

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ В ПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ¹

© 2011 г. И. В. Голосовский, А. А. Набережнов*, Д. А. Курдюков*,
И. Миребо**, Ж. Андре**

Петербургский институт ядерной физики РАН, Гатчина, Россия

E-mail: golosov@pnpi.spb.ru

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

*** Лаборатория Леона Бриллюэна. Центр исследования Сакле, Франция*

Поступила в редакцию 28.04.2010 г.

Методом дифракции тепловых нейтронов исследована температурная эволюция структуры наночастиц оксида меди в температурном интервале 1.5–250 К. Частицы CuO получены разложением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ непосредственно в порах пористого стекла со средним диаметром пор 7 нм. Определен характерный размер наночастиц и линейные коэффициенты теплового расширения.

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды переходных металлов MnO, FeO, CoO, NiO являются антиферромагнетиками и в обычном состоянии кристаллизуются в структуре NaCl, в то время как оксид CuO имеет моноклинную кристаллическую структуру (пр. гр. $C2/c$ (№ 15), параметры ячейки при комнатной температуре $a = 4.6837(5)$, $b = 3.4226(5)$, $c = 5.1288(6)$ Å и $\beta = 99.54(1)^\circ$). Каждый атом меди находится в центре симметрии и окружен четырьмя атомами кислорода, в результате чего формируется плоскость CuO_4 [1]. При понижении температуры при $T_{N1} \approx 230$ К происходит фазовый переход (ФП) в несоизмерную антиферромагнитную (АФ) фазу, а ниже $T_{N2} \approx 213$ К переход в соразмерную АФ-фазу [2, 3], в которой магнитные моменты направлены параллельно моноклинной оси b .

Известно, что магнитное взаимодействие играет важную роль в спаривании электронов в высокотемпературных сверхпроводниках $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ (где $A = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$). Было показано, что в соединении La_2CuO_4 сильные двумерные магнитные корреляции в плоскостях CuO_2 присутствуют существенно выше температуры Нееля [4]. Наличие плоскостей CuO_2 также является характерной особенностью более сложных сверхпроводников, в частности, в хорошо изученной структуре $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R – ион редкой земли). В настоящее время принято считать, что магнитное взаимодействие между ионами меди и кислорода является общим механизмом, обуславливающим сверхпроводимость во всех медно-оксидных сверхпроводниках. Это обстоятельство стимулировало интерес к исследованию свойств CuO. Свойства

АФ-фазы и фазовые переходы в массивном CuO достаточно подробно исследованы [5–8]. В частности, в [9] показано, что характер температурной зависимости коэффициента теплового расширения в диапазоне 4.7–267 К, его величина и знак для монокристаллов оксида меди зависят от предыстории, т.е. от термической или термомеханической обработки образцов. Полученные результаты авторы объясняют, исходя из предположения, что в монокристаллах CuO существуют неравновесные упруго-напряженные состояния. В этом случае коэффициент теплового расширения состоит из двух вкладов: теплового расширения собственно монокристалла CuO, и теплового расширения, обусловленного упругими деформациями системы зародышей новой фазы полярных центров, причем последний вклад отрицателен при всех температурах.

С помощью дифракции синхротронного излучения были исследованы особенности структуры CuO в температурном интервале 100–1000 К [10]. Было показано существование структурного перехода при 800 К. При понижении температуры вплоть до T_{N1} параметры решетки a , b и c монотонно убывают, однако при температурах от T_{N1} до T_{N2} a и c становятся температурно-независимыми, тогда как параметр b слегка возрастает. Эти низкотемпературные аномалии, очевидно, обусловлены магнотриксционными эффектами.

Хорошо известно, что переход от массивного вещества к ультрадиспергированным частицам ведет к существенной модификации макроскопических свойств из-за размерного эффекта. В случае антиферромагнитных частиц роль поверхностных нескомпенсированных спинов оказывается значительной и приводит к появлению результирующего ферромагнитного момента в

¹ VI Международный семинар по физике сегнетоэластиков, Воронеж, Россия, 22–25 сентября 2009 г.

каждой частице и суперпарамагнитного поведения. Естественно, что с уменьшением размера частиц число некомпенсированных поверхностных спинов растет и можно ожидать сильного изменения магнитных свойств. Такие материалы имеют неплохие перспективы практического использования [11, 12]. Свойства и структура наночастиц оксидов переходных металлов в последнее время исследуются достаточно интенсивно. Так, например, подробно исследованы магнитные свойства наноструктурированного NiO [13], γ -Fe₂O₃ [14], и α -Fe₂O₃ [15], Fe₃O₄ [16], MnO [16, 17], CoO [18] и др.

