PACS numbers: 61.05.cp, 61.43.Gt, 61.46.Hk, 75.20.-g, 75.50.Cc, 75.75.-c

Магнетні властивості наночастинок Cu/Cu₂O типу «ядро–оболонка», одержаних електроіскровим методом

А. О. Перекос, О. Д. Рудь, В. З. Войнаш, А. В. Гільчук*,
М. О. Голяткіна*, В. В. Бондар, С. М. Коноплюк**, В. М. Колесник,
Є. Ю. Канюков***, М. А. Каланда***, С. Є. Дем'янов***

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

***Інститут магнетизму НАН та МОН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36б,
03142 Київ, Україна*

****Науково-практичний центр НАН Білорусі з матеріалознавства,
вул. П. Бровки, 19,
220072 Мінськ, Республіка Білорусь*

Методом електроіскрового диспергування в дистильованій воді одержано
сферичні наночастишки (НЧ) Cu/Cu₂O типу «ядро–оболонка» субмікрон-

Corresponding author: Anatoliy Omelyanovych Perekos
E-mail: perekos@ukr.net

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine
*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine
**Institute of Magnetism under N.A.S. and MES of Ukraine,
36b Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine,
***Scientific and Practical Materials Research Centre of N.A.S. of Belarus,
19 P. Brovki Str., 220072 Minsk, Republic of Belarus*

Citation: A. O. Perekos, O. D. Rud, V. Z. Voynash, A. V. Gilchuk, M. O. Golyatkina,
V. V. Bondar, S. M. Konoplyuk, V. M. Kolyesnik, Ye. Yu. Kanyukov, M. A. Kalanda, and
S. Ye. Demyanov, Magnetic Properties of Cu/Cu₂O Nanoparticles of 'Nucleus–Shell'
Class Prepared by Electric-Spark Dispergation Method, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*,
42, No. 11: 1481–1499 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.11.1481](https://doi.org/10.15407/mfint.42.11.1481).

них розмірів. Показано, що отримані НЧ за кімнатної температури виявляють феромагнетні властивості, а величина їх питомої намагніченості насичення знаходиться в інтервалі від 0,1 до 3 Гс·см³/г. Висловлено припущення, що феромагнетні властивості ансамблів із НЧ Cu/Cu₂O типу «ядро–оболонка» пов'язані із виникненням локалізованих магнетних моментів на міжфазних поверхнях між ядрами НЧ та їх оболонками. Взаємодія цих локалізованих магнетних моментів і формування сумарних магнетних моментів окремих НЧ з їх наступним блокуванням за рахунок магнетної диполь-дипольної взаємодії чи в полі їх кристалографічної магнетної анізотропії, за гіпотезою авторів, може привести до скорельованої орієнтації магнетних моментів НЧ, тобто до створення в матеріалі феромагнетного стану.

Ключові слова: магнетні властивості, електроіскрове диспергування, наночастинки типу «ядро–оболонка», феромагнетизм.

The spherical Cu/Cu₂O nanoparticles of 'nucleus-shell' class with submicron sizes are fabricated by method of electrospark dispergation in distilled water. As shown, the produced nanoparticles at room temperature have ferromagnetic properties and values of its specific magnetization saturation are in interval from 0.1 to 3 G·cm³/g. As assumed, ferromagnetic properties of Cu/Cu₂O nanoparticles' ensembles are connected with localized magnetic moments formation on interfaces between nucleuses of nanoparticles and their shells. Interaction of these localized magnetic moments and formation of total magnetic moments of separate nanoparticles with their following blocking by magnetic dipole-dipole interaction or by field of their magnetic anisotropy may leads to correlated orientation of nanoparticles' magnetic moments and to creation of ferromagnetic state.

Key words: magnetic properties, electric-spark dispergation, nanoparticles of 'nucleus-shell' class, ferromagnetism.

(Отримано 15 січня 2020 р.; остаточн. варіант — 12 червня 2020 р.)

1. ВСТУП

Серед наноконкомпозитів на основі наночастинок (НЧ) типу «ядро–оболонка» особливу увагу привертають наноконкомпозити на основі НЧ міді, які вигідно відрізняються від інших низькою вартістю їх отримання, особливими електричними, магнетними, оптичними, хімічними, каталітичними та іншими підвищеними фізико-хімічними властивостями. Крім того НЧ Cu/Cu₂O мають хороші перспективи для використання їх в приладах перетворення та збереження енергії в її альтернативних джерелах.

Наночастинки Cu/Cu₂O типу «ядро–оболонка» мають ще одну надзвичайно цікаву особливість — вони за кімнатної температури виявляють феромагнетні властивості. І хоча величина питомої намагніченості насичення σ_s , як правило, невисока (в різних роботах

вона коливається від 0,1 до 3 Гс·см³/г [1, 2]), все ж вона потребує свого осмислення і може знайти свої області практичного використання.

