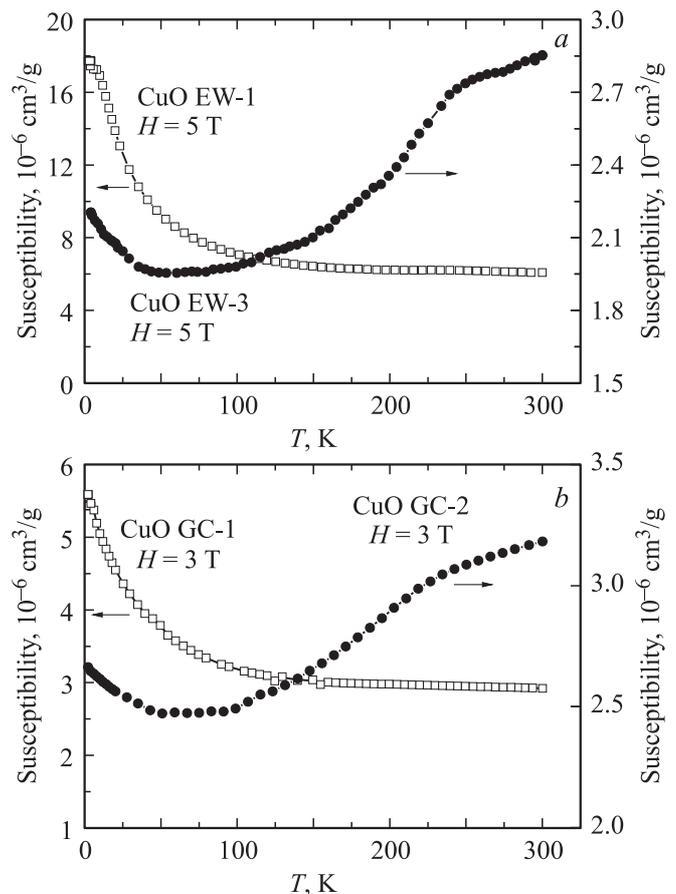
**Рис. 6.** Кривые намагничивания при 6 (1) и 300 К (2) нанокристаллического порошка CuO EW-3, полученного после отжига исходного образца EW-1 в атмосфере воздуха при 600°C в течение 0.5 h.

нет убедительных доказательств изменения температуры Нееля с размером наночастиц, поэтому мы не можем утверждать, что наклон связан с низкими значениями температуры Нееля, отмечаемыми в литературе [22] для частиц CuO малого размера.

На рис. 6 приведены кривые намагничивания (при 300 К и 6 К) нанокристаллического порошка EW-3, подвергнутого высокотемпературному отжигу в атмосфере воздуха для получения равновесного структурного состояния. В результате отжига при 600°C (образец EW-3) заметно увеличивается средний размер частиц до 70 nm (рис. 1, b). Величина намагниченности (например, в поле 40 kOe) для отожженного образца составляет примерно 0.08 emu/g, а для исходного порошка почти на порядок больше и равна 0.77 emu/g (ср. с рис. 5, a). Таким образом, значение восприимчивости в отожженном образце практически такое же, как в массивном состоянии. Эти результаты могут быть объяснены в предположении, что в образцах отжиг приводит к уменьшению концентрации дефектов и носителей заряда, которые являются источниками поляронных состояний, и, как следствие, свойства отожженных порошков CuO оказываются близкими к свойствам в массивном состоянии. Следует подчеркнуть важный факт, что отжиг исходного нанокристаллического порошка CuO, синтезированного газофазным методом при температуре 400°C, по рентгеновским данным практически не изменяет размер наночастиц. При этом магнитные свойства образца радикально изменяются (ср. на рис. 7, b образцы GC-1 и GC-2, полученные до и после отжига соответственно). Таким образом, магнитные свойства образцов в основном обусловлены дефектностью наночастиц CuO, которая может изменяться в зависимости от способа синтеза нанопорошков и последующей термообработки.

