

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СУБМИКРОННОЙ КЕРАМИКИ Mn_3O_4

Т. И. Арбузова^a, С. В. Наумов^{a}, Е. А. Козлов^b, В. Л. Арбузов^a,
К. В. Шальнов^a, Б. А. Гижевский^a, Ю. Г. Чукалкин^a, В. И. Воронин^a*

^a *Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620219, Екатеринбург, Россия*

^b *Российский федеральный ядерный центр
Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. Е. И. Забабахина
456770, Снежинск, Россия*

Поступила в редакцию 9 декабря 2005 г.

Методом сферически-сходящихся ударных волн получена плотная однофазная субмикронная керамика Mn_3O_4 с размером зерна $d \geq 0.06$ мкм. Воздействие ударных волн привело к уменьшению объема элементарной ячейки и увеличению температуры Кюри T_C . Температурные зависимости обратной восприимчивости χ^{-1} поликристалла и субмикронной керамики при $T > T_C$ имеют гиперболический вид, типичный для ферромагнетиков. Показано, что в области ближнего порядка при $78 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ восприимчивость керамики больше, чем поликристалла, а полевые зависимости намагниченности имеют нелинейный вид. Электронное облучение малой дозой $\Phi = 0.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ приводит к увеличению восприимчивости как субмикронной керамики, так и поликристалла. При увеличении флюенса до $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ наблюдается уменьшение восприимчивости, что объясняется радиационным разупорядочением и изменением «локальных» обменных взаимодействий.

PACS: 75.75.+a, 75.20.-g, 75.30.Et, 75.50.Gg, 61.80.-x

1. ВВЕДЕНИЕ

Наблюдаемый в последние годы интерес к нанокристаллическим материалам связан с возможностью их практического применения, например в микроэлектронных устройствах, в качестве катализаторов химических реакций, фоточувствительных элементов, газовых датчиков, поглотителей газа. Нанокристаллы находятся в особом неравновесном метастабильном состоянии. Их отличительными чертами являются малые размеры частиц и большая протяженность границ раздела. Магнитные свойства наночастиц и объемных материалов могут различаться вследствие как потери структурной 3D-периодичности в поверхностных слоях частиц, так и высокой концентрации точечных дефектов. Уменьшение размера частиц является эффективным способом изменения свойств материалов.

Низкая координация ионов на поверхности и искажения решетки вблизи дефектов могут привести к разрыву обменных связей. Из-за фрустрации обменных взаимодействий в наноматериалах наблюдаются аномальные свойства, такие как суперпарамагнетизм в ферро- и ферромагнетиках, суперантиферромагнетизм в антиферромагнетиках [1, 2]. Уменьшение размера частиц сильнее влияет на магнитные свойства ионных соединений, чем металлических, так как магнитная связь в оксидах определяется короткодействующим сверхобменным взаимодействием через кислород со следующими за ближайшими соседями и очень чувствительна к атомному окружению. Сверхобменное взаимодействие зависит от длины связи и от угла между магнитными ионами [3]. Магнитные свойства полупроводниковых материалов менее изучены, чем свойства наночастиц 3d-металлов.

На формирование магнитных свойств наночастиц оказывают влияние размер частиц, их форма и

*E-mail: naumov@imp.uran.ru

взаимодействие между частицами [4]. Межчастичное взаимодействие может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от микроструктуры, магнитной анизотропии и магнитоупругой силы, от температуры и внешнего магнитного поля [4, 5]. Положительное взаимодействие способствует намагничиванию образца, а отрицательное препятствует и стабилизирует размагниченное состояние. Наиболее ярко влияние границ раздела и межчастичного взаимодействия может проявляться в компактированных материалах. Для получения высокоплотных наноструктурных образцов использован уникальный метод воздействия ударными волнами высокой интенсивности [6]. При этом образуется мелкодисперсная структура, значительно повышается плотность дислокаций и точечных дефектов, что приводит к изменению свойств материала. Влияние размера наночастиц на магнитные свойства плотной нанокерамики CuO , полученной указанным способом, рассмотрено в работе [7].

