

Релаксация радиационных дефектов в CuO

Т. И. Арбузова¹⁾, С. В. Наумов, В. Л. Арбузов

Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620041 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 10 февраля 2009 г.

После переработки 18 марта 2009 г.

Изучена релаксация радиационных дефектов в облученных электронами дозой $F = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ поликристалле CuO и нанокерамике с размером частиц $d = 15 \text{ нм}$. В облученных образцах наблюдается сильное увеличение восприимчивости при понижении $T < 150 \text{ К}$, что связано с образованием вблизи дефектов ферромагнитных поляронов в антиферромагнитной матрице. Нарушение структурной симметрии приводит к нестабильному состоянию образцов. Проведено сравнение временных изменений магнитных свойств в образцах CuO, полученных разными методами.

PACS: 61.72.J-, 61.80.-x, 75.50.Ee, 81.40.Wx

Для магнитных полупроводников характерна сильная взаимосвязь между фононной, электронной и магнитной подсистемами, что из-за конкуренции разных тенденций часто проявляется в фазово-разделенном состоянии. Свойствами неоднородных электронного и магнитного состояний объясняют эффект колоссального магнетосопротивления, наблюдаемого в манганитах [1], халькогенидных хромовых шпинелях [2, 3] и халькогенидах европия [3, 4]. Неоднородная магнитная система представляет собой смесь антиферромагнитных и ферромагнитных областей размером от единиц до нескольких сотен нанометров. Изучение свойств неоднородного магнитного состояния в непроводящих полупроводниках с разной кристаллической структурой представляет определенный интерес. Магнитный порядок в таких системах определяется короткодействующими сверхобменными взаимодействиями, поэтому изменения ближайшего к магнитному иону окружения могут привести к изменению магнитных свойств. Общей чертой для CuO и лантановых манганитов является наличие ян-теллеровских ионов Cu^{2+} и Mn^{3+} , которые вызывают структурные искажения. Любые нарушения однородности увеличивают внутреннюю энергию. Для понижения полной энергии выгодно образование вблизи дефектов магнитных поляронов или областей с ферромагнитными корреляциями ниже и выше температуры магнитного упорядочения.

CuO занимает особое место среди антиферромагнитных (АФ) $3d$ монооксидов из-за необычности магнитных свойств. Он имеет моноклинную решетку и является полупроводниковым квазиодномерным ан-

тиферромагнетиком с высокой температурой Нееля $T_N = 230 \text{ К}$ по сравнению с другими низкоразмерными магнетиками [5, 6]. Температурная зависимость магнитной восприимчивости имеет вид, типичный для гейзенберговских одномерных антиферромагнитных систем, которые при понижении температуры испытывают переход в трехмерное состояние с дальним антиферромагнитным порядком [6]. Относительно простые кристаллографическая и магнитная структуры, низкое значение спина $S = 1/2$ ионов Cu^{2+} , сильное обменное взаимодействие вдоль выделенного направления позволяют рассматривать монооксид меди как модельный материал для АФ линейной цепочки [7]. CuO лежит в основе купратных ВТСП-соединений и проявляет свойства, сходные со свойствами их полупроводниковых фаз. Монооксид меди и структуры на его основе имеют практический интерес. Они перспективны в газовых сенсорах, в качестве фоточувствительных элементов, катализаторов химических реакций, особенно в нанокристаллическом состоянии.

Структурные неоднородности могут быть созданы путем введения примесей, уменьшением размера кристаллитов до наномасштаба (поверхностные эффекты), внешними воздействиями – деформацией или радиационным облучением. Магнитная энергия материалов состоит из обменной энергии, энергии анизотропии, магнитоупругой и магнитостатической энергий. Уменьшение размера наночастиц приводит к увеличению поверхностной магнитной анизотропии. Внутренние напряжения за счет искажений решетки и изменения объема элементарной ячейки влияют на магнитоупругую энергию. Подвергнутые интенсивной деформации или радиационному воздействию образцы характеризуются высоким уров-

¹⁾e-mail: naumov@imp.uran.ru

нем микронапряжений, большим числом структурных дефектов и находятся в неравновесном состоянии. Радиационное воздействие, так же как и уменьшение размера частиц, приводит к локальным структурным искажениям и влияет на обменную энергию. В результате изменения вкладов в полную энергию основное магнитное состояние может измениться. В работе получена новая информация о конкретных механизмах влияния микроструктуры на магнитные свойства и радиационной стойкости монооксида меди. Проведено сравнение релаксации радиационных дефектов и упругих напряжений в поликристалле и нанокерамике CuO.

