

12,05

Влияние размера частиц, стехиометрии и степени дальнего порядка на магнитную восприимчивость монооксида титана

© А.А. Валеева, С.З. Назарова, А.А. Ремпель

Институт химии твердого тела УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: valeeva@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 8 сентября 2015 г.)

In situ измерения магнитной восприимчивости упорядоченного и неупорядоченного монооксида TiO_x в интервале температур от 300 до 1200 К позволили обнаружить ее зависимость от размера кристаллов, их стехиометрии и параметров дальнего порядка. Анализ данных как для упорядоченного, так и для неупорядоченного TiO_x показал, что зависимость парамагнетизма Ван-Флека от размера нанокристалла является обратно пропорциональной, что обусловлено нарушением симметрии локального окружения приповерхностных атомов титана и кислорода. Вклад Ван-Флека от атомно-вакансионного беспорядка в нанокристаллах монооксида сверхстехиометрического состава, так же как и в кристаллическом стехиометрическом монооксиде, пропорционален отклонению степени дальнего порядка от максимальной величины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00025) в Институте химии твердого тела УрО РАН.

1. Введение

Интерес к исследованию нанокристаллов — как фундаментальный, так и практический — вызван тем, что уменьшение их размера ниже некоторой пороговой величины приводит к кардинальному изменению их структуры и физико-химических свойств [1]. В нанокристаллах атомная структура поверхности отличается от атомной структуры объема. Благодаря такой особенности в нанокристаллах наблюдаются необычные магнитные явления и свойства: магнитный квантово-размерный эффект, магнитная жесткость и магнитомягкость, колоссальное магнетосопротивление, суперпарамагнетизм и т.д. [2–8].

Кроме того, в последнее время актуальными становятся исследования влияния размера нанокристаллов оксидов титана на их стехиометрию, поскольку именно оксиды титана являются перспективными материалами для использования в фотокатализаторах, активных под солнечным светом или под обычным искусственным освещением [9–11]. Нанокристаллы монооксида титана предполагается использовать в наноэлектронике [12] в качестве одноэлектронных транзисторов. Одноэлектронные транзисторы, работающие на квантовых туннельных эффектах, способны существенно миниатюризировать компьютерные процессоры.

В связи с этим в настоящей работе подробно исследован нестехиометрический монооксид титана, который содержит большое число структурных вакансий в двух подрешетках одновременно [13–17]. Целью работы является обнаружение влияния размера частиц, стехиометрии и параметра дальнего порядка на магнитную восприимчивость монооксида титана, а также анализ вклада Ван-Флека, связанного с искажением симметрии локального окружения атомов как при уменьшении раз-

мера нанокристаллов, так и при атомно-вакансионном упорядочении.

2. Эксперимент

Микрокристаллы монооксида титана TiO_x со средним размером около $25 \mu m$ были синтезированы методом твердофазного спекания из смеси порошков титана и диоксида титана TiO_2 в вакууме с давлением 10^{-3} Па при температуре 1770 К. Для достижения неупорядоченного состояния монооксида титана вакуумированные (до давления 10^{-3} Па) кварцевые ампулы с образцами были отожжены в течение 3 h при температуре 1330 К, после чего ампулы с образцами были сброшены в воду: скорость закалки составила около 200 К/с. Для достижения упорядоченного состояния TiO_x были использованы два режима отжига: стехиометрические порошки отжигались при 673 К в вакуумированных (до давления 10^{-3} Па) кварцевых ампулах в течение 4 h и затем медленно охлаждались до 300 К со скоростью 10 К/h. Сверхстехиометрические порошки отжигались при 1330 К в течение 3 h и затем медленно охлаждались до 300 К со скоростью 10 К/h. Многопараметрическая аттестация образцов проводилась методами химического, спектрального, пикнометрического, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Подробности метода термообработки для получения неупорядоченного и упорядоченного состояний и результатов аттестации полученных образцов можно найти в работе [18].

Нанокристаллы монооксида титана были получены с помощью высокоэнергетической фрагментации в шаровой планетарной мельнице Retsch PM 200. Для предотвращения загрязнения образцов при фрагментации в качестве материала размольных шаров и стаканов был

выбран диоксид циркония ZrO_2 стабилизированный оксидом иттрия Y_2O_3 . Чтобы эффективно достичь наименьшего размера нанокристаллов, соотношение масс размоленных шаров и монооксида титана было выбрано равным 10 : 1. В качестве размоленной жидкости был использован изопропиловый спирт, скорость вращения опорного диска размоленных стаканов составила 500 rpm при длительности фрагментации 480 min.

Рентгеновский фазовый анализ исходных образцов и образцов после измерений магнитной восприимчивости χ был выполнен в $CuK_{\alpha 1}$ -излучении на автодифрактометре STADI-P (STOE, Германия) и в $CuK_{\alpha 1,2}$ -излучении на автодифрактометре Shimadzu XRD-7000 в геометрии Брегга–Брентано в режиме пошагового сканирования с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ в интервале углов 2θ от 10 до 120° .

Полностью упорядоченное состояние монооксида титана достигается в том случае, когда все параметры дальнего порядка равны единице, т.е. $\eta_1 = \eta_4 = \eta_{10} = 1$. В этом случае, как следует из функции распределения атомов титана (1) и кислорода (2), приведенных далее, в металлической подрешетке относительная концентрация атомов титана $x = 5/6$, в неметаллической подрешетке относительная концентрация атомов кислорода $z = 5/6$, а стехиометрический состав идеальной моноклинной сверхструктуры можно представить как $Ti_{5/6}O_{5/6}$ или $Ti_5O_5(Ti_5 \blacksquare O_5 \square)$.

