

Научная статья

УДК 544.631.1:621.793

DOI: 10.31857/S0869769824010087

EDN: legujg

Синтезированный в плазме наноккомпозит $\text{CoF}_2/\text{C}/\text{CF}/\text{PTFE}$, полученный из него нанодисперсный Co_3O_4 и их магнитные свойства

В.Г. Курявый✉, И.А. Ткаченко, Г.А. Зверев, А.Ю. Устинов

Валерий Георгиевич Курявый

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

kvg@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Иван Анатольевич Ткаченко

кандидат химических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

tkachenko@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1770-1546>

Григорий Александрович Зверев

кандидат химических наук, научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

zverev@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3945-9121>

Александр Юрьевич Устинов

доктор физико-математических наук, профессор

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

all_vl@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-4562-017X>

Аннотация. В плазме импульсного высоковольтного разряда синтезирован наноккомпозит $\text{CoF}_2/\text{C}/\text{CF}/\text{PTFE}$. Наночастицы CoF_2 распределены в двух размерных диапазонах ~20–100 нм и ~3–10 нм. После прокаливании наноккомпозита получен нанодисперсный порошок, состоящий из наночастиц Co_3O_4 , с таким же распределением частиц по их размерам. Методом СКВИД магнитометрии изучены температурные и полевые зависимости намагниченности образцов в диапазоне 300–2 К. На графиках температурных зависимостей для обоих типов образцов при двух различных температурах происходят пикообразные изменения, отнесенные к переходам наночастиц CoF_2 или Co_3O_4 при понижении температуры в антиферромагнитное состояние. По максимумам пиков оценивалась температура перехода T_N . Существование двух температур перехода объясняется размерными эффектами, с учетом распределения размеров частиц в двух различных диапазонах. При температурах ниже T_N обнаружено смещение петель магнитного гистерезиса в область отрицательных полей, обусловленное

АФМ/ФМ взаимодействием ядра и оболочки наночастиц. Для обоих типов образцов имеет место гистерезис температурных зависимостей FC и ZFC. Проявление гистерезиса может быть объяснено в общем случае наличием метастабильного состояния, формирующегося во внешнем магнитном поле при взаимодействии магнитных моментов наночастиц, в данном случае возникающих из-за нескомпенсированности спинов на их поверхности. Сделан вывод, что влияние размеров частиц на величину сдвига температуры перехода в АФМ состояние более значительно в наночастицах CoF_2 , чем в наночастицах Co_3O_4 .

Ключевые слова: плазмохимия, ПТФЭ, наночастицы, CoF_2 , Co_3O_4 , намагниченность, фазовые переходы

Для цитирования: Курявый В. Г., Ткаченко И. А., Зверев Г. А., Устинов А. Ю. Синтезированный в плазме наноккомпозит $\text{CoF}_2/\text{C}/\text{CF}/\text{PTFE}$, полученный из него нанодисперсный Co_3O_4 и их магнитные свойства // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 1. С. 113–125.
<http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010087>. EDN: legujg

Благодарности. В определении химического состава использовалось оборудование ЦКП ДВЦСИ ИХ ДВО РАН. Данные ПЭМ получены в отделе электронной микроскопии ННЦМБ ДВО РАН.

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2022-0003.

Original article

$\text{CoF}_2/\text{C}/\text{CF}/\text{PTFE}$ nanocomposite synthesized in plasma, nanodispersed Co_3O_4 obtained from it and their magnetic properties

V. G. Kuryavyi, I. A. Tkachenko, G. A. Zverev, A. Yu. Ustinov

Valeriy G. Kuryavyi

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
kvg@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>

Ivan I. Tkachenko

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
tkachenko@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-1770-1546>

Grigoriy A. Zverev

Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
zverev@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3945-9121>

Aleksandr Yu. Ustinov

Doctor of Sciences in Physics and Mathematics, Professor
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
all_vl@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4562-017X>

Abstract. The CoF₂/C/CF/PTFE nanocomposite was synthesized in the plasma of a pulsed high-voltage discharge. CoF₂ nanoparticles are distributed in two size ranges ~20–100 nm and ~3–10 nm. After calcining the composite, the nanodispersed powder was obtained consisting of Co₃O₄ nanoparticles with the same particle size distribution. SQUID magnetometry was used to study the temperature and field dependences of the magnetization of the samples in the range of 300–2 K. On the graphs of temperature dependences, for both types of samples, at two different temperatures, peak-like changes occur, attributed to the transitions of CoF₂ or Co₃O₄ nanoparticles, with decreasing temperature, in antiferromagnetic state. The transition temperature T_N was estimated from the peak maxima. The existence of two transition temperatures is explained by size effects, taking into account the distribution of particle sizes in two different ranges. At temperatures below T_N, a shift of the magnetic hysteresis loops to the region of negative fields was found, which is due to the AFM/FM interaction between the core and shell of nanoparticles. For both types of samples, there is a hysteresis in the temperature dependences of FC and ZFC. The manifestation of hysteresis can be explained in the general case by the presence of the metastable state formed in an external magnetic field during the interaction of the magnetic moments of nanoparticles, in this case, arising due to the uncompensated spins on their surface. It is concluded that the effect of particle size on the shift of the transition temperature to the AFM state is more significant in CoF₂ nanoparticles than in Co₃O₄ nanoparticles.

Keywords: plasma chemistry, PTFE, nanoparticles, CoF₂, Co₃O₄, magnetization, phase transitions

For citation: Kuryavyi V.G., Tkachenko I.A., Zverev G.A., Ustinov A. Yu. CoF₂/C/CF/PTFE nanocomposite synthesized in plasma, nanodispersed Co₃O₄ obtained from it and their magnetic properties. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(1): 113–125. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824010087>. EDN: legujg

Acknowledgments. In determining the chemical composition, the equipment of the Center for Collective Use of the Far Eastern Center for Contemporary Art of the Institute of Chemical Engineering of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences was used. The TEM data were obtained at the Department of Electron Microscopy of the National Scientific Center of Marine Biology, FEB RAS.

Funding. The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, topic N0205-2022-0003.