В данной работе мы сообщаем об исследованиях влияния размера частиц, упругих микронапряжений и высокой дефектности на магнитную восприимчивость $\chi(T)$ субмикронной керамики Mn_3O_4 , полученной методом ударно-волнового нагружения. Исследовано влияние точечных радиационных дефектов, созданных облучением электронами, на магнитные свойства крупнозернистого Mn_3O_4 и субмикронной керамики Mn_3O_4 . Изучение магнитных свойств мелкодисперсной керамики Mn_3O_4 может быть полезным для фундаментальных вопросов поверхностных явлений и понимания магнетизма нанокристаллических манганитов, обладающих большим туннельным магнитосопротивлением. В лантановых манганитах $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ возможно присутствие второй фазы Mn_3O_4 [8], поэтому при обсуждении магнитных свойств необходимо учитывать вклад этой фазы. Соединение Mn_3O_4 является ферромагнетиком со сложной магнитной структурой и температурой Кюри $T_C = 41.9$ К [9]. Ближний магнитный порядок в Mn_3O_4 сохраняется вплоть до $T = 400$ К [10], что может искажать экспериментальные магнитные характеристики манганитов с колоссальным магнитосопротивлением.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

После ударно-волнового воздействия керамика Mn_3O_4 имела форму шара радиусом $R = 24$ мм. На разной глубине шара перпендикулярно радиусу вырезались образцы. Относительная плотность

керамики после нагружения возросла с 80 % до 98 %. Фазовый и структурный анализы образцов проводились рентгенографическим и нейтронографическим методами. Наша керамика Mn_3O_4 являлась однофазной и имела искаженную шпинельную структуру с тетрагональной симметрией (пространственная группа $I4_1/amd$) и параметрами решетки $a = 5.758$ Å, $c = 9.452$ Å. Дифракционные линии значительно уширились по сравнению с исходным крупнозернистым поликристаллом ($a = 5.767$ Å, $c = 9.474$ Å), что указывает на уменьшение областей когерентного рассеяния и возникновение микронапряжений. Ударно-волновое нагружение привело к уменьшению параметров решетки a и c и их отношения c/a . Объем элементарной ячейки уменьшился на 0.39 %. Заполнение кислородных позиций ($16h$) уменьшилось от 4 до 3.96, а заполнение катионных позиций $4a$ и $8d$ увеличилось. Ударно-волновое воздействие приводит к изменению межионных расстояний и уменьшению степени окисления.

Форма и размеры кристаллитов до и после ударного нагружения определялись с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL-5500. На рис. 1а, б представлены типичные микроструктуры исходного поликристалла Mn_3O_4 . Видно, что образец рыхлый, с большим количеством межзеренных пустот. Размеры частиц изменяются в диапазоне 1–10 мкм. Форма зерна также различна. Крупные частицы имеют сложную форму с относительно острыми «обломанными» краями, а мелкие зерна — квазисферическую форму. В нагруженной керамике Mn_3O_4 не наблюдается четкой зависимости изменения размера зерна от радиуса шара в отличие от нанокерамики CuO [7]. Наибольшее количество мелких зерен размером 0.06 мкм $< d < 0.5$ мкм находится в центральной части шара (рис. 1в, г). Наряду с мелкими имеются крупные кристаллиты. Отметим, что мелкие частицы в основном группируются вблизи границ различных разломов. По-видимому, ударные волны, проходя через материал, наиболее активно воздействуют на структуру вблизи внутренних границ и приводят к образованию наноструктур.

Магнитная восприимчивость $\chi(T)$ плотной керамики и поликристаллов, синтезированных твердофазным методом, измерялась на магнитных весах в области температур 77 К $< T < 300$ К, а намагниченность — в интервале 5 К $< T < 300$ К на вибрационном магнитометре. Облучение образцов электронами с энергией 5 МэВ и флюенсом $\Phi \leq 5 \cdot 10^{18}$ см⁻² проводилось на линейном ускорителе в проточном гелиевом криостате при температуре 260 К. Нагрев образцов выше комнатной температуры не прово-

