

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи



УДК 546.02

Архипов Дмитрий Игоревич

РЕГУЛИРОВАНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА  
ХРОМА ПУТЁМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТАМИ Mo-Sb,  
W-Sb, Mo-Sb-Fe, Sn-Te, Sn-Te-Fe

Специальность 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы  
(металлургия и материаловедение)

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
к.т.н, доцент  
Дзидзигури Элла Леонтьевна

Москва 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1 Нанотехнологии и наноматериалы	10
1.2 Общая информация о соединении $\text{CrO}_2$	11
1.3 Свойства оксидов и гидроксидов хрома	12
1.4 Способы получения нанодисперсных порошков и тонких пленок $\text{CrO}_2$	16
1.5 Влияние модифицирования на структуру и свойства нанокристаллов $\text{CrO}_2$	18
1.6 Изменения в кристаллической решетке $\text{CrO}_2$	23
1.7 Магнитные и электрические свойства диоксида хрома	25
1.8 Размерная зависимость коэрцитивной силы ферромагнитных материалов	29
1.9 Исследования термической устойчивости диоксида хрома	30
1.10 Пройденные и потенциальные области применения	32
1.11 Выводы по литературному обзору	35
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	36
2.1 Исходные материалы и концентрации компонентов	36
2.2 Методика получения порошков диоксида хрома	38
2.3 Методы исследования нанопорошков $\text{CrO}_2$	40
2.3.1 Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии с возможностью элементного картирования	40
2.3.2 Метод аналитической химии	40
2.3.3 Метод рентгеновской дифрактометрии	41
2.3.4 Метод фотоэлектронной спектроскопии	45
2.3.5 Методы электронной микроскопии	47
2.3.6 Средний и медианный диаметры частиц	49
2.3.7 Построение гистограмм распределения частиц по размерам	49
2.3.8 Определение числа интервалов	50
2.3.9 Функциональный вид графического распределения	51
2.3.10 Метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ)	53
2.3.11 Вибрационная магнитометрия	55
2.3.12 Дифференциальный сканирующий калориметрический и термогравиметрический анализ	57
2.4 Краткие выводы по второй главе	58

3 ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ	59
3.1 Модель гетероэпитаксиального роста кристаллов $\text{CrO}_2$ на изоструктурных зародышах	59
3.2 Исследование элементного состава модифицированных порошков	62
3.3 Определение фазового состава полученных материалов	64
3.4 Морфология порошков $\text{CrO}_2$ в зависимости от вида и количества модификаторов	69
3.5 Выводы по третьей главе	77
4 РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ	79
4.1 Определение уровня микроискажений в частицах $\text{CrO}_2$	79
4.2 Анализ дисперсности нанопорошков $\text{CrO}_2$	81
4.2.1 Определение средних линейных размеров наночастиц $\text{CrO}_2$ по данным СЭМ	83
4.2.2 Анализ удельной поверхности наночастиц диоксида хрома	84
4.2.3 Расчёт средних диаметров ОКР наночастиц $\text{CrO}_2$	84
4.2.4 Сравнение средних размерных характеристик нанопорошков $\text{CrO}_2$	84
4.3 Распределения по размерам ОКР и гистограммы распределения линейных диаметров частиц	85
4.3.1 Расчёт распределения ОКР по размерам в нанопорошках диоксида хрома	85
4.3.2 Гистограммы распределения диаметров наночастиц $\text{CrO}_2$	88
4.4 Расчет радиуса активных зародышей по экспериментальным результатам определения размерных характеристик нанопорошков $\text{CrO}_2$	89
4.5 Выводы по четвертой главе	91
5 ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ	94
5.1 Влияние модифицирования на изменение параметров кристаллической решетки нанопорошков диоксида хрома	94
5.2 Размерные зависимости периода кристаллической решетки $a$ $\text{CrO}_2$	97
5.3 Результаты вибрационной магнитометрии: анализ максимальной, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы	99
5.4 Анализ областей однодоменного состояния	102
5.5 Исследование термической стабильности порошков $\text{CrO}_2$	104
5.6 Выводы по пятой главе	113
ВЫВОДЫ	115
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	117

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	120
ПРИЛОЖЕНИЕ А	131
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	132

## ВВЕДЕНИЕ

Начало XXI века ознаменовалось революционным прорывом в развитии области материаловедения, значительное внимание которой уделяется нанокристаллическим порошкам, что вызвано не только стремлением к миниатюризации, но и достижением уникальных свойств, не характерных для массивных материалов. Поэтому получение и исследование наноразмерных объектов является важным этапом в создании устройств нового поколения.

Иногда встречаются материалы, не устаревающие с течением времени, а напротив – приобретающие абсолютно новые виды применения, комбинируясь с другими видами объектов. К таким соединениям относится диоксид хрома ( $\text{CrO}_2$ ) – магнитный материал со структурой типа рутила ( $\text{TiO}_2$ ). Ключевыми особенностями оксида хрома (IV) являются ферромагнетизм, полуметаллический тип проводимости и высокое магнитное сопротивление при низких температурах.

Исследование этого соединения началось еще в 60-е годы и актуально по сегодняшний день. Ранее диоксид хрома широко использовался в качестве рабочего слоя магнитных лент. С ростом популярности CD и DVD-дисков производство пленок из оксида хрома (IV) для аудио- и видеокассет заметно сократилось. Однако в настоящее время диоксид хрома, а также его производные – антиферромагнитные твердые растворы и орторомбический оксигидроксид Cr (III), являются популярными объектами исследования, как в промышленной области, так и в научной [1 – 6]. Материал используется в качестве ферромагнитного слоя для жестких дисков и имеет хорошую перспективу применения в устройствах спиновой электроники и фотовольтаики.

Изучением наноразмерных препаратов на основе диоксида хрома уже более 20 лет занимается инициативная группа сотрудников кафедры Общей и неорганической химии Санкт-Петербургского государственного университета во главе с к.х.н. Осмоловским М.Г. [1, 7 – 47].

Основную роль среди методов получения наноразмерного  $\text{CrO}_2$  играет гидротермальный синтез, позволяющий производить ультрадисперсные порошки с воспроизводимыми характеристиками, используемые в магнитной записи.

Уменьшение кристаллитов диоксида хрома до наноразмерного уровня, что может быть достигнуто путем введения модифицирующих зародышеобразующих добавок, способствует изменению функциональных свойств вещества. В связи с этим была сформулирована основная цель работы: изучение использования комбинаций модифицирующих добавок Mo–Sb, W–Sb, Mo–Sb–Fe, Sn–Te, Sn–Te–Fe в качестве

инструмента варьирования дисперсностью, морфологией, термической устойчивостью, структурными и магнитными характеристиками диоксида хрома при синтезе в гидротермальных условиях.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- ✓ Определение оптимальных концентраций объектов исследования, получение серии образцов с заданным химическим составом в гидротермальных условиях;
- ✓ Исследование элементного и фазового состава;
- ✓ Исследование морфологии, дисперсности, структурных и размерных характеристик материалов методами электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и рентгеновской дифрактометрии;
- ✓ Исследование термической устойчивости образцов различного состава;
- ✓ Построение размерных и концентрационных зависимостей магнитных свойств полученных материалов;
- ✓ Проведение технических испытаний модифицированных наночастиц диоксида хрома, полученных в гидротермальных условиях, с целью предварительной оценки их применимости в промышленно значимых отраслях.

#### Научная новизна

- 1 Впервые проведены систематические исследования порошков  $\text{CrO}_2$  с двойными зародышеобразующими добавками  $\text{Mo-Sb}$ ,  $\text{W-Sb}$ ,  $\text{Sn-Te}$ , определены закономерности их влияния на морфологию, дисперсность, структуру, магнитные свойства и термическую стабильность.
- 2 Экспериментально подтверждена теория гетероэпитаксиального роста кристаллов  $\text{CrO}_2$  в гидротермальных условиях. Показано, что варьирование размеров наночастиц проводится за счет изменения числа и диаметров зародышей. На примере системы с модифицирующими добавками соединений  $\text{W}$  и  $\text{Sb}$  установлен диаметр активного зародышевого кристалла, равный 13 нм.
- 3 Установлены размерные зависимости коэрцитивной силы, параметра элементарной ячейки  $a$  и температуры превращения  $\text{CrO}_2$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , определены области однодоменности и допустимый температурный интервал эксплуатации модифицированных нанопорошков  $\text{CrO}_2$ .
- 4 Показано, что дополнительное модифицирование нанопорошков  $\text{CrO}_2$  соединениями  $\text{Fe (III)}$  оптимальной концентрации увеличивает форм-фактор (в 2-

3 раза), коэффициент прямоугольности (до 0,48) и коэрцитивную силу (до 50 %) материала.

#### Практическая значимость

- 1 Показано, что метод гидротермального синтеза позволяет воспроизводимо получать наночастицы  $\text{CrO}_2$  различных размеров и морфологии путем управления стадиями нуклеации и роста. Определен оптимальный состав компонентов, необходимых для создания нанопорошка с максимальными функциональными характеристиками, расширяющих область применения материала в технической сфере.
- 2 Синтезированы порошковые наноматериалы на основе  $\text{CrO}_2$ , имеющие высокий потенциал промышленного применения в устройствах долгосрочного хранения данных, спиновой электроники и фотовольтаики.
- 3 Разработана методика определения толщины однофазной пленки на поверхности наноразмерных частиц на основе данных электронно-микроскопического и термогравиметрического анализов.

Работа выполнялась в соответствии с техническими планами НИОКР университета по следующим проектам:

- 1 «Исследование влияния модифицирующих добавок молибдена и сурьмы на структуру и магнитные свойства нанопорошков диоксида хрома для дальнейшего применения в спиновой электронике» в рамках программы поддержки молодых учёных «УМНИК» (срок действия: 2013-2015 гг.);
- 2 «Взаимосвязь областей магнитной и электрической одномерности нанопорошков диоксида хрома – перспективных материалов для магнитоэлектроники» в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований (срок действия: 2015-2016 гг.).

#### Основные положения, выносимые на защиту

- 1 Новые химические составы, обеспечивающие материалу  $\text{CrO}_2$  повышенные функциональные свойства.
- 2 Гетероэпитаксиальный рост кристаллов диоксида хрома в гидротермальных условиях.

- 3 Общие закономерности влияния модифицирующих добавок соединений Mo, Sb, Sn, Te, W и Fe на структурные, термические и магнитные свойства нанопорошков диоксида хрома.
- 4 Размерные зависимости порошковых материалов на основе CrO<sub>2</sub>.

#### Личный вклад автора

Автор проанализировал литературные данные по теме исследования, лично выполнил основную часть экспериментов, проводил обработку, обобщение и анализ полученных экспериментальных данных, подготовку статей, принимал участие в международных и всероссийских конференциях.

#### Апробация работы

Результаты диссертационных исследований по разработке и исследованию магнитных нанопорошков на основе диоксида хрома с использованием комплекса модифицирующих добавок были апробированы ООО «НПО «Магнитные материалы» в спинтронных системах и источниках тока [Приложение А]. Показано, что материал обладает ферромагнетизмом и 100 % поляризацией спинов.

Результаты работы доложены и обсуждены на следующих научно-практических семинарах и конференциях: Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2016» (11-15 апреля 2016, МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва); Открытый семинар междисциплинарной лаборатории «Тандемная перовскитная фотовольтаика» (1 марта 2016, НИТУ «МИСиС», г. Москва); Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Химическая технология функциональных материалов» (26-27 ноября 2015, РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва); Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (VII Ставеровские чтения) (22-23 октября 2015, Сибирский федеральный университет, г. Красноярск); Научная сессия НИЯУ МИФИ-2015: «Ультрадисперсные (нано-) материалы» (16-20 февраля 2015, НИЯУ «МИФИ», г. Москва); XXXII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (17-20 ноября 2014, пансионат «Березки», Московская область); Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014: «Ультрадисперсные (нано-) материалы» (27 января – 2 февраля 2014, НИЯУ «МИФИ», г. Москва); XII International conference on nanostructured materials «NANO 2014» (13-18 июля 2014, МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва); Fifteen annual conference «YUCOMAT 2013» (2-6 сентября 2013, г. Герцег-Нови, Черногория); Научная сессия НИЯУ МИФИ-2013 (1–6 февраля 2013, НИЯУ «МИФИ», г. Москва); X Международная



конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (23-26 апреля 2013, Томский политехнический университет, г. Томск).

### Публикации

По материалам диссертации имеется 16 публикаций, в том числе 6 научных статей, из которых 4 работы в журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в изданиях, входящих в базу Scopus, 3 работы в журналах, входящих в базу цитирования Web of Science, 2 доклада и 8 тезисов докладов в сборниках научных трудов конференций, а также зарегистрировано ноу-хау «Способ определения толщины оксидной плёнки на поверхности наночастиц металлов» (Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ «МИСиС» № 64-217-2013 ОИС от 27.09.2013).

### Структура и объем работы

Диссертация содержит введение, 5 глав, выводы, список публикаций по теме диссертации, список использованных источников, приложение. Работа изложена на 132 страницах машинописного текста, содержит 21 таблицу, 68 рисунков, 29 формул и 2 приложения. Список использованных источников включает 139 наименований.

# 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Нанотехнологии и наноматериалы

К наноматериалам относятся массивные и дисперсные материалы, содержащие структурные элементы (кластеры, блоки, кристаллиты, зерна), геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превосходят 100 нм, и обладающие качественно новыми функциональными свойствами. К нанотехнологиям можно отнести технологии, обеспечивающие возможность контролируемым образом создавать и модифицировать наноматериалы, а также осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба [48].

Уменьшение размеров частиц ниже определенного порога приводит к значительному изменению их свойств – размерному эффекту, проявляющемуся для большинства известных к настоящему времени наноматериалов [49]. В связи с этим свойства любого вещества в нанометровом диапазоне размеров отличаются, иногда в несколько раз, от свойств макрообразца того же самого вещества, поскольку формируются в соответствии не только с законами классической физики, но и квантовой механики при размерах частиц менее 10 нм [50].

Одной из главных причин изменения физических и химических свойств наноразмерных частиц является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях, чем атомы объемной фазы. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию доли ее поверхностной энергии [51].

Нанотехнологии, используемые для получения наноструктурированных материалов разделяют на две основные группы: «снизу вверх» и «сверху вниз». К первой группе относятся методы, в которых наночастицы образуются из атомов и молекул. Ко второй – методы, в которых нанометровые размеры частиц достигаются с помощью измельчения крупных частиц, порошков или зерен.

Для наноразмерных порошков представляется обоснованным выделять такие морфологические составляющие как агрегаты, частицы и области когерентного рассеяния (ОКР), приближенно представляющие собой аналогию зеренной структуры крупнокристаллических материалов [52]. На рисунке 1 показана схема строения наночастицы.

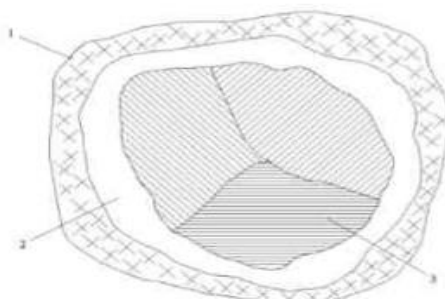


Рисунок 1 – Схема строения наночастицы: 1 – оксидный слой; 2 – аморфный слой; 3 – области когерентного рассеяния

Последние исследования в области наноматериалов [49, 50, 52] показывают, что для корректной их характеристики необходимо использование комплекса методов определения размеров.

## 1.2 Общая информация о соединении $\text{CrO}_2$

Диоксид хрома – это один из промежуточных метастабильных оксидов в системе Cr-O со структурой типа рутила. Отличительной особенностью  $\text{CrO}_2$  среди других оксидов d-элементов является его ферромагнетизм при комнатной температуре, полуметаллическая проводимость [53 – 56], гигантское магнитное сопротивление в низкотемпературной области [30 – 32] и четырехзарядность хрома, нейтронографически доказанная в работе [57]. Температура Кюри чистого диоксида хрома составляет 116 – 120 °С. Внешний вид – черные магнитные кристаллы, молярная масса – 83,9949 г/моль, плотность – 4,89 г/см<sup>3</sup>, кристаллическая структура – типа рутила (рисунок 2), тетрагональная, TR6, пространственная группа –  $P4_2/mnm$ . В воде диоксид хрома не растворим, устойчив на воздухе, несамовоспламеняющийся. При температуре 510 °С разлагается на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и кислород. При длительном кипячении в воде диспропорционирует на  $\text{CrOON}$  и  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Известна аморфная парамагнитная форма  $\text{CrO}_2$  коричневого или черного цвета  $\text{Cr}_5\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , содержащая следы воды.

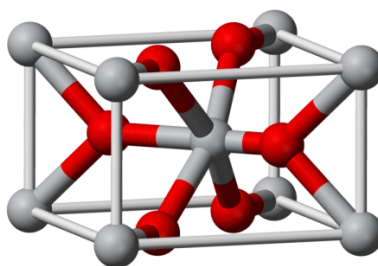
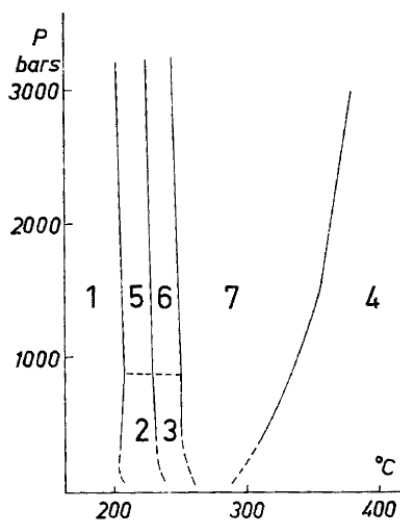


Рисунок 2 – Кристаллическая решетка  $\text{CrO}_2$

На рисунке 3 представлена фазовая диаграмма превращения оксидов хрома под воздействием температуры и давления, описанная в работе [58].



1 –  $\text{CrO}_3$ , 2 –  $\beta$ -оксид, 3 –  $\gamma$ -оксид, 4 –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 5 –  $\text{Cr}_6\text{O}_{15}$ , 6 –  $\text{Cr}_5\text{O}_{12}$ , 7 –  $\text{CrO}_2$

Рисунок 3 – Фазовая диаграмма превращения оксидов хрома

### 1.3 Свойства оксидов и гидроксидов хрома

На рисунке 4 приведена диаграмма областей устойчивости оксидов хрома, представленная в координатах десятичного логарифма давления кислорода ( $\lg P_{\text{O}_2}$ ) от температуры (Т) в градусах Цельсия ( $^{\circ}\text{C}$ ), где «Н. Д.» – низкое давление.

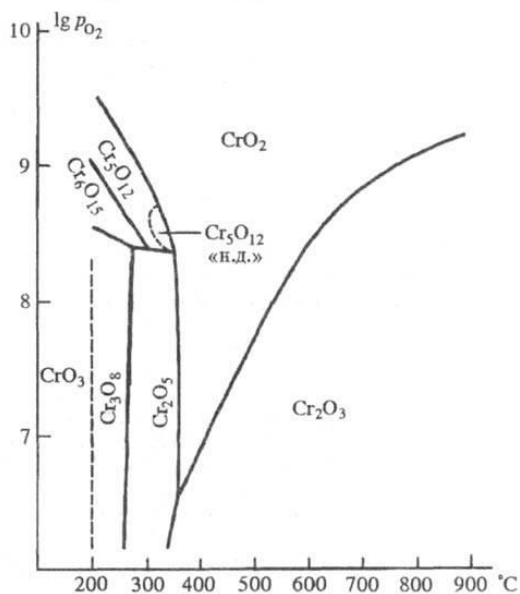


Рисунок 4 – Области устойчивости оксидов хрома

В работе [59] подробно описаны основные оксиды хрома. Систему «хром – кислород» можно условно разделить на две группы: с низкими концентрациями кислорода – Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и с высокими – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CrO<sub>3</sub> [60]. Первая из них представляет собой высокотемпературную группу соединений, устойчивых к высоким температурам. Соединения второй системы устойчивы при сравнительно низких температурах.

Основные свойства оксидов хрома приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства некоторых оксидов хрома

Показатель	Оксид хрома								
	CrO	Cr <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>2</sub>	Cr <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>6</sub> O <sub>15</sub>	Cr <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	CrO <sub>3</sub>
Цвет	Красный	Оранжевый	Зеленый	Черный	Черный	Черный	Черный	Коричневый	Красный
Сингония	Кубическая	Тетрагональная	Тригональная	Тетрагональная	Ромбическая	Моноклинная	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая
Параметр ячейки <i>a</i> , нм	0,412	0,62026	0,49576	0,4422	1,2044	1,201	0,847	1,201	0,8525
<i>b</i> , нм	–	–	–	–	0,8212	0,852	1,290	2,660	0,4755
<i>c</i> , нм	–	0,85386	1,35874	0,2918	0,8177	0,929	1,008	0,782	0,4743
β, град	–	–	–	–	–	92,0	–	–	–
<i>z</i>	4	8	6	2	4	–	4	–	–
Пространственная группа	<i>Fm3m</i>	–	<i>R3c</i>	<i>P4<sub>2</sub>/mcc</i>	<i>Pbcn</i>	–	<i>Cmcm</i>	–	<i>C2cm</i>
Температура плавления или разложения, °C	1550	1705	2334	375	–	–	–	–	180
Плотность, г/см <sup>3</sup>	–	–	5,21	4,95	3,68	–	3,34	–	2,82
Молярная теплоемкость, Дж/(моль·К)	–	–	119	–	–	–	–	–	58
Энтальпия образования, кДж/моль	-335	-1447	-1141	-588,3	-2890	-1200	–	-1791	-590
Энтропия образования, Дж/(моль·К)	61	150,5	81	48,1	281	116	–	183	73,2

Оксид хрома (II)  $\text{CrO}$  – это пирофорный черный порошок или красные кристаллы с периодом кристаллической решетки  $a = 0,412$  нм. Оксид  $\text{CrO}$  устойчив на воздухе и не растворим в воде. Использование  $\text{CrO}$  описано в работе [61] при восстановительных процессах в кислых шлаках. Получают оксид хрома (II) термическим разложением карбонила  $\text{Cr(CO)}_6$ . На воздухе при нагревании выше  $100^\circ\text{C}$   $\text{CrO}$  окисляется до оксида хрома (III). Реагирует с  $\text{HCl}$  с выделением водорода, а с разбавленной  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не взаимодействует. При нагревании до  $700^\circ\text{C}$  диспропорционирует, образуя  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и другие продукты.

Гидроксид  $\text{Cr(OH)}_2$  коричневого или желтого цвета осаждается из растворов солей  $\text{Cr(II)}$  щелочами в отсутствии кислорода; устойчив к растворам щелочей и разбавленным кислот, медленно растворяется в концентрированных кислотах; быстро окисляется на воздухе.

Оксид хрома (III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (сесквиоксид, минерал эсколаит) – наиболее прочный оксид хрома, в виде которого хром в основном находится в рудах и шлаках, имеет структуру типа корунда ( $\alpha$ -форма). Его цвет меняется от светло-зеленого у тонкодисперсного материала до почти черного – у больших кристаллов. При нагревании зеленый цвет обратимо переходит в коричневый. Существует аморфный  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а также метастабильная кубическая  $\gamma$ -форма со структурой типа шпинели ( $a = 0,9480$  нм,  $c = 0,5160$  нм), по-видимому, устойчивая выше  $1000^\circ\text{C}$ . Оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  заметно летуч выше примерно  $1200^\circ\text{C}$ ; испаряется конгруэнтно, с диссоциацией в парах. Этот оксид является парамагнетиком, при  $32\text{ K}$  (точка Нееля) переходит в антиферромагнитное состояние,  $\Delta H$  перехода  $0,80$  кДж/моль; также является полупроводником, ширина запрещенной зоны примерно  $5 \cdot 10^{-19}$  Дж.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  химически малоактивен. Не растворяется в воде и органических растворителях, не взаимодействует с растворами щелочей, растворяется в сильных кислотах лишь при действии горячих растворов персульфатов или хлоратов, а также  $70\%$   $\text{HClO}_4$ . Окисляется расплавами  $\text{KNO}_3$  и  $\text{KClO}_3$ , взаимодействует с расплавами щелочей на воздухе. При спекании с оксидами или карбонатами металлов в присутствии углерода при температуре от  $650$  до  $850^\circ\text{C}$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$  химически мало активен, выше  $\sim 1500^\circ\text{C}$  восстанавливается до металла действием  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  и т. п. Получают  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  термическим разложением  $\text{CrO}_3$  или хромата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , сжиганием хрома в кислороде. Используют  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  для получения металлического хрома и его карбидов, в качестве пигмента, катализатора органического синтеза (процессы окисления, гидрирования, дегидрирования, крекинг), как полировальный материал, компонент огнеупоров, ферритов. Известен ряд гидроксидов  $\text{Cr}$  (III). При действии на водные растворы солей  $\text{Cr}$  (III) щелочи или аммиака образуется гелеобразный осадок

$\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Растворимость гидроксида в воде –  $10^{-7}$  массовых долей, % при 25 °С. Окраска его (голубая, зеленая, зеленовато-черная или фиолетовая), а также химическая активность зависят от условий осаждения. Гидроксид легко растворим в минеральных кислотах и растворах щелочей [62].

Гидрат оксида хрома (III) – изумрудная зелень, или зелень Гийе, состава  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n$  изменяется от 1,5 до 2. Не растворяется в минеральных кислотах и растворах щелочей, но легко растворим в  $\text{CrO}_3$ . Устойчив на воздухе. При нагревании до 200 °С теряет большую часть воды (остается 0,5  $\text{H}_2\text{O}$ ), но при выдержке на воздухе снова ее поглощает.

Хромат (VI) хрома (III)  $\text{Cr}_5\text{O}_{12}$  – фаза переменного состава, чья область однородности лежит в интервале составов  $\text{CrO}_{2,40}$  –  $\text{CrO}_{2,48}$ . Мелкие черные иглы. Не растворим в воде. Оксид, полученный при высоких давлениях, разлагается концентрированной серной кислотой при кипячении.

Оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  также содержит хром в двух степенях окисления, его структурная формула:  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)$ . Описаны две его модификации – моноклинная антиферромагнитная с температурой Нееля ниже 80 К и существующая при высоких давлениях ромбическая, формула которой  $\text{Cr}_6\text{O}_{15}$ . Оксид представляет собой черные пластинчатые кристаллы. Он не реагирует с водой и разбавленными кислотами, растворяется в концентрированной серной кислоте при комнатной температуре. Получается при термическом разложении  $\text{CrO}_3$  или  $\text{Cr}_3\text{O}_8$  в атмосфере  $\text{O}_2$  (270 – 300 °С).

Как гидрат  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  можно рассматривать гидроксихромат  $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , осаждающийся из водных растворов. Это коричневое аморфное вещество, растворяется в разбавленных кислотах и щелочах; при 100 – 160 °С обезвоживается, при 250 – 350 °С разлагается.

Оксид хрома  $\text{Cr}_3\text{O}_8$  [или  $\text{Cr}_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_2(\text{Cr}_3\text{O}_{10})$ ] – темно-коричневые кристаллы; антиферромагнетик, температура Нееля приблизительно 80 К; быстро разлагается водой. Оксид получают разложением  $\text{CrO}_3$  на воздухе (270 – 300 °С), в атмосфере  $\text{O}_2$  (240 °С) или гидротермальным разложением при 270 °С [62].

Оксид хрома (VI) (хромовый ангидрид)  $\text{CrO}_3$  – кислотный оксид, ангидрид хромовой  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  и дихромовой  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  кислот, полупроводник. Температура плавления оксида – 180 °С, заметно испаряется с диссоциацией в парах. Хромовый ангидрид малоустойчив и начинает разлагаться уже при комнатной температуре. При медленном нагревании от 210 – 270 °С образуется  $\text{Cr}_3\text{O}_8$ , при 270 – 300 °С –  $\text{Cr}_5\text{O}_{12}$ , при 360 – 540 °С –  $\text{CrO}_2$ . Оксид хрома (VI) получается при взаимодействии концентрированной серной кислоты с насыщенным раствором дихромата натрия или калия. Представляет собой ярко-

красные кристаллы, легко растворимые в воде. Сильный окислитель: взаимодействует с иодом, серой, фосфором, углём, превращаясь при этом в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При нагревании до  $250\text{ }^\circ\text{C}$  разлагается. Он реагирует со щелочами, образуя желтые хроматы  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Хорошо растворяется в воде с образованием хромовых кислот, существующих только в водных растворах; растворимость – 62,49 массовых долей, % при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , 65,79 массовых долей, % при  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Ниже минус  $102\text{ }^\circ\text{C}$  кристаллизуется гидрат  $\text{CrO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ .

Согласно [62], оксид  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  образуется при температуре выше  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 1.4 Способы получения нанодисперсных порошков и тонких пленок $\text{CrO}_2$

Чистый диоксид хрома впервые был получен термическим разложением сухого хромового ангидрида ( $\text{CrO}_3$ ) еще в 50-х годах прошлого столетия [63 – 64]. Однако уже через 10 лет практически все исследования методов получения  $\text{CrO}_2$  сводились к гидротермальным синтезам в присутствии модифицирующих добавок при температурах от  $350$  до  $3400\text{ }^\circ\text{C}$  [47, 65 – 71], что было обусловлено высоким спросом в порошковых материалах для использования в магнитной записи. Главными преимуществами получения магнитных образцов в гидротермальных условиях до сих пор являются однородность гранулометрического состава, малый размер частиц и их игольчатая форма, так как коэрцитивная сила материала напрямую зависит от величины форм-фактора частиц [17].

Промышленные порошки диоксида хрома, модифицированного соединениями сурьмы и железа, получают методом гидротермального синтеза из смеси  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре около  $350\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении  $40\text{ МПа}$  [1]. Диаметр игольчатых наночастиц такого материала составляет десятки и сотни нанометров, коэрцитивная сила – около  $500\text{ Э}$ , при этом примерно  $200\text{ Э}$  достигается за счет добавки  $\text{Fe}$ . Состав каждой иглы –  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (при  $x$ , близком к  $0,03$ ), а на поверхности частицы присутствует тонкий защитный слой оксигидроксида хрома. Согласно работе [72], порошок диоксида хрома однодоменен при толщине частиц менее  $200\text{ нм}$ .

В статье «Модифицирование магнитных свойств двуокиси хрома» из сборника [7] приведен также способ получения  $\text{CrO}_2$  путем окисления  $\text{CrO}(\text{OH})$ .

Еще одним распространенным способом получения диоксида хрома является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) [73 – 80]. Как правило, двумерные структуры  $\text{CrO}_2$  получают гетероэпитаксиальным синтезом на поверхности  $\text{TiO}_2$  [81]. Полученные данным методом слои диоксида хрома, ориентированные на подложках, отличаются образованием крупных полидисперсных кристаллитов с незначительной



анизотропией формы [39]. При этом в процессе получения полностью отсутствует возможность управления стадиями роста кристаллов и их конечными размерными характеристиками, что делает непригодным использование метода CVD для синтеза наночастиц  $\text{CrO}_2$  с воспроизводимыми характеристиками для магнитной записи.

В работе [19] подробно описаны два основных современных варианта получения диоксида хрома в гидротермальных условиях. В первом случае основным исходным соединением служит оксид хрома (VI), а во втором – смесь двух оксидов хрома со степенями окисления (III) и (VI) соответственно. При этом в обоих случаях синтез протекает в присутствии большого количества воды и, как правило, малых модифицирующих добавок соединений переходных и непереходных элементов, таких как Sb, Fe, Sn и Te. [66]. В обоих вариантах получения молярное соотношение  $\text{Cr}/\text{H}_2\text{O}$  находилось в диапазоне от 0,9 до 1,5. Детальное исследование особенностей роста кристаллов, согласно [19], удобнее проводить только из оксида хрома (VI) в присутствии воды и модифицирующих добавок, так как в данном варианте отсутствует влияние на систему непрореагировавшего оксида хрома (III).

Химия процессов, протекающих в процессе гидротермального синтеза диоксида хрома, до сих пор описана не полно. Согласно данным работы [82], разложение хромового ангидрида до диоксида хрома происходит при давлении 50 – 200 МПа и температуре выше 360 °С. Однако этому процессу предшествует ступенчатое образование  $\beta$  и  $\gamma$ -оксидов ( $\text{CrO}_{2,67}$  и  $\text{CrO}_{2,44}$  соответственно). При температуре ниже 320 °С диоксид хрома может разлагаться с образованием  $\text{CrOOH}$ . В работе [18] приведен возможный путь протекания реакции разложения  $\text{CrO}_3$  через образование раствора хромата хрома. При нагреве смеси, состоящей из  $\text{CrO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , кислород начинает выделяться при 145 – 165 °С, и происходит образование хромата хрома, регистрируемого с помощью электронной микроскопии и косвенными магнитными методами, с соотношением  $\text{Cr(VI)} : \text{Cr(III)}$  близким к 7 : 2. Концентрация исходного раствора хромата хрома с модифицирующими добавками является одним из факторов, контролирующих конечные размеры частиц  $\text{CrO}_2$ , так как именно от нее зависит термодинамическая и кинетическая сторона процесса. Согласно результатам гравиметрического анализа и РФА высушенного осадка при 253 °С 35 % исходного хромового ангидрида превращается в  $\gamma$ -оксид хрома  $\text{CrO}_{2,44}$ . При повышении температуры до 269 °С образуется смесь  $\gamma$ -оксида и диоксида хрома, а степень превращения составляет 45 %. Под действием давления паров кислорода при температуре около 150 °С происходит восстановление Cr (VI) до Cr (III), способствующее также образованию смешанных оксидов модифицирующих добавок. Процесс образования веретенообразных монодисперсных зародышевых частиц  $\text{CrSbO}_4$  протекает при более

высокой температуре – около 197 – 228 °С, что обусловлено растворением  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и окислением  $\text{Sb}$  (III) до  $\text{Sb}$  (V), а  $\gamma$ -оксид хрома при этом не образуется. Аналогичным образом действуют добавки  $\text{Sn}$  и  $\text{Te}$ . Образование смешанных оксидов  $\text{CrMO}_4$  и  $\text{Cr}_2\text{MO}_6$  связано с необходимостью окисления в гидротермальных условиях элемента  $\text{M}$  до  $\text{M}^{4+}$  или  $\text{M}^{6+}$  [19-20].

Давление в автоклаве начинает заметно расти с началом кристаллизации диоксида хрома. С ростом парциального давления кислорода пропорционально увеличивается степень превращения и температура протекания реакции. Кристаллизация метастабильного оксида хрома (IV) становится возможна при определенном соотношении параметров парциального давления кислорода, концентрации и температуры раствора хромата хрома.

Температура окончания процесса образования диоксида хрома составляет около 360 °С, при этом температура завершения процесса связана с величиной парциального давления кислорода и количеством вводимой дистиллированной воды. В работе [19] экспериментально установлено, что в случае синтеза из хромового ангидрида при 300 °С растворимые соединения хрома составляют только 2 % от исходного количества хромового ангидрида. Парциальное давление паров при данной температуре составляет 0,6 – 0,8 МПа. Согласно источнику [83], полное испарение воды в автоклаве возможно при температуре около 350 °С. Таким образом, процесс кристаллизации  $\text{CrO}_2$  завершается до полного испарения  $\text{H}_2\text{O}$ , то есть ниже ее критической точки.

При уменьшении парциального давления кислорода количество твердой фазы начинает увеличиваться в тот момент, когда устанавливается химическое равновесие и достигается полное превращение при температурах от 300 до 350 °С.

Поверхность частиц  $\text{CrO}_2$  в гидротермальных условиях частично диспропорционирует при взаимодействии с водой, образуя на поверхности частиц дисперсную фазу  $\beta\text{-CrOOH}$  [84 – 86].

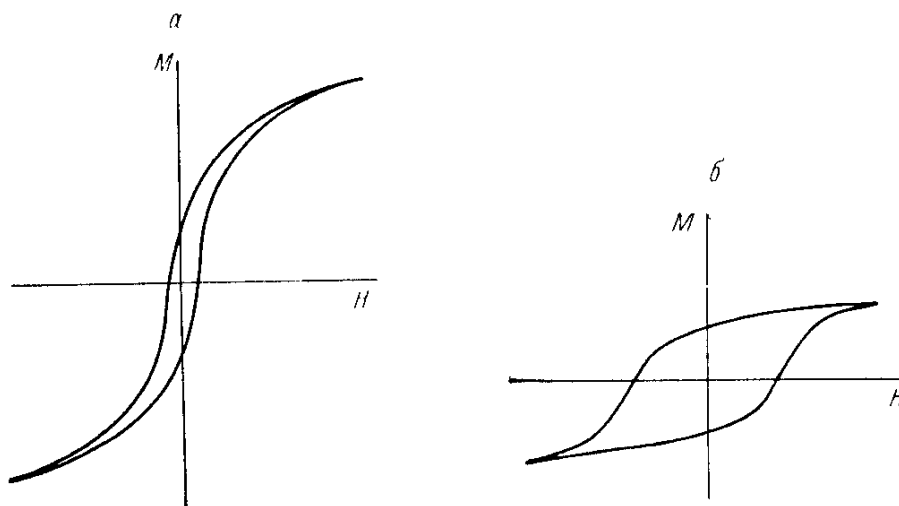
### 1.5 Влияние модифицирования на структуру и свойства нанокристаллов $\text{CrO}_2$

Первые предположения о возможности образования зародышевых фаз из добавляемых элементов соединений были выдвинуты еще в 1971 году [66]. А в 1983 году модель гетероэпитаксиального роста магнитных частиц в гидротермальных условиях под действием модификаторов была обоснована путем сравнения размерных и весовых характеристик материалов [15].

Как показано в исследовании [66], присутствие модифицирующих добавок в процессе гидротермального разложения  $\text{CrO}_3$  позволяет управлять размерами и характеристиками наночастиц диоксида хрома в очень широких пределах. Толщина и длина синтезируемых частиц связаны с размерами и количеством зародышевых частиц, создаваемых за счет использования малых добавок соединений Sb, Te, Sn, Mo и других.

Модифицирующие добавки, участвующие в процессе гидротермального образования магнитной фазы диоксида хрома, согласно [36] можно разделить на два типа. В первом случае они не замещают атомы хрома в структуре  $\text{CrO}_2$ , а во втором – образуют твердые растворы. Примерами первого типа добавок служат модификаторы соединений олова, теллура, сурьмы, вольфрама, молибдена, образующие с атомами Cr(III) оксиды со структурой типа рутила и функционирующие как самостоятельные или гетероэпитаксиальные зародыши [1, 66]. Наиболее распространенными примерами второго типа добавок являются твердые растворы диоксида хрома и железа, повышающего величину коэрцитивной силы  $H_c$  конечного продукта. Присутствие при синтезе соединения Fe позволяет управлять  $H_c$  порошка за счет образования твердых растворов  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  [47, 87].

В работе [21] подробно описано влияние добавок Sn и Te при гидротермальном синтезе  $\text{CrO}_2$ . Особенностью вводимого модификатора  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  является не создание в ходе синтеза соединения со структурой типа рутила, а стадия пептизации, то есть расщепление агрегатов, возникших при коагуляции дисперсных систем, на первичные частицы под действием кислой среды раствора хромовой кислоты, распада коллоидной частицы на сферические составляющие размером 4 – 5 нм. При использовании модификаторов соединений Sn и Te образовывались зародышевые фазы  $\text{Sn}_{2/3}\text{Cr}_{1/3}\text{O}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$ . Продукт, полученный в результате девятичасового синтеза при температуре 190 °С в присутствии вышеупомянутых добавок представлял собой скопление сферических наночастиц со средним диаметром около 7,5 нм, что было подтверждено микроскопически. Синергический эффект добавок Sn и Te при возникновении  $\text{CrO}_2$  связан с многоступенчатым протеканием гетероэпитаксиального процесса. В начале происходит топотаксическое превращение  $\text{SnO}_2$  в  $\text{Sn}_{2/3}\text{Cr}_{1/3}\text{O}_2$ , то есть кристаллическая структура реагентов полностью не разрушается, а ее элементы составляют основу структуры продукта реакции. Далее на поверхности полученной фазы гетероэпитаксиально образуется  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$  и затем кристаллизуется  $\text{CrO}_2$ . На рисунке 5 приведены петли гистерезиса чистого диоксида хрома, полученного гидротермальным методом при температуре 450 °С и давлении 30 МПа, и с добавкой теллура и олова, синтезированных при 450 °С и 24 МПа [7].



*a* – без добавок, *б* – с добавкой теллура и олова

Рисунок 5 – Петли гистерезиса порошков диоксида хрома, снятые при напряженности магнитного поля 1150 Э и при одинаковом масштабе по осям *H* и *M*

В присутствии гидротированного  $\text{SnO}_2$  в гидротермальных условиях могут протекать разделенные по температурам процессы с влиянием вторичных зародышевых соединений  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$ ,  $\text{Cr}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{CrSbO}_4$  и  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$ . Качественное влияние добавок проиллюстрировано на рисунке 6, где представлены снимки порошка диоксида хрома, полученного гидротермальным синтезом при температуре 300 °С и давлении 32 МПа без добавок, с добавлением соединения теллура и с двойным модифицированием соединениями теллура и олова.

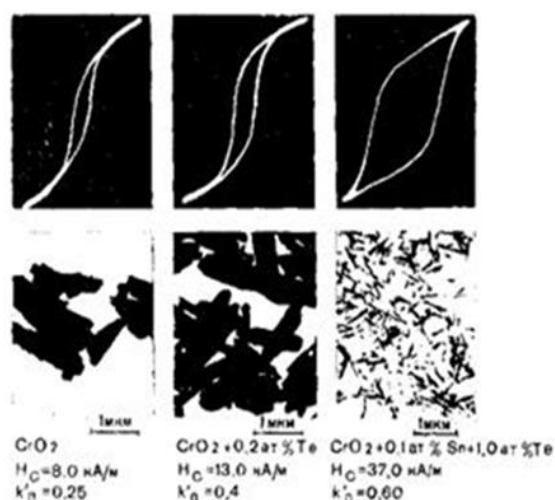
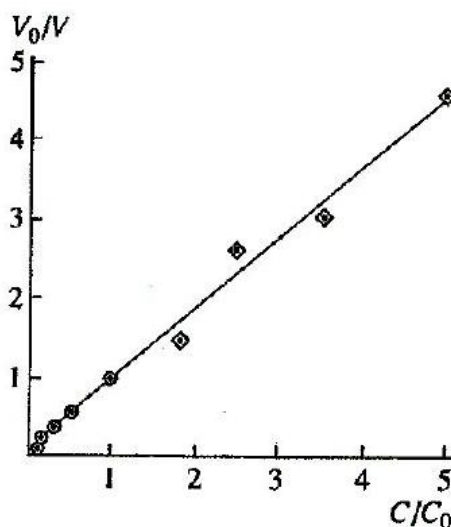


Рисунок 6 – Петли намагниченности и электронно-микроскопические снимки порошка диоксида хрома без добавок, с добавкой только теллура и с совместной добавкой теллура

Согласно [20], в случае синтеза с применением одной добавки Sb до начала кристаллизации диоксида хрома возникает зародышевая фаза  $\text{CrSbO}_4$ , представляющая собой нанокристаллы-веретена длиной 90 нм и диаметром 30 нм, не зависимо от вводимой концентрации сурьмы. При этом каждое из этих веретен служит зародышем одной частицы  $\text{CrO}_2$  при условии быстрого нагрева исходных компонентов: оксида хрома (VI), воды, метаоловянной кислоты и метателлуровой кислоты. Как показано на рисунке 7, где представлена зависимость относительного объема частиц  $\text{CrO}_2$  от приведенной концентрации соединения Sb (III), пятикратному изменению концентрации сурьмы отвечает пятикратное изменение числа частиц [1]. Таким образом, размер зародышевых частиц  $\text{CrSbO}_4$  всегда постоянен, а их количество пропорционально концентрации сурьмы в исходной пасте [20].



$C_0 = 2$  мольных долей, % Sb,  $V_0$  – средний объем частицы порошка  $\text{CrO}_2$ , полученного при  $C_0$

Рисунок 7 – Изменение числа частиц  $\text{CrO}_2$  (величина обратная среднему объему частицы) от относительной концентрации Sb при синтезе

В работе [25] в качестве первичных зародышей для роста наноигл  $\text{CrO}_2$  были использованы незаряженные оксигидроксокластеры  $\text{Mo}_{24}(\text{OH})_x\text{O}_y(\text{H}_2\text{O})_z$ , где  $x + y + z = 80$ , состоящие из 24 атомов металла, что было теоретически обосновано в предшествующей работе Осмоловского М.Г. [24]. Гипотетическая модель строения незаряженного комплекса, включающего в себя 24 атома металла, была предложена в работе [35] и представлена на рисунке 8.