Фазовый и структурный анализы поликристаллов и нанокерамических образцов CuO проводились рентгенографическим методом. Размер наночастиц оценивался методом сканирующей туннельной микроскопии. В поликристалле размер кристаллитов составлял $d = 5\text{--}15$ мкм. Нанокерамика с $d = 15$ нм получена методом ударно-волнового нагружения. Образцы облучались на линейном ускорителе электронами с энергией 5.5 МэВ. Облучение проводилось в проточном гелиевом криостате при $T = 290$ К. Магнитная восприимчивость образцов измерялась на магнитных весах в области $T = 77\text{--}300$ К, чтобы исключить температурный отжиг радиационных дефектов. С течением времени высокие внутренние напряжения релаксируют и образцы переходят в квазиравновесное состояние с более низкой энергией. Подтверждением релаксации упругих напряжений могут служить временные изменения магнитных свойств, поэтому облученные образцы повторно измерялись через определенные периоды времени.

CuO имеет моноклинную решетку $C2/c$ с параметрами $a=0.4685$ нм, $b=0.3422$ нм, $c=0.5130$ нм, $\beta=99.42^\circ$. Обменные взаимодействия между магнитными ионами осуществляются путем сверхобмена через ионы кислорода и зависят от длины и угла связи между Cu^{2+} . Магнитную структуру можно представить в виде зигзагообразных Cu-O-Cu цепочек вдоль направления $[10\bar{1}]$ с сильным антиферромагнитным обменом J_1 в цепочке и более слабой ферромагнитной связью J_2 между ними [6, 7]. Спин ионов $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ направлен вдоль оси b . Важное значение для магнитной структуры имеет соотношение между J_1 и J_2 . В CuO при низких температурах $T < 212$ К наблюдается коллинеарный антиферромагнетизм. В интервале $212 \text{ К} < T < 230$ К реализуется неколлинеарная магнитная структура. Выше $T_N=230$ К взаимодействия между цепочками становятся малыми и система переходит в одномерное антиферромагнитное состояние. Восприимчи-

вость стехиометрических поликристаллов в области $0 < T < 150$ К остается постоянной величиной, $\chi = 2 \cdot 10^{-6}$ э.м.е./г. При повышении T восприимчивость увеличивается до $\chi = 4.6 \cdot 10^{-6}$ э.м.е./г при $T = 550$ К. Вблизи T_N изменяется наклон кривой $\chi(T)$, но отсутствует типичный для 3D антиферромагнетиков максимум восприимчивости. Выше 550К CuO переходит в парамагнитное состояние и его восприимчивость начинает уменьшаться [8]. Отклонения от стехиометрического состава не приводят к изменению температуры Нееля и максимума восприимчивости вблизи 550 К. При легировании гетеровалентными ионами Li^+ , Ga^{3+} или Zn^{2+} , Ni^{2+} ($S = 1$) слабые изменения магнитных и электрических свойств связаны с невозможностью ввести значительное количество дефектов ($> 3\%$) в решетку CuO [9]. Из-за отсутствия делокализованных носителей заряда АФ порядок определяется сверхобменным взаимодействием между ближайшими магнитными ионами. Локальные изменения расстояний и углов связи Cu-O-Cu вблизи дефектов вызывают нарушение дальнего АФ порядка, что проявляется в увеличении χ при понижении температуры в области $T < 150$ К. Более сильный эффект роста χ наблюдался в нанокристаллическом CuO. Уменьшение размера наночастиц в CuO приводило к увеличению восприимчивости при $T = 77$ К от $\chi = 2 \cdot 10^{-6}$ э.м.е./г до $\chi = 8.3 \cdot 10^{-6}$ э.м.е./г [10, 11]. В нанокристаллических образцах обнаружена корреляция между значениями χ и размером наночастиц d . При уменьшении d восприимчивость возрастает, что связано с увеличением числа разупорядоченных поверхностных спинов из-за потери 3D структурной периодичности и с наличием кислородных вакансий в поверхностных слоях наночастиц [12]. В нанокерамике ударное воздействие приводит к дальнедействующим упругим напряжениям и искажениям кристаллической решетки. В результате увеличения магнитоупругой энергии, энергии объемной и поверхностной анизотропии, локальных изменений обменных параметров нарушается дальний антиферромагнитный порядок и восприимчивость также увеличивается. В наноматериалах важную роль играет не только размер частиц, но и микроструктура поверхности и интерфейсных слоев между наночастицами. Поскольку состояние границ раздела зависит от метода получения наноматериалов, магнитные характеристики при одинаковом значении размера d могут отличаться. В плотной нанокерамике CuO, полученной методом ударно-волнового нагружения, расстояние между наночастицами мало, поэтому обменные взаимодействия между ближайшими частицами способст-

