

На правах рукописи



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)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2017

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Научный руководитель: Дзидзигури Элла Леонтьевна,
кандидат технических наук,
доцент ФГАОУ ВО НИТУ «МИСиС»

Официальные оппоненты: Фолманис Гундар Эдуардович,
доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник ФГБУН Институт
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Симоненко Елизавета Петровна,
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник ФГБУН Институт
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Ведущая организация: ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук
(ИНХС РАН)

Защита диссертации состоится «1» июня 2017 г. в 15:30 на заседании диссертационного совета Д 212.132.12 НИТУ «МИСиС» по адресу: 110949, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, в аудитории Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://misis.ru/science/dissertations/2017/3344/>

Отзывы на автореферат (в двух экземплярах, заверенных печатью учреждения) направлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», Ученый совет.

Автореферат разослан «___» марта 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук



Горшенков М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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 (CrO_2) – магнитный материал со структурой типа рутила (TiO_2). Ключевыми особенностями оксида хрома (IV) являются ферромагнетизм, полуметаллический тип проводимости и высокая спиновая поляризация.

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 появлением CD и DVD-дисков производство пленок из оксида хрома (IV) для аудио- и видеокассет заметно сократилось. Однако в настоящее время CrO_2 является популярным объектом исследования как в промышленной области, так и в научной. Материал используется в качестве ферромагнитного слоя для магнитных носителей и имеет хорошую перспективу применения в устройствах спиновой электроники и фотовольтаики.

Исследованию характеристик материалов на основе диоксида хрома посвящено большое количество работ. Однако подробное описание размерных зависимостей наносистем 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 (НЧ) становится возможным варьирование магнитными характеристиками материалов в широких пределах. Для получения нанопорошков (НП) CrO_2 с заданными характеристиками необходимо понимать, в какой степени химический состав, тип кристаллической решетки, наличие дефектов, размер и форма НЧ вносят свой вклад в магнитные свойства, и уметь их контролировать. Использование модифицирующих добавок дает возможность регулировать размер частиц, а также дополнительно повышать коэрцитивную силу (H_c).

Актуальность работы также подтверждается выполнением ее 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.).

Цель и задачи работы

Целью работы является 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 работы

1 Впервые проведены систематические исследования порошков CrO_2 с двойными зародышеобразующими добавками Mo–Sb, W–Sb, Sn–Te, определены закономерности их влияния на морфологию, дисперсность, структуру, магнитные свойства и термическую стабильность.

2 Экспериментально подтверждена теория гетероэпитаксиального роста кристаллов 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 W и Sb установлен диаметр активного зародышевого кристалла, равный 13 нм.

3 Установлены размерные зависимости коэрцитивной силы, параметра элементарной ячейки a и температуры превращения CrO_2 в Cr_2O_3 , определены области однодоменности и допустимый температурный интервал эксплуатации модифицированных нанопорошков CrO_2 .

4 Показано, что дополнительное модифицирование нанопорошков 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.

Практическая значимость работы

1 Показано, что метод гидротермального синтеза позволяет воспроизводимо получать наночастицы 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 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.

Основные положения, выносимые на защиту

1 Новые химические составы, обеспечивающие материалу 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_2 .

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. Показано, что материал обладает ферромагнетизмом и высокой 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, Москва); Открытый семинар междисциплинарной лаборатории «Тандемная перовскитная фотовольтаика» (1 марта 2016, НИТУ «МИСиС», Москва); Всероссийская молодежная конференция с международным участием «Химическая технология функциональных материалов» (26-27 ноября 2015, РХТУ, Москва); Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (VII Ставеровские чтения) (22-23 октября 2015, СБУ, Красноярск); Научная сессия НИЯУ МИФИ-2015: «Ультрадисперсные (нано-) материалы» (16-20 февраля 2015, НИЯУ «МИФИ», Москва); XXXII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (17-20 ноября 2014, Московская область); Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014: «Ультрадисперсные (нано-) материалы» (27 января – 2 февраля 2014, НИЯУ «МИФИ», Москва); XII International conference on nanostructured materials «NANO 2014» (13-18 июля 2014, МГУ, Москва); Fifteen annual conference «YUCOMAT 2013» (2-6 сентября 2013, Черногория); Научная сессия НИЯУ МИФИ-2013 (1–6 февраля 2013, НИЯУ «МИФИ», Москва); X Международная

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

Публикации по теме диссертации

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).

