

05,12

## Морфология и магнитные свойства полых сфер $\text{Co}_3\text{O}_4$

© А.В. Дмитриев<sup>1</sup>, Е.В. Владимирова<sup>1,¶</sup>, А.П. Есаулков<sup>1</sup>, В.Д. Журавлев<sup>1</sup>, М.В. Кузнецов<sup>1</sup>, С.А. Упоров<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт металлургии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

¶ E-mail: vladimirova@ihim.uran.ru

Поступила в Редакцию 20 августа 2020 г.

В окончательной редакции 20 августа 2020 г.

Принята к публикации 26 августа 2020 г.

Методом ультразвукового спрей-пиролиза синтезированы наноструктурированные полые сферы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Нанокристаллы, формирующие структуру сфер, отличаются размером и плотностью упаковки в зависимости от условий синтеза. Образцы аттестованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной сорбции азота, вакуумной пикнометрии, КР- и РФЭ-спектроскопии. Полевые и температурные зависимости намагниченности показали, что размер и плотность упаковки нанокристаллов определяют магнитные характеристики и температуру Нееля полых сфер  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

**Ключевые слова:** ультразвуковой спрей-пиролиз, полые сферы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , слабый ферромагнетизм, обменное смещение, температура Нееля.

DOI: 10.21883/FTT.2020.12.50294.173

### 1. Введение

Наноструктурированные магнитные материалы представляют интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и для ряда прикладных задач, например, в спинтронике, магнитооптических устройствах и биомедицине, хранения данных со сверхвысокой плотностью и т.д. [1,2]. На сегодняшний день магнитные наноструктуры получены в виде наносфер [3], нанобоксов [4], наноколец [5], нанопроволок/стержней/трубок [6] и тонких пленок [7]. Магнитные свойства наноструктурированных материалов определяются размером, формой и пространственным расположением наночастиц.

Полые сферы представляют интерес благодаря низкой плотности и большому объему пор, они могут быть использованы в медицинской диагностике и для контролируемого высвобождения лекарств [8,9], накопления и преобразования энергии [10,11], в фотокатализе [11,12], химических сенсорах [13,14]. Перспективным материалом для такого рода задач может выступать оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Объемный  $\text{Co}_3\text{O}_4$  представляет собой антиферромагнетик (AFM), имеющий температуру Нееля ( $T_N$ ) ниже 40 К [15,16]. Магнитные моменты в  $\text{Co}_3\text{O}_4$  возникают благодаря ионам  $\text{Co}^{2+}$ , в основном, из-за спинов с небольшим вкладом спин-орбитального взаимодействия [17]. Ионы  $\text{Co}^{3+}$  в октаэдрических позициях являются диамагнитными вследствие расщепления  $3d$ -уровней октаэдрическим кристаллическим полем и полного заполнения уровней  $t_{2g}$ . Исследование наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  показало образование метастабильных состояний, таких как суперпарамагнитное и спиновое стекло [17–19], связанных с увеличением площади поверхности нанокристаллов. По данным [20], наночастицы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , диспергированные в  $\text{SiO}_2$ , проявляют супер-

парамагнитное поведение с температурой блокировки  $T_B = 3.4$  К. В работе [21] обнаружен антиферромагнитный переход при 26 К для частиц размером 17 нм, в то время как для объемных образцов  $1-2 \mu\text{m}$  подобный переход наблюдался при 30 К. Дополнительно авторы [21] зафиксировали слабый ферромагнетизм (FM) ниже температуры Нееля и эффект обменного смещения петли гистерезиса. Mousavand с соавторами [22] установили зависимость  $T_N$  от размера частиц в  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и наблюдали увеличение намагниченности при температуре  $T_f = 10$  К [22] связанное с взаимодействием некомпенсированных моментов на поверхности кристалла.

Значительно меньше публикаций посвящено исследованию магнитных свойств наноструктурированных материалов. Природа таких материалов определяется не только свойствами наночастиц, но и взаимодействием между ними. Системы взаимодействующих магнитных наночастиц могут демонстрировать большое разнообразие явлений, которые представляют научный и практический интерес [23].

Магнитные свойства полых сфер  $\text{Co}_3\text{O}_4$  обсуждались в работе [24]. Увеличение ферромагнитных характеристик (коэрцитивной силы и намагниченности) с уменьшением диаметра сфер авторы связали с ростом кривизны поверхностей. По нашему мнению, магнитные свойства определяются не только диаметром сфер, но и их морфологией (размером наночастиц и плотностью их упаковки в оболочке). В настоящее время влияние этих факторов на магнитные свойства полых сфер  $\text{Co}_3\text{O}_4$  не исследовалось.

Одним из способов получения наноструктурированных материалов разной морфологии является самосборка. В частности, процесс самосборки реализуется при испарении растворителя из раствора прекурсора.