Існує кілька механізмів пояснення цього незвичайного явища, які пов'язані із наявністю в НЧ дефектів кристалічної будови (вакансій, дислокацій, міжфазних поверхонь), феромагнетизмом оксидів Cu, домішками феромагнетних металів (в першу чергу Co, Fe та Ni) та іншими чинниками [1, 2].

Наша робота присвячена визначенню ролі оксидів міді та домішок феромагнетних металів в формуванні феромагнетизму мідних наночастинок типу «ядро–оболонка», отриманих методом електроіскрового диспергування.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Існує багато методів отримання НЧ Cu/Cu₂O типу «ядро–оболонка»: золь-гель технологія [1], термо- і електрохімічні методи [3], газово-фазна епітаксія [4], лазерна абляція [5]), міцелярний синтез із рідкої фази [6–8], магнетронне розпилення та інші. Більшість із цих методів потребують досить складного обладнання, високих вакууму та/або температур, точного контролю за технологічними параметрами процесу синтезу тощо.

В нашій роботі для отримання НЧ Cu/Cu₂O типу «ядро–оболонка» було використано метод електроіскрового диспергування. Цей метод вирізняється серед інших методів простотою, економічністю, можливістю отримання мікро- і наночастинок стопів і їх оксидів в широкому інтервалі розмірів [9–11]. Таким чином, в нашій роботі були використані нанодисперсні порошки (НДП) Cu, отримані методом електроіскрового диспергування [10] в дистильованій воді. З метою зміни фазово-структурного стану НДП відпалювали при температурі 200°C протягом 10, 60 та 240 хвилин на повітрі. Рентгеноструктурний і фазовий аналіз отриманих порошків проводили на дифрактометрі ДРОН-3.0 з кобальтовим анодом, розміри і морфологію частинок вивчали за допомогою трансмісійного ПЕМ-У та сканувального РЕМ-1061 електронних мікроскопів. Розміри областей когерентного розсіювання (в інтервалі розмірів, менших за 1 мкм, вони близькі до розмірів НЧ) були розраховані за формулою Селякова–Шеррера [12]. Вимірювання питомої намагніченості насичення σ_s здійснювали за допомогою СКВІД-магнетометра в магнетних полях до 15 Тл в інтервалі температур від 4,2 до 300 К та балістичного магнетометра в магнетних полях до 1 Тл за кімнатної температури. Спектри люмінесценції досліджували при кімнатній температурі за допомогою оптичного спектрометра SDL-2 з азотним лазером і довжиною хвилі $\lambda = 337$ нм, а еле-

ментний аналіз порошків на вміст Co, Fe та Ni визначали з використанням високоточного мас-спектрометра на вторинних іонах ВІМС з точністю 0,0001% мас. та відносною похибкою, що не перевищувала 1% [13].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Результати проведених досліджень показали наступне. На рисунку 1 показана дифрактограма отриманого в дистильованій воді НДП Cu, яка свідчить про те, що отриманий порошок містить в собі три кристалічні фази — чисту мідь (72%), оксид Cu_2O (20%) і невелику кількість (8%) оксиду CuO. Розміри областей когерентного розсіювання (ОКР) виявилися рівними, відповідно, 90, 70 і 35 нм.

Як видно із наступних рисунків 2 та 3, всі НЧ мікронного і субмікронного розміру (їх розміри, як правило, менші за 0,1 мкм), форма частинок в основному сферична, причому більшість НЧ зібрані в конгломерати. Результати електронно-мікроскопічних досліджень

Рис. 1. Дифрактограма НДП міді у вихідному стані.

Fig. 1. XRD spectrum of ultrafine powder Cu in initial state.

також свідчать про те, що НЧ за своїми розмірами належать до двох фракцій — дрібної фракції, розміри частинок якої значно менші за 100 нм, і крупної фракції, розміри частинок якої складають 70–100 нм. Крім цього мікрофотографія, наведена на рис. 4, свідчить про те, що НЧ мають будову типу «ядро–оболонка»: їх внутрішній об'єм (ядро) складається із металевої міді, а поверхневі шари (оболонка) — із її оксидів.