Достоверность полученных результатов

Достоверность и обоснованность полученных в диссертационной работе экспериментальных данных подтверждается использованием современного высокоточного оборудования и аттестованных методик исследования, значительным количеством экспериментальных данных и сопоставлением результатов исследования с результатами других авторов.

Структура и объем диссертации

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, 2 приложения. Список использованных источников включает 139 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведена актуальность темы выбранного исследования, сформулированы основная цель и конкретные задачи, научная новизна и практическая значимость, а также изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы, посвященный получению, исследованию свойств и применению диоксида хрома.

Рассмотрены основные способы получения нанодисперсных порошков и тонких пленок CrO_2 . Показано, что наиболее эффективным методом получения НП оксида хрома (IV) является гидротермальный синтез, позволяющий воспроизводимо получать НЧ различной морфологии.

Проведён анализ работ, посвященных изучению влияния модифицирования на структуру и свойства нанокристаллов диоксида хрома. Обоснован выбор исходных компонентов. Показано, что использование модифицирующих добавок дает возможность регулировать размеры частиц. Рассмотрены изменения в кристаллической решетке, магнитные и электрические свойства. Представлена классическая зависимость H_c от размера

частиц, предложено обоснование ферромагнетизма оксида хрома (IV). Изложены результаты работ по термическим превращениям материалов на основе CrO_2 . Представлены пройденные и потенциальные области применения.

По итогам аналитического обзора литературы сформулирована основная цель и задачи диссертационного исследования.

Во **второй главе** приведено описание исходных материалов, методик проведения экспериментов по синтезу, исследованию структуры и свойств НЧ CrO_2 .

Порошки диоксида хрома CrO_2 были получены методом гидротермального синтеза из следующих исходных материалов: 250 г хромового ангидрида (CrO_3) квалификации «ч.д.а.», 40 мл дистиллированной воды, а также различных комбинаций модифицирующих добавок квалификации «ч.д.а.»: $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sb_2O_3 , Na_2WO_4 , $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Синтез CrO_2 проводился путем гидротермального разложения CrO_3 в реакторе оригинальной конструкции. Разогрев компонентов проводился со скоростью около $150\text{ }^\circ\text{C/ч}$ с последующей выдержкой при заданной температуре до прекращения реакции и достижения постоянного давления. Конечная температура – $330\text{ }^\circ\text{C}$, сумма парциальных давлений кислорода и водяных паров – 25 МПа .

Элементный анализ был исследован с помощью рентгеновского аналитического микронзонда-микроскопа РАМ-30μ с возможностью элементного картирования (ЗАО «Научные приборы», Россия) с точностью $0,01\text{ }%$, а также методом аналитической химии с точностью $0,001\text{ }%$. Рентгеновским дифракционным методом (РД) 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 дифрактометре «Дифрей-401» (ЗАО «Научные приборы», Россия) при комнатной температуре на Cr-K_α излучении. Исследования поверхности НЧ проводились на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре (РФЭС) РНІ 5500 ESCA (Physical Electronics, США). С помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) NVision 40 (Carl Zeiss, Германия) была изучена морфология образцов. Для получения электронно-микроскопических изображений и электронограмм был использован просвечивающий аналитический микроскоп (ПЭМ) JEM-2100 (JEOL, Япония). Измерения размерных характеристик НЧ проводились с помощью компьютерной программы MicrAn в ручном режиме по ГОСТ 21073.3-75 с погрешностью не более $5\text{ }%$. Величины удельной поверхности определялись с помощью анализатора удельной поверхности NOVA 1200e (Quantachrome Instruments, США) методом БЭТ. Измерения магнитных характеристик происходили на оригинальном вибрационном магнитометре конструкции МГУ (Россия) и Lake Shore 7410 (Lake Shore Cryotronics, США) в постоянном поле при комнатной температуре. Дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) и термогравиметрический (ТГ) анализы проводились на термоанализаторе SDT Q-600 (TA Instruments, США). Измерения происходили при температурах от 25 до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в среде воздуха с шагом $10\text{ }^\circ\text{C/мин}$. Полученные термогравиметрические данные были обработаны и проанализированы с помощью программы Origin 8 Pro.