Введение

В Институте химии ДВО РАН разработан метод синтеза нанокомпозитов, содержащих наночастицы фторидов, оксифторидов, оксидов различных металлов либо наночастицы благородных металлов, рассеянные в нанодисперсной углерод-фторуглеродной матрице¹ [1]. Метод использует совместную деструкцию металлических электродов и материала ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда. Для ряда полученных образцов выявлены особые магнитные, электрохимические, каталитические свойства, связанные с наноразмерами частиц [2–5], показывающие перспективность дальнейших исследований строения, состава и свойств, получаемых данным плазмохимическим методом нанокомпозитов. В настоящей работе такие исследования продолжены для композита, полученного при совместной деструкции в плазме импульсного высоковольтного разряда ПТФЭ и кобальтовых электродов, а также вещества, образовавшегося после его прокаливания. В основной состав рассматриваемого нанокомпозита входят нанокристаллы CoF₂, после его прокаливания CoF₂ преобразуется в Co₃O₄. Для нанокристаллов CoF₂ и Co₃O₄ рядом исследователей при применении разных методов синтеза были выявлены особенности их строения и магнитных свойств (по сравнению с монолитными

¹ Способ получения нанодисперсного фторорганического материала: пат. 2341536С1 РФ / Курявый В.Г., Бузник В.М.; заяв. № 2007129178, приор. 30.07.2007; опубл. 20.12.2008; решение о выдаче патента 15.05. 2008.

образцами), такие как зависимость T_N от размера частиц, наличие в наночастицах обменного ФМ/АФМ взаимодействия и др. [6–10]. В данной работе исследовались особенности магнитных свойств нанокристаллов CoF_2 и Co_3O_4 , полученных нами плазмохимическим методом.

Экспериментальное оборудование

Морфологию образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S5500 (Япония) и на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Libra 120FE (Карл Цейс, Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с использованием банка порошковых данных PDF-2. Магнитные характеристики образцов измеряли на СКВИД-магнитометре MPMS-XL-5 фирмы “Quantum Design” (США). Рентгеноэлектронную спектроскопию (РФЭС) осуществляли с помощью комплекса исследования поверхности фирмы SPECS (Bruker, Германия). Спектроскопия комбинационного рассеяния проводилась на рамановском микроскопе WiTec alpha500 (Германия) с длиной волны лазера 535,5 нм; инфракрасная спектроскопия – на ИК-фурье спектрометре марки EQUINOX 55/S (Bruker, Германия).

Синтез образцов

Образец 1 синтезировали в плазме по методу, описанному в патенте² и [1]. К электродам, расположенным на расстоянии 5 мм, от генератора импульсного высоковольтного напряжения подводилось высоковольтное импульсное напряжение. Между электродами возникал плазменный шнур. В воздушную плазму помещался один из ПТФЭ стержней, в его зоне образовывалась плазма голубого цвета. Затем в эту плазму вводился торец другого фторопластового стержня, оба стержня начинали гореть красным пламенем с выделением густого черного дыма. Материал дыма осаждался на кварцевой подложке в виде рыхлого порошка, который и являлся исследуемым образцом.

Образец 2 получали отжигом образца 1 в воздушной атмосфере в платиновом тигле, при температуре 500°C в течение 1 часа.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Образец 1

По данным электронной сканирующей микроскопии (ЭСМ) образец 1 содержит нанокристаллы размерами 20–100 нм (рис. 1, а), в других местах образца 1 на ЭСМ просматриваются расплывчатые удлиненные блочные структуры шириной около 50 нм (рис. 1, б). По показаниям просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в менее плотных, т.е. лучше просвечиваемых электронным лучом, блочных структурах рассеяны более плотные наночастицы размерами 3–10 нм (рис. 1, в).

Основная часть спектра РФА образца 1 отвечает спектру CoF_2 (рис. 2). Кроме этого, по результатам РФА в образце 1 содержится небольшое количество ПТФЭ.

Из сопоставления результатов ЭСМ и РФА следует вывод, что образец 1 содержит нанокристаллы CoF_2 , размеры которых располагаются в интервале 20–100 нм. С учетом данных РФА и ПЭМ реально полагать, что темные вкрапления в хорошо просвечиваемых электронным пучком блочных структурах – это тоже частицы CoF_2 ,

² Способ получения нанодисперсного фторорганического материала: пат. 2341536С1 РФ / Курявый В.Г., Бузник В.М.; заяв. № 2007129178, приор. 30.07.2007; опубл. 20.12.2008; решение о выдаче патента 15.05. 2008.

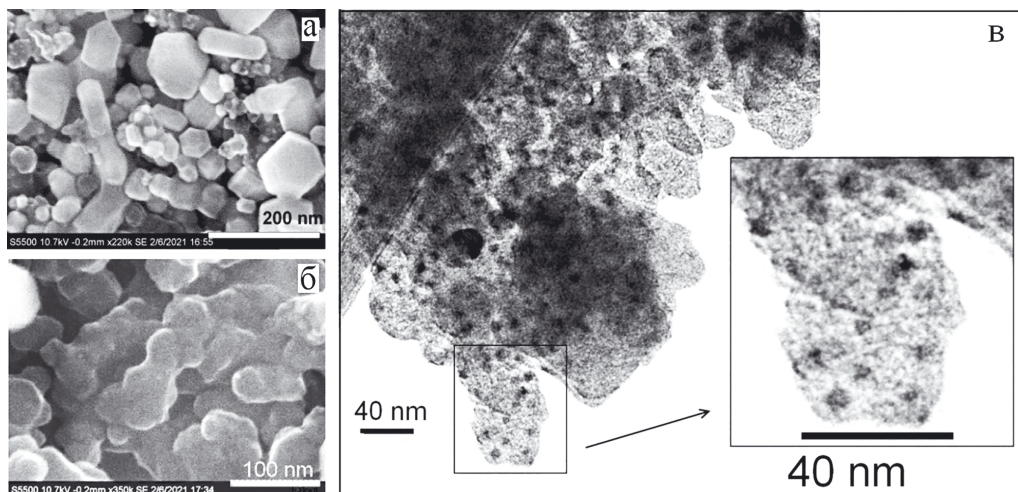


Рис. 1. ЭСМ (а, б) и ПЭМ (в) изображения образца 1

но распределенные по своим размерам в другом интервале – 3–10 нм.