Для отожженных образцов, полученных разными методами (рис. 6), существенно бóльшая величина на-

магниченности и линейность кривой намагничивания при 300 К вызвана в первую очередь известным экспериментальным фактом, а именно существованием сильно выраженного ближнего антиферромагнитного порядка в CuO, сохраняющегося вплоть до температур выше 500 К [35]. Температурные зависимости восприимчивости для отожженных образцов CuO (EW-3 и GC-2) приведены на рис. 7, a и b, из которых действительно видно, что ближний антиферромагнитный порядок сохраняется до высоких температур и является типичным для массивного антиферромагнетика CuO. Различия в величине восприимчивости и характере ее температурной зависимости исходных и отожженных электровзрывных (EW-1 и EW-3, рис. 7, a) и газофазных (GC-1 и GC-2, рис. 7, b) образцов можно связать с существованием магнитных поляронных состояний, вызванных наличием дефектов в образцах после синтеза. На температурной зависимости восприимчивости исходных нанокристаллических образцов (EW-1 и GC-1, рис. 7, a, b) уже выше 150 К практически отсутствуют признаки ярко выраженного короткодействующего отрицательного обменного взаимодействия, характерного только для массивного состояния CuO и состояний после отжига,

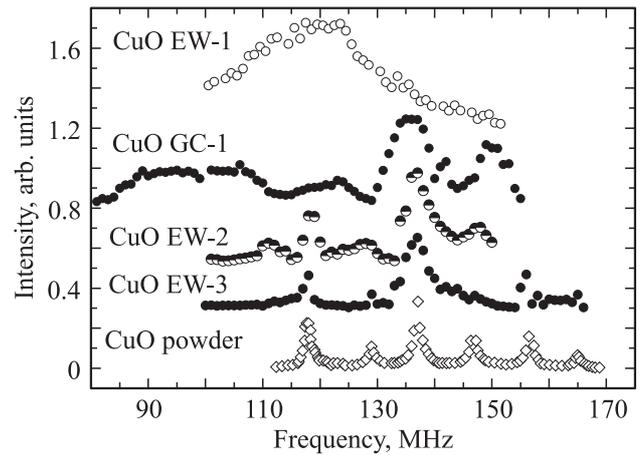


**Рис. 7.** Температурные зависимости восприимчивости исходного (EW-1) и отожженного при 600°C в течение 0.5 h (EW-3) образцов CuO (a) и исходного (GC-1) и отожженного при 400°C (GC-2) образцов CuO (b), измеренные в разных полях.

проявляющегося в росте восприимчивости по мере повышения температуры. При низкой температуре в определенной области температур вид температурной зависимости восприимчивости может быть описан законом Кюри. Аналогичное поведение температурной зависимости восприимчивости для частиц малого размера наблюдалось и для нанопорошка CuO, синтезированного химическим способом [22].

Из анализа температурной зависимости восприимчивости (в интервале ниже 150 К, но выше 50 К), считая восприимчивость АФ-матрицы не зависящей от температуры, можно оценить значение постоянной Кюри и вычислить эффективный магнитный момент на формульную единицу для исходных образцов CuO (EW-1 и GC-1). Указанный температурный интервал выбран таким образом, чтобы описать температурную зависимость обратной восприимчивости законом Кюри, исключая ферромагнитное упорядочение. После соответствующих вычислений величина  $\mu_{\text{eff}}^2$  на формульную единицу (CuO) равна  $\sim 0.03 \mu_B^2$  и  $0.13 \mu_B^2$  для образцов GC-1 и EW-1 соответственно. Эти результаты позволяют не только оценить величину квадрата магнитного момента на формульную единицу, но и показать, что количество носителей магнитного момента, которые мы связываем с магнитным поляронным состоянием в наночастицах, полученных разными методами, существенно различается. Так, в газофазных нанопорошках CuO, которые являются более совершенными сразу после синтеза, концентрация таких носителей в несколько раз меньше, чем для электровзрывных порошков, что соответствует экспериментальным наблюдениям. При этом мы полагаем, что величина магнитного момента полярона в порошках, полученных разными методами, примерно одинакова. Строго говоря, мы должны нормировать значения  $\mu_B^2$  на концентрацию носителей магнитного момента, обусловленных дефектами в нанопорошках EW-1 и GC-1, магнитные параметры которых нам пока неизвестны.