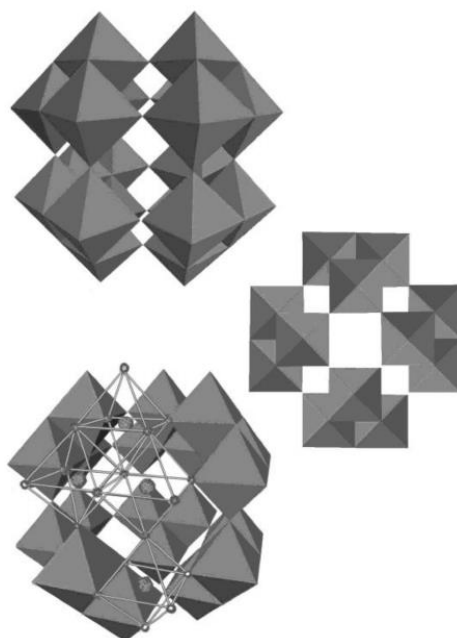


Рисунок 8 – Возможное строение незаряженных комплексов M24 – первичных частиц

Авторы [1] доказывают существование 24-атомного незаряженного комплекса W и 36-атомного полианиона Mo на основании анализа соотношения заряда и числа атомов металла в поликатионах и полианионах.

От количества действующих в системе зародышей зависит длина, толщина и средний размер игл диоксида хрома. В работе [25] экспериментально получено, что надежное управление размерами и коэрцитивной силой наночастиц происходит при концентрациях добавок, отвечающих соотношению модификатора к хрому как 0,05 – 2,0 к 100.

Авторами работы [25] были произведены расчеты диаметров ядра зародыша и общего зародышевого кристалла, которые составили 8 и 16 нм соответственно, при условии полного использования потенциальных зародышей соединений молибдена и сурьмы. В каждой частице при этом должно было находиться 5460 атомов молибдена. Однако, при проведении синтеза с увеличенным в 10 раз количеством модификатора Sb, помимо образовавшихся игольчатых частиц были зафиксированы сферы с диаметром около 5 – 7 нм, состоящие из  $\text{Cr}_2\text{MoO}_6$  и  $\text{CrSbO}_4$ . Исходя из этого, был сделан вывод, что диаметр зародышевого ядра  $\text{Cr}_2\text{MoO}_6$  близок к 2 нм, так как каждый шар, по расчетам авторов, содержит около 30 атомов молибдена. Далее были изучены синтезы с соотношением Mo : Sb : Cr как 0,001 : 2,0 : 100. В результате были получены нанопорошки со средней толщиной и длиной частиц 19 и 219 нм соответственно и коэрцитивной силой 457 Э. Согласно расчетам, на каждую частицу диоксида хрома приходилось примерно 27 атомов молибдена, а диаметр сложной зародышевой частицы был близок к 6,3 нм, что

удовлетворяет условиям кристаллизации  $\text{CrO}_2$ . Завершение процесса формирования первичных зародышей с атомами Мо связано с полным превращением исходного сырья, а образовавшиеся частицы  $\text{Cr}_2\text{MoO}_6$  не подвержены дальнейшему объединению [35].

#### 1.6 Изменения в кристаллической решетке $\text{CrO}_2$

Параметры кристаллической решетки  $a$  и  $c$  для крупнокристаллического порошка диоксида хрома, синтезированного при сверхвысоком давлении в исследовании [88] составляют 0,44190(3) и 0,29154(1) нм соответственно. Как правило, параметры  $a$  и  $c$  зародышевых фаз выше на 5 – 9 %, чем у  $\text{CrO}_2$  [1]. Для синтезированного гидротермальным методом порошка микронных размеров [89] были найдены незначительно более высокие параметры  $a$  и  $c$ , однако, совпадающие с [88] в пределах погрешности измерений. При нейтронографическом исследовании гидротермальных нанопорошков для магнитной записи при комнатной температуре [57, 90]  $\Delta a$  составило +0,07 и +0,06 %,  $\Delta c$  – +0,04 и –0,04 %, соответственно, по сравнению с величинами [88]. Для продукта синтеза под давлением 150 кПа [91], имеющего микронные размеры,  $\Delta a = \Delta c = +0,09$  %. Наночастицы, полученные в присутствии серебра без применения высокого давления [92], демонстрируют изменение параметров  $a$  и  $c$  на –0,05 и +0,02 %, соответственно. В нанопроducte многостадийного синтеза с использованием ПВА и сахара [93] параметры изменяются на –3,8 и +9,4 % по сравнению с [88]. Обсуждаемые различия в параметрах  $a$  и  $c$  частиц диоксида хрома существенно выходят за пределы погрешности. Аналогичная картина наблюдается и при переходе к двумерным структурам – слоям диоксида хрома на поверхности подложки. Так, эпитаксиальное нанесение  $\text{CrO}_2$  на (100) поверхность  $\text{TiO}_2$  методом CVD [81] также приводит к изменению параметра  $a$ . Параметры  $a$  и  $c$   $\text{TiO}_2$  превосходят аналогичные величины для  $\text{CrO}_2$  на 3,79 и 1,48 %.

Согласно работе [94], структурные параметры элементарной ячейки зависят от размеров частиц и симбатно влияют на магнитные характеристики материала. Для двумерных структур  $\text{CrO}_2$ , выращенных на подложке  $\text{TiO}_2$  методом CVD [81] период решетки  $a$  в направлении оси  $c$  возрастает на 0,16 % при толщине слоя 60 нм, а при увеличении толщины до 1,2 мкм – на 0,074 %, что объясняется появлением дислокаций в макроскопической площади. Как показано в работе [36], изменение объема элементарных ячеек диоксида хрома с трехмерной структурой может быть вызвано тремя факторами: размерным, гетероэпитаксиальным и образованием твердых растворов. При образовании твердого раствора замещения  $\text{Fe}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_2$  происходило увеличение размера кристаллической решетки на 0,26 % по сравнению с чистым  $\text{CrO}_2$  [95]. При этом параметр

$a$  возрастал на 0,12 %, а параметр  $c$  – всего на 0,034 %. В работе [36] исследовались параметры элементарных ячеек модифицированных соединениями сурьмы, олова, молибдена и вольфрама нанопорошков диоксида хрома с размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) от 13 до 48 нм. Во всех образцах объем кристаллической решетки увеличивался в среднем на 0,2 % под влиянием добавок, что было связано с различием кристаллографических плоскостей зародышей в разных образцах. При этом, благодаря отсутствию дислокаций, происходила трансляция искажений кристаллической решетки по всей длине наночастицы.

Авторами работы была обнаружена взаимосвязь объема кристаллической решетки  $\Delta V$  с количеством зародышевых фаз  $N$  (рисунок 9), а линейная зависимость изменения объема элементарной ячейки от обратного размера ОКР не зафиксирована. В качестве параметра  $N$  приведено атомное соотношение количества немагнитных атомов в материале и количества атомов Cr(IV), входящих в магнитную фазу  $\text{CrO}_2$ .

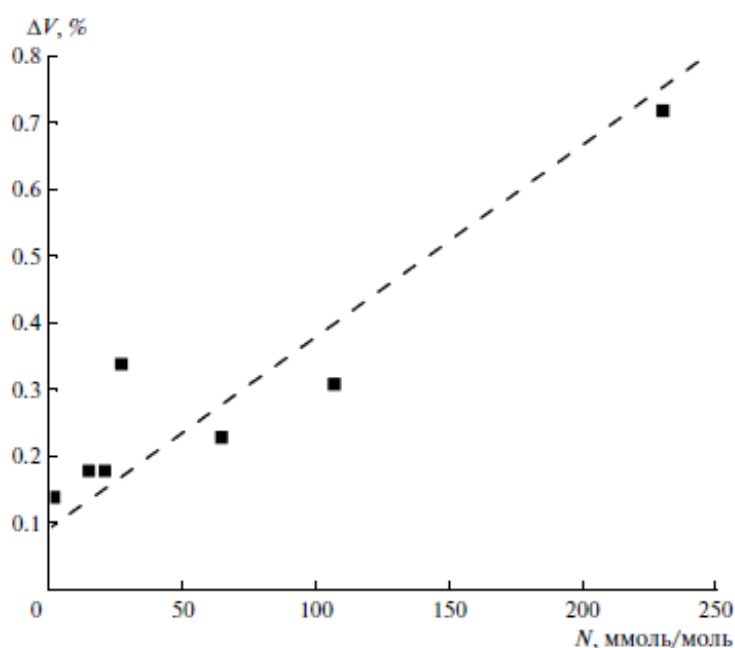


Рисунок 9 – Изменение объема элементарной ячейки диоксида хрома в зависимости от соотношения суммы атомов металлов в зародышевом материале и количества атомов хрома в магнитной фазе

Согласно результатам работы [36], малые добавки зародышевых фаз (1 ммоль Sb / моль Cr) приводят к значительному изменению параметров кристаллической решетки, что связано с изменением количества потенциальных зародышей и результатами трансляции искажений по всей длине наночастиц.



## 1.7 Магнитные и электрические свойства диоксида хрома

Диоксид хрома является оксидным ферромагнетиком при комнатной температуре. По-видимому, это связано с его доменным строением, наличием некомпенсированных спинов электронов, сильным электростатическим взаимодействием между электронами [96 – 97] и положительным интегралом обменной энергии  $A$ , что выполняется, когда отношение межатомного расстояния  $d$  к диаметру  $a$  недостроенной внутренней электронной оболочки атома вещества больше 1,5. При положительном интеграле обменной энергии возникает параллельная ориентация спинов, что соответствует минимуму электростатической энергии (рисунок 10) [98]. Численное значение и знак интеграла зависит от степени перекрывания электронных оболочек и расстояния между атомами.

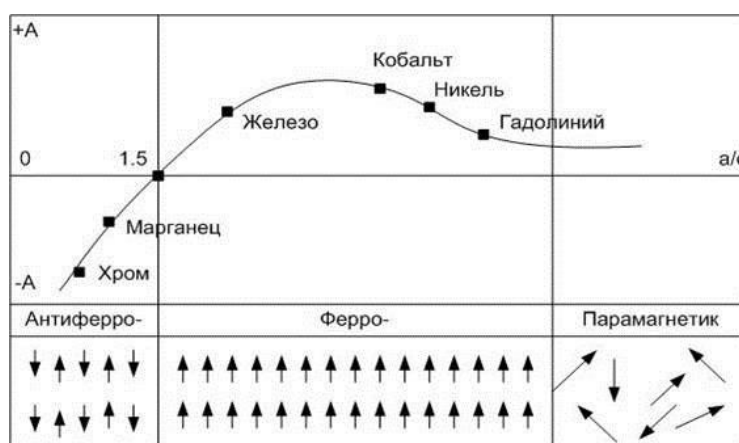


Рисунок 10 – Зависимость интеграла обменной энергии  $A$  от отношения межатомного расстояния  $a$  к диаметру незаполненной электронной оболочки  $d$

Кристаллическое строение диоксида хрома также является одним из факторов, определяющим принадлежность данного вещества к ферромагнетикам [99].

Как показано в [66], магнитные свойства диоксида хрома зависят от размеров частиц. Анизотропные частицы  $\text{CrO}_2$ , полученные в гидротермальных условиях, обладают принципиальными магнитными свойствами: однодоменностью при толщине от 20 до 35 нм, высокой коэрцитивной силой за счет одноосной анизотропии [1] (рисунок 11) и прямоугольной петлей гистерезиса.

Зависимость коэрцитивной силы нанопорошков  $\text{CrO}_2$  от их удельной площади поверхности, приведенная в работе [1], представлена на рисунке 12.

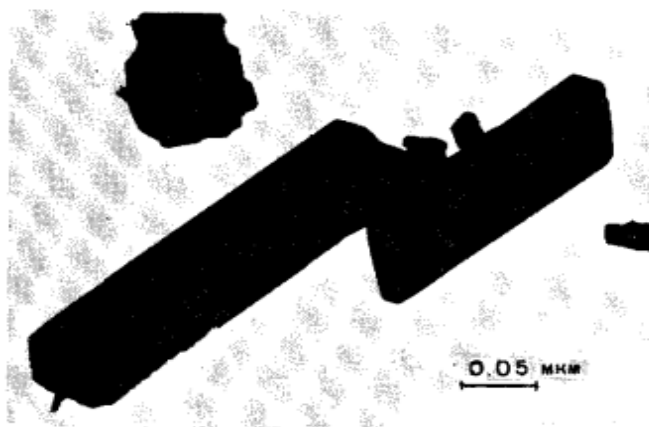


Рисунок 11 – Электронная микрофотография кристалла диоксида хрома

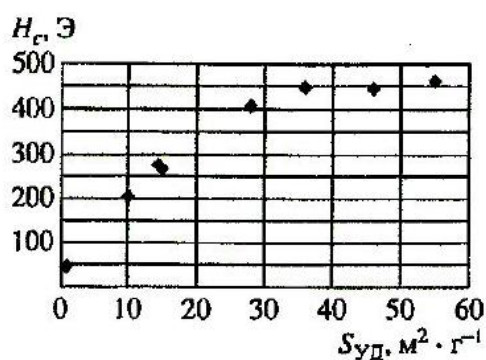


Рисунок 12 – Зависимость коэрцитивной силы диоксида хрома  $H_c$  от удельной поверхности порошка  $S$

Пропорционально уменьшению толщины игл диоксида хрома от 300 до 27 нм, коэрцитивная сила возрастает до 450 Э, при этом частицы перемангничиваются некогерентно, согласно формуле (1):

$$H_c = ae^{-b\sqrt{d}}, \quad (1)$$

где  $H_c$  – коэрцитивная сила, Э;

$d$  – средняя толщина частиц, нм;

$a, b$  – постоянные.

При дальнейшем уменьшении толщины частиц до 13 нм, коэрцитивная сила не уменьшается, то есть материал не переходит в суперпарамагнитное состояние. Изменение коэрцитивной силы модифицированных нанопорошков происходит из-за образования твердых растворов типа  $(\text{Cr,Fe})\text{O}_2$ ,  $(\text{Cr,V})\text{O}_2$ ,  $(\text{Cr,S})\text{O}_2$ ,  $(\text{Cr,Re})\text{O}_2$ , что снижает удельную намагниченность из-за антиферромагнитных эффектов. Спины примесных атомов d-

элемента или атомов Cr(III), согласно [1], появляются для сохранения электронейтральности решетки при высоких степенях окисления заместителя и направлены противоположно направлению магнитного момента матрицы CrO<sub>2</sub>. Кристаллит диоксида хрома, по мнению авторов, не является монокристаллом, так как размер ОКР поперек частицы совпадает с ее толщиной, а вдоль – близок по размеру, но меньше, что во многом определяет особенности перемангничивания материала.

На рисунке 13 представлены примеры температурных зависимостей намагниченности порошков диоксида хрома со сферической формой частиц, изученных в работе [31].

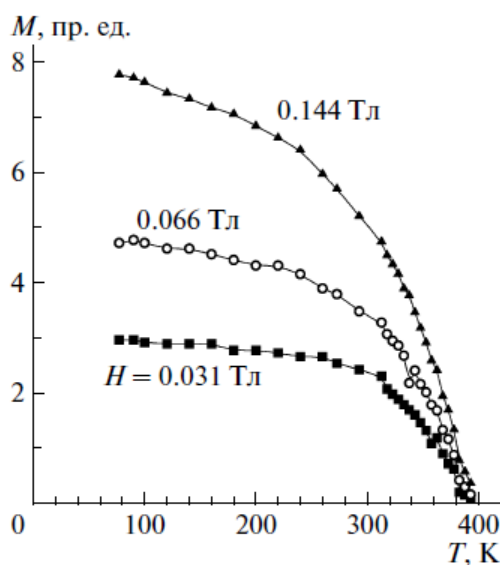


Рисунок 13 – Температурные зависимости намагниченности в разных полях

По данным графика авторами была определена температура Кюри CrO<sub>2</sub>  $T_C \approx 112 \text{ }^\circ\text{C}$  (385 К). При комнатной температуре коэрцитивная сила порошка (рисунок 14) составляла 0,0149 Тл, удельная максимальная намагниченность в поле 1 Тл равнялась  $M_S = 62,5 \text{ А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ , удельная остаточная намагниченность  $M_R = 14,2 \text{ А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ . При температуре жидкого азота (77 К) удельная максимальная намагниченность возрастала до  $110,5 \text{ А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ . Полученный результат отличался от известной величины для чистого CrO<sub>2</sub> ( $133 \text{ А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ ), что авторы объясняли наличием стабилизирующих прослоек из немагнитной гидроксидной фазы  $\beta\text{-CrOOH}$  между частицами.

Магнитосопротивление (МС) чистых округленных кристаллов CrO<sub>2</sub>, покрытых слоем  $\beta\text{-CrOOH}$  толщиной около 1 нм, при комнатной температуре составляло 1 %/Тл, в то время как МС для прессованных порошков со слабыми связями между ферромагнитными гранулами достигало до 30 %/Тл при достаточно низких температурах

[2, 53, 55]. Быстрое падение МС с повышением температуры, проиллюстрированное на рисунке 15, связано с магнитным туннелированием между гранулами с высокой спиновой поляризацией, при этом вероятность туннелирования зависит как от свойств изолирующих межгранульных барьеров, так и от взаимной ориентации магнитных моментов в соседних гранулах.

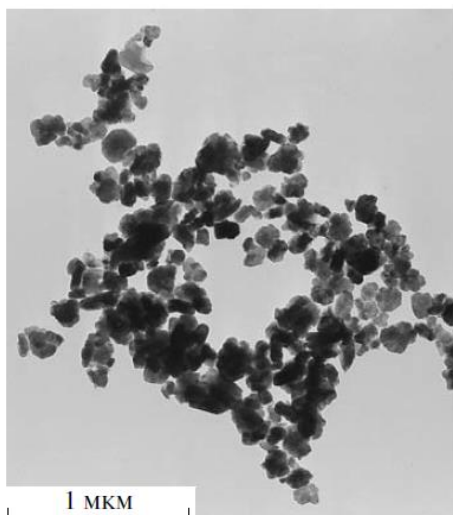


Рисунок 14 – Микрофотография сферических частиц  $\text{CrO}_2$

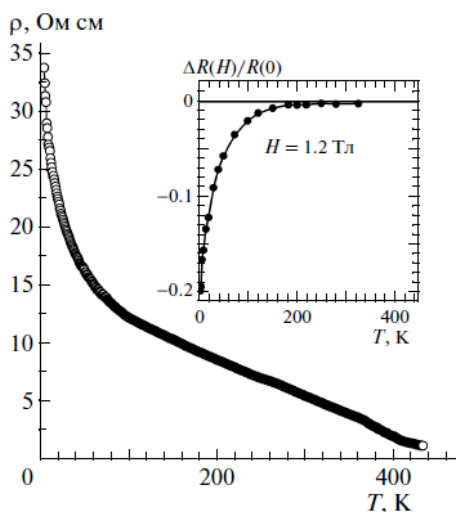


Рисунок 15 – Температурная зависимость удельного сопротивления в интервале температур 5 – 430 К и МС в поле 1,2 Тл

В работе [33] представлены исследования магнеторезистивных характеристик порошков диоксида хрома игловидной формы со средней толщиной частиц равной 23 нм и длиной – 302 нм, покрытых естественным деградированным слоем или стабилизирующей оболочкой антиферромагнитного  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

В таблице 2 представлены магнитные характеристики исследованных образцов. Образец № 4 был получен в работе [30], состоял из округлых частиц, покрытых слоем  $\beta$ -CrOON и приведен в таблице в качестве сравнения.

Таблица 2 – Магнитные характеристики образцов

Образец №	Коэрцитивная сила, Тл	Удельная максимальная намагниченность в поле 1 Тл, $A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$	Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса
1	0,0429	77,5	0,420
2	0,0421	67,9	0,417
3	0,0422	68,4	0,424
4	0,0149	62,5	—

Авторами работы [30] показано, что туннельное сопротивление сильно зависит от свойств и толщины диэлектрического покрытия, а МС и коэрцитивная сила – незначительно, но заметно при низких температурах. Увеличение толщины диэлектрического слоя повышает туннельное сопротивление и коэрцитивную силу, затрудняет процессы перемагничивания, но ключевую роль при этом оказывает анизотропия формы и пористость образца.

### 1.8 Размерная зависимость коэрцитивной силы ферромагнитных материалов

Качественная размерная зависимость коэрцитивной силы от радиуса частиц представлена на рисунке 16 [100]. На рисунке обозначены три характерных радиуса ферромагнетиков:  $R_0$  – критический радиус однодоменности, ниже которого в отсутствии внешнего магнитного поля однородная намагниченность обуславливает меньшую свободную энергию, чем любое другое состояние с всевозможным распределением намагниченности по объему,  $R'_0$  – радиус абсолютной однодоменности, ниже которого состояние с однородной намагниченностью не может быть разрушено внешним магнитным полем в процессе перемагничивания частицы, и  $R_0^*$  – критический радиус суперпарамагнетизма, где вследствие тепловых флуктуаций происходит хаотическое вращение векторов магнитного момента, так что частица становится не в состоянии поддерживать остаточную намагниченность в течение длительного времени [101].

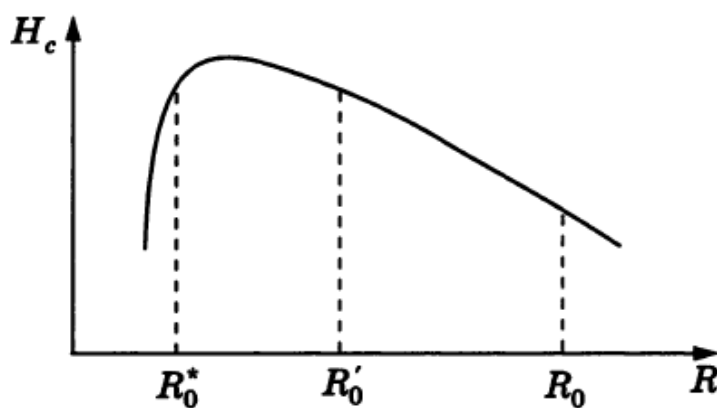
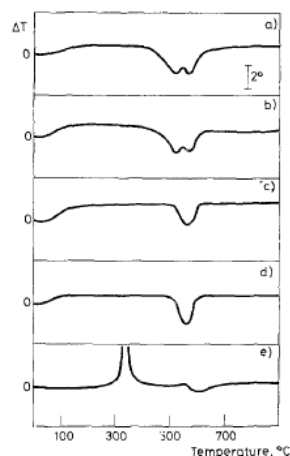


Рисунок 16 – Размерная зависимость от радиуса магнитных частиц

Согласно классическому подходу [102] размерная зависимость имеет экстремальный характер, что обусловлено различной доменной структурой частиц при изменении их радиуса. На первом этапе с уменьшением размеров частиц коэрцитивная сила возрастает и достигает условного максимума. Это связано с границами структурных единиц, которые при перемагничивании в области размеров зерен, превышающих ширину доменной стенки, становятся препятствием для движения доменов. В достаточно малой ферромагнитной частице образование обычных для макрообразца доменных стенок становится не выгодным по энергетическим соображениям. Однодоменное состояние реализуется, когда вектор удельной намагниченности почти постоянен в объеме частицы. В этот момент коэрцитивная сила обратно пропорциональна размеру поликристаллического материала. Когда же размер частиц сопоставим с доменными областями, наблюдается максимальное значение  $H_c$ . Затем происходит резкое падение коэрцитивной силы и стремление ее к нулевому значению в области суперпарамагнитного состояния. Размеры частиц при этом становятся гораздо меньше ширины доменной стенки, а  $H_c$  пропорциональна  $R^6$ .

### 1.9 Исследования термической устойчивости диоксида хрома

Вопрос термического превращения наномодифицированного диоксида хрома в литературе описан крайне мало. Из относительно старых литературных источников известно об эндотермическом разложении диоксида хрома в два этапа. На первом этапе происходит образование нестехиометрического диоксида, а на втором – полтора оксида хрома [103]. На рисунке 17 представлены дериватограммы нанопрошков диоксида хрома, полученные в различных средах.



*a* – на воздухе, *b* – в кислороде, *c* – в азоте, *d* – в вакууме, *e* – в водороде  
Рисунок 17 – ДТА-кривые  $\text{CrO}_2$ , снятые со скоростью нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$

В работе [40] приведены термограммы порошков  $\text{CrO}_2$ , прошедших разную предварительную обработку и полученные в среде кислорода и аргона (рисунок 18). Показано, что при температурах  $450 - 550^\circ\text{C}$  происходит двухстадийный процесс, по-видимому, отвечающий превращению  $\text{CrO}_2$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Однако объяснения данного эффекта автором не приводится.

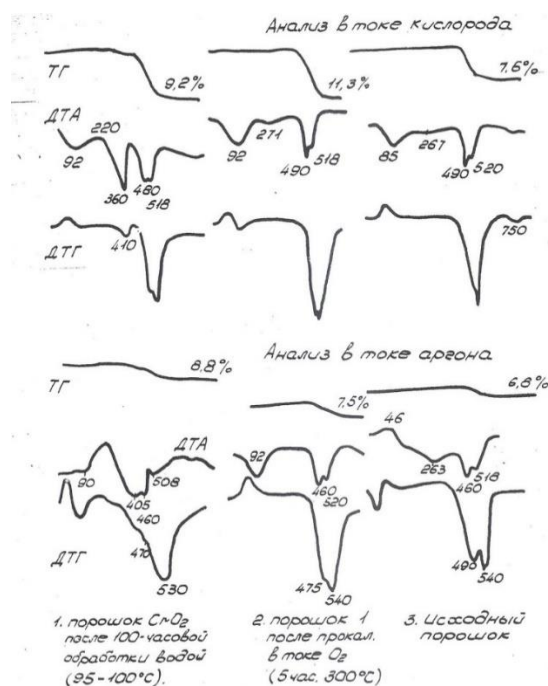


Рисунок 18 – Дериватограммы порошков  $\text{CrO}_2$  после обработки водой и прокаливания в токе кислорода и аргона

По данным [103] процесс включает поверхностное экзотермическое окисление до диоксида при  $250^\circ\text{C}$  и два эндотермических эффекта при  $450$  и  $550^\circ\text{C}$ , относящихся к образованию  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Известны термогравиметрические данные о разложении  $\text{CrOOH}$  на воздухе. По данным [104] это одностадийный эндотермический процесс в области 290 – 550 °C с максимумом при 430 °C (рисунок 19).

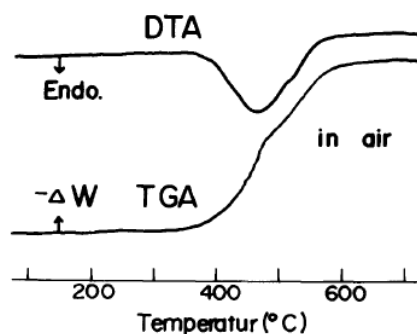


Рисунок 19 – ДТА и ТГ-кривые превращения  $\text{CrOOH}$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на воздухе со скоростью нагрева 10 °C/мин

#### 1.10 Пройденные и потенциальные области применения

В качестве материалов для магнитных порошков находят свое применение оксид железа (магнетит), феррит кобальта, диоксид хрома и другие [105]. Каждый из них обладает своими преимуществами и недостатками. В таблице 3 представлены основные ферромагнитные материалы и их свойства.

Таблица 3 – Свойства ферромагнитных материалов

Материал	Состав	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Форма частиц	Размер частицы, мкм		Коэрцитивная сила, кА/м
				Длина	Толщина	
Гамма-оксид железа	$\text{g-Fe}_2\text{O}_3$	4,98	Игольчатая	0,2 – 0,5	0,02 – 0,05	23,87
Кобальтированный гамма-оксид железа	$\text{g-Fe}_2\text{O}_3+\text{Co}$	5,00	Сферическая, игольчатая	0,2 – 0,5	0,05	39,79
Диоксид хрома	$\text{CrO}_2$	4,90	Игольчатая, пластинчатая	0,1 – 0,4	0,01 – 0,03	63,66
Феррит бария	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	5,30	Пластинчатая, шестигранная	Диаметр 0,08	0,03	119,36
Железо	Fe	От 6 до 7	Игольчатая	0,1 – 0,2	0,01 – 0,02	79,57
Сплавы с железом	Fe+металл	От 6 до 8	Игольчатая	0,1 – 0,2	0,01 – 0,02	119,36



Согласно данным таблицы 3, диоксид хрома обладает наименьшей плотностью, что позволяет использовать материал на его основе при производстве малоразмерных облегченных устройств, пользующихся сегодня огромным спросом в нанoeлектронике. Большим преимуществом диоксида хрома по сравнению с другими ферромагнитными материалами является также возможность получения наночастиц  $\text{CrO}_2$  как игольчатой, так и пластинчатой морфологии, что определяет возможности как горизонтальной, так и вертикальной записи данных [105]. При этом диоксид хрома обладает достаточно высоким значением коэрцитивной силы. У сплавов с железом и феррита бария коэрцитивная сила выше, но эти материалы имеют существенные недостатки: первые из них сильно подвержены окислению, а феррит бария обладает высокой стоимостью и относится к веществам второго класса опасности [106]. Таким образом, на основании приведенных данных  $\text{CrO}_2$  был выбран в качестве основного объекта исследования в данной работе как один из перспективных наноразмерных материалов.

Начиная с 70-х годов прошлого столетия, порошки диоксида хрома используются как основные рабочие материалы носителей магнитной записи [107].

Первые магнитные ленты на основе  $\text{CrO}_2$  были выпущены еще в 1968 году и предназначались для вычислительной техники и видеозаписи, но уже через год их стали применять для звукозаписи в кассетных магнитофонах [108]. Рабочие слои диоксида хрома таких лент представляли собой черные частицы с длиной 0,5 мкм, обладающие хорошей электропроводностью.

В результате использования магнитных плёнок на основе диоксида хрома в технике магнитной записи произошел качественный скачок [109]. Преимуществами лент из диоксида хрома является повышенная чувствительность к высоким частотам, малая электризуемость рабочего слоя, более высокие показатели коэрцитивной силы 35,8 кА/м и максимальной остаточной индукции до 13,46 Тл, чем у лент LN и LH с соответствующими магнитными параметрами – 25,5 кА/м и 11,06 Тл [108]. Диоксид хрома улучшал показатели максимального рабочего уровня на высоких частотах, что обеспечивало возможность уменьшения глубины коррекции в канале воспроизведения, постоянной времени коррекции амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) уровня записи с 120 до 70 мкс и получение в результате выигрыша в динамическом диапазоне на 3 – 4 дБ. Из-за более высокой коэрцитивной силы ток оптимального высокочастотного подмагничивания (ВЧП) для лент с  $\text{CrO}_2$  в зависимости от ширины зазора головки записи был на 3 – 5 дБ выше, чем для лент с оксидом железа.

Большим достоинством порошка  $\text{CrO}_2$  являлось то, что в процессе приготовления его суспензии в растворе полимера не требовалось изменения существующей технологии.

Малое удельное сопротивление обеспечивало относительно низкое поверхностное электрическое сопротивление лент, изготовленных с его использованием ( $10^5$  по сравнению с  $10^8 - 10^9$  Ом/см<sup>3</sup> у лент с  $\gamma$ -оксидом железа), что в свою очередь, снижало их электризуемость [108].

В бытовых видеомэгнитофонах используется магнитная лента с рабочим слоем диоксида хрома на основе лавсана Т-4305-12Б толщиной 27 мкм [110].

Известно также о применении  $\text{CrO}_2$  в некоторых видах жестких дисков [111]. На основную деталь жесткого диска – круглую алюминиевую, стеклянную или керамическую пластину наносится тонкий слой ферромагнетика. В первых моделях винчестеров в качестве покрытия использовался нестабильный оксид железа, а затем используемым материалом стал оксид хрома (IV). Именно на этих пластинах хранится вся записываемая информация.

Согласно работе [112], через  $\text{CrO}_2$  был осуществлен сверхпроводящий контакт между двумя сверхпроводящими электродами  $\text{NbTiN}$ , нанесенными на расстоянии 0,3 – 1 мкм на монокристаллический слой диоксида хрома на поверхности рутила.

Диоксид хрома имеет хорошую перспективу применения в спиновой электронике в качестве проводника-накопителя сверхпроводящих композиций [112 – 113] и в сфере нанотехнологий, так как величина поляризации  $\text{CrO}_2$ , представляющая собой отношение разности плотностей состояний электронов на уровне Ферми для спинов, направленных вверх и вниз, к сумме их плотностей, при достаточно низких температурах равна 100 % [31 – 32].

В соответствии с [114], диоксид хрома также может быть использован в одном из наиболее перспективных направлений развития возобновляемой энергетики в качестве промежуточного транспортного слоя для увеличения проводимости при разработке новых недорогих tandemных солнечных материалов на основе углеродных составляющих. Магнитные иглы  $\text{CrO}_2$  могут быть нанесены методом распыления аэрозоля на сетку из углеродных нанотрубок. Полученные в результате магнитные наностержни, завернутые в углеродную матрицу, смогут управляться внешним магнитным полем. Появление таких объектов в будущем позволит снизить зависимость человечества от использования органического топлива и обеспечит возможность его устойчивого развития в гармонии с окружающей средой.

### 1.11 Выводы по литературному обзору

Диоксид хрома – это перспективный магнитный материал с богатой историей, обладающий уникальным комплексом физико-химических характеристик и широким спектром областей применения. Ферромагнетизм, полуметаллическая проводимость, величина магнитного сопротивления и спиновой поляризации относятся к числу дисперсно-зависимых свойств  $\text{CrO}_2$ , что делает размер изучаемых объектов чрезвычайно важным параметром, требующим контроля.

Исследованию характеристик порошковых материалов на основе диоксида хрома посвящено большое количество работ. Однако подробное описание размерных зависимостей наносистем  $\text{CrO}_2$  от их состава, морфологии частиц, природы и количества гетероэпитаксиальных зародышей, магнитных и термических характеристик в литературе не приведено.

При изменении размеров, формы, состава и строения наночастиц становится возможным варьирование магнитными характеристиками материалов в широких пределах. Для получения нанопорошков  $\text{CrO}_2$  с заданными характеристиками необходимо понимать, в какой степени химический состав, тип кристаллической решетки, наличие дефектов, размер и форма наночастиц вносят свой вклад в магнитные свойства, и уметь их контролировать.

В качестве способа получения наночастиц был выбран метод гидротермального синтеза, что обусловлено возможностью получения целевого продукта – метастабильного оксида хрома (IV) только при высоком давлении, а также программным контролем за условиями протекания процесса, позволяющим воспроизводимо получать наночастицы различной морфологии путем управления стадиями нуклеации и роста. Гидротермальный синтез является реальным методом варьирования размерами частиц и, как следствие, характеристиками  $\text{CrO}_2$ .

Использование модифицирующих добавок дает возможность регулировать размер частиц, а также дополнительно повышать коэрцитивную силу.

## 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Исходные материалы и концентрации компонентов

Порошки диоксида хрома  $\text{CrO}_2$  были получены методом гидротермального синтеза из следующих исходных материалов: 250 г хромового ангидрида ( $\text{CrO}_3$ ) квалификации «ч.д.а.», 40 мл дистиллированной воды, а также различных комбинаций модифицирующих добавок квалификации «ч.д.а.»:  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . В таблице 4 представлены исходные концентрации модифицирующих элементов в пересчете на 1 моль Cr.

Количественное влияние модифицирующих добавок удобно проследить в образцах, относящихся к одной серии, при постоянстве вводимой концентрации одного элемента и переменной величине содержания другого.

Таблица 4 – Исходный элементный состав образцов, не включая Cr и O

Название образца	Концентрация модифицирующих элементов, приходящая на 1 моль Cr, ммоль					
	Mo	W	Sb	Te	Sn	Fe
1	2	3	4	5	6	7
$\text{CrO}_2$	–	–	–	–	–	–
$\text{CrO}_{2\text{Sb}1}$	–	–	1	–	–	–
$\text{CrO}_{2\text{W}2\text{–Sb}100}$	–	2	100	–	–	–
$\text{CrO}_{2\text{W}0,0029\text{–Sb}3}$	–	0,0029	3	–	–	–
$\text{CrO}_{2\text{W}0,0058\text{–Sb}3}$	–	0,0058	3	–	–	–
$\text{CrO}_{2\text{Mo}30\text{–Sb}5}$	30	–	5	–	–	–
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{–Sb}1}$	0,0044	–	1	–	–	–
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{–Sb}2}$	0,0044	–	2	–	–	–
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{–Sb}3}$	0,0044	–	3	–	–	–
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{–Sb}4}$	0,0044	–	4	–	–	–
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{–Sb}5}$	0,0044	–	5	–	–	–
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{–Sb}6}$	0,0044	–	6	–	–	–
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{–Sb}7}$	0,0044	–	7	–	–	–
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{–Sb}5\text{–Fe}5}$	0,0044	–	5	–	–	5
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{–Sb}5\text{–Fe}10}$	0,0044	–	5	–	–	10
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{–Sb}5\text{–Fe}20}$	0,0044	–	5	–	–	20
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{–Sb}5\text{–Fe}30}$	0,0044	–	5	–	–	30
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{–Sb}5\text{–Fe}40}$	0,0044	–	5	–	–	40

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7
$\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_5\text{-Fe}_{50}$	0,0044	—	5	—	—	50
$\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_5\text{-Fe}_{60}$	0,0044	—	5	—	—	60
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_1$	—	—	—	2	1	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_{1,75}$	—	—	—	2	1,75	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_3$	—	—	—	2	3	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_6$	—	—	—	2	6	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_{1,75}\text{-Fe}_{50}$	—	—	—	2	1,75	50
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_{1,75}\text{-Fe}_{75}$	—	—	—	2	1,75	75
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_{1,75}\text{-Fe}_{100}$	—	—	—	2	1,75	100
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_{1,75}\text{-Fe}_{125}$	—	—	—	2	1,75	125
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_{1,5}$	—	—	—	3	1,5	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_2$	—	—	—	3	2	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_{2,5}$	—	—	—	3	2,5	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_3$	—	—	—	3	3	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_4$	—	—	—	3	4	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_{1,5}$	—	—	—	4	1,5	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_2$	—	—	—	4	2	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_3$	—	—	—	4	3	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_4$	—	—	—	4	4	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_6$	—	—	—	4	6	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_{10}$	—	—	—	4	10	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_3\text{-Fe}_{50}$	—	—	—	3	3	50
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_3\text{-Fe}_{75}$	—	—	—	3	3	75
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_3\text{-Fe}_{100}$	—	—	—	3	3	100
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_6\text{-Fe}_{50}$	—	—	—	4	6	50
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_6\text{-Fe}_{75}$	—	—	—	4	6	75
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_6\text{-Fe}_{125}$	—	—	—	4	6	125
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_1$	—	0,0174	1	—	—	—
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_2$	—	0,0174	2	—	—	—
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_6$	—	0,0174	6	—	—	—
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_8$	—	0,0174	8	—	—	—
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_{10}$	—	0,0174	10	—	—	—
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_{13}$	—	0,0174	13	—	—	—
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_{16}$	—	0,0174	16	—	—	—

## 2.2 Методика получения порошков диоксида хрома

Образцы диоксида хрома были получены методом гидротермального синтеза, в основе которого лежит способность воды растворять при высокой температуре (до 500 °С) и давлении (10 – 300 МПа) вещества, практически нерастворимые в обычных условиях [115]. Основными параметрами синтеза, определяющими как кинетику протекающих процессов, так и свойства образующихся продуктов, являются продолжительность, температура синтеза и величина давления в системе [36].

Синтез  $\text{CrO}_2$  проводился путем гидротермального разложения  $\text{CrO}_3$  в реакторе оригинальной конструкции Санкт-Петербургского Государственного университета (рисунок 20 а) в присутствии комплекса модифицирующих добавок Sb, Te, Sn, Mo, W, Fe. Соотношение  $\text{CrO}_3:\text{H}_2\text{O}$  во всех опытах составляло 0,9 моль/моль [19]. Смешивание исходных компонентов проводилось в вытяжном шкафу. В пробирки из стекла Simax (Симакс) помещались 250 г оксида хрома (VI) и модифицирующие добавки в виде порошков или растворов. Затем постепенно вводилось необходимое количество воды. Полученная смесь при этом тщательно и постоянно перемешивалась. В зависимости от состава смеси реакция протекала с различной интенсивностью.

После завершения реакции между введенными компонентами пробирка с пастой устанавливалась в герметичный автоклав из нержавеющей стали марки X17H13M2T емкостью 0,5 л, изображенном на рисунке 20 б, который помещался в печь, где проводился постепенный нагрев. Синтез протекал аналогично процессу, описанному в работе [1].

Процесс контролировался с помощью специально разработанного специалистами СПбГУ программного обеспечения. На экран монитора в онлайн-режиме в виде графической зависимости выводилась информация о температуре печи и автоклава, давлении в системе от времени эксперимента. На рисунке 21 представлены графики, иллюстрирующие ход протекания синтеза образца  $\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044-\text{Sb}4}$ .

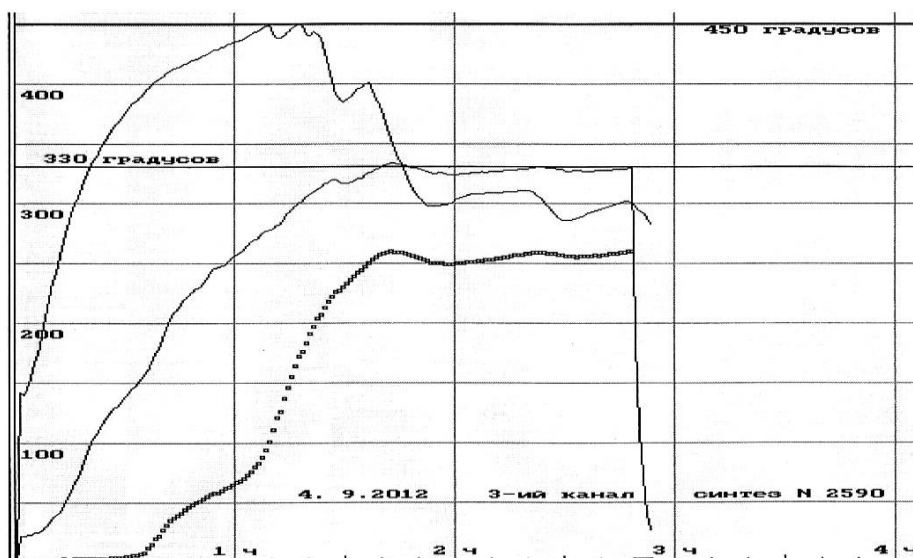
Разогрев компонентов проводился со скоростью около 150 °С/ч с последующей выдержкой при заданной температуре синтеза до прекращения реакции, то есть до достижения постоянного давления. Конечные условия составляли 330 °С и 25 МПа (сумма парциальных давлений кислорода и водяных паров). Температура в автоклаве измерялась хромель-копелевой термопарой. Термопарный карман был защищен от реагентов кварцевой пробиркой диаметром 8 мм. Точность регистрации температуры прибором КПС-4 и ее выдержки – 5 °С. После завершения реакции давление в автоклаве понижалось, а система охлаждалась. Избыточное давление выпускалось.

Порошок, полученный в виде комков и имеющий насыщенный черный цвет, очищался от стекла с последующим центрифугированием, высушивался на воздухе при 150 °С и размалывался в мельнице с вращающимися ножами МРП-2. Затем магнитный порошок промывался декантацией 2 – 5 л дистиллированной воды до стадии прекращения окрашивания промывной воды. Полученная паста была высушена в течение 2 ч при 150 °С в сушильном шкафу, а сухая рассыпающаяся масса вновь размолота в мельнице.



а) реактор конструкции СПбГУ; б) автоклав из нержавеющей стали

Рисунок 20 – Элементы конструкции установки для гидротермального синтеза



верхняя кривая – температура печи, средняя кривая – температура автоклава, нижняя кривая – давление

Рисунок 21 – Графики зависимости температуры печи, автоклава и давления от времени для образца  $\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{Sb}_4$

## 2.3 Методы исследования нанопорошков $\text{CrO}_2$

### 2.3.1 Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии с возможностью элементного картирования

Элементный анализ и картирование были проведены с помощью настольного рентгеновского аналитического микронзонда-микроскопа РАМ-30 $\mu$  (ЗАО «Научные приборы», Россия) с точностью 0,01 %. Съёмка спектра производилась при напряжении 20 кВ и токе 1500 мкА. Для съёмки использовалась рентгеновская трубка с Мо анодом. Максимальная мощность рентгеновской трубки – 500 Вт.

Рентгенофлуоресцентный элементный анализ основан на взаимодействии вещества с высокоэнергетическим рентгеновским излучением, которое приводит к испусканию веществом вторичного рентгеновского излучения. При этом атомы каждого химического элемента излучают фотоны со строго определенной энергией, регистрируемой в спектры.