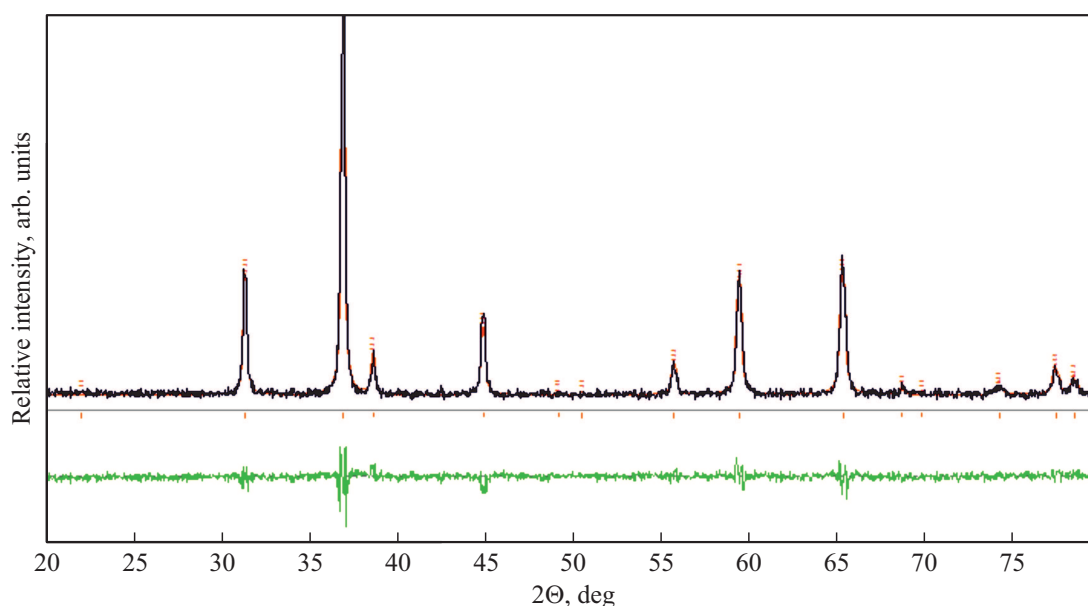


Рис. 1. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы образца № 1  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Конкуренция между скоростями испарения растворителя и диффузии растворенных компонент приводит к переходу от случайного распределения растворенных частиц к фиксированному с определенной морфологией. Среди различных методов синтеза ультразвуковой спрей-пиролиз (USP) является простым и универсальным подходом, позволяющим управлять процессом самосборки полых сфер из растворов. Изменяя скорость удаления растворителя (за счет варьирования температуры сушки капель аэрозоля) и скорость диффузии растворенных компонент (за счет образования металлоорганических комплексов), получают сферы различной морфологии [25,26,27].

Цель работы: методом ультразвукового спрей-пиролиза получить сферические полые сферы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с различной плотностью оболочки и установить влияние размера наночастиц и плотности их упаковки на магнитные свойства.

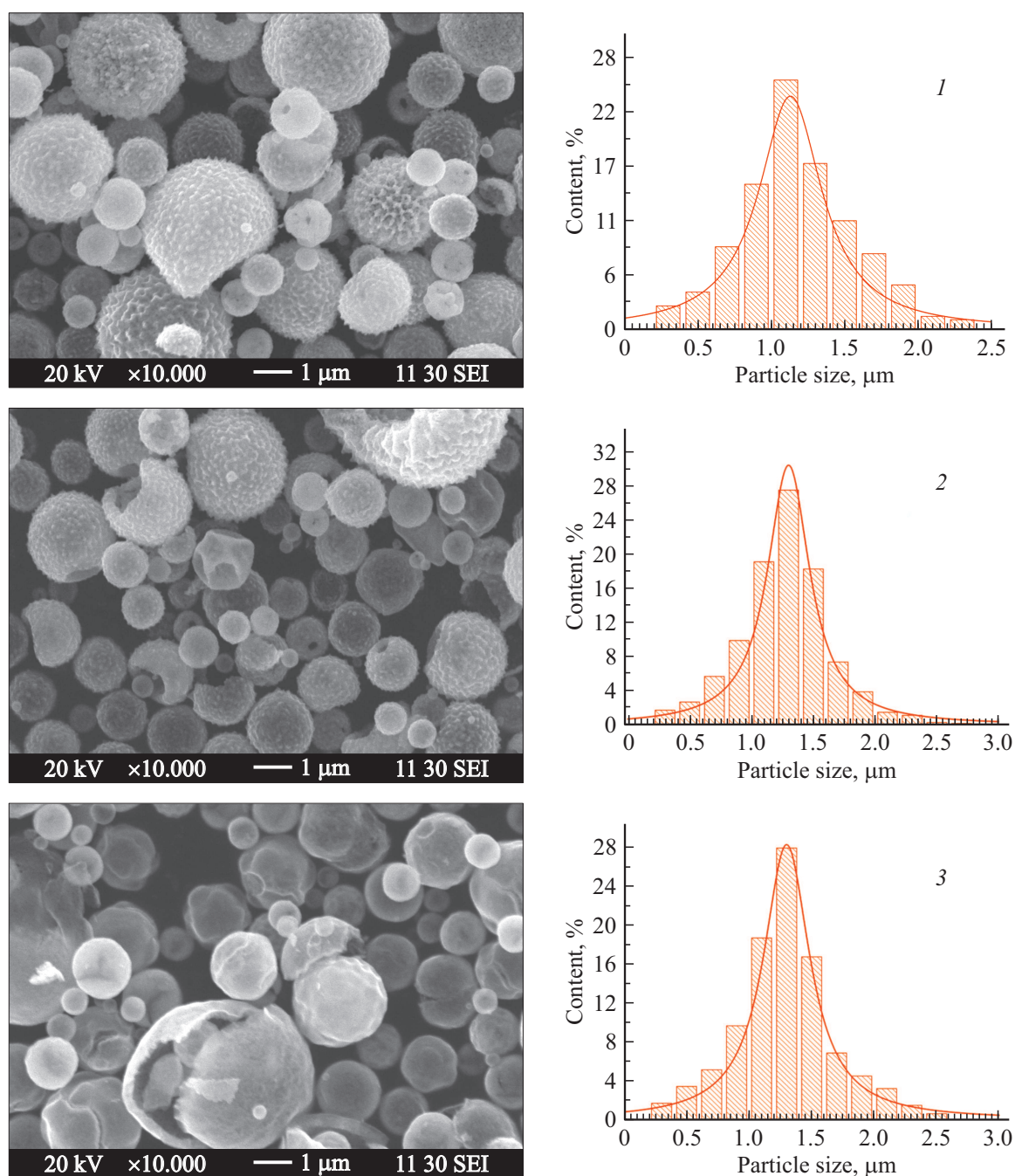
## 2. Эксперимент

Синтез  $\text{Co}_3\text{O}_4$  проводили из раствора нитрата кобальта с концентрацией 1.75 mol/l. Для синтеза использовалась установка для ультразвукового спрей-пиролиза (USP) с частотой ультразвука 1.7 MHz [28]. Аэрозоль потоком воздуха со скоростью 14.6 ml/s подавалась в трубчатую печь, состоящую из двух частей: сушки капель аэрозоля и синтеза. После синтеза порошок улавливался электрофильтром. Нами синтезированы три образца: № 1 — из нитратного раствора при температуре сушки 623 K, № 2 — из нитратного раствора при температуре сушки 723 K и № 3 — из нитратного раствора с добавлением 2 молей винной кислоты на 1 моль  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при температуре сушки 623 K. Температура синтеза всех образцов составляла 1173 K.