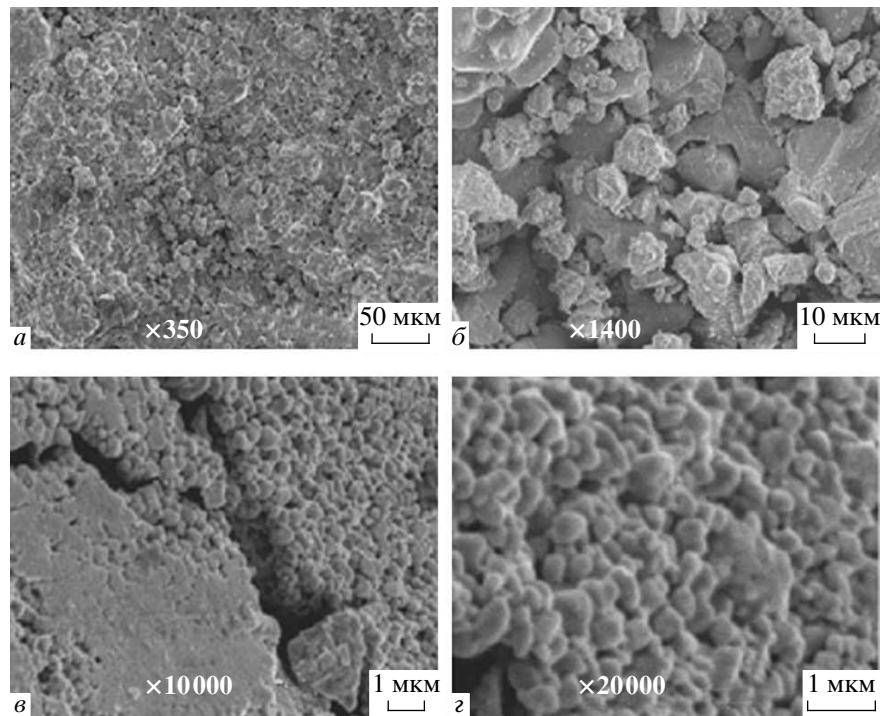


Рис. 1. Микроструктура Mn_3O_4 : а и б — поликристалл; в и г — субмикронная керамика

дился, чтобы избежать отжига радиационных дефектов.

3. БЛИЖНИЙ МАГНИТНЫЙ ПОРЯДОК В Mn_3O_4

В шпинельной структуре Mn_3O_4 ионы Mn^{2+} ($S = 5/2$) занимают тетраэдрические узлы, а ионы Mn^{3+} ($S = 2$) — октаэдрические. Элементарная ячейка содержит шесть ионов марганца: два иона (d^5) в тетрапозициях и четыре иона (d^4) в октаузлах. Эффект Яна–Теллера для Mn^{3+} приводит к искажению кристаллической решетки AB_2O_4 и сложному магнитному порядку. При $T < 33$ К реализуется скошенное спиновое упорядочение типа Яфета–Киттеля. Магнитные моменты двух А-подрешеток (ионы Mn^{2+}) направлены вдоль оси $[010]$, а магнитные моменты двух В-подрешеток (ионы Mn^{3+}) наклонены под углом 69° к оси $[0\bar{1}0]$ так, что суммарные моменты узлов А и В антипараллельны [11]. Внутрешеточные и междошеточные обменные взаимодействия сравнимы. Относительно большая энергия анизотропии и малая обменная энергия дестабилизируют коллинеарность спинов в В-подрешетке. Анизотропия сохраняется до $T = 100$ К, т. е. в области температур, значительно

превышающих T_C . При $T = 4.2$ К намагниченность не достигает насыщения даже в полях $H = 300$ кЭ. В области температур 33 К $< T < 39$ К наблюдается спин-спиральная структура с вектором распространения вдоль оси $[010]$. Поскольку непосредственный переход от неколлинеарной магнитной структуры в парамагнитное состояние невозможен [3], в интервале 39 К $< T < T_C$ стабильной является неелевская конфигурация спинов.

Магнитные измерения исходных поликристаллов Mn_3O_4 , из которых были получены нагруженные субмикронные образцы, показали, что при $T > T_C$ температурная зависимость обратной восприимчивости имеет выпуклую гиперболическую форму (рис. 2) и в теории молекулярного поля для двух подрешеток описывается соотношением [12]

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C} \left[T - T_a - \frac{T_b^2}{T - T_a'} \right]. \quad (1)$$

Здесь C — константа Кюри,

$$C = C_A(Mn^{2+}) + 2C_B(Mn^{3+}),$$

$$C_{A,B} = N\mu_{eff(A,B)}^2/3k,$$

N — число Авогадро, k — постоянная Больцмана,

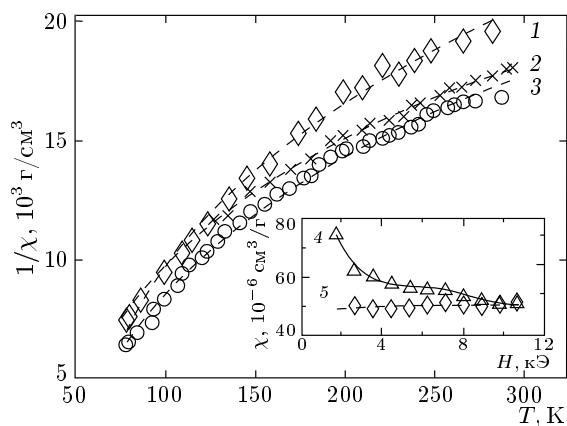


Рис. 2. Температурные зависимости обратной восприимчивости Mn_3O_4 : 1 — поликристалл ($H = 2.65$ кЭ); 2 — субмикронная керамика ($H = 8.35$ кЭ); 3 — субмикронная керамика ($H = 2.65$ кЭ). На вставке — полевые зависимости восприимчивости керамики (4) и поликристалла (5) при $T = 290$ К