Функция распределения атомов титана в моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуре монооксида титана Ti_xO_z имеет вид [18]

$$n_{Ti}(x_1, y_1, z_1) = x - (\eta_{10}/6) \cos 2\pi z_1 - (\eta_4/3) \cos [4\pi(x_1 + z_1)/3] - (\eta_1/3) \cos [2\pi(2x_1 - z_1)/3] \quad (1)$$

с параметрами $\gamma_{10} = 1/6$, $\varphi_{10}^{(1)} = \pi$; $\gamma_4 = 1/6$, $\varphi_4^{(1)} = \pi$, $\varphi_4^{(2)} = -\pi$, $\gamma_1 = 1/6$, $\varphi_1^{(1)} = \pi$, $\varphi_1^{(2)} = -\pi$. Параметр $\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) = \gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)})$ является коэффициентом, учитывающим симметрию кристалла и выбираемым так, чтобы полностью упорядоченному кристаллу соответствовали параметры дальнего порядка, равные единице; $\mathbf{k}_s^{(j)}$ — j -й луч звезды с номером s ; $\varphi_s^{(j)}$ — фазовый сдвиг концентрационной волны.

Распределение атомов кислорода в моноклинной (пр. гр. $C2/m$) сверхструктуре монооксида титана Ti_xO_z описывается функцией

$$n_O(x_1, y_1, z_1) = z + (\eta_{10}/6) \cos 2\pi z_1 - (\eta_4/3) \cos [4\pi(x_1 + z_1)/3] + (\eta_1/3) \cos [2\pi(2x_1 - z_1)/3] \quad (2)$$

с параметрами $\gamma_{10} = 1/6$, $\varphi_{10}^{(1)} = 0$, $\gamma_4 = 1/6$, $\varphi_4^{(1)} = \pi$, $\varphi_4^{(2)} = -\pi$, $\gamma_1 = 1/6$, $\varphi_1^{(1)} = 0$, $\varphi_1^{(2)} = 2\pi$.

Параметры дальнего порядка η в монооксиде титана были рассчитаны по соотношению интенсивностей структурных и сверхструктурных рентгеновских дифракционных отражений до и после измерения магнитной

восприимчивости. При расчете интенсивности сверхструктурных отражений фазы Ti_5O_5 необходимо учитывать, что подрешетки сверхструктурных отражений для лучей звезд $\{\mathbf{k}_{10}\}$, $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_1\}$ от металлической и неметаллической подрешеток попарно совпадают между собой. В связи с этим интенсивность сверхструктурного отражения зависит от разности фазовых сдвигов концентрационных волн металлических и неметаллических атомов, а также от индексов (hkl) структурного узла \mathbf{H} , вблизи которого образуется сверхструктурное отражение. С учетом конкретных значений γ_s и φ_s , соответствующих звездам $\{\mathbf{k}_s\}$ с одной стороны и подрешеткам титана и кислорода с другой стороны, интенсивность сверхструктурных отражений в дифракционном спектре упорядоченной моноклинной фазы Ti_5O_5 (пр. гр. $C2/m$) описывается формулой [19]

$$I_{sup}(q) = N^2 \times \sum_{\mathbf{H}} \left\{ [(f_{Ti} \eta_{10}^{(Ti)} - (-1)^{(h+k+l)} f_0 \eta_{10}^{(0)})^2 / 36] P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_{10}^{(j)}|) + [(f_{Ti} \eta_4^{(Ti)} + (-1)^{(h+k+l)} f_0 \eta_4^{(0)})^2 / 18] P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_4^{(j)}|) + [(f_{Ti} \eta_1^{(Ti)} - (-1)^{(h+k+l)} f_0 \eta_1^{(0)})^2 / 18] P(q = |\mathbf{H} + \mathbf{k}_1^{(j)}|) \right\}, \quad (3)$$

где N — число узлов в кристаллической решетке, f_{Ti} и f_0 — атомные факторы рассеяния, q — модуль приведенного дифракционного вектора, P — факторы повторяемости структурных и сверхструктурных отражений от поликристалла. Из формулы следует, что интенсивность сверхструктурных отражений пропорциональна квадрату степени дальнего порядка и быстро понижается при уменьшении степени дальнего порядка в кристалле.

Диаметр нанокристаллов D был определен по уширению рентгеновских дифракционных отражений с помощью метода Вильямсона–Холла [20,21]. Средние диаметры нанокристаллов или области когерентного рассеяния, определенные экстраполяцией зависимости приведенного уширения β^* от вектора рассеяния s к значению s , равна нулю, в зависимости от времени размола составили величину около 30 nm. Подробно методики получения нанокристаллов фрагментированием, анализа рентгенограмм, вычисления размеров областей когерентного рассеяния изложены в работе [22].

Магнитная восприимчивость χ была изучена на микрокристаллах монооксида титана стехиометрического состава, а также на микрокристаллах и нанокристаллах монооксида титана сверхстехиометрического состава с разной степенью дальнего порядка. Восприимчивость χ монооксида титана измерялась в интервале температур от 300 до 1200 K в магнитных полях с напряженностью от 7.2 до 8.8 kOe методом Фарадея на маятниковых магнитных весах типа Доменикалли в вакууме около 10^{-3} Pa. Скорость нагрева и охлаждения образцов при измерении восприимчивости составила около 1 K/min.