Данные РФЭС (см. таблицу) подтверждают данные РФА о наличии в образце 1 CoF_2 , согласуются с данными РФА о наличии в нем ПТФЭ (CF_3 и CF_2 – фрагменты молекул ПТФЭ) и дополнительно показывают присутствие фторуглеродной компоненты, включающей связи C–F, а также углеродной составляющей, включающей связи C–C или C=C.

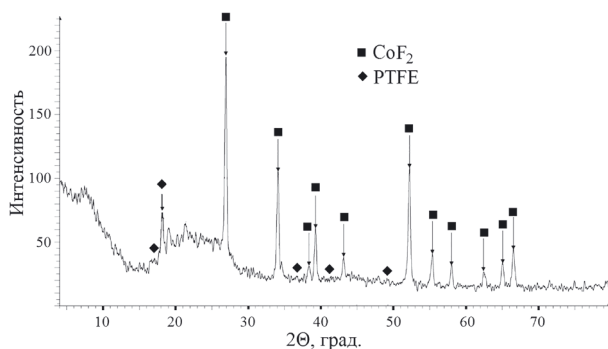


Рис. 2. РФА спектр образца 1

Энергии связи ($E_{\text{св}}$) и относительные содержания элементов для образца 1 и образца 2

Образец N	вид данных	Co		F			O	C					
		(2p3/2)		(1s)	(1s)	(1s)	(1s)						
1	at.% $E_{\text{св}}$	1,3	–	17,6	28,4	2,7	2,5	2,3	5,4	3,8	8,9	12,9	16,7
	эВ	784,5	–	690,0	688,2	687,0	533,0	293,8	291,9	289,9	288,0	286,5	285,0
2	at.% $E_{\text{св}}$	–	34,3	1,7	–	–	42,3	–	–	–	1,6	4,1	16,0
	эВ	–	781,0	68,8	–	–	530,8	–	–	–	288,6	286,6	285,0
Соединение		CoF_2	Co_2O_3	CF_x	CoF_2		Co_2O_3	CF_3	CF_2	CF	O–C–O, C=C, C–C, CH		

Примечание. Прочерк означает отсутствие в образце соединения, указанного в нижней строке.

ИК спектр образца 1 (рис. 3, а) имеет многокомпонентный вид. Он содержит интенсивную полосу при 417 см^{-1} , которая находится в диапазоне частот валентных колебаний фторидов металлов и может быть отнесена к CoF_2 [11]. Кроме этого, в ИК спектре образца 1 наблюдается широкая полоса в диапазоне $1300\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$,

с максимумом при 1468 см^{-1} , где могут быть локализованы частоты валентных колебаний связей С–С и С–О в алифатическом углероде, а также частоты валентных колебаний С–F связи во фторированных формах углерода [12]. В спектре регистрируются индивидуальные пики при 1221 и 1156 см^{-1} , присущие валентным колебаниям CF_2 групп в ПТФЭ [13], а также присутствует широкая полоса с максимумом при 726 см^{-1} , которая может соответствовать деформационным колебаниям случайных молекулярных цепочек в аморфной фазе дефектного ПТФЭ [14]. Малоинтенсивные полосы при 1372 см^{-1} и 1335 см^{-1} могут быть отнесены к колебаниям концевой группы с двойной связью $\text{CF}=\text{CF}_2$, полоса при 1287 см^{-1} соответствует полосе растяжения связи С–F [14]. В спектре наблюдается полоса с максимумом при 1659 см^{-1} , которая относится к колебаниям молекул воды, адсорбированных матрицей КВг или самим образцом. На фоне этой полосы просматривается пик с максимумом при 1589 см^{-1} , соответствующий колебаниям двойных связей гексагональных групп в плоскости атомарных слоев графита [15]. Данные ИК спектроскопии согласуются с данными РФА и РФЭС о наличии в образце 1 ПТФЭ фторированного углерода и CoF_2 и указывают на присутствие в веществе образца графитизированных областей.

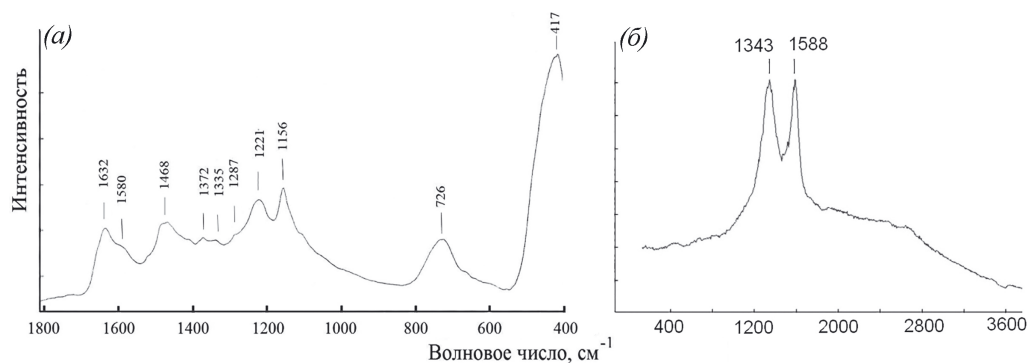


Рис. 3. ИК (а) и КР (б) спектры образца 1

КР спектр образца 1 (рис. 3, б) содержит характерные G и D линии, которые отвечают наличию в образце графитизированных областей с разупорядочением структуры [16]. По приблизительной оценке, проведенной нами по формуле F. Tuinstra и J. Koenig [17] $L \approx 4,4 (I_G / I_D)$, где L – размеры области, I_G и I_D – интенсивности пиков G и D, линейные размеры этих областей равны $\sim 4,4$ нм, т.е. области являются наноразмерными.

Выводы по строению и составу образца 1. При использовании кобальтовых электродов и фторопласта в плазме импульсного высоковольтного разряда получен образец 1 в виде нанокompозита, содержащего нанокристаллы CoF_2 , распределенные по своим размерам в двух интервалах 20–100 нм и 3–10 нм. Другими компонентами композита являются наноразмерные разупорядоченные графитизированные области, фторированный углерод и ПТФЭ.