Для фазового анализа использовался дифрактометр XRD-7000 (SHIMADZU) с вторичным монохроматором с излучением  $\text{Cu K}\alpha$  в диапазоне  $2\theta$  от 20 до 80° с шагом 0.03°. Рентгеноструктурные исследования проводили на автоматическом дифрактометре STOE STADI-P, оборудованном линейным детектором мини-PSD с использованием излучения  $\text{Cu K}\alpha$  в диапазоне  $2\theta$  от 5 до 120° с шагом 0.02°. В качестве внешнего стандарта выступал поликристаллический кремний ( $a = 5.43075(5)$  Å). Морфологию сфер изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 6390 LA. Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной (77 K) сорбции азота на установке Micromeritics Gemini VII Surface Area and Porosity 2390t. Методами BET и VJH определены параметры пористости. Измерения плотности проводились на вакуумной пикнометрической системе AccuPyc II 1340 (Micromeritics, США). Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) записывались на спектрометре VG ESCALAB MK II. В качестве возбуждающего рентгеновского излучения использовалась линия  $\text{Mg K}\alpha$  (1253.6 eV) без монохроматора. Магнитные характеристики синтезированных образцов изучались на криогенном магнитометре VSM-5T с диапазоном полей  $\pm 50$  кОе и температур 4–300 K. Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на конфокальном рамановском дисперсионном спектрометре InVia Reflex (Renishaw, UK), оборудованном конфокальным микроскопом Leica DML, с Nd:YAG-лазером ( $\lambda = 533$  nm) в качестве источника возбуждения.

## 3. Результаты и обсуждение

По данным рентгенофазового анализа получены однофазные образцы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  со структурой шпинели,



**Рис. 2.** СЭМ-изображения и гистограммы распределения сферических агломератов по размерам для образцов  $Co_3O_4$  (1 — образец № 1, 2 — образец № 2, 3 — образец № 3).

Результаты структурных и магнитных измерений

Образец	$d$ , nm	$D$ , $\mu m$	$\rho_p$ , g/cm <sup>3</sup>	$S$ , m <sup>2</sup> /g	$V_p$ , cm <sup>3</sup> /g	$T_p$ , K	$T_f$ , K	$T_{irr}$ , K	$H_c$ , T	$H_E$ , T
№ 1	49.6	1.15	5.479	5.080	0.046	32	10	70	0.010	0.010
№ 2	55.2	1.30	5.689	6.003	0.042	36	10	60	0.015	0.015
№ 3	47.6	1.30	6.073	12.93	0.071	38	10	—	0	0

пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ . Дифрактограммы всех образцов идентичны приведенной на рис. 1 для образца № 1. Установлено, что параметр элементарной ячейки ( $a = 8.077(3) \text{ \AA}$ ) не зависит от условий синтеза и близок к значению объемного образца [ICDD card 78-1969]. При помощи метода Ле Бейла с использованием подхода Klug & Alexander [29], позволяющего определить вклад размерных эффектов в величину FWHM (полная ширина на половине высоты линии), были определены размеры областей когерентного рассеяния (CSR). Эти значения использованы для оценки размеров частиц, формирующих сферы ( $d$ ) (см. таблицу). Следует отметить, что уменьшение размеров кристаллитов часто приводит к увеличению параметра решетки [30]. В нашем случае он практически соответствует объемному состоянию  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Для наночастиц размером меньше  $80 \text{ nm}$  параметр решетки увеличивается до  $8.1 \text{ \AA}$  [30]. Для получения наночастиц нужного размера обычно варьируют температуру отжига в диапазоне  $723\text{--}1073 \text{ K}$ , чем выше температура отжига тем больше размер зерен  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Наночастицы, полученные при температуре ниже  $1073 \text{ K}$  могут обладать вакансиями по кислороду, что и приводит к увеличению параметров решетки. Наши образцы синтезированы при  $1173 \text{ K}$ . Сохранение параметров решетки может служить косвенным доказательством неизменности их стехиометрического состава.

Исследование порошков методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что все образцы представляют собой агрегаты сферической формы со средним диаметром  $1.15\text{--}1.30 \mu\text{m}$  (рис. 2, таблица). Экспериментально измеренная плотность образцов  $\rho_p$  (таблица) меняется в диапазоне от  $5.42 \pm 0.02$  до  $6.06 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ . Видно, что в образце № 1 плотность существенно меньше значений, рассчитанных из данных рентгеноструктурного анализа ( $\rho_{XR} = 6.073 \text{ g/cm}^3$ ).