Массу порошка и кристаллическую структуру монооксида титана контролировали до и после измерений χ . Точность измерений χ составляла около $\pm 0.05 \cdot 10^{-6}$ emu/g.

3. Результаты эксперимента

In situ измерения магнитной восприимчивости монооксида титана с разной стехиометрией в интервале температур от 300 до 1200 К показали, что микрокристаллы и нанокристаллы монооксида титана являются слабыми парамагнетиками, а величина магнитной восприимчивости во всем исследованном интервале температур варьируется в пределах от $0.90 \cdot 10^{-6}$ до $3.05 \cdot 10^{-6}$ emu/g в зависимости от стехиометрии, структурного состояния и размера кристаллов.

На рис. 1 показаны *in situ* температурные зависимости магнитной восприимчивости микрокристаллов неупорядоченного (темные символы) и упорядоченного (светлые символы) монооксида титана стехиометрического состава. При нагреве неупорядоченного образца от исходного состояния (состояние 1 на рис. 1) до 1000 К наблюдается реверсивный ход магнитной восприимчивости, дальнейшее увеличение температуры до 1073 К приводит к диффузии атомов и вакансий титана и

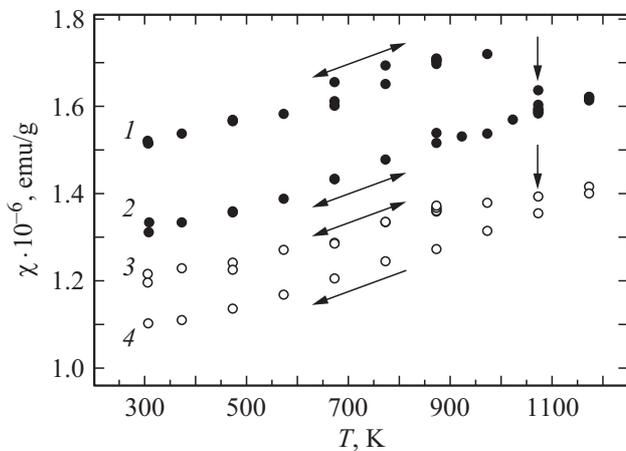


Рис. 1. *In situ* температурные зависимости магнитной восприимчивости микрокристаллов неупорядоченного (темные символы) и упорядоченного (светлые символы) стехиометрического монооксида титана TiO_x . Стрелками влево-вправо указан реверсивный ход магнитной восприимчивости. Точками отмечены значения магнитной восприимчивости при комнатной температуре в разных состояниях: 1 — исходное закаленное (неупорядоченное) состояние, 2 — конечное состояние исходно закаленного образца после его нагрева до 1200 К и охлаждения до комнатной температуры во время измерения магнитной восприимчивости, 3 — исходное отожженное состояние, 4 — конечное состояние исходно отожженного образца после его нагрева до 1200 К и охлаждения до комнатной температуры во время измерения магнитной восприимчивости. Вертикальными стрелками указаны неравновесные необратимые переходы из неравновесного частично упорядоченного в равновесное упорядоченное состояние.

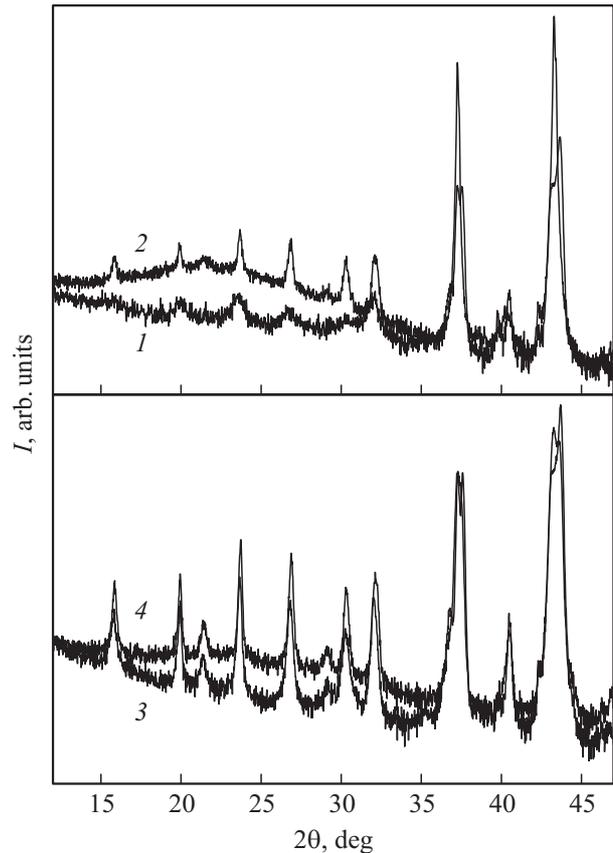


Рис. 2. Рентгенограммы стехиометрического монооксида титана. Цифры соответствуют состоянию образцов при комнатной температуре (см. рис. 1): 1 — исходное закаленное (неупорядоченное) состояние, 2 — конечное состояние исходно закаленного образца после его нагрева до 1200 К и охлаждения до комнатной температуры во время измерения магнитной восприимчивости, 3 — исходное отожженное (упорядоченное) состояние, 4 — конечное состояние исходно отожженного образца после его нагрева до 1200 К и охлаждения до комнатной температуры во время измерения магнитной восприимчивости.