$\mu_{eff(A,B)}$ — эффективный магнитный момент подрешетки А или В,

$$\mu_{eff(A,B)}^2 = g_{(A,B)}^2 S(S + 1) \mu_B^2,$$

$g_{(A,B)}$ — g -фактор подрешетки А или В, μ_B — магнетон Бора. Из ЭПР-экспериментов [9] установлено, что $g_A = 2.0$ для Mn^{2+} и $g_B = 2.017$ для Mn^{3+} , поэтому магнитные моменты ионов марганца определяются спиновым состоянием. Асимптоты гиперболы отсекают на оси T отрезки, равные T_a и $T_{a'}$. Кривизну графика зависимости $\chi^{-1}(T)$ характеризует температура T_b . Величины T_a , $T_{a'}$ и T_b связаны с коэффициентами молекулярного поля α , β , n и, соответственно, с обменными параметрами, которые могут быть определены из экспериментальной зависимости $\chi^{-1}(T)$. Оценки обменных параметров для Mn_3O_4 в области $45 \text{ К} < T < 290 \text{ К}$ и в слабом магнитном поле ($H = 0.2$ кЭ) дают следующие значения: $J_{AA} = -4.9 \text{ К}$, $J_{BB} = -19.9 \text{ К}$, $J_{AB} = -6.8 \text{ К}$ [9]. Обменное взаимодействие между тетра-тетра- и тетра-окта-ионами слабое антиферромагнитное. Антиферромагнитная связь вдоль октацепочек Mn_B-Mn_B в десять раз больше, но взаимодействие между этими цепочками слабое ферромагнитное [13]. В неелевских ферримагнетиках антиферромагнитное взаимодействие между магнитными подрешетками обычно сравнимо или больше обменного взаимодействия в каждой подрешетке. В Mn_3O_4 межподрешеточная связь J_{AB} значительно

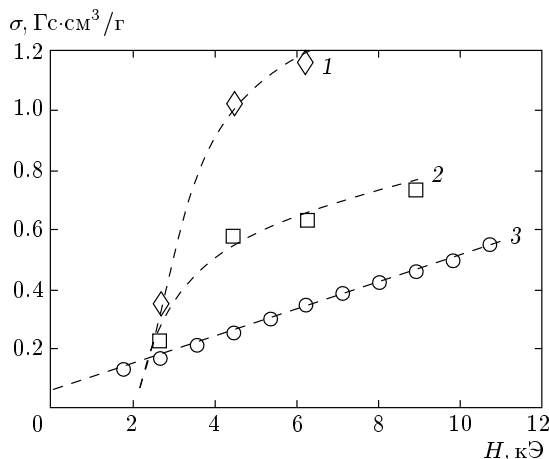


Рис. 3. Полевые зависимости намагниченности керамики Mn_3O_4 : 1 — $T = 78$ К; 2 — $T = 135$ К; 3 — $T = 298$ К

слабее J_{BB} , что стабилизирует неколлинеарную магнитную структуру Яфета–Киттеля.

В парамагнитной области при высоких температурах $T > 2T_C$ должен выполняться закон Кюри–Вейсса

$$\chi = N\mu_{eff}^2 / 3k(T - \Theta) \quad (2)$$

с асимптотической температурой Кюри $\Theta = -640 \text{ К}$ [9] и эффективным магнитным моментом, близким к теоретическому значению $\mu_{eff} = 9.15\mu_B$. Однако для нашего исходного поликристалла Mn_3O_4 в температурном интервале $T = 200-300 \text{ К}$ и в магнитном поле $H = 2.65$ кЭ значение $\mu_{eff} = 6.85\mu_B$ значительно меньше теоретической величины. Подобные малые значения получены и ранее: $\mu_{eff} = 7.27\mu_B$ [9] и $\mu_{eff} = 6.49\mu_B$ [14]. Разброс значений μ_{eff} связан с разной дефектностью образцов и величиной внешнего магнитного поля. В ферримагнетиках вблизи T_C магнитное поле восстанавливает антиферромагнитный порядок и действует на каждый магнитный момент независимо. Малое значение μ_{eff} в Mn_3O_4 объясняется тем, что часть магнитных моментов в поле упорядочена антиферромагнитно, поэтому «эффективная» концентрация парамагнитных моментов меньше концентрации ионов марганца. Вблизи комнатной температуры сохраняются спиновые корреляции и, соответственно, ближний магнитный порядок. Магнитная восприимчивость следует закону Кюри–Вейсса только при $T > 400 \text{ К}$ [10].