Магнитные свойства образца 1. Магнитные свойства образца 1 изучались методами СКВИД магнитометрии. Получены температурные $M(T)$ и полевые $M(H)$ зависимости намагниченности. Зависимости $M(T)$ образца 1 снимались в двух стандартных режимах при нагревании в нулевом магнитном поле (режим ZFC) и после приложения магнитного поля при охлаждении (режим FC) (рис. 4). Известно, что зависимости $M(T)$ позволяют определять температуры магнитных фазовых переходов, исходя из положения максимума характерного пика на этих зависимостях, в том числе температуру перехода CoF_2 в антиферромагнитную фазу (АФМ) [6]. На зависимостях и FC, и ZFC образца 1 присутствуют два пика (рис. 4, б, в). Каждый

из них свидетельствует о фазовом переходе. Один из пиков указывает на фазовый переход, происходящий при разных температурах: при нагревании образца – $T_{N1}^+ = 38,2$ К и при его охлаждении – $T_{N1}^- = 37,3$ К (рис. 4, б). Другой пик обозначает еще один фазовый переход – при $T_{N2} = 2,84$ К, положение этого пика одинаково и при охлаждении, и нагревании образца 1 (рис. 4, в). Температуры T_{N1}^+ и T_{N1}^- 38,2 К и 37,3 К близки к значению температуры перехода из антиферромагнитной фазы в парамагнитную фазу (АФМ) фазу $T_N = 37,7$ К для макроскопических образцов CoF_2 , и очевидно, отвечают переходу в АФМ фазу (37,3 К) и обратно (38,2 К) нанокристаллов CoF_2 , содержащихся в образце 1. Различие между температурами T_{N1}^+ и T_{N1}^- может быть связано с тем, что они соответствуют фазовому переходу первого рода. Пик при температуре $T_{N2} = 2,84$ К тоже можно отнести к фазовому переходу нанокристаллов CoF_2 в АФМ состояние и обратно, учитывая известное влияние на температуру перехода в АФМ фазу наноразмеров кристаллов [6–10] и тот факт, что наночастицы CoF_2 в образце 1 распределены по своим размерам в двух различных интервалах – 20–100 нм и 3–10 нм. При этом, надо полагать, что более крупные нанокристаллы CoF_2 , имеющие размеры в интервале 20–100 нм, слабо проявляют наноразмерные особенности по отношению к сдвигу температуры T_{N2} и их температура фазового перехода в АФМ фазу T_{N1} близка к температуре перехода в макроскопических кристаллах, в то время как в намного более мелких нанокристаллах CoF_2 , имеющих размеры из интервала 3–10 нм, фазовый переход в АФМ фазу происходит при значительно более низкой температуре.

Еще один результат наблюдения $M(T)$ указывает на расхождение зависимостей FC и ZFC – их температурный гистерезис (рис. 4). В общем случае проявление такого гистерезиса может быть объяснено наличием метастабильного состояния, формирующегося во внешнем магнитном поле при взаимодействии магнитных

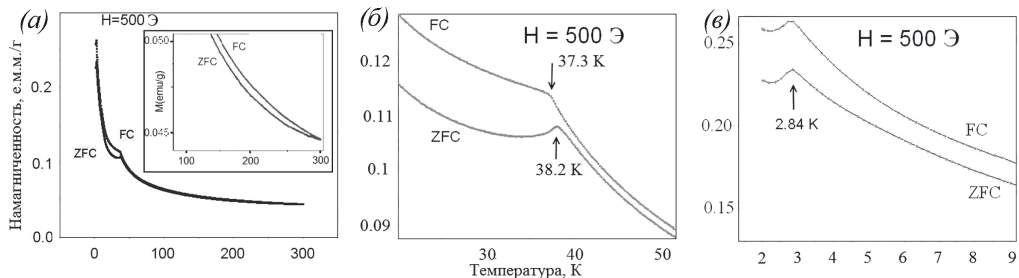


Рис. 4. Температурная зависимость намагниченности образца 1 (а), б, в – увеличенные участки зависимости а

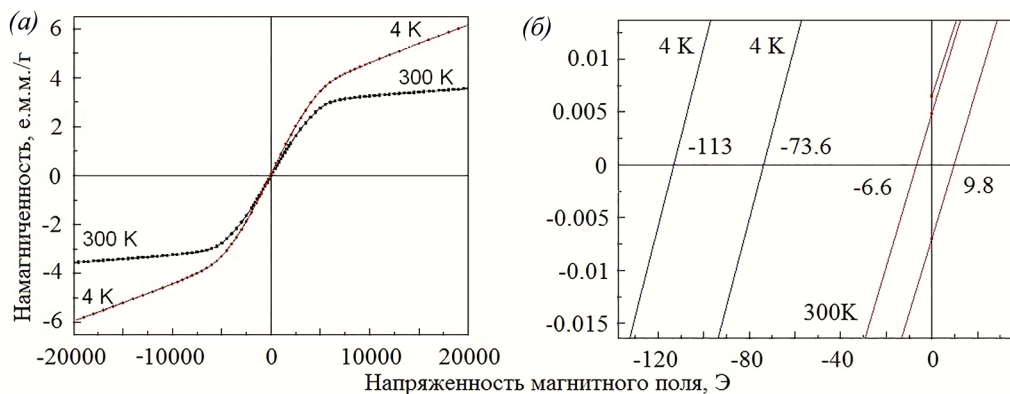


Рис. 5. Полевые зависимости намагниченности образца 1 (а), б – увеличенные участки зависимости а

моментов наночастиц, в данном случае возникающих из-за нескомпенсированности спинов на их поверхности. Расхождение кривых FC и ZFC характерно для состояний спинового стекла или однодоменных частиц, переходящих в состояние с блокировкой магнитного момента. Конкретный механизм такого расхождения, отмеченный для образца 1, требует дополнительных экспериментов.