Результати магнетних вимірювань представлені на рисунках 5 і 6. Обидві залежності свідчать про те, що отримані НЧ мають за кімнатної температури намагніченість 0,2–0,3 Гс·см³/г, яка на багато порядків перевищує намагніченість типових парамагнетних чи діаманетних матеріалів [14]. Видно також, що залежність питомої намагніченості від величини прикладеного зовнішнього поля $\sigma(H)$ складається із двох ділянок: в малих полях до ~2 Тл (20 кЕ) вона має вигляд, типовий для феромагнетних матеріалів (на жаль, не вдалося розкрити петлю гістерезису, бо занадто мале значення коефіцієнта сили); на відміну від цього в більших полях ця залежність має прямолінійний характер, типовий для парамагнетних чи, скоріше, для суперпарамагнетних (СПМ) матеріалів. Такий характер залежності питомої намагніченості від величини прикладеного зовнішнього поля $\sigma(H)$ напевне обумовлений наявністю в ансамблі НЧ різної дисперсності — крупних і дрібних. Наночастинки крупної фракції мають розміри, більші критичного для переходу від СПМ стану до феромагнетного і, таким чином, демонструють феромагнетний характер, а наночастинки дрібної фракції, навпаки, мають розміри, менші критичного для переходу до СПМ стану, і знаходяться в СПМ стані, демонструючи СПМ характер залежності пи-

Рис. 2. Електронна мікрофотографія порошку із НЧ міді.

Fig. 2. SEM image of powder from nanoparticles copper.

томої намагніченості від величини прикладеного магнетного поля.

Таке пояснення магнетних властивостей ансамблів НЧ міді виглядає досить реалістичним з урахуванням того факту, що розподіл за розмірами частинок, отриманих методом електроіскрового диспергування, як правило, має бімодальний характер і забезпечує наявність в ансамблі НЧ дрібної і крупної фракцій [9, 10]. За відношенням намагніченостей ферромагнетної (крупної) і суперпарамаг-

Рис. 3. Електронна мікрофотографія (а) і електронна дифракція (б) для НЧ міді.

Fig. 3. TEM image of Cu nanoparticles (а), electron diffraction of Cu nanoparticles (б).

Рис. 4. Електронна мікрофотографія (а) і електронна дифракція (б) для НЧ міді.

Fig. 4. TEM image (а), electron diffraction (б) of copper nanoparticles.

нетної (дрібної) фракцій можна приблизно оцінити їхнє співвідношення і прийти до висновку, що дрібної фракції в кілька разів (3–4 рази) більше ніж крупної. До такого ж самого висновку можна прийти, аналізуючи температурну залежність питомої намагніченості насичення $\sigma_s(T)$, представлену на рис. 5. Останній рисунок також свідчить про те, що температура Кюрі феромагнетної частки ансамблю вища за 300 К, а суперпарамагнетної — нижча за 50 К. Сам підйом на графіку температурної залежності питомої намагніченості насичення $\sigma_s(T)$ за температур, нижчих 50 К, на нашу думку, якраз і пов'язаний з переходом дрібної фракції НЧ від суперпарамагнетного до феромагнетного стану.

4. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Обговорення механізмів формування феромагнетних властивостей НЧ Cu/Cu₂O типу «ядро–оболонка» почнемо з того, що за результатами мас-спектроскопічних досліджень вміст Co та Ni в отриманих

Рис. 5. Температурна залежність питомої намагніченості насичення НДП Cu при нагріванні і охолодженні в магнетному полі 10 Тл.

Fig. 5. Temperature dependence of specific magnetization of nanodispersed Cu powder taken on cooling and heating in 10 T magnetic field.

порошках не перевищував 0,001% мас., а Fe — 0,01% мас. За рахунок такої кількості феромагнетних домішок, як показує простий розрахунок, питома намагніченість насичення порошків σ_s не може бути більшою за 0,02 Гс·см³/г і це лише в тому разі, коли б всі вони містилися в феромагнетних частинках. Скоріше за все це не так, і набагато ймовірніше, що атоми Co, Fe та Ni при таких незначних їх кількостях більш-менш хаотично розподілені по вузлах ґратниці міді і можуть дати лише парамагнетний вклад в намагніченість НЧ, який на кілька порядків менший за вказаний вище. В той же час в отриманих нами порошках, як показують результати точних магнетних вимірювань на балістичному магнетометрі, питома намагніченість насичення σ_s досягає величини навіть більшої за 0,3 Гс·см³/г. В зв'язку з цим для пояснення експериментально вимірюваної величини питомої намагніченості насичення НЧ Cu/Cu₂O розглянемо два інші можливі механізми.

Один із таких механізмів пов'язаний з тим, що оксиди CuO та Cu₂O теж демонструють феромагнетні властивості за кімнатної температури [8, 15]. Для оксиду CuO питома намагніченість насичення σ_s незначна і складає всього 10⁻⁴–10⁻⁵ Гс·см³/г [15], що ніяк не може конкурувати із питомою намагніченістю насичення отриманих в

Рис. 6. Польова залежність питомої намагніченості НДП Cu при 301 К.

Fig. 6. Magnetization isotherm of nanodispersed Cu powder taken at 301 K.