Наночастицы оксида меди также не остались без внимания. Например, в [19] был обнаружен переход от CuO, полученного путем разложения нитрата меди, к Cu₂O при уменьшении размера наночастиц менее 25 нм. Этот переход сопровождался резким увеличением объема элементарной ячейки на одну формульную единицу. С другой стороны, в [20] были исследованы температурные и полевые зависимости намагниченности наночастиц CuO для частиц с диаметрами от 6.6 до 37 нм, полученных золь-гель методом из водных растворов Cu(NO₃), и никакого размерно-индуцированного перехода обнаружено не было. Следует отметить, что в этих образцах наблюдалось резкое увеличение объема ячейки из-за увеличения параметра решетки b при уменьшении размера частиц L менее 10 нм. Температура Нееля при уменьшении L понижалась от ~228 К ($L = 37$ нм) до ~208 К ($L = 9.1$ нм), а магнитная восприимчивость χ увеличивалась почти в 8 раз. В [21] ультрадисперсные частицы окиси меди со средними диаметрами 3.5 ± 0.5 нм и 6.5 ± 0.5 нм были получены электрохимическим методом, и следов присутствия фазы Cu₂O или размерно-индуцированного перехода также не обнаружено.

Наиболее удивительный результат был получен в [22], где в наночастицах CuO со средним размером 5 нм, приготовленных методом механического перемалывания, обнаружили гигантский отрицательный объемный коэффициент теплового расширения $\beta = -1.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при температурах ниже T_{N2} . В области высоких температур поведение коэффициента β соответствует зависимости $\beta(T)$, наблюдаемой для массивного материала. Авторы [22] предположили, что это явление связано с появлением магнитного упорядочения и аномально большой магнитоупругости.

Видно, что экспериментальные данные о свойствах и стабильности структуры CuO при низких температурах и при малых размерах наночастиц достаточно противоречивы. С целью выявить роль метода приготовления на структурные свойства наночастиц оксида меди, мы провели исследование эволюции кристаллической структуры наночастиц оксида меди, синтезированных в пористых стеклах.

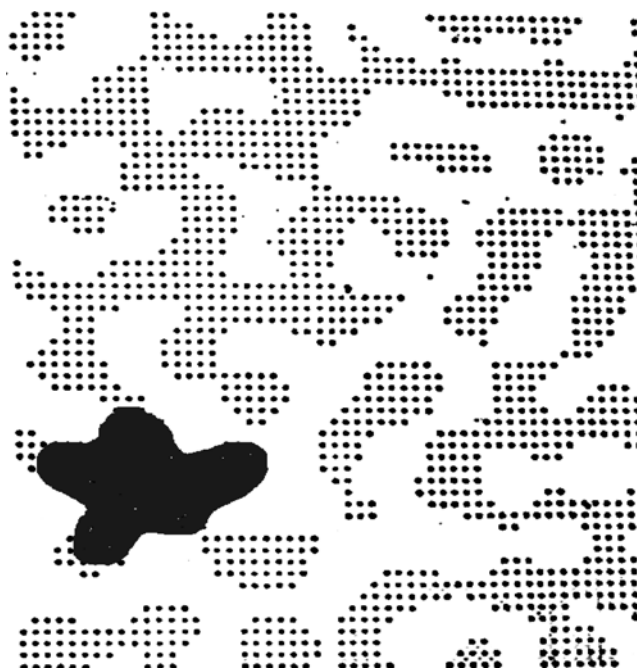


Рис. 1. Схематический рисунок поперечного среза пористого стекла с агломератом CuO. Черные точки — каркас из аморфного SiO₂, белое пространство — сечение пор, сплошным черным цветом обозначен синтезированный агломерат CuO.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе в качестве матриц использовались стекла типа “vycor”, имеющие разветвленную дендритную систему пор со средним диаметром 7(1) нм. Объем пустот составлял около 25% от общего объема матрицы. Перед заполнением оксидом меди образцы пористых стекол отжигались при 550°C в течение 2 ч для удаления адсорбированных органических соединений и воды. Для синтеза CuO в порах использовался насыщенный водный раствор нитрата меди. Образцы пропитывались раствором при нормальных условиях, далее высушивались при 100°C, после чего проводилось термическое разложение нитрата меди до оксида при температуре 350°C. Согласно результатам термогравиметрического анализа [23], нитрат меди Cu(NO₃)₂ · 3H₂O при температурах свыше 330°C полностью переходит в CuO. Процесс заполнения циклически повторялся. После 12 циклов степень заполнения пор матрицы оксидом меди, определенной гравиметрическим методом, составила ~35 об. %. На рис. 1 приведен схематический рисунок поперечного среза пористого стекла и наночастицы — агломерата CuO.