На рис. 5 приведены полевые зависимости намагниченности образца 1. Видно, что при $T = 4$ К наблюдается петля магнитного гистерезиса, которая сдвинута в область отрицательных магнитных полей ($H_c^- = -113$ Э, $H_c^+ = -73,6$ Э, величина гистерезиса $\Delta H = 39,4$ Э). Существование петли гистерезиса может быть объяснено наличием на поверхности наночастиц CoF_2 нескомпенсированных спинов, формирующих ферромагнитное состояние (ФМ). Ядро наночастиц находится ниже T_N в АФМ состоянии. В результате между ядром и оболочкой возникает смещающее обменное взаимодействие АФМ/ФМ (AFM/FM) [18], приводящее к сдвигу петли гистерезиса.

Следует отметить, что при $T = 300$ К тоже наблюдается, хотя и малый по величине, магнитный гистерезис зависимости $M(H)$ ($\Delta H = 3,2$ Э). Для макроскопического CoF_2 это неожиданый результат, так как известно, что CoF_2 при $T = 300$ К находится в парамагнитном состоянии [6]. Возможно, в образце 1 при 300 К существуют достаточно малые по размеру наночастицы CoF_2 , в которых из-за размерных эффектов уже при $T = 300$ К формируется ФМ состояние.

Выводы по фазовому переходу и магнитному состоянию образца 1. В образце 1 наноразмерные особенности нанокристаллов CoF_2 проявляются в существовании ниже T_N смещающего обменного взаимодействия между АФМ ядром и ФМ оболочкой кристаллов и в сдвиге температуры Нееля в область более низких значений по сравнению с T_N в макрокристаллах. Сдвиг существенно различен для нанокристаллов размера в единицы нанометров и размерами в десятки нанометров. Во внешнем магнитном поле при взаимодействии магнитных моментов различных наночастиц CoF_2 в образце 1 формируется метастабильное состояние.

Образец 2 получен после прокаливания образца 1 на воздухе, при 500°C в течение 1 ч. Так же, как и образец 1, он представлен в виде рыхлого порошка. Из данных ЭСМ следует, что образец 2 составляют нанокристаллы размерами 20–100 нм (рис. 6, а). Из данных ПЭМ видно, что на фоне нанокристаллов таких размеров рассеяны более мелкие частицы размерами менее 10 нм (рис. 6, б). Спектр РФА образца 2 отвечает спектру Co_3O_4 (рис. 7). Из совместного рассмотрения данных ЭСМ, ПЭМ и РФА следует вывод, что после прокаливания образца 1 нанокристаллы CoF_2 переходят в нанокристаллы Co_3O_4 , сохраняя свои размеры и распределение по размерам в двух различных интервалах.

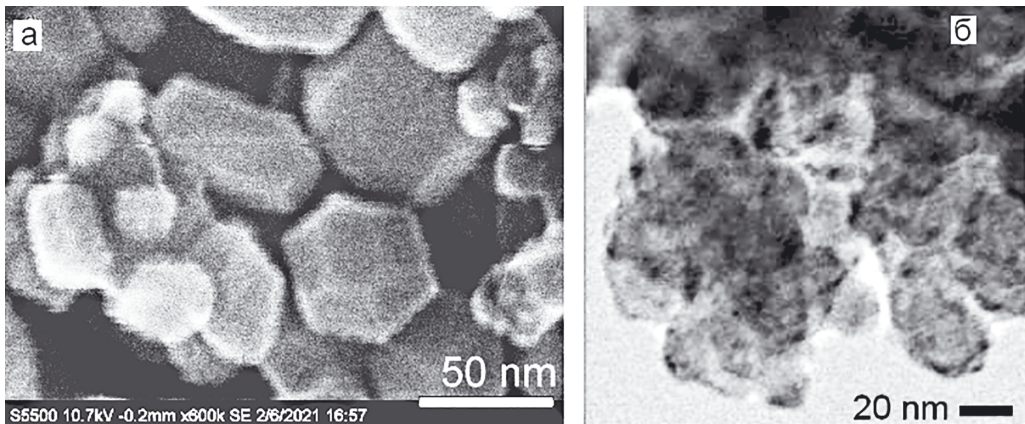


Рис. 6. ЭСМ (а) и ПЭМ (б) изображения образца 2

ИК спектр образца 2 отвечает спектру Co_3O_4 – полосы при 659 см^{-1} и 558 см^{-1} [19] (рис. 8, *a*) и подтверждает данные РФА. РФЭС данные указывают, что в поверхностном слое образца 2 кроме Co_3O_4 присутствует углерод (см. таблицу). Вероятно, он локализуется на поверхности нанокристаллов в виде пленки, имеющей нанометровую толщину, поэтому ИК спектрометру не хватает чувствительности для ее обнаружения. Метод же РФЭС обнаруживает углерод, так как известная глубина РФЭС анализа менее 10 нм.