Мы полагаем, что основной причиной существования неоднородного магнитного состояния в CuO (наличие наряду с антиферромагнитным состоянием также ферромагнитной и парамагнитной компонент) является дефектное состояние синтезированных нанопорошков, что приводит к фазовому расслоению в системе. Как предполагается в ряде работ, например в [24,36,37], основной вклад могут вносить, например, вакансии в кислородной подрешетке в нанокристаллических порошках, особенно сразу после синтеза. Очевидно, появление вакансий приводит к появлению носителей заряда, например электронов. Разумно полагать, что преимущественно несовершенное состояние локализовано в поверхностных слоях нанокристаллических порошков [38]. Об этом свидетельствуют электронно-микроскопические данные, полученные на исходных образцах и образцах, прошедших отжиг. Как указывалось, после отжига наблюдаются более отчетливый контраст и резкая граница раздела на поверхности наночастиц, свидетельствующая о большем совершенстве и равновесной структуре поверхности (ср. рис. 1, *a* и *b*).



**Рис. 8.** Спектры ЯМР на ядрах меди в образцах CuO EW-1 (исходный) и CuO GC-1 (исходный) и электровзрывных образцах, отожженных в режимах 400°C/1 h (EW-2) и 600°C/0.5 h (EW-3), измеренные при 4.2 К. Спектры крупнокристаллического порошка (CuO powder) взяты из работы [20].

Таким образом, дефектное состояние, в результате которого появляются дополнительные носители заряда, может явиться причиной фазового электронного расслоения в системе, сопровождающегося формированием магнитных поляронных состояний в АФ-матрице. Это в свою очередь приводит к существенному росту восприимчивости, особенно при низких температурах в высоких полях, по сравнению с имеющей место для массивного антиферромагнетика CuO, что и наблюдается экспериментально.

**3.4. ЯМР-исследования.** Спектры ЯМР при 4.2 К на ядрах меди в исследуемых образцах электровзрывного нагружения в исходном состоянии (EW-1) и после отжига в режимах 400°C/1 h (EW-2) и 600°C/0.5 h (EW-3) в сравнении со спектрами массивного CuO представлены на рис. 8.

Для антиферромагнетика CuO в спектре ЯМР в локальном поле должно наблюдаться шесть линий [20]: по три линии для каждого изотопа меди (для  $^{65}\text{Cu}$  и  $^{63}\text{Cu}$ ). Эти три линии включают центральный переход в локальном поле ( $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) и два сателлита с переходами ( $3/2 \leftrightarrow 1/2$ ,  $-3/2 \leftrightarrow -1/2$ ), возникающие из-за взаимодействия квадрупольного момента ядра меди с градиентом электрического поля окружения [39] (рис. 8, спектры CuO powder). Спектр ЯМР  $^{63,65}\text{Cu}$  образца EW-1 представляет собой неоднородно уширенную линию с максимумом вблизи  $\sim 120$  МГц. Уширение настолько велико, что превышает квадрупольное уширение первого порядка (квадрупольная частота  $\sim 20$  МГц для  $^{63}\text{Cu}$ ).

Такая форма спектра ЯМР свидетельствует о значительном распределении сверхтонких полей на позициях меди в наночастицах CuO, потому что ларморовская частота сравнима в данном случае по порядку величины с шириной самого спектра. Эти данные подтверждают сделанный выше вывод о неоднородном магнитном состоянии синтезированных нанопорошков CuO. Объ-

яснить такое поведение спектра, например, наличием частиц ферромагнитного железа трудно, так как для формирования сигнала такой величины требуется очень высокое содержание железа (несколько процентов), что не соответствует данным химического анализа. Кроме того, следует принять во внимание, что сигнал может формироваться только от  $^{57}\text{Fe}$ , имеющего ядерный спин, а в этом случае концентрация железа должна быть уменьшена еще примерно в 50 раз с учетом естественного содержания изотопа  $^{57}\text{Fe}$  в железе не более 2%. С другой стороны, очевидно, что макроскопическая примесь, например примесь железа, не исчезает при отжиге, при этом на отожженных образцах (рис. 8, спектры ЯМР для образцов EW-2, EW-3) низкочастотной широкой линии уже не видно.