кислорода, что переводит образец из неравновесного частично упорядоченного состояния в равновесное упорядоченное состояние. При отжиге в течение 3 h при температуре 1073 К и закалке (состояние 2 на рис. 1) от температуры 1073 К видно, что переход в равновесное упорядоченное состояние сопровождается уменьшением вклада Ван-Флека. Это равновесное упорядоченное состояние стабильно, и ход кривой магнитной восприимчивости при нагреве от 300 до 1173 К и охлаждении от 1173 до 300 К имеет реверсивный характер. Анализ рентгенограммы исходного неупорядоченного образца (спектр 1 на рис. 2) показал, что образец в исходном состоянии помимо кубической фазы TiO_x (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) содержит упорядоченную фазу Ti_5O_5 (пр. гр. $C2/m$), параметр дальнего порядка η составил 0.21. После измерений магнитной восприимчивости на рентгенограмме (спектр 2 на рис. 2) наблюдался рост интенсивности от-

ражений упорядоченной фазы Ti_5O_5 . Анализ изменения интенсивности структурных и сверхструктурных отражений показал, что параметр дальнего порядка достиг величины $\eta = 0.54$. Таким образом, медленный отжиг до высоких температур и медленное охлаждение до комнатной температуры позволили увеличить степень дальнего порядка в неупорядоченном монооксиде титана.

При нагреве упорядоченного образца (светлые символы) от исходного состояния (рис. 1, состояние 3) до 1073 К наблюдается реверсивный ход магнитной восприимчивости, при температуре 1073 К образец переходит в более упорядоченное состояние, дальнейший нагрев до 1200 К и охлаждение до 300 К (рис. 1, состояние 4) уже не приводят к повторению температурного хода магнитной восприимчивости при нагреве. Анализ рентгенограммы исходного упорядоченного монооксида титана (спектр 3 на рис. 2) показал, что после отжига, проведенного при низкой температуре 673 К в вакуумированных (10^{-3} Па) кварцевых ампулах в течение 4 h, монооксид титана не достиг полного упорядочения, параметр дальнего порядка η составил 0.62. После цикла измерений магнитной восприимчивости структура образца, согласно анализу рентгенограммы (спектр 4 на рис. 2), осталась моноклинной (пр. гр. $C2/m$), но степень упорядочения повысилась. Таким образом, медленный отжиг образца до 1200 К и медленное охлаждение до комнатной температуры привели к полному упорядочению, параметр дальнего порядка увеличился и достиг максимального значения, близкого к единице.

Другая картина наблюдалась на *in situ* температурных зависимостях магнитной восприимчивости микрокристаллов и нанокристаллов упорядоченного и неупорядоченного монооксида титана сверхстехиометрического состава.

На рис. 3 показаны *in situ* температурные зависимости магнитной восприимчивости для микрокристаллов неупорядоченного (темные символы) и упорядоченного (светлые символы) монооксида титана сверхстехиометрического состава. Увеличение температуры от 300 до 1073 К и охлаждение от 1073 до 300 К приводят к реверсивному ходу магнитной восприимчивости как для неупорядоченного, так и для упорядоченного микрокристалла монооксида титана TiO_x . Увеличение температуры выше 1073 К вплоть до 1200 К приводит к диффузии атомов и вакансий титана и кислорода в неупорядоченном монооксиде титана. Процесс диффузии переводит образец в равновесное упорядоченное состояние с повышенными значениями параметра дальнего порядка, что сопровождается уменьшением парамагнитного вклада Ван-Флека. Анализ рентгенограмм исходных микрокристаллов неупорядоченного монооксида показал, что образец в исходном состоянии содержит только кубическую фазу TiO_x (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), параметр дальнего порядка $\eta = 0$. После цикла измерений магнитной восприимчивости на рентгенограмме наблюдалось формирование отражений только одной упорядоченной

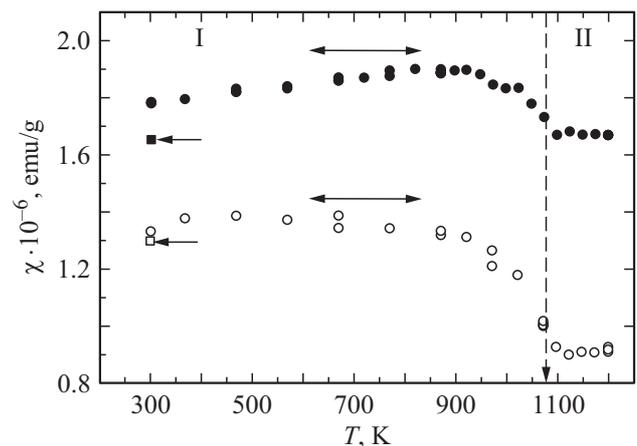


Рис. 3. *In situ* температурные зависимости магнитной восприимчивости для микрокристаллов неупорядоченного (темные символы) и упорядоченного (светлые символы) сверхстехиометрического монооксида титана TiO_x . Область I — реверсивный ход магнитной восприимчивости при повышении и понижении температуры, область II — неревверсивный ход магнитной восприимчивости при повышении температуры. Квадратами со стрелками показаны значения восприимчивости отожженных (светлый квадрат) и закаленного (темный квадрат) образцов после их *in situ* закалки от температуры 1200 К.