Чтобы определить, являются ли полученные сферы полыми, мы измерили плотность образцов и оценили средний диаметр сфер  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Среднее значение диаметра сфер с плотностью  $\rho_p$  можно оценить из закона сохранения массы  $D_{cal} = d_{drop}(C/\rho_p)^{1/3}$ , где  $C$  — концентрация раствора. Размер капель аэрозоля определяется выражением  $d_{drop} = 0.34(\pi\sigma/\rho_L f^2)^{1/3}$ , где  $\sigma$  — поверхностное натяжение ( $\text{N/m}$ ),  $\rho_L$  — плотность раствора ( $\text{kg/m}^3$ ), а  $f$  — частота ультразвука ( $\text{MHz}$ ) [31]. Измеренные нами плотность и поверхностное натяжение исходного нитратного раствора составили  $1231 \text{ kg/m}^3$  и  $0.063 \text{ N/m}$  соответственно. Добавление винной кислоты привело к увеличению плотности и поверхностного натяжения раствора до  $1365 \text{ kg/m}^3$  и  $0.068 \text{ N/m}$ . Эти измерения позволяют вычислить средний диаметр капель аэрозоля ( $2.50 \mu\text{m}$  для нитратных растворов и  $2.47 \mu\text{m}$  для раствора с винной кислотой) и диаметр синтезированных сфер ( $0.64$  и  $0.62 \mu\text{m}$  соответственно). Экспериментально измеренные средние значения диаметров сфер ( $1.15\text{--}1.30 \mu\text{m}$ ) в 2 раза превышают расчетные. Данный факт свидетельствует о том, что

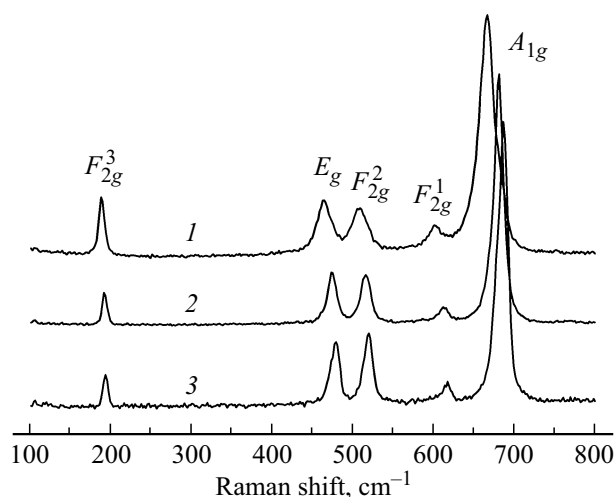


Рис. 3. Рамановские спектры образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (1 — образец № 1, 2 — образец № 2, 3 — образец № 3).

синтезированные образцы представляют собой полые сферы, а измеренная плотность отвечает не плотности всей сферы, а плотности оболочки.

Дополнительная информация о морфологии оболочек полых сфер получена из адсорбционных измерений. Изотермы адсорбции/десорбции всех образцов соответствуют второму типу согласно классификации IUPAC, что характерно для непористых или макропористых адсорбентов с размером пор порядка  $50 \text{ nm}$ . Из приведенных в таблице данных экспериментов по адсорбции следует, что увеличение температуры сушки и введение винной кислоты увеличивает объем открытых пор и удельную поверхность образцов. С учетом результатов измерения плотности можно заключить, что в ряду образцов № 1–3 происходит выход закрытых пор на поверхность и уплотнение оболочки полых сфер.

Конфокальная комбинационная спектроскопия использована для изучения размерной зависимости фононного взаимодействия катионов кобальта в наночастицах, формирующих полые сферы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . На рис. 3 показаны спектры комбинационного рассеяния. Во всех образцах наблюдается пять основных фононных возбуждений ( $F_{2g}^3 + E_g + F_{2g}^2 + F_{2g}^1 + A_{1g}$ ), которые хорошо согласуются со значениями, предсказанными теорией групп и совпадают с литературными данными [30–32]. Полоса в области  $680 \text{ cm}^{-1}$  рассматривается как симметричная валентная вибрация  $\text{Co-O}$  октаэдрической ( $\text{CoO}_6$ ) группы, которая присваивается виду  $A_{1g}$  в спектроскопической симметрии  $Oh_7$ . Рамановские полосы со средней интенсивностью в области  $440\text{--}550 \text{ cm}^{-1}$ , имеют симметрию  $E_g$  и  $F_{2g}^2$  соответственно, тогда как слабая зона, расположенная около  $600 \text{ cm}^{-1}$ , имеет симметрию  $F_{2g}^1$ . Полоса около  $190 \text{ cm}^{-1}$  относится к характеристикам тетраэдрических узлов ( $\text{CoO}_4$ ) симметрии  $F_{2g}^3$ . Этот результат подтверждает образование нанокристаллов  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Из сравнения КР-спектров образцов № 1 и 2 видно, что увеличение температуры сушки приводит к сужению и

сдвигу линий в область более высоких частот. Такие изменения в спектрах КР характерны для нанокристаллов. Для образца № 1 размер нанокристаллов составляет 49 nm, положение пиков  $A_{1g}$  и  $F_{2g}$ : 666.6 и  $180 \text{ cm}^{-1}$  соответственно, в образце № 2 — 55 nm положение пиков  $A_{1g}$  и  $F_{2g}$ : 680 и  $192 \text{ cm}^{-1}$ , что близко к результатам, представленным в работе [30]. Существенные отличия наблюдаются в спектре образца № 3, положение пиков  $A_{1g}$  и  $F_{2g}$ : 685 и  $193 \text{ cm}^{-1}$  соответственно. Несмотря на то, что сферы состоят из нанокристаллов с меньшим размером 46 nm, в спектре КР наблюдаются узкие пики и их положение приближается к значениям, характерным для объемного образца ( $A_{1g}$ :  $691 \text{ cm}^{-1}$ ). Авторы [32] отмечают, что КР-спектры наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  диаметром 30 nm сильно зависят от их состояния агломерации и эффектов теплового прогрева лазером. В этой части работы можно заключить, что структура оболочки сфер в образце № 3 существенно отличается от образцов № 1 и 2. Близость положения пиков в спектре КР к объемному состоянию  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и малая ширина позволяют предположить, что образец № 3 обладает более плотной упаковкой наночастиц, чем в образцах № 1 и 2.