В спектрах ЯМР (рис. 8, CuO GC-1) на исходном газофазном порошке GC-1 одновременно наблюдается сигнал от антиферромагнитной матрицы и областей со спонтанной намагниченностью. Возможность одновременно наблюдать сигналы от матрицы CuO и магнитных областей, вероятно, обусловлена тем, что абсолютная величина магнитного вклада для GC-1 существенно меньше, чем для взрывного порошка EW-1. Так, для сравнения (ср. рис. 5, *a* и *b*) удельная намагниченность (ферромагнитный вклад) при 2 К для EW-1 составляет 0.15 emu/g, в то время как для GC-1 удельная намагниченность равна 0.006 emu/g, т. е. в 25 раз меньше. Это дает основание считать, что нанокристаллическая структура CuO, полученного при взрывном нагружении, более несовершенная и дефектная, и предполагать, что магнитный вклад, определяющий вид спектра ЯМР, вызван дефектностью CuO в результате неравновесного синтеза. Этот экспериментальный результат также убедительно доказывает, что сигнал, ответственный за магнетизм, не связан с присутствием железа (концентрация железа одинакова в обоих нанопорошках), а определяется формированием ферромагнитного порядка вблизи дефектов фазы CuO. Таким образом, наиболее вероятно, что регистрируемый спектр наночастиц исходного неотожженного образца CuO представляет собой в основном доминирующий спектр ЯМР от ферромагнитно упорядоченных областей. Именно поэтому на фоне записываемой сильно уширенной линии от дефектных областей образца EW-1 не видно линий, соответствующих спектру антиферромагнитной матрицы (рис. 8). Для более совершенного нанопорошка GC-1, в котором ферромагнитный вклад существенно меньше, наблюдается сосуществование линий как от антиферромагнетика, так и от областей со спонтанным магнитным моментом.

Подобные спектры ЯМР на меди (как для образца EW-1) в локальном поле со значительным неоднородным распределением сверхтонких полей ранее наблюдались в электронно-допированных высокотемпературных сверхпроводниках на основе меди [40–42], где условия синтеза предполагали возникновение значительного количества структурных дефектов. В этих соединениях было обнаружено микроскопическое фазовое расслоение на магнитную фазу (с дальним магнитным порядком

при гелиевых температурах) и металлическую сверхпроводящую фазу. Температурная зависимость магнитной восприимчивости, измеренная на поликристаллическом образце  $\text{Sr}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{CuO}_2$  в [41], была аналогична нашим данным, полученным на образцах CuO EW-1 и GC-1 (рис. 7, *a* и *b*). Авторы работы [41] не обсуждают механизм появления уширенной линии в ЯМР-спектре при электронном допировании сверхпроводника, однако можно полагать, что природа возникновения таких спектральных особенностей и в нанокристаллическом CuO, и в  $\text{Sr}_{0.93}\text{La}_{0.07}\text{CuO}_2$  является общей и связана с формированием поляронных состояний при фазовом расслоении системы при допировании электронами. Дополнительные носители заряда в CuO в наносостоянии вызваны, вероятно, дефектами в анионной подрешетке.

Данные магнитной нейтронографии свидетельствуют о сохранении дальнего магнитного порядка у этого наноструктурированного образца (по крайней мере, у части образца при низких температурах), а представленные выше магнитные измерения позволяют считать, что часть образца (вероятно, вблизи поверхности наночастиц) перешла в ферромагнитное поляронное состояние. В этом случае можно предположить, что наблюдаемый неоднородно-уширенный спектр представляет собой суперпозицию двух (или более) спектров: один — от исходной антиферромагнитной структуры, сохраняющейся у части образца вблизи ядра наночастиц, а другой — от ферромагнитно упорядоченных областей вблизи поверхности наночастиц. Отжиг образцов переводит их в более совершенное структурное состояние. Так, спектр (рис. 8) образца EW-3 после отжига практически совпадает (по положению пиков) со спектром крупнокристаллического CuO. В спектре отсутствуют два высокочастотных пика, соответствующих переходам  $3/2 \leftrightarrow 1/2$  для изотопов  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ . Это связано с тем, что радиочастотный передатчик, используемый в спектрометре, в этой области частот резко изменял выходную мощность, что не позволило авторам записать эту часть спектра. Однако зарегистрированный спектр тем не менее позволяет утверждать, что после отжига наряду со значительным ростом размера частиц произошел отжиг многочисленных дефектов кристаллической решетки CuO, что привело к исчезновению вклада от ферромагнитно упорядоченных областей и проявлению спектра, характерного для CuO. Спектр образца EW-2, отожженного при более низкой температуре 400°C, в котором также произошла релаксация структуры, близок по форме к спектру образца EW-3 и спектру крупнокристаллического порошка (CuO powder) (рис. 8).