моноклинной фазы Ti_5O_5 (пр. гр. $C2/m$), анализ изменения интенсивности структурных и сверхструктурных отражений показал, что параметр дальнего порядка увеличился до $\eta = 0.55$. Таким образом, медленный отжиг до высоких температур и медленное охлаждение до комнатной температуры позволили частично упорядочить образец. Упорядоченный монооксид титана в исходном состоянии, согласно анализу рентгенограммы (рис. 4, а), содержал две фазы: кубическую TiO_x (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и моноклинную Ti_5O_5 (пр. гр. $C2/m$). После цикла измерений магнитной восприимчивости структура микрокристалла, согласно рентгенограмме, осталась моноклинной, а параметр дальнего порядка уменьшился от максимального значения до 0.79.

В отличие от микрокристаллов на нанокристаллах упорядоченного и неупорядоченного монооксида титана были обнаружены другие эффекты. На рис. 5 показаны *in situ* температурные зависимости магнитной восприимчивости для нанокристаллов неупорядоченного (темные символы) и упорядоченного (светлые символы) монооксида титана. В области температур 300–673 К (область I на рис. 5) наблюдается реверсивный ход магнитной восприимчивости, который свидетельствует о том, что состояние нанокристаллов в этой области температур является стабильным. При температуре выше 673 К (область II на рис. 5) наблюдается неравновесное уменьшение магнитной восприимчивости, связанное с изменением фазового состава системы и ростом нанокристаллов. Так, рентгенофазовый анализ показал, что в этой области исходный нанокристалл, который содержал кубическую фазу TiO_x (неупорядоченный образец) или

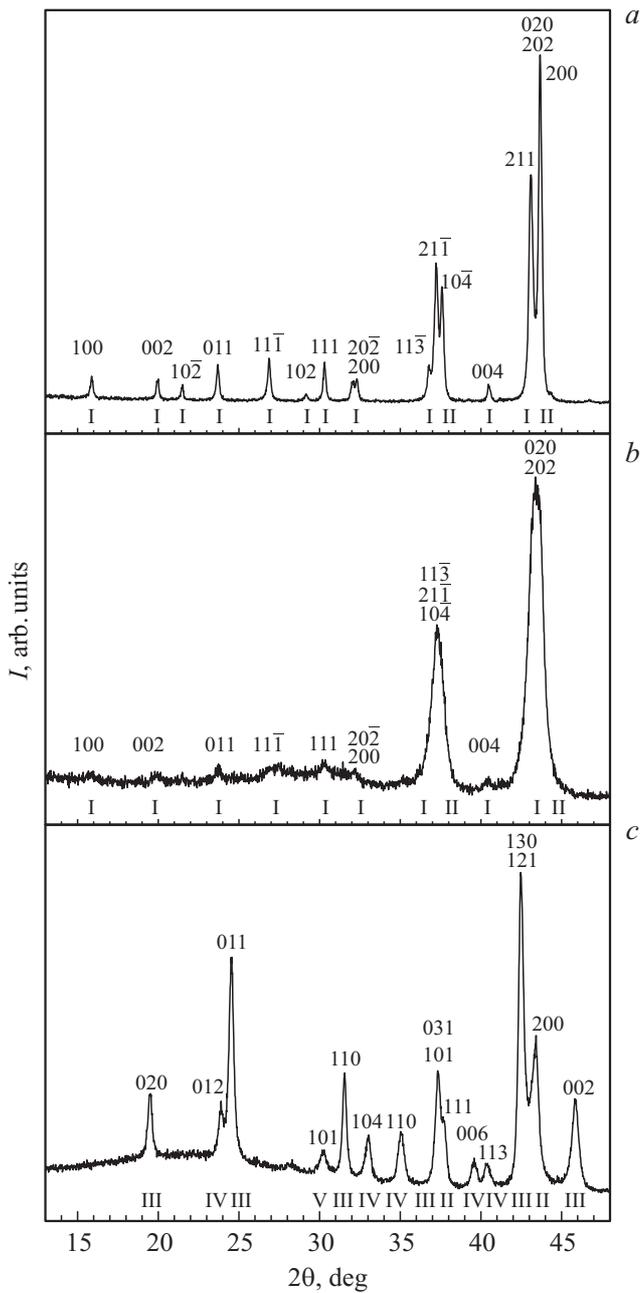


Рис. 4. Рентгенограммы порошков монооксида титана сверхстехиометрического состава. *a, b* — исходные упорядоченные микрокристалл и нанокристалл соответственно, римскими цифрами отмечены фазы: I — Ti_5O_5 , II — TiO_y ; *c* — после измерения магнитной восприимчивости на порошке упорядоченного нанокристалла, римскими цифрами отмечены фазы: II — TiO_y , III — $Ti_{4.5}O_5$, IV — Ti_2O_3 , V — $ZrO_2-Y_2O_3$. Указаны индексы отражений соответствующих фаз.

смесь кубической TiO_y и моноклинной (Ti_5O_5) фаз (упорядоченный образец, рис. 4, *b*) переходит в упорядоченную фазу $Ti_{4.5}O_5$ (пр.гр. *Immm*) и стехиометрическую фазу Ti_2O_3 (пр.гр. $R\bar{3} 2/c$) (рис. 4, *c*). Таким образом, можно утверждать, что в области II состояние системы изменяется существенно. Поскольку состояние системы

не возвращается к исходному при повышении температуры, можно считать, что система переходит в более стабильное состояние.

При температуре около 1100 К и выше (область III на рис. 5) уменьшение магнитной восприимчивости прекращается. В области III между температурами 1100 и 1200 К наблюдается реверсивный ход магнитной восприимчивости при нагреве и охлаждении, что указывает на достижение системой равновесного и стабильного состояния. *In situ* быстрое охлаждение образцов от 1200 К до комнатной температуры (квадраты на рис. 5) приводит к закалке высокотемпературного состояния, соответствующего области III.