Предполагается, что при использовании винной кислоты возможно частичное восстановление оксида кобальта на поверхности наночастиц. Для определения химического состава поверхности наночастиц, формирующих сферы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , проведено РФЭС-исследование. Данный метод не позволяет получить численные значения  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  с точностью выше 20% [33], тем не менее изменение в соотношении  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$  приводит к видимому искажению спектров  $\text{Co } 2p$  за счет структуры спутников [34]. РФЭС спектры  $\text{Co } 2p$  и  $\text{O } 1s$  образцов № 1–3 полностью идентичны (рис. 4). В спектре  $\text{Co } 2p$  наблюдается две линии при 780.0 и 795.2 eV, отвечающие  $2p_{3/2}$ - и  $2p_{1/2}$ -состояниям со спин-орбитальным расщеплением 15.2 eV, а также и максимумы от спутников, что совпадает с литературным данным [33]. В спектре  $\text{O } 1s$  кислорода основная линия при энергии связи 529.6 eV отвечает за кислород в решетке  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [33], максимум при 531.8 eV связан с адсорбированными  $\text{OH}^-$ -группами [34].

РФЭС-анализ показал, что химический состав поверхности всех образцов полностью идентичен и соответствует стехиометрии  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Таким образом, синтезированные образцы идентичны по химическому составу в объеме и на поверхности, они характеризуются близкими средними значениями диаметров сфер 1.1–1.3  $\mu\text{m}$ . Полученные результаты позволяют исключить влияние нестехиометрии и кривизны поверхности сфер на магнитные свойства. В то же время образцы № 1–3 отличаются размером наночастиц и плотностью их упаковки в оболочке сфер. Разница в размерах и плотности упаковки наночастиц должны проявиться в магнитных свойствах полых сфер  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

При комнатной температуре полевые зависимости намагниченности трех исследованных образцов идентичны и соответствуют парамагнитному состоянию с нулевой коэрцитивностью ( $H_c$ ) и остаточной намагниченностью ( $M_r$ ), что совпадает с результатами работы [30]. При 4 К намагниченность полых сфер в поле

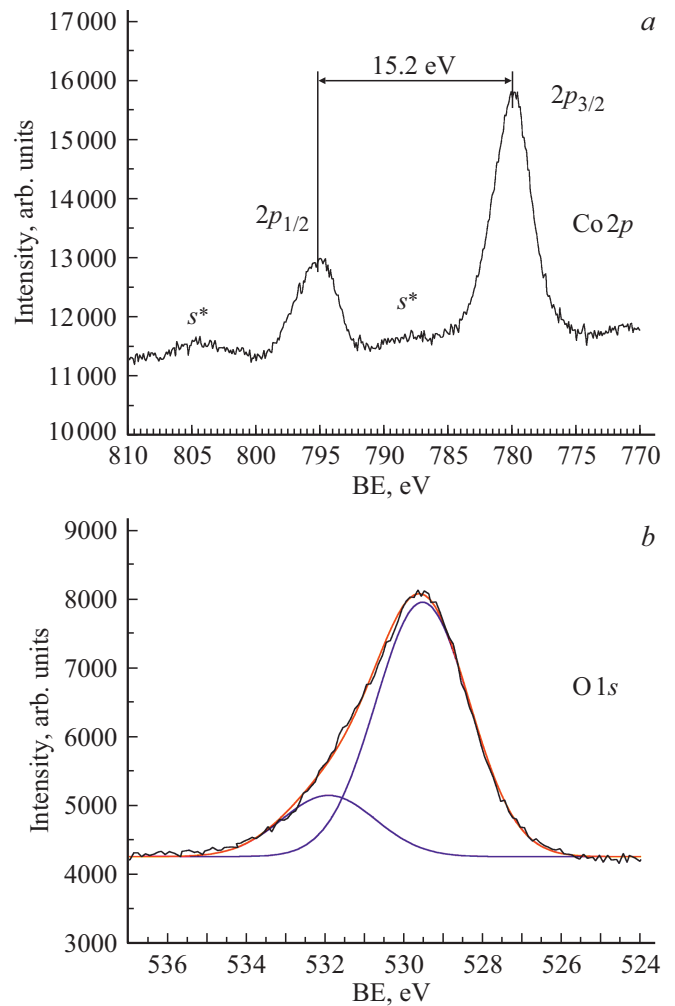
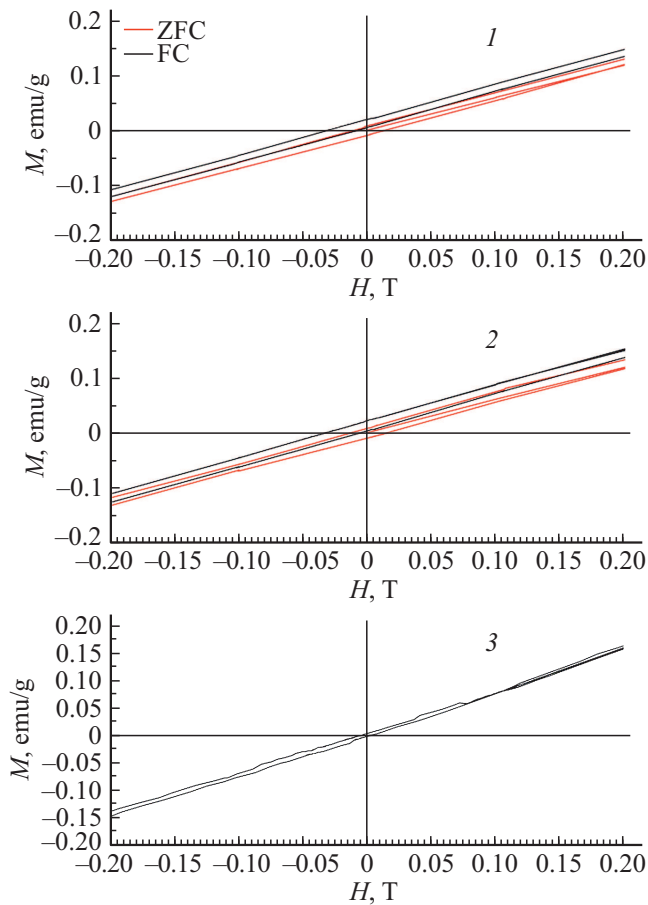


Рис. 4. Спектры РФЭС  $\text{Co } 2p$  (a) и  $\text{O } 1s$  (b) образца № 1.