#### 4. Заключение

Итак, фундаментальные особенности магнитного поведения нанокристаллического CuO могут быть описаны и качественно объяснены в рамках моделей, ранее предложенных в пионерских работах Нагаева [43] и последующих обзорах [2,3], посвященных формированию неоднородных спиновых состояний, в частности

магнитных поляронов или ферронов в антиферромагнетике при его допировании различными носителями заряда (электронами или дырками). Появление носителей заряда приводит к фазовому расслоению, характеризующемуся, например, возникновением ферромагнитных областей (иногда малого размера — менее 1 nm) внутри антиферромагнитной матрицы. При этом принципиально важно иметь избыточную концентрацию носителей заряда любого типа, и неоднородное поляронное состояние оказывается энергетически наиболее выгодным при сколь угодно малой концентрации носителей заряда [2]. В нашем случае наносостояние в CuO предположительно характеризуется высокой концентрацией точечных дефектов преимущественно в анионной подрешетке. Появление вакансий в кислородной подрешетке неизбежно сопровождается появлением носителей заряда (электронов), которые и могут обеспечить появление локализованных ферромагнитных областей в АФ-матрице. Их поведение хорошо описывается законом Кюри или Кюри–Вейсса, если в этой системе наблюдается ферромагнитное упорядочение по мере увеличения размера поляронов или их концентрации. Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, качественно описываются в рамках указанных моделей.

Фундаментальный вывод состоит в том, что для появления неоднородного гетерогенного магнитного состояния в АФ-матрице, например, в купратах, манганитах и высокотемпературных сверхпроводниках достаточно иметь дополнительные источники носителей заряда — электронов и дырок любого происхождения (в результате существования дефектов в анионной и катионной подрешетках, как в нашем случае, или неизовалентного замещения элементов при допировании либо впыски носителей заряда при облучении электронами и т.п.).

Итак, экспериментально наблюдаемые магнитные свойства нанокристаллического свойства CuO (особенно полученные при ЯМР-исследованиях) убедительно демонстрируют, убедительно демонстрируют, что гетерогенное магнитное состояние в нанокристаллическом CuO связано с фундаментальными особенностями магнитной структуры самого антиферромагнетика CuO. Ферромагнетизм CuO обусловлен дополнительными носителями заряда и поляронными состояниями, вызванными его дефектной структурой, а не ферромагнитными примесями. Влияния размера наночастиц (finite size effect) на магнитные свойства частиц в исследуемом диапазоне размеров не выявлено.

Однако авторы отдают себе отчет в том, что в настоящей работе остались практически незатронутыми и неизученными некоторые важные проблемы и вопросы, которые требуют дальнейшего детального исследования. Так, известно [44], что антиферромагнетик на основе CuO относится к числу мультиферроиков, и вопрос о том, какое влияние на свойства этого материала в наносостоянии может оказать взаимодействие спиновой и электрической подсистем остается пока открытым. Также нет окончательной ясности в вопросе о природе

высокой анизотропии, оказывающей сильное влияние на магнитные свойства антиферромагнетика CuO, в том числе и в наносостоянии.

Суммируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы.

1. Установлено, что в исходном состоянии нанопорошки в диапазоне размеров 13–40 nm независимо от метода синтеза имеют при низкой температуре гетерогенное магнитное состояние: появляются парамагнитный и ферромагнитный вклады в антиферромагнитной матрице. Величина ферромагнитного вклада зависит от способа синтеза наночастиц. Для электровзрывных порошков этот вклад существенно больше, чем для газофазных нанопорошков, что связано с большей дефектностью электровзрывных порошков. Влияния размера наночастиц на свойства нанокристаллического CuO не обнаружено.

2. Природа гетерогенного магнитного состояния (ферромагнитные и парамагнитные области) в антиферромагнитном нанокристаллическом CuO, вероятно, обусловлена появлением поляронных состояний в АФ-матрице из-за фазового электронного расслоения в системе, вызванного избыточными носителями заряда в результате существования вакансий в анионной подрешетке. Ферромагнитный вклад также может быть связан с некоторой фрустрацией спинов из-за неоднородного обмена, приводящей к их частичной компенсации и, предположительно, это состояние может быть вызвано дефектами, локализованными в основном вблизи поверхности наночастицы.