нашій роботі порошків. З питомою намагніченістю насичення σ_s оксиду Cu₂O інша ситуація, вона складає при кімнатній температурі $\sim 0,2 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ [8], що досить близько до того значення, яке спостерігається для отриманих нами порошків. Але з урахуванням того факту, що кількість даного оксиду в НЧ складає лише $\sim 20\%$, простий розрахунок показує, що наявність оксиду Cu₂O в НЧ може пояснити лише $0,04 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$, що складає лише ~ 7 частку питомої намагніченості насичення НЧ Cu/Cu₂O. Ще одним доказом того, що оксиди міді грають другорядну роль в процесі формування феромагнетизму НЧ Cu/Cu₂O можуть бути результати вимірювання кількості оксидів і питомої намагніченості насичення НЧ після відпалів НДП при 200°C , які наведені на рис. 7. Ці результати свідчать про те, що зі збільшенням тривалості відпалу кількість оксидів міді зростає, чого не можна сказати про σ_s — вона при цьому не зростає (що мало би бути, якби кількість оксидів контролювала феромагнетизм НЧ), а значно зменшується.

Ще одною причиною феромагнетизму НЧ міді можуть бути локалізовані магнетні моменти, які можуть формуватися на дефектах їх кристалічної будови — вакансіях, дислокаціях, границях зерен чи міжфазних або зовнішніх поверхнях [8]. В цитованій роботі дослі-

Рис. 7. Залежності питомої намагніченості НДП міді та відношення інтенсивностей ліній Cu₂O/Cu від тривалості відпалу при 200°C .

Fig. 7. Specific magnetization of nanodispersed Cu powder and intensities relation of Cu₂O/Cu powders versus their annealing time at 200°C .

джено вплив вакансій Купруму на магнетні властивості НЧ $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$, отриманих методом магнетронного розпорошення. Вихідні порошки відпалювали при температурі 150°C протягом різного часу і визначали відповідні зміни структурних і магнетних характеристик, а за допомогою методів абсорбційної і люмінесцентної спектроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії сліdkували за зміною концентрації вакансій при відпалах. Автори показали, що зміни магнетного моменту НЧ з часом відпалу корелюють з відповідними змінами в них концентрації вакансій. З цього експериментального факту автори роблять висновок, що саме вакансії забезпечують феромагнетні властивості НЧ $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ типу «ядро–оболонка».

Все ж, на нашу думку, концентрація вакансій в НЧ не може бути настільки значною (10^{-19} [16]), щоб пояснити ту величину магнетного моменту ($2,8 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$), який вони спостерігали в отриманих порошках. В зв'язку з цим роботи по виявленню причин феромагнетизму НЧ $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ типу «ядро–оболонка» повинні бути продовжені. Про це пишуть і автори цитованої статті, підкреслюючи важливу роль в виникненні феромагнетизму НЧ міді міжфазних поверхонь, які не тільки контролюють дифузію атомів Купруму і утворення вакансій в НЧ, а можуть змінювати електронну енергетичну структуру в поверхневих і приповерхневих шарах [7, 8]. Подібна ситуація склалася при пошуках причин феромагнетизму карбонових наноструктур і так званих розбавлених феромагнетних напівпровідників [17–21]. Автори більшості робіт, в яких досліджували магнетні властивості карбонових наноструктур, прийшли до висновку, що основною причиною їх феромагнетизму є головним чином дефекти кристалічної структури [20, 21] і пов'язані з ними процеси, що відбуваються на їх зовнішніх поверхнях. Було показано, що феромагнетизм карбонових наноструктур може бути обумовлений незкомпенсованістю (розривом) валентних зв'язків атомів Карбону на дефектах кристалічної структури на зовнішній поверхні і формуванням локалізованих магнетних моментів. Пряма обмінна взаємодія електронних спінів сусідніх атомів або непряма через електрони провідності, на думку авторів цих робіт, може привести до формування феромагнетного стану.

В чомусь подібна ситуація може складатися і в НЧ $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ типу «ядро–оболонка». Дефіцит атомів Купруму в поверхневому шарі, що межує із оксидною оболонкою, також може привести до відповідних змін в енергетичній зонній структурі електронів аж до формування нових енергетичних рівнів трохи вище заповненої d -зони атомів Купруму. Заповнення цих рівнів електронами із зони провідності може бути причиною виникнення локалізованих магнетних моментів на поверхні мідного ядра. Утворення таких рівнів підтверджується спектром люмінесценції, який наведено на рис.8. Графі-