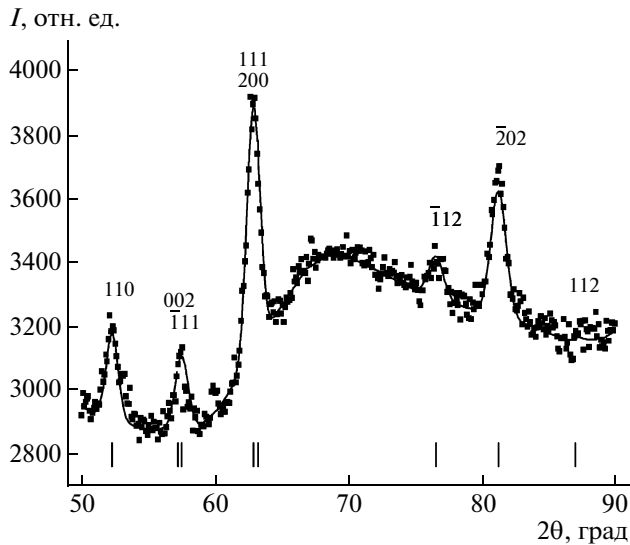


Рис. 2. Нейтронограмма композита CuO + пористое стекло при 150 К. Вертикальные линии внизу — положения упругих пиков, черные точки — результат подгонки по методу профильного анализа, черные точки — эксперимент.

Нейтронографические исследования проводились на порошковом дифрактометре G4-1 ($\lambda = 2.4266 \text{ \AA}$) при $T = 1.4$ и 150 К и дифрактометре G6-1 ($\lambda = 4.74 \text{ \AA}$) в диапазоне температур от 40–250 К в Лаборатории Леона Бриллюэна (Центр исследований Сакле, Франция). Все дифрактограммы были обработаны с помощью программы Fullprof [24], которая реализует метод профильного анализа дифрактограмм, известный как метод Ритвельда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 приведена нейтронограмма от нанокompозита CuO + пористое стекло, полученная при 150 К измеренная на длине волны падающих нейтронов 2.4266 \AA . Как видно из рисунка, положения Брэгговских пиков на нейтронограмме соответствуют расчетным (показаны на рисунке вертикальными линиями). Никаких дополнительных пиков, например от Cu_2O , не обнаружено. При проведении профильного анализа варьировалась заселенность позиции кислорода, которая оказалась равной 1.05(18), таким образом можно утверждать, что в порах исходной матрицы синтезирован оксид меди.

Как хорошо известно, наблюдаемое уширение пиков может быть вызвано как размерным эффектом, так и внутренними напряжениями. Однако эти два типа уширения имеют разную зависимость от переданного импульса, поэтому легко различимы. В случае CuO оказалось, что вклад в ширину рефлексов от внутренних напряжений

пренебрежимо мал, поэтому наблюдаемая ширина рефлексов обусловлена размерным эффектом.

Из ширины рефлексов с учетом инструментального разрешения был определен характерный, объемно усредненный, размер (диаметр) наночастиц $146(5) \text{ \AA}$, причем этот размер практически не зависит от температуры. Следует также отметить, что диаметр наночастиц примерно в 2 раза больше диаметра пор, т.е. наночастица действительно имеет вид, схематически изображенный на рис. 1. Подобное обстоятельство известно практически для всех наночастиц, синтезированных внутри пористого стекла, и объясняется кристаллизацией в соседних связанных порах.

Присутствие большого диффузного фона на нейтронограмме вызвано рассеянием на аморфном SiO_2 , из которого состоит исходное стекло. Такой фон наблюдается во всех экспериментах, связанных с исследованием материалов, внедренных в пористые стекла. При 1.5 К вид нейтронограммы практически не изменялся и сверхструктурных пиков не обнаружено. Так как интегральная интенсивность рассеяния примерно пропорциональна λ^2 , то дальнейшие измерения проводили на длине волны $\lambda = 4.74 \text{ \AA}$ с целью поднять светосилу. Действительно в эксперименте наблюдались очень слабые сверхструктурные отражения, по-видимому магнитной природы, однако имеющейся статистики недостаточно, чтобы определить магнитную структуру и величину магнитного момента. Это связано с большим фоном, малым количеством наноструктурированного оксида меди и малым моментом иона Cu^{2+} ($\sim 1 \mu_B$) для свободного иона.