3. Экспериментально наблюдаемый неоднородноширинный ЯМР-спектр для исходных дефектных нанокристаллических образцов CuO при 2 K подтверждает существование ферромагнитного вклада и представляет собой суперпозицию спектров: один — от антиферромагнитной матрицы CuO, а другой — от ферромагнитно упорядоченных областей, доля которых зависит от концентрации дефектов в кристаллах.

4. Существование дальнего антиферромагнитного порядка в исходных нанопорошках по данным нейтронографии обнаруживается при низкой температуре. Ближний антиферромагнитный порядок сохраняется до высоких температур выше 300 K только в нанокристаллических образцах CuO, прошедших отжиг.

Авторы выражают глубокую признательность Ю.А. Котову (ИЭФ УрО РАН) за предоставление электровзрывных образцов и С.Г. Богданову (ИФМ УрО РАН) за участие и обсуждение экспериментальных результатов.

## Список литературы

- [1] Э.Л. Нагаев. УФН **165**, 529 (1995).
- [2] М.Ю. Каран, К.И. Кугель. УФН **171**, 577 (2001).
- [3] E. Dagotto, J. Burgu, A. Moreo. Solid State Commun. **126**, 9 (2003).
- [4] S.A. Makhlof, H. Al-Attara, R.H. Kodama. Solid State Commun. **145**, 1 (2008).