В **третьей главе** представлены экспериментальные результаты изучения состава и морфологии синтезированных НП. Предложена модель гетероэпитаксиального роста кристаллов CrO_2 на изоструктурных зародышах (рисунок 1).

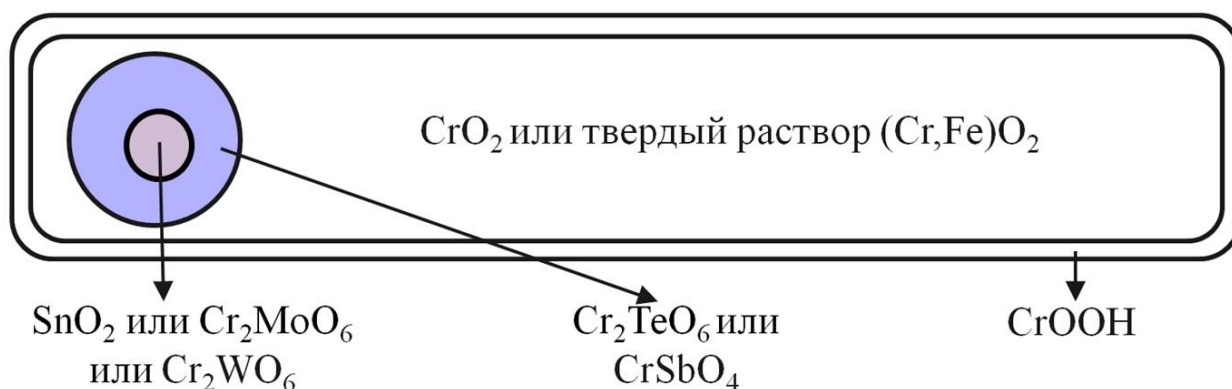


Рисунок 1 – Схема строения модифицированной частицы CrO_2

В модели предполагается, что в процессе гидротермального синтеза при $150\text{ }^\circ\text{C}$ происходит формирование фаз Cr_2MoO_6 или Cr_2WO_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 растут частицы CrSbO_4 , а при $230\text{ }^\circ\text{C}$ начинается кристаллизация CrO_2 . Вторая добавка определяет общие размеры зародышей.

Согласно расчетам, основанным на предположении, что в каждом первичном зародыше Cr_2WO_6 содержится 24 атома вольфрама и при этом кристалл имеет сферическую форму, был определен общий диаметр двухфазного зародыша, который составил от 5,7 до 14 нм. Если функционируют все зародыши, то расчетный объем НЧ ($V_{\text{расч}}$) должен быть равен $4,0 \cdot 10^4\text{ нм}^3$.

Отличительной особенностью серии НП с модифицирующими добавками Sn и Te является изменение не размеров зародышевых кристаллов, а их количества путем регулирования концентрации реагента, формирующего первичные частицы (SnO_2). Согласно предложенной модели (см. рисунок 1), двойная добавка $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ способствует гетероэпитаксиальному росту НЧ, аналогично модификаторам $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (или Na_2WO_4) и Sb_2O_3 . Первичной зародышевой фазой в данном случае выступает пептизированный диоксид олова, на поверхности которого образывается Cr_2TeO_6 и затем – CrO_2 .

Таким образом, двухступенчатый гетероэпитаксиальный рост кристаллов в гидротермальных условиях позволяет управлять конечными размерами НЧ 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 второй добавке, гетероэпитаксиально образующей кристаллическую оболочку необходимой толщины.

Для введения модифицирующей добавки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с целью увеличения магнитных характеристик конечного продукта путем образования твердого раствора $(\text{Cr}, \text{Fe})\text{O}_2$ были отобраны образцы CrO_2 с максимальным значением H_c , выращенных на зародышах соединений Sn – Te и Mo – Sb.

Качественный и количественный состав всех НП соответствовал ожидаемому. Элементный анализ показал наличие малых концентраций модификаторов в частицах и отсутствие вредных примесей в пределах заданной точности.