Элементное картирование поверхности представляет собой один из современных способов исследования объектов. Построение карты инфракрасных спектров значительно облегчает исследование, давая возможность определить расположение того или иного элемента в заданной области исследуемого образца. Метод позволяет визуализировать распределение химических элементов по поверхности объекта с неравномерным составом, а так же дает возможность исследования влияния состава на свойства твердой поверхности.

Карты распределения элементов на выделенной области образца строились со скоростью сканирования – 100 мкм/с и с шагом – 25 мкм. Точность позиционирования рентгеновского зонда – 10 мкм.

### 2.3.2 Метод аналитической химии

Проведение химического анализа в настоящее время заключается в получении информации о составе и природе вещества. Этот метод обладает достаточно высокой точностью и путём проведения стандартизованных процедур (систематического анализа) позволяет напрямую определять состав и разные окислительные состояния элементов, таких как железо ( $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ), хром и др. [116]. В качественном химическом анализе чаще всего применяются реакции в растворах, легко воспринимаемые человеческими органами чувств. Анализируемое вещество сначала растворяют, а затем действуют на полученный раствор соответствующими реактивами.



Для растворения анализируемого вещества применяется дистиллированная вода, уксусная и минеральные кислоты, царская водка, водный раствор аммиака, органические растворители и т.п. Чистота применимых растворителей является важным условием для получения правильных результатов [117].

Переведенное в раствор вещество подвергают систематическому химическому анализу. Систематический анализ состоит из ряда предварительных испытаний и последовательно выполняемых реакций. Момент начала реакции регистрируется по одному из следующих признаков:

- 1 образование нерастворимого осадка,
- 2 изменение окраски раствора,
- 3 выделение газа и т. п.

### 2.3.3 Метод рентгеновской дифрактометрии

Рентгеновским дифракционным методом были проведены фазовые и структурные исследования: изучены фазовый состав, средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и параметры кристаллической решетки. Необходимые измерения были выполнены на рентгеновском настольном дифрактометре «Дифрей-401» (ЗАО «Научные приборы», Россия) при комнатной температуре на  $\text{Cr-K}_\alpha$  излучении. При съемке использовался изогнутый координатно-чувствительный детектор. Рабочие характеристики рентгеновского дифрактометра: мощность трубки – 100 Вт, ускоряющее напряжение – 25 кВ, ток – 4 мА. Для максимальной информативности съемка дифрактограмм образцов велась в диапазоне от 20 до 140 градусов двойного брегговского угла.

Установка состоит из настольного приборного корпуса, персонального компьютера IBM PC, системы водяного охлаждения источника рентгеновского излучения и системы газоснабжения детектора рентгеновского излучения [118]. Источник излучения (рентгеновская трубка) и счётчик (детектор) рентгеновского излучения располагаются на одной окружности, в центре которой находится плоский образец. В процессе измерения счётчик перемещается по окружности и регистрирует в каждой точке интенсивность отражённого рентгеновского излучения в течение определённого интервала времени. При изменении положения детектора на угол  $2\theta$  образец поворачивается на угол  $\theta$ , в 2 раза меньший угла поворота счётчика.

Для проведения качественного фазового анализа из международной базы PDF2 была отобрана фаза 784277  $\text{CrO}_2$  (type C4) [119]. Значения двойных брегговских углов

( $2\theta$ ), относительные интенсивности и индексы соответствующих плоскостей (HKL) фазы диоксида хрома на Cr-K $\alpha$  излучении представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Фаза 784277 CrO $_2$  (type C4)

$2\theta$ , °	Межплоскостное расстояние, нм	Относительная интенсивность, %	Индексы плоскости (HKL)
43,01	0,3125	100,0	110
56,17	0,2433	51,0	101
62,44	0,2210	7,0	200
65,03	0,2131	21,0	111
70,86	0,1976	6,5	210
88,88	0,1636	62,0	211
94,33	0,1562	18,5	220
103,66	0,1457	9,5	002
110,16	0,1397	9,5	310
112,58	0,1377	0,5	221
120,25	0,1321	12,0	112
121,17	0,1315	22,0	301
130,76	0,1260	1,5	311
138,23	0,1226	0,5	320
140,51	0,1217	3,0	202
155,12	0,1173	1,5	212

Анализ уширения дифракционных линий позволяет определить средние размеры ОКР в пределах от 5 до 120 нм путем сравнения анализируемой линии с эталоном, размеры ОКР которого заведомо выше.

Для определения причины уширения необходимо проанализировать линии, характеризующие одну и ту же отражающую плоскость, но имеющие разные порядки отражения. Если наблюдается близость значений отношения физических уширений с обратным соотношением косинусов, то уширение пика обусловлено именно малым размером частиц. В противном же случае, когда отношение уширений лежит вблизи отношения тангенсов соответствующих углов, в системе присутствуют микроискажения [120].

В соответствии с кинематической теорией рассеяния уширение рентгеновских линий вызвано только дисперсностью, а микроискажения в системе отсутствуют, если во всех образцах выполняется соотношение (2):

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}, \quad (2)$$

где  $\beta_1$  и  $\beta_2$  – истинное физическое уширение пиков первого и второго порядка отражения;

$\theta_1$  и  $\theta_2$  – углы дифракции первого и второго порядка отражения, градусы.

По формуле Селякова-Шеррера (3) в направлении вдоль нормали к отражающей плоскости были вычислены средние размеры ОКР [121-122].

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3)$$

где  $D$  – размер отражающих блоков соответствующей кристаллографической плоскости, нм;

$\lambda$  – длина волны, м<sup>-1</sup>;

$\beta$  – физическое уширение линии относительно эталона;

$\theta$  – угол Брегга, град.

Средний размер областей когерентного рассеяния позволяет оценить, к какому классу материалов относится исследуемый образец. Однако истинные размеры структурных элементов могут сильно, иногда в несколько раз, отличаться от средних значений. Поэтому построение кривых распределения ОКР по размерам является необходимой задачей для осуществления полной оценки дисперсности наноматериала.

Расчет размеров областей когерентного рассеяния осуществлялся по уширению дифракционных пиков методами аппроксимации и Фурье-анализа. Расчет распределения ОКР по размерам проводился по методике Селиванова-Смыслова на ЭВМ [123]. Методика применима к объектам с размером структурных составляющих от 5 до 150 нм, не имеющих микронапряжений. В качестве основного закона распределения числа кристаллитов по размерам был выбран логарифмически-нормальный закон, теоретически и практически обоснованный при получении наносистем (4):

$$g(A) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot A \cdot \ln \sigma} \cdot \exp \left[ -\frac{\ln \left( \frac{A}{\mu} \right)}{2 \cdot \ln^2 \sigma} \right], \quad (4)$$

где  $A$  – текущий диаметр сферических кристаллитов, нм;

$\mu$  – медиана распределения;

$\sigma$  – дисперсия распределения.

Медиана  $\mu$  соответствует величине диаметра, делящего площадь под кривой  $g(A)$  пополам.

Имея значения параметров  $\mu$  и  $\sigma$ , можно определить средний диаметр кристаллитов (среднеарифметический размер) (5):

$$\bar{A} = \mu \cdot e^{\frac{1}{2} \cdot \ln^2 \sigma}, \quad (5)$$

где  $\bar{A}$  – среднеарифметический размер, нм.

положение максимума распределения (наивероятнейший размер) (6):

$$A_0 = \mu \cdot e \left( -\ln^2 \sigma \right), \quad (6)$$

где  $A_0$  – наивероятнейший размер, нм.

и величину максимума  $g(A)$  (7):

$$g_{\max} = g(A_0) = \frac{e^{\frac{1}{2} \cdot \ln^2 \sigma}}{\sqrt{2\pi} \cdot \mu \cdot \ln \sigma}, \quad (7)$$

где  $g_{\max}$  – максимум функции от наивероятнейшего размера.

Различие в величине структурных компонентов приводит к изменению свойств материалов. Это особенно актуально для наносистем, поскольку размерные эффекты в данных материалах могут быть весьма значительными.

Период решетки – важная характеристика кристаллической структуры, необходимая для изучения и объяснения влияния размерного фактора на состояние и

свойства наноматериала. В настоящее время нет однозначного мнения по изменению периода решетки с уменьшением линейных размеров частиц, поэтому исследование периода решетки нанопорошка диоксида хрома представляет особый научный интерес.

Расчет периода кристаллической решетки модифицированных наночастиц диоксида хрома производился по формуле для тетрагональной системы с применением экстраполяционной функции  $\varphi(\theta) = 1/2(\cos 2\theta/\sin \theta + \cos 2\theta/\theta)$  по шести кристаллографическим плоскостям (8):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (8)$$

где  $h, k, l$  – индексы плоскости;

$d$  – межплоскостное расстояние, нм;

$a$  и  $c$  – периоды решетки элементарной ячейки, нм.

Согласно методике, описанной в [124], истинное значение параметра кристаллической решетки образца определяется при нулевом значении функции аппроксимации  $\varphi(\theta)$  (рисунок 22).

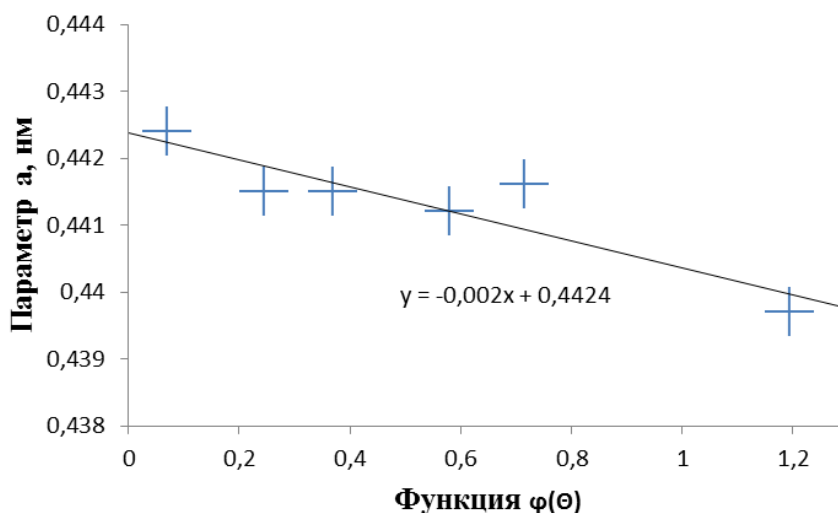


Рисунок 22 – График зависимости параметра кристаллической решетки  $a$  от аппроксимирующей функции  $\varphi(\theta)$  образца  $\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_4$

#### 2.3.4 Метод фотоэлектронной спектроскопии

Исследования поверхности наночастиц проводились на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре PHI 5500 ESCA (Physical Electronics, США). Для

возбуждения фотоэмиссии использовалось монохроматизированное  $Al-k_{\alpha}$  излучение ( $h\nu = 1486,6$  эВ). Давление остаточных газов в камере анализа составляло  $7 \cdot 10^{-10}$  Торр. Диаметр области анализа – 1,1 мм. Метод позволяет идентифицировать все химические элементы, кроме водорода и гелия, проводить полуколичественный анализ и определять химическое состояние элемента. Глубина анализа от 0,5 до 5 нм, чувствительность метода – 0,1 – 0,3 атомных долей, %.

Технические возможности прибора определяются уникальным сочетанием прецизионного энергетического анализатора сферического типа, оснащенного входной двухступенчатой системой электростатических линз, многоканального детектора фотоэлектронов; стандартного рентгеновского источника с двойным анодом ( $Al$  и  $Mg-k_{\alpha}$  излучение) и источника монохроматизированного излучения ( $Al-k_{\alpha}$  излучение).

Область анализа регулируется апертурой анализатора и напряжением на входных линзах, контролирующемся через компьютер, при этом для круглой области анализа диаметр меняется от 150 до 1100 мкм.

Ионная пушка с дифференциальной откачкой, встроенная в камеру анализа, позволяет очищать поверхности образцов от адсорбированных на воздухе примесей, а также осуществлять ионное травление образцов на глубину порядка сотен нанометров.

Низкое давление остаточных газов в камере анализа до  $3 \cdot 10^{-8}$  Па обеспечивается работой ионного насоса с высокой скоростью откачки, а также системой загрузки образца, предусматривающей предварительную его откачку в специальной камере и ввод образца в тестовую камеру без заметного повышения давления.

Атомные концентрации элементов определялись по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности. В качестве количественной характеристики выбрано отношение атомных концентраций  $Fe/Cr$  и  $Sn/Cr$ . Отношение  $Fe/Cr$  считалось двумя способами: по линиям  $Cr2p$ ,  $Fe2p$  и по линиям  $Cr3p$ ,  $Fe3p$ . Линии  $2p$  железа ( $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$  пики) накладываются на высокоэнергетический хвост линии  $Cr2s$ , а линия  $Fe3p$  – на хвост  $Cr3p$ , интенсивность линий  $Fe$  мала, поэтому неопределенность оценки концентраций велика.

Ионное травление проводилось ионами  $Ar^{+}$  при энергии ионов 2 кэВ, размер раstra –  $2 \times 2$  мм<sup>2</sup>, на слое  $Ta_2O_5$  это соответствует скорости травления 2 нм/мин. При травлении порошка из-за теневых эффектов невозможно получить область анализа, которая соответствовала бы объему. Всегда в область анализа попадут части поверхности частиц. Поэтому травление использовалось для проверки наличия какого-либо градиента концентраций железа.

### 2.3.5 Методы электронной микроскопии

Для получения фотографических изображений исследуемых порошков применялись методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ), включая ПЭМ высокого разрешения. Это позволило собрать всю необходимую информацию о морфологии, дисперсности и строении наночастиц.

С помощью сканирующего (растрового) микроскопа NVision 40 (Carl Zeiss, Германия), оснащенного микрозондовым анализатором Oxford Instruments X-MAX и ФИП, была изучена морфология образцов. Прибор является универсальным автоэмиссионным растровым микроскопом высокого разрешения, использующим электронно-оптическую колонну GEMINI 3-го поколения. Широкие аналитические возможности микроскопа позволяют вести исследования в таких направлениях как изучение и разработка новых материалов, их анализ и диагностика, позволяя проводить: исследование микроструктуры порошкообразных и объемных материалов, в том числе нано- и биоматериалов (с увеличением до 900000 раз), определение химического состава неорганических материалов, пробоподготовку для просвечивающей электронной микроскопии. Диапазон ускоряющих напряжений от 0,1 до 30 кВ. Пространственное разрешение – 1 нм при 20 кВ. Диапазон рабочих токов от 4 пА до 20 нА.

Для получения электронно-микроскопических изображений и электронограмм был использован аналитический электронный микроскоп JEM-2100 (JEOL, Япония). Прибор обладает стабильным высоким напряжением и током пучка, превосходной электронно-оптической системой и позволяет получать разрешение 0,23 нм по точкам и 0,14 нм по линиям при максимальном ускоряющем напряжении 200 кВ (с LaB<sub>6</sub> катодом). Прямое увеличение составляет до 1500000 раз. Минимальный диаметр электронного пучка в режиме просвета – 20 нм, что позволяет в микролучевом режиме получить дифракционную картину с области такого же диаметра. Гониометрический столик микроскопа дает возможность осуществлять точное перемещение образца в нанометровой шкале.

Поликристалл представляет собой совокупность множества монокристаллов, которые хаотически ориентированы в пространстве. Вектор  $g_{\text{HKL}}$  узла HKL обратной решетки в каждом зерне имеет одинаковую длину  $1/d_{\text{HKL}}$  и направлен по нормали к плоскости (hkl) [125]. Учитывая, что  $g_{\text{HKL}} = 1/d_{\text{HKL}}$ , получается (9):

$$d_{\text{HKL}} = d/n = \lambda L/R = C/R = 1/g_{\text{HKL}}, \quad (9)$$

где  $C = \lambda L$  – постоянная прибора.

Постоянная прибора определяется съемкой в тех же условиях электронограммы эталонного вещества с точно известными значениями  $d/n$ . Измерив по этой электронограмме  $R_{\text{HKL}}$ , находится величина  $C$ , а затем по электронограмме исследуемого вещества рассчитывается набор межплоскостных расстояний для поликристалла. В качестве эталона использовалась электронограмма золота (рисунок 23).

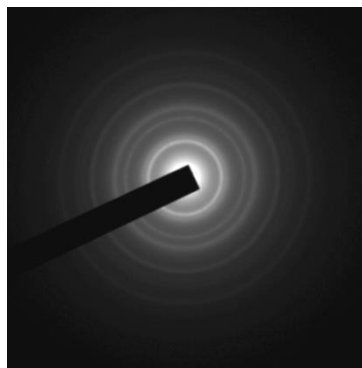


Рисунок 23 – Электронограмма эталона (золота)

Полученные методом растровой электронной микроскопии данные были использованы для определения средних размеров частиц  $\text{CrO}_2$  и построения гистограмм распределения частиц по размерам. Измерения проводились с помощью компьютерной программы MicrAn (рисунок 24) в ручном режиме по ГОСТ [126] с погрешностью не более 5 %. Была использована серия микрофотографий с различным увеличением. Для расчета средних диаметров поперечного сечения нанопластин для каждого образца было проанализировано не менее 1000 частиц. Средняя длина определялась также методом СЭМ, основываясь на том, что в поверхностном слое исследованного препарата иглы расположены параллельно поверхности. Построенные гистограммы преимущественно имеют логарифмически-нормальное и нормальное распределения.

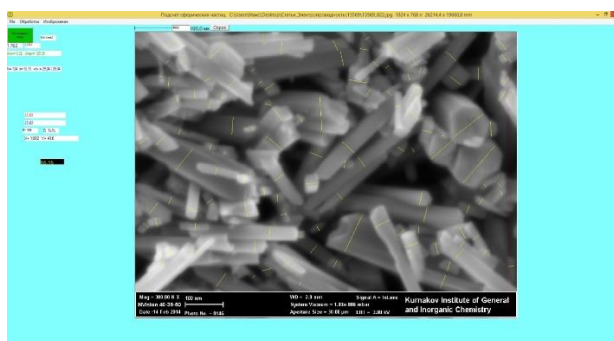
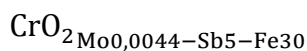


Рисунок 24 – Интерфейс программы MicrAn и обсчет ширин частиц образца





### 2.3.6 Средний и медианный диаметры частиц

Применяя терминологию математической статистики, диаметр частиц следует рассматривать как одномерную случайную величину. Свойства удобно описывать функцией распределения  $D(d)$  массы материала по диаметрам частиц.

Наиболее простая характеристика группы частиц с различными диаметрами – это сумма всех частиц, деленная на их полное число (10):

$$\bar{d} = \sum n_i d_i / \sum n_i, \quad (10)$$

где  $\bar{d}$  – средний диаметр частиц, нм;

$n_i$  – число частиц, шт;

$d_i$  – диаметр  $i$ -ой частицы, нм.

Медианный диаметр частиц может быть определен путем записи диаметров всех частиц в порядке их возрастания и нахождения такого диаметра, который делит получаемый ряд пополам.

Кроме определения средней и медианной величины распределения частиц по размерам может быть представлено в виде гистограмм или линейных диаграмм.

### 2.3.7 Построение гистограмм распределения частиц по размерам

Гистограмма представляет собой совокупность смежных прямоугольников. Площадь каждого прямоугольника равна числу частиц, диаметр которых попадает в данный интервал. По оси абсцисс откладываются (в равномерном или неравномерном масштабе) размеры частиц, а по оси ординат – относительные содержания фракций, т. е. процентное содержание каждой фракции, отнесенное к массе всего материала. Графики такого типа дают наглядное представление о распределении частиц по размерам. В случае, когда интервал размеров частиц может охватывать числа, которые различаются на несколько порядков величины, обычная гистограмма не будет давать требуемых сведений о распределении, так как на фоне большого числа частиц одного размера распределение других полностью исказится.

Если интервалы размеров частиц становятся очень малыми, то гистограмма начинает приближаться к плавной кривой. Это дает возможность представить распределение плавной кривой или даже некоторой функциональной зависимостью (11):

$$dn_i = f(d)dd, \quad (11)$$

где  $dn_i$  – число частиц в интервале от  $d$  до  $d + dd$ , шт.

Для построения кривой такого вида требуется анализ размеров большого числа частиц.

### 2.3.8 Определение числа интервалов

Определение числа интервалов  $k$  связано с объемом выборки  $n$ . При выборе интервалов равной длины определяющим является требование, чтобы число наблюдений, попавших в интервалы, было не слишком малым и сравнимым. При этом наиболее часто рекомендуют, чтобы число наблюдений, попавших в интервал, было не менее 10. На практике допустимо, чтобы число наблюдений в крайних интервалах было менее пяти.

При больших объемах выборок  $n$  разброс значений  $k$ , задаваемых различными формулами, достаточно велик. В рекомендациях ВНИИМ им. Д. И. Менделеева [127] в зависимости от  $n$  предлагают значения  $k$ , представленные в таблице 6.

Таблица 6 – Разброс значений  $k$  при выборках  $n$

Объем выборки, $n$	Число интервалов, $k$
40 – 100	7 – 9
100 – 500	8 – 12
500 – 1000	10 – 16
1000 – 10000	12 – 22

Вышеперечисленные рекомендации опирались на предположение, что  $k$  следует выбирать таким образом, чтобы вид гистограммы был как можно ближе к плавной кривой плотности распределения генеральной совокупности. Уклонение гистограммы от плотности распределения в лучшем случае имеет порядок  $1/\sqrt[3]{n}$ , достигаемый при числе интервалов  $k$  порядка  $\sqrt[3]{n}$ .

Очевидно, что «оптимальное» значение  $k$  зависит не только от объема выборки, но и от вида закона распределения и от способа группирования [128].

### 2.3.9 Функциональный вид графического распределения

В статистике вероятность случайного события описывается функциональной зависимостью, известной как «нормальная» кривая. Это распределение определяется двумя параметрами: средним значением  $\bar{d}$  и стандартным отклонением  $\sigma$ , которые определяются следующим образом (12, 13):

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} n_i d_i}{\sum_{i=0}^{\infty} n_i}, \quad (12)$$

$$\sigma = \left[ \frac{\sum_{i=0}^{\infty} n_i (\bar{d} - d_i)^2}{\sum_{i=0}^{\infty} (n_i) - 1} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (13)$$

Однако для большого числа дисперсных систем предположение о нормальном распределении частиц по размерам не выполняется. Эта кривая асимметрична в сторону больших размеров частиц. Сложные графики распределения частиц по размерам удастся привести к виду нормального распределения, если вместо размеров частиц использовать логарифмы. Это приводит к расширению интервалов размеров малых частиц и к сужению интервалов размеров крупных частиц. Если полученный таким образом новый график похож на нормальное распределение частиц, то частицы распределены по логарифмически-нормальному закону и распределение называют логарифмически-нормальным распределением. В этом случае среднее значение и стандартное отклонение определяется таким образом (14, 15):

$$\lg d_g = \frac{\sum n_i \cdot \lg d_i}{\sum n_i}, \quad (14)$$

$$\lg \sigma_g = \left[ \frac{\sum n_i \cdot (\lg d_g - \lg d_i)^2}{\sum (n_i) - 1} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (15)$$

где  $d_g$  – среднее значение, нм;

$\sigma_g$  – стандартное отклонение.

Данные параметры называются средним геометрическим диаметром и стандартным геометрическим отклонением.

Логарифмически-нормальное распределение может быть записано в виде функции (16):

$$f(d) = \frac{1}{d \cdot \ln \sigma_g \cdot (2\pi)^{1/2}} \cdot \exp \left[ -\frac{(\ln d - \ln d_g)^2}{2 \cdot \ln^2 \sigma_g} \right], \quad (16)$$

где  $f(d)$  – функция распределения.

Зная  $\sigma_g$  и  $d_g$ , определяют остальные параметры распределения. Средний диаметр определяется по формуле (17):

$$\bar{d} = d_g \cdot \exp\left(\frac{\sigma_g^2}{2}\right). \quad (17)$$

Мода распределения, при которой функция  $f(d)$  имеет максимум, определяется по формуле (18):

$$d_{\max} = d_g \cdot \exp(-\sigma_g^2), \quad (18)$$

где  $d_{\max}$  – мода распределения, нм.

Вид кривых распределения может быть различным в зависимости от физико-химической природы и способа получения порошкообразного материала, в том числе и от типа оборудования, на котором произведено измельчение.

Истинное распределение измельченного материала зависит только от условий его образования. Однако получаемые в результате эксперимента распределения одного и того же материала различны в зависимости от применяемого метода дисперсионного анализа. При этом, как правило, кривая распределения и кривая плотности распределения, построенные по результатам анализа, выполненного одним методом, отличаются от кривых, построенных по результатам, полученным другими методами. Это объясняется тем, что каждый метод обладает своими систематическими ошибками, которые вызваны допущениями, лежащими в основе метода. Иными словами, распределения, получаемые в результате анализов, являются функциями не только закономерности образования

порошкообразного материала, от которой зависит истинное его распределение, но также и закономерности искажений, вносимых систематическими ошибками метода анализа. Поскольку второй аргумент не одинаков для каждого метода, кривые распределения одного и того же материала, определяемые различными методами, могут быть различными.

Сведения о размере частиц и функции распределения частиц по размерам очень важны сами по себе для наиболее полной характеристики ультрадисперсных материалов, а также функция распределения частиц по размерам в большей степени определяется условиями формирования частиц, и поэтому по виду функции распределения можно получить важную информацию о механизме роста высокодисперсных частиц.

Распределение частиц по размерам в случае бескоагуляционного роста характеризуется квазигауссовским распределением со слабой асимметрией со стороны малых размеров. Если при формировании частиц преобладают процессы коагуляции, то распределение имеет значительную асимметрию со стороны больших размеров и является логарифмически-нормальным [100].

#### 2.3.10 Метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ)

Измерения величины удельной поверхности проведены на анализаторе удельной поверхности NOVA 1200e (Quantachrome Instruments, США) методом БЭТ. Принцип работы прибора основан на сорбции газа образцом при температуре жидкого азота. Измеряемой величиной является давление газа в ячейке с образцом.

Образец исследуемого вещества предварительно очищается путем нагрева в условиях вакуума либо путем продувки в динамическом газовом потоке. После очистки в ячейку с образцом добавляется небольшое количество газа-адсорбата, молекулы которого адсорбируются на поверхности образца, образуя монослой. По изменению давления адсорбата можно судить о количестве сорбированного газа, следовательно, и об удельной поверхности образца, исходя из ВЕТ-теории Брюнауэра, Эммета и Тейлора. В качестве адсорбата используется аргон, а газа-носителя – гелий. Относительная погрешность определения удельной поверхности не превосходит 10 %. Прибор NOVA 1200e позволяет проводить измерения в интервале температур до 450 °С, а диапазон измеряемых площадей от 0,01 до 2000 м<sup>2</sup>/г.

Удельную поверхность выражают отношением общей поверхности пористого или диспергированного в данной среде тела к его массе (19):

$$\frac{1}{\left(\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (19)$$

где  $W$  – вес газа, адсорбированного при относительном давлении  $P/P_0$ ,

$W_m$  – вес адсорбированного вещества, образующего покрывающий всю поверхность монослой,

$C$  – константа БЕТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое и, следовательно, ее значение является показателем магнитуды взаимодействия адсорбент/адсорбат.

Для применения уравнения (19) необходим линейный график зависимости  $1/[W(P_0/P)-1]$  от  $P/P_0$ , который для большинства твердых веществ ограничен небольшим участком изотермы адсорбции, обычно для отношения  $P/P_0$  в пределах от 0,05 до 0,35. В микропористых материалах линейный участок наблюдается при относительно низких значениях давления.

Стандартная процедура использования метода БЕТ требует не менее трех точек в соответствующем диапазоне давлений. Общую площадь поверхности пробы  $S_t$  можно представить как (20):

$$S_t = \frac{W_m \cdot N \cdot A_{cs}}{M} \quad (20)$$

где  $A_{cs}$  – площадь поперечного сечения молекулы адсорбата, нм,

$N$  – число Авогадро ( $6,022 \cdot 10^{23}$  молекул/моль),

$M$  – молекулярный вес адсорбата, г.

Азот наиболее широко распространенный газ, используемый для определения площади поверхности, поскольку он показывает промежуточные значения для константы  $C$  для большинства твердых поверхностей, предотвращая локальную адсорбцию. Поскольку было показано, что константа  $C$  влияет на величину площади поперечного сечения адсорбата, доступный диапазон значений константы  $C$  для азота позволяет произвести расчет площади поперечного сечения исходя из свойств жидкого азота. Для гексагонального плотного монослоя азота при 77 К площадь поперечного сечения  $A_{cs}$  для азота составляет  $0,16 \text{ нм}^2$ .

Удельную поверхность  $S$  твердого вещества можно рассчитать из общей площади поверхности  $S_t$  и веса пробы  $W$  по уравнению (21):

$$S = \frac{S_t}{W} \quad (21)$$

Результаты анализа представляют в виде графика изотермы адсорбции и рассчитанные из него значения удельной поверхности. Предполагая, что частицы имеют форму, близкую к цилиндрической, по величине удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) можно рассчитать средний размер частиц ( $D_{ср}$ ) по формуле (22):

$$D_{ср} = \frac{4}{S_{уд} \cdot \rho} \quad (22)$$

где  $\rho$  – удельный вес материала порошка, г/см<sup>3</sup>,

$S_{уд}$  – удельную поверхность порошка, м<sup>2</sup>/г.

При этом следует иметь в виду, что такой расчет основан на допущении об отсутствии пористости. Во многих случаях метод может дать заниженную оценку среднего диаметра частиц.

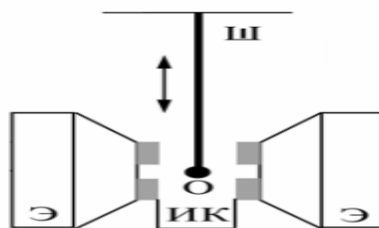
### 2.3.11 Вибрационная магнитометрия

Измерения магнитных характеристик проводились на оригинальном вибрационном магнитометре конструкции МГУ (Россия) и Lake Shore 7410 (Lake Shore Cryotronics, США) в постоянном поле при комнатной температуре. Напряженность поля составляла 10 кЭ, частота – 77 Гц. Точность измерения намагничивания около 1 %, коэрцитивной силы – менее 0,5 %. В качестве эталона использовались пластины Ni с массой около 61 мг и удельной намагниченностью 54,39 А·м<sup>2</sup>/г. Масса измеряемых образцов в виде фольгированных таблеток диаметром 5 мм находилась в интервале от 40 до 50 мг.

На рисунке 25 представлена схема взаимного расположения измерительных катушек и образца [129].

ЭДС в катушках определяется потокоцеплением с образцом, поэтому зависит не только от магнитного момента образца, но и от геометрии катушек, размеров и формы образца. Следовательно, прямые измерения абсолютных значений магнитного момента затруднены. Как правило, используется метод сравнения с эталонным образцом, который

имеет размеры и форму, близкую к исследуемому образцу, и известные магнитные характеристики.



Ш – шток, к которому крепится образец, О – образец, ИК – измерительные катушки, Э – электромагнит

Рисунок 25 – Расположение измерительных катушек и образца.

С помощью индукционного метода измерений можно непосредственно сравнить только магнитные моменты образцов. Для того чтобы перейти к удельным характеристикам (намагниченности  $M$  или удельной намагниченности), нужно знать объемы или массы образцов. Между собой эти характеристики связаны через плотность вещества (23):

$$M = \sigma \cdot \rho, \quad (23)$$

где  $M$  – намагниченность,  $A \cdot m^{-1}$ ;

$\sigma$  – удельная намагниченность,  $A \cdot m^2/kg$ ;

$\rho$  – плотность вещества,  $kg/m^3$ .

На опыте проще определить массу образцов. Поэтому при сравнительных измерениях чаще пользуются удельной намагниченностью (24):

$$\sigma_x = \frac{\sigma_{\pi} \cdot m_{\pi}}{U_{\pi}} \cdot \frac{U_x}{m_x}, \quad (24)$$

где  $\sigma_{\pi}$  – удельная намагниченность эталона,  $A \cdot m^2/kg$ ;

$m_{\pi}$  – масса эталона,  $kg$ ;

$U_{\pi}$  – электродвижущая сила эталона,  $V$ ;

$\sigma_x$  – удельная намагниченность образца,  $A \cdot m^2/kg$ ;

$m_x$  – масса образца,  $kg$ ;

$U_x$  – электродвижущая сила образца,  $V$ .



Исследуемый образец, помещенный в однородное магнитное поле, приводится в колебательное движение с постоянной частотой и амплитудой. Магнитное поле колеблющегося образца создает в расположенных поблизости измерительных катушках переменное напряжение, пропорциональное магнитному моменту образца. Сигнал измерительных катушек усиливается и детектируется синхронным детектором. Регистрируется зависимость магнитного момента от намагничивающего поля. Для ферромагнетиков можно определить величины коэрцитивной силы, максимальной и остаточной намагниченности, коэффициент прямоугольности.

Для оценки формы гистерезисной петли использовался коэффициент прямоугольности петли гистерезиса, представляющий собой отношение остаточной намагниченности  $J_r$  к максимальной  $J_m$  (25):

$$K_p = J_r / J_m. \quad (25)$$

Чем больше  $K_p$ , тем более прямоугольный вид имеет петля.

#### 2.3.12 Дифференциальный сканирующий калориметрический и термогравиметрический анализ

Дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) и термогравиметрический (ТГ) анализ проводился на термоанализаторе SDT Q-600 (TA Instruments, США). Измерения происходили при температурах от 25 до 1000 °С в среде воздуха с шагом 10 °С/мин. Полученные термогравиметрические данные были обработаны и проанализированы с помощью программы Origin 8 Pro.

Термоанализатор SDTQ-600 позволяет одновременно регистрировать изменения массы образца (ТГ) и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла (ДСК). В приборе применена система продува с автоматическим переключением двух газов в процессе анализа. Диапазон температур от 23 до 1500 °С. Скорость нагрева от 0,1 до 100 °С/мин. Масса образца – до 200 мг (350 мг вместе с держателем образца). Чувствительность весов – 0,1 мкг. Чувствительность ДТА – 0,001 °С. Калориметрическая точность/воспроизводимость –  $\pm 2 \%$  (по металлическим стандартам). Термопары – Pt/Pt–Rh (тип R). Вакуум – до 7 Па (0,05 тор).

Термоанализатор измеряет тепловой поток и изменение массы, сопровождающие энергетические переходы и реакции в материалах. Полученная информация позволяет отличить эндотермические и экзотермические процессы, не сопровождающиеся

изменением массы (например, плавление и кристаллизацию), от тех процессов, которые вызывают изменение массы (например, разложение образца). Одновременное проведение калориметрического и термогравиметрического анализа одного и того же образца на одном приборе обеспечивает повышенную информативность анализа и позволяет существенно снизить экспериментальную погрешность и погрешность отбора проб.

В прибор встроена цифровая система подачи газа в ячейку, обеспечивающая точный контроль и переключение двух газов.

Как и в любом другом методе измерений, в термогравиметрии существует много факторов, влияющих на характер, воспроизводимость и точность результатов экспериментов, которые можно разделить на две группы. Первая из них относится к факторам, связанным с техникой измерения (термовесами), а именно: скорость нагревания печи, скорость записи, атмосфера печи, форма держателя образца, чувствительность записывающего устройства. Вторая группа – это характеристики образца: масса, растворимость в образце выделяющихся из него газов, размер частиц образца и плотность их упаковки, состав образца, теплота реакции, теплопроводность.

Возможность фиксации промежуточных соединений по термогравиметрической кривой зависит от скорости нагрева: при малых скоростях нагрева такая возможность более вероятна.

Влияние размеров частиц изучено мало, однако известно что, чем меньше размер частиц, тем больше степень превращения при любой заданной температуре.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) позволяет регистрировать тепловой поток, который характеризует происходящие в веществе изменения в результате нагрева или охлаждения. В этом методе образец и эталон нагреваются или охлаждаются с одинаковой скоростью, причем их температуры поддерживаются одинаковыми. Экспериментальные кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры [130].

## 2.4 Краткие выводы по второй главе

Выбранный в данной работе комплекс методик позволил получить достоверные, высокоточные экспериментальные результаты и исследовать необходимые для научной и прикладной сфер характеристики синтезированных материалов.

### 3 ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ПОЛУЧЕННЫХ НАНОПОРОШКОВ

#### 3.1 Модель гетероэпитаксиального роста кристаллов $\text{CrO}_2$ на изоструктурных зародышах

Для установления взаимосвязи между различными функциональными характеристиками материала и его дисперсностью необходимо регулирование размеров частиц исследуемого объекта в широких пределах. Эту возможность предоставляет подход, основанный на применении гетероэпитаксиальных зародышей в ходе синтеза диоксида хрома.

Выбор модифицирующих соединений в качестве зародышей для роста кристаллов  $\text{CrO}_2$  связан в первую очередь с их кристаллографическим соответствием. Вводимые добавки должны образовывать зародышевые соединения со структурой типа рутила и обладать близкими параметрами кристаллической решетки. Помимо этого при выборе исходных реагентов необходимо учитывать температуры кристаллизации будущих зародышевых соединений, которые должны быть ниже начала кристаллизации основного вещества диоксида, то есть ниже  $230^\circ\text{C}$ . В таблице 7 приведены свойства используемых в работе модифицирующих добавок.

Таблица 7 – Свойства модифицирующих реагентов

Исходное соединение	Конечное соединение	Температура начала кристаллизации, $^\circ\text{C}$	Параметр кристаллической решетки $a$ , нм	Параметр кристаллической решетки $c$ , нм	Содержание элемента в конечном соединении, ммоль на 1 моль Cr
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{MoO}_6$	150	0,4594	0,8844	0,1 – 16 (Mo)
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{CrSbO}_4$	200	0,4590	0,3053	0,1 – 16 (Sb)
$\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{SnO}_2$	150	0,4720	0,3170	0,1 – 10 (Sn)
$\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}_2\text{TeO}_6$	200	0,4545	0,8990	2 – 4 (Te)
$\text{Na}_2\text{WO}_4$	$\text{Cr}_2\text{WO}_6$	150	0,4570	0,8860	0,02 – 1 (W)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$	230	0,4997	1,3621	5 – 125 (Fe)

На основании предшествующих исследований гетероэпитаксиального роста кристалла [15], предлагается модель строения формирующейся на двухфазном зародыше наночастицы  $\text{CrO}_2$ , которая представлена на рисунке 26.

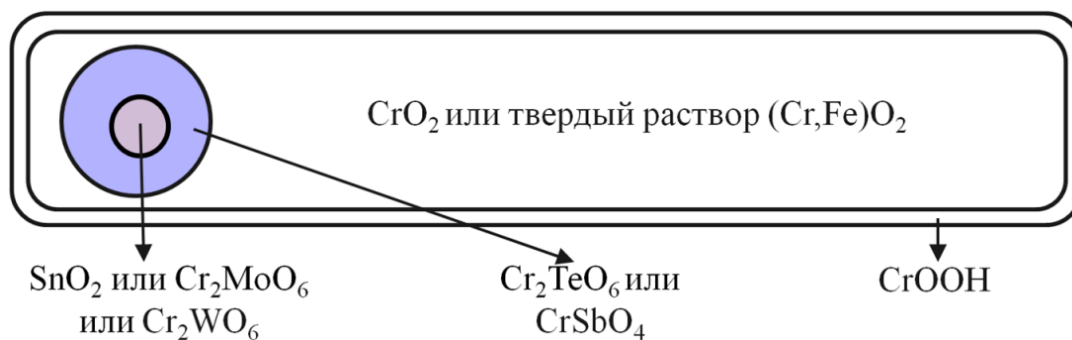


Рисунок 26 – Схематическое строение наномодифицированной частицы  $\text{CrO}_2$

В рассматриваемой модели предполагается, что в процессе гидротермального синтеза при  $150\text{ }^\circ\text{C}$  происходит формирование фаз  $\text{Cr}_2\text{MoO}_6$  или  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$  ( $\text{Cr}_{72}\text{Mo}_{36}\text{O}_{216}$  или  $\text{Cr}_{48}\text{W}_{24}\text{O}_{144}$ ), затем при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  на их поверхности должны расти частицы  $\text{SbCrO}_4$ , а при  $230\text{ }^\circ\text{C}$  начинаться кристаллизация  $\text{CrO}_2$ . В качестве добавки, предположительно осаждающейся на первичных зародышах  $\text{Cr}_2\text{MoO}_6$  или  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$  и тем самым контролирующей общие размеры зародышей, был использован модификатор – оксид сурьмы (III), образующий в гидротермальных условиях при взаимодействии с  $\text{CrO}_3$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  соединение  $\text{CrSbO}_4$ .

Согласно расчетам, основанным на предположении, что в каждом первичном зародыше  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$  содержится 24 атома вольфрама [1], с учетом количества атомов в  $0,0174$  ммоль W на 1 моль Cr, равном  $1,05 \cdot 10^{19}$  (исходя из числа Авогадро  $6,02 \cdot 10^{23}$ ), количество зародышевых частиц должно составить  $4,36 \cdot 10^{17}$  на 1 моль Cr. Зародыш должен включать  $24 C_{\text{Sb}}/C_{\text{W}}$  атомов Sb, где  $C_{\text{Sb}}$  и  $C_{\text{W}}$  – мольные концентрации элементов. В этом случае средний объем зародыша равен произведению числа атомов сурьмы на объем элементарной ячейки  $\text{CrSbO}_4$  ( $a_0 = 0,460$  нм,  $c_0 = 0,306$  нм,  $V = a_0^2 c_0 = 0,06475$  нм<sup>3</sup>). В предположении, что зародыш имеет сферическую форму, был определен его диаметр, который составил от 5,7 до 14 нм (таблица 8).

В случае функционирования всех зародышей можно также найти средний ожидаемый объем частицы  $\text{CrO}_2$ . Для этого сначала определено число атомов хрома в частице, равное  $24/C_{\text{W}}$ , где величина  $C_{\text{W}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$  моль / моль Cr. Средний объем частицы  $\text{CrO}_2$   $V_{\text{расч}}$  получен умножением числа атомов хрома на  $1/2$  объема элементарной ячейки  $\text{CrO}_2$ , так как элементарная ячейка содержит два атома. Если функционируют все созданные зародыши,  $V_{\text{расч}}$  должен быть равен  $4,0 \cdot 10^4$  нм<sup>3</sup> в каждом из проведенных синтезов.

Очевидно, что при создании сложных гетероэпитаксиальных зародышей будет, безусловно, существовать распределение зародышей по размеру. Например, при среднем

диаметре 12 нм будет присутствовать доля 11 нм и 13 нм зародышей. При этом общее число зародышей в рамках проверяемой модели будет сохраняться постоянным – один зародыш на 24 атома W.

Таблица 8 – Средние диаметры зародышей наночастиц  $\text{CrO}_2$

Обозначение образца	Ожидаемый средний диаметр зародыша, нм
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb1}$	5,7
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb2}$	7,3
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb6}$	10
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb8}$	11
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb10}$	12
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb13}$	13
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb16}$	14

Отличительной особенностью серии нанопорошков с модифицирующими добавками Sn и Te является изменение не размеров зародышевых кристаллов, а их количества путем регулирования концентрации зародышеобразующего реагента, формирующего первичные частицы ( $\text{SnO}_2$ ). Согласно предложенной модели (см. рисунок 26), двойная добавка  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  может работать аналогично модификаторам  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) –  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Первичной зародышевой фазой в данном случае предположительно выступает пептизированный диоксид олова, на поверхности которого гетероэпитаксиально может образовываться  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$  и затем –  $\text{CrO}_2$ . Для того чтобы наночастицы  $\text{SnO}_2$  выполняли свою функцию зародышеобразователей, их размер, согласно данным [21], не должен превышать 5 нм.

Модифицирующая добавка Fe вводилась в системы  $\text{CrO}_2\text{-Mo-Sb}$  и  $\text{CrO}_2\text{-Sn-Te}$  с целью увеличения коэрцитивной силы конечного продукта путем образования твердых растворов на поверхности и в теле частиц. В результате гидротермального синтеза в присутствии модифицирующих добавок соединений Sb, Te и Fe, согласно работе [66], могут образовываться фазы  $\text{FeSbO}_4$  или  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$ , а избыток железа замещает атомы хрома в диоксиде с образованием твердого раствора  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ . При малых концентрациях железо растворяется в  $\text{CrO}_2$  и не встраивается в зародышевую фазу, а его содержание в поверхностном слое не превышает среднюю концентрацию в частице. Таким образом,  $\text{Fe}^{3+}$  в модифицированном диоксиде хрома потенциально может находиться в решетке соединения, зародышевых частицах, оксигидроксиде хрома на поверхности частиц и в

побочном продукте  $(Cr_{1-x}Fe_x)_2O_3$ . В соответствии с [66], присутствие атомов железа способствует увеличению средней толщины частиц, уменьшению удельной поверхности образца и практически линейному повышению коэрцитивной силы, что может быть связано с концентрацией железа в поверхностном слое ферромагнитной фазы.