Субмикронная керамика Mn_3O_4 с минимальным размером частиц $d = 0.06 \text{ мкм}$ при $T > T_C$ также имеет гиперболический вид зависимости $\chi^{-1}(T)$,

однако значения восприимчивости выше, чем у исходного поликристалла. На рис. 2 представлены для сравнения температурные зависимости обратной восприимчивости для поликристалла и субмикронной керамики Mn_3O_4 , измеренные в разных магнитных полях. Видно, что при увеличении поля зависимость $\chi^{-1}(T)$ для плотной керамики приближается к аналогичной зависимости для поликристалла с крупным размером зерна, т. е. магнитное поле уменьшает восприимчивость. На вставке к рис. 2 приведены полевые зависимости восприимчивости при комнатной температуре для поликристалла и керамики Mn_3O_4 . В парамагнитной области ($T > 2T_C$) восприимчивость не должна зависеть от напряженности поля. В поликристалле намагниченность является линейной функцией магнитного поля с экстраполяцией в нуль. В субмикронной керамике восприимчивость резко уменьшается с увеличением поля до 4 кЭ и приближается к значениям для поликристалла в полях $H \geq 10$ кЭ. Это указывает на нелинейную зависимость намагниченности от поля вследствие сохранения обменных связей между магнитными ионами. На рис. 3 приведены полевые зависимости намагниченности σ для керамики в области ближнего магнитного порядка ($78 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$). Намагниченность может быть представлена в виде

$$\sigma = \sigma_0 + \chi H, \quad (3)$$

где σ_0 — малый по величине спонтанный магнитный момент, уменьшающийся при повышении температуры.

Увеличение восприимчивости в субмикронной керамике может быть связано с рядом факторов. Одним из таких факторов является повышение T_C после ударно-волнового воздействия. На рис. 4 представлены температурные зависимости намагниченности в полях 8.35 и 0.05 кЭ для поликристалла и керамики Mn_3O_4 . Видно, что в керамике значения T_C и намагниченности при $T > T_C$ выше. Иное соотношение между значениями намагниченности для поликристалла и плотной керамики наблюдается при низких температурах $T < T_C$. Повышение T_C в керамике обусловлено уменьшением объема элементарной ячейки, что приводит к уменьшению расстояния между магнитными ионами и, соответственно, к увеличению обменных параметров. Кроме того, нейтронографические исследования показали уменьшение содержания кислорода до 3.96 в субмикронной керамике. Тенденция к восстановлению оксидов под действием сферически-сходящихся ударных волн отмечена в работе [6]. Для сохранения электронейтральности определенная часть катионов

должна понизить свою валентность. Возможен только переход ионов Mn^{3+} в двухвалентное состояние. В парамагнитной области увеличение концентрации ионов Mn^{2+} должно приводить к увеличению восприимчивости. Двухвалентные ионы марганца могут локализоваться как в тетраэдрах, так и в октапозициях шпинели. Ионное распределение описывается соответственно формулами



В первом случае уменьшение намагниченности при низких температурах в керамике связано с компенсацией суммарных магнитных моментов подрешеток А и В при сохранении угла между ионами марганца в подрешетке В. Во втором случае уменьшение σ можно объяснить увеличением этого угла и уменьшением суммарного момента в подрешетке В. Причиной изменения угла между магнитными моментами в октаподрешетке могут служить анизотропное уменьшение параметров a и c ($\Delta a/a \approx 0.17\%$, $\Delta c/c \approx 0.24\%$) и упругие напряжения.

Определенную роль в уменьшении намагниченности при низких температурах может играть малый размер частиц. Потеря структурной 3D-периодичности и наличие кислородных вакансий на поверхности малых частиц способствуют разупорядочению магнитных моментов и нарушению магнитного порядка. При уменьшении размера частиц ниже критического намагниченность может быть меньше соответствующих значений для обычных ферро- и ферримагнетиков.

4. РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В Mn_3O_4

Магнитные свойства магнитных полупроводников зависят от решеточных и спиновых связей. Дефекты приводят к нарушению обменных связей и изменению магнитных характеристик. Например, при уменьшении размера частиц примерно до 10 \AA из-за потери 3D-периодичности и наличия анионных вакансий на поверхности малых частиц в ферро- и ферримагнетиках изменяется магнитный порядок и температура Кюри сдвигается в сторону низких температур [2]. Большое количество созданных радиационным воздействием дефектов в объеме наночастиц может привести к аналогичным эффектам.

Для выяснения влияния радиационных дефектов на магнитные свойства Mn_3O_4 после проведенных измерений поликристалл и субмикронная керамика были облучены электронами. На рис. 5а представлены температурные зависимости обрат-

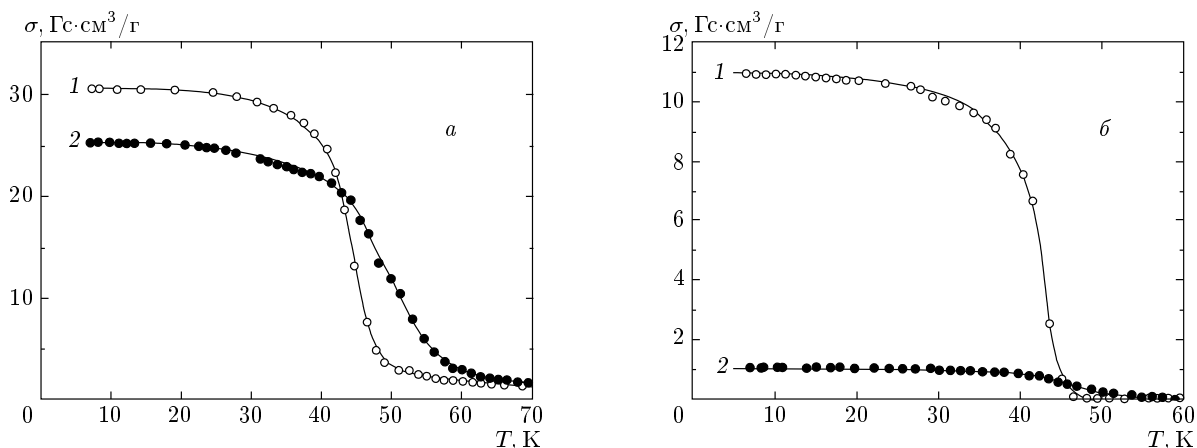


Рис. 4. Температурные зависимости намагниченности Mn_3O_4 в магнитном поле $H = 8.35$ кЭ (а) и в остаточном поле электромагнита $H \approx 0.05$ кЭ (б): 1 — поликристалл; 2 — субмикронная керамика

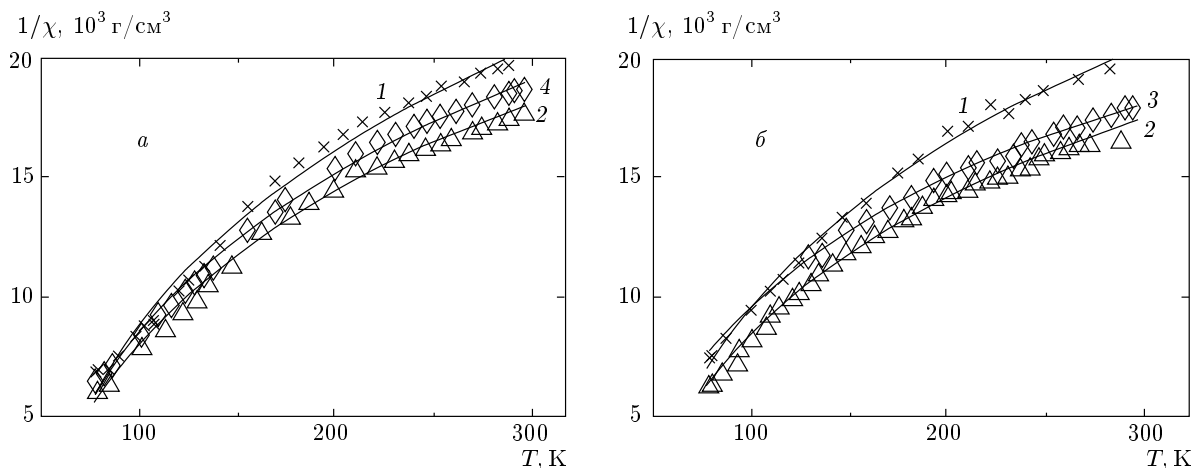


Рис. 5. Температурные зависимости обратной восприимчивости в поле $H = 2.65$ кЭ для поликристаллического Mn_3O_4 (а) и субмикронной керамики Mn_3O_4 (б) при разных флюенсах: 1 — $\Phi = 0$; 2 — $\Phi = 0.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; 3 — $\Phi = 2.34 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; 4 — $\Phi = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$