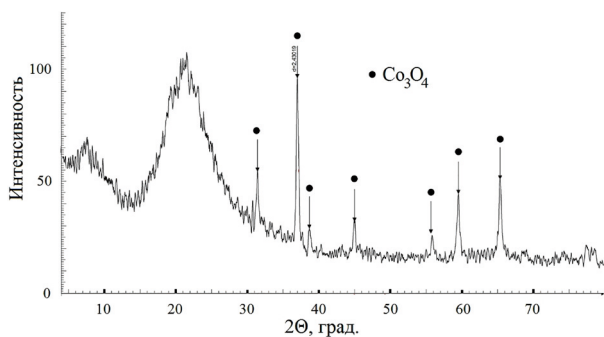


Рис. 7. РФА спектр образца 2

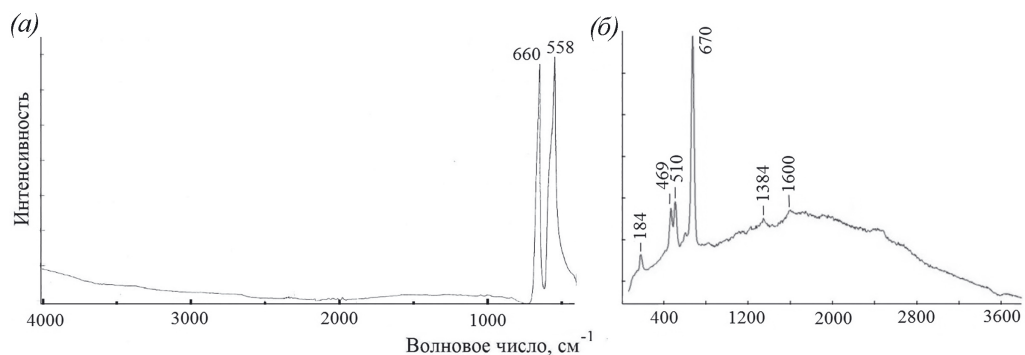


Рис. 8. ИК (*a*) и КР (*b*) спектры образца 2

КР спектр образца 2 содержит интенсивный спектр Co_3O_4 – полосы при 184 см^{-1} , 469 , 510 , 670 см^{-1} (рис. 8, *b*) [20], кроме этого, в спектре просматриваются малоинтенсивные полосы от разупорядоченных графитизированных областей при 1348 и 1600 см^{-1} [16]. С учетом КР данных можно сделать вывод, что предполагаемая выше углеродная пленка, находящаяся на поверхности нанокристаллов, графитизирована.

Выводы по строению и составу образца 2. Образец 2 представлен в виде нанодисперсного порошка, состоящего из нанокристаллов Co_3O_4 . Нанокристаллы распределены по своим размерам в двух интервалах – $20\text{--}100\text{ нм}$ и 10 нм и менее. В состав образца входит графитизированная углеродная составляющая, которая представлена в виде тонкой пленки, вероятно, покрывающей поверхность нанокристаллов.

Магнитные свойства образца 2. Так же, как и в образце 1, на полевых зависимостях намагниченности образца 2, записанных при $T = 4\text{ К}$, наблюдается петля магнитного гистерезиса (рис. 9, *a, b*), которая сдвинута в область отрицательных магнитных полей ($H_c^- = -316\text{ Э}$, $H_c^+ = -81\text{ Э}$, величина гистерезиса $\Delta H = 245\text{ Э}$). Сдвиг петли гистерезиса объясняется смещающим магнитным взаимодействием между АФМ ядром и ФМ оболочкой нанокристаллов Co_3O_4 .

На зависимостях FC и ZFC образца 2, так же, как и в образце 1, присутствуют пики в области перехода из парамагнитной фазы в фазу с антиферромагнитным упорядочением (пик на FC) и обратно (пик на ZFC) [7–10] (рис. 10). Особенностью образца 2 является наличие в каждом случае как минимум двух перекрывающихся пиков, которые проявляются на зависимости FC при $T_1 = 35,4\text{ К}$ и $T_2 = 27,4\text{ К}$

(рис. 10, б) и на зависимости ZFC при $T_3 = 33,8$ К и $T_4 = 37,5$ К (рис. 10, в). Реально предположить, что такая двухпиковость связана с различными температурами фазовых переходов в наночастицах Co_3O_4 , имеющих разные размеры, укладываемые в двух разных интервалах – в интервале 20–100 нм и в интервале, содержащем частицы размерами менее 10 нм. В пользу этого говорят значения температур T_1 и T_2 , не сильно отличающиеся от T_N , известных из литературы для наночастиц Co_3O_4 , имеющих размеры, близкие к размерам частиц Co_3O_4 образца 2, принадлежащих к двум разным вышеупомянутым интервалам. Так, для наночастиц размерами ~30 нм T_N равно 37 К [9], для частиц размерами менее 2 нм – около 25 К [7], и эти значения сравнимы по величине соответственно с T_1 и T_2 . Следует отметить, что сравнимое по величине раздвоение пика на $M(T)$ и положение пиков, отвечающих переходу Co_3O_4 в АФМ фазу, возможно и по другой причине, если в наночастицах формируется АФМ (AFM) ядро, покрытое двумерной оболочкой, находящейся в состоянии разбавленного антиферромагнетика (2dDAFF) [10]. При этом ядро и оболочка испытывают независимые фазовые превращения при разных температурах. Такой механизм раздвоения фазового перехода при температурах, близких к T_1 и T_2 , ожидается для наночастиц Co_3O_4 размерами менее 8 нм [10]. В образце 2 есть частицы таких размеров. Возможно, раздвоения пиков, происходящие по обсужденным выше двум причинам, накладываются друг на друга.

Температуры переходов нанокристаллов Co_3O_4 образца 2 при всех рассмотренных выше условиях сдвинуты в область более низких значений относительно температуры перехода в антиферромагнитную фазу макроскопических кристаллов Co_3O_4 , равной $T_N = 40,2$ К [8, 9].

Так же, как и в образце 1, в образце 2 наблюдается температурный гистерезис зависимостей FC и ZFC (рис. 10, а), указывающий на формирование во внешнем

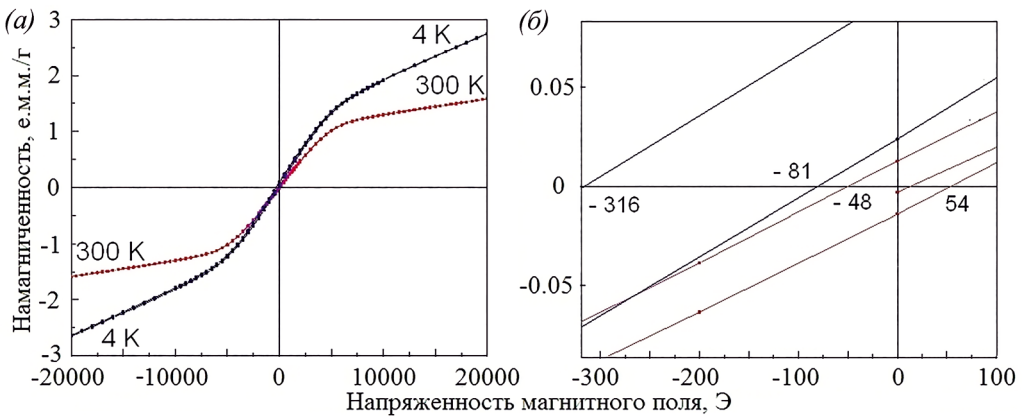


Рис. 9. Полевые зависимости намагниченности образца 2 (а), б – увеличенные участки зависимости а