### 3.2 Исследование элементного состава модифицированных порошков

С целью проверки соответствия исходных концентраций вводимых реагентов и конечных продуктов реакции, а также отсутствия вредных примесей был произведен качественный и количественный элементный анализ методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии и аналитической химии.

Результаты исследования методом аналитической химии системы  $CrO_2$ -Mo-Sb, содержащей минимальные добавки модификаторов, приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Результаты химического анализа

Название образца	Концентрация элементов в продукте, массовых долей, %			
	Cr	O	Sb	Mo, не более
$CrO_2$	61,892	38,088	—	—
$CrO_{2Mo0,0044-Sb1}$	61,764	38,009	0,120	0,002
$CrO_{2Mo0,0044-Sb2}$	61,667	37,948	0,280	0,003
$CrO_{2Mo0,0044-Sb3}$	61,462	37,822	0,540	0,002
$CrO_{2Mo0,0044-Sb4}$	61,286	37,715	0,700	0,003
$CrO_{2Mo0,0044-Sb5}$	61,279	37,710	0,890	0,002
$CrO_{2Mo0,0044-Sb6}$	61,264	37,701	0,980	0,002
$CrO_{2Mo0,0044-Sb7}$	61,275	37,707	0,960	0,002

Образец  $CrO_2$  – это чистый диоксид хрома, без добавок. Аналитическая концентрация сурьмы в образцах с добавками варьируется от 0,12 до 0,98 массовых долей, %, то есть количество вводимого реагента (оксида сурьмы (III)) в исходном растворе соответствует содержанию сурьмы в конечном продукте. Аналитическая концентрация молибдена составляет величину около 0,002 массовых долей, %, что близко к соотношению масс исходных компонентов. Общая концентрация добавок в каждом образце не превышает 1,5 %. Наличие вредных примесных составляющих, превышающих 0,1 %, не обнаружено.

Результаты рентгенофлуоресцентного микроанализа для образцов системы  $CrO_2$ -Sn-Te и  $CrO_2$ -Te-Fe представлены в таблице 10. В виду ограничений метода определение

концентрации кислорода в исследуемых объектах не представляется возможным. Концентрация модифицирующих элементов во всех образцах, не содержащих железо, не превышает 0,0002 %.

Таблица 10 – Результаты элементного рентгенофлуоресцентного анализа

Название образца	Концентрация элементов в продукте, массовых долей, %			
	Cr	Sn	Te	Fe
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_{1,5}}$	99,99994	0,00002	0,00004	–
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_2}$	99,99993	0,00003	0,00004	–
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_{2,5}}$	99,99993	0,00003	0,00004	–
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_3}$	99,99994	0,00002	0,00004	–
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_4}$	99,99993	0,00003	0,00004	–
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_{1,5}}$	99,99994	0,00002	0,00004	–
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_2}$	99,99994	0,00002	0,00004	–
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_3}$	99,99992	0,00003	0,00005	–
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_4}$	99,99992	0,00003	0,00005	–
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_6}$	99,99992	0,00003	0,00005	–
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_{10}}$	99,99989	0,00007	0,00004	–
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_3-\text{Fe}_{50}}$	94,70584	0,00002	0,00004	5,29410
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_3-\text{Fe}_{75}}$	92,58874	0,00002	0,00004	7,41120
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_3-\text{Fe}_{100}}$	90,51092	0,00002	0,00004	9,48902
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_6-\text{Fe}_{50}}$	94,13304	0,00003	0,00005	5,86688
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_6-\text{Fe}_{75}}$	92,14786	0,00003	0,00005	7,85206
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_6-\text{Fe}_{125}}$	89,28072	0,00003	0,00005	10,71920

Картирование элементов по поверхности прессованных порошков показало, что с шагом 30 мкм распределение всех элементов в образцах равномерное, крупных включений не обнаружено. В качестве примера на рисунке 27 представлены графические карты элементов в образце  $\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}-\text{Sb}_1}$ . Яркость, контраст и количество отображаемых точек соответствуют массовому содержанию элемента в заданной области исследования. Несплошность графического отображения по элементам в заданной области образца (рисунки 27 в, 27 г) можно охарактеризовать малым содержанием этих элементов в образце.

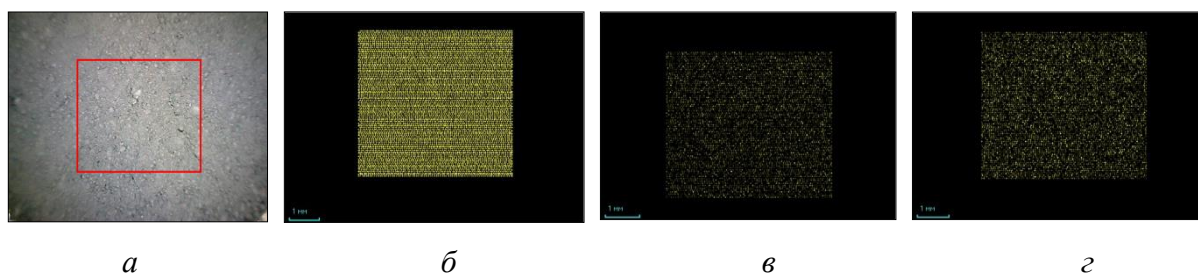


Рисунок 27 – Область исследования (а) и карты распределения Cr (б), W (в) и Sb (г) по поверхности образца  $\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}\text{Sb}_1}$

### 3.3 Определение фазового состава полученных материалов

Качественный фазовый анализ по данным рентгеновской дифрактометрии показал наличие во всех образцах, содержащих зародышеобразующие добавки Mo, Sb, Sn, Te, W, единственной фазы № 784277 (PDF2) [119] – оксида хрома (IV), что связано с малым массовым содержанием этих добавок (рисунок 28).

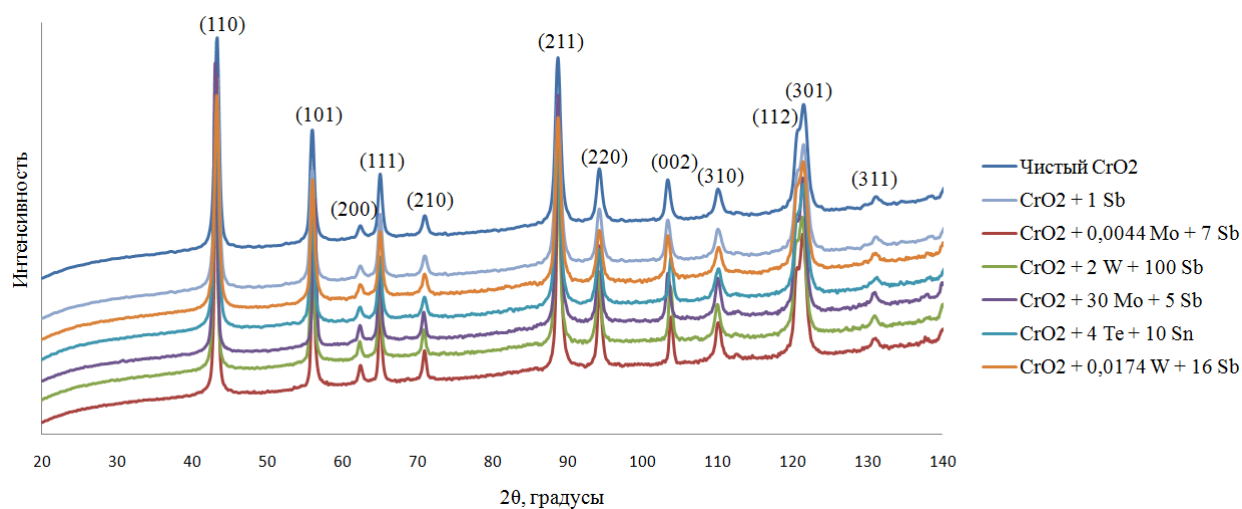


Рисунок 28 – Дифрактограммы нанопорошков  $\text{CrO}_2$  без добавления Fe

В системах с применением модифицирующей добавки Fe рентгенографически обнаруживается фаза № 351112 (PDF2) [119]  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$  (рисунки 29 – 31). Согласно литературным данным [39], при модифицировании  $\text{CrO}_2$  железом образуется структурно аналогичный твердый раствор  $(\text{Cr}, \text{Fe})\text{O}_2$ , что может быть доказано в результате анализа периодов кристаллической решетки.



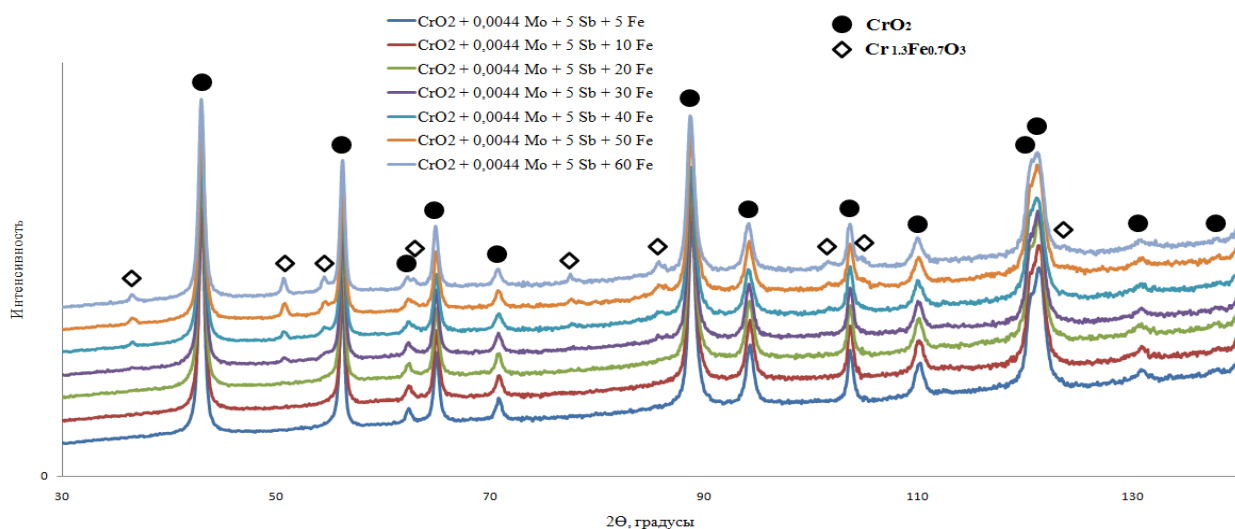


Рисунок 29 – Дифрактограммы нанопорошков  $\text{CrO}_2$  с добавками 0,0044 ммоль Мо, 5 ммоль Sn на 1 моль Cr и Fe

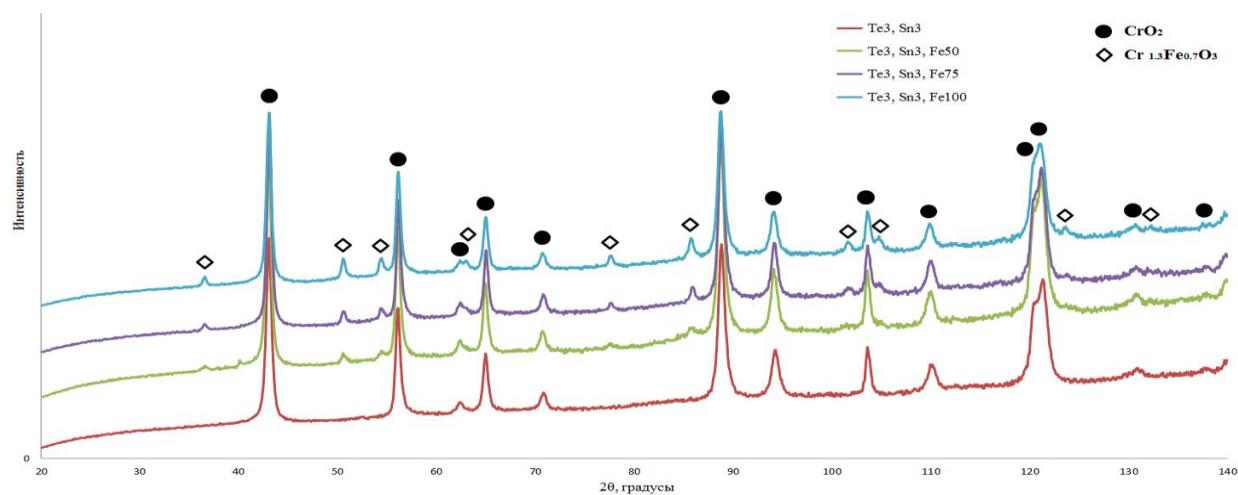


Рисунок 30 – Дифрактограммы нанопорошков  $\text{CrO}_2$  с добавками 3 ммоль Те, 3 ммоль Sn на 1 моль Cr и Fe

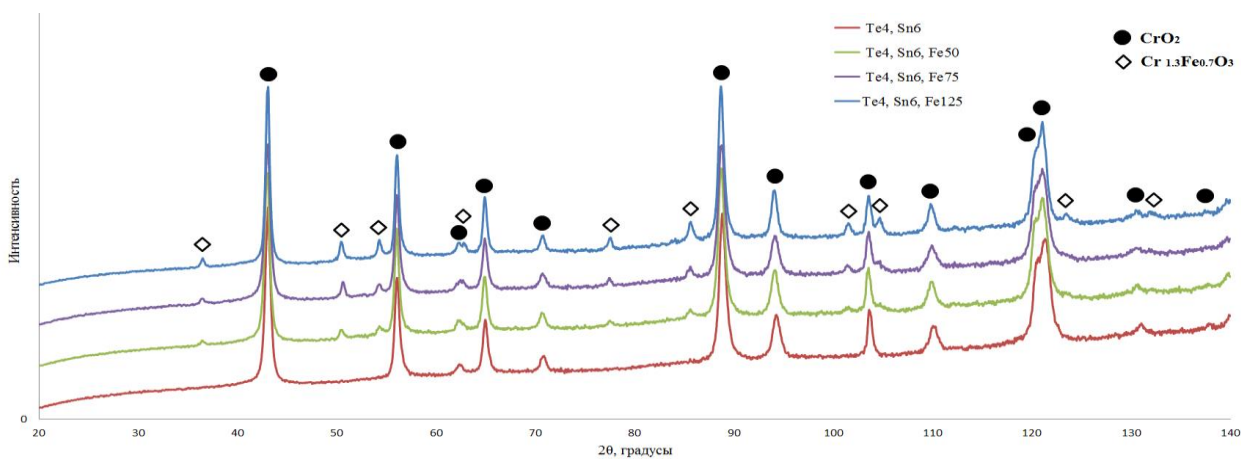


Рисунок 31 – Дифрактограммы нанопорошков  $\text{CrO}_2$  с добавками 4 ммоль Те, 6 ммоль Sn на 1 моль Cr и Fe

В таблице 11 приведены результаты полуколичественного фазового анализа для образцов с повышенным содержанием железа. Количество рентгенографически обнаруживаемой железосодержащей фазы не превышает 15 % и соизмеримо с исходной вводимой концентрацией модификатора  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Таблица 11 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа

Название образца	Объемная доля фазы, %	
	$\text{CrO}_2$ или $(\text{Cr,Fe})\text{O}_2$	$\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$
$\text{CrO}_{2\text{Te}2-\text{Sn}1,75-\text{Fe}50}$	96,2	3,8
$\text{CrO}_{2\text{Te}2-\text{Sn}1,75-\text{Fe}75}$	92,8	7,2
$\text{CrO}_{2\text{Te}2-\text{Sn}1,75-\text{Fe}100}$	89,6	10,4
$\text{CrO}_{2\text{Te}2-\text{Sn}1,75-\text{Fe}125}$	85,5	14,5
$\text{CrO}_{2\text{Te}3-\text{Sn}3-\text{Fe}50}$	95,4	4,6
$\text{CrO}_{2\text{Te}3-\text{Sn}3-\text{Fe}75}$	93,3	6,7
$\text{CrO}_{2\text{Te}3-\text{Sn}3-\text{Fe}100}$	87,4	12,6
$\text{CrO}_{2\text{Te}4-\text{Sn}6-\text{Fe}50}$	94,5	5,5
$\text{CrO}_{2\text{Te}4-\text{Sn}6-\text{Fe}75}$	90,3	9,7
$\text{CrO}_{2\text{Te}4-\text{Sn}6-\text{Fe}125}$	87,1	12,9
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044-\text{Sb}5-\text{Fe}5}$	100,0	–
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044-\text{Sb}5-\text{Fe}10}$	100,0	–
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044-\text{Sb}5-\text{Fe}20}$	100,0	–
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044-\text{Sb}5-\text{Fe}30}$	98,3	1,7
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044-\text{Sb}5-\text{Fe}40}$	96,1	3,9
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044-\text{Sb}5-\text{Fe}50}$	94,7	5,3
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044-\text{Sb}5-\text{Fe}60}$	92,8	7,2

Согласно данным фотоэлектронной спектроскопии, спектр  $\text{Cr}2p$  представляет собой дублет пиков  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$ , обусловленных спин-орбитальным расщеплением уровня  $\text{Cr}2p$ , отношение интегральных интенсивностей (площадей пиков)  $2p_{1/2}$  и  $2p_{3/2}$  составляет 0,5 и энергетическое расстояние между пиками – 9,2 в металлическом хrome и 9,8 эВ в оксиде  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Аппроксимация выполнялась для пика  $\text{Cr}2p_{3/2}$ . Наилучший результат получен при разложении спектра с мультиплетом от  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  по [131]. Результат аппроксимации спектра  $\text{Cr}2p_3$  представлен в таблице 12 и на рисунке 32. Погрешность определения интегральной интенсивности  $\text{Cr}^{6+}$  составляла  $\pm 3\%$ .

Таблица 12 – Результаты аппроксимации спектра Cr2p3

Пики	Мультиплет Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					Пик 2	Пик 3	Пик 4
E <sub>св</sub>	575,5	576,5	577,3	578,3	578,9	576,6	578,0	579,7
Интерпретация химического состояния Cr	Оксид Cr <sup>3+</sup>					Оксид Cr <sup>4+</sup>	Гидроксиды Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>4+</sup> , Cr <sup>5+</sup>	Оксид Cr <sup>6+</sup>
Интегральная интенсивность, %	40					27	20	13

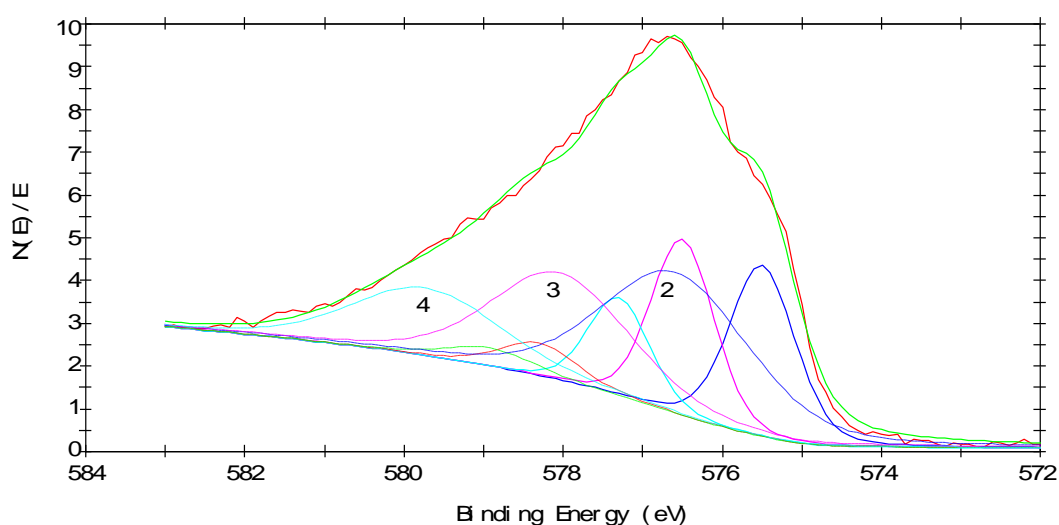


Рисунок 32 – Аппроксимация спектра Cr2p3 на исходной поверхности (съемка при монохроматическом возбуждении)

Надежным индикатором Cr<sup>4+</sup> является пик кислорода в спектре O1s, расположенный на самой низкой энергии – 529,0 эВ (рисунок 33). Пик № 2, соответствующий энергии 529,9 эВ, относится к соединениям Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, и, возможно, к оксиду Cr<sup>5+</sup>; пик № 3 при 531,3 эВ – это гидроксиды, а пик № 4 при 533,0 эВ – это молекулы воды и адсорбированный кислород. Полученная энергия связи E<sub>св</sub> для иона Cr<sup>6+</sup> совпадает со справочными значениями для CrO<sub>3</sub> и не вызывает сомнений в интерпретации. Относительная интенсивность находится в диапазоне 10 – 16 %.

Для образца CrO<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>–Sn<sub>6</sub>–Fe<sub>125</sub>, содержащего модифицирующие добавки Sn (6 ммоль), Te (4 ммоль) и Fe (125 ммоль), производились растирание и травление с целью определения атомных концентраций элементов (таблица 13). Отношение C/Cr приведено для того, чтобы оценить эффективность удаления слоя поверхностных углеводородных загрязнений при травлении.

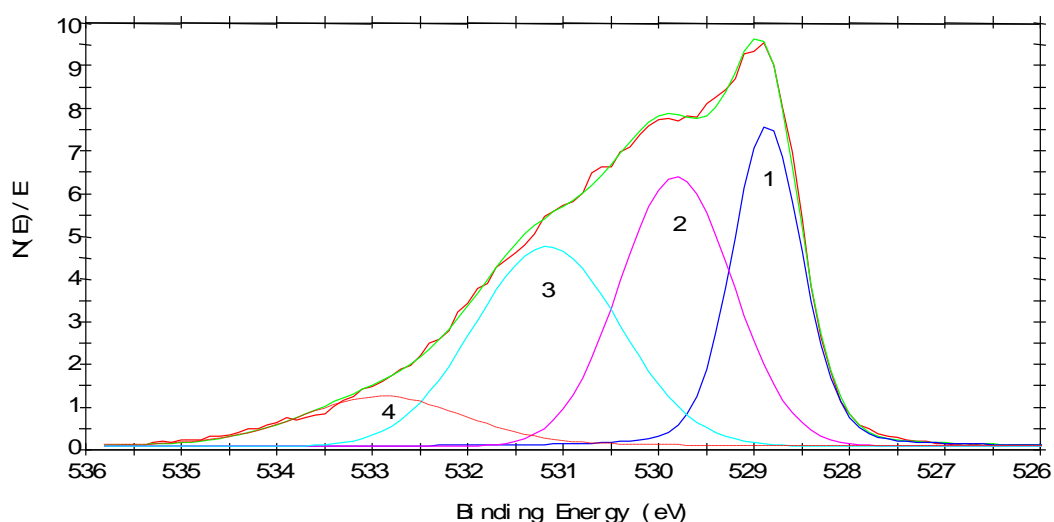


Рисунок 33 – Аппроксимация спектра O1s на исходной поверхности (съемка при монохроматическом возбуждении)

Таблица 13 – Отношения атомных концентраций элементов (C, Fe, Sn) к атомной концентрации Cr

Время травления, мин	C/Cr	Fe/Cr		Sn/Cr
		2p	3p	
0	0,6 – 0,7	0,04 – 0,05	0,05	0,007 – 0,100
3	0,04	0,05 – 0,07	0,08 – 0,10	0,005
8	–	0,04 – 0,06	0,09	0,002
18	–	0,04	0,10	0,002 – 0,004

Небольшой градиент концентраций присутствует только для олова, потому что его присутствие на поверхности образца до травления выше, чем после травления. Это может быть обусловлено наличием в исследуемом образце большого количества непрореагировавших зародышей. Для Fe/Cr этого не наблюдалось. На рисунке 34 представлены обзорные спектры на исходной поверхности и после травления в течение 18 минут. Как видно, после травления вид спектра не изменился.

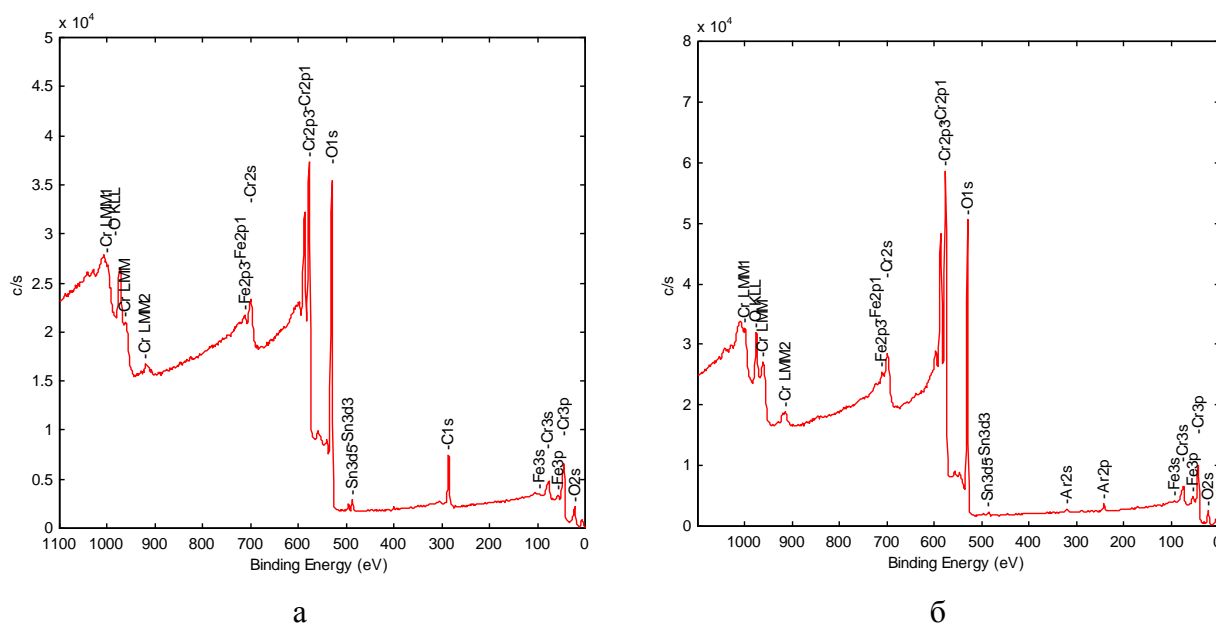
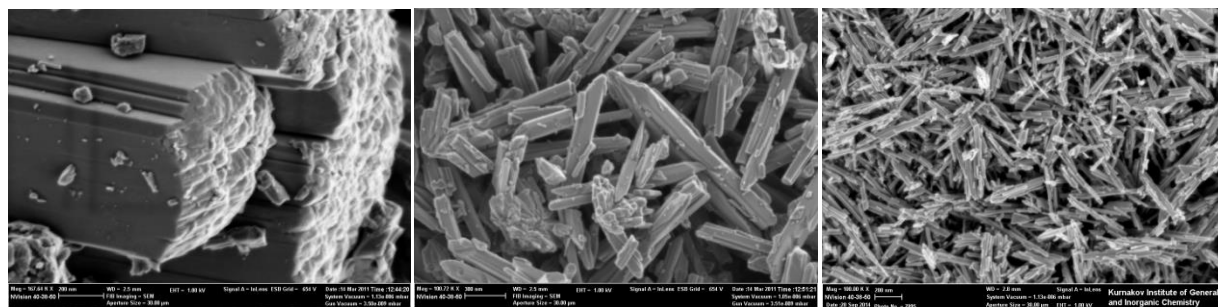


Рисунок 34 – Обзорные спектры на исходной поверхности после растирания (а) и после травления в течение 18 мин (б)

### 3.4 Морфология порошков $\text{CrO}_2$ в зависимости от вида и количества модификаторов

На рисунке 35 представлены микрофотографии порошков, полученных методом СЭМ. Образец  $\text{CrO}_2$  (рисунок 35 а), представляющий собой чистый диоксид, без модификаторов, состоит из частиц, имеющих форму параллелепипеда, основание которого по форме близко к квадрату. Поверхность боковых граней представляет собой ровные плоские поверхности. Длина частиц достигает 10 мкм. Средний размер стороны основания составляет около 3 мкм. При высоком увеличении видно, что частицы состоят из плотных агрегатов пластин, равных по длине самой частице, с поперечным диаметром примерно 100 нм.

При добавлении зародышеобразующей добавки соединения сурьмы (рисунок 35 б) агрегирование нанопорошка не наблюдается. Модифицированные наночастицы приобретают близкую к игольчатой форму, а их средний размер уменьшается на порядок по сравнению с чистым диоксидом хрома. Использование одновременно двух зародышеобразователей соединений Sb и W (рисунок 35 в) приводит к ещё большему диспергированию материала: размер магнитных кристаллов уменьшается на 2 порядка по отношению к образцу  $\text{CrO}_2$  без добавок. При этом величина форм-фактора повышается, что способствует увеличению коэрцитивной силы материала.



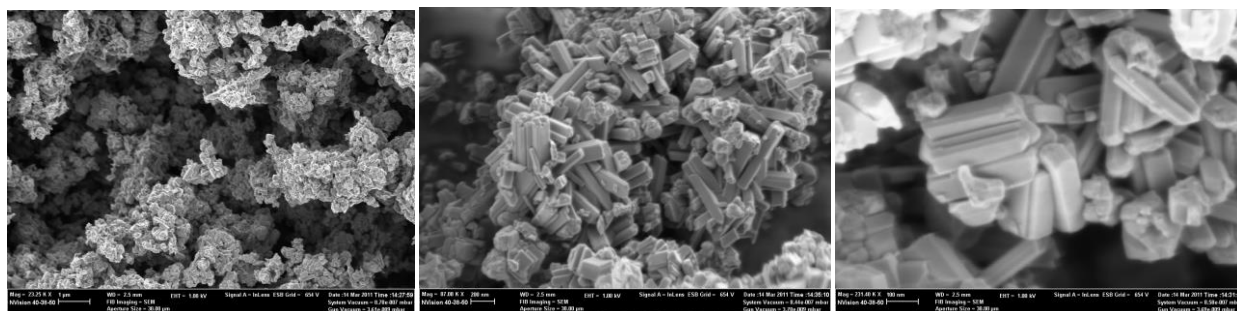
а

б

в

Рисунок 35 – Изображения СЭМ чистого нанопорошка  $\text{CrO}_2$  (а), с модифицирующей добавкой 1 ммоль  $\text{Sb}$  (б) и с двумя модифицирующими добавками 0,0174 ммоль  $\text{W}$  и 16 ммоль  $\text{Sb}$  (в) при одинаковом увеличении

На рисунке 36 представлены изображения нанопорошка  $\text{CrO}_2$  с пластинчатой морфологией, полученного в присутствии модифицирующих добавок  $\text{Mo}$  и  $\text{Sb}$ . Отношение диаметра частицы к ее длине при этом увеличивается, агрегирующие частицы приобретают форму, близкую к параллелепипеду.



а

б

в

Рисунок 36 – Изображения СЭМ образца с модифицирующими добавками 30 ммоль  $\text{Mo}$  и 5 ммоль  $\text{Sb}$  при разных увеличениях

В системе  $\text{CrO}_2 - \text{Mo} - \text{Sb}$  (рисунок 37) с постоянным содержанием  $\text{Mo}$ , равным 0,0044 ммоль на 1 моль  $\text{Cr}$ , и переменной концентрацией  $\text{Sb}$ : от 1 до 7 ммоль на 1 моль  $\text{Cr}$ , наблюдается изменение размеров, формы и расположения частиц. С увеличением количества вторичного зародышеобразователя – соединения  $\text{Sb}$  порошок приобретает форму, близкую к игольчатой, понижается склонность к агрегированию. Поперечный размер частиц заметно уменьшается, а их длина при этом растет или остается неизменной.

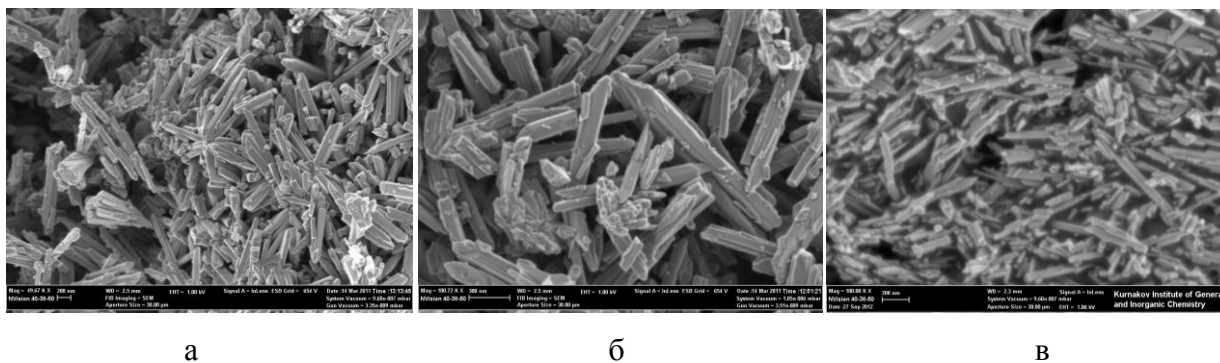


Рисунок 37 – Изображения СЭМ нанопорошков  $\text{CrO}_2$  с модифицирующими добавками 0,0044 ммоль Mo и Sb различного содержания: а – 1 ммоль, б – 5 ммоль, в – 7 ммоль

Аналогичным образом действует комбинированная добавка соединений W и Sb (рисунок 38) с постоянной концентрацией W, равной 0,0174 ммоль на 1 моль Cr, и переменной концентрацией Sb: от 1 до 16 ммоль на 1 моль Cr. Средний линейный диаметр образца  $\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}\text{Sb}_1}$  (рисунок 38 а) составляет более 100 нм. Частицы имеют пластинчатую форму. При добавлении 2 ммоль Sb (образец  $\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}\text{Sb}_2}$ ) средний размер уменьшается примерно в 2 раза (рисунок 38 б).

Дальнейшее повышение концентрации сурьмы, сопровождающееся увеличением среднего размера зародышей, приводит к уменьшению среднего линейного диаметра наночастиц. Образец с добавкой 16 ммоль Sb имеет средние линейный размеры около 30 – 40 нм (рисунок 38 в), при этом форма наночастиц также становится близка к игольчатой. Таким образом, изменение количества сурьмы от 1 до 16 ммоль на 1 моль Cr приводит к уменьшению средних арифметических диаметров почти в 4 раза.

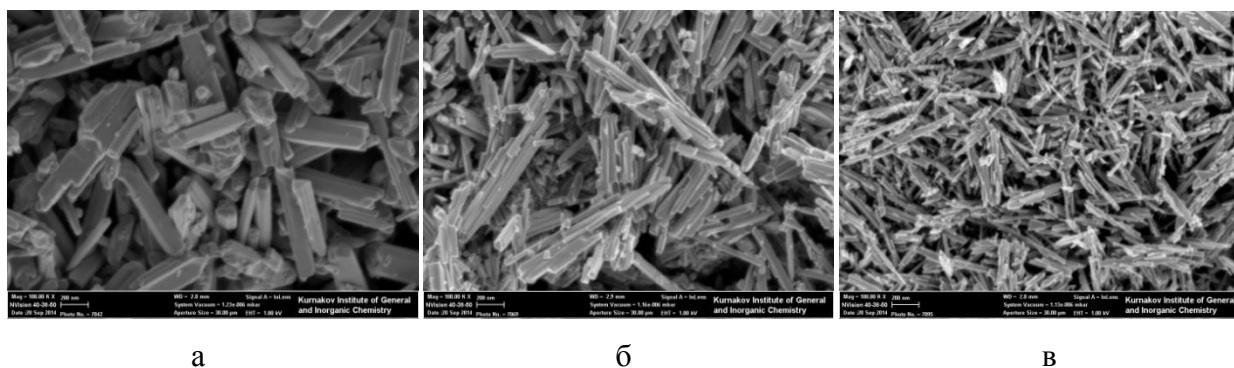


Рисунок 38 – Изображения СЭМ нанопорошков  $\text{CrO}_2$  с модифицирующими добавками 0,0174 ммоль W и Sb различного содержания: а – 1 ммоль, б – 2 ммоль, в – 16 ммоль

При малых концентрациях вводимого модификатора Sn при 150 °С образуются наночастицы SnO<sub>2</sub> с постоянным средним поперечным размером кристаллов, равным 5 нм. С повышением количества олова происходит увеличение число затравок для роста частиц CrO<sub>2</sub>. Морфология и размер частиц при этом, как показано на рисунках 39 – 41, с ростом содержания добавки Sn практически не изменяется, что может быть обусловлено низкой долей зародышей, участвующих в процессе гетероэпитаксиального роста. При высоком увеличении на снимках прослеживается мелкая фракция с размерами частиц в несколько нанометров (рисунок 46 б), которая, по-видимому, представляет собой непрореагировавшие зародыши SnO<sub>2</sub> продолговатой формы. При увеличении концентрации Sb их доля возрастает.

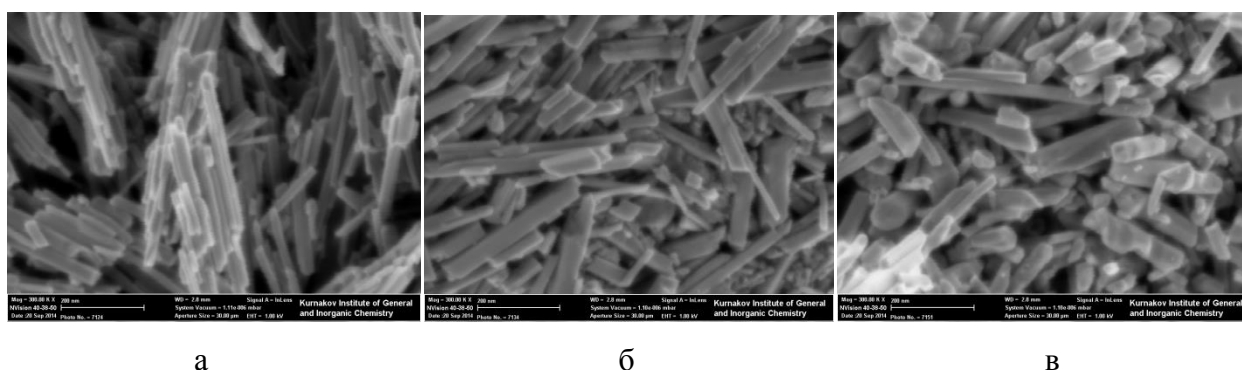


Рисунок 39 – Изображения СЭМ нанопорошков CrO<sub>2</sub> с модифицирующими добавками 2 ммоль Те и Sn различного содержания: а – 1,75 ммоль, б – 3 ммоль, в – 6 ммоль

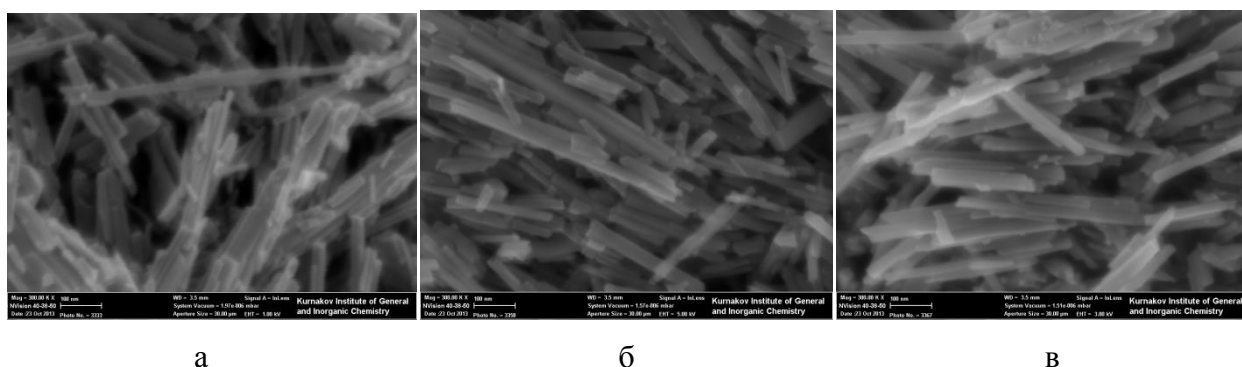


Рисунок 40 – Изображения СЭМ нанопорошков CrO<sub>2</sub> с модифицирующими добавками 3 ммоль Те и Sn различного содержания: а – 1,5 ммоль, б – 3 ммоль, в – 4 ммоль



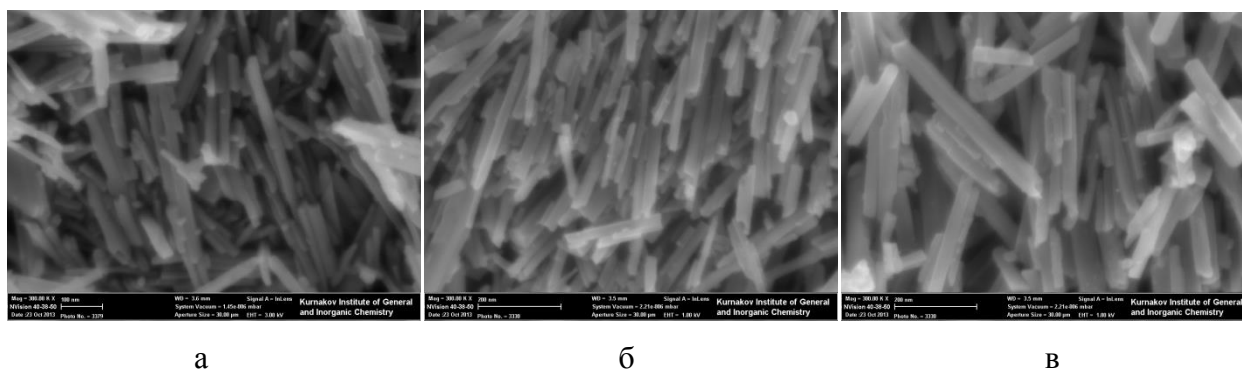


Рисунок 41 – Изображения СЭМ нанопорошков  $\text{CrO}_2$  с модифицирующими добавками 4 ммоль Te и Sn различного содержания: а – 1,5 ммоль, б – 6 ммоль, в – 10 ммоль

На рисунках 42 – 44 представлены нанопорошки, содержащие различные зародышеобразующие элементы (Mo-Sb, Sn-Te) и модифицирующую добавку Fe, вводимую с целью увеличения коэрцитивной силы. Морфология и дисперсность этих материалов связаны с концентрацией в них железосодержащей фазы – твердого раствора  $(\text{Cr, Fe})\text{O}_2$ . По результатам электронной микроскопии данная фаза способствует увеличению форм-фактора частиц. Однако, согласно данным количественного фазового анализа (таблица 3.4), при содержании от 30 ммоль Fe на 1 моль Cr и выше (рисунки 42 б, в, 43, 44) в материале присутствует фаза  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ , которую хорошо видно на снимках в виде довольно крупных включений с ограниченной формой частиц (рисунок 47 б, в). Количество таких кристаллов пропорционально увеличивается с повышением концентрации железа, согласно данным рентгеновской дифрактометрии (см. таблицу 10). Помимо этого, присутствие фазы  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$  в количестве, превосходящем 6 объемных долей, %, по-видимому, способствует слипанию частиц (рисунки 43 в, 44 в).

