

УДК 549.057: 546.76-31

Г. Т. Остапенко, Б. М. Мицюк, Н. В. Гузь, В. А. Куц

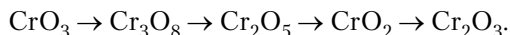
## Влияние физико-химических условий на гидротермальный синтез магнитных кристаллов диоксида хрома

Изучено влияние разных физико-химических факторов на синтез магнитных кристаллов диоксида хрома  $\text{CrO}_2$  в гидротермальных условиях. Установлены оптимальные режимы синтеза чистой фазы  $\text{CrO}_2$  в зависимости от температуры, парциального давления кислорода, продолжительности опытов и содержания воды в реакционной среде. Опыты проводились при температуре 230–400 °С, парциальном давлении кислорода 105–310 атм и содержании воды 5–36 %. Получены кристаллы размером от 2–3 до 7–10 мкм. Показана определяющая роль воды в синтезе чистой фазы  $\text{CrO}_2$ .

Сравнительно недавно было установлено, что диоксид хрома, в отличие от всех других оксидов *d*-элементов — ферромагнетик, который при комнатной температуре обладает почти 100 %-ной спиновой поляризацией [5, 7, 8, 10]. Кроме того, в гранулированной форме  $\text{CrO}_2$  проявляет туннельное магнитосопротивление [4]. Эти свойства позволяют использовать  $\text{CrO}_2$  в спин-электронных устройствах. Однако широкому применению его в спинтронике препятствует недостаточная разработка методов синтеза фазово чистой двуокиси хрома в виде порошка и особенно в виде пленок.

В настоящей работе проведено исследование влияния различных физико-химических факторов на синтез монофазных микрокристаллов  $\text{CrO}_2$  в гидротермальных условиях. Известно несколько работ по синтезу  $\text{CrO}_2$  в автоклавной технике в сухих безводных условиях [1, 3, 6] и в присутствии воды в реакционной среде [2, 9]. Однако систематические исследования влияния различных условий на гидротермальный синтез и качество кристаллов не проводились. В этом плане нами изучено влияние химического состава исходных реакционных смесей, роль воды, температуры и продолжительности опытов, а также влияние парциального давления кислорода на фазовую чистоту, дисперсность и характер раскристаллизации диоксида хрома.

Эксперименты проводились в автоклавах разной конструкции, изготовленных из высокопрочной жаростойкой стали ЭИ-437Б. В качестве исходного вещества был использован химически чистый триоксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Последний, как следует из литературных данных [6], в процессе нагрева при температуре 200–400 °С распадается с выделением кислорода и последовательным образованием промежуточных оксидных фаз хрома по схеме:



Кроме того, в гидротермальных условиях была обнаружена также фаза хромата хрома  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)$  или  $\text{Cr}_5\text{O}_{12}$  [2]. Образование каждого из этих оксидов зависит от температуры и давления кислорода в автоклавной камере, а также от присутствия воды в реакционной среде.

С целью выяснения роли воды и механизма ее влияния на стабилизацию и получение чистой фазы  $\text{CrO}_2$  нами проведены эксперименты при температуре 400 °С и давлении кислорода 105–115 атм. Продолжительность опытов ( $\tau$ ) — около

21 ч в зависимости от массового соотношения компонентов реакции  $\text{CrO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в области значений от 1,7 до 17,5, что соответствует изменению содержания воды в системе от 5 до 36 %.

Оказалось (табл. 1), что в отсутствие воды оксид шестивалентного хрома  $\text{CrO}_3$  в указанных условиях превращается в оксид трехвалентного хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , несмотря на то, что парциальное давление кислорода во всех пяти опытах было почти одинаковым и составляло 105–115 атм. В опыте 2, в котором массовое соотношение  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}$  было равно 17,5, что соответствует 5 %  $\text{H}_2\text{O}$  в смеси, в продуктах реакции с помощью рентгенофазового анализа обнаружено присутствие двух фаз —  $\text{CrO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Однако в опытах, в которых содержание воды колебалось от 15 до 36 %, была получена чистая фаза  $\text{CrO}_2$ .

Как следует из результатов электронно-микроскопических исследований продуктов реакции (табл. 1), увеличение содержания воды в исходной смеси до 36 % (опыт 5) способствует образованию агрегатов кристаллов  $\text{CrO}_2$  намного меньшего размера (2–3 мкм), по сравнению с опытом 3 (7–10 мкм), в котором количество воды составляло 15 %. Кроме того, на соответствующих рентгенограммах также наблюдаются отличия: увеличение межплоскостных расстояний для более обводненного образца, что может быть связано с понижением степени кристалличности  $\text{CrO}_2$ .