вуют упорядочению поверхностных спинов Cu^{2+} и частично компенсируют размерный эффект [13]. В рыхлых нанопорошках из-за относительно большого расстояния между наночастицами и слабого взаимодействия между ними размерный эффект проявляется более ярко. Значения восприимчивости для нанопорошков CuO в области $T < 150 \text{ K}$ выше соответствующих значений χ для компактированной нанокерамики [11].

Структурные искажения приводят к фрустрации обменных связей и изменению магнитного состояния антиферромагнетиков. Большое количество дефектов как на поверхности, так и в объеме кристаллитов может быть создано с помощью электронного облучения. Электронное облучение не приводит к образованию крупных дефектов, таких как каскады смещения. При электронном облучении образуются точечные дефекты – вакансии и междоузлия, которые однородно распределяются в образце. При этом химический состав образцов не изменяется. На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости восприимчивости в поле $H = 2.65 \text{ кЭ}$ в магнитоупорядоченной области для поликристалла и нанокерамики CuO после электронного облучения дозой $F = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ (кривые 1). Для сравнения приведена зависимость $\chi(T)$ исходного поликристалла CuO (кривые 4). В облученных образцах CuO , так же как при уменьшении размера наночастиц, наблюдается увеличение χ при понижении температуры в области $T < 150 \text{ K}$, однако этот рост значительно больше. Восприимчивость нанокристаллического образца при $T = 77 \text{ K}$ достигает значения $\chi = 110 \cdot 10^{-6} \text{ э.м.е./г}$. Значения $\chi(T)$ для нанокерамики выше соответствующих значений $\chi(T)$ в поликристалле. Это связано с дополнительными к радиационным дефектам в объеме кристаллитов поверхностными дефектами. Магнитные свойства облученных нанокерамики и поликристалла качественно подобны. По-видимому, точечные дефекты в CuO независимо от природы происхождения приводят к изменению магнитного состояния.

Аномальное для 3D коллинеарных антиферромагнетиков увеличение восприимчивости при понижении T , нелинейные полевые зависимости $\chi(H)$, в области $T < 150 \text{ K}$, спонтанный магнитный момент в облученных образцах CuO не объясняются присутствием парамагнитных ионов Cu^{2+} ($S = 1/2$), Cu^{3+} ($S = 1$) или суперпарамагнетизмом [14]. При электронном облучении число смещенных из своих позиций ионов O^{2-} на порядок больше числа смещенных Cu^{2+} [15]. При смещении ионов кислорода изменяется угол обменной связи Cu-O-Cu , а расстояние между ионами Cu^{2+} сохраняется. При смещении

ионов меди изменяются как углы связи, так и расстояния Cu-Cu . Локальные изменения антиферромагнитных и ферромагнитных обменных параметров способствуют образованию вблизи дефектов кластеров с ферромагнитным моментом в антиферромагнитной матрице. На присутствие ферромагнитного момента в области $T < 150 \text{ K}$ указывают нелинейные полевые зависимости намагниченности. При $T = 132 \text{ K}$ спонтанная намагниченность составляла для поликристалла $\sigma_0 = 55 \cdot 10^{-3} \text{ э.м.е./г}$, для нанокерамики $\sigma_0 = 75 \cdot 10^{-3} \text{ э.м.е./г}$. Увеличение χ при понижении T объясняется образованием ферромагнитных поляронов в антиферромагнитной матрице [14].