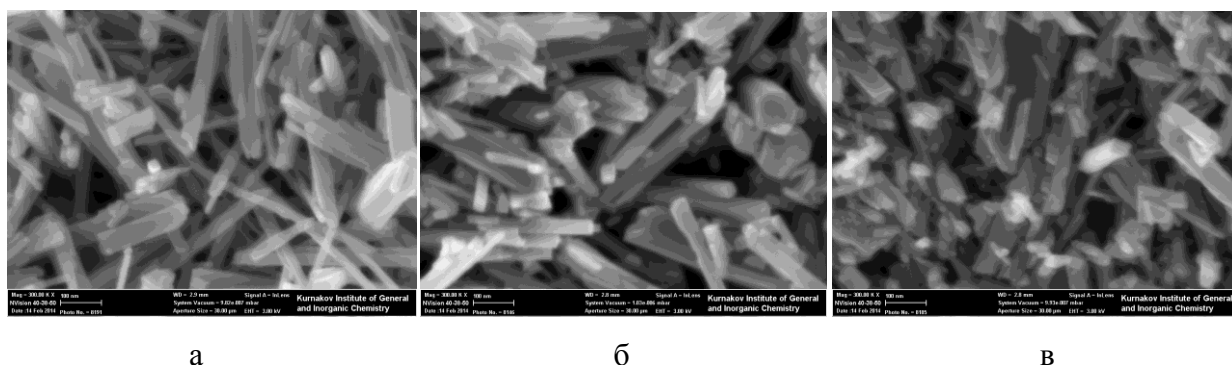


Рисунок 42 – Изображения СЭМ нанопорошков  $\text{CrO}_2$  с модифицирующими добавками 0,0044 ммоль Mo, 5 ммоль Sb и Fe различного содержания: а – 5 ммоль, б – 30 ммоль, в – 60 ммоль

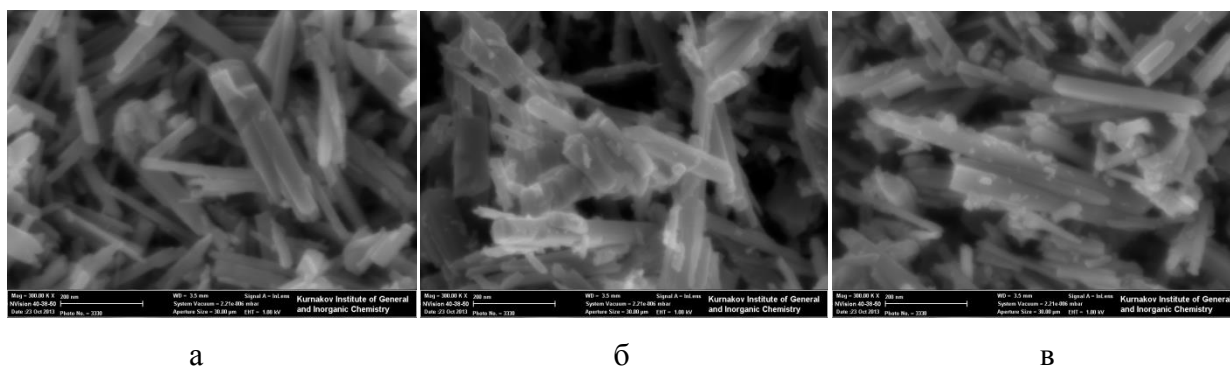


Рисунок 43 – Изображения СЭМ нанопорошков  $\text{CrO}_2$  с модифицирующими добавками 3 ммоль Te, 3 ммоль Sn и Fe различного содержания: а – 50 ммоль, б – 75 ммоль, в – 100 ммоль

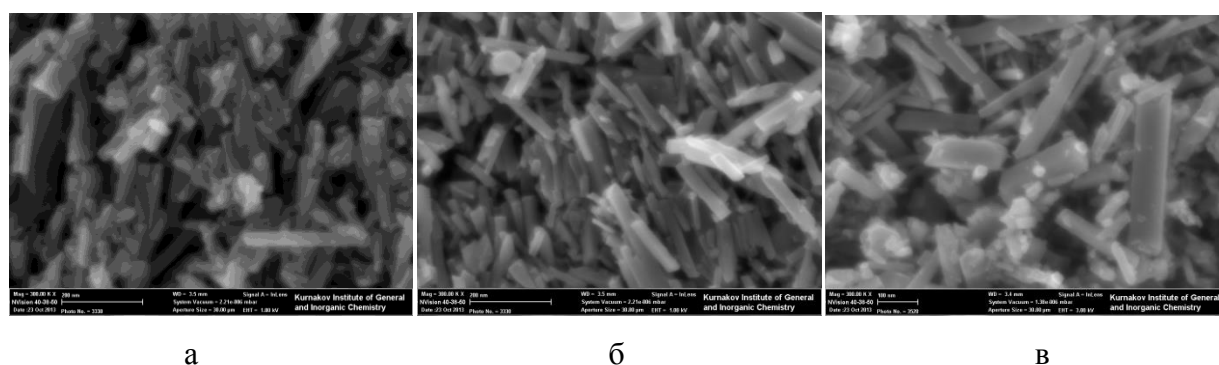
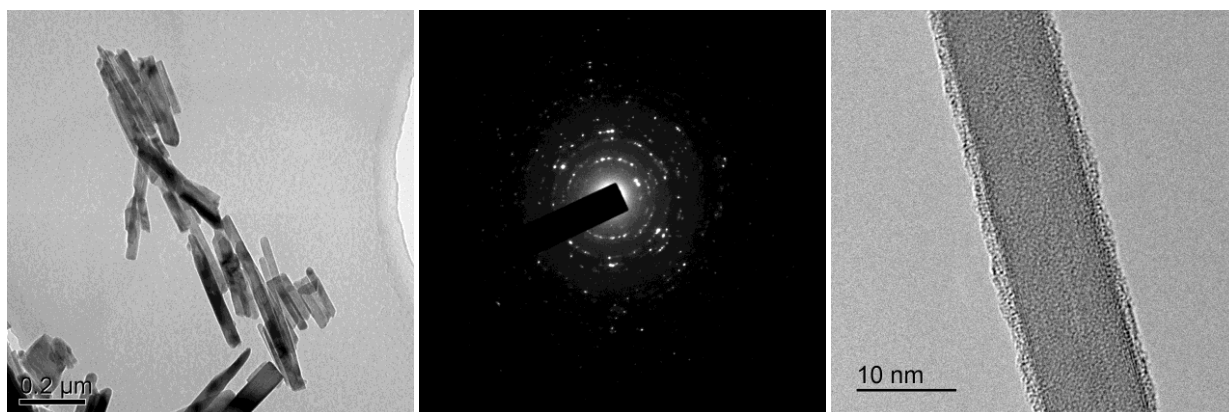


Рисунок 44 – Изображения СЭМ нанопорошков  $\text{CrO}_2$  с модифицирующими добавками 4 ммоль Te, 6 ммоль Sn и Fe различного содержания: а – 50 ммоль, б – 75 ммоль, в – 125 ммоль

На рисунках 45 – 49 представлены изображения, полученные с помощью ПЭМ высокого разрешения. На снимках хорошо видно кристаллическую структуру наночастиц диоксида хрома (рисунки 45 в, 48 б), его функциональных (рисунок 49) и непрореагировавших (рисунок 46) зародышей, а также производных хромсодержащих фаз: сложного оксида  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$  (рисунок 47 б. в), образующегося в результате модифицирования оксидом железа (III), и тонкую гидроксидную пленку  $\text{CrOOH}$  (рисунок 47 в), формирующуюся в результате реакции гидратации (за счет взаимодействия с водой).

На электронограммах всех образцов, синтезированных без применения модификатора соединения железа, были зафиксированы рефлексы единственной фазы –  $\text{CrO}_2$ , что является подтверждением результатов рентгеновской дифрактометрии.



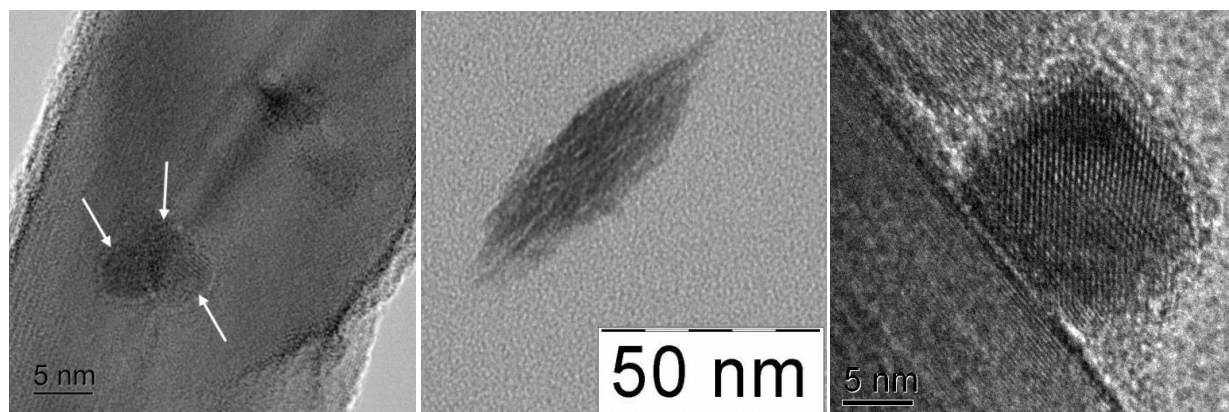
а

б

в

Рисунок 45 – Результаты ПЭМ: а – наночастицы образца  $\text{CrO}_{2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_7}$ , б – электронограмма частиц образца  $\text{CrO}_{2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_7}$ , в – наночастица образца  $\text{CrO}_{2\text{Te}_4\text{-Sn}_6\text{-Fe}_{50}}$  при высоком разрешении

На рисунке 46 приведены снимки нереализованных зародышей для систем с различным качественным составом модифицирующих добавок. На изображениях высокого разрешения хорошо видно, что кристаллы, формирующие первичные зародыши, имеют различную морфологию и размеры.



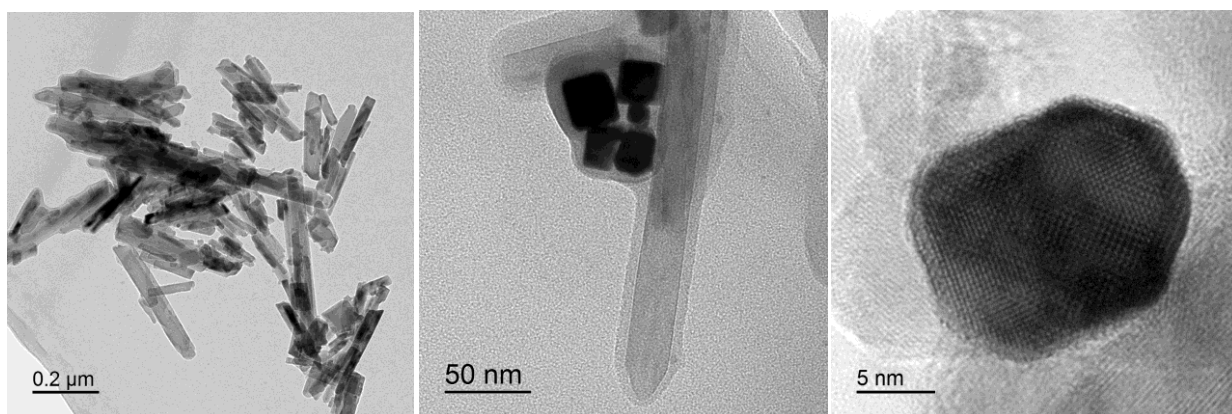
а

б

в

Рисунок 46 – Нереализованные зародыши при высоком разрешении: а – образец  $\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_1}$ , б – образец  $\text{CrO}_{2\text{Te}_4\text{-Sn}_{10}}$ , в – образец  $\text{CrO}_{2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_7}$

На рисунке 47 б, в отчетливо прослеживаются частицы, относящиеся к фазе  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$  (см. таблицу 10), образующейся в результате избыточного (более 60 ммоль на 1 моль Cr) введения модифицирующей добавки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Кристаллическое строение ограниченных частиц подтверждается наличием атомной решетки на изображении 47 в.



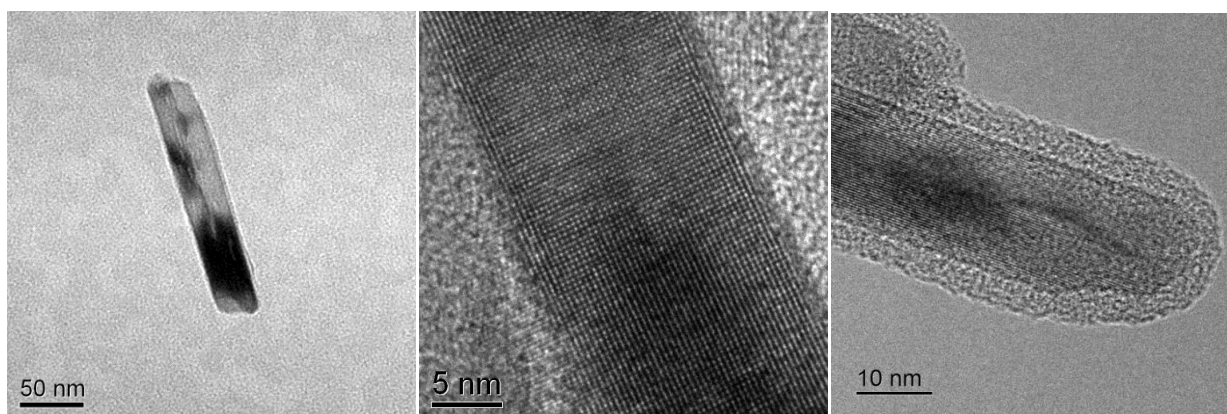
а

б

в

Рисунок 47 – Результаты ПЭМ для образцов с железом: а – образец  $\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_3\text{-Fe}_{100}$ , б – частицы фазы  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$  образца  $\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_6\text{-Fe}_{125}$ , в – частица фазы  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$  образца  $\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_5\text{-Fe}_{60}$

Согласно, рисунку 48 а при синтезе диоксида хрома в присутствии модифицирующих добавок образующиеся стержни диоксида хрома могут быть не только моно- или поликристаллами, но и сдвоенными частицами, содержащими два морфологических элемента в своем составе и, вероятно, имеющими общий центр зарождения, что следует учитывать при расчете их среднего линейного размера.



а

б

в

Рисунок 48 – Результаты ПЭМ: а – сдвоенные частицы образца  $\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_3$ , б – кристаллическая структура образца  $\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_6$ , в – тонкий гидроксидный слой на поверхности наночастицы образца  $\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_{10}$

Обнаружение кристаллов-зародышей в наностержнях усложняется схожим набором кристаллографических параметров модификаторов, составляющих зародыши, и диоксида хрома (таблица 7). На рисунке 49 б обозначено предполагаемое очертание

затравки для роста стержней  $\text{CrO}_2$  в присутствии модифицирующих добавок соединений Mo и Sb. Внутреннее кольцо –  $\text{Cr}_2\text{MoO}_6$ , внешнее кольцо –  $\text{CrSbO}_4$ , диаметр которого около 10 нм. Место расположения зародыша в частице и его размер, по-видимому, может способствовать получению двудоменных частиц вместо однодоменных путем их роста из одного зародыша при сохранении единой оси кристалла.

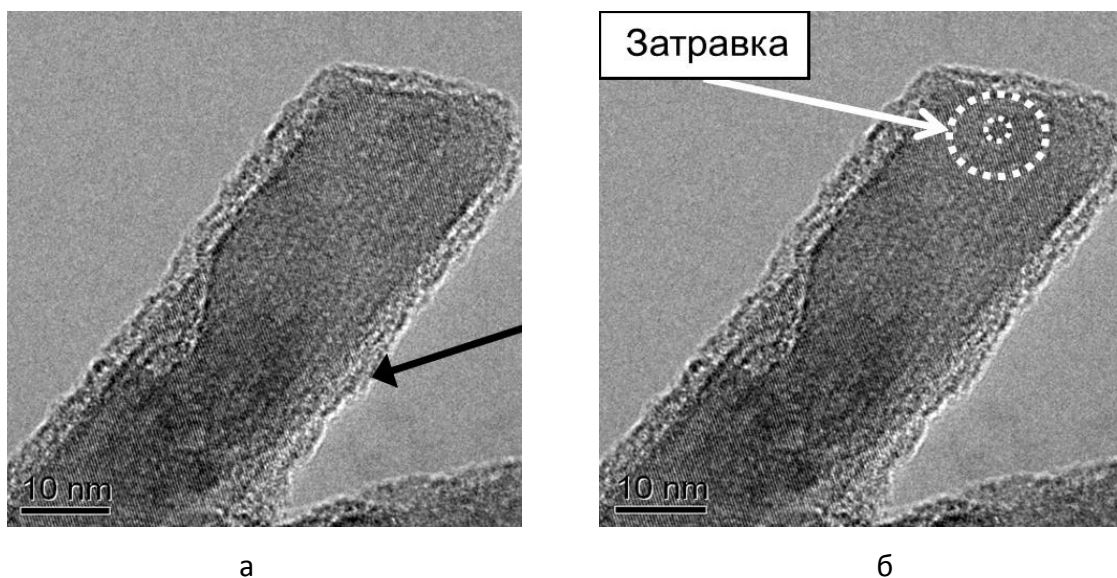


Рисунок 49 – Результаты ПЭМ: а – поверхностная пленка  $\text{CrOOH}$  образца  $\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{Sb}1}$ , б – очертание затравки наночастицы  $\text{CrO}_2$

### 3.5 Выводы по третьей главе

Показано, что двухступенчатый гетероэпитаксиальный рост кристаллов в гидротермальных условиях позволяет управлять конечными размерами магнитных наночастиц в широких пределах, что достигается путем контроля количества зародышевых частиц и их диаметров. Количество частиц определяется концентрацией соответствующего модификатора, из которого формируются первичные зародышевые кристаллы. А варьирование общего диаметра зародышевой фазы становится возможным благодаря введению второй добавки, гетероэпитаксиально образующей кристаллическую оболочку необходимой толщины. При этом для достижения максимальной дисперсности частиц необходимым условием является равенство диаметров зародышевой фазы и основного материала ( $\text{CrO}_2$ ). Регулируя концентрацию добавок, можно управлять свойствами магнитного материала.

Произведена характеристика нанопорошков диоксида хрома, полученных гидротермальным способом в присутствии двойных и тройных модифицирующих

соединений: качественный и количественный состав всех образцов соответствует ожидаемому. Элементный анализ показал наличие малых концентраций модификаторов в нанопорошках и отсутствие вредных примесей в пределах заданной точности. По данным рентгенофазового анализа, продукт в большинстве случаев регистрировался как чистый  $\text{CrO}_2$  со структурой типа рутила, так как, за исключением добавки Fe, содержал не более 20 – 30 ммоль модифицирующего элемента на 1 моль Cr. В системах с применением модификатора Fe также обнаруживается фаза  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$  образующаяся в результате избыточного (более 60 ммоль на 1 моль Cr) введения добавки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Согласно расчетам, основанным на предположении, что в каждом первичной зародышевом кристалле  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$  содержится 24 атома вольфрама, ожидаемый средний диаметр затравки сферической формы должен составлять от 5,7 до 14 нм для системы с зародышеобразующими добавками W и Sb.

Влияние модифицирующих добавок проявляется в изменении морфологии и увеличении дисперсности. Варьируя составом и концентрацией модификаторов, можно получать наноразмерные магнитные частицы различной морфологии: как близкой к игольчатой, так и к пластинчатой. Согласно данным электронной микроскопии, не зафиксировано, чтобы толщина частицы оказывалась меньше толщины гетероэпитаксиального зародыша, на котором она образуется. В образцах с повышенным содержанием модифицирующих элементов обнаружены мелкие включения, представляющие собой непрореагировавшие зародыши различной формы. На поверхности частиц зафиксирован тонкий гидроксидный слой  $\text{CrOOH}$ , по-видимому, формирующийся в результате реакции гидратации.

## 4 РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 4.1 Определение уровня микроискажений в частицах CrO<sub>2</sub>

Согласно кинематической теории рассеяния, необходимым условием для возможности анализа размеров областей когерентного рассеяния CrO<sub>2</sub> по результатам рентгеновской дифрактометрии является отсутствие в материале микроискажений, которые могут образовываться в процессе получения наночастиц в гидротермальных условиях. В таблице 14 представлены результаты расчета отношений истинных физических уширений плоскостей второго  $\beta_{(220)}$  и первого  $\beta_{(110)}$  порядков отражения полученных образцов, а также отношения косинусов  $\cos\theta_{(110)}/\cos\theta_{(220)}$  и тангенсов  $2 \cdot \text{tg}\theta_{(220)}/\text{tg}\theta_{(110)}$  соответствующих брегговских углов.

Таблица 14 – Результаты анализа на наличие микроискажений

Название образца	$\theta_{(110)}$ , радианы	$\theta_{(220)}$ , радианы	$\beta_{(110)}$	$\beta_{(220)}$	$\beta_{(220)}/\beta_{(110)}$	$\cos\theta_{(110)}/\cos\theta_{(220)}$	$2 \cdot \text{tg}\theta_{(220)}/\text{tg}\theta_{(110)}$
1	2	3	4	5	6	7	8
CrO <sub>2</sub>	21,50	47,15	0,007	0,008	1,173	1,368	5,475
CrO <sub>2</sub> Sb <sub>1</sub>	21,61	47,17	0,007	0,008	1,124	1,368	5,477
CrO <sub>2</sub> W <sub>2</sub> -Sb <sub>100</sub>	21,57	47,15	0,006	0,008	1,249	1,367	5,455
CrO <sub>2</sub> W <sub>0,0029</sub> -Sb <sub>3</sub>	21,58	47,19	0,008	0,007	0,826	1,368	5,460
CrO <sub>2</sub> W <sub>0,0058</sub> -Sb <sub>3</sub>	21,60	47,21	0,008	0,009	1,113	1,369	5,459
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>30</sub> -Sb <sub>5</sub>	21,56	47,13	0,006	0,008	1,307	1,367	5,452
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> -Sb <sub>1</sub>	21,52	47,12	0,008	0,008	1,087	1,367	5,463
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> -Sb <sub>2</sub>	21,50	47,11	0,006	0,008	1,260	1,367	5,465
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> -Sb <sub>3</sub>	21,52	47,12	0,008	0,009	1,101	1,367	5,462
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> -Sb <sub>4</sub>	21,52	47,12	0,008	0,009	1,210	1,367	5,462
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> -Sb <sub>5</sub>	21,54	47,13	0,007	0,008	1,107	1,367	5,459
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> -Sb <sub>6</sub>	21,55	47,13	0,007	0,009	1,293	1,367	5,456
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> -Sb <sub>7</sub>	21,68	47,14	0,010	0,011	1,176	1,366	5,423
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> -Sb <sub>5</sub> -Fe <sub>5</sub>	21,50	47,13	0,006	0,007	1,083	1,367	5,470
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> -Sb <sub>5</sub> -Fe <sub>10</sub>	21,53	47,12	0,007	0,006	0,836	1,367	5,460
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> -Sb <sub>5</sub> -Fe <sub>20</sub>	21,51	47,11	0,007	0,009	1,301	1,367	5,464
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> -Sb <sub>5</sub> -Fe <sub>30</sub>	21,51	47,09	0,008	0,009	1,164	1,366	5,458
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> -Sb <sub>5</sub> -Fe <sub>40</sub>	21,51	47,08	0,009	0,009	1,105	1,366	5,457

Продолжение таблицы 14

1	2	3	4	5	6	7	8
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{-Sb}5\text{-Fe}50}$	21,50	47,09	0,008	0,007	0,882	1,367	5,462
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{-Sb}5\text{-Fe}60}$	21,48	47,05	0,006	0,008	1,345	1,366	5,459
$\text{CrO}_{2\text{Te}2\text{-Sn}1}$	21,61	47,16	0,009	0,011	1,185	1,367	5,444
$\text{CrO}_{2\text{Te}2\text{-Sn}1,75}$	21,61	47,17	0,010	0,010	0,963	1,368	5,448
$\text{CrO}_{2\text{Te}2\text{-Sn}3}$	21,62	47,16	0,010	0,011	1,047	1,367	5,443
$\text{CrO}_{2\text{Te}2\text{-Sn}6}$	21,53	47,11	0,010	0,010	1,004	1,367	5,458
$\text{CrO}_{2\text{Te}2\text{-Sn}1,75\text{-Fe}50}$	21,59	47,11	0,009	0,006	0,655	1,366	5,439
$\text{CrO}_{2\text{Te}2\text{-Sn}1,75\text{-Fe}75}$	21,57	47,09	0,010	0,010	1,069	1,366	5,442
$\text{CrO}_{2\text{Te}2\text{-Sn}1,75\text{-Fe}100}$	21,58	47,06	0,010	0,011	1,056	1,365	5,435
$\text{CrO}_{2\text{Te}2\text{-Sn}1,75\text{-Fe}125}$	21,59	47,07	0,010	0,009	0,848	1,365	5,432
$\text{CrO}_{2\text{Te}3\text{-Sn}1,5}$	21,50	47,12	0,009	0,009	1,079	1,367	5,470
$\text{CrO}_{2\text{Te}3\text{-Sn}2}$	21,49	47,12	0,009	0,010	1,123	1,367	5,470
$\text{CrO}_{2\text{Te}3\text{-Sn}2,5}$	21,52	47,12	0,008	0,007	0,857	1,367	5,463
$\text{CrO}_{2\text{Te}3\text{-Sn}3}$	21,50	47,12	0,005	0,005	1,021	1,367	5,469
$\text{CrO}_{2\text{Te}3\text{-Sn}4}$	21,52	47,12	0,008	0,009	1,146	1,367	5,461
$\text{CrO}_{2\text{Te}4\text{-Sn}1,5}$	21,53	47,13	0,010	0,011	1,016	1,367	5,460
$\text{CrO}_{2\text{Te}4\text{-Sn}2}$	21,52	47,12	0,011	0,014	1,195	1,367	5,463
$\text{CrO}_{2\text{Te}4\text{-Sn}3}$	21,54	47,13	0,009	0,012	1,283	1,367	5,460
$\text{CrO}_{2\text{Te}4\text{-Sn}4}$	21,54	47,08	0,008	0,009	1,162	1,366	5,450
$\text{CrO}_{2\text{Te}4\text{-Sn}6}$	21,52	47,15	0,008	0,009	1,125	1,368	5,466
$\text{CrO}_{2\text{Te}4\text{-Sn}10}$	21,50	47,08	0,007	0,009	1,285	1,366	5,460
$\text{CrO}_{2\text{Te}3\text{-Sn}3\text{-Fe}50}$	21,48	47,06	0,009	0,011	1,221	1,366	5,464
$\text{CrO}_{2\text{Te}3\text{-Sn}3\text{-Fe}75}$	21,53	47,07	0,006	0,08	1,334	1,366	5,450
$\text{CrO}_{2\text{Te}3\text{-Sn}3\text{-Fe}100}$	21,57	47,10	0,008	0,009	1,137	1,366	5,446
$\text{CrO}_{2\text{Te}4\text{-Sn}6\text{-Fe}50}$	21,49	47,05	0,009	0,012	1,253	1,366	5,458
$\text{CrO}_{2\text{Te}4\text{-Sn}6\text{-Fe}75}$	21,51	47,08	0,009	0,011	1,178	1,366	5,457
$\text{CrO}_{2\text{Te}4\text{-Sn}6\text{-Fe}125}$	21,51	47,04	0,009	0,011	1,123	1,365	5,449
$\text{CrO}_{2\text{W}0,0174\text{-Sb}1}$	21,49	47,16	0,007	0,009	1,274	1,368	5,479
$\text{CrO}_{2\text{W}0,0174\text{-Sb}2}$	21,51	47,14	0,009	0,006	0,746	1,368	5,469
$\text{CrO}_{2\text{W}0,0174\text{-Sb}6}$	21,56	47,20	0,008	0,010	1,283	1,369	5,465
$\text{CrO}_{2\text{W}0,0174\text{-Sb}8}$	21,60	47,20	0,006	0,008	1,330	1,368	5,455
$\text{CrO}_{2\text{W}0,0174\text{-Sb}10}$	21,60	47,21	0,009	0,010	1,138	1,369	5,458
$\text{CrO}_{2\text{W}0,0174\text{-Sb}13}$	21,55	47,17	0,009	0,010	1,110	1,368	5,463
$\text{CrO}_{2\text{W}0,0174\text{-Sb}16}$	21,78	47,20	0,010	0,012	1,239	1,367	5,406



По полученным экспериментальным данным видно, что уширение рентгеновских линий исследуемых образцов вызвано исключительно дисперсностью, так как отношения истинных физических уширений лежат вблизи отношения косинусов соответствующих брегговских углов. При этом вклад от микронапряжений во всех образцах полностью отсутствует, о чем свидетельствуют абсолютные величины  $\beta_{(220)}/\beta_{(110)}$ , находящиеся ниже отношения  $\cos\theta_{(110)}/\cos\theta_{(220)}$ , которое по табличным данным составляет 1,368.

#### 4.2 Анализ дисперсности нанопорошков CrO<sub>2</sub>

Сводные результаты исследования размерных характеристик нанопорошков CrO<sub>2</sub> представлены в таблице 15.

Образцы были изучены тремя независимыми друг от друга методами исследования: с помощью электронной микроскопии были определены средние линейные диаметр ( $D_{сэм}$ ) и длина ( $L_{сэм}$ ), методом низкотемпературной адсорбции азота – удельная поверхность ( $S_{уд}$ ) и эффективный диаметр ( $D_{эфф}$ ), а с помощью рентгеновской дифрактометрии – средневзвешенный объемный диаметр ОКР ( $D_{окр}$ ), что позволяет получить полное представление о размерах частиц и их структурных составляющих.

Таблица 15 – Размерные характеристики наночастиц, рассчитанные различными методами

Название образца	Средний линейный диаметр СЭМ $D_{сэм}$ , нм	Средняя линейная длина СЭМ $L_{сэм}$ , нм	Фактор формы (отношение длины к диаметру СЭМ)	Удельная поверхность $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Эффективный диаметр $D_{эфф}$ по $S_{уд}$ , нм	Средневзвешенный объемный диаметр ОКР $D_{окр}$ , нм
1	2	3	4	5	6	7
CrO <sub>2</sub>	$2,9 \cdot 10^3$	$7,2 \cdot 10^3$	2,5	1	850	69
CrO <sub>2</sub> Sb <sub>1</sub>	65	747	11,5	9	91	52
CrO <sub>2</sub> W <sub>2</sub> –Sb <sub>100</sub>	20	127	6,4	-	-	18
CrO <sub>2</sub> W <sub>0,0029</sub> –Sb <sub>3</sub>	72	265	3,7	14	58	55
CrO <sub>2</sub> W <sub>0,0058</sub> –Sb <sub>3</sub>	60	196	3,3	24	34	45
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>30</sub> –Sb <sub>5</sub>	30	216	7,2	7	117	48
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>1</sub>	49	191	3,9	5	167	52
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>2</sub>	51	162	3,2	13	63	55

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6	7
$\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_3$	65	175	2,7	18	45	52
$\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_4$	51	176	3,5	17	49	50
$\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_5$	26	117	4,5	31	26	29
$\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_6$	26	164	6,3	31	26	29
$\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_7$	30	178	5,9	28	29	34
$\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_5\text{-Fe}_5$	27	484	17,9	29	28	39
$\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_5\text{-Fe}_{10}$	27	436	16,1	31	26	40
$\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_5\text{-Fe}_{20}$	27	442	16,4	27	30	39
$\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_5\text{-Fe}_{30}$	28	517	18,5	27	30	37
$\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_5\text{-Fe}_{40}$	28	520	18,6	35	23	29
$\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_5\text{-Fe}_{50}$	28	506	18,1	31	26	32
$\text{CrO}_2\text{Mo}_{0,0044}\text{-Sb}_5\text{-Fe}_{60}$	28	513	18,3	29	28	38
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_1$	—	—	—	34	24	32
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_{1,75}$	—	—	—	34	24	30
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_3$	—	—	—	28	29	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_6$	—	—	—	16	51	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_{1,75}\text{-Fe}_{50}$	—	—	—	26	31	38
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_{1,75}\text{-Fe}_{75}$	—	—	—	24	34	36
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_{1,75}\text{-Fe}_{100}$	—	—	—	17	48	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_2\text{-Sn}_{1,75}\text{-Fe}_{125}$	—	—	—	13	63	—
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_{1,5}$	38	207	5,4	35	23	32
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_2$	37	164	4,4	41	20	30
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_{2,5}$	34	148	4,4	41	20	31
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_3$	30	173	5,8	41	20	38
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_4$	33	178	5,4	41	20	38
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_{1,5}$	30	162	5,4	43	19	25
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_2$	31	191	6,2	48	17	24
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_3$	30	159	5,3	48	17	26
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_4$	31	148	4,8	45	18	30
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_6$	30	174	5,8	43	19	38
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_{10}$	37	172	4,6	28	29	75
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_3\text{-Fe}_{50}$	23	257	11,2	31	26	34
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_3\text{-Fe}_{75}$	27	219	8,1	27	30	58
$\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_3\text{-Fe}_{100}$	21	197	9,4	26	31	47

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4	5	6	7
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_6\text{-Fe}_{50}$	20	177	8,9	37	22	32
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_6\text{-Fe}_{75}$	21	156	7,4	39	21	29
$\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_6\text{-Fe}_{125}$	25	184	7,4	21	39	71
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_1$	123	393	3,2	7	117	119
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_2$	45	260	5,8	19	43	43
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_6$	36	193	5,4	33	25	31
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_8$	42	244	5,8	26	31	35
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_{10}$	36	310	8,6	41	20	24
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_{13}$	38	194	5,1	34	24	24
$\text{CrO}_2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_{16}$	34	155	4,6	45	18	20

#### 4.2.1 Определение средних линейных размеров наночастиц $\text{CrO}_2$ по данным СЭМ

Согласно данным таблицы 15, средний линейный поперечный размер частиц  $D_{\text{СЭМ}}$  под действием модификаторов уменьшается на два порядка: от 2,9 мкм для образца чистого  $\text{CrO}_2$  до 20 нм для образца  $\text{CrO}_2\text{W}_2\text{-Sb}_{100}$ .

В образцах с зародышеобразующими добавками Mo – Sb и W – Sb с увеличением концентрации вводимого модификатора  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  наблюдается уменьшение поперечного размера кристаллов  $D_{\text{СЭМ}}$ , сопровождающееся возрастанием их длины  $L_{\text{СЭМ}}$ , что обусловлено соблюдением материального баланса.

Аналогичным образом действует модифицирующая добавка оксида железа (III), преимущественно уменьшающая  $D_{\text{СЭМ}}$  игольчатых наночастиц, но увеличивающая при этом значение их форм-фактора.

Для нанопорошков с добавками соединений Sn и Te средний линейный диаметр частиц становится меньше с возрастанием модификатора  $\text{SnO}_2$ , что может быть связано с появлением большего количества центров зародышеобразования, которые, по-видимому, ограничивают последующий рост частиц из-за сохранения материального баланса. Исключение составляет образец  $\text{CrO}_2\text{Te}_4\text{-Sn}_{10}$  с максимальным количеством добавки Sn (10 ммоль на 1 моль Cr), которая, вероятно, при данной концентрации перестает работать в качестве реагента, контролирующего количество центров зарождения, а начинает увеличивать размер первичного зародыша  $\text{SnO}_2$  за счет коагуляции частиц, что в свою очередь приводит к росту размеров кристаллов  $\text{CrO}_2$ .

#### 4.2.2 Анализ удельной поверхности наночастиц диоксида хрома

Удельная поверхность  $S_{уд}$  под действием модифицирующих добавок увеличивается в десятки раз: от  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  для образца чистого  $\text{CrO}_2$  до  $45 \text{ м}^2/\text{г}$  для нанопорошка  $\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}\text{Sb}_{16}}$ .

Увеличение модифицирующей добавки соединения Sb, образующей оболочку первичным зародышевым кристаллам соединений W или Mo, способствует росту значения удельной поверхности от 5 до  $45 \text{ м}^2/\text{г}$ . А предполагаемое увеличение количества затравок, реализуемое за счет повышения концентрации модификатора  $\text{SnO}_2$  в системе  $\text{CrO}_2 - \text{Sn} - \text{Te}$ , преимущественно не изменяет удельную поверхность материала.

Присутствие модификатора Fe (III) при низких концентрациях (до 60 ммоль на 1 моль Cr) не влияет на удельную поверхность, а при более высоких – приводит к уменьшению ее значения.

#### 4.2.3 Расчёт средних диаметров ОКР наночастиц $\text{CrO}_2$

Средневзвешенный объемный диаметр ОКР  $D_{окр}$  уменьшается под действием зародышеобразующих добавок от 69 нм для образца чистого  $\text{CrO}_2$  до 20 нм для нанопорошка  $\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}\text{Sb}_{16}}$ .

С ростом второй зародышеобразующей добавки Sb в образцах наблюдается уменьшение размера ОКР в несколько раз: от 119 до 20 нм для системы с первичными кристаллами W и от 52 до 29 нм для системы с затравками Mo. А увеличение модифицирующей добавки соединения Sn для образцов с первичной добавкой Te, напротив, способствует росту ОКР кристаллитов от 25 до 75 нм.

Присутствие модификатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  увеличивает размер ОКР в среднем на 30 %, по отношению к образцам аналогичного состава без добавки железа.

#### 4.2.4 Сравнение средних размерных характеристик нанопорошков $\text{CrO}_2$

Анализируя данные таблицы 15, можно сделать вывод о том, что поперечные размеры частиц, полученные тремя независимыми друг от друга методами, систематически уменьшаются с увеличением второй зародышеобразующей добавки до определенной концентрации. Однако абсолютные значения данных размерных характеристик не всегда совпадают. Так, например, эффективные диаметры  $D_{эфф}$ , рассчитанные из  $S_{уд}$ , и объемные диаметры ОКР  $D_{окр}$  в нанопорошках  $\text{CrO}_2$  с

модифицирующими добавками W и Sb примерно одинаковые. В нанопорошках с высоким содержанием оксалата сурьмы  $D_{сэм}$  больше, чем  $D_{эфф}$  и  $D_{окр}$ , причем чем добавка модификатора выше, тем значительнее разница между этими размерными характеристиками. В образце  $CrO_{2W_{0,0174}-Sb_{16}}$   $D_{сэм}$  в полтора раза больше, чем  $D_{эфф}$  и  $D_{окр}$ . Большие экспериментальные величины  $D_{сэм}$  могут быть связаны с близким расположением удлинённых частиц (рисунок 50), которое незаметно на СЭМ-изображениях, но доступно для анализа методом БЭТ и видно с помощью метода просвечивающей микроскопии высокого разрешения. Данный эффект не связан с двойникованием кристаллов, так как величины  $D_{эфф}$  и  $D_{окр}$  совпадают.

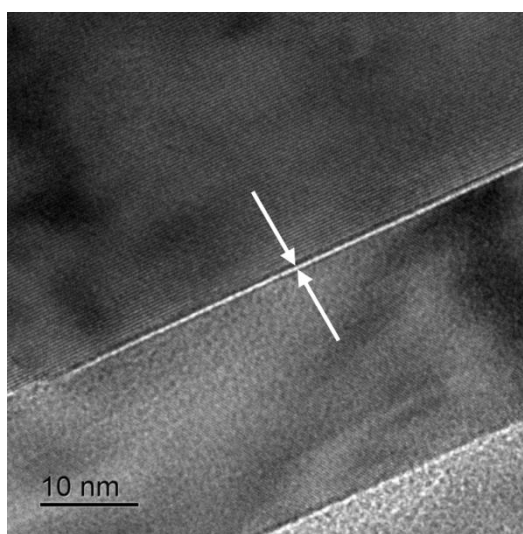


Рисунок 50 – Зазор между двумя близко расположенными наночастицами  $CrO_2$

Результаты расчета  $D_{эфф}$  и среднего линейного диаметра  $D_{сэм}$  для образцов с модифицирующими добавками Mo и Sb близки к результатам  $D_{окр}$ , а для образца чистого диоксида хрома – заметно выше, что свидетельствует об образовании в последнем плотных агрегатов.

#### 4.3 Распределения по размерам ОКР и гistogramмы распределения линейных диаметров частиц

##### 4.3.1 Расчёт распределения ОКР по размерам в нанопорошках диоксида хрома

На рисунке 51 представлены распределения ОКР по размерам. Самое широкое распределение ОКР имеет нанопорошок чистого диоксида хрома. Присутствие модификаторов сужает кривые распределения, причем разброс ОКР по размерам обусловлен как качеством, так и количеством вводимых элементов. Близким к

монодисперсному нанопорошок становится при одновременном введении модифицирующих добавок соединений W и Sb с концентрациями 0,0174 и 16 ммоль на 1 моль Cr соответственно.

На рисунках 52 – 54 показано системное влияние концентрации зародышеобразующих добавок на вид и дисперсию (размах) распределения кристаллитов по размерам.

На рисунке 52 самое широкое распределение ОКР имеет нанопорошок с добавками 0,0044 ммоль Mo и 2 ммоль Sb. Присутствие модификаторов сужает кривые распределения. При добавках до 4 ммоль Sb на 1 моль Cr наноматериал является полидисперсным. Распределение приближается к монодисперсному при введении оксалата сурьмы в количестве, большем или равном 5 ммоль Sb на 1 моль Cr.

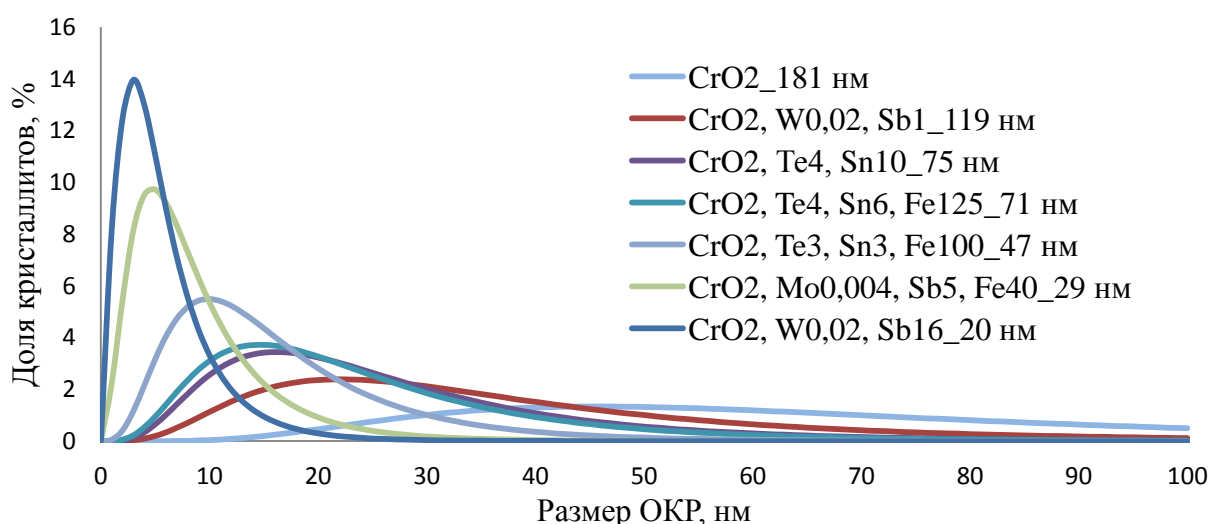


Рисунок 51 – Распределение кристаллитов  $\text{CrO}_2$  с различным содержанием модифицирующих добавок

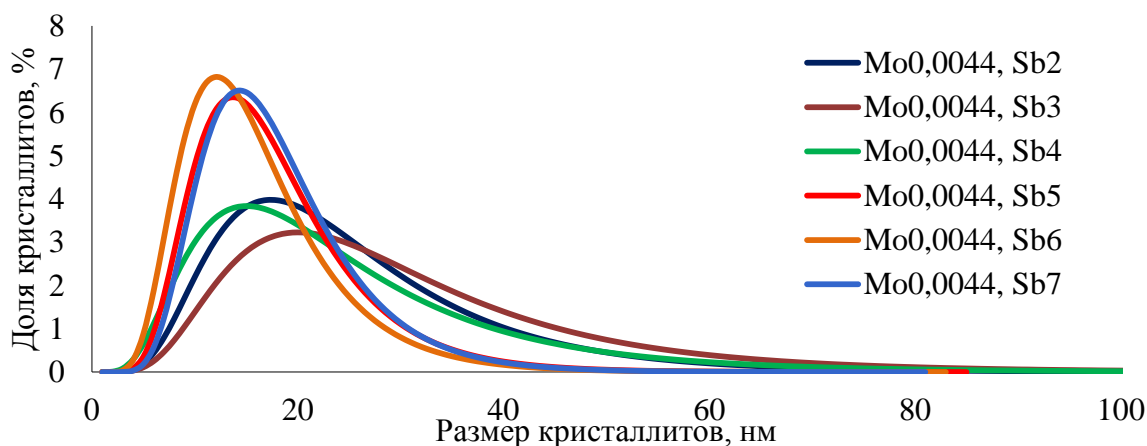


Рисунок 52 – Распределение кристаллитов  $\text{CrO}_2$  с модифицирующими добавками Mo и Sb по толщине стержней

Аналогичная тенденция наблюдается у образцов с модифицирующими добавками W и Sb (рисунок 53). Самое широкое распределение ОКР имеет нанопорошок диоксида хрома с минимальным содержанием добавки сурьмы 1 ммоль / моль Cr.