5 Т составила 3.5 emu/g. Это совпадает с литературными данными для сфер  $\text{Co}_3\text{O}_4$  диаметром 360 nm [24], хотя диаметр наших сфер практически в 3 раза больше. В образцах № 1 и 2 наблюдается слабый ферромагнетизм с остаточной намагниченностью порядка 0.01 emu/g и коэрцитивной силой  $H_c = 0.01$  и 0.015 Т для образцов № 1 и 2 соответственно.

Во введении мы отмечали возникновение слабого ферромагнетизма в нанопорошках  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , связанного с нескомпенсированными поверхностными спинами. Такие наночастицы можно рассматривать как частицы с AFM-ядром и FM-оболочкой. Наличие такой магнитной структуры приводит к смещению петли магнитного гистерезиса (обменное смещение HE) [35]. На рис. 5 представлены центральные части петель, измеренных в режимах заморозки без поля (ZFC) и в поле (FC). В режиме ZFC образец охлаждали в нулевом поле до 4 К и измеряли намагниченность в интервале полей  $\pm 5$  Т. В режиме FC образцы охлаждали до 4 К от комнатной температуры в поле 5 Т и измеряли намагниченность в интервале полей  $\pm 5$  Т. Можно видеть, что петли гистерезисов FC образцов № 1 и 2 смещаются в сторону отрицательного



**Рис. 5.** Полевые зависимости намагниченности при 4 К для образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в режимах ZFC и FC в поле 5 Т (1 — образец № 1, 2 — образец № 2, 3 — образец № 3).

поля и положительной намагниченности, в то время как в процессе ZFC петля центрирована относительно начала координат. Сдвиг петли FC обычно связан с обменным смещением. Коэрцитивное поле и поле обменного смещения определяются как  $H_c = (H_c^+ - H_c^-)/2$  и  $H_E = (H_c^+ + H_c^-)/2$  соответственно, где  $H_c^+$  ( $H_c^-$ ) представляет собой положительное (отрицательное) коэрцитивное поле рис. 5. Результаты измерений представлены в таблице.

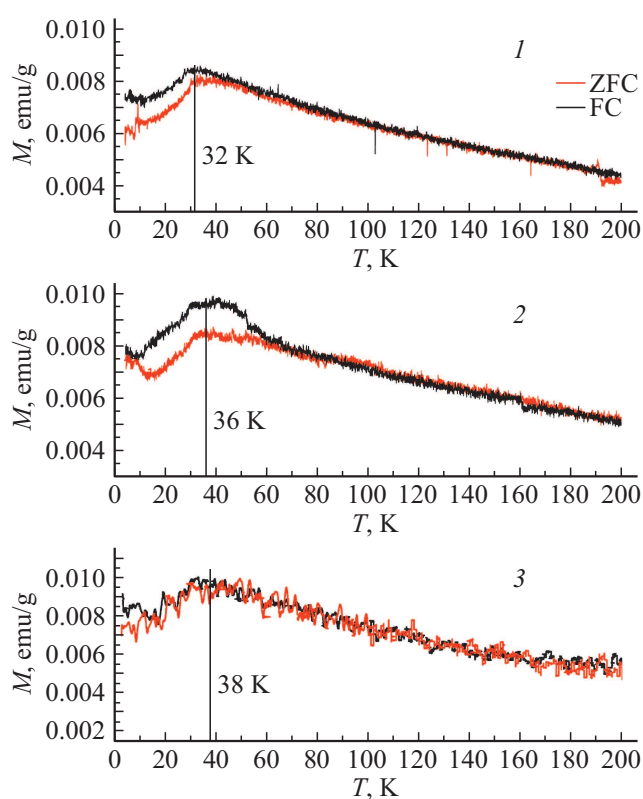
Для невзаимодействующих наночастиц наблюдается, как правило, увеличение обменного смещения при уменьшении диаметра частиц [30,35]. В нашем случае эта зависимость не соблюдается. Для образца № 1, сформированного наночастицами меньшего размера, значение  $H_E$  меньше, чем для образца № 2, состоящего из более крупных частиц. Следует отметить, что обменное смещение определяется не только размером частиц, но и зависит от таких факторов, как доменная структура AFM и FM, шероховатость поверхности [35]. Другим эффектом, который может иметь значение в наноструктурированных системах, является зависимость  $H_E$  и  $H_C$  от толщины поверхностного ферромагнитного слоя  $t_{FM}$ , в нашем случае представляющий собой интерфейс меж-

ду наночастицами. Смещение петли обратно пропорционально толщине слоя FM,  $H_E \sim 1/t_{FM}$  [36]. Увеличение плотности оболочки может привести к уменьшению толщины интерфейса между наночастицами и приводит к увеличению  $H_E$  и  $H_C$ . Слабый ферромагнетизм и эффект обменного смещения наблюдался в полых сферах диаметром 360 и 680 nm [24]. Обнаруженное увеличение коэрцитивной силы и обменного смещения при уменьшении диаметра сфер авторы [24] связывают с ростом кривизны поверхности, но, к сожалению, в [24] нет данных о размере и плотности упаковки наночастиц в оболочках сфер. Нельзя исключить влияние кривизны поверхности и в нашем случае. Тем не менее, мы можем утверждать, что это влияние не существенно, так как образцы № 2 и 3 обладают близкими средними диаметрами, но отличаются магнитными характеристиками.