чний аналіз форми спектру люмінесценції показує, що він складається із кількох областей, максимума яких розташовані при енергіях фотонів 2,26, 2,41, 2,65 і 2,9 еВ. Згідно [22] пік на 2,26 еВ можна вважати результатом міжзонних переходів із основних електронних субрівнів до основних heavy-hole субрівнів НЧ Cu₂O. Пік на 2,65 еВ обумовлений емісією фотонів від краю зони [23], а пік на 2,9 еВ є результатом near band-edge transition [24, 25]). Нарешті присутність піку в спектрі з енергією фотонів 2,41 еВ якраз і може бути пов'язана із переходами електронів із зони провідності на акцепторні рівні, продукovanі дефектами кристалічної будови міді [8]. Саме з виникненням цих акцепторних рівнів може бути пов'язане формування локалізованих магнетних моментів на міжфазній поверхні між ядрами НЧ і їх оболонками.

Формування локалізованих магнетних моментів на міжфазній поверхні може привести до радикальної зміни магнетних властивостей НЧ Cu/Cu₂O типу «ядро-оболонка». Як вже було сказано вище, пряма обмінна взаємодія електронних спінів сусідніх атомів або непряма через електрони провідності (взаємодія РККІ) [20, 21],

Рис. 8. Розклад на компоненти спектру люмінесценції наночастинок Cu/Cu₂O.

Fig. 8. Decomposition PL spectrum into components of Cu/Cu₂O nanoparticles.

як і в карбонових наноструктурах, можуть стати причиною зкорельованої орієнтації локалізованих магнетних моментів в межах окремо взятої НЧ і до створення передумов для формування в ній феромагнетного стану.

Але варто зазначити, що формування сумарного магнетного моменту в межах окремо взятої НЧ ще не означатиме феромагнетизму ансамблю із таких феромагнетних частинок — це лише необхідна умова. Для формування відмінного від нуля магнетного моменту ансамблю із таких феромагнетних частинок, тобто намагніченості ансамблю НЧ в цілому, необхідно також зафіксувати магнетні моменти кожної із НЧ в певній орієнтації, бажано в паралельній, в межах ансамблю в цілому. Таку фіксацію (або ж блокування) магнетних моментів НЧ в межах ансамблю в цілому можуть забезпечити, як мінімум, три механізми взаємодії. Перший з них пов'язаний із взаємодією через електрони провідності (так званий механізм РККІ), але цей механізм в нашому випадку не буде працювати через відсутність в міжчастинковому просторі електронів провідності — окремі НЧ контактують одна з одною лише через оксидні оболонки. Другий механізм пов'язаний із прямою магнетною диполь-дипольною взаємодією між магнетними моментами окремих НЧ міді. В роботах як експериментального, так і теоретичного плану [26–33] показано, що такий механізм взаємодії здатний не тільки заблокувати магнетні моменти окремих НЧ, але й забезпечити формування в ансамблях таких НЧ феромагнетного стану. Дійсно, беручи до уваги, що перехід до феромагнетного стану ансамблю таких НЧ відбувається при виконанні умови [26, 27]:

$$E_{\text{dd}} = M^2/r^3 \geq kT, \quad (1)$$

де E_{dd} — енергія магнетної диполь-дипольної взаємодії, M — магнетний момент НЧ, r — відстань між окремими НЧ, k — константа Больцмана, T — абсолютна температура. За допомогою простого розрахунку можна показати, що для НЧ радіусом $R = 30$ нм з магнетним моментом $M \sim 10^5 \mu_B$ (магнетний момент окремої НЧ дорівнює сумарній кількості локалізованих атомних магнетних моментів на міжфазній поверхні) і відстанню між ними $r \sim 2R$ температура переходу до феромагнетного стану може мати порядок кімнатної температури і тим самим забезпечити феромагнетизм ансамблю НЧ в цілому (μ_B — магнетон Бора).

Ще одним механізмом, який також може забезпечити блокування магнетних моментів у просторі, може бути механізм їх блокування у власному полі магнетної анізотропії кожної окремо взятої НЧ. Як і для всякого феромагнетного монокристалу, кристалографічна магнетна анізотропія може виникати в НЧ завдяки магнетній взаємодії між спінами електронів сусідніх атомів та їх орбітальни-

ми магнетними моментами [34]. Її величина може мати порядок, типовий для феромагнетних d -металів, тобто знаходитись в інтервалі від $4 \cdot 10^4$ (для Ni) до $4 \cdot 10^6$ (для Fe) ерг/см³ ($4 \cdot 10^3$ і $4 \cdot 10^5$ Дж/м³ відповідно). Якщо припустити, що константа кристалографічної магнетної анізотропії K наших НЧ має величину 10^5 ерг/см³, то для НЧ радіусом знову ж таки 30 нм простим розрахунком за формулою для температури переходу магнетних моментів ансамблю НЧ в заблокований стан в полі власної кристалографічної магнетної анізотропії [27]

$$KV = 25kT_b, \quad (2)$$

де V — об'єм НЧ, T_b — температура блокування магнетних моментів окремих НЧ, для T_b можна отримати величину порядку кімнатної температури, що також, як і в випадку магнетної диполь-дипольної взаємодії, може забезпечити феромагнетизм ансамблю НЧ в цілому.