По данным рентгенофазового анализа продукт в большинстве случаев регистрировался как чистый CrO_2 со структурой типа рутила, так как, за исключением добавки Fe, содержал не более 20 – 30 ммоль модифицирующего элемента на 1 моль Cr.

Во всех образцах, содержащих зародышеобразующие добавки Mo, Sb, Sn, Te, W, была обнаружена единственная фаза № 784277 (PDF2) – оксид хрома (IV). В системах с применением модификатора Fe (рисунок 2) также найдена фаза № 351112 (PDF2) – $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, образующаяся в результате введения добавки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ более 30 ммоль. Количество рентгенографически обнаруживаемой железосодержащей фазы не превышает 15 %, что соизмеримо с исходной вводимой концентрацией модификатора оксида железа (III).

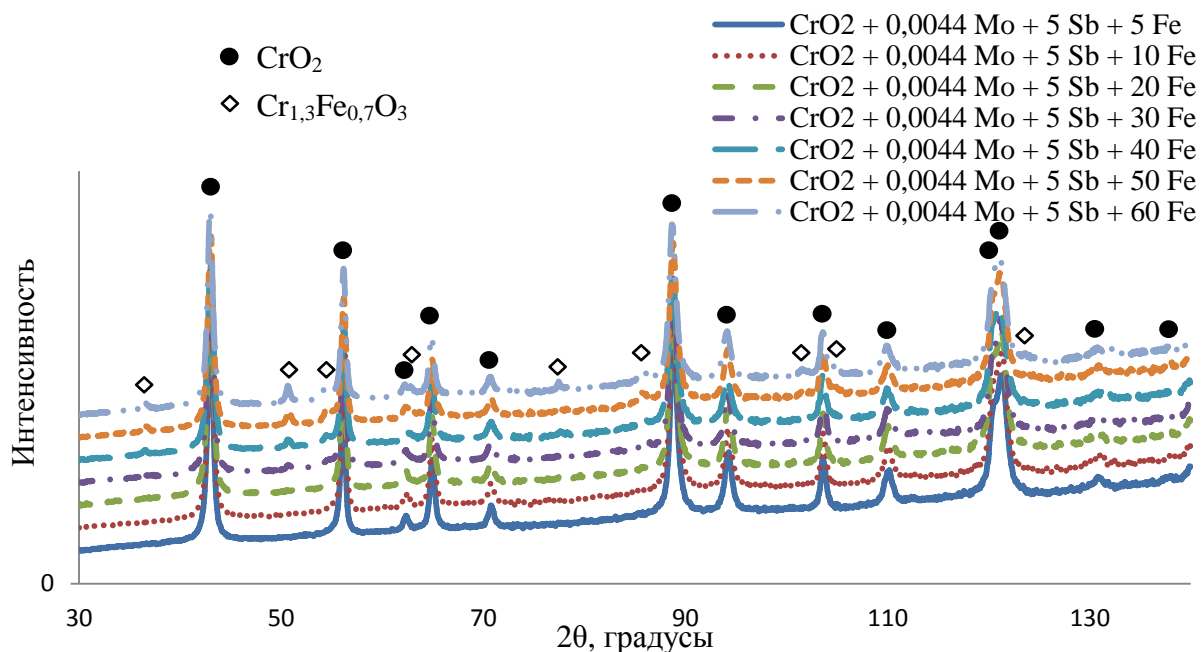


Рисунок 2 – Дифрактограммы НП CrO_2 с добавками 0,0044 ммоль Mo, 5 ммоль Sb и Fe

На рисунке 3 представлены СЭМ-микрофотографии порошков. Образец CrO_2 (рисунок 3 а) представляет собой диоксид без модификаторов, состоящий из частиц в форме параллелепипеда, основание которого близко к квадрату с размером 3 мкм. Поверхность боковых граней представляет собой ровные плоские поверхности. Длина частиц – 10 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 соединения сурьмы (рисунок 3 б) агрегирование НП не наблюдается. Модифицированные НЧ приобретают близкую к игольчатой форму, а их средний размер уменьшается на порядок по сравнению с чистым CrO_2 . Использование одновременно двух зародышеобразователей W и Sb (рисунок 3 в) приводит к ещё большему диспергированию материала: размер кристаллов уменьшается на 2 порядка по отношению к образцу CrO_2 без добавок.