- [5] R.H. Kodama, S.A. Makhlof, A.E. Berkowitz. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1393 (1997).
- [6] S.A. Makhlof, F.T. Parker, F.E. Spada, A.E. Berkowitz. *J. Appl. Phys.* **81**, 5561 (1997).
- [7] E. Winkler, R.D. Zysler, M.V. Mansilla, D. Fiorani, D. Rinaldi, M. Vasilakaki, K.N. Trohidou. *Nanotechnology* **19**, 185 702 (2008).
- [8] S. Mandal, K.S.R. Menon, S.K. Mahatha, S. Banerjee. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 232 507 (2011).
- [9] M. Jagodic, Z. Jaglicic, A. Jelen, J.B. Lee, Y.M. Kim, H.J. Kim, J. Dolinsek. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 215 302 (2009).
- [10] А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, А.А. Мусик, В.В. Выходец, Т.Е. Куренных, В.И. Соловьев, В.С. Гавико, Н.Н. Щеголева, Н.В. Груздев. *J. Magn. Magn. Mater.* **310**, 2102 (2007).
- [11] Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов, А.Е. Ермаков, А.А. Мысик. *ФТТ* **45**, 290 (2003).
- [12] J.B. Forsyth, P.J. Brown, B.M. Wanklyn. *J. Phys. C* **21**, 2917 (1988).
- [13] P.J. Brown, T. Chattopadhyay, J.B. Forsyth, V. Nunez, F. Tasset. *J. Phys.: Cond. Matter* **3**, 4281 (1991).
- [14] M. Ain, A. Menelle, B.M. Wanklyn, E.F. Bertaut. *J. Phys.: Cond. Matter* **4**, 5327 (1992).
- [15] A. Junod, D. Eckert, G. Triscone, J. Müller, W. Reichardt. *J. Phys.: Cond. Matter* **1**, 8021 (1989).
- [16] B.X. Yang, T.R. Thurston, J.M. Tranquada, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **39**, 4343 (1989).
- [17] B.X. Yang, J.M. Tranquada, G. Shirane. *Phys. Rev. B* **38**, 174 (1998).
- [18] X.G. Zheng, H. Yamada, D.J. Scanderbeg, M.B. Maple, C.N. Xu. *Phys. Rev. B* **67**, 214 516 (2003).
- [19] X.G. Zheng, C.N. Xu, Y. Tomokiyo, E. Tanaka, H. Yamada, Y. Soejima. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5170 (2000).
- [20] T. Tsuda, T. Shimizu, H. Yasuoka, K. Kishio, K. Kitazawa. *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2908 (1988).
- [21] A. Punnoose, M.S. Seehra. *J. Appl. Phys.* **91**, 7766 (2002).
- [22] A. Punnoose, H. Magnone, M.S. Seehra, J. Bonevich. *Phys. Rev. B* **64**, 174 420 (2001).
- [23] G. Zheng, C.N. Xu, K. Nishikubo, K. Nishiyama, W. Higemoto, W.J. Moon, E. Tanaka, E.S. Otabe. *Phys. Rev. B* **72**, 014 464 (2005).
- [24] Т.И. Арбузова, С.В. Наумов, В.Л. Арбузов, А.П. Дружков. *ФТТ* **51**, 953 (2009).
- [25] А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, В.Р. Галахов, А.А. Мусик, О.В. Корякова, В.Г. Харчук, В.А. Выходец, В.С. Гавико, К. Кюппер, С. Робин, М. Неуманн. *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **24–25**, 43 (2005).
- [26] А.А. Самохвалов, Т.И. Арбузова, Н.А. Виглин, С.В. Наумов, В.Р. Галахов, Д.А. Зацепин, Ю.А. Котов, О.М. Саматов, Д.Г. Клещев. *ФТТ* **40**, 295 (1998).
- [27] А.Е. Ермаков, М.А. Уймин, А.А. Мусик, В.С. Гавико, А.В. Корольков, Т.А. Федусчак, А.В. Восмериков, О.Н. Чупакин, А.В. Шихмаков, В.Г. Харчук, Л.А. Петров, Ю.А. Котов. *Solid State Ionics* **172**, 317 (2004).
- [28] W. Wernsdorfer, D. Mailly, A. Benoit. *J. Appl. Phys.* **87**, J094 (2000).
- [29] D.D. Awschalom, N. Samarth. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 130 (1999).
- [30] J.C. Rodriguez. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [31] G. Gattow, J. Zemann. *Acta Cryst.* **11**, 866 (1958).
- [32] Ю.Г. Райдугин, В.Е. Найш, Е.А. Туров. *Письма в ЖЭТФ* **54**, 643 (1991).
- [33] U. Kobler, T. Chattopadhyay. *Z. Phys. B* **82**, 383 (1991).
- [34] W. Neubecka, C. Vettier, F. de Bergevin, F. Yakhou, D. Mannix, L. Rannod, T. Chatterji. *J. Phys. Chem. Solids* **62**, 2173 (2001).
- [35] Т.И. Арбузова, А.А. Самохвалов, Л.В. Смольяков, В.В. Карпенко, Н.М. Чеботаяев, С.В. Наумов. *J. Magn. Magn. Mater.* **95**, 168 (1991).
- [36] S. Mandal, S. Banerjee, K.S.R. Menon. *Phys. Rev. B* **80**, 214 420 (2009).
- [37] А.П. Дружков, В.А. Гизhevский, В.Л. Арбузов, Е.А. Козлов, К.В. Шальнов, С.В. Наумов, Д.А. Перминов. *J. Phys.: Cond. Matter* **14**, 7981 (2002).
- [38] В.В. Выходец, Т.Е. Куренных, А.Е. Ермаков, И.В. Бекетов, А.В. Багазеев, В.С. Гавико, М.В. Кузнецов, А.И. Медведев, М.А. Уймин, К.И. Шабанова, Н.Н. Щеголева. *Рос. нанотехнологии* **8**, 57 (2013).
- [39] А. Абрагам. *Ядерный магнетизм*. ИИЛ, М. (1963). 551 с.
- [40] S. Verkhovskii, K. Mikhalev, A. Gerashenko, Y. Piskunov, V. Kazantsev, V. Bobrovskii, E. Mitberg, A. Podlesnyak, A. Mirmelstein. *J. Supercond. Nov. Magn.* **16**, 543 (2003).
- [41] M. Abe, K. Kumagai, S. Awaji, T. Fujita. *Physica C* **160**, 8 (1989).
- [42] A. Ananyev, A. Gerashenko, K. Okulova, S. Verkhovskii, A. Davletshin, V. Arbuzov, B. Goshchitskii. *Appl. Magn. Res.* **18**, 235 (2000).
- [43] Э.Л. Нагаев. *Письма в ЖЭТФ* **6**, 484 (1967).
- [44] T. Kimura, Y. Sekio, H. Nakamura, T. Siegrist, A.P. Ramirez. *Nature Mater.* **7**, 291 (2008).