Нам не удалось найти в литературе данные по влиянию электронного облучения на магнитные свойства АФ полупроводников, в частности, на магнитный порядок в CuO . В ферромагнитных трехмерных $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ [16] и квазислоистых $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ [17] манганитах электронное облучение не влияет на дальний магнитный порядок. При низких температурах, $T < T_c$, они имеют металлический характер проводимости, поэтому в установлении дальнего магнитного порядка наряду со сверхобменом важную роль играет ферромагнитный двойной обмен из-за присутствия разновалентных ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} . В ферромагнитных пленках $\text{Ga}_{0.933}\text{Mn}_{0.067}\text{As}$ с $T_c = 160 \text{ K}$ после электронного облучения наблюдалось значительное уменьшение температуры Кюри из-за смещения ионов Mn в междоузлия или образования кластеров Mn , то есть из-за локальных изменений обменных параметров между ионами Mn [18]. В связи с поиском новых ферромагнитных полупроводников с высокими значениями T_c , важных для практического использования в спинтронике, особое внимание уделяется исследованию внутренних точечных дефектов в II-IV полупроводниках. Обычно магнитный момент в соединениях связан с незаполненными $3d$ и $4f$ оболочками переходных или РЗ ионов. В немагнитных дефектных оксидах он может возникнуть за счет катионных или анионных вакансий. Например, в немагнитном TiO_2 ионное облучение приводит к кислородным вакансиям и появлению ионов Ti^{3+} с неспаренным $3d$ -электроном [19]. Наличие катионных вакансий в ZnO [20], GaN , BN [21] может привести к образованию магнитного момента, однако дальний магнитный порядок не реализуется из-за малой концентрации магнитных моментов (ниже порога перколяции). Существенным отличием влияния внутренних точечных дефектов в немагнитных полупроводниках является то, что магнитный момент образуется благодаря молекулярной хундовской связи с энергией, опреде-

ляемой кинетической энергией, высокими степенями ионной связи и симметрии окружения, а не за счет обменных взаимодействий, как в магнитных полупроводниках [22].

Нанокристаллические и подвергнутые внешнему воздействию образцы находятся в неравновесном состоянии с повышенной энергией. Для изучения магнитной релаксации в CuO через определенные периоды времени были проведены повторные измерения. Сравним релаксационные процессы в полученных разными методами образцах CuO, в которых наблюдается рост восприимчивости $\chi \sim 1/T$ при понижении температуры в области $T < 150$ К. В нанопорошках CuO, полученных методом газовой конденсации паров меди в инертном газе и последующим ее окислением, в силу технологических особенностей не возникают упругие напряжения. Такие нанопорошки находятся в квазиравновесном состоянии. После трехлетнего хранения при $T = 295$ К температурные зависимости восприимчивости рыхлых нанопорошков не изменились. Это указывает на стабильность химического состава образцов, размера наночастиц и отсутствие релаксационных процессов. В нагруженной нанокерамике максимальную величину искажений имеют границы кристаллитов. Они находятся в напряженном состоянии с избыточной энергией и стремятся к термодинамически равновесному состоянию с пониженной энергией. Эффективным каналом релаксации упругих напряжений являются межзеренные границы. В свежеприготовленной компактированной нанокерамике CuO разупорядочение спинов в основном определяется упругими напряжениями. После отжига деформаций при $T = 295$ К в течение 3 лет при сохранении размера наночастиц температурные зависимости принимают вид, характерный для исходных крупнозернистых поликристаллов, следовательно, произошла релаксация дальнедействующих упругих напряжений.

Несколько иная картина наблюдается в облученных образцах. Через 3 года восприимчивость поликристалла и нанокерамики уменьшилась в ~ 3 раза при $T = 77$ К. Еще через 2 года наблюдаются небольшие изменения χ в области $T < 150$ К. Тенденция изменения магнитных свойств в облученных поликристалле и нанокерамике CuO с течением времени одинакова (рис.1 и 2). Через 5 лет антиферромагнитный порядок полностью не восстановился. Ферромагнитные кластеры не исчезли, хотя их количество значительно уменьшилось. Об этом свидетельствуют температурные зависимости χ в и полевые зависимости намагниченности (рис.4). Спонтанная намагниченность при $T = 77$ К составляла $\sigma_0 = 43 \cdot 10^{-3}$ э.м.е./г в