В системе $\text{CrO}_2 - \text{W} - \text{Sb}$ (рисунки 3 в – е) с постоянным содержанием W, равным 0,0174 ммоль, и переменной концентрацией Sb: от 1 до 16 ммоль – наблюдается изменение размеров, формы и расположения частиц. С увеличением количества соединения Sb порошок приобретает форму, близкую к игольчатой, понижается склонность к агломерированию. Средний линейный диаметр образца $\text{CrO}_{2\text{W}_{0,0174}\text{Sb}_1}$ (рисунок 3 г) 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 3 д).

Дальнейшее повышение концентрации сурьмы, приводит к уменьшению среднего линейного диаметра НЧ. Образец с добавкой 16 ммоль Sb имеет средние линейные размеры около 20 – 40 нм (рисунок 3 в), при этом форма НЧ также становится близка к игольчатой. Таким образом, изменение количества сурьмы от 1 до 16 ммоль приводит к уменьшению средних арифметических диаметров почти в 4 раза.

Аналогичным образом действует комбинированная добавка соединений Mo и Sb с постоянной концентрацией Mo, равной 0,0044 ммоль, и переменной концентрацией Sb: от 1 до 7 ммоль.

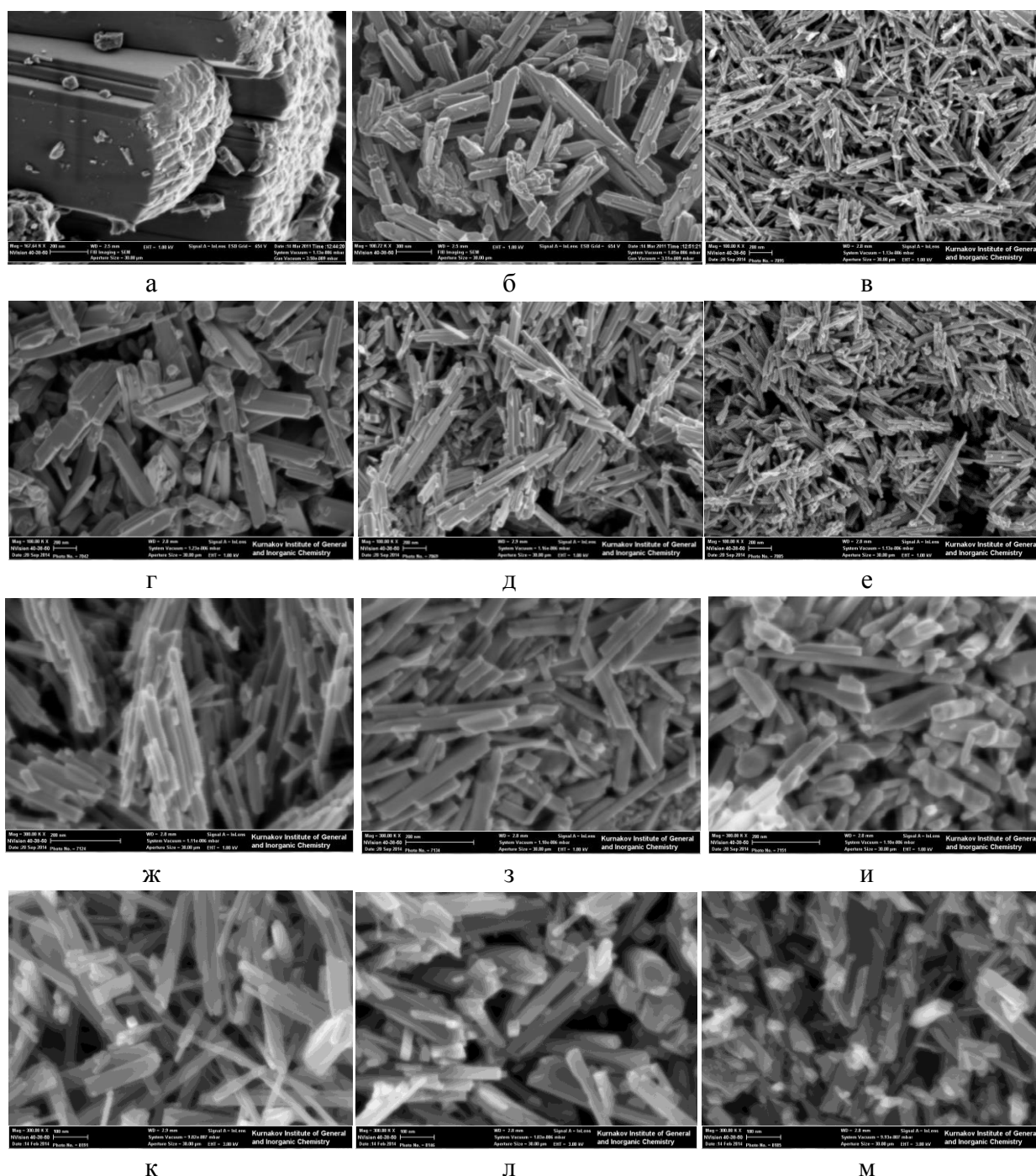


Рисунок 3 – Изображения СЭМ НП CrO₂: а – чистого CrO₂; с добавками, ммоль: б – 1 Sb; в – 0,0174 W и 16 Sb; г – 0,0174 W и 1 Sb; д – 0,0174 W и 2 Sb; е – 0,0174 W и 13 Sb; ж – 2 Te и 1,75 Sn; з – 2 Te и 3 Sn; и – 2 Te и 6 Sn; к – 0,0044 Mo, 5 Sb и 5 Fe; л – 0,0044 Mo, 5 Sb и 30 Fe; м – 0,0044 Mo, 5 Sb и 60 Fe

При малых концентрациях модификатора Sn при 150 °С образуются НЧ SnO_2 со средним поперечным размером кристаллов – 5 нм. Морфология и размер частиц при этом, как показано на рисунках 3 ж – и, 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 3 и), которая, по-видимому, представляет собой нереализованные зародыши SnO_2 продолговатой формы. При увеличении концентрации Sb их доля возрастает.