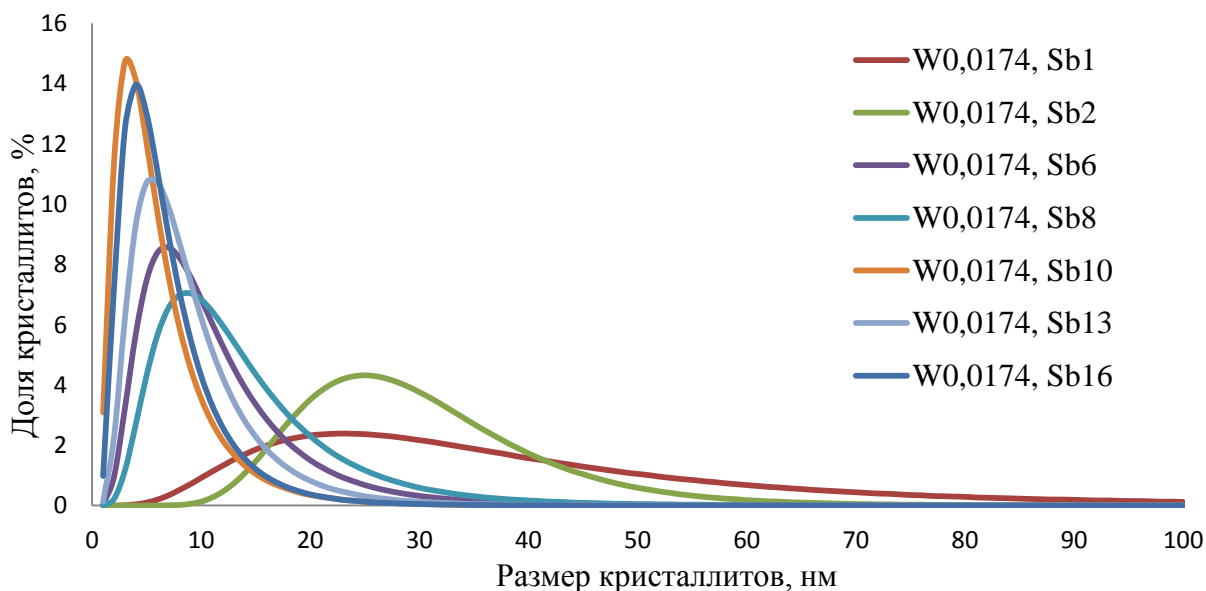


Рисунок 53 – Распределение кристаллитов  $\text{CrO}_2$  с модифицирующими добавками W и Sb по толщине стержней

Для образцов с модифицирующими добавками Sn и Te распределения ОКР по размерам приведены на рисунках 54 и 55. Самое широкое распределение ОКР имеет порошок  $\text{CrO}_2$  с добавками 4 ммоль Te и 10 ммоль Sn (рисунок 55), что связано с наибольшим содержанием модифицирующих добавок.

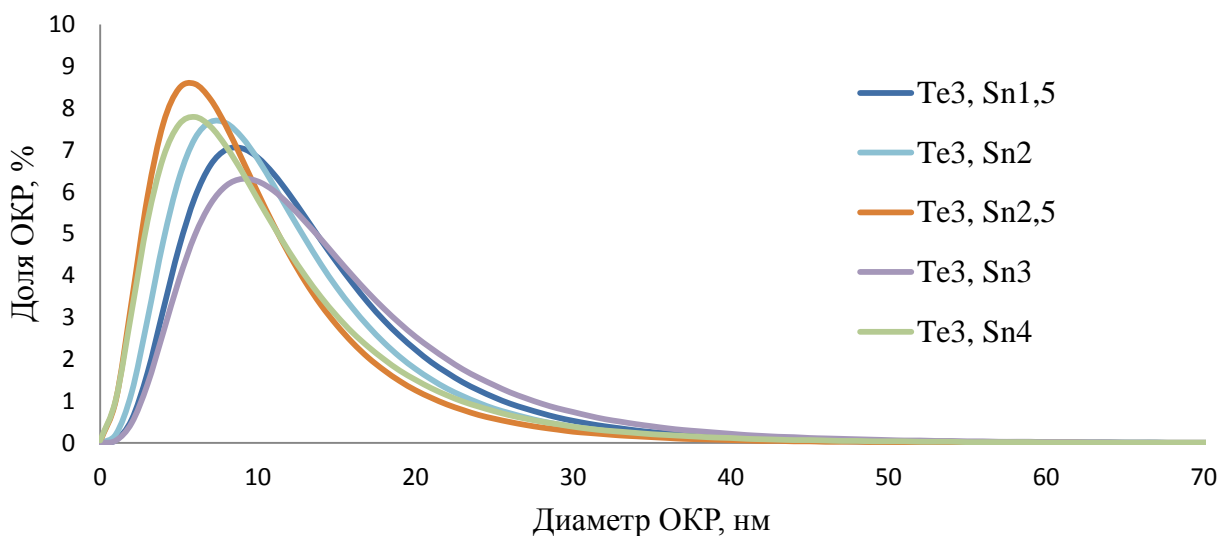


Рисунок 54 – Распределение кристаллитов  $\text{CrO}_2$  с модифицирующими добавками Sn различной концентрации и Te (3 ммоль/моль Cr) по толщине стержней

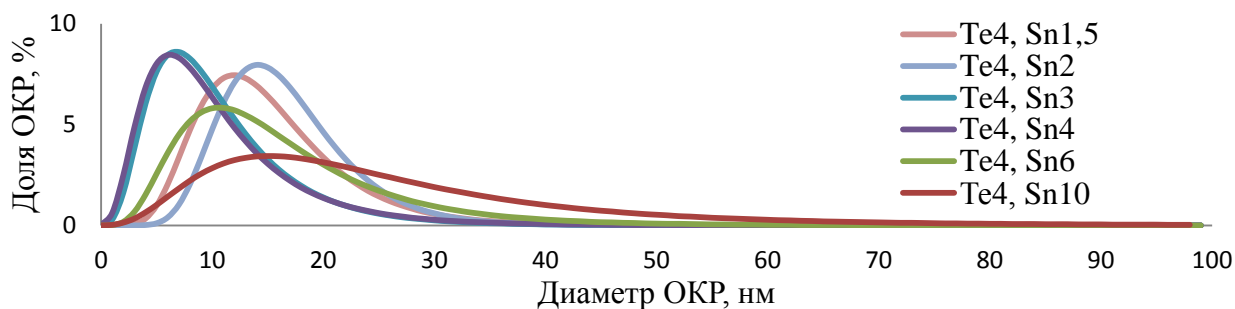


Рисунок 55 – Распределение кристаллитов  $\text{CrO}_2$  с модифицирующими добавками Sn различной концентрации и Te (4 ммоль/моль Cr) по толщине стержней

#### 4.3.2 Гистограммы распределения диаметров наночастиц $\text{CrO}_2$

На рисунке 56 представлены гистограммы распределения частиц по размерам образцов, содержащих различные модифицирующие добавки. Полученные графические данные подтверждают результаты рентгеновской дифрактометрии. Во всех нанопорошках размеры частиц распределены по логарифмически-нормальному закону.

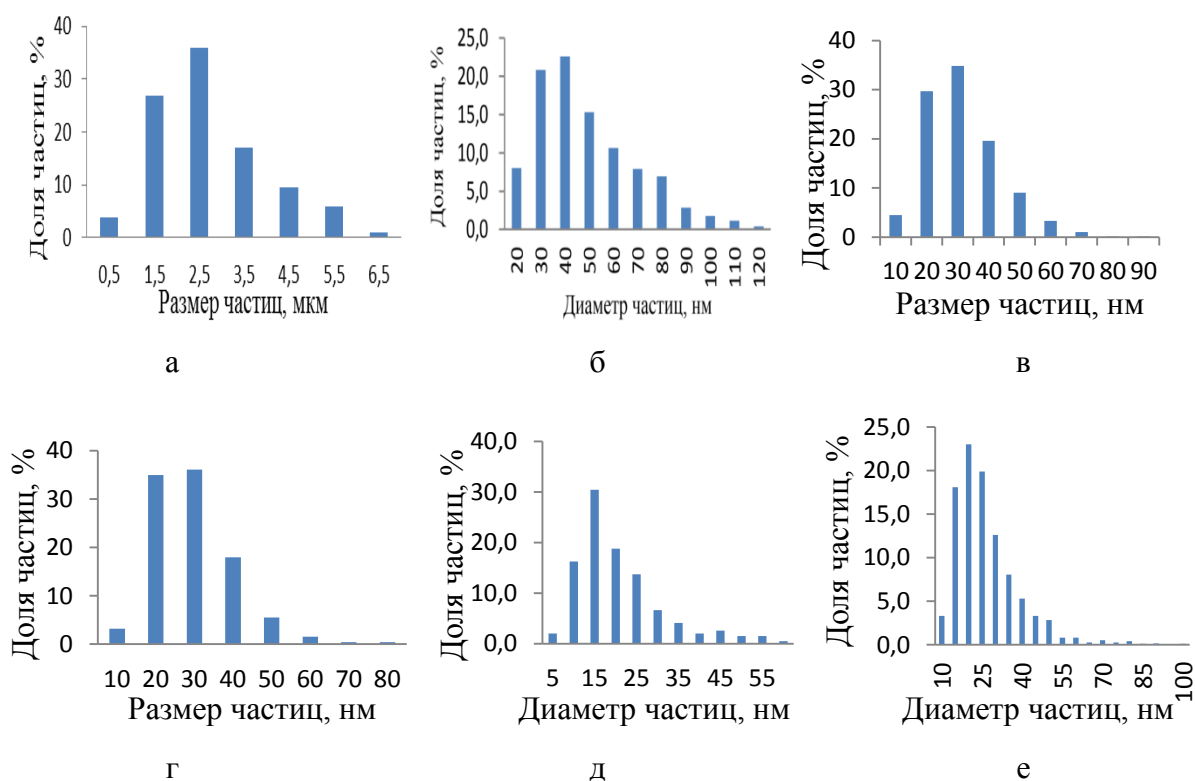


Рисунок 56 – Гистограммы распределения частиц по размерам, рассчитанные по данным электронной микроскопии, образцов  $\text{CrO}_2$  с различным содержанием модифицирующих добавок: а – без модификаторов; б –  $\text{W}_{0,0174}, \text{Sb}_2$ ; в –  $\text{Te}_3, \text{Sn}_4$ ; г –  $\text{Mo}_{0,0044}, \text{Sb}_7$ ; д –  $\text{Te}_3, \text{Sn}_3, \text{Fe}_{100}$ ; е –  $\text{Mo}_{0,0044}, \text{Sb}_5, \text{Fe}_5$



У образца чистого  $\text{CrO}_2$  распределение очень широкое (рисунок 56 а), что отражает высокую полидисперсность данного нанопорошка. При увеличении концентрации модифицирующих добавок распределение резко сужается и смещается в область меньших размеров.

На рисунке 57 показано влияние модифицирующего соединения Fe на вид гистограммы распределения частиц по размерам. Согласно графическим данным, при увеличении добавки Fe до концентрации 30 ммоль/моль Cr вид распределения не изменяется и характеризуется ярко выраженным максимумом при 20 нм.

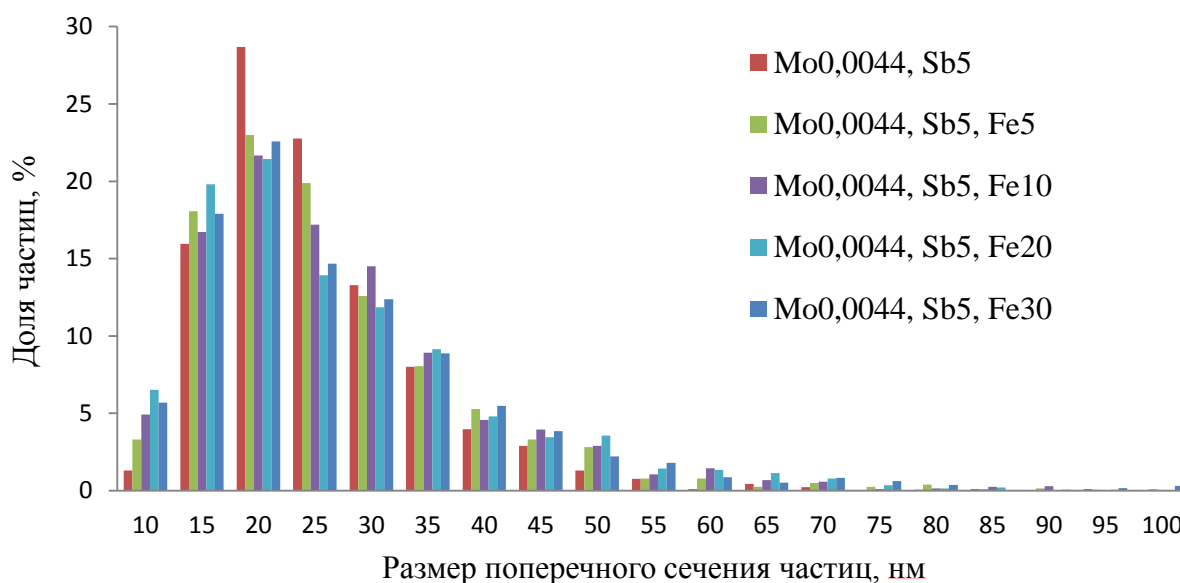


Рисунок 57 – Гистограммы с логарифмически-нормальным распределением частиц по размерам, рассчитанные методом электронной микроскопии для образцов  $\text{CrO}_2$  с модифицирующими добавками соединений Mo 0,0044 ммоль/моль Cr, Sb 5 ммоль/моль Cr и различным содержанием Fe

#### 4.4 Расчет радиуса активных зародышей по экспериментальным результатам определения размерных характеристик нанопорошков $\text{CrO}_2$

Основываясь на модели, при которой общее число зародышей будет сохраняться постоянным, для разных средних величин зародышей можно сравнить средний экспериментальный объем  $V_{\text{экс}}$  полученных частиц  $\text{CrO}_2$  и расчетный средний объем  $V_{\text{расч}} = 4,0 \cdot 10^4 \text{ нм}^3$ , который должен быть реализован экспериментально, если каждая частица включает 24 атома W. При делении  $V_{\text{расч}}/V_{\text{экс}}$  получится доля задействованных в процессе потенциальных зародышей  $v_{\text{зар}}$  (таблица 16).

Таблица 16 – Средние объемы наночастиц CrO<sub>2</sub> и доля функционирующих зародышей

Обозначение образца	Средний объем частиц, $V_{\text{экс}} \cdot 10^{-5}, \text{ нм}^3$	Доля функционирующих зародышей, $v_{\text{зар}}, \%$
CrO <sub>2</sub> W <sub>0,0174</sub> –Sb <sub>1</sub>	53,8	1
CrO <sub>2</sub> W <sub>0,0174</sub> –Sb <sub>2</sub>	4,8	8
CrO <sub>2</sub> W <sub>0,0174</sub> –Sb <sub>6</sub>	1,2	33
CrO <sub>2</sub> W <sub>0,0174</sub> –Sb <sub>8</sub>	2,3	17
CrO <sub>2</sub> W <sub>0,0174</sub> –Sb <sub>10</sub>	0,8	51
CrO <sub>2</sub> W <sub>0,0174</sub> –Sb <sub>13</sub>	1,0	41
CrO <sub>2</sub> W <sub>0,0174</sub> –Sb <sub>16</sub>	0,5	80

Также можно оценить размер зародыша, при котором он начинает функционировать, что важно для надежного конструирования порошка с частицами заданного размера. При этой оценке для расчета среднего объема частиц были использованы величины длины по данным СЭМ и толщины, полученной на основании величины удельной поверхности по данным таблицы 15. Форма частиц аппроксимировалась как квадратная призма. Для образца CrO<sub>2</sub>W<sub>0,0174</sub>–Sb<sub>1</sub> средний объем частиц составил  $5,4 \cdot 10^6 \text{ нм}^3$ , из чего следует, что функционирует менее 1 % потенциальных зародышей. Средний расчетный диаметр зародышей в этом образце равен 5,7 нм. Для CrO<sub>2</sub>W<sub>0,0174</sub>–Sb<sub>2</sub>  $V_{\text{экс}}$  частиц CrO<sub>2</sub> составил  $4,8 \cdot 10^5 \text{ нм}^3$ . Следовательно, при размере 7,3 нм функционирует только 8 % зародышей, что явно недостаточно для эффективного управления процессом кристаллизации. Для образца CrO<sub>2</sub>W<sub>0,0174</sub>–Sb<sub>6</sub> средний объем частиц CrO<sub>2</sub> составил  $1,2 \cdot 10^5 \text{ нм}^3$ . При среднем диаметре 10 нм функционирует уже 33 % зародышей, в результате чего магнитные характеристики и дисперсность данного образца близки к величинам, представляющим практический интерес. Для CrO<sub>2</sub>W<sub>0,0174</sub>–Sb<sub>8</sub>  $V_{\text{экс}}$  частиц CrO<sub>2</sub> составил  $2,3 \cdot 10^5 \text{ нм}^3$  (зародыши 11 нм, функционирует 17 %), для CrO<sub>2</sub>W<sub>0,0174</sub>–Sb<sub>10</sub> –  $7,8 \cdot 10^4 \text{ нм}^3$  (зародыши 12 нм, функционирует 51 %), для CrO<sub>2</sub>W<sub>0,0174</sub>–Sb<sub>13</sub> –  $9,8 \cdot 10^4 \text{ нм}^3$  (зародыши 13 нм, 41 %), для CrO<sub>2</sub>W<sub>0,0174</sub>–Sb<sub>16</sub> –  $5,0 \cdot 10^4 \text{ нм}^3$  (зародыши 14 нм, 80 %).

Очевидно, что последнее значение среднего объема частицы очень хорошо совпадает с ожидаемой величиной  $4,0 \cdot 10^4 \text{ нм}^3$  для предельного случая. Также очень близки, в пределах ошибки измерений, величины  $V_{\text{экс}}$  и  $V_{\text{расч}}$  для CrO<sub>2</sub>W<sub>0,0174</sub>–Sb<sub>10</sub> и CrO<sub>2</sub>W<sub>0,0174</sub>–Sb<sub>13</sub>. Учитывая, что следует ожидать возможность распределения

зародышевых частиц по размерам, размер работающего зародыша  $\text{SbCrO}_4$  для кристаллизации  $\text{CrO}_2$  можно оценить, как равный 13 нм.

В похожей системе с модифицирующими добавками Sn и Te диаметры зародышей частиц находились в пределах от 7,5 до 14 нм, так как средняя толщина игольчатых частиц, рассчитанных в работе [21] по изображениям ПЭМ, составляла именно 14 нм. При этом в зависимости от режима разогрева смеси работало от 1,4 до 7,8 % потенциальных зародышей. Радиус работающего зародыша системы  $\text{CrO}_2 - \text{Sn} - \text{Te}$  близок к величине 7,5 нм.

Таким образом, рост магнитных игл  $\text{CrO}_2$  при этом происходит только на крупной фракции зародышей.

#### 4.5 Выводы по четвертой главе

Исследованы размерные характеристики модифицированных частиц диоксида хрома тремя независимыми друг от друга методами исследования: электронной микроскопией ( $D_{\text{сэм}}$  и  $L_{\text{сэм}}$ ), низкотемпературной адсорбцией азота ( $S_{\text{уд}}$  и  $D_{\text{эфф}}$ ) и рентгеновской дифрактометрией ( $D_{\text{окр}}$ ).

Размеры кристаллов и кристаллитов систематически уменьшаются с увеличением второй зародышеобразующей добавки Sb и практически не изменяются с ростом первичного модификатора Sn. Однако все это происходит до определенных концентраций. Так, например, в системе с модифицирующими добавками соединений Mo и Sb пороговая концентрация Sb составляет 6 ммоль на 1 моль Cr, выше данного значения размерные характеристики начинают возрастать с увеличением количества вводимой добавки  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . А для системы с добавками Sn и Te концентрация олова, равная 10 ммоль на 1 моль Cr, способствует увеличению среднего размера частиц примерно на 30 %. По-видимому, большие добавки зародышеобразующих реагентов способствуют слипанию и коагуляции зародышевых кристаллов, что в свою очередь приводит к изменению размера частиц  $\text{CrO}_2$ .

Модифицирующая добавка Fe при концентрациях до 50 ммоль на 1 моль Cr практически не влияет на изменение размера частиц, но заметно повышает их ОКР. При концентрациях выше 50 ммоль на 1 моль Cr средний линейный размер СЭМ уменьшается, что сопровождается ростом их средней линейной длины и, соответственно, форм-фактора.

Увеличение количества второго модификатора Sb, увеличивающего диаметр зародышевого кристалла в системах Mo – Sb и W – Sb, сужает кривые распределения ОКР и гistogramмы, полученные с помощью СЭМ, по размерам. Это может быть обусловлено

малым числом активных зародышей при низкой концентрации второй добавки. Согласно материальному балансу, количество исходного вещества ( $\text{CrO}_3$ ) распределяется по активным зародышам. Если количество зародышей маленькое, то статистическое их распределение в объеме реакционной зоны неравномерное. Формирующаяся частица  $\text{CrO}_2$  вырастает до тех геометрических размеров, которые позволят ей исходное вещество. При большом количестве зародышей их статистическое распределение должно быть более равномерным. Соответственно, распределение по размерам частиц диоксида хрома окажется более узким.

В системе с модифицирующими добавками соединений Te и Sn, при увеличении добавки  $\text{SnO}_2$  растет количество первичных зародышей, поскольку скорость зарождения в одинаковых условиях остается постоянной. Количество второго модификатора в рассматриваемых системах не изменяется, поэтому толщина слоя  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$  будет меньше. Следовательно, число активных зародышей уменьшится. И, как было рассмотрено в системах с модификаторами Mo – Sb и W – Sb, рост активных зародышей обуславливается материальным балансом в окружении каждого кристалла.

Изменение концентрации модифицирующей добавки соединения Fe в системе Mo – Sb – Fe практически не влияет на графический вид распределения частиц  $\text{CrO}_2$  по размерам.

Использование комплексной добавки W – Sb показало, что количество образующихся зародышевых наночастиц связано с концентрацией W. В этом случае источником создания зародыша служит незаряженный аква-оксо-гидроксокомплекс  $\text{W}_{24}$ , образование которого предсказано в работе [1]. Первичным зародышем является частица  $\text{Cr}_{48}\text{W}_{24}\text{O}_{144}$  (фаза  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$ ) диаметром около 1,6 нм.

Добавки Mo – Sb действуют аналогично комплексу добавок W – Sb. Зародыш возникает при превращении известного полианиона  $\text{Mo}_{36}$  в частицу  $\text{Cr}_{72}\text{Mo}_{36}\text{O}_{216}$  [25], а  $\text{CrSbO}_4$  гетероэпитаксиально кристаллизуется на такой частице. Расчет среднего объема полученных частиц  $\text{CrO}_2$  с комплексом добавок Mo – Sb и числа атомов хрома в частице, подтвердил, что одна частица содержит 37 атомов Mo. При существенном повышении концентрации Mo и сохранении количества Sb можно создавать избыточное количество очень мелких зародышей (диаметром около 5 – 6 нм) и получить высокодисперсные частицы  $\text{CrO}_2$  за счет агрегации малых зародышей.

При использовании модифицирующих добавок теллура и олова, последняя должна вводиться в виде гидратированного  $\text{SnO}_2$ . В кислой среде происходит пептизация диоксида олова и именно на этих наночастицах происходит гетероэпитаксиальная кристаллизация фазы  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$ . При толщине частиц 26 – 27 нм и менее размер зародыша

должен составлять в зависимости от соотношения  $\text{Te} : \text{Sn}$  лишь 5 – 8 нм, что явно недостаточно для начала кристаллизации  $\text{CrO}_2$ , как показано выше на примере добавок  $\text{W} - \text{Sb}$ . Сравнение геометрического размера частиц  $\text{CrO}_2$  и потенциального числа зародышей показывает, что при синтезе используется лишь 5 – 10 % зародышей [21]. Это означает, что существенная часть зародышей объединяется между собой (например, по 3 – 4 сферических частицы) в линейную композицию, преодолевая при этом необходимый размер активного зародыша. В случае добавок  $\text{W} - \text{Sb}$  и  $\text{Mo} - \text{Sb}$  зародыш должен иметь сферическую форму с диаметром, близким к толщине частицы диоксида хрома, часть которой к тому же составляет оксигидроксидная оболочка. Такой зародыш должен разделять частицу  $\text{CrO}_2$  на два магнитных домена с незначительной анизотропией формы у каждого, что приводит к снижению коэрцитивной силы. В случае добавок  $\text{Sn} - \text{Te}$  при малой толщине зародыша вытянутой формы, вся частица является одним высокоанизотропным доменом.

Таким образом, в случае гидротермального синтеза диоксида хрома критические размеры гетероэпитаксиальных зародышей сложной структуры близки к 13 нм. Однако, для их образования необходимо или очень малое количество вольфрама или молибдена ( $10^{-5}$  моль на моль хрома) или присутствие пептизированной нанодисперсной фазы (диоксид олова) с размерами частиц 3 – 4 нм при содержании олова порядка  $10^{-3}$  моль на 1 моль хрома. Следовательно, близкие концентрации добавок могут управлять образованием наночастиц во многих вариантах реакций осаждения. Для образования микронных частиц достаточно 1000-кратно меньших количеств добавок, воздействующих на кристаллизацию.

## 5 ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ

### 5.1 Влияние модифицирования на изменение параметров кристаллической решетки нанопорошков диоксида хрома

Хорошо известно, что наноматериалы часто имеют кристаллографические свойства, отличные от массивного вещества [132]. Имеющиеся сведения о величине структурных параметров диоксида хрома противоречивы, что, скорее всего, связано с использованием различными авторами разных методов синтеза  $\text{CrO}_2$ , которые приводят к получению продуктов с различной структурой. Для массивных частиц с линейными размерами в десятки микрометров, синтезированных при сверхвысоком давлении, параметр  $a$  составляет 0,44190(3) нм, параметр  $c$  – 0,29154(1) нм [88]. Данные величины приняты за реперную точку, поскольку относятся к массивному материалу.

В таблице 17 приведены данные об изменении параметров  $a$ ,  $c$  и объема элементарной ячейки диоксида хрома. Найденные итоговые изменения параметров соизмеримы с определенными для эпитаксиального слоя  $\text{CrO}_2$  толщиной 60 нм на подложке  $\text{TiO}_2$  [81]. В рассматриваемых случаях средняя длина частиц значительно больше, от 100 до 800 нм. Это, видимо, связано с тем, что параметры  $a$  и  $c$   $\text{CrSbO}_4$  на 4,1 и 4,7 % превышают параметры  $\text{CrO}_2$ , а для  $\text{SnO}_2$  на 7,2 и 9,3 %, соответственно, в отличие от 3,79 и 1,48 % для  $\text{TiO}_2$ . Итоговый эффект изменения параметров решетки соизмерим с изменением параметров при образовании твердых растворов на основе  $\text{CrO}_2$ : например, для твердого раствора  $\text{Fe}_{0,1}\text{Cr}_{0,9}\text{O}_2$  объем элементарной ячейки только на 0,26 % превышает соответствующее значение для  $\text{CrO}_2$  [95].

В образцах с модифицирующей добавкой соединения Fe по данным таблицы 17 наблюдает тенденция к увеличению объема элементарной ячейки, что может быть связано с образованием твердого раствора  $(\text{Cr,Fe})\text{O}_2$ . Если предположить, что Fe в данной фазе имеет степень окисления (III), то валентность Cr для сохранения электронейтральности должна быть равна (V). Согласно источнику [133], ионные радиусы хрома в валентных состояниях IV и V равны 0,053 и 0,047 нм соответственно, а железа (III) – 0,062 нм, что свидетельствует об увеличении среднеарифметического радиуса ионов Fe(III) и Cr(V) по сравнению с Cr (IV) в решетке типа рутила на 0,003 нм и, как следствие, увеличение объема кристаллической решетки.

Таблица 17 – Результаты расчета периодов кристаллической решетки

Название образца	Параметр $a$ или $b$ , нм	Параметр $c$ , нм	Объем элемен- тарной ячейки $V$ , нм <sup>3</sup>	$\Delta a$ , %	$\Delta c$ , %	$\Delta V$ , %
1	2	3	4	5	6	7
$\text{CrO}_2$	0,4422	0,2915	0,0570	0,06	-0,01	0,10
$\text{CrO}_{2\text{Sb1}}$	0,4427	0,2910	0,0570	0,18	-0,19	0,18
$\text{CrO}_{2\text{W2-Sb100}}$	0,4443	0,2905	0,0574	0,54	-0,36	0,73
$\text{CrO}_{2\text{W0,0029-Sb3}}$	0,4417	0,2908	0,0567	-0,05	-0,25	-0,36
$\text{CrO}_{2\text{W0,0058-Sb3}}$	0,4416	0,2908	0,0567	-0,06	-0,25	-0,38
$\text{CrO}_{2\text{Mo30-Sb5}}$	0,4418	0,2926	0,0571	-0,02	0,36	0,32
$\text{CrO}_{2\text{Mo0,0044-Sb1}}$	0,4421	0,2914	0,0570	0,04	-0,05	0,04
$\text{CrO}_{2\text{Mo0,0044-Sb2}}$	0,4417	0,2914	0,0568	-0,05	-0,05	-0,14
$\text{CrO}_{2\text{Mo0,0044-Sb3}}$	0,4420	0,2914	0,0569	0,01	-0,05	-0,03
$\text{CrO}_{2\text{Mo0,0044-Sb4}}$	0,4415	0,2912	0,0568	-0,08	-0,12	-0,29
$\text{CrO}_{2\text{Mo0,0044-Sb5}}$	0,4414	0,2912	0,0567	-0,12	-0,12	-0,35
$\text{CrO}_{2\text{Mo0,0044-Sb6}}$	0,4414	0,2912	0,0567	-0,12	-0,12	-0,36
$\text{CrO}_{2\text{Mo0,0044-Sb7}}$	0,4413	0,2910	0,0567	-0,15	-0,19	-0,48
$\text{CrO}_{2\text{Mo0,0044-Sb5-Fe5}}$	0,4423	0,2916	0,0570	0,08	0,02	0,18
$\text{CrO}_{2\text{Mo0,0044-Sb5-Fe10}}$	0,4424	0,2914	0,0570	0,11	-0,05	0,17
$\text{CrO}_{2\text{Mo0,0044-Sb5-Fe20}}$	0,4424	0,2914	0,0570	0,11	-0,05	0,16
$\text{CrO}_{2\text{Mo0,0044-Sb5-Fe30}}$	0,4427	0,2916	0,0572	0,19	0,02	0,39
$\text{CrO}_{2\text{Mo0,0044-Sb5-Fe40}}$	0,4426	0,2916	0,0571	0,15	0,02	0,32
$\text{CrO}_{2\text{Mo0,0044-Sb5-Fe50}}$	0,4426	0,2916	0,0571	0,15	0,02	0,32
$\text{CrO}_{2\text{Mo0,0044-Sb5-Fe60}}$	0,4426	0,2916	0,0571	0,15	0,02	0,32
$\text{CrO}_{2\text{Te2-Sn1}}$	0,4427	0,2914	0,0571	0,19	-0,05	0,33
$\text{CrO}_{2\text{Te2-Sn1,75}}$	0,4425	0,2912	0,0570	0,14	-0,12	0,17
$\text{CrO}_{2\text{Te2-Sn3}}$	0,4425	0,2914	0,0571	0,14	-0,05	0,23
$\text{CrO}_{2\text{Te2-Sn6}}$	0,4425	0,2914	0,0571	0,14	-0,05	0,24
$\text{CrO}_{2\text{Te2-Sn1,75-Fe50}}$	0,4425	0,2914	0,0571	0,14	-0,05	0,23
$\text{CrO}_{2\text{Te2-Sn1,75-Fe75}}$	0,4427	0,2914	0,0571	0,18	-0,05	0,31
$\text{CrO}_{2\text{Te2-Sn1,75-Fe100}}$	0,4430	0,2914	0,0572	0,25	-0,05	0,44
$\text{CrO}_{2\text{Te2-Sn1,75-Fe125}}$	0,4429	0,2914	0,0572	0,23	-0,05	0,40

Продолжение таблицы 17

1	2	3	4	5	6	7
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_{1,5}}$	0,4420	0,2916	0,0570	0,01	0,02	0,04
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_2}$	0,4421	0,2916	0,0570	0,04	0,02	0,11
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_{2,5}}$	0,4422	0,2914	0,0570	0,07	-0,05	0,10
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_3}$	0,4423	0,2916	0,0571	0,10	0,02	0,21
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_4}$	0,4425	0,2914	0,0570	0,13	-0,05	0,20
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_{1,5}}$	0,4423	0,2914	0,0570	0,09	-0,05	0,14
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_2}$	0,4422	0,2916	0,0570	0,08	0,02	0,17
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_3}$	0,4422	0,2914	0,0570	0,08	-0,05	0,11
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_4}$	0,4425	0,2914	0,0571	0,13	-0,05	0,21
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_6}$	0,4424	0,2914	0,0570	0,11	-0,05	0,18
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_{10}}$	0,4422	0,2914	0,0570	0,07	-0,05	0,09
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_3-\text{Fe}_{50}}$	0,4428	0,2916	0,0572	0,20	0,02	0,42
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_3-\text{Fe}_{75}}$	0,4427	0,2916	0,0572	0,18	0,02	0,39
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_3-\text{Fe}_{100}}$	0,4425	0,2916	0,0571	0,14	0,02	0,31
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_6-\text{Fe}_{50}}$	0,4427	0,2916	0,0572	0,19	0,02	0,39
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_6-\text{Fe}_{75}}$	0,4426	0,2916	0,0571	0,15	0,02	0,32
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4-\text{Sn}_6-\text{Fe}_{125}}$	0,4432	0,2916	0,0573	0,29	0,02	0,60
$\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}-\text{Sb}_1}$	0,4421	0,2912	0,0569	0,04	-0,12	-0,04
$\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}-\text{Sb}_2}$	0,4424	0,2918	0,0571	0,12	0,09	0,32
$\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}-\text{Sb}_6}$	0,4424	0,2912	0,0570	0,10	-0,12	0,09
$\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}-\text{Sb}_8}$	0,4420	0,2908	0,0568	0,03	-0,25	-0,20
$\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}-\text{Sb}_{10}}$	0,4421	0,2908	0,0568	0,05	-0,25	-0,16
$\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}-\text{Sb}_{13}}$	0,4420	0,2914	0,0569	0,01	-0,05	-0,03
$\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}-\text{Sb}_{16}}$	0,4418	0,2916	0,0569	-0,02	0,02	-0,02

Объем элементарной ячейки диоксида хрома, полученного гидротермальным методом при различном качественном и количественном влиянии модифицирующих добавок, изменяется нелинейно на величину, не превышающую 1 %. При этом параметры  $a$  и  $c$   $\text{CrO}_2$  в ряде случаев изменяются антибатно на десятые доли процента. Например, для образцов с модифицирующими добавками соединений W и Sb период кристаллической решетки  $a$  уменьшается с увеличением добавки оксалата сурьмы (рисунок 58) от 0,44236 нм для образца  $\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}-\text{Sb}_1}$  до 0,44163 нм для нанопорошка  $\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}-\text{Sb}_{16}}$ .



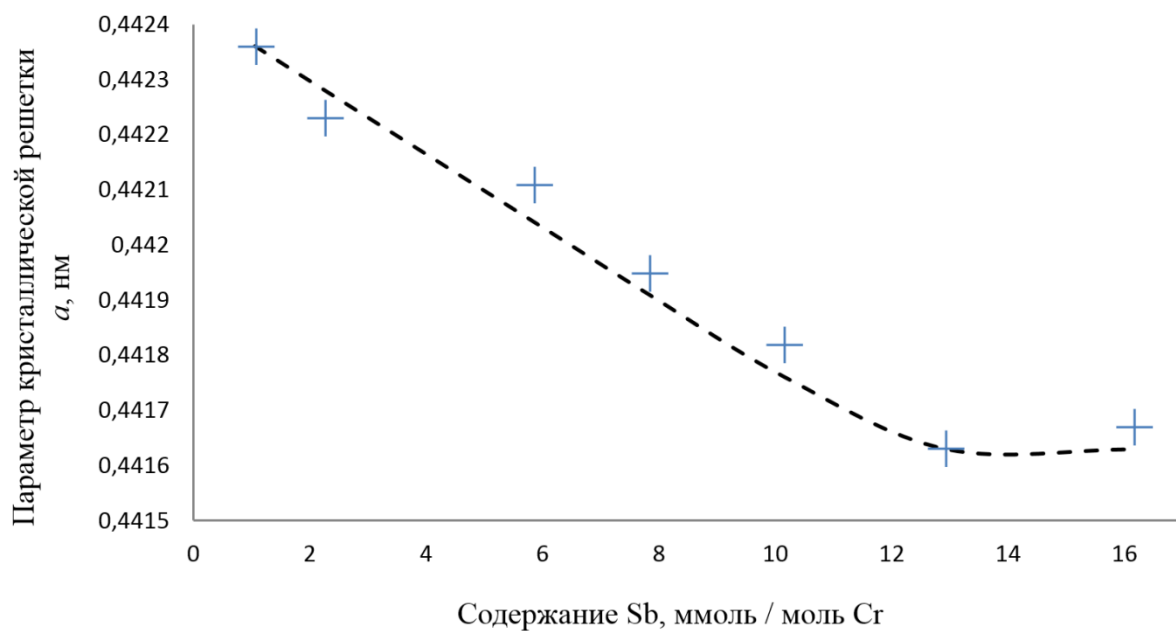


Рисунок 58 – График зависимости параметра элементарной ячейки  $a$  от содержания сурьмы

## 5.2 Размерные зависимости периода кристаллической решетки $a$ $\text{CrO}_2$

На рисунке 59 приведены размерные зависимости параметра кристаллической решетки  $a$  от эффективного диаметра. Полученные результаты показали, что с уменьшением диаметра частиц от 70 до 20 нм параметр кристаллической решетки  $a$  остается неизменным или преимущественно систематически понижается, что может быть связано с несколькими причинами.

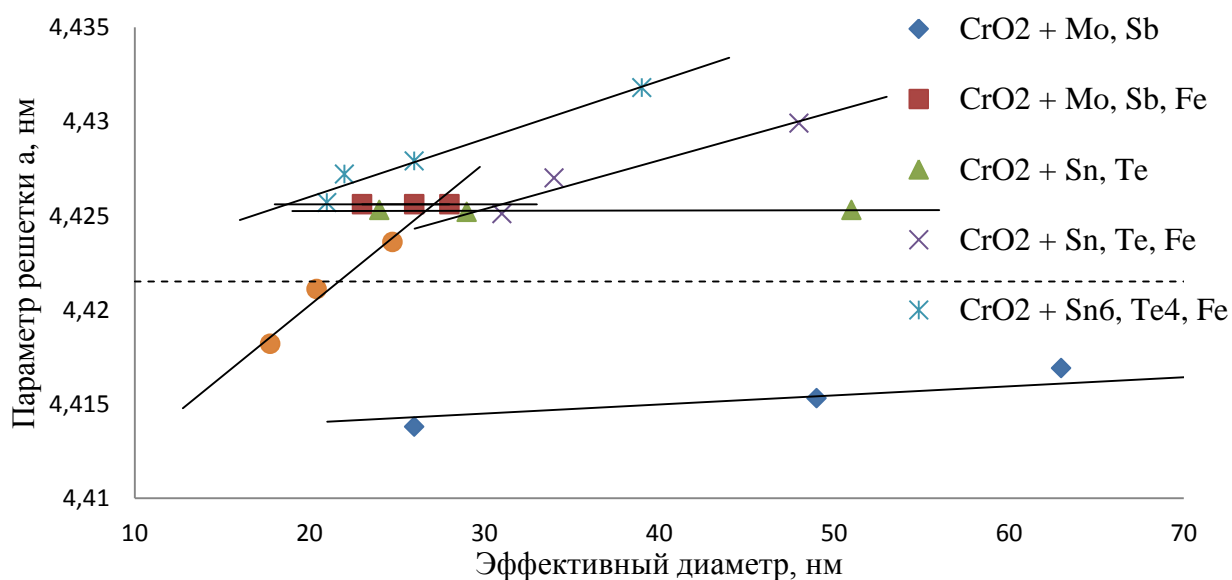


Рисунок 59 – Размерные зависимости периода  $a$  элементарной ячейки  $\text{CrO}_2$

Во-первых, уменьшение периода кристаллической решетки оксида при добавлении третьего элемента может происходить по причине замещения иона основного металла катионом примеси с меньшим радиусом. Но радиус иона  $\text{Cr}^{+4}$  меньше, чем, например, у  $\text{Sb}^{+5}$ : 0,053 и 0,062 нм, соответственно [133], поэтому в рассматриваемой системе данная схема не реализуется.

Однако известны случаи, когда растворение в металлах элементов с меньшими радиусами в некотором интервале концентраций приводит к увеличению периода решетки растворителя. Например, это происходит при растворении кобальта в железе [134]. Радиусы атома и катионов всех степеней окисления у кобальта меньше, чем у железа. При этом до содержания кобальта 20 массовых долей, % период решетки твердого раствора увеличивается. При большем количестве Со происходит резкое уменьшение периода решетки твердого раствора, что с точки зрения размеров ионов вполне закономерно. По аналогии при малых добавках катионов с большим радиусом и большим зарядом может происходить некоторое уменьшение периода решетки растворителя.

Во-вторых, уменьшение периода решетки фазы может быть связано с образованием ионных вакансий. В случае замещения в решетке оксида хрома ионов  $\text{Cr}^{+4}$  катионами  $\text{Sb}^{+5}$  для соблюдения электронейтральности необходимо возникновение катионных вакансий. При этом ионы  $\text{Cr}^{+4}$  не должны изменять свою степень окисления на  $\text{Cr}^{+3}$ , что следует из стехиометрии соединения  $\text{SbCrO}_4$ . Другими словами образование вакансии должно быть более выгодным, чем изменение валентности. Поскольку на образование вакансий требуется затрата энергии, а при уменьшении заряда катиона энергия, наоборот, выделяется, эта схема представляется маловероятной.

Наконец, уменьшение периода решетки может быть связано с размерным фактором. На рисунке 60 приведена размерная зависимость периода  $a$  кристаллической решетки диоксида хрома с модифицирующими добавками соединений Мо и Sb от среднего диаметра образцов. Пунктирной линией обозначено значение параметра  $a$  для чистого диоксида хрома. Средний диаметр частиц этого порошка составляет около 3 мкм, что с размерной точки зрения представляется массивным материалом. Соответственно, период решетки образца  $\text{CrO}_2$  близок к табличному значению для фазы диоксида хрома – 0,4421 нм. При добавлении сурьмы диаметры частиц уменьшаются более чем на два порядка – до 26 нм, что может приводить к уменьшению периода решетки диоксида хрома.

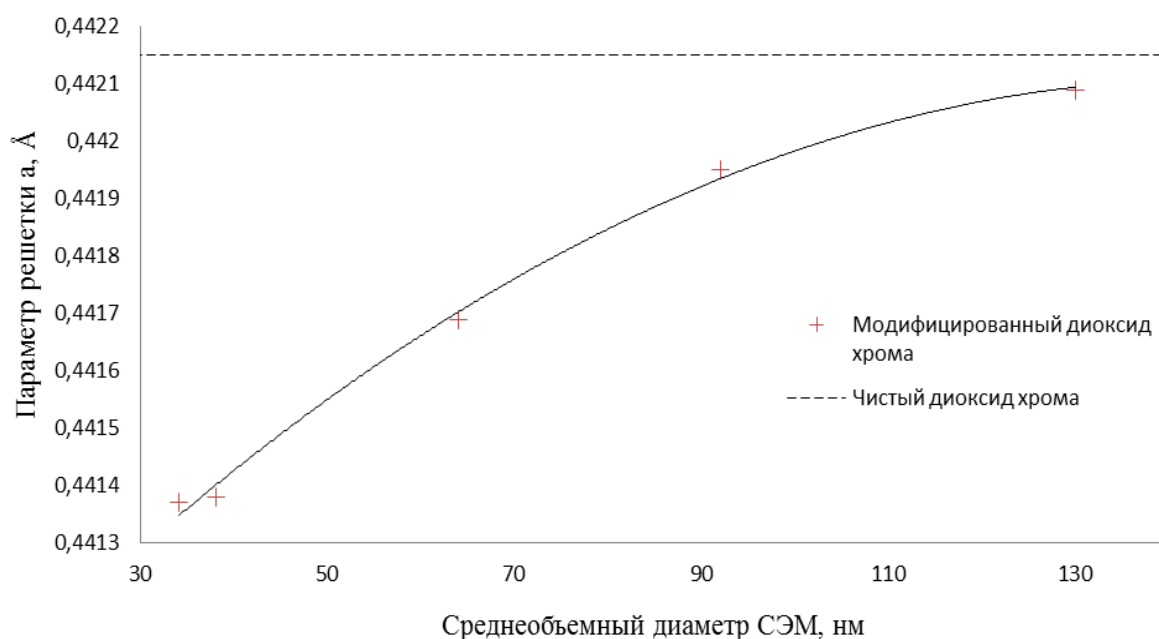


Рисунок 60 – Зависимость параметра решетки  $a$  фазы  $\text{CrO}_2$  от среднего объемного диаметра

Полученная размерная зависимость подчиняется степенной функции, что характерно для размерных эффектов [135]. Необходимо отметить, что уменьшение параметров элементарных ячеек фаз с измельчением материалов не является в настоящее время однозначно установленным, общепризнанным фактом. Однако чаще исследователи склоняются к мнению, что периоды решетки фаз уменьшаются с ростом дисперсности материала [136].