Следовательно, присутствие воды в реакционной среде в гидротермальных опытах при температуре 400 °С — необходимое условие для образования диоксида хрома. В то же время чистая фаза  $\text{CrO}_2$  образуется только при достаточно высоких значениях содержания воды (от 15 до 36 %). Однако увеличение количества воды в опыте приводит к образованию более мелких кристаллов  $\text{CrO}_2$  с низкой степенью кристалличности. Поэтому для получения чистой хорошо раскристаллизованной фазы  $\text{CrO}_2$  необходимо умеренное содержание воды в реакционной среде, которое близко к 15 % и соответствует мольному соотношению компонентов реакции  $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$  или массовому соотношению  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O} = 5,5$ .

Для определения оптимальных условий стабильного образования кристаллов  $\text{CrO}_2$  в гидротермальных опытах мы изучили также влияние температуры на про-

**Таблица 1. Влияние воды на характер фазовых превращений оксида хрома  $\text{CrO}_3$  при  $T = 400$  °С, давлении кислорода 105–115 атм и  $\tau = 21$  ч**

Номер опыта	Соотношение компонентов реакции		Анализ продуктов реакции	
	$\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$ , %	Рентгенофазовый	Электронная микроскопия
1	—	0	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	—
2	17,5	5	$\text{CrO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	—
3	5,5	15	$\text{CrO}_2$	Сростки кристаллов размером 7–10 мкм
4	1,8	35	$\text{CrO}_2$	—
5	1,7	36	$\text{CrO}_2$	Агрегаты кристаллов размером 2–3 мкм

**Таблица 2. Влияние температуры на характер фазовых превращений оксида  $\text{CrO}_3$  при  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O} = 5,5$  и давлении кислорода 105–115 атм**

Номер опыта	Условия проведения опытов		Анализ продуктов реакции	
	Температура, °С	Продолжительность, ч	Рентгенофазовый	Электронная микроскопия
1	400	21,0	$\text{CrO}_2$	Сростки кристаллов размером 7–10 мкм
2	300	21,0	$\text{CrO}_2$	Агрегаты кристаллов размером 3–5 мкм
3	250	114,0	$\text{CrOOH}$	—
4	230	42,0	$\text{Cr}_2\text{O}_5$	—

цессы превращения  $\text{CrO}_3$  в диоксид хрома. Опыты проводились при соотношении исходных компонентов реакции  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O} = 5,5$  и давлении кислорода 105–115 атм.

Как следует из табл. 2, диоксид хрома успешно синтезируется при одинаковой продолжительности опыта при температуре 300 и 400 °С. Снижение температуры до 250 °С привело к торможению реакции и образованию гидроксида хрома  $\text{CrOOH}$ , несмотря даже на увеличение продолжительности опыта от 21 до 114 ч (опыт 3). Дальнейшее понижение температуры всего на 20 °С (опыт 4) привело к тому, что реакция фазовых превращений  $\text{CrO}_3$  остановилась на промежуточной стадии с образованием оксида пятивалентного хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ .

Необходимо отметить, что качество и степень раскristализации кристаллов  $\text{CrO}_2$ , синтезированных при температуре 300 и 400 °С, как следует из результатов электронно-микроскопического исследования, приведенных в табл. 2, различаются. Так, при более высокой температуре 400 °С (опыт 1) кристаллы хорошо раскristализовывались и имели размеры в среднем 7–10 мкм, в то время как при температуре 300 °С наблюдаются агрегаты кристаллов размером 3–5 мкм. Вместе с тем, рентгенограммы обоих образцов по положению и относительной интенсивности рефлексов почти одинаковы.

Следовательно, можно считать, что при заданном оптимальном соотношении компонентов реакции  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O} = 5,5$  диоксид хрома с одинаковым успехом синтезируется при температуре 400 и 300 °С, хотя степень кристалличности образцов выше при более высокой температуре. Однако снижение температуры опыта до 250–230 °С (всего на 50–70 °С) приводит к остановке реакции на промежуточной стадии с образованием гидроксида  $\text{CrOOH}$  или оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ .

На степень кристалличности и качество кристаллов  $\text{CrO}_2$  решающее влияние оказывают не только температура и содержание воды в реакционной смеси, но и продолжительность опытов. Как следует из табл. 3, в широком интервале времени (от 0,5 до 22,5 ч), независимо от продолжительности опыта, синтезируется чистая фаза  $\text{CrO}_2$ . Однако в кратковременном опыте 1 с продолжительностью всего 0,5 ч образуется слабо раскristализованная масса и отдельные кристаллы размером 5–7 мкм. В то же время увеличение продолжительности опыта всего на 1 ч (опыт 2) способствует полной раскristализации диоксида с образованием индивиду-

Таблица 3. Влияние продолжительности гидротермальной обработки на степень раскristализации диоксида  $\text{CrO}_2$  при  $T = 400$  °С и  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O} = 5,5$

Номер опыта	Условия проведения опытов			Анализ продуктов реакции	
	Продолжительность, ч	Парциальное давление, атм		Рентгено-фазовый	Электронная микроскопия
		кислорода	воды		
1	0,5	105	150	$\text{CrO}_2$	Слабо раскristализованная масса и отдельные кристаллы размером 5–7 мкм
2	1,5	115	150	$\text{CrO}_2$	Сильно раскristализованные индивидуальные кристаллы длиной 7–10, толщиной 2 мкм
3	4,5	110	150	$\text{CrO}_2$	—
4	22,5	110	150	$\text{CrO}_2$	Агрегаты сросшихся и деформированных кристаллов размером 7–10 мкм

альных шестоватых кристаллов длиной 7–10 и толщиной до 2 мкм. Дальнейшее повышение продолжительности опыта до 22,5 ч приводит к образованию агрегатов сросшихся и деформированных кристаллов размером до 7–10 мкм.

Таким образом, степень раскristализации и качество кристаллов  $\text{CrO}_2$  зависит от продолжительности их гидротермальной обработки, несмотря на все другие выбранные нами стандартные условия, в том числе при почти одинаковом парциальном давлении кислорода, равном 105–115 атм.

Кислород, как уже отмечалось, образуется при нагревании оксида хрома  $\text{CrO}_3$  при температуре выше 200 °С вследствие разложения его и понижения при этом валентности хрома. Были поставлены опыты продолжительностью 17 ч для определения влияния парциального давления кислорода на качество кристаллов  $\text{CrO}_2$  при температуре 400 °С и соотношении  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O} = 5,5$ . Необходимо отметить, что, поскольку опыты проводились в присутствии воды, общее давление в автоклаве суммировалось из парциального давления кислорода и парциального давления водяного пара. Давление кислорода в опытах задавалось путем изменения свободного объема в камере автоклава. Парциальное давление паров воды при этом изменялось в меньшей степени и существенно не влияло на характер раскristализации  $\text{CrO}_3$ .

Оказалось, что, независимо от величины парциального давления кислорода в пределах 120–310 атм, во всех случаях была синтезирована чистая фаза  $\text{CrO}_2$  (табл. 4). С ростом давления при прочих одинаковых параметрах опытов образуются агрегаты слабо раскristализованных деформированных кристаллов  $\text{CrO}_2$  размером 2–3 мкм при давлении 310 атм (опыт 4). При давлении 120 атм также образуются агрегаты сросшихся деформированных кристаллов, но с размером кристаллов до 7–10 мкм.

Тот факт, что при высоких значениях парциального давления кислорода наблюдается образование меньших по размеру кристаллов  $\text{CrO}_2$ , может быть связан с большой скоростью кристаллизации и увеличением за счет этого количества центров кристаллизации. Образование же агрегатов и сростков деформированных кристаллов обусловлено довольно большой продолжительностью экспериментов и перераспределением при этом вещества уже сформировавшихся кристаллов  $\text{CrO}_2$ .

**Выводы.** 1. На базе гидротермальных экспериментов, проведенных в разных физико-химических условиях, разработаны оптимальные режимы синтеза, которые позволяют получать однородную фазу чистых кристаллов  $\text{CrO}_2$ .

2. Установлено, что присутствие воды в реакционной среде при температуре 400 °С служит необходимым условием образования диоксида хрома, однако чистая фаза  $\text{CrO}_2$  образуется только при достаточно высоких значениях содержания воды. Оптимальное содержание воды в реакционной среде — ~ 15 %, что соответствует

Таблица 4. Влияние парциального давления кислорода на характер раскristализации оксида  $\text{CrO}_3$  в диоксид  $\text{CrO}_2$  при  $T = 400$  °С,  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O} = 5,5$  и  $\tau = 17$  ч

Номер опыта	Парциальное давление, атм		Анализ продуктов реакции	
	кислорода	воды	Рентгено-фазовый	Электронная микроскопия
1	120	170	$\text{CrO}_2$	Агрегат сросшихся и деформированных кристаллов размером до 7–10 мкм
2	184	220	$\text{CrO}_2$	—
3	214	230	$\text{CrO}_2$	—
4	310	240	$\text{CrO}_2$	Слабо раскristализованные кристаллы и их агрегаты размером 2–3 мкм

мольному соотношению компонентов реакции  $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$  или массовому  $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{O} = 5,5$ .