На рис. 3а и 3б показаны температурные зависимости межплоскостных расстояний $d_{(110)}$ и $d_{(\bar{1}11)}$, рассчитанные из соответствующих рефлексов. На рис. 2 видно, что отражения (002) и $(\bar{1}11)$ накладываются друг на друга, поскольку соответствующие межплоскостные расстояния практически одинаковы. Однако отношение квадратов структурных факторов отражений $(\bar{1}11)$ и (002) $F_{(\bar{1}11)}^2/F_{(002)}^2 \sim 7$, поэтому положение и интегральная интенсивность этого пика в основном определяется именно отражением $(\bar{1}11)$.

На рис. 3а, 3б приведены температурные зависимости (светлые точки) соответствующих межплоскостных расстояний, рассчитанных на основании данных [22], в которой наблюдался гигантский отрицательный коэффициент теплового расширения в области существования антиферромагнитного упорядочения. Легко видеть, что полученные нами результаты не демонстрируют каких-либо особенностей: $d_{(110)}$ слабо возрастает с понижением температуры, а $d_{(\bar{1}11)}$ незначительно уменьшается. Результаты подгонки этих зависи-

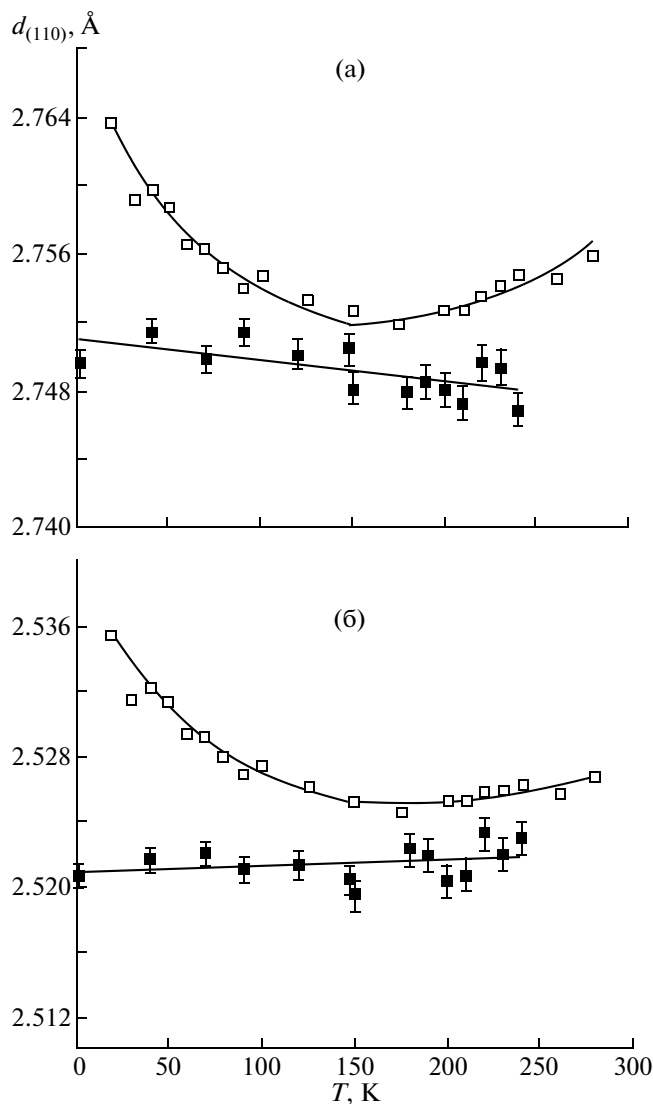


Рис. 3 Температурные зависимости межплоскостных расстояний $d_{(110)}$ (а) и $d_{(\bar{1}11)}$ (б) для наночастиц CuO. Светлые точки – данные [24], кривая проведена для сглаживания. Темные точки – результаты настоящей работы, прямая линия – результат подгонки линейной функцией.

мостей линейной функцией дали следующие значения линейного коэффициента теплового расширения: вдоль направления $(\bar{1}11)$ – $1.4(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и вдоль (110) – $-7.0(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (соответствуют прямым на рис. 3а и 3б). Эти величины не позволяют говорить о наличии какой-либо заметной температурной зависимости коэффициента теплового расширения для CuO, полученного методом непосредственного синтеза в пористом стекле со средним диаметром пор 7 нм.