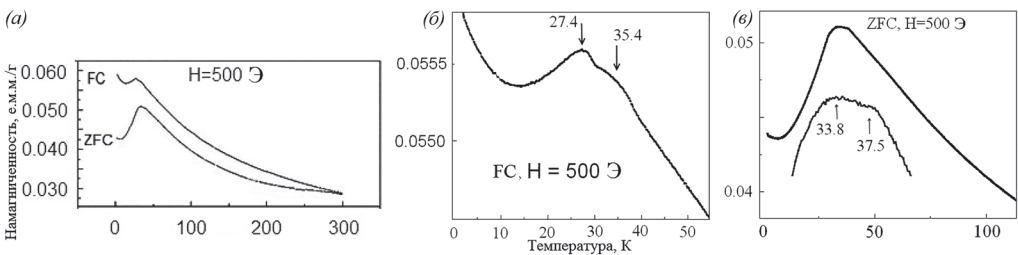


Рис. 10. Температурная зависимость намагниченности образца 2 (а), б, в – увеличенные участки зависимости а. Показана увеличенная вершина пика (в)

магнитном поле магнитного метастабильного состояния. Конкретный механизм возникновения этого состояния требует дополнительных экспериментов.

Выводы по фазовому переходу и магнитному состоянию образца 2. Переход образца 2 в состояние с АФМ фазой и обратно происходит при двух различных температурах, меньших по величине, чем температура Нееля для макрокристаллов Co_3O_4 . Наноразмерные особенности нанокристаллов Co_3O_4 с размерами в интервале 2–100 нм проявляются в существовании ниже T_N смещающего обменного взаимодействия между АФМ ядром и ФМ оболочкой. Кристаллы, имеющие размеры менее 8 нм, могут иметь АФМ ядро, покрытое оболочкой, находящейся в состоянии двумерного разбавленного антиферромагнетика. Во внешнем магнитном поле при взаимодействии магнитных моментов различных наночастиц Co_3O_4 в образце 2 формируется метастабильное состояние.

Заключение

В плазме импульсного высоковольтного разряда синтезирован порошковый наноккомпозит $\text{CoF}_2/\text{CF}/\text{C}/\text{PTFE}$, содержащий нанокристаллы CoF_2 , распределенные по размерам в двух интервалах –20–100 нм и 3–10 нм. После прокаливании наноккомпозит переходит в нанодисперсный порошок, состоящий из нанокристаллов Co_3O_4 , распределенных по размерам в таких же интервалах. Полученные нанокристаллы CoF_2 и Co_3O_4 ниже T_N находятся в состоянии с АФМ ядром и ФМ оболочкой. В нанокристаллах Co_3O_4 размерами менее 8 нм, возможно, формируется АФМ ядро с оболочкой, находящейся в состоянии двумерного разбавленного антиферромагнетика. Температуры переходов в АФМ фазу полученных нанокристаллов сдвинуты в область низких температур и имеют два значения. Сдвиг температуры перехода в АФМ состояние для нанокристаллов меньших 10 нм намного больше в CoF_2 , чем в Co_3O_4 (соответственно 39,4 К и 12,8 К). Во внешнем магнитном поле в полученных образцах формируется метастабильное магнитное состояние.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Kuryavyi V.G., Buznik V.M., Ustinov A. Yu., Sukhoverkhov S.A., Pavlov A.D., Slobodyuk A.B., Tkachenko I.A., Kvach A.A., Kaidalova T.A. Nanocomposite Synthesized in Plasma of Pulse High-Voltage Discharge Initiated between Copper Electrodes in the Presence of Fluoroplast // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. Vol. 10, N1. P. 184–194.
2. Kuryavyi V.G., Zverev G.A., Tkachenko I.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Ustinov A. Yu., Bouznik V.M. Nanocomposite Obtained in the Plasma of a Pulsed High Voltage Discharge Using Nickel Electrodes and PTFE // *Adv. Nano Res.* 2021. Vol. 1, iss. 1. P. 10–26.
3. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sokolov A.A., Kuryavyi V.G., Ustinov A. Yu., Kaidalova T.A., Sinebryukhov S.L. Nanostructured composite $\text{FeOF}-\text{FeF}_3$ as anode material for Li-ion battery: the original method of pulsed high-voltage discharge // *Solid State Phenomena.* 2016. Vol. 245. P. 109–115.
4. Курявый В.Г., Бузник В.М., Устинов А.Ю., Лукиянчук И.В., Павлов А.Д. Нанодисперсный Pt/C катализатор и наноразмерный ПТФЭ, полученные после обработки ПТФЭ Ф4 в плазме импульсного высоковольтного разряда // *Вестн. ДВО РАН.* 2016. № 6. С. 41–47.
5. Курявый В.Г., Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Слободюк А.Б., Зверев Г.А., Бузник В.М. Преобразования фторопластового вещества при обработке фторопласта в плазме импульсного высоковольтного разряда и при последующем прокаливании // *Вестн. ДВО РАН.* 2022. № 6. С. 66–76.
6. Astrov D.N., Borovik-Romanov A.S., Orlova M.P. Magnetic properties of cobalt fluoride in the antiferromagnetic state // *J. Exp. Theor. Phys.* 1957. Vol. 33. P. 812–815.
7. Salah A. Makhlof. Magnetic properties of Co_3O_4 nanoparticles // *J. Magnetism and Magnetic Mater.* 2002. Vol. 246. P. 184–190.
8. Roth W.L. The magnetic structure of Co_3O_4 // *J. Phys. Chem. Solids.* 1964. Vol. 25, iss. 1. P. 1–10.
9. Zhu H.T., Luo J., Liang J.K., Rao G.H., Li J.B., Zhang J.Y., Du Z.M. Synthesis and magnetic properties of antiferromagnetic Co_3O_4 nanoparticles // *Physica B: Condensed Matter.* 2008. Vol. 403, iss. 18. P. 3141–3145.