Анализ экспериментальных данных, полученных в настоящей работе, показывает, что магнитная восприимчивость тем больше, чем больше степень разупорядоченности, что согласуется с выводами [23,24]. Кроме того, результаты работы позволяют сделать важный вывод о том, что восприимчивость тем больше, чем меньше размер нанокристаллов.

Такое поведение объясняется существенным дополнительным вкладом парамагнетизма Ван-Флека в восприимчивость

$$\chi_{VV} = \frac{2N_V |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2}{\Delta}, \quad (4)$$

где χ_{VV} — парамагнитный вклад Ван-Флека, N_V — число атомов в единице объема, μ_z — оператор z -составляющей суммарного орбитального и спинового моментов всех электронов системы, квадрат модуля $2N_V |\langle s | \mu_z | 0 \rangle|^2$ недиагональных матричных элементов оператора M_z определяет вероятность квантовых переходов, описываемых оператором (HM_z). Природа вклада Ван-Флека связана с нарушением локальной симметрии

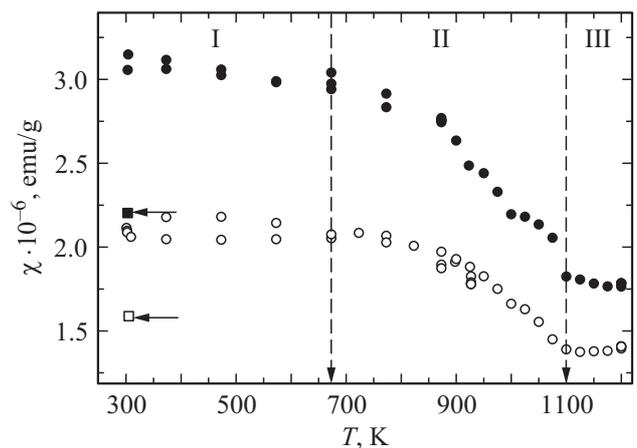


Рис. 5. *In situ* температурные зависимости магнитной восприимчивости для нанокристаллов неупорядоченного (темные символы) и упорядоченного (светлые символы) сверхстехиометрического монооксида титана TiO_y . Области I и III — реверсивный ход магнитной восприимчивости при повышении и понижении температуры, область II — неревверсивный ход магнитной восприимчивости при повышении температуры. Квадраты со стрелками имеют тот же смысл, что на рис. 3.

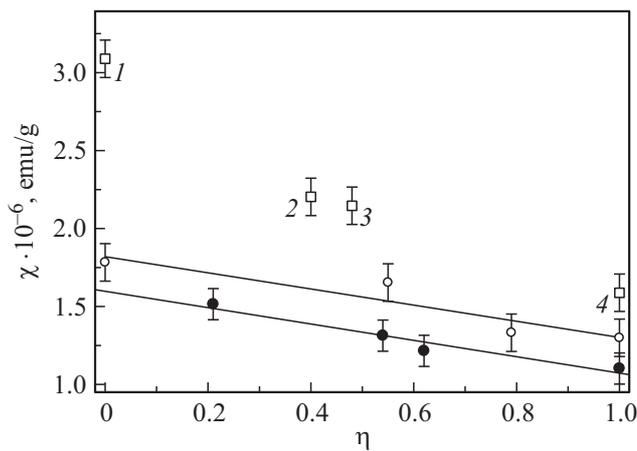


Рис. 6. Зависимость магнитной восприимчивости микрокристаллов и нанокристаллов монооксида титана различного состава TiO_y от степени дальнего порядка. Сплошные линии — результат линейной аппроксимации, выполненной методом наименьших квадратов для микрокристаллов стехиометрического состава [23] (темные кружки) и сверхстехиометрического состава, данные настоящей работы (светлые кружки). Светлые квадраты — магнитная восприимчивость нанокристаллов сверхстехиометрического состава (данные настоящей работы). Экспериментальные точки соответствуют размерам частиц 30 (1), 60 (2), 80 (3) и 205 nm (4).

атомов как в неупорядоченном состоянии, так и на поверхности нанокристаллов.

Зависимость магнитной восприимчивости от степени дальнего порядка для стехиометрических (темные кружки) и сверхстехиометрических (светлые кружки) микрокристаллов (рис. 6) аппроксимирована с помощью метода наименьших квадратов линейной функцией

$$\chi = \chi_{\text{cryst}} + k_{\text{disorder}}(1 - \eta) \quad (5)$$

$\chi_{\text{cryst}} = 1.30 \cdot 10^{-6}$ emu/g для сверхстехиометрического состава. Величина магнитной восприимчивости для сверхстехиометрического состава выше, чем для стехиометрического. Как видно из рисунка, наклон обеих прямых в пределах ошибки одинаков, составляет $k_{\text{disorder}} = 0.52 \cdot 10^{-6}$ emu/g и указывает на универсальность этой зависимости для микрокристаллов с разным химическим составом.