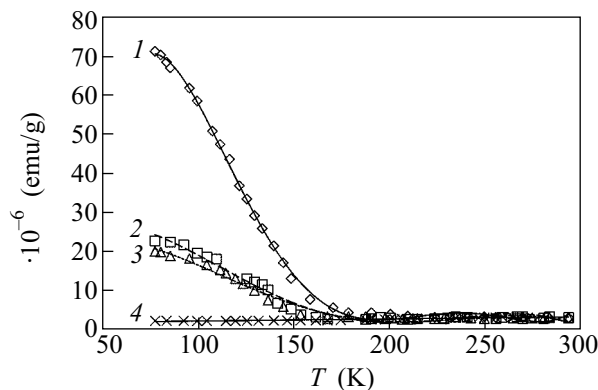


Рис.1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости поликристалла CuO при $H = 2.65$ кЭ: 1 – после электронного облучения флюенсом $F = 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-2}$; 2 – через 3 года; 3 – через 5 лет, 4 – до облучения

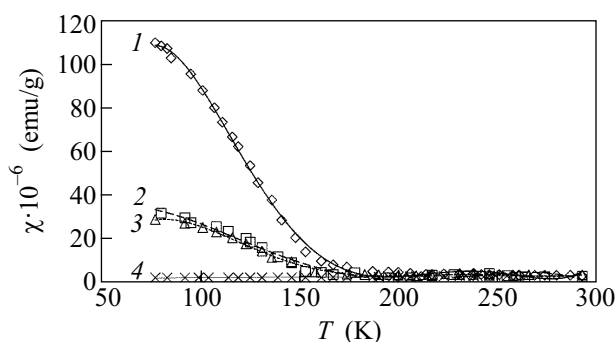


Рис.2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости нанокерамики CuO с размером частиц $d = 15$ нм при $H = 2.65$ кЭ: 1 – после электронного облучения флюенсом $F = 5 \cdot 10^{18}$ см $^{-2}$; 2 – через 3 года; 3 – через 5 лет, 4 – исходный поликристалл

поликристалле и $\sigma_0 = 86 \cdot 10^{-3}$ э.м.е./г в нанокерамике. Для полной релаксации радиационных дефектов и восстановления ненапряженного равновесного состояния необходим дополнительный отжиг при температурах $300 \text{ К} < T < 600 \text{ К}$. Этот режим определяется областью сохранения в образцах содержания кислорода и размера наночастиц, разных магнитных полей (рис.3)

При электронном облучении возникает локальный структурный беспорядок из-за смещения ионов кислорода и меди и ослабления ковалентных связей Cu-O, ответственных за перекрытие $3d-2p$ волновых функций и сверхобмен. Межузельные ионы стремятся рекомбинировать в вакансии на свои позиции кристаллической решетки, чтобы уменьшить свободную энергию кристалла. Учитывая немонотонное изменение χ с течением времени и данные по аннигиляции позитронов, можно предположить, что в облученных электронами образцах CuO существуют два ти-

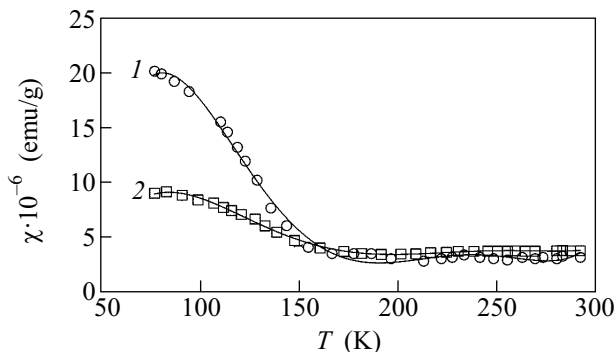


Рис.3. Температурные зависимости магнитной восприимчивости поликристалла CuO через 5 лет после электронного облучения флюенсом $F = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при разных магнитных полях: 1 – $H = 2.65 \text{ кЭ}$; 2 – $H = 8.9 \text{ кЭ}$