В отличие от образцов № 1 и 2 полевая зависимость намагниченности образца № 3 при 4 К изменяется линейно с приложенным полем с нулевой коэрцитивной силой и остаточной величиной намагниченности, что соответствует поведению объемного материала ниже температуры Нейля  $T_N$  [30]. Отсутствие ферромагнетизма в образце № 3 свидетельствует о малом количестве некомпенсированных магнитных моментов в интерфейсах наночастиц.

Дополнительная информация о магнитной структуре и температурах перехода в антиферромагнитное состояние получена из температурных зависимостей намагниченности, измеренных в режимах ZFC и FC. Для измерения ZFC образец охлаждали от 300 до 2 К в нулевом магнитном поле, намагниченность регистрировали при нагревании системы в магнитном поле 100 Ое. Для измерения FC образец охлаждали от 300 до 2 К в магнитном поле 100 Ое и регистрировалась намагниченность при нагревании системы в том же приложенном магнитном поле. На рис. 6 представлены температурные зависимости намагниченности в режимах ZFC и FC. Для всех образцов ниже 40 К наблюдаются максимумы. В большинстве работ, исследующих магнитные свойства  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , температуру максимумов  $T_p$  ZFC и FC связывают с температурой Нейля  $T_N$  (переходом в антиферромагнитное состояние). Авторы [21] отмечают, что  $T_p$  на несколько градусов выше  $T_N$ , тем не менее, отражает изменение  $T_N$  при изменении размеров нанокристаллов. Точное значение  $T_N$  может быть получено при измерении теплоемкости. Как видно из рис. 6, в ряду образцов № 1–3 наблюдается увеличение температуры максимума от 32 до 38 К.

В магнитных наноматериалах при уменьшении диаметра частиц происходит эффект собственного конечного размера, вызывающий снижение температуры магнитного упорядочения. Для образцов № 1 и 2 наблюдается типичная зависимость  $T_p$  от размера наночастиц (таблица). Образец № 3 состоит из частиц меньшего диаметра и демонстрирует высокое значение  $T_p = 38$  К, совпадающее с таковым для объемного образца [37]. Данный факт позволяет предположить, что температура  $T_N$  зависит не



**Рис. 6.** Температурные зависимости намагниченности образцов  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в режимах ZFC и FC в поле 0.01 Т (1 — образец № 1, 2 — образец № 2, 3 — образец № 3).

только от размера нанокристаллов, но и от плотности их упаковки в оболочке.

Из кривых  $M(T)$  для образцов № 1 и 2 можно выделить характерные особенности, отличающие их от образца № 3. Наблюдается расхождение линий ZFC и FC при температурах  $T_{irr} \sim 70$  и 60 К соответственно (таблица). Сходное температурно-зависимое поведение намагниченности было зарегистрировано в нескольких экспериментальных кривых ZFC–FC для наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [17–22,30]. Расхождение линий ZFC и FC может быть отнесено к спин-стекловидному поведению некомпенсированных спинов на поверхности нанокристаллов. Для образца № 3 зависимости  $M(T)$  в режимах ZFC и FC полностью совпадают, что характерно для объемного образца [37].

Для всех образцов наблюдается увеличение намагниченности при температуре, определяемой как температура замерзания  $T_f = 10$  К (рис. 6). Эта температура связана с замерзанием некомпенсированных поверхностных спинов, о чем неоднократно сообщалось для наночастиц  $\text{Co}_3\text{O}_4$  разного размера и не наблюдается в объемных образцах. Увеличение намагниченности образца № 3 ниже 10 К является отличительной чертой данного образца от объемного. Наличие низкотемпературного перехода свидетельствует о существовании некомпенсированных поверхностных спинов [38].

## 4. Заключение

Метод ультразвукового спрей-пиролиза позволяет создавать функциональные материалы с уникальными свойствами, которые не могут быть получены традиционными методами неорганической химии, путем варьирования химического состава и кристаллического строения. Свойства таких материалов обусловлены размером частиц и формированием между ними границ раздела (интерфейсов). Материал на таких границах находится в особом аморфном состоянии и часто является основным элементом в формировании магнитных свойств. Поиск методов управления интерфейсами может оказаться эффективным способом получения материалов с новыми практически значимыми свойствами.

В настоящей работе методом USP получены полые сферы  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , обладающие идентичными параметрами решетки и химическим составом с практически равными средними размерами сфер. Отличительными особенностями является размер нанокристаллов, формирующих оболочку полых сфер и плотность их упаковки. Исследование полевых и температурных зависимостей намагниченности таких образцов позволило установить, что магнитные свойства полых сфер определяются не только размером наночастиц, но и плотностью их упаковки. Изменяя плотность упаковки, можно получить сферы с магнитными свойствами характерными как для наночастиц, так и для объемного материала.

## Благодарности

Рентгеновские исследования проводились в лаборатории рентгеноструктурного анализа Института химии твердого тела УрО РАН. Авторы благодарят Е.С. Ульянову и М.В. Кандаурова за съемку КР-спектров.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания научно-исследовательских работ Института химии твердого тела УрО РАН (AAAA-A19-119031890026-6).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D. Sellmyer, R. Skomski. *Advanced Magnetic Nanostructures*. Springer Science & Business Media Inc.: New York, N.Y., USA (2006).
- [2] S.D. Bader. *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1 (2006).
- [3] J.I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J.L. Vicent, I.K. Schuller. *J. Magn. Magn. Mater.* **256**, 449 (2003).
- [4] T. He, D.R. Chen, X.L. Jiao, Y.L. Wang. *Adv. Mater.* **18**, 1078 (2006).
- [5] M. Kläui, C.A.F. Vaz, L. Lopez-Diaz, J.A.C. Bland. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R985 (2003).