3. Показано, что при оптимальном соотношении компонентов реакции диоксид хрома с одинаковым успехом синтезируется при температуре 300 и 400 °С. Однако при более высокой температуре получены крупные кристаллы размером до 7–10 мкм. Степень их кристалличности зависит также от продолжительности их обработки в гидротермальных условиях. Лучшее качество кристаллов наблюдается в опыте, проведенном при 400 °С, продолжительностью 1,5 ч.

4. Показано, что при высоких значениях парциального давления кислорода процесс кристаллизации существенно ускоряется, что приводит к увеличению количества центров кристаллизации и массовому образованию мелких кристаллов  $\text{CrO}_2$  размером около 2–3 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке УНТЦ (проект № 4137).

1. Ария С. М., Шукарев С. А., Глушкова В. Б. Двоокись хрома — получение, свойства, энтальпия образования // Журн. общ. химии. — 1953. — **23**, вып. 8. — С. 1241–1245.
2. Осмоловский М. Г., Кожина И. И., Иванова Л. Ю., Байдакова О. Л. Гидротермальное образование диоксида хрома // Журн. прикл. химии. — 2001. — **74**, вып. 1. — С. 3–7.
3. Chamberland B. L. Crystal growth of  $\text{CrO}_2$  // Mat. Res. Bull. — 1967. — **2**, No 9. — P. 827–835.
4. Hwang H. Y., Cheong S. W. Enhanced intergrain tunnelling magnetoresistance in half-metallic  $\text{CrO}_2$  films // Science. — 1997. — **278**, No 5343. — P. 1607–1609.
5. Kamper K. P., Schmitt W., Guntherodt G. et al.  $\text{CrO}_2$  — a new half-metallic ferromagnet? // Phys. Rev. Let. — 1987. — **59**. — P. 2788–2791.
6. Kubota B. Decomposition of higher oxides of chromium under various pressures of oxygen // J. Amer. Ceram. Soc. — 1961. — **44**, No 5. — P. 41–50.
7. Leuken H. V., Groot R. A. Electronic structure of the chromium dioxide (001) surface // Phys. Rev. B. — 1995. — **51**. — P. 7176–7178.
8. Schwarz K.  $\text{CrO}_2$  predicted as half-metallic ferromagnet // J. Phys. F: Met. Phys. — 1986. — **16**. — P. 211–215.
9. Swoboda T. J., Arthur P., Cox N. L. et al. Synthesis and properties of ferromagnetic chromium oxide // J. Appl. Phys. — 1961. — **32**, No 3. — P. 374s–375s.
10. Wiesendanger R., Guntherodt H. J., Guntherodt G. et al. Observation of spin-polarized electrons with the scanning tunnelling microscope // Phys. Rev. Let. — 1990. — **65**. — P. 247–250.

Ин-т магнетизма НАН и МПН Украины, Киев

Поступила 19.02.2008

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено вплив різних фізико-хімічних чинників на синтез магнітних кристалів діоксиду хрому  $\text{CrO}_2$  в гідротермальних умовах. Встановлені оптимальні режими синтезу чистої фази  $\text{CrO}_2$  в залежності від температури, парціального тиску кисню, тривалості дослідів і вмісту води в реакційному середовищі. Досліди проводились за температури 230–400 °С, парціального тиску кисню 105–310 атм і вмісту води 5–36 %. Отримано кристали розміром від 2–3 до 7–10 мкм. Показана визначальна роль води в синтезі чистої фази  $\text{CrO}_2$ .

**SUMMARY.** Influence of different physico-chemical factors on the synthesis of magnetic crystals of chromium dioxide  $\text{CrO}_2$  under hydrothermal conditions is studied. The optimal conditions of synthesis of the pure phase of  $\text{CrO}_2$  depending on a temperature, partial pressure of oxygen, duration of experiments and water content in a reaction environment are established. The experiments were carried out at a temperature of 230–400 °C, partial oxygen pressure 105–310 atm and water content 5–36 %. The obtained crystals are from 2–3 to 7–10 mkm in size. The determining role of water in the synthesis of the  $\text{CrO}_2$  pure phase is shown.