Непрямим підтвердженням того, що ми маємо справу із розмірним ефектом можуть бути результати, представлені на рис. 9.

Результати розрахунків розмірів ОКР, наведені на рисунку, свід-

Рис. 9. Залежність розмірів ОКР мідного ядра (1) і оксидної оболонки (2) НДП Cu/Cu₂O від тривалості відпалу при 200°C.

Fig. 9. Size of coherent scattering areas of copper core (1) and oxide shell (2) versus time of annealing at 200°C for Cu/Cu₂O nanodispersed powders.

чать про те, що розміри ОКР збільшуються з ростом тривалості відпалу НЧ. При такому збільшенні питомий вклад поверхневих ефектів і пов'язаних з ними явищ (в тому числі і феромагнетизм) повинен закономірно зменшуватись. Таким чином, питома намагніченість насичення НЧ σ_s , як поверхневий ефект, теж повинна зменшуватися за величиною з ростом тривалості відпалу, що підтверджується експериментально побудованими залежностями $\sigma_s(t)$, наведеними на рис. 7.

5. ВИСНОВКИ

1. Метод електроіскрового диспергування забезпечує отримання НЧ Cu/Cu₂O типу «ядро–оболонка», які складаються з мідного ядра і оксидної оболонки.
2. Отримані НЧ Cu/Cu₂O типу «ядро–оболонка» демонструють феромагнетні властивості при кімнатній температурі і мають питому намагніченість насичення НЧ $\sigma_s = 0,2\text{--}0,3 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$.
3. Феромагнетні властивості ансамблів із НЧ Cu/Cu₂O типу «ядро–оболонка» можна пояснити виникненням локалізованих магнетних моментів на міжфазних поверхнях між ядрами НЧ і їх оболонками, їх взаємодією і формуванням сумарних магнетних моментів окремих НЧ та наступним блокуванням магнетних моментів НЧ і їх скорельованої орієнтації за рахунок магнетної диполь-дипольної взаємодії чи в полі їх кристалографічної магнетної анізотропії, тобто створенням всіх необхідних передумов для реалізації в матеріалі феромагнетного стану.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. Kuraoka, T. Yazawa, and N. Murase, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **314**: 273 (1998).
2. A. V. Gilchuk, A. O. Perekos, Yu. Yu. Bacherikov, A. G. Zhuk, I. P. Vorona, V. R. Romanyuk, and Yu. M. Romanenko, *Functional Materials*, **26**, No. 3: 489 (2019).
3. Ai-ling Yang, Shun-pin Li, Yu-jin Wang, Le-le Wang, Xi-chang Bao, and Ren-qiang Yang, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **25**, Iss. 11: 3643 (2015).
4. G. Liu, Wei-jia Sun, Sha-Sha Tang, Shu-quan Liang, and J. Liu, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **25**, Iss. 11: 3651 (2015).
5. J. M. J. Santillán, F. A. Videla, D. C. Schinca, and L. B. Scaffardi, *Proc. SPIE. Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties X*, **8457**: 84572U (2012).
6. S. Jang, Ch. Yoon, J. M. Lee, S. Park, and K. H. Park, *Molecules*, **21**, Iss. 11: 1467 (2016).
7. S. Kalidindi, U. Sanyal, and B. Jagirdar, *Physical Chemistry*, **10**: 5870 (2008).