### 5.3 Результаты вибрационной магнитометрии: анализ максимальной, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы

Результаты исследований магнитных характеристик нанопорошков представлены в таблице 18. С увеличением количества вводимых модифицирующих добавок наблюдается резкий рост коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и коэффициента прямоугольности, приближающегося к теоретическому максимуму. Коэрцитивная сила чистого не модифицированного диоксида хрома составляет всего 54 Э, в то время как добавки 4 ммоль Те и 6 ммоль Sn на 1 моль Cr повышают эту величину до 533 Э, то есть на порядок. А при дополнительном введении модификатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $H_c$  может достигать 772 Э (образец  $\text{CrO}_{2\text{Te}3-\text{Sn}3-\text{Fe}50}$ ).

Максимальное значение коэрцитивной силы характерно для магнитного материала, состоящего из однодоменных частиц [102]. Для введения модифицирующей добавки

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с целью увеличения магнитных характеристик были отобраны образцы CrO<sub>2</sub> с максимальным значением H<sub>C</sub>, выращенных на зародышах соединений Te – Sn и Mo – Sb.

Таблица 18 – Результаты исследования магнитных характеристик

Название образца	Коэрцитивная сила, Э	Максимальная намагничен- ность, А·м <sup>2</sup> /кг	Остаточная намагничен- ность, А·м <sup>2</sup> /кг	Коэффициент прямоугольност и
1	2	3	4	5
CrO <sub>2</sub>	54	91,54	9,42	0,10
CrO <sub>2</sub> Sb <sub>1</sub>	212	89,21	23,02	0,26
CrO <sub>2</sub> W <sub>2</sub> –Sb <sub>100</sub>	448	53,41	20,03	0,37
CrO <sub>2</sub> W <sub>0,0029</sub> –Sb <sub>3</sub>	285	64,90	34,64	0,53
CrO <sub>2</sub> W <sub>0,0058</sub> –Sb <sub>3</sub>	385	83,40	32,14	0,39
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>30</sub> –Sb <sub>5</sub>	113	61,92	9,82	0,16
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>1</sub>	174	89,20	23,00	0,26
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>2</sub>	248	81,60	21,70	0,27
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>3</sub>	322	90,40	30,00	0,33
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>4</sub>	403	91,30	35,10	0,39
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>5</sub>	450	93,00	39,00	0,41
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>6</sub>	449	83,00	35,00	0,42
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>7</sub>	436	94,00	37,00	0,40
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>5</sub> –Fe <sub>5</sub>	494	84,29	36,56	0,43
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>5</sub> –Fe <sub>10</sub>	530	76,53	33,96	0,44
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>5</sub> –Fe <sub>20</sub>	605	85,82	39,06	0,46
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>5</sub> –Fe <sub>30</sub>	634	81,94	37,72	0,46
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>5</sub> –Fe <sub>40</sub>	631	80,41	37,17	0,46
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>5</sub> –Fe <sub>50</sub>	607	75,03	33,18	0,44
CrO <sub>2</sub> Mo <sub>0,0044</sub> –Sb <sub>5</sub> –Fe <sub>60</sub>	611	74,56	33,57	0,45
CrO <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> –Sn <sub>1</sub>	497	84,60	36,30	0,43
CrO <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> –Sn <sub>1,75</sub>	522	83,90	36,60	0,44
CrO <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> –Sn <sub>3</sub>	460	87,60	38,30	0,44
CrO <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> –Sn <sub>6</sub>	328	89,00	33,70	0,39
CrO <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> –Sn <sub>1,75</sub> –Fe <sub>50</sub>	665	77,90	36,70	0,48
CrO <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> –Sn <sub>1,75</sub> –Fe <sub>75</sub>	761	75,30	34,60	0,46

Продолжение таблицы 18

1	2	3	4	5
$\text{CrO}_{2\text{Te}_2\text{-Sn}_{1,75}\text{-Fe}_{100}}$	662	69,90	31,60	0,45
$\text{CrO}_{2\text{Te}_2\text{-Sn}_{1,75}\text{-Fe}_{125}}$	622	73,30	31,40	0,43
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3\text{-Sn}_{1,5}}$	461	83,00	35,00	0,42
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3\text{-Sn}_2}$	504	84,00	36,00	0,43
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3\text{-Sn}_{2,5}}$	524	86,00	36,00	0,42
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3\text{-Sn}_3}$	511	85,00	36,00	0,43
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3\text{-Sn}_4}$	472	83,00	35,00	0,42
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4\text{-Sn}_{1,5}}$	480	81,00	33,00	0,41
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4\text{-Sn}_2}$	510	87,00	38,00	0,43
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4\text{-Sn}_3}$	504	82,00	34,00	0,42
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4\text{-Sn}_4}$	522	83,00	36,00	0,43
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4\text{-Sn}_6}$	533	83,00	36,00	0,43
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4\text{-Sn}_{10}}$	400	83,00	35,00	0,43
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3\text{-Sn}_3\text{-Fe}_{50}}$	772	77,00	35,00	0,46
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3\text{-Sn}_3\text{-Fe}_{75}}$	725	78,00	35,00	0,45
$\text{CrO}_{2\text{Te}_3\text{-Sn}_3\text{-Fe}_{100}}$	721	74,00	34,00	0,45
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4\text{-Sn}_6\text{-Fe}_{50}}$	680	82,00	37,00	0,45
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4\text{-Sn}_6\text{-Fe}_{75}}$	672	76,00	33,00	0,44
$\text{CrO}_{2\text{Te}_4\text{-Sn}_6\text{-Fe}_{125}}$	632	75,00	33,00	0,44
$\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_1}$	151	89,90	21,09	0,23
$\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_2}$	349	82,65	30,41	0,37
$\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_6}$	438	83,08	35,28	0,42
$\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_8}$	400	84,24	34,35	0,41
$\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_{10}}$	435	80,18	33,38	0,42
$\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_{13}}$	435	84,34	35,54	0,42
$\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}\text{-Sb}_{16}}$	443	73,02	30,09	0,41

По полученным данным, удельная площадь поверхности  $\text{CrO}_2$  с увеличением концентрации вводимого железа последовательно уменьшается с 34 до 13  $\text{м}^2/\text{г}$  (см. таблица 15). Это сопровождается ростом структурного параметра  $a$  при сохранении параметра  $c$  (см. таблица 17). Одновременно уменьшается максимальная намагниченность. Коэрцитивная сила возрастает до 761 Э при концентрации Fe, равной 50 ммоль на 1 моль Cr, и далее плавно снижается до 632 Э (см. таблица 18). Тенденции изменения структурных параметров и максимальной намагниченности совпадают с

результатами работы [137] и связаны с образованием твердого раствора  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ , в котором электронейтральность обеспечивается образованием Cr(V), Fe(IV) или кислородных вакансий. Кроме того, часть атомов Fe(III) присутствует в синтезированном порошке в виде твердого раствора  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ , который также регистрируется методом РФА и наблюдался методом ЯГРС в работе [107]. Количество данной фазы при концентрации Fe, равной 125 ммоль на 1 моль Cr, по полученным данным, возрастает до 14,5 объемных долей, % (см. таблица 11). По мнению авторов работы [107], данный твердый раствор является балластной фазой. Таким образом, рост коэрцитивной силы связан только с образованием твердого раствора  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ . Величина  $H_C$  любых однодоменных порошков связана или с магнитной кристаллографической анизотропией или с анизотропией формы. По данным работы [138]  $H_C$  определяется только одним из факторов, дающим наибольшее значение при данной температуре. Согласно работам [30, 34, 91, 139], следует рассматривать анизотропию формы как единственный фактор, контролирующей коэрцитивную силу.

Основываясь на предыдущих результатах [1] о зависимости  $H_C$  от толщины анизотропных частиц можно рассмотреть экспериментальную величину  $H_C$  как сумму чисто-размерной составляющей и вклада от модифицирования железом. Оказалось, что вклад от присутствия Fe(III) достигает максимума, равного 261 Э при его содержании, равном 50 ммоль/моль Cr, а при дальнейшем росте концентрации Fe составляет 214 – 99 Э. При этом коэффициент прямоугольности петли гистерезиса сокращается с 0,46 до 0,43, то есть частицы, несмотря на большую толщину, продолжают оставаться однодоменными. Частицы  $\text{CrO}_2$ , не содержащие железа, не являются однодоменными и имеют петлю с меньшей прямоугольностью. Можно предположить, что ответственным за этот результат является состав поверхностного магнитного слоя на основе твердого раствора  $\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ , препятствующий перемагничиванию поверхности частиц и объединяющий даже поликристаллическую и потенциально многодоменную частицу в однодоменную.

#### 5.4 Анализ областей однодоменного состояния

На рисунке 61 приведена размерная зависимость коэрцитивной силы нанопорошка диоксида хрома от эффективного диаметра (см. таблицы 15, 18). Графики зависимости  $H_C$  от диаметра СЭМ и ОКР имеют аналогичный представленному на рисунке 61 вид.

Как видно из графиков, в области эффективных размеров 20 – 40 нм зависимость  $H_C$  выходит на постоянное значение. Достижение максимальных значений коэрцитивной

силы и коэффициента прямоугольности отвечает области однодоменного состояния. Наблюдаемый ход зависимости хорошо согласуется с классическим подходом [102].

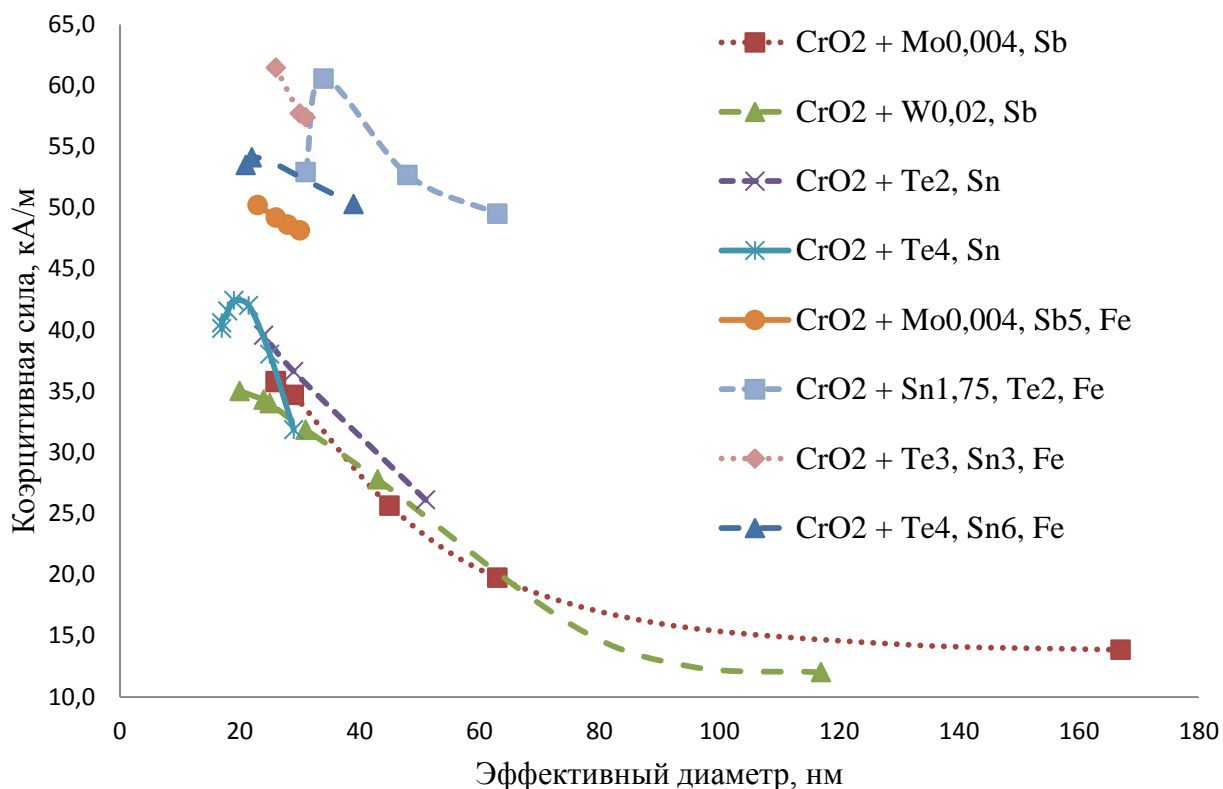


Рисунок 61 – Размерная зависимость коэрцитивной силы образцов CrO<sub>2</sub> с различным содержанием модифицирующих добавок

Согласно графическим данным рисунка 61, присутствие модифицирующей добавки железа увеличивает коэрцитивную силу до 30 %, а область однодоменного состояния при этом сохраняется в том же размерном диапазоне. Диспергирование нанопорошка до размеров ниже 20 нм нецелесообразно, поскольку оно приведет к уменьшению магнитных характеристик материала.

Уменьшение максимальной намагниченности с ростом удельной поверхности возможно по нескольким причинам. Первая из них связана с тем, что на поверхности наночастиц CrO<sub>2</sub> в результате реакции гидратации во время синтеза происходит формирование тонкой гидроксидной пленки CrOOH (рисунок 48 в). С уменьшением эффективного диаметра частиц объемная доля немагнитного CrOOH увеличивается, что, в свою очередь, приводит к уменьшению максимальной намагниченности материала.

Второй причиной является повышение количества немагнитных зародышевых фаз, таких как CrSbO<sub>4</sub> и Cr<sub>2</sub>TeO<sub>4</sub>, при увеличении содержания модифицирующих добавок в образцах, что также ведет к уменьшению максимальной намагниченности материала.

## 5.5 Исследование термической стабильности порошков $\text{CrO}_2$

Анализ термической стабильности является неотъемлемой прикладной частью исследовательской работы, предоставляющей информацию о температурном интервале эксплуатации нанопорошка, необходимую для определения области применения материала.

Для анализа термической устойчивости полученных порошков были отобраны 4 образца: чистый крупнокристаллический диоксид хрома  $\text{CrO}_2$  и три наноразмерных диоксида с модифицирующими добавками  $\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{Sb}5}$ ,  $\text{CrO}_{2\text{Te}3\text{Sn}3}$ ,  $\text{CrO}_{2\text{Te}3\text{Sn}3\text{Fe}50}$ .

На рисунках 62 и 63 представлены графики зависимости изменения массы и теплового эффекта исследуемых образцов от температуры.

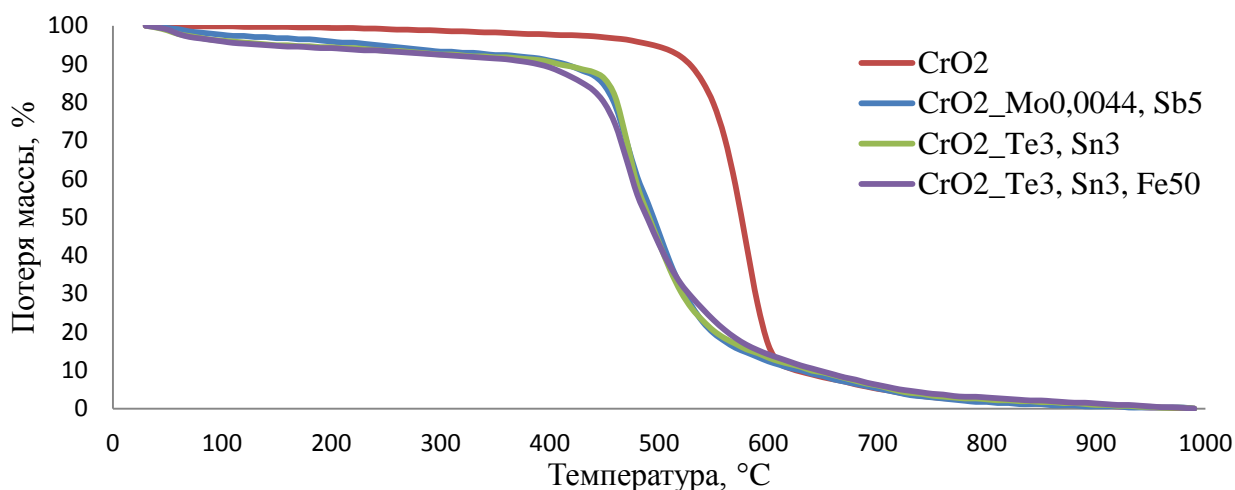


Рисунок 62 – Графики зависимости убыли массы от температуры

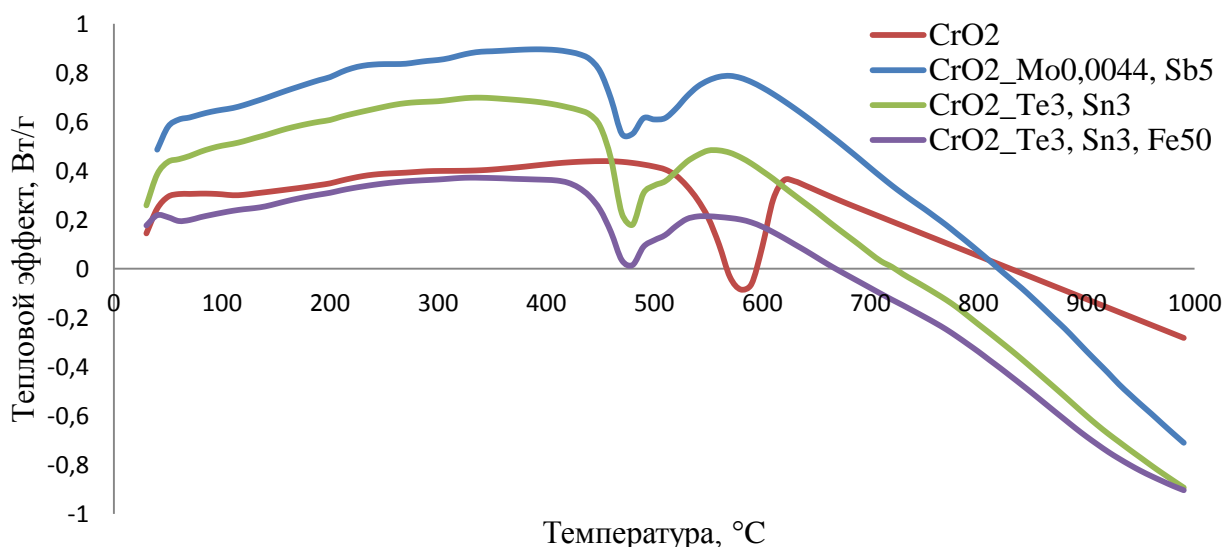


Рисунок 63 – Графики зависимости теплового эффекта от температуры



На рисунках 64 и 65 представлены графики скорости изменения массы от температуры и компьютерное моделирование пиков образца  $\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_3}$  с помощью программного обеспечения Origin 8 Pro.

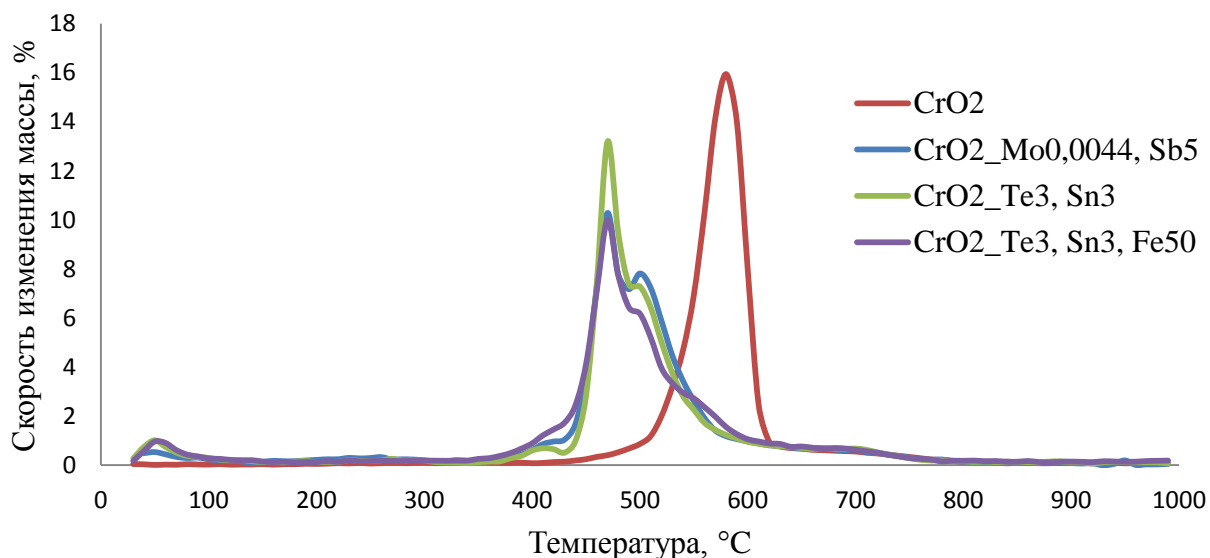


Рисунок 64 – Графики зависимости скорости изменения массы от температуры

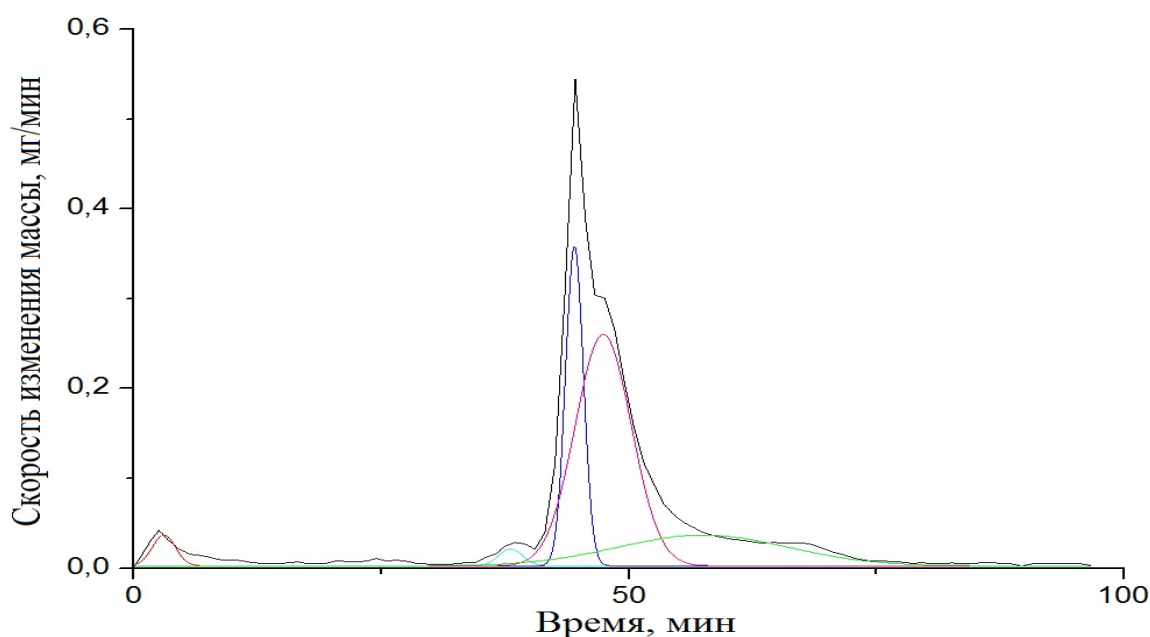


Рисунок 65 – Результаты моделирования пиков образца  $\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_3}$

В таблице 19 представлены результаты расчета убыли массы образцов  $\text{CrO}_2$  и  $\text{CrO}_{2\text{Te}_3-\text{Sn}_3}$  при различных температурных процессах, полученные с помощью программного моделирования Origin 8 Pro и прямым измерением по максимумам пиков кривой скорости изменения массы от температуры

Таблица 19 – Результаты расчета убыли массы

Название образца	Температурная область точки максимума процесса, °C	Убыль массы (прямое измерение), %	Убыль массы (моделирование), %
CrO <sub>2</sub>	30 – 400	2	2
	400 – 490	4	3
	490 – 600	78	78
	600 – 1000	16	17
CrO <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> –Sn <sub>3</sub>	30 – 160	4	2
	160 – 340	2	16
	340 – 430	4	1
	430 – 500	30	19
	500 – 570	43	44
	570 – 1000	17	17

На основании рассматриваемой морфологии наночастиц диоксида хрома и учета результатов РФЭС, а также фиксации РФА-состава конечного продукта (CrO<sub>1,5</sub>) после проведения термогравиметрии можно ожидать термических эффектов от следующих процессов:

- разложения диоксида хрома,
- разложения оксигидроксида до CrO<sub>1,5</sub>,
- окисления оксигидроксида до диоксида кислородом воздуха и соединениями Cr(VI) – условно частично гидратированным триоксидом хрома с последующим разложением до CrO<sub>1,5</sub>.

В случае нанопорошка, содержащего около 50 мольных долей, % Fe(III), следует учесть присутствие железа, во всяком случае, в трех формах:

- в виде твердого раствора Fe<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, что подтверждается высокой коэрцитивной силой,
- в виде твердого раствора (Fe<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что подтверждено рентгенофазовым анализом,
- а также в оболочке на основе оксигидроксида хрома.

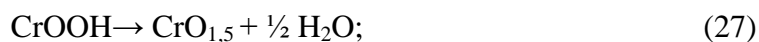
Величина  $\Delta H_f^0$  298 для CrOОН составляла -718 кДж/моль. В качестве энтальпии образования водяного пара была принята стандартная величина -285,8 кДж/моль.

В области температур 200 – 400 °C могут проходить следующие реакции [40]:

1 экзотермическое превращение ( $\Delta H = -13,2$  кДж) (26):

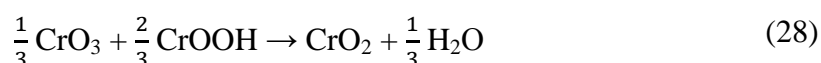


2 реакция с небольшим тепловым эффектом  $\Delta H = -4,8$  кДж (27):



Учитывая высокую погрешность оценки, в этом случае эффект близок к нулю.

3 наконец, возможная эндотермическая реакция ( $\Delta H = 8,2$  кДж) (28):



В области температур 200 – 400 °С происходит незначительная непрерывная потеря массы, которой на ДТА-кривой соответствует широкий (220 – 320 °С) малоинтенсивный экзоэффект (рисунок 63), который можно рассматривать также как результат наложения ожидаемых экзо- и эндоэффектов превращения CrOOH в CrO<sub>2</sub>.

Особенностью химии наночастиц, получаемых в гидротермальных условиях, является их способность взаимодействовать с водой при охлаждении автоклава, что приводит к диспропорционированию Cr(IV) на Cr(VI) и Cr(III), образованию орторомбического (или β-) CrOOH со структурой, близкой к CrO<sub>2</sub>. Толщина такого слоя равна 1 – 2 нм (см. рисунок 49 а), т.е. для частиц толщиной 30 нм количество вещества в этом слое составляет до 25 массовых долей, %. По этой причине рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия регистрирует присутствие одновременно трех степеней окисления хрома (III, IV, VI) в поверхностных слоях нанопорошка (см. таблица 11).

Особенностью процессов в нанопорошках является также регистрация слабого эффекта ТГА при 410 °С – малоинтенсивного, но локализованного для порошков CrO<sub>2Mo0,0044-Sb5</sub> и CrO<sub>2Te3-Sn3</sub> и практически перекрывающегося, а также более интенсивного и широкого для порошка CrO<sub>2Te3-Sn3-Fe50</sub>, который содержит железо (III) (рисунок 64). Эффект оказывается вне чувствительности ДТА-анализа, вероятно, как из-за малой массовой доли разлагаемого материала, так и незначительной величины энтальпии процесса. Температура эффекта весьма близка к температуре разложения 430 °С бета-оксигидроксида в оксид хрома (см. реакцию 27). Видимо, это некоторая доля оксигидроксида, не окислившегося при более низкой температуре. Для железо-

содержащего нанопорошка, возможно, этой фазой является нанодисперсный твердый раствор  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{OОН}$ , который может образоваться при диспропорционировании  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_2$  в воде.

В случае частиц микронного размера (образец  $\text{CrO}_2$ ), синтезированных без модификаторов, разложение происходит эндотермически в одну стадию (ДТА и ДТГ пики при  $580^\circ\text{C}$ ). Однако пик имеет асимметричную форму, то есть наблюдается тенденция к его раздвоению, полностью реализующаяся у наноразмерных препаратов. Максимум пика разложения образца  $\text{CrO}_2$  соответствует  $580^\circ\text{C}$ .

Особенностью дериватограмм наноразмерных порошков является четкое раздвоение экзотермического пика разложения диоксида хрома (ДТА и ДТГ пики при  $470^\circ\text{C}$  и  $500^\circ\text{C}$ ) и сдвиг примерно на  $100^\circ\text{C}$  в сторону низких температур по сравнению с крупнокристаллическим образцом  $\text{CrO}_2$ , который можно рассматривать как условно-массивный.

Раздвоение пика на дериватограмме при исследовании наноматериалов может быть обусловлено следующими причинами:

- 1 наложением различных реакций;
- 2 двухступенчатым протеканием процесса с образованием промежуточных соединений;
- 3 сменой режима протекания реакции (например, с кинетического на диффузионный);
- 4 бимодальным распределением частиц по размерам.

1 В рассматриваемой системе диоксид хрома является основной фазой, разложение которой вносит основной вклад в тепловой и материальный балансы превращений (29):



В системе нет другой фазы, имеющей массу, соизмеримую с диоксидом хрома, или претерпевающую превращение с большим тепловым эффектом (см. уравнения 26 – 28). Соответственно, можно заключить, что раздвоение пика не связано с протеканием других превращений.

2 В литературном источнике [40] имеются данные об эндотермическом разложении диоксида хрома в два этапа: образование нестехиометрического диоксида и полутораоксида хрома. При этом либо должны образовываться фазы, имеющие другую кристаллическую решётку, поскольку среди всех оксидов хрома только диоксид имеет

тетрагональную структуру, либо должно происходить уменьшение периода решётки фазы  $\text{CrO}_2$  вследствие потери кислорода.

Согласно результатам фазового анализа, образование каких-либо промежуточных соединений не обнаружено, а найдены только оксиды  $\text{CrO}_2$  и  $\text{CrO}_{1,5}$  (рисунок 66).

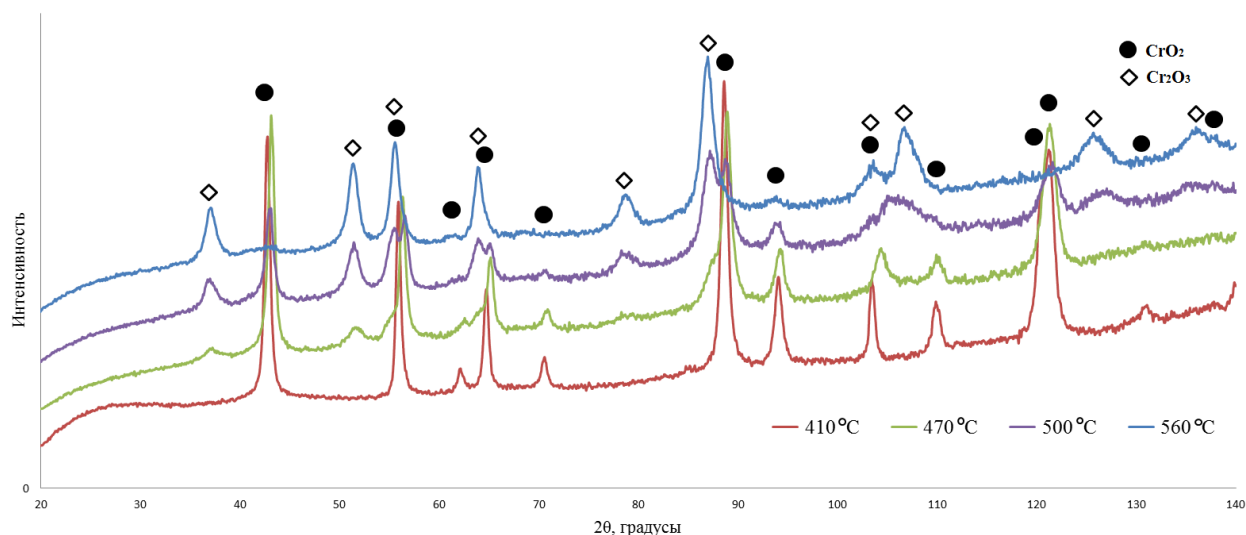


Рисунок 66 – Дифрактограммы образца  $\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_3$  после термического воздействия

Структурные исследования диоксида хрома после нагрева до 470 °C и 510 °C, представленные в таблице 20, показывают, что изменений в величине периода решётки не наблюдается.

Таблица 20 – Периоды решетки  $a$  и  $c$  для фазы  $\text{CrO}_2$ , исследованные до и после прокаливания при различных температурах

Название образца	Параметр элементарной ячейки $a$ , нм				Параметр элементарной ячейки $c$ , нм			
	25 °C	430 °C	470 °C	500 °C	25 °C	430 °C	470 °C	500 °C
$\text{CrO}_2$	0,44215	-	-	-	0,2915	-	-	-
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{-Sb}5}$	0,44138	0,44109	0,44364	0,44237	0,2912	0,2916	0,2908	0,2914
$\text{CrO}_{2\text{Te}3\text{-Sn}3}$	0,44233	0,44463	0,44053	0,44237	0,2916	0,2916	0,2898	0,2888
$\text{CrO}_{2\text{Te}3\text{-Sn}3\text{-Fe}50}$	0,44279	0,44194	0,44265	0,44279	0,2916	0,2914	0,2900	0,2916

Таким образом, в системе не обнаружено образование промежуточных соединений, что исключает возможность раздвоения пика при 470 °C и 500 °C по этой причине.

3 Смена режима реагирования происходит, когда диффузионные процессы начинают тормозить протекание реакции. При разложении диоксида хрома это может быть медленная диффузия кислорода через слой образовавшегося  $\text{CrO}_{1,5}$ . Коэффициент диффузии кислорода в оксиде хрома (III) при комнатной температуре равен  $1,6 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ . Путь диффузии при нагреве образца в течение 300 с, например, от 420 до 470 °С, равен 1400 нм, что намного больше размеров исследуемых наночастиц. По литературным данным, в наноматериалах коэффициент диффузии больше, чем в массивных аналогах, соответственно, и путь диффузии должен быть больше. Следовательно, диффузионный фактор не может оказывать влияние на кинетику процесса.

4 Как видно на микрофотографиях на рисунке 67, в нанопорошках присутствует небольшое количество сферических частиц размером около 10 нм.

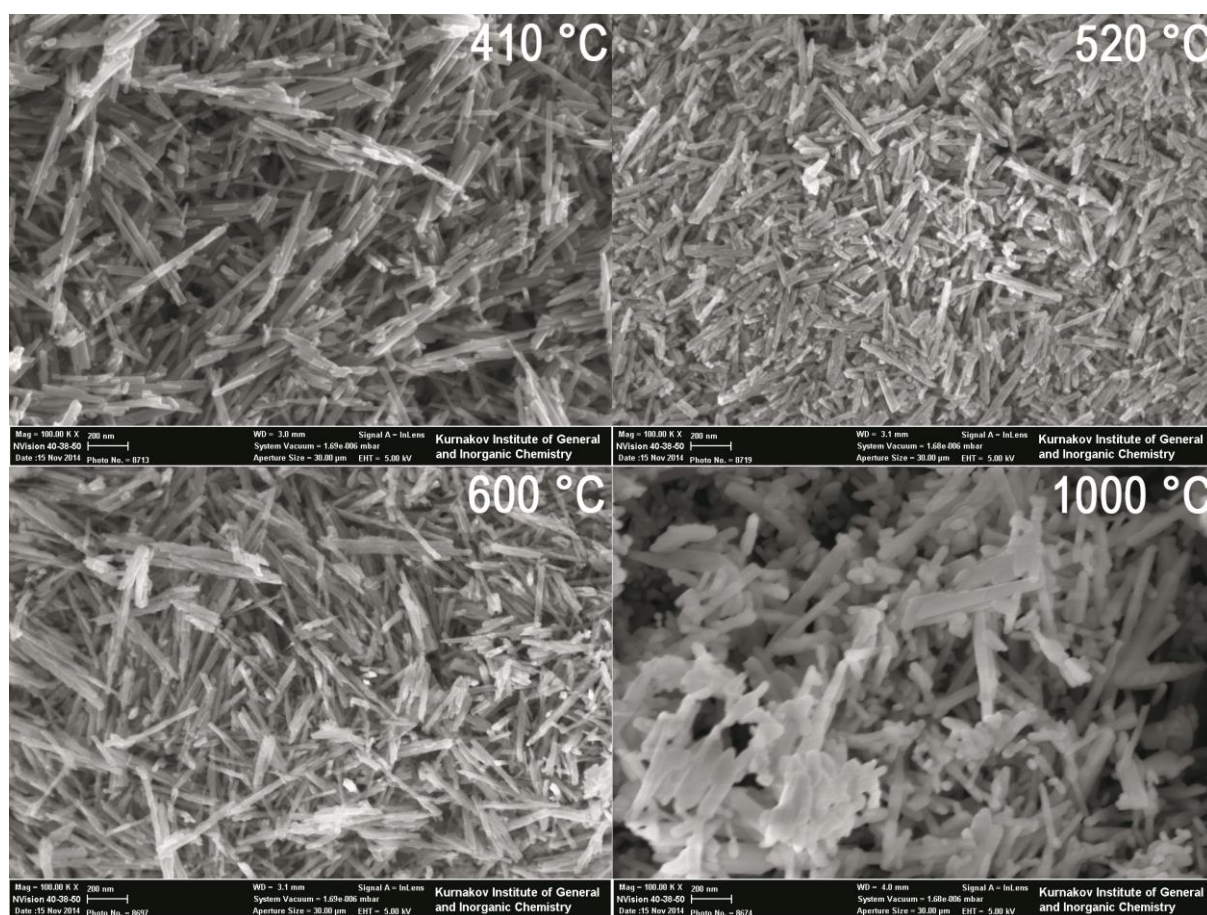


Рисунок 67 – СЭМ-микрофотографии образца  $\text{CrO}_{2}\text{Te}_{3}\text{-Sn}_{3}$  после прокаливании

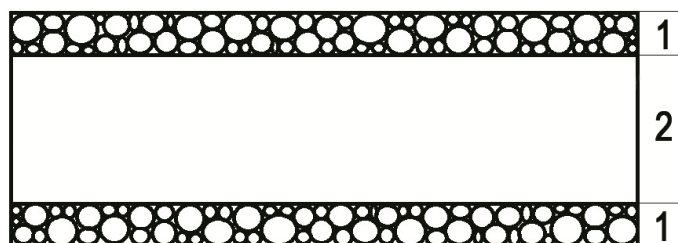
Происхождение данной фракции, скорее всего, связано с зародышами модификаторов. В таком случае, эти частицы не содержат фазы диоксида хрома и влиять на кинетику его разложения не могут. В случае если мелкие частицы представляют собой  $\text{CrO}_{2}$ , то их количество должно быть около 20 массовых долей, %, согласно данным

таблицы 21, рассчитанным по результатам рентгеновской дифрактометрии. Очевидно, что мелкой фракции по массе очень немного, поэтому её разложение не может обуславливать раздвоение пика.

Таблица 21 – Степени превращения оксида хрома (IV) в оксид хрома (III)

Название образца	Степень превращения $\text{CrO}_2$ в $\text{Cr}_2\text{O}_3$ при различных температурах, %				
	270 °C	430 °C	470 °C	500 °C	560 °C
$\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044-\text{Sb}5}$	0	0	10,3	43,2	-
$\text{CrO}_{2\text{Te}3-\text{Sn}3}$	-	4,6	46,3	69,4	100
$\text{CrO}_{2\text{Te}3-\text{Sn}3-\text{Fe}50}$	-	4,1	30	56,3	-

Однако, в исследуемых наноматериалах фаза диоксида хрома присутствует в двух состояниях: основная часть частицы и поверхностный слой, образовавшийся при температурах 200 – 400 °C из оксигидроксида. Соответственно, диоксид хрома имеет две размерные характеристики (рисунок 68): собственно, диаметр частицы и размер фазы в поверхностном слое.



1 – поверхностный слой частицы, 2 – диоксид хрома

Рисунок 68 – Предполагаемая модель частица диоксида хрома

Для наноразмерных систем характерен сдвиг химических превращений в более низкотемпературную область по сравнению с равновесным состоянием. При этом, чем меньше геометрический размер материала, тем больше будет изменение. Поэтому можно предположить, что первый максимум из раздвоенного пика обусловлен распадом  $\text{CrO}_2$  в поверхностном слое, второй – в самой частице.

Согласно уравнению (26), из исходного гидроксида  $\text{CrOOH}$  в результате реакции окисления уходит один атом водорода с образованием молекулы воды ( $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ). Изменение массы в интервале температур 200 – 400 °C для образца  $\text{CrO}_{2\text{Te}3-\text{Sn}3}$  составляло 0,12 мг. Тогда, учитывая молярные массы  $\text{CrOOH}$  (85 г/моль) и  $\text{H}$  (1 г/моль),

получается исходная масса гидроксида, равная 10 мг. Начальный вес материала для термоанализа – 39 мг, поэтому массовая доля гидроксидной фазы в исходной навеске  $\xi_{CrOOH}$  равна приблизительно 25 %.

Рассматривая частицу  $CrO_2$  с тонкой оболочкой  $CrOOH$  как правильную четырехугольную призму, по аналогии с методикой определения оксидной пленки в металлах [Приложение Б] можно количественно оценить толщину гидроксидного слоя на ее поверхности. Принимая допущение, что исследуемая толщина заведомо мала по отношению к размеру основания частицы, можно выразить объем оболочки  $V_{CrOOH}$  как равный  $4a \cdot l \cdot h$ , где  $a$  – сторона основания частицы,  $l$  – длина частицы,  $h$  – толщина гидроксидного слоя на одной из четырех граней призмы  $CrO_2$ . Поскольку  $l/a \geq 10$ , основаниями призмы в расчете можно пренебречь. В то же время  $V_{CrOOH}$  можно представить как  $\xi_{CrOOH} \cdot V_{частицы}$  или  $\xi_{CrOOH} \cdot a^2 \cdot l$ . Приравнявая полученные значения, получается толщина гидроксидного слоя  $h$ , приблизительно равная 2 нм, что согласуется с данными электронной микроскопии (рисунок 49).

Нанопорошок  $CrO_{2Te3-Sn3-Fe50}$  имеет в своей термограмме еще одну особенность, не характерную для других наноразмерных порошков, не содержащих железа. На кривой ДТГ имеется «наплыв» с максимумом при 550 °С, фиксирующийся одновременно с окончанием разложения диоксида до оксида хрома, которому соответствует незначительная (доли процента) потеря массы (см. рисунки 62-63). Учитывая, что к этой температуре уже разрушены оксигидроксид хрома и диоксид хрома, и что эффект не связан с соединениями теллура и олова (он отсутствует у образца  $CrO_{2Te3-Sn3}$ , содержащий те же количества теллура и олова), эффект связан только с железосодержащей фазой.

Учитывая уширение ДТА кривой у образца с Fe по сравнению с образцами  $CrO_{2Mo0,0044-Sb5}$  и  $CrO_{2Te3-Sn3}$ , а также смещение ДТА-максимума в этой области на температуру 550 °С, можно говорить о регистрации слабого экзоэффекта и эффекта потери массы при одной и той же температуре. Эффект может быть связан с разложением твердого раствора  $(Cr_{1-x}Fe_x)O_2$ .

Еще один ДТА экзоэффект наблюдается при 750 °С. Видимо, он связан с агрегированием наночастиц  $CrO_{1,5}$  в геометрических пределах бывшей частицы  $CrO_2$  и образованием межзеренных границ. Характерно, что достижение именно этой области температуры меняет цвет материала с практически черного на зеленый.