На это же обстоятельство указывает и температурная зависимость ширины пиков (110) и $(\bar{1}11)$ – (002) , приведенная на рис. 4. Хорошо видно, что

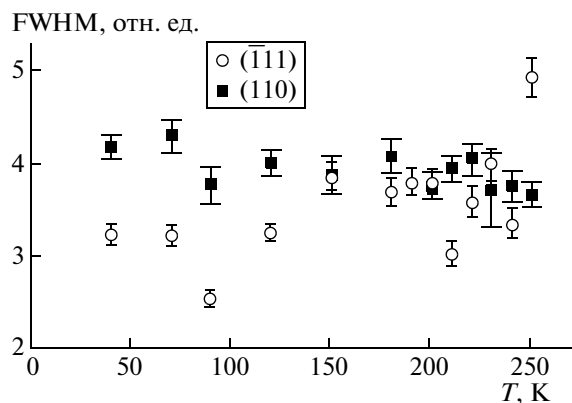


Рис. 4. Температурные зависимости полной ширины Брэгговских пиков (110) и $(\bar{1}11)$ – (002) на полувысоте (FWHM) для наночастиц CuO.

значения ширин практически не зависят от температуры во всем исследованном интервале. Ширина напрямую связана с размером частиц CuO, поэтому можно утверждать, что этот размер также не зависит от температуры. Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдаемый в [22] гигантский отрицательный объемный коэффициент теплового расширения связан, в первую очередь, с приготовлением образцов, т.е. обусловлен процедурой механического перемалывания, которое ведет к появлению значительных упругих деформаций в полученных наночастицах. Подобные деформации, как показано в статье [9] и уже упоминалось во введении, дают отрицательный вклад в коэффициент теплового расширения даже для массивного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены нейтрон-дифракционные исследования температурной эволюции структуры наночастиц CuO, синтезированных в порах пористого стекла со средним диаметром пор 7 нм. Определен размер наночастиц $(146 \pm 5 \text{ \AA})$, практически не зависящий от температуры в интервале 1.5–250 К. Гигантского отрицательного коэффициента теплового расширения для данных образцов не обнаружено. Анализ результатов показывает, что коэффициент теплового расширения в наночастицах сильно зависит от метода приготовления наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 07-02-00608 и 09-02-00329).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Esbrink S., Norrby L.-J.* // Acta Cryst. B. 1970. V. 26. P. 8.
2. *Brockhouse B.N.* // Phys. Rev. 1954. V. 94. P. 781.

3. Forsyth J.B., Brown P.J., Wanklyn B.M.J. // Phys. C. Solid State Phys. 1988. V. 21. P. 2917.
4. Shirane G., Endoh Y., Birgeneau R.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. P. 1613.
5. Yang B.X., Tranquada J.M., Shirane G. // Phys. Rev. B. 1988. V. 39. P. 174.
6. Yang B.X., Thurston T.R., Tranquada J.M., Shirane G. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. P. 4343.
7. Din M., Menelle A., Wanklyn B.M., Bertaut E.F. // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. P. 5327.
8. Brown P.J., Chattopadhyay T., Forsyth J.B. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. P. 4281.
9. Москвин А.С., Крынецкий И.Б., Панов Ю.Д. // ФТТ. 1996. Т. 38. № 9. С. 2698.
10. Hiroshi Yamada, Xu-Guang Zheng, Yuji Soejima, Masaru Kawaminami // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 104104.
11. Speliotis D.E. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V. 193. P. 29.
12. Kodama R.H., Berkowitz A.E. // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 6321.
13. Makhlof S.A., Parker F.T., Spada F.E., Berkowitz A.E. // J. Appl. Phys. 1997. V. 81. P. 5561.
14. Голосовский В., Товар М., Хоффман У.И. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. С. 356.
15. Golosovsky I.V., Mirebeau I., Fauth F. et al. // Solid State Commun. 2007. V. 141. P. 178.
16. Mørup S., Madsen D., Frandsen C. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 213202.
17. Golosovsky I.V., Mirebeau I., André G. et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 86. P. 5783.
18. Голосовский И.В., Мирбо И., Андре Ж. и др. // ФТТ. 2006. Т. 48. № 11. С. 2010.
19. Palkar V.R., Ayyub P., Chattopadhyay S., Multani M. // Phys. Rev. B. 1996. V. 53. P. 2167.
20. Punnoose A., Magnone H., Seehra M.S. // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 174420.
21. Borgohaine K., Singh J. B., Rama Rao M.V. et al. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 11093.
22. Zheng X.G., Kubozono H., Yamada H. et al. // Nature Nanotechnology. 2008. V. 3. P. 724.
23. Živkovi Ž.D., Živkovi D.T., Grujičić D.B. // J. Thermal Analysis. 1998. V. 53. P. 617.
24. Rodriguez-Carvajal J. // Physica B. 1993. V. 192. P. 55. (<http://www.ill.eu/sites/fullprof>).