Таким образом, согласно экспериментальным данным, в случае атомного упорядочения в микрокристаллах зависимость магнитной восприимчивости от степени дальнего порядка является линейной, что совпадает с выводами работы [23]. Известная для упорядочивающихся систем квадратичная зависимость намагниченности от параметра дальнего порядка, основанная на соображениях симметрии, справедлива только для фазовых переходов второго рода. Кроме того, такая зависимость ожидается лишь в малой окрестности вблизи точки фазового перехода. В случае монооксида титана атомно-вакансионное упорядочение проходит по механизму фазового перехода первого рода, поэтому теория Ландау

для фазовых переходов второго рода здесь не работает. Действительно, симметричный анализ показывает, что сверхструктура Ti_5O_5 образуется по каналу перехода беспорядок—порядок TiO_y — Ti_5O_5 , включающему пять неэквивалентных векторов: один луч $\mathbf{k}_{10}^{(1)} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2 = (001)$ лифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_{10}\}$, два луча $\mathbf{k}_4^{(5)} = \mu_4(\mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) = (2/3 \ 0 \ 2/3)$ и $\mathbf{k}_4^{(6)} = -\mathbf{k}_4^{(5)}$ нелифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_4\}$ с текущим параметром $\mu_4 = 1/3$ и два луча $\mathbf{k}_1^{(7)} = \mu_1^{(1)}(\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3) - \mu_1^{(2)}(\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2) = (2/3 \ 0 \ -1/3)$ и $\mathbf{k}_1^{(8)} = -\mathbf{k}_1^{(7)}$ нелифшицевской звезды $\{\mathbf{k}_1\}$ с текущими параметрами $\mu_1^{(1)} = 1/3$ и $\mu_1^{(2)} = 1/6$ [14,24]. Наличие в канале перехода беспорядок—порядок TiO_y — Ti_5O_5 векторов двух нелифшицевских звезд $\{\mathbf{k}_4\}$ и $\{\mathbf{k}_1\}$ означает, что критерий Лифшица для фазовых переходов второго рода не выполняется и образование моноклинной сверхструктуры Ti_5O_5 в монооксиде титана TiO_y должно происходить по механизму фазового перехода первого рода.

Кроме данных микрокристаллов на рис. 6 представлены значения магнитной восприимчивости для нанокристаллов (светлые квадраты) монооксида титана TiO_y сверхстехиометрического состава в зависимости от степени дальнего порядка. Экспериментальные зависимости на рисунке соответствуют размерам нанокристаллов 30 (1), 60 (2), 80 (3) и 205 nm (4). Существенно большая величина восприимчивости для мелких нанокристаллов и монотонная зависимость восприимчивости от степени дальнего порядка позволяет предположить, что восприимчивость нанокристаллов в большей степени зависит от размера нанокристаллов, чем от степени дальнего порядка в них.

Анализ всех результатов настоящей работы позволяет прийти к заключению, что величина магнитной восприимчивости для нанокристаллов есть сумма трех составляющих: вклада в величину магнитной восприимчивости от максимально упорядоченного кристалла χ_{cryst} , вклада Ван-Флека от степени разупорядоченности $\chi_{VV}(1 - \eta)$ и вклада Ван-Флека от атомов, находящихся на поверхности нанокристаллов $\chi_{VV}(D)$,

$$\chi = \chi_{\text{cryst}} + \chi_{VV}(1 - \eta) + \chi_{VV}(D). \quad (6)$$

На рис. 7 показана зависимость вклада Ван-Флека в магнитную восприимчивость (при комнатной температуре) для нанокристаллов сверхстехиометрического монооксида титана от их размера. Поскольку вклад Ван-Флека $\chi_{VV}(1 - \eta)$ от разупорядоченности в нанокристаллах имеет такую же природу, как и в микрокристаллах, а влиянием поверхности нанокристаллов на этот вклад в пределах ошибки эксперимента можно пренебречь, указанный вклад вычтен из значений восприимчивости нанокристаллов. Аппроксимация значений магнитной восприимчивости гиперболической функцией $\chi_{VV}(D) = \frac{39.44}{D} [10^{-6} \text{ emu/g}]$ показывает, что вклад Ван-Флека $\chi_{VV}(D)$ пропорционален удельной поверхно-

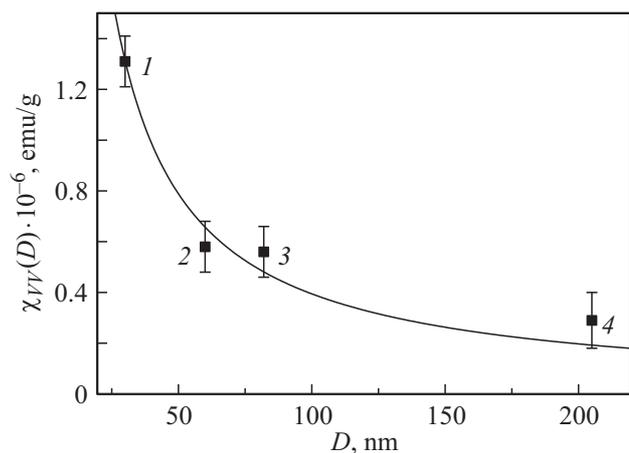


Рис. 7. Размерный вклад Ван-Флека в магнитную восприимчивость нанокристаллов сверхстехиометрического монооксида титана TiO_x . Экспериментальные точки 1–4 соответствуют тем же размерам частиц, что на рис. 6. Сплошной линией показан результат аппроксимации гиперболической функцией, выполненной методом наименьших квадратов.

сти $S = \frac{6}{\rho D}$ нанокристаллов

$$\chi_{VV}(D) = k_{\text{surface}} \frac{6}{\rho D}, \quad (7)$$

где ρ — плотность, а D — диаметр нанокристаллов. Вклад в магнитную восприимчивость, пропорциональный удельной площади поверхности связан с нарушением симметрии локального окружения атомов вблизи поверхности нанокристаллов.