ной восприимчивости поликристалла Mn_3O_4 в поле $H = 2.65$ кЭ при разных флюенсах в области ближнего магнитного порядка. При малой дозе $\Phi = 0.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ восприимчивость увеличивается, а при дальнейшем увеличении флюенса она начинает уменьшаться. Зависимости $\chi^{-1}(T)$ приближаются к аналогичной зависимости для необлученного образца. Качественно подобная картина наблюдается и в субмикронной керамике (рис. 5б). Как отмечалось выше, восприимчивость субмикронной керамики зависит от поля. Измерения χ в поле $H = 8.9$ кЭ показали, что восприимчивость керамики, облученной дозой $\Phi = 2.34 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, меньше восприимчивости при $\Phi = 0$ и приближается к значениям χ

для исходного поликристалла. Увеличение восприимчивости при малом флюенсе $\Phi = 0.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ в образцах как с большим, так и с малым размером зерна указывает на то, что размерный эффект не является единственным фактором, влияющим на магнитные свойства Mn_3O_4 . При малом размере зерна восприимчивость должна уменьшаться за счет разрушения ближнего магнитного порядка и перехода в парамагнитное состояние при более низких температурах, однако такой эффект не наблюдается.

Аномальное поведение восприимчивости в облученных образцах Mn_3O_4 в области ближнего магнитного порядка можно объяснить радиационными дефектами. Электронное облучение приводит к ра-

зупорядочению ионов и образованию точечных дефектов (вакансий и междоузлий). Мы полагаем, что химический состав образцов не изменился, поскольку облучение проводилось при низкой температуре. При малых дозах облучения из своих позиций смещаются в основном легкие ионы кислорода. Расчеты для структуры перовскита показали, что пороговая энергия смещения кислорода в пять-шесть раз меньше пороговой энергии смещения тяжелых элементов, а количество смещенных ионов кислорода на два порядка больше [15]. Можно предположить, что аналогичная ситуация реализуется в Mn_3O_4 . Увеличение восприимчивости при малом значении флюенса указывает на усиление ферромагнитных взаимодействий как в поликристалле, так и в субмикронной керамике. В Mn_3O_4 ферромагнитными являются взаимодействия ионов Mn^{3+} со следующими за ближайшими соседями, расположенными на расстоянии 3.13 \AA . Это взаимодействие между октаэдрами В–О–В'. Расстояние между ближайшими ионами в октаэдрической В–В составляет 2.96 \AA . При смещении ионов O^{2-} расстояние между магнитными ионами Mn сохраняется, но изменяется угол связи Mn–O–Mn. Уменьшение угла и приближение его к 90° должны усиливать ферромагнитный порядок и увеличивать восприимчивость.

Другой возможной причиной увеличения восприимчивости является образование вблизи вакансий спиновых поляронов, имеющих больший по сравнению со свободными спинами магнитный момент [16]. Ферромагнитное упорядочение ближайших к вакансиям спинов дает значительный выигрыш в полной энергии. Свободная энергия спиновых поляронов значительно меньше энергии однородного парамагнитного состояния. Образованием парамагнитных поляронов с большим магнитным моментом вблизи точечных дефектов объясняется аналогичное увеличение восприимчивости в переходной области температур выше T_C для квазислоистых ферромагнитных манганитов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, облученных малой дозой электронов $\Phi = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ [17]. Отметим, что неоднородное магнитное состояние и образование магнитных поляронов в области температур, значительно превышающих $2T_C$, характерны для магнитных полупроводников, в частности халькогенидов европия, халькогенидных хромовых шпинелей и манганитов [18]. Выше T_C в магнитном поле магнитная система Mn_3O_4 имеет три типа «локальных» моментов: относительно большие магнитоупорядоченные области, характеризующие ближний магнитный порядок; парамагнитные спиновые поляроны малого радиуса; свободные одиночные момен-

ты ионов марганца. Из-за флуктуаций направлений магнитных моментов система как целое находится в парамагнитном состоянии, но с повышенным магнитным моментом.