- [6] A. Fert, L. Piraux. *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 338 (1999).
- [7] Y.B. Xu, S.M. Thompson. *Spintronic Materials and Technology*. Taylor & Francis Group, LLC, London, UK (2007).
- [8] V. Raman, S. Suresh, P.A. Savarimuthu, T. Raman, A.M. Tsasakis, K.S. Golokhvast, V.K. Vadivel. *Exp. Therap. Med.* **11**, 2, 553 (2015).
- [9] Wei-Chun Lin, Chun-Chao Chuang, Chen-Jung Chang, Ya-Hsu Chiu, Min Yan, Cheng-Ming Tang. *Nanomaterials* **9**, 200 (2019).
- [10] X.W. Lou, L.A. Archer, Z.C. Yang. *Adv. Mater.* **20**, 3987 (2008).
- [11] M.K. Lima-Tenório, C.S. Ferreira, Q.H.F. Rebelo, R.F.B. de Souza, R.R. Passos, E.A.G. Pineda, L.A. Pocrifka. *Mater. Res.* **21**, 2, e20170521 (2018).
- [12] J.G. Yu, X.X. Yu, B.B. Huang, X.Y. Zhang, Y. Dai. *Cryst. Growth Des.* **9**, 1474 (2009).
- [13] Z.L. Wu, K. Yu, S.D. Zhang, Y. Xie. *J. Phys. Chem. C* **112**, 11307 (2008).
- [14] Y.-E. Chang, D.-Y. Youn, G. Ankonina, D.-J. Yang, H.-G. Kim, A. Rothschild, I.-D. Kim. *Chem. Commun.* 4019 (2009).
- [15] H.T. Zhu, J. Luo, J.K. Liang, G.H. Rao, J.B. Li, J.Y. Zhang, Z.M. Du. *Physica B: Condens. Matter* **403**, 3141 (2008).
- [16] B. Raveau, M.M. Seikh. 2012 Electronic and magnetic properties of cobaltites with 3D „triangular lattice“. *Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics* (Weinheim: Wiley) (2012). Ch 5. P. 211–247.
- [17] Y. Hayakawa, S. Kohiki, M. Sato, Y. Sonda, T. Babasaki, H. Deguchi, A. Hidaka, H. Shimooka, S. Takahashi. *Physica E. Low-Dimens. Syst. Nanostruct.* **9**, 250 (2001).
- [18] J.A. Mydosh. *Spin Glasses: An Experimental Introduction*. Taylor and Francis, London (1993). 280 p.
- [19] S. Sarkar, A. Mondal, N. Giri, R. Ray. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 260 (2019).
- [20] S. Takada, M. Fujii, S. Kohiki. *Nanocrystals Nano Lett.* **1**, 379 (2001).
- [21] P. Dutta, M.S. Seehra, S. Thota, J. Kumar. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 015218 (2008).
- [22] T. Mousavand, T. Naka, K. Sato, S. Ohara, M. Umetsu, S. Takami, T. Nakane, A. Matsushita, T. Adschiri. *Phys. Rev. B.* **79**, 1 (2009).
- [23] S.V. Komogortsev, V.A. Fel'k, O.A. Li. *J. Magn. Magn. Mater.* **473**, 410 (2019).
- [24] Q.-L. Ye, H. Yoshikawa, K. Awaga. *Materials* **3**, 2, 1244 (2010).
- [25] A.V. Dmitriev, E.V. Vladimirova, M.V. Kandaurov, D.G. Kellerman, A.Yu. Chufarov, A.P. Tyutyunnik. *J. All. Comp.* **743**, 654 (2018).
- [26] A.V. Dmitriev, E.V. Vladimirova, M.V. Kandaurov, D.G. Kellerman, M.V. Kuznetsov, L.U. Buldakova, R.F. Samigullina. *J. All. Comp.* **777**, 586 (2019).
- [27] A.V. Dmitriev, E.V. Vladimirova, M.V. Kandaurov, D.G. Kellerman, A.Yu. Chufarov, N.V. Tarakina, A.P. Tyutyunnik. *J. Electr. Mater.* **48**, 8, 4959 (2019).
- [28] А.В. Дмитриев, Е.В. Владимирова, М.В. Кандауров, А.Ю. Чуфаров, Д.Г. Келлерман. *ФТТ* **59**, 2338 (2017).
- [29] H.P. Klug, L.E. Alexander. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley-Interscience, N.Y. (1974). 966 p.
- [30] S.R. Gawali, A.C. Gandhi, S.S. Gaikwad, J. Pant, T.-S. Chan, C.-L. Cheng, S.Y. Wu. *Sci. Rep.* **8**, 1 (2018).
- [31] R.J. Lang. *J. Acoust. Soc. Am.* **34**, 6, 785 (1962).
- [32] I. Lorite, J.J. Romero, J.F. Fernández. *J. Raman Spectrosc.* **43**, 1443 (2012).
- [33] D. Cabrera-German, G. Gomez-Sosa, A. Herrera-Gomez. *Surf. Interface Anal.* **48**, 5, 252 (2016).
- [34] Y. Xu, Z. Liu, D. Chen, Y. Song, R. Wang. *Prog. Natural Sci.: Mater. Int.* **27**, 2, 197 (2017).
- [35] J. Noguesca, J. Sorta, V. Langlaisb, V. Skumryeva, S. Surinachb, J.S. Munozb, M.D. Barob. *J. Phys. Rep.* **422**, 65 (2005).
- [36] J.F. Bobo, L. Gabillet, M. Bibes. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S471 (2004).
- [37] S. Thota, S. Singh. *Nature of Magnetic Ordering in Cobalt — Based Spinels, Magnetic Spinels — Synthesis, Properties and Applications*. Mohindar Singh Seehra, Intech Open. (2017).
- [38] S. Sarkar, A. Mondal, N. Giri, R. Ray. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 260 (2019).

Редактор К.Е. Емцев