8. Hao-Bo Li, Xinjian Xie, Weichao Wang, Yahui Cheng, Wei-Hua Wang, Luyan Li, Hui Liu, Gehui Wen, and Rongkun Zheng, *APL Materials*, **1**, Iss. 4: 042106 (2013).
9. К. В. Чуистов, А. П. Шпак, А. Е. Перекос, А. Д. Рудь, В. Н. Уваров, *Успехи физ. мет.*, **4**, № 4: 235 (2003).
10. А. В. Булгаков, Н. М. Булгакова, И. М. Бураков, Н. Ю. Быков, А. Н. Волков, Б. Дж. Гаррисон, К. Гурье, Л. В. Жигилей, Д. С. Иванов, Т. Е. Итина, Н. И. Кускова, М. Кьеллберг, Е. Е. Б. Кэмпбелл, П. Р. Левашов, Э. Левегль, Ж. Лин, Г. А. Лукьянов, В. Марин, И. Озеров, А. Е. Перекос, М. Е. Поварницын, А. Д. Рудь, В. С. Седой, К. Хансен, М. Хеден, К. В. Хищенко, *Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество* (Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН: 2009).
11. P. Ochil, A. V. Gilchuk, G. E. Monastyrsky, Y. Koval, A. A. Shcherba, and S. N. Zaharchenko, *Materials Science Forum*, **738–739**: 451 (2013).
12. В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (Москва: Изд. МГУ: 1972).
13. G. G. Monogodze, V. T. Cherepin, Y. G. Shkuratov, V. N. Kolesnik, and A. E. Chumikov, *Icarus*, **215**, No. 1: 449 (2011).
14. *Таблицы физических величин. Справочник* (Ред. И. К. Кикоин) (Москва: Атомиздат: 1976).
15. G. N. Rao, Y. D. Yao, and J. W. Chen, *J. Appl. Phys.*, **105**: 093901 (2009).
16. И. И. Новиков, *Дефекты кристаллического строения металлов* (Москва: Металлургия: 1983).
17. D. Sarma, E. H. Hwang, and A. Kaminski, *Solid State Commun.*, **127**: 99 (2003).
18. M. Maruyama and K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, No. 3: 656 (2004).
19. Т. Л. Макарова, *Физика и техника полупроводников*, **38**, вып. 6: 641 (2004).
20. T. Makarova, *Frontiers of Multifunctional Integrated Nanosystems. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry* (Eds. E. Buzaneva and P. Scharff) (Dordrecht: Springer: 2004), p. 331.
21. А. Л. Ивановский, *Успехи физических наук*, **177**, № 10: 1083 (2007).
22. J. Jung, T. Kim, M. Song, Y. Kim, and K. Yoo, *J. Appl. Phys.*, **101**: 093708 (2007).
23. Surapaneni Meghana, Prachi Kabra, Swati Chakraborty, and Nagarajan Padmavathy, *RSC Adv.*, **5**: 12293 (2015).
24. G. K. Paul, Y. Nawa, H. Sato, T. Sakurai, and K. Akimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **88**: 141901 (2006).
25. S. Lany, H. Raebiger, and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **76**: 045209 (2007).
26. В. В. Кокорин, А. Е. Перекос, *Письма в ЖЭТФ*, **27**: 500 (1978).
27. В. В. Кокорин, А. Е. Перекос, *Физ. мет. металловед.*, **48**, № 4: 750 (1979).
28. В. В. Кокорин, И. А. Осипенко, *Письма в ЖЭТФ*, **29**: 665 (1979).
29. Р. С. Гехт, В. А. Игнатченко, *Известия АН СССР, Серия физическая*, **44**, № 7: 1362 (1980).
30. М. В. Медведев, *Физ. мет. металловед.*, **88**, № 1: 9 (1999).
31. Е. З. Мейлихов, Р. М. Фарзетдинов, *ЖЭТФ*, **121**, вып. 4: 875 (2002).
32. Е. Е. Кокорина, М. В. Медведев, *Физ. мет. металловед.*, **93**, № 1: 5 (2002).
33. М. В. Медведев, *Физ. мет. металловед.*, **95**, № 5: 3 (2003).
34. С. В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).