При увеличении флюенса кроме кислорода начинают смещаться ионы марганца. Изменяются не только углы связи, но и расстояния Mn–O–Mn. Учитывая, что при облучении поликристаллов Mn_3O_4 быстрыми нейтронами дозой $\Phi = 1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ объемом элементарной ячейки увеличивается, а температура Кюри сдвигается в область меньших T [19], можно предположить, что в результате облучения электронами большой дозой расстояние между ионами марганца как в поликристалле, так и в субмикронной керамике увеличивается. Уменьшение перекрытий волновых функций $3d$ - и $2p$ -состояний марганца и кислорода, определяющих сверхобменное взаимодействие, должно приводить к ослаблению магнитных связей и уменьшению магнитной восприимчивости. Уменьшение восприимчивости в результате радиационного разупорядочения наблюдается экспериментально (см. рис. 5).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод сферически-сходящихся ударных волн позволяет получить высокоплотную однофазную субмикронную керамику Mn_3O_4 с размером зерна $d \geq 0.06 \text{ мкм}$. Уменьшение размера частиц в области ближнего магнитного порядка не оказывает существенного влияния на магнитные свойства керамики Mn_3O_4 из-за сильного взаимодействия между малыми частицами и из-за малой концентрации поверхностных спинов (менее 30% от полного числа магнитных моментов). Увеличение температуры Кюри и магнитной восприимчивости в области $T_C < T < 300 \text{ К}$ после ударно-волнового воздействия на Mn_3O_4 в основном обусловлено уменьшением параметров решетки и увеличением концентрации двухвалентных ионов марганца. Усиление обменных взаимодействий способствует сохранению ближнего магнитного порядка до более высоких температур. Облучение электронами приводит к немонотонному поведению восприимчивости в зависимости от флюенса в субмикронной керамике и крупнозернистом поликристалле, что связано с различными типами радиационных дефектов при увеличении дозы. Большое количество точечных дефектов в объеме малых частиц и на их поверхности способствует разупорядочению магнитных моментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям при Министерстве образования и науки РФ (госконтракт 02.434.11.7048), Программы РАН «Новые материалы и структуры» и Проекта Президиума РАН «Нестехиометрия и физические свойства нанокристаллических оксидов».

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Kodama and A. V. Berkowitz, *Phys. Rev. B* **59**, 6321 (1999).
2. R. N. Kodama, *J. Magn. Magn. Mat.* **200**, 359 (1999).
3. Д. Гуденаф, *Магнетизм и химическая связь*, Металлургии, Москва (1968).
4. Л. П. Ольховик, М. М. Хворов, Н. М. Борисова и др., *ФТТ* **45**, 643 (2003).
5. A. F. Vakuzis and P. C. Morais, *J. Magn. Magn. Mat.* **226–230**, 1924 (2001).
6. Б. А. Гижевский, Е. А. Козлов, А. Е. Ермаков и др., *ФММ* **92**, 52 (2001).
7. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, А. А. Самохвалов и др., *ФТТ* **43**, 846 (2001).
8. P. A. Joy, C. Raj, and Sankar S. K. Date, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L663 (2002).
9. G. Srihivasan and M. S. Seehra, *Phys. Rev. B* **28**, 1 (1983).
10. B. Boucher, R. Buhl, and M. Perrin, *J. Phys. Chem. Sol.* **32**, 2429 (1971).
11. O. V. Nielsen and L. W. Roeland, *J. Phys. C* **9**, 1307 (1976).
12. Я. Смит, Х. Вейн, *Ферриты*, Изд-во иностр. лит., Москва (1962).
13. A. Chartier, P. D'Arco, R. Dovesi et al., *Phys. Rev. B* **60**, 14042 (1999).
14. А. С. Боровик-Романов, М. П. Орлова, *ЖЭТФ* **32**, 1255 (1957).
15. В. В. Кирсанов, Н. Н. Мусин, Е. И. Шамарина, *СФХТ* **7**, 427 (1994).
16. X. Vang and A. F. Freeman, *J. Magn. Magn. Mat.* **171**, 103 (1997).
17. Т. И. Арбузова, С. В. Наумов, В. Л. Арбузов, *ФТТ* **45**, 1440 (2003).
18. Э. Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников*, Наука, Москва (1979).
19. V. I. Voronin, L. Z. Akhtyamova, I. F. Berger et al., in *Abstract Book of the 3rd Europ. Conf. on Neutron Scattering*, ECNS-2003, Montpellier, France (2003), p. 80.