10. Benitez M.J., Petracic O., Tuysuz H., Schuth F., Zabel H. Decoupling of magnetic core and shell contributions in antiferromagnetic Co_3O_4 nanostructures // *EPL*. 2009. Vol. 88. 27004.
11. Vilakazi B.M. A thermogravimetric investigation into the synthesis of cobalt fluoride. Pretoria, 2018. 105 p.
12. Mitkin V.N. Types of inorganic fluorocarbon polymer materials and structure–property correlation problems // *J. Struct. Chem.* 2003. Vol. 44, N1. P. 82–115.
13. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др. Металлополимерные композиты: получение, свойства, применение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 260 с.
14. Андреев М.Н., Ребров А.К., Сафонов А.И., Тимошенко Н.И. Исследование процессов осаждения тонких тефлоновых пленок газоструйным методом // *Вестн. НГУ. Серия: Физика*. 2007. Т. 2, вып. 4. С. 65–62.
15. Setton R., Bernier P., Lefrant S. Carbon molecules and materials. L.; N.Y.: Taylor and Francis, 2002. 489 p.
16. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid State Comm.* 2007. Vol. 143, iss. 1/2. P. 47–57.
17. Tuinstra F., Koenig J. Raman spectrum of graphite // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53, N3. P. 1126–1130.
18. Meiklejohn W.H., Bean C.P. New magnetic anisotropy // *Phys. Rev.* 1956. Vol. 102. P. 1413–1414.
19. Tang C.W., Wang C.B., Chien S.H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR // *Raman, TPR and TG-MS*. 2008. Vol. 473, iss. 1/2. P. 68–73.
20. Diallo A., Beye A.C., Doyle T.B., Park E., Maaza M. Green synthesis of Co_3O_4 nanoparticles via *Aspalathus linearis*: Physical properties // *Green Chem. Lett. Rev.* 2015. Vol. 8, N3/4. P. 30–36.

REFERENCES

1. Kuryavyi V.G., Buznik V.M., Ustinov A. Yu., Sukhoverkhov S.A., Pavlov A.D., Slobodyuk A.B., Tkachenko I.A., Kvach A.A., Kaidalova T.A. Nanocomposite Synthesized in Plasma of Pulse High-Voltage Discharge Initiated between Copper Electrodes in the Presence of Fluoroplast. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019;10(1):184–194.
2. Kuryavyi V.G., Zverev G.A., Tkachenko I.A., Slobodyuk A.B., Gerasimenko A.V., Ustinov A. Yu., Bouzник V.M. Nanocomposite Obtained in the Plasma of a Pulsed High Voltage Discharge Using Nickel Electrodes and PTFE. *Advanced Nano Research*. 2021;1(1):10–26.
3. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sokolov A.A., Kuryavyi V.G., Ustinov A. Yu., Kaidalova T.A., Sinebryukhov S.L. Nanostructured composite FeOF-FeF_3 as anode material for Li-ion battery: the original method of pulsed high-voltage discharge. *Solid State Phenomena*. 2016; 245:109–115.
4. Kuryavyi V.G., Bouzник V.M., Ustinov A. Yu., Lukiyanchuk I.V., Pavlov A.D. Nanodispersed Pt/C catalyst and nanosized polytetrafluoroethylene fabricated after treatment of PTFE F4 in pulse high-voltage discharge plasma *Vestnik of the FEB RAS*. 2016;(6):41–47. (In Russ.).
5. Kuryavyi V.G., Pavlov A.D., Suhoverhov S.V., Slobodyuk A.B., Zverev G.A., Bouzник V.M. Transformations of a fluoroplastics substance during the processing of fluoroplast in a plasma of the pulsed high-voltage discharge and subsequent calcination. *Vestnik of the FEB RAS*. 2022;(6):66–76. (In Russ.).
6. Astrov D.N., Borovik-Romanov A.S., Orlova M.P. Magnetic properties of cobalt fluoride in the antiferromagnetic state. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1957; 33:812–815.
7. Salah A. Makhlof. Magnetic properties of Co_3O_4 nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2002; 246:184–190.
8. Roth W.L. The magnetic structure of Co_3O_4 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1964;25(1):1–10.
9. Zhu H.T., Luo J., Liang J.K., Rao G.H., Li J.B., Zhang J.Y., Du Z.M. Synthesis and magnetic properties of antiferromagnetic Co_3O_4 nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*. 2008;403(18):3141–3145.
10. Benitez M.J., Petracic O., Tuysuz H., Schuth F., Zabel H. Decoupling of magnetic core and shell contributions in antiferromagnetic Co_3O_4 nanostructures. *EPL*. 2009;88. 27004.
11. Vilakazi B.M. A thermogravimetric investigation into the synthesis of cobalt fluoride. Pretoria; 2018. 105 p.
12. Mitkin V.N. Types of inorganic fluorocarbon polymer materials and structure–property correlation problems. *Journal of Structural Chemistry*. 2003;44(1):82–115.
13. Bouzник V.M., Fomin V.M., Alkhimov A.P. et al. Metallopolimernye kompozity: poluchenie, svoistva, primeneniye = [Metal-polymer composites: obtaining, properties, application]. Novosibirsk: SB RAS; 2005. 260 s. (In Russ.).
14. Andreev M.N., Rebrov A.K., Safonov A.I., Timoshenko N.I. Issledovanie processov osazhdeniya tonkih teflonovykh plenok gazostrujnym metodom. *Vestnik NGU, Seriya: Fizika*. 2007;2(4):65–62. (In Russ.).
15. Setton R., Bernier P., Lefrant S. Carbon molecules and materials. L.-N.Y.: Taylor and Francis; 2002. 489 p.

16. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*. 2007;143(1/2):47–57.
17. Tuinstra F., Koenig J. Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics*. 1970;53(3):1126–1130.
18. Meiklejohn W.H., Bean C.P. New magnetic anisotropy. *Physical Review*. 1956; 102:1413–1414.
19. Tang C.W., Wang C.B., Chien S.H. Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR. *Raman, TPR and TG-MS*. 2008;473(1/2):68–73.
20. Diallo A., Beye A.C., Doyle T.B., Park E., Maaza M. Green synthesis of Co_3O_4 nanoparticles via *Aspalathus linearis*: Physical properties. *Green Chemistry Letters and Reviews*. 2015;8(3/4):30–36.