4. Заключение

В настоящей работе установлено, что магнитная восприимчивость монооксида титана TiO_x в интервале температур от 300 до 1200 К зависит не только от степени дальнего порядка, но и от размера нанокристаллов и стехиометрии. Установлена обратно пропорциональная зависимость парамагнетизма Ван-Флека от размеров нанокристаллов монооксида титана сверхстехиометрического состава. Обнаружено, что парамагнитный вклад Ван-Флека в магнитную восприимчивость самых малых нанокристаллов составляет величину порядка $1.00 \cdot 10^{-6}$ emu/g, при этом все образцы являются слабыми парамагнетиками, величина магнитной восприимчивости варьируется от $0.90 \cdot 10^{-6}$ до $3.05 \cdot 10^{-6}$ emu/g при изменении температуры в зависимости от стехиометрии, структурного состояния и размера частиц. Установлено, что величина магнитной восприимчивости для упорядочивающихся нанокристаллов монооксида титана состоит из трех вкладов: вклада в величину магнитной восприимчивости от максимально упорядоченного кристалла, вклада Ван-Флека от степени разупорядоченности и вклада Ван-Флека, пропорционального количеству

атомов, находящихся на поверхности нанокристаллов. Предполагается, что обнаруженный размерный эффект характерен не только для монооксида титана во всей его области гомогенности, но и для парамагнитных нанокристаллов других соединений.

Список литературы

- [1] H.-E. Schaefer. *Nanoscience. The science of the small in physics, engineering, chemistry, biology and medicine.* Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg (2010). 763 p.
- [2] J.L. Dormann. *Rev. Phys. Appl.* **6**, 275 (1981).
- [3] H.D. Williams, K. Ogrady, M. Elhilo. *J. Magn. Mang. Mater.* **122**, 129 (1993).
- [4] G. Herzer. *J. Magn. Mang. Mater.* **157**, 133 (1996).
- [5] A. Inoue, T. Zhang, W. Zhang. *Trans. Magn. JIM* **37**, 99 (1996).
- [6] A. Inoue. *Acta Mater.* **48**, 279 (2000).
- [7] J.M.D. Coey. *IEEE Trans. Magn.* **47**, 4671 (2011).
- [8] K.H.J. Buschow. *Rep. Progr. Phys.* **54**, 1123 (1991).
- [9] X. Chen, S.S. Mao. *Chem. Rev.* **107**, 2891 (2007).
- [10] B. O'Regan, M. Gratzel. *Nature* **353**, 737 (1991).
- [11] В.П. Анаников, Л.Л. Хемчян, Ю.В. Иванова, В.И. Бухтияров, А.М. Сорокин, И.П. Просвирин, С.З. Вацадзе, А.В. Медведько, В.Н. Нуриев, А.Д. Дильман, В.В. Левин, И.В. Коптюг, К.В. Ковтунов, В.В. Живонитко, В.А. Лихолобов, А.В. Романенко, П.А. Симонов, В.Г. Ненайденко, О.И. Шматова, В.М. Музалевский, М.С. Нечаев, А.Ф. Асаченко, О.С. Морозов, П.Б.Джеваков, С.Н. Осипов, Д.В. Воробьева, М.А. Топчий, М.А. Зотова, С.А. Пономаренко, О.В. Борщев, Ю.Н. Лупоносков, А.А. Ремпель, А.А. Валеева, А.Ю. Стахеев, О.В. Турова, И.С. Машковский, С.В. Сысолятин, В.В. Мальхин, Г.А. Бухтиярова, А.О. Терентьев, И.Б. Крылов. *Успехи химии* **83**, 885 (2014).
- [12] V. Schöllmann, J. Johansson, K. Andersen, D.V. Haviland. *J. Appl. Phys.* **88**, 6549 (2000).
- [13] D. Watanabe, J.R. Castles, A. Jostson, A.S. Malin. *Nature* **210**, 934 (1966).
- [14] S. Anderson, B. Collen, U. Kuylensstierna, A. Magneli. *A. Chem. Scand.* **11**, 1641 (1957).
- [15] A.A. Valeeva, A.A. Rempel, W. Sprengel, H.-E. Schaefer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 2304 (2003).
- [16] A.A. Valeeva, A.A. Rempel, W. Sprengel, H.-E. Schaefer. *Phys. Rev. B* **75**, 094 107 (2007).
- [17] A.A. Valeeva, A.A. Rempel, M.A. Muller, K.J. Reichle, G. Tang, W. Sprengel, H.-E. Schaefer. *Phys. Status Solidi B* **224**, R1 (2001).
- [18] А.А. Валеева, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *Неорган. матер.* **37**, 716 (2001).
- [19] А.А. Ремпель. *Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения.* Наука, Екатеринбург (1992). 232 с.
- [20] W.H. Hall. *Proc. Phys. Soc. Lond. A* **62**, 741 (1949).
- [21] W.H. Hall, G.K. Williamson. *Proc. Phys. Soc. Lond. B* **64**, 937 (1951).
- [22] А.А. Валеева, X. Шретнер, А.А. Ремпель. *Изв. АН. Сер. хим.* **12**, 2729 (2014).
- [23] А.А. Валеева, С.З. Назарова, А.А. Ремпель. *Письма в ЖЭТФ* **101**, 276 (2015).
- [24] А.А. Rempel, A.I. Gusev. *Phys. Status Solidi B* **196**, 251 (1996).