Как и в случае «массивного» материала, в области высоких температур 760 – 800 °С для нанопорошков наблюдается экзоэффект (как положительное отклонение от линейного хода ДТА-кривой без ярко выраженного пика). Этот процесс также должен



быть связан с процессами самоорганизации – укрупнения продуктов терморазложения, он сопровождается прекращением плавного незначительного сокращения массы, регистрируемого как на ТГ, так и на ДТГ-кривых.

## 5.6 Выводы по пятой главе

Установлен преимущественный рост одного из параметров кристаллической решетки и неизменность или антибатное изменение другого, что частично компенсирует изменение объема ячейки. Преимущественное изменение параметра в каждом конкретном случае может быть связано с оптимальной плоскостью зародыша, на которой начинается рост кристалла диоксида хрома. В образцах с модифицирующей добавкой соединения Fe по данным таблицы 17 наблюдается тенденция к увеличению объема элементарной ячейки, что может быть связано с образованием твердого раствора  $(\text{Cr,Fe})\text{O}_2$ . Установлено, что объем элементарной ячейки диоксида хрома, полученного гидротермальным методом при различном качественном и количественном влиянии модифицирующих добавок, изменяется нелинейно на величину, не превышающую 1 %.

Показано, что с уменьшением диаметра частиц от 70 до 20 нм параметр кристаллической решетки  $a$  остается неизменным или преимущественно систематически понижается, что может быть связано с несколькими причинами: замещением иона основного металла катионом примеси с меньшим радиусом, образованием ионных вакансий, размерным фактором. Последняя представляется наиболее вероятной.

С увеличением количества вводимых модифицирующих добавок наблюдается резкий рост коэрцитивной силы, остаточной намагниченности и коэффициента прямоугольности, приближающегося к теоретическому максимуму. Коэрцитивная сила чистого не модифицированного диоксида хрома составляет 54 Э, в то время как добавки 4 ммоль Te и 6 ммоль Sn на 1 моль Cr повышают эту величину на порядок – до 533 Э. При дополнительном введении модификатора  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $H_c$  может достигать 772 Э.

В области эффективных размеров 20 – 40 нм зависимость  $H_c$  имеет постоянное значение. Достижение максимальных значений коэрцитивной силы и коэффициента прямоугольности отвечает области однодоменного состояния. Присутствие модифицирующей добавки железа увеличивает коэрцитивную силу до 30 %, а область однодоменного состояния при этом сохраняется в том же размерном диапазоне. Диспергирование нанопорошка до размеров ниже 20 нм нецелесообразно, поскольку оно приведет к уменьшению магнитных характеристик материала.

Рассмотрены возможные причины двухстадийного превращения в наноразмерных образцах  $\text{CrO}_2$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в температурном диапазоне от 430 до 500 °С: наложение различных реакций, двухступенчатое протекание процесса с образованием промежуточных соединений, смена режима протекания реакции и бимодальное распределением частиц по размерам, связанное с разложением  $\text{CrOOH}$ . Сложность строения наночастиц диоксида хрома (особенно в форме твердого раствора) и сложная морфология поверхностного слоя приводят к большому количеству химических реакций. Учитывая, что минимальная температура начала окисления немагнитной оболочки составляет 200 °С, стабильная эксплуатация полученных наноразмерных порошков возможна вплоть до этой температуры.

## ВЫВОДЫ

- 1 Показано, что метод гидротермального синтеза позволяет воспроизводимо получать наночастицы  $\text{CrO}_2$  различных размеров и морфологии путем управления стадиями нуклеации и роста. Получены и исследованы магнитные нанопорошки диоксида хрома с комплексом зародышеобразующих добавок Mo-Sb, W-Sb, Sn-Te. Впервые системно изучено влияние двойных зародышеобразующих реагентов, определены закономерности их влияния на морфологию, дисперсность, структуру, магнитные свойства и термическую стабильность.
- 2 Экспериментально подтверждена теория гетероэпитаксиального роста кристаллов  $\text{CrO}_2$  на изоструктурных зародышах различной морфологии в гидротермальных условиях. Показано, что варьирование размеров наночастиц проводится за счет изменения числа и диаметров зародышей. На примере системы с модифицирующими добавками соединений W и Sb, установлен диаметр активного зародышевого кристалла, равный 13 нм.
- 3 Установлены размерные зависимости коэрцитивной силы, параметра элементарной ячейки  $a$  и температуры превращения  $\text{CrO}_2$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , определены области магнитной однодоменности для диоксида хрома с различным содержанием модификаторов.
- 4 Установлено, что стабильная эксплуатация полученных наноматериалов возможна до 200 °С. Определены общие закономерности термических эффектов при температурах от 25 до 1000 °С в воздушной среде. Впервые предложены возможные причины двухстадийного превращения в наноразмерных образцах  $\text{CrO}_2$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в температурном диапазоне от 430 до 500 °С. Показано, что присутствие в продуктах зародышеобразующих элементов не отражается на полученных термогравиметрических данных.
- 5 Показано, что дополнительное модифицирование нанопорошков  $\text{CrO}_2$  соединениями Fe (III) оптимальной концентрации увеличивает форм-фактор (в 2-3 раза), коэффициент прямоугольности (до 0,48) и коэрцитивную силу (до 50 %) материала. Установлено, что присутствие модифицирующей добавки  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  способствует образованию твердого раствора  $(\text{Cr}, \text{Fe})\text{O}_2$  со структурой типа рутила. Показано, что концентрация добавки Fe более 30 ммоль на 1 моль Cr приводит к появлению балластной фазы  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$  с ограниченной формой частиц.

- 6 Разработана методика определения толщины однофазной пленки на поверхности наночастиц. Определена доля поверхностной оболочки  $\text{CrOON}$  на наночастицах  $\text{CrO}_2$ , которая составила 25 %.
- 7 Определен оптимальный состав компонентов, необходимых для создания нанопорошка с максимальными функциональными характеристиками и расширяющих область применения материала в технической сфере. Синтезированные порошковые наноматериалы на основе  $\text{CrO}_2$  имеют высокий потенциал промышленного применения в устройствах долгосрочного хранения данных, спиновой электроники и фотовольтаики.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1 Thermal stability of modified chromium dioxide nanopowders with various magnetic properties obtained by hydrothermal route / D.I. Arkhipov, N.P. Bobrysheva, E.L. Dzidziguri, M.G. Osmolowsky, O.M. Osmolovskaya // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2016. – P. 1-8. – doi:10.1007/s10973-016-5919-3

2 The influence of size of modifying nucleation centers of tungsten and antimony compounds on the structure and magnetic properties of CrO<sub>2</sub> nanoparticles / D.I. Arkhipov, U.O. Kydyrbaeva, M.G. Osmolovskii, S.V. Gordeev, E.L. Dzidziguri, O.M. Osmolovskaya // Nanotechnologies in Russia. – 2016. – V. 11. – N. 5-6. – P. 317-324. – doi: 10.1134/S1995078016030034

Влияние размера модифицирующих зародышей соединений вольфрама и сурьмы на структуру и свойства магнитных наночастиц CrO<sub>2</sub> / Д.И. Архипов, У.О. Кыдырбаева, М.Г. Осмоловский, С.В. Гордеев, Э.Л. Дзидзигури, О.М. Осмоловская. // Российские нанотехнологии. – 2016. – Т. 11. – № 5-6. – С. 52-58.

3 Optimization of CrO<sub>2</sub> magnetic characteristics in the process of hydrothermal synthesis using nucleating agents of complex structure / D.I. Arkhipov, O.M. Osmolovskaya, M.G. Osmolovskii, E.L. Dzidziguri, S.V. Gordeev // Russian journal of general chemistry. – 2016. – V. 86. – N. 4. – P. 983-985. – doi: 10.1134/S107036321604037X

Оптимизация магнитных характеристик в гидротермальном синтезе CrO<sub>2</sub> с помощью зародышеобразователей сложной структуры / Д.И. Архипов, С.В. Гордеев, Э.Л. Дзидзигури, М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86. – № 4. – С. 716-718.

4 Investigation into chromium dioxide nanopowders obtained under hydrothermal conditions in the presence of molybdenum and antimony modifiers / D.I. Arkhipov, O.M. Osmolovskaya, E.L. Dzidziguri, M.G. Osmolovskii // Nanotechnologies in Russia. – 2015. – V. 10. – N. 1-2. – P. 60-66.

Исследование нанопорошков диоксида хрома, полученных в гидротермальных условиях в присутствии модифицирующих добавок молибдена и сурьмы / Д.И. Архипов, О.М. Осмоловская, Э.Л. Дзидзигури, М.Г. Осмоловский. // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10. – № 1-2. – С. 55-60.

5 Synthesis of single-domain chromium dioxide nanoparticles with high coercivity / D.I. Arkhipov, O.M. Osmolovskaya, S.V. Gordeev, E.L. Dzidziguri, M.G. Osmolovskii // Russian journal of general chemistry. – 2015. – V. 85. – Issue 4. – P. 984-985

Синтез однодоменных наночастиц диоксида хрома с высокой коэрцитивной силой / Д.И. Архипов, О.М. Осмоловская, С.В. Гордеев, Э.Л. Дзидзигури, М.Г. Осмоловский. // Журнал общей химии. – 2015. – Т. 85. – Вып. 4. – С. 682-684.

6 Исследование характеристик нанопорошка диоксида хрома / Д.И. Архипов, О.М. Осмоловская, Э.Л. Дзидзигури, М.Г. Осмоловский. // Нанотехнологии: наука и производство. – 2013. – № 2(23). – С. 28-36.

7 Влияние модифицирующих добавок вольфрама и сурьмы на свойства и структуру нанопорошков диоксида хрома  $\text{CrO}_2$  / Д.И. Архипов, У.О. Кыдырбаева, М.Г. Осмоловский, Э.Л. Дзидзигури, О.М. Осмоловская // Труды Всероссийской научно-технической конференции с международным участием “Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы” (VII Ставеровские чтения). Россия, Красноярск: БИК СФУ, 2015 – С. 53-55.

8 Д.И. Архипов Влияние модифицирующих добавок молибдена и сурьмы на структуру и свойства нанопорошков диоксида хрома // Труды X Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». Россия, Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2013. – С. 828-830.

9 Архипов Д.И., Кыдырбаева У.О. Исследование термоустойчивости магнитных нанопорошков диоксида хрома с модифицирующими добавками вольфрама и сурьмы // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» (МГУ им. М.В. Ломоносова, 11-15 апреля 2016 г., г. Москва) / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2016.

10 Архипов Д.И., Кыдырбаева У.О. Исследование магнитных нанопорошков  $\text{CrO}_2$  с модифицирующими добавками вольфрама и сурьмы // Сборник трудов всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных материалов» Россия, М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – С. 128.

11 Влияние модифицирования на структуру и свойства магнитных наночастиц  $\text{CrO}_2$  / Архипов Д.И., Дзидзигури Э.Л., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М. // Сборник трудов «Научная сессия НИЯУ МИФИ-2015, Ультрадисперсные (нано-) материалы». Россия, М.: НИЯУ МИФИ, 2015. – С. 217.

12 Архипов Д.И., Осмоловская О.М. Изучение термической стабильности наномодифицированных магнитных частиц  $\text{CrO}_2$  // Сборник трудов «XXXII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике». Россия, Московская область, пансионат «Березки». – 2014. – С. 17.

13 Особенности модифицирования наночастиц  $\text{CrO}_2$  комплексом добавок олово-теллур-железо / Архипов Д.И., Осмоловская О.М., Дзидзигури Э.Л., Осмоловский М.Г. //

Сборник трудов «Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014, Ультрадисперсные (нано-) материалы». Россия, М.: НИЯУ МИФИ, 2014. – С. 22.

14 The Study of the Structural Parameters of Chromium Dioxide Nanoparticles / Arkhipov D.I., Dzidziguri E.L., Osmolowsky M.G., Osmolowskaya O.M. // Abstracts of XII International Conference on Nanostructured Materials “NANO 2014”, Moscow, Russia. – 2014. – P. 989.

15 Д.И. Архипов, О.М. Осмоловская, М.Г.Осмоловский, Э.Л. Дзидзигури Магнитное поведение наночастиц  $\text{CrO}_2$  // Научная сессия НИЯУ МИФИ-2013. Аннотации докладов. В 3 томах. Т.1. Инновационные ядерные технологии. Высокие технологии в медицине. М.: НИЯУ МИФИ, 2013. – С. 170.

16 D.I. Arkhipov, M.G. Osmolowsky, O.M. Osmolowskaya, E.L. Dzidziguri, Nanoparticles of chromium dioxide with coherent reversal // Fifteen annual conference YUCOMAT 2013. – Montenegro, 2 – 6 September 2013. – P. 33.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 New opportunities of variation in the particle sizes and properties of chromium dioxide / M.G. Osmolowsky, O.K. Bondarenko, S.V. Gordeev, A.Yu. Otkupshchikov, S.I. Korolev, A.I. Kobelev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2008. – V. 72. – I. 8. – P. 1103-1105.
- 2 Magneto resistance of chromium dioxide powder compacts / J.M.D. Coey, A.E. Berkowitz, L. Balcells, F.F. Putris // Physical Review Letters. – 1998. – V. 80. – № 17. – P. 3815-3818.
- 3 Characterization of the natural barriers of intergranular tunnel junctions: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface layers on CrO<sub>2</sub> nanoparticles / J. Dai, J. Tang, H. Xu, L. Spinu, W. Wang, K. Wang, A. Kumbhar, M. Li, U. Diebold // Applied Physics Letters – 2000 – V. 77 – № 18. – P. 2840-2842.
- 4 Transport and magnetotransport properties of cold-pressed CrO<sub>2</sub> powder / H. Liu, R.K. Zheng, Y. Wang, H.L. Bai, X.X. Zhang // Physica Status Solidi (a). – 2005. – V. 202. – I. 1. – P. 144-150.
- 5 Gupta A., Sun J.Z. Spin-polarized transport and magnetoresistance in magnetic oxides // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1999. – V. 200. – I. 1-3. – P. 24-43.
- 6 Sun H., Li Z.Y. Effective medium theory of magnetoresistance in half-metallic granular systems // Physics letters A. – 2001. – V. 287. – I. 3-4. – P. 283-288.
- 7 Модифицирование магнитных свойств двуокиси хрома / М.Г. Осмоловский, С.М. Ария, Ю.А. Василевский, А.П. Володина., М.П. Морозова. // Сборник «Исследования в области неорганической технологии. Соли, окислы, кислоты». Наука. Л. – 1972. – С. 332-334.
- 8 Осмоловский М.Г., Андрущенко Л.Н., Залицына Н.Г. Свойства ряда окисных соединений хрома, полученных гидротермальным методом // Сборник «Химия и физика твердого тела», ЛГУ. Л. Депонировано ВИНТИ от 9.12.1975. – № 3479-75. – С. 156-161.
- 9 Осмоловский М.Г., Морозова М.П., Залицына Н.Г. Взаимодействие двуокиси хрома с водой // Сборник «Химия, технология и применение хрома и сульфидных солей» Свердловск. – 1975. – С. 55-57.
- 10 Осмоловский М.Г., Откупщиков А.Ю. Модифицирование двуокиси хрома соединениями сурьмы // Сборник "Современные проблемы неорганической химии" Ч.2. ЛГУ. Л. Депонировано ОНИИТЭХИМ 22.11.1978. – № 2216/78. – С. 121-125.
- 11 Осмоловский М.Г., Иванов И.К., Костиков Ю.П. Валентные состояния хрома в его окислах // Известия АН СССР Неорганические материалы. – 1979. – № 1. – С. 118-121.



12 Осмоловский М.Г., Откупщиков А.Ю. Модификация двуокиси хрома различными окислами сурьмы // Сборник «Современные проблемы физической химии» Депонировано ОНИИТЭХИМ г. Черкассы. – 924 хп-Д 81. – 1981. – С. 199-206.

13 Некоторые особенности состава образцов модифицированной двуокиси хрома / М.Г. Осмоловский, Я.Л. Шайович, И.К. Иванов, Л.А. Молчанова, А.Ю. Откупщиков // Сборник «Дисперсные порошки и материалы на их основе» Киев. ИПМ АН УССР. – 1982. – С. 77-79.

14 Осмоловский М.Г., Откупщиков А.Ю., Шаховская О.Ф. Диоксид хрома и физико-химические свойства его модификаторов // Сборник «Химия и физика твердого тела» Депонировано ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 1188 ХП-Д83 Ч.3. – 1983. – С.147-152.

15 Осмоловский М.Г., Откупщиков А.Ю. Синергический эффект добавок при кристаллизации двуокиси хрома // Сборник «Проблемы современной химии координационных соединений» ЛГУ. Л. – 1983. – Вып. 7. – С. 5-29.

16 Осмоловский М.Г., Иванова Л.Ю., Дунаев А.И. Диоксид хрома для различных магнитных носителей // Труды 8 конференции соцстран "Магнитные накопители". Бехине. ЧССР. – 1989. – С. 167-173.

17 Зависимость коэрцитивной силы порошка диоксида хрома от размеров кристаллов и состава твердых растворов  $\text{Cr,FeO}_2$  / М.Г. Осмоловский, И.А. Зверева, Л.Ю. Иванова, А.Е. Петров // Вестник ЛГУ. – 1991. – Сер. 4. – Вып. 1. – С. 114.

18 Осмоловский М.Г. Твердые растворы  $\text{CrSbO}_4\text{-FeSbO}_4$  и  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6\text{-Fe}_2\text{TeO}_6$  // Вестник СПбГУ. – 1997. – Сер.4. – Вып. 3. – № 18. – С. 113-115.

19 Hydrothermal Synthesis of Chromium Dioxide / Osmolovskii M.G., Kozhina I.I., Ivanova L.Yu., Baidakova O.L. // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – I. 1. – P. 1-6.

20 Осмоловский М.Г. Роль соединений сурьмы при образовании диоксида хрома // Вестник СПбГУ. – 2001. – Сер.4. – Вып. 4. – С. 150-154.

21 М.Г. Осмоловский Гетероэпитаксиальное образование диоксида хрома при совместном присутствии соединений олова и теллура // Вестник СПбГУ. – 2002. – Сер. 4. – Вып. 1 – № 4. – С. 113.

22 Осмоловский М.Г. Ультрадисперсные частицы диоксида хрома // «Физикохимия ультрадисперсных(нано-)систем» Сборник научных трудов VI Всероссийской (международной) конференции. Москва. МИФИ. – 2003. – С. 109.

23 Осмоловский М.Г., Зверева И.А., Тарасенко Д.И. Незаряженный кластер – основной структурный элемент аморфных гидроксидов // «Физикохимия

ультрадисперсных(нано-)систем» Сборник научных трудов VI Всероссийской (международной) конференции. Москва. МИФИ. – 2003. – С. 53-57.

24 Осмоловский М.Г. Полиядерные интермедиаты в растворах и их роль в образовании оксидных и гидроксидных фаз различной размерности // Вестник СПбГУ. – 2004. – Сер. 4. – Вып. 2. – С. 52-56.

25 М.Г. Осмоловский Молибденовые кластеры как первичные наночастицы при гидротермальном синтезе диоксида хрома // Вестник СПбГУ. – 2004. – Сер. 4. – Вып. 3. – С. 102-104.

26 Осмоловский М.Г., Бондаренко О.К. Термическая устойчивость твердых растворов  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x}\text{O}_2$  // Вестник СПбГУ. – 2005. – Сер. 4. – Вып. 3. – С. 117-120.

27 Nanocluster formation in oxide systems containing 3d elements / A.A. Selyutin, M.G. Osmolovsky, O.K. Bondarenko, N.P. Bobrysheva, A.I. Veinger // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2006. – V. 70. – I. 7. – P. 1148-1153.

28 Наночастицы как зародыши при кристаллизации / М.Г. Осмоловский, О.К. Бондаренко, Д.А. Александров, А.Ю. Откупщиков // Сборник научных трудов 7 Всероссийской конференции. «Физико-химия ультрадисперсных (нано-)систем» Москва. МИФИ. – 2006. – С.106-108.

29 Osmolovskii M.G., Bondarenko O.K., Shchukarev A.V. Versions of ordering of dopant atoms in the magnetic structure of  $\text{CrO}_2$  // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2007. – V. 71. – I. 2. – P. 264-266.

30 Transport and magnetotransport properties of cold-pressed  $\text{CrO}_2$  powder, prepared by hydrothermal synthesis / B.I. Belevtsev, N.V. Dalakova, M.G. Osmolowsky, E.Yu. Beliaev, A.A. Selutin // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 479. – I. 1-2. – P. 11-16.

31 Магниторезистивные свойства прессованного порошка диоксида хрома, синтезированного гидротермальным методом / Б.И. Белевцев, Н.В. Далакова, М.Г. Осмоловский, Е.Ю. Беляев, А.А. Селютин // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2009. – Т. 73. – № 8. – С. 1192-1195.

32 Percolation effects in the conductivity and magnetoresistance of compacted chromium dioxide powder / B.I. Belevtsev, N.V. Dalakova, M.G. Osmolowsky, E.Y. Beliaev, A.A. Selutin, Y.A. Kolesnichenko // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2010. – V. 74. – I. 8. – P. 1062-1065.

33 Зависимость магниторезистивных характеристик прессованных порошков  $\text{CrO}_2$  от свойств межгранульных диэлектрических прослоек / Н.В. Далакова, М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская, Б.И. Белевцев, Е.Ю. Беляев // Ученые записки Таврического

национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24 (63). – № 3. – С. 88-95.

34 Resistive and magnetoresistive properties of compacted  $\text{CrO}_2$  powders with different types of intergranular dielectric layers / N.V. Dalakova, B.I. Belevtsev, E.Y. Beliaev, A.N. Bludov, V.N. Pashchenko, M.G. Osmolovsky, O.M. Osmolovskaya // Low Temperature Physics. – 2012. – V. 38. – I. 12. – P. 1121-1128.

35 Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М., Гордеев С.В. Особенности образования наночастиц в растворах // Вестник Национального исследовательского ядерного университета МИФИ. – 2012. – Т. 1. – № 1. – С. 80-83.

36 Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М., Дзидзигури Э.Л. Механизмы регулирования свойств диоксида хрома в гидротермальном синтезе // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т. 4. – № 6. – С. 535-538.

37 Проводимость прессованных порошков  $\text{CrO}_2$  со спинзависимым туннелированием электронов: влияние толщины и вида диэлектрических прослоек / Н.В. Далакова, Б.И. Белевцев, Е.Ю. Беляев, А.Н. Блудов, В.А. Пашенко, М.Г. Осмоловский, О.М. Осмоловская // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2013. – Т. 77. – № 9. – С. 1245-1248.

38 Туннельное магнитосопротивление прессованных порошков  $\text{CrO}_2$  с анизотропией формы частицы / Н.В. Далакова, Е.Ю. Беляев, О.М. Осмоловская, М.Г. Осмоловский, В.А. Горелый // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2015. – Т. 79. – № 6. – С. 875-879.

39 Мессбауэровское исследование состояния атомов железа в модифицированном диоксиде хрома / С.И. Бондаревский, В.В. Еремин, В.В. Панчук, В.Г. Семенов, М.Г. Осмоловский // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – Вып. 1. – С. 77-81.

40 Осмоловский М.Г. Двуокись хрома, ее природа, получение и свойства: Дис... канд. хим. наук. – Ленинград, 1978. – 225 с.

41 Порошок для рабочего слоя магнитного носителя / М.Г. Осмоловский, М.П. Морозова, Г.П. Костинова, В.А. Боголюбский, Л.Ю. Иванова // Авторское свидетельство СССР № 533972. – 1976.

42 Способ получения магнитного порошка модифицированного окисла хрома / М.Г. Осмоловский, Л.Ю. Василевский, А.П. Володина, А.П. Ильин, Г.П. Костинова, Г.П. Морозова, Ю.М. Москаленко // Авторское свидетельство СССР. № 538993. – 1976.

43 Способ получения модифицированной двуокиси хрома / М.Г. Осмоловский, А.Ю. Откупщиков, М.П. Морозова, В.А. Боголюбский, Л.Ю. Иванова, А.В. Мартынов // Авторское свидетельство СССР № 599485. – 1978.

44 Состав для рабочего слоя носителя магнитной записи / М.Г. Осмоловский, А.И. Дунаев, Л.В. Сапрыкина, Л.Ю. Иванова, Ю.А. Буреев, Б.М. Мачульский, А.Г. Серяков, А.А. Семенов // Авторское свидетельство СССР. № 1455702. – 1988.

45 Способ получения порошка двуокиси хрома для носителей магнитной записи / М.Г. Осмоловский, Л.Ю. Иванова, С.М. Козьмина, А.И. Дунаев, Л.В. Сапрыкина // Авторское свидетельство СССР. № 1454574. – 1989.

46 Способ получения порошка двуокиси хрома для носителей магнитной записи / М.Г. Осмоловский, Л.Ю. Иванова, С.М. Козьмина, А.А. Соломко, Э.А. Кужелева // Авторское свидетельство СССР № 1570996. – 1990.

47 Способ получения магнитного порошка диоксида хрома для носителей магнитной записи / М.Г. Осмоловский, Л.Ю. Иванова, С.М. Козьмина, С.А. Борщевский, А.В. Перерва, Е.А. Ворошило, Э.А. Кужелева // Патент России № 2022718. – 1994.

48 Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. – М.: Машиностроение –1. – 2003. – 112 с.

49 Ремпель А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 5. – С. 474-500.

50 Волков Г.М. Объемные наноматериалы: учебное пособие. – М.: КНОРУС, 2011. – 288 с.

51 Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007. – 416 с.

52 Ультрадисперсные и наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / Ю.А. Бирюков, В.М. Бузник, Г.Е. Дунаевский, И.В.Ивонин, А.Н. Ищенко, М.И. Лернер, А.М. Лымарь, А.Ю. Обьедков, С.Г. Псахье, А.К. Цветников. – Томск: НТЛ, 2009. – 192 с.

53 Coey J.M.D. Powder magnetoresistance (invited) // Journal of Applied Physics. – 1999. – V. 85. – № 8. – P. 5576-5581.

54 Coey J.M.D., Venkatesan M. Half-metallic ferromagnetism: Example of CrO<sub>2</sub> (invited) // Journal of applied physics. – 2002. – V. 91. – № 10. – P. 8345-8350.

55 Ziese M. Extrinsic magnetotransport phenomena in ferromagnetic oxides // Reports on Progress in Physics. – 2002. – V. 65. – P. 143-249.

56 Schwarz K. CrO<sub>2</sub> predicted as a half-metallic ferromagnet // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1986. – V. 16. – № 9. – P. L211-L215.

57 Low-temperature neutron powder diffraction study of chromium dioxide and the validity of the Jahn-Teller viewpoint / J.K. Burdett, G.J. Miller, J.W. Richardson, J.V. Smith // Journal of the American Chemical Society. – 1988. – V. 110. – № 24. – P. 8064-8071.

- 58 Wilhelmi, K.-A. Formation of chromium Oxides in the  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{CrO}_3$  region at elevated pressures up to 4 kilobar // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1968. – V. 22. – № 8. – P. 2565-2573.
- 59 Рябухин А.Г., Груба О.Н. Энтропия кристаллических оксидов хрома // *Известия ЧНЦ УрО РАН*. – 2005. – Вып. 4(30). – С. 36-40.
- 60 Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. Вып. 2. Металл–кислородные соединения силикатных систем. / Н.А.Торопов, В.П. Барзаковский, И.А. Бондарь, Ю.П. Удалов; под ред. Н.А. Торопова. – Л.: Наука, 1969. – 372 с.
- 61 Рысс М.А. Производство ферросплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.
- 62 Химическая энциклопедия: Том 5 / Н.С. Зефилов и др.. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 783 с.
- 63 Schwarts R.S., Fankuchen I., Ward R. The Products of Thermal Decomposition of Chromium Trioxide // *Journal of the American Chemical Society*. – 1952. – V. 74. – № 7. – P. 1676-1677.
- 64 Ария С. М., Щукарев С. А., Глушкова В. Б. Двуокись хрома – получение, свойства, энтальпия образования // *Журнал общей химии*. – 1953. – Т. 23. – Вып. 8. – С. 1241-1245.
- 65 Synthesis and properties of ferromagnetic chromium oxide / T.J. Swoboda, P. Arthur, N.L. Cox, J.N. Ingraham, A.L. Oppegard, M.S. Sadler, // *Journal of Applied Physics*. – 1961. – V. 32. – I. 3. – P. 374s–375s.
- 66 Mihara T., Kawamoto T., Terada Y., Hirota E. // *Ferrites: International Conference (July 1970, Kyoto, Japan)*. – Baltimore. – 1971. – P. 476- 479.
- 67 Исследования в области неорганической технологии. Соли, окислы, кислоты / С.М. Ария, Ю.А. Василевский, А.П. Володина и др.. – Л.: Наука, 1972. – С. 332-334.
- 68 Advances in properties and manufacturing of chromium dioxide / H.Y. Chen, D.M. Hiller, J.E. Hudson, C.J.A. Westenbroek // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1984. – V. 20. – I. 1. – P. 24-26.
- 69 Improved quality chromium dioxide particles / T.G Grandall, H.-Y. Chen, G.R. Cole, R. Lawton, C. Westenbroek // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1987. – V. 23. – I. 1. – P. 36-38.
- 70 Chromium dioxide particles for magnetic recording / H. Auweter, R. Feser, H. Jakusch, M.W. Muller, N. Muller, E. Schwab, R.J. Veitch // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1990. – V. 26. – I. 1. – P. 66-68.
- 71 Schuster K., Stopperka K. Improvement of magnetic-properties of chromium dioxide by dotation with antimonium trioxide // *Journal fur Signal auf Zeichnungs Materialien*. – 1978. – T. 6. – №. 2. – С. 141-143.

72 Darnell F.G. Magnetization process in small particles of  $\text{CrO}_2$  // Journal of Applied Physics. – 1961. – V. 32. – I. 7. – P. 1269-1274.

73 Preparation and characterization of thin ferromagnetic  $\text{CrO}_2$  films for applications in magnetoelectronics / M. Rabe, J. Dreßen, D. Dahmen, J. Pommer, H. Stahl, U. Rudiger, G. Guntherodt, S. Senz, D. Hesse // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2000. – V. 211. – I. 1. – P. 314-319.

74 Single-spin dirac fermion and chern insulator based on simple oxides / T. Cai, X. Li, F. Wang, S. Ju, J. Feng, C. Gong // Nano Letters. – 2015. – V. 15 (10). – P. 6434-6439.

75 Preparation and characterization of  $\text{CrO}_2$  films by low pressure chemical vapor deposition from  $\text{CrO}_3$  / C. Aguilera, J.C. González, A. Borrás, D. Margineda, J.M. González, A.R. González-Elipé, J.P. Espinós // Thin Solid Films. – 2013. – V. 539. –P. 1-11.

76 Pathak M. Half-metallic  $\text{CrO}_2$  thin films for spintronic applications. A crystallographic orientation prospective. – Alabama: Lambert academic publishing, 2011. – 120 p.

77 Deng Z.Y., Zhang J.M., Xu K.W. The electronic and magnetic properties of the F-doped  $\text{CrO}_2$  from first-principles study // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – V. 379. – P. 196-201.

78 Pulsed laser deposited ferromagnetic chromium dioxide thin films for applications in spintronics / S. Dwivedia, J. Jadhava, H. Sharmab, S. Biswas // Physics Procedia. – 2014. – V. 54. – P. 62-69.

79 Enhanced mag netoresistance in half-metallic  $\text{CrO}_2\text{--TiO}_2$  composites / Y. Fan, C. Zhang, X. Du, G. Wen, H. Ma, X. Ji // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – V. 335. – P. 105–108.

80 Synthesis and magnetotransport studies of  $\text{CrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  composite films / C. Zhang, S. Zhang, F. Li, Y. Fan, X. Wang, G. Wen // Materials Letters. – 2014. – V. 121. – P. 156–158.

81 Li X.W., Gupta A., Xiao G. Influence of strain on the magnetic properties of epitaxial (100) chromium dioxide ( $\text{CrO}_2$ ) films // Applied Physics Letters 1999. V. 75. P. 713-715.

82 Hestermans P. Kinetic aspects of the preparation of magnetic chromium dioxide in aqueous solution under pressure // High Temperatures-High Pressures. – 1974. – V. 6. – № 4. – P. 615-618.

83 Никольский Б.П. Справочник химика. Том 1. – М: Химия, 1962. – 1072 с.

84 Shibasaki Y., Kanamura F., Koizumi M. The conversion from  $\text{CrO}_2$  into orthorhombic  $\text{CrOOH}$  // Materials Research Bulletin. – 1973. – V. 8. – I. 5. – P. 559-564.

85 Christensen A.N. Hydrothermal preparation and magnetic properties of alpha- $\text{CrOOH}$ , beta- $\text{CrOOH}$ , and gamma- $\text{CrOOH}$  // Acta Chemica Scandinavica. – 1976. – V. A 30. – P. 133-136.

86 Essig M., Muller M.W., Schwab E. Structural analysis of the stabilization layer of chromium dioxide particles // IEEE Transactions on Magnetics. – 1990. – V. 26. – I. 1. – P. 69-71.

87 Herstellung von nadelförmigem, im wesentlichen aus eisenhaltigem Chromdioxid bestehenden, ferromagnetischen Material / H. Jachow, E. Schwab, R.Koerner, N. Mueller, R. Lehnert, M. Ohlinger, H. Auweter, H. Jakusch, R.J. Veitch, M. Bobrich // Magnetischer Aufzeichnungsträger. Patent EP-A 0548642. BASF, 1993.

88 Chromium dioxide: high pressure synthesis and bond lengths / P. Porta, M. Marezio, J.P. Remeika, P.D. Dernier // Materials Research Bulletin. – 1972. – V. 7. – I. 2. – P. 157-161.

89 Thamer B.J., Douglass R.M., Staritzky E. The thermal decomposition of aqueous chromic acid and some properties of the resulting solid phases // Journal of the American Chemical Society. – 1957. – V. 79 (3). – P. 547-550.

90 A neutron diffraction study of half-metallic ferromagnet CrO<sub>2</sub> nanorods / J. Dho, S. Ki, A.F. Gubkin, J.M.S. Park, E.A. Sherstobitova // Solid State Communications. – 2010. – V. 150. – I. 1-2. – P. 86-90

91 Singh G.P., Ram S. Optical and electron paramagnetic resonance properties of native Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface over CrO<sub>2</sub> // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2010. – V. 322. – I. 13. – P. 1484-1487.

92 Structure and magnetic properties in Ag-stabilized ferromagnetic sensor of CrO<sub>2</sub> nanoparticles / G.P. Singh, B. Biswas, S. Ram, K. Biswas // Materials Science and Engineering A. – 2008. – V. 498. – P. 125-128.

93 Biswas S., Ram S. Morphology and stability in a half-metallic ferromagnetic CrO<sub>2</sub> compound of nanoparticles synthesized via a polymer precursor // Chemical Physics. – 2004. – V. 306. – P. 163-169

94 Структура и свойства малых металлических частиц / И.Д. Морохов, В.И. Петин, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин // Успехи физических наук. – 1981. – Т. 133. – № 4. – С. 653-692.

95 Shannon R.D., Chamberland B.L., Frederick C.G. Effect of foreign ions on the magnetic properties of chromium dioxide // Journal of the Physical Society of Japan. – 1971. – V. 31. – I. 6. – P. 1650–1656.

96 Гейзенберг В. Избранные труды. Серия «Классики науки». – Перевод с немецкого Ю.А. Данилова и А.А. Сазыкина. – М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 614 с.

97 Френкель Я.И. Собрание избранных трудов. Том 2. – М.; Л.: Издательство Академии наук СССР, 1958. – 605 с.

- 98 Титаренко А.Г. Учебное пособие: Электротехническое материаловедение. – Сальск: СИТ, 2015. – 111 с.
- 99 Гуртов В.А., Осауленко Р.Н. Физика твердого тела для инженеров: учебное пособие. Издание 2-е, дополненное. – М.: Техносфера, 2012. – 560 с.
- 100 Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.
- 101 Усов Н.А. Магнитные свойства мелких ферромагнитных частиц. – М.: ИАЭ, 1990. – 84 с.
- 102 Вонсовский С.В. Магнетизм. – М.: Наука, 1984. – 208 с.
- 103 Alario-Franco M.A., Sing K.S.W. The interconversion of orthorhombic chromium oxy-hydroxide and chromium dioxide // *Journal of Thermal Analysis*. – 1972. – V. 4. – P. 47-52.
- 104 Shibasaki Y. Synthesis of orthorhombic CrOOH and the reaction mechanism // *Materials Research Bulletin*. – 1972. – V. 7. – P. 1125-1134.
- 105 Преображенский А.А. Электромагнитные устройства информационно-измерительной техники. – М.: Высшая школа, 1982. – 264 с.
- 106 Применение и токсичность соединений бария // Соединения бария. – URL: <http://www.xumuk.ru/toxicchem/135.html> (дата обращения: 07.07.2016).
- 107 Magnetic pigments for recording media / J. Ensling, Ph. Gutlich, R. Klinger, W. Maisel, H. Jachow, E. Schwab // *Hyperfine Interact.* – 1998. – V. 111. – I. 1-4. – P. 143-150.
- 108 Брагинский Г.И. Технология магнитных лент. – Л.: Химия, 1987. – 328 с.
- 109 Курилин С.Л. Электротехнические материалы и технология электромонтажных работ: Часть 2. Диэлектрические и магнитные материалы. – Гомель: БелГУТ, 2009. – 92 с.
- 110 Берг А.И. Справочник радиолюбителя-конструктора. Издание 2. – М.: Энергия, 1978. – 752 с.
- 111 Алехина Е. Как выбрать винчестер для компьютера. – URL: [http://www.syl.ru/article/175887/new\\_kak-vyibrat-vinchester-dlya-kompyutera-sovetyi-i-otzyivyi-vinchester-dlya-kompyutera-funktsii-ustroystvo-podklyuchenie](http://www.syl.ru/article/175887/new_kak-vyibrat-vinchester-dlya-kompyutera-sovetyi-i-otzyivyi-vinchester-dlya-kompyutera-funktsii-ustroystvo-podklyuchenie) (дата обращения: 07.07.2016)
- 112 A spin triplet supercurrent through the half-metallic ferromagnet CrO<sub>2</sub> / R.S. Keizer, S.N.B. Goennenwein, T.M. Klapwijk, G. Miao, G. Xiao, A. Gupta // *Nature*. – 2006. – V. 439. – P. 825-827.
- 113 Spin polarization in half-metals probed by femtosecond spin excitation / G.M. Muller, J. Walowski, M. Djordjevic, G.-X. Miao, A. Gupta, A.V. Ramos, K. Gerhke, V. Moshnyaga, K. Samwer, J. Schmalhorst, A. Thomas, A. Hutten, G. Reiss, J.S. Moodera, M. Munzenberg // *Nature Materials*. – 2009. – V. 8. – P. 56-61.



- 114 Magnetic field effects in hybrid perovskite devices / C. Zhang, D. Sun, C. X. Sheng, Y.X. Zhai, K. Mielczarek, A. Zakhidov, Z.V. Vardeny // *Nature Physics*. – 2015. – V. 11(5). – P. 427-434.
- 115 Рябцев Н.Г. Материалы квантовой электроники. – М.: Советское радио, 1972. – 384 с.
- 116 Булгакова О.Н., Баннова Е.А., Иванова Н.В. Методы химического анализа: учебное пособие. – Кемерово: КемГУ, 2015. – 146 с.
- 117 Крешков А.П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. Том 1. – М.: Химия, 1970. – 472 с.
- 118 Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Методы исследования характеристик и свойств металлов: исследование металлов на рентгеновском дифрактометре «Дифрей»: лабораторный практикум. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2013. – 137 с.
- 119 PDF-2 / The international centre for diffraction data. – URL: <http://www.icdd.com/translation/pdf2.htm> (дата обращения: 07.07.2016)
- 120 Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Ультрадисперсные среды: Методы рентгеновской дифрактометрии для исследования наноматериалов. Учебное пособие. – М.: МИСиС, 2007. – 60 с.
- 121 Patterson, A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination / *Physical Review*. – 1939. – V. 56. – I. 10. – P. 978–982.
- 122 Scherrer P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*. – 1918. – V. 26. – P. 98-100.
- 123 Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. Рентгенографический анализ распределения сферических кристаллитов // *Кристаллография*. – 1993. – Т. 38. – № 3. – С. 174-180.
- 124 Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
- 118 Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.
- 126 ГОСТ 21073.3-75. Металлы цветные. Определение величины зерна методом подсчета пересечений зерен. – Введ. 01.07.76. – М.: Изд-во стандартов, 2002. – 2 с.
- 127 Бурдун Г.Д., Марков Б.Н. Основы метрологии. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 120 с.
- 128 Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение. Учебное пособие. – М.: МИСиС, 2003. – 181 с.

129 Использование вибрационного магнитометра фирмы LakeShore с низко-, высокотемпературной и транспортной приставками для измерений магнитных свойств слабых и сильных магнетиков различных размеров. Методическое пособие НОЦ «Функциональные материалы». – Калининград: БФУ им. И. Канта, 2011. – 40 с.

130 Уэндландт У. Термические методы анализа. Перевод с английского языка под редакцией В.А. Степанова и В.А. Берштейна. – М.: Мир, 1978. – 526 с.

131 Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni / M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, W.M Lau, A.R. Gerson, St.C. Smart // *Applied Surface Science*. – 2011. – V. 257. – P. 2717-2730.

132 Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Академия, 2005. – 192 с.

133 Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации // *Вестник московского университета. Серия 2. Химия*. – 2008. – Т. 49. – № 6. – С. 363-384.

134 Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник. – Киев: Наукова думка. 1986. – 598 с.

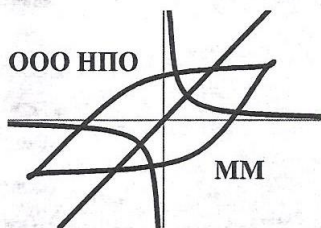
135 Дзидзигури Э.Л. Размерные зависимости физических свойств // *Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Сборник научных трудов VII Всероссийской конференции*. – М.: МИФИ, 2006. – С. 204-206.

136 Petrunin V.F. Neutron diffraction investigation of specific features of the structure of ultrafine (nano) materials // *Physics of the Solid State*. – 2014. – V. 56. – № 1. – P. 170-175.

137 Hirota E., Mihara T., Kawamata T. Magnetic properties of  $(\text{Cr}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{O}_2$  // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 1970. – V. 9. – I. 6. – P. 647-651.

138 Петин В.И. Магнитная анизотропия частиц // *Журнал технической физики*. – 2014. – Т. 84. – Вып.1. – С. 8 – 17.

139 Ding B.-J., Ju S., Li Z.-Y. The effect of remanence on the magnetoresistance in  $\text{CrO}_2$  powder compacts // *Physics Letters A*. – 2006. – V. 353. – P. 349-354.



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
**НАУЧНО – ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ**  
**«МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ»**

Россия, 121351, г. Москва, Молодогвардейская ул. Д.18, кв.100  
тел/факс: (495)-416-54-10; E-mail: [cniti-sm@yandex.ru](mailto:cniti-sm@yandex.ru)  
[www.NPOMM](http://www.NPOMM)

№ 015/072 «28 октября» 2016 г.

**АКТ**

об использовании результатов диссертационных исследований Архипова Д.И.

Настоящим актом удостоверяется, что результаты диссертационных исследований Архипова Д.И. по разработке и исследованию диоксида хрома с использованием комплекса модифицирующих добавок соединений Mo, Sb, Sn, Te, W, Fe были опробованы в спинтронных системах и источниках тока.

Показано, что материал обладает ферромагнетизмом и 100% поляризацией спинов.

Разработанный магнитный материал обладает достаточно высокими магнитными характеристиками, на 20 % превосходящими предшествующие материалы подобного типа и устойчивостью к окислению за счет тонкого защитного слоя на поверхности кристаллов.

Генеральный директор

С.В.Михайлин



## **СВИДЕТЕЛЬСТВО О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» на основании «Положения о правовой охране секретов производства (ноу-хау) НИТУ «МИСиС», утвержденного приказом ректора № 636 о.в. от «30» октября 2012 г., выдано настоящее свидетельство о регистрации следующего объекта интеллектуальной собственности:

### **СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ ОКСИДНОЙ ПЛЁНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ**

Правообладатель: *Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»*

Авторы: Д.И. Архипов,  
Э.Л. Дзидзигури,  
Д.В. Кузнецов,  
Д.В. Лейбо,  
Д.В. Лысов,  
А.Г. Юдин,  
Д.С. Муратов

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау  
Отдела защиты интеллектуальной собственности  
№ 64-217-2013 ОИС от « 27 » сентября 2013 г.



*Проректор по науке и инновациям*

 /М.Р. Филонов/