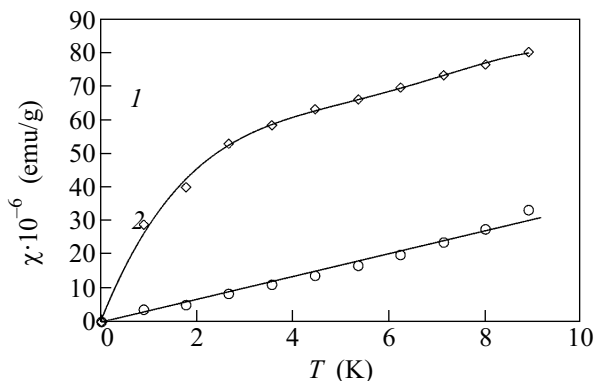


Рис.4. Полевые зависимости намагниченности облученного поликристалла CuO при: 1 – $T = 77 \text{ К}$; 2 – $T = 296 \text{ К}$

па радиационных дефектов. Релаксационные процессы и возвращение к равновесному состоянию в основном определяются объемной диффузией ионов O^{2-} и Cu^{2+} . К сожалению, в литературе отсутствуют данные о коэффициентах диффузии этих ионов. Можно предположить, что легкие ионы O^{2-} быстрее вернутся в свои структурные позиции, чем ионы Cu^{2+} .

Таким образом, нарушение дальнего 3D антиферромагнитного порядка в CuO из-за изменения обменных связей может быть вызвано радиационными точечными дефектами, дальнедействующими упругими напряжениями, уменьшением размера малых частиц до наномасштаба и состоянием интерфейсных слоев между ними. Для релаксации упругих напряжений и перехода в энергетически стабильное состояние хорошим каналом являются границы кристаллитов. Релаксация радиационных дефектов является долговременной и определяется объемной диффузией ионов меди и кислорода. Даже после длительного отжига радиационных дефектов при комнатной температуре поликристаллы и нанокерамика находятся

в неравновесном состоянии, а их магнитный порядок является неоднородным из-за присутствия наномасштабных ферромагнитных поляронов в антиферромагнитной матрице.

Работа выполнена при поддержке программы ОФН РАН “Физика новых материалов и структур” и совместного проекта Президиума УрО РАН и СО РАН “Спин-зависимые размерные эффекты в квазидвумерных планарных и объемных наноматериалах на основе переходных металлов и их оксидов”.

1. E Dagotto, *Nanoscale Phase separation and colossal magnetoresistance*, Berlin: Springer, 2002.
2. К. П. Белов, Ю. Д. Третьяков, Л. И. Королева и др., *Магнитные полупроводники – халькогенидные шпинели*, М.: МГУ, 1981.
3. Э. Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, М.: Наука, 1979.
4. З. Метфессель, Д. Маттис *Магнитные полупроводники*, М.: Мир, 1972.
5. J. V. Forsyth, P. J. Brown, and B. M. Wahnlin. *J. Phys. C* **21**, 2917 (1988).
6. Р. Карлинг, *Магнетохимия*, М.: Мир, 1989.
7. Т. И. Арбузова, А. А. Самохвалов, И. В. Смольяк et al., *JMMM* **95**, 168 (1991).
8. M. O’Keeffe and F. S. Stone, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 261 (1962).
9. Т. И. Арбузова, И. Б. Смоляк, С. В. Наумов, А. А. Самохвалов, *ФТТ* **40**, 1876 (1998).
10. A. Punnoose, H. Magnone, and M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* **64**, 174420 (2001).
11. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, Е. Ф. Козлов, *ФТТ* **47**, 1309 (2005).
12. R. N. Kodama and A. E. Bercoowitz, *Phys. Rev. B* **59**, 6321 (1999).
13. M. F. Hansen and S. Mogur, *JMMM*, **184**, 262 (1995).
14. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, В. Л. Арбузов, А. П. Дружков, *ФТТ* **51**, 904 (2009).
15. В. В. Кирсанов, Н. Н. Мусин, Е. Л. Шамарина, *СФХТ* **7**, 427 (1994).
16. B. I. Belevtsev, V. B. Krasovitsky, and V. Bobkov, *cond-mat* **1**, 0001372 (2000).
17. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, В. Л. Арбузов, *ФТТ* **45**, 1440 (2003).
18. K. H. Lee, H. J. Kim, H. L. Park et al., *Solid State Com.* **135**, 420 (2005).
19. S. Zhon, E. Çizmar, K. Potzger et al., *cond-mat* **1**, 0902.2092 (2009).
20. T. Chanier, I. Opahle, M. Sargolzaei et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 026405 (2008).
21. P. Dev, Y. Xue, and P. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 117204 (2008).
22. I. S. Elfimov, S. Yunoki, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 216403 (2002).