REFERENCES

1. K. Kuraoka, T. Yazawa, and N. Murase, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **314**: 273 (1998).
2. A. V. Gilchuk, A. O. Perekos, Yu. Yu. Bacherikov, A. G. Zhuk, I. P. Vorona, V. R. Romanyuk, and Yu. M. Romanenko, *Functional Materials*, **26**, No. 3: 489 (2019).
3. Ai-ling Yang, Shun-pin Li, Yu-jin Wang, Le-le Wang, Xi-chang Bao, and Ren-qiang Yang, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **25**, Iss. 11: 3643 (2015).
4. G. Liu, Wei-jia Sun, Sha-Sha Tang, Shu-quan Liang, and J. Liu, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **25**, Iss. 11: 3651 (2015).
5. J. M. J. Santillán, F. A. Videla, D. C. Schinca, and L. B. Scaffardi, *Proc. SPIE. Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties X*, **8457**: 84572U (2012).
6. S. Jang, Ch. Yoon, J. M. Lee, S. Park, and K. H. Park, *Molecules*, **21**, Iss. 11: 1467 (2016).
7. S. Kalidindi, U. Sanyal, and B. Jagirdar, *Physical Chemistry*, **10**: 5870 (2008).
8. Hao-Bo Li, Xinjian Xie, Weichao Wang, Yahui Cheng, Wei-Hua Wang, Luyan Li, Hui Liu, Gehui Wen, and Rongkun Zheng, *APL Materials*, **1**, Iss. 4: 042106 (2013).
9. K. V. Chuistov, A. P. Shpak, A. O. Perekos, O. D. Rud', and V. M. Uvarov, *Usp. Fiz. Met.*, **4**, No. 4: 235 (2003) (in Russian).
10. A. V. Bulgakov, N. M. Bulgakova, I. M. Burakov, N. Yu. Bykov, A. N. Volkov, B. Dzh. Garrison, K. Gur'e, L. V. Zhigiley, D. S. Ivanov, T. E. Itina, N. I. Kuskova, M. K'ellberg, E. E. B. Kempbell, P. R. Levashov, E. Levegl', Zh. Lin, G. A. Luk'yanov, V. Marin, I. Ozerov, A. E. Perekos, M. E. Povarnitsyn, A. D. Rud', V. S. Sedoy, K. Khansen, M. Kheden, and K. V. Khishchenko, *Sintez Nanorazmernykh Materialov pri Vozdeystvii Moshchnykh Potokov Energii na Veshchestvo* [Synthesis of Nanosized Materials under Effect of Power Energy Flows on Material] (Novosibirsk: Institute for Thermal Physics SD RAN: 2009) (in Russian).
11. P. Ochín, A. V. Gilchuk, G. E. Monastyrsky, Y. Koval, A. A. Shcherba, and S. N. Zaharchenko, *Materials Science Forum*, **738–739**: 451 (2013).
12. V. I. Iveronova and G. P. Revkevich, *Teoriya Rasseyaniya Rentgenovskikh Luchey* [Theory of X-Rays Scattering] (Moscow: Izd. MGU: 1972) (in Russian).
13. G. G. Monogodze, V. T. Cherepin, Y. G. Shkuratov, V. N. Kolesnik, and A. E. Chumikov, *Icarus*, **215**, No. 1: 449 (2011).
14. *Tablitsy Fizicheskikh Velichin. Spravochnik* [Tables of Physical Quantities. Handbook] (Ed. I. K. Kikoin) (Moscow: Atomizdat: 1976) (in Russian).
15. G. N. Rao, Y. D. Yao, and J. W. Chen, *J. Appl. Phys.*, **105**: 093901 (2009).
16. I. I. Novikov, *Defekty Kristallicheskogo Stroeniya Metallov* [Defects of the Crystal Structure of Metals] (Moscow: Metallurgiya: 1983) (in Russian).
17. D. Sarma, E. H. Hwang, and A. Kaminski, *Solid State Commun.*, **127**: 99 (2003).
18. M. Maruyama and K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **73**, No. 3: 656 (2004).
19. T. L. Makarova, *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov*, **38**, Iss. 6: 641 (2004) (in Russian).

20. T. Makarova, *Frontiers of Multifunctional Integrated Nanosystems. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry* (Eds. E. Buzaneva and P. Scharff) (Dordrecht: Springer: 2004), p. 331.
21. A. L. Ivanovskiy, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **177**, No. 10: 1083 (2007) (in Russian).
22. J. Jung, T. Kim, M. Song, Y. Kim, and K. Yoo, *J. Appl. Phys.*, **101**: 093708 (2007).
23. Surapaneni Meghana, Prachi Kabra, Swati Chakraborty, and Nagarajan Padmavathy, *RSC Adv.*, **5**: 12293 (2015).
24. G. K. Paul, Y. Nawa, H. Sato, T. Sakurai, and K. Akimoto, *Appl. Phys. Lett.*, **88**: 141901 (2006).
25. S. Lany, H. Raebiger, and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **76**: 045209 (2007).
26. V. V. Kokorin and A. E. Perekos, *Pis'ma v ZhETF*, **27**: 500 (1978).
27. V. V. Kokorin and A. E. Perekos, *Fiz. Met. Metalloved.*, **48**, No. 4: 750 (1979) (in Russian).
28. V. V. Kokorin and I. A. Osipenko, *Pis'ma v ZhETF*, **29**: 665 (1979) (in Russian).
29. R. S. Gekht and V. A. Ignatchenko, *Izvestiya AN SSSR, Seriya Fizicheskaya*, **44**, No. 7: 1362 (1980) (in Russian).
30. M. V. Medvedev, *Fiz. Met. Metalloved.*, **88**, No. 1: 9 (1999) (in Russian).
31. E. Z. Meylikhov and R. M. Farzetdinov, *ZhETF*, **121**, Iss. 4: 875 (2002) (in Russian).
32. E. E. Kokorina and M. V. Medvedev, *Fiz. Met. Metalloved.*, **93**, No. 1: 5 (2002) (in Russian).
33. M. V. Medvedev, *Fiz. Met. Metalloved.*, **95**, No. 5: 3 (2003) (in Russian).
34. S. V. Vonsovskiy, *Magnetizm* [Magnetism] (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).