На рисунках 3 к – м представлены НП, содержащие зародышеобразующие элементы Mo, Sb и модифицирующую добавку Fe. Однако согласно данным количественного рентгенофазового анализа, при содержании от 30 ммоль Fe и выше (рисунки 3 к, м) 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 ограненной формой частиц (рисунок 3 м). Количество таких кристаллов увеличивается с повышением концентрации железа, согласно данным РД.

На рисунках 4 а – и представлены изображения, полученные с помощью ПЭМ высокого разрешения. На снимках хорошо видно кристаллическую структуру НЧ диоксида хрома (рисунок 4 б), его функциональных (рисунок 4 в) и нереализованных (рисунки 4 г – е) зародышей, а также производных хромсодержащих фаз: сложного оксида $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ (рисунок 4 з. и), образующегося в результате модифицирования оксидом железа (III) и регистрируемого методом РД, и тонкую гидроксидную пленку CrOON (рисунки 4 в, г), формирующуюся в результате реакции гидратации.

На электронограммах всех образцов, синтезированных без применения модификатора железа, были зафиксированы рефлексы единственной фазы – CrO_2 , что является подтверждением результатов рентгеновской дифрактометрии.

Обнаружение кристаллов-зародышей в наностержнях усложняется схожим набором кристаллографических параметров модификаторов, составляющих зародыши, и диоксида хрома. На рисунке 4 в обозначено предполагаемое очертание затравки для роста стержней CrO_2 в присутствии добавок Mo и Sb. Внутреннее кольцо – Cr_2MoO_6 , внешнее кольцо – CrSbO_4 , диаметр которого около 10 нм.

На рисунках 4 г – е приведены снимки нереализованных зародышей для систем с различным качественным составом модификаторов. Согласно, рисунку 4 ж при синтезе 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.

На рисунке 4 з представлены НЧ, относящиеся к фазе $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$, образующейся в результате избыточного введения модифицирующей добавки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Кристаллическое строение ограненных частиц показано на изображении 4 и.

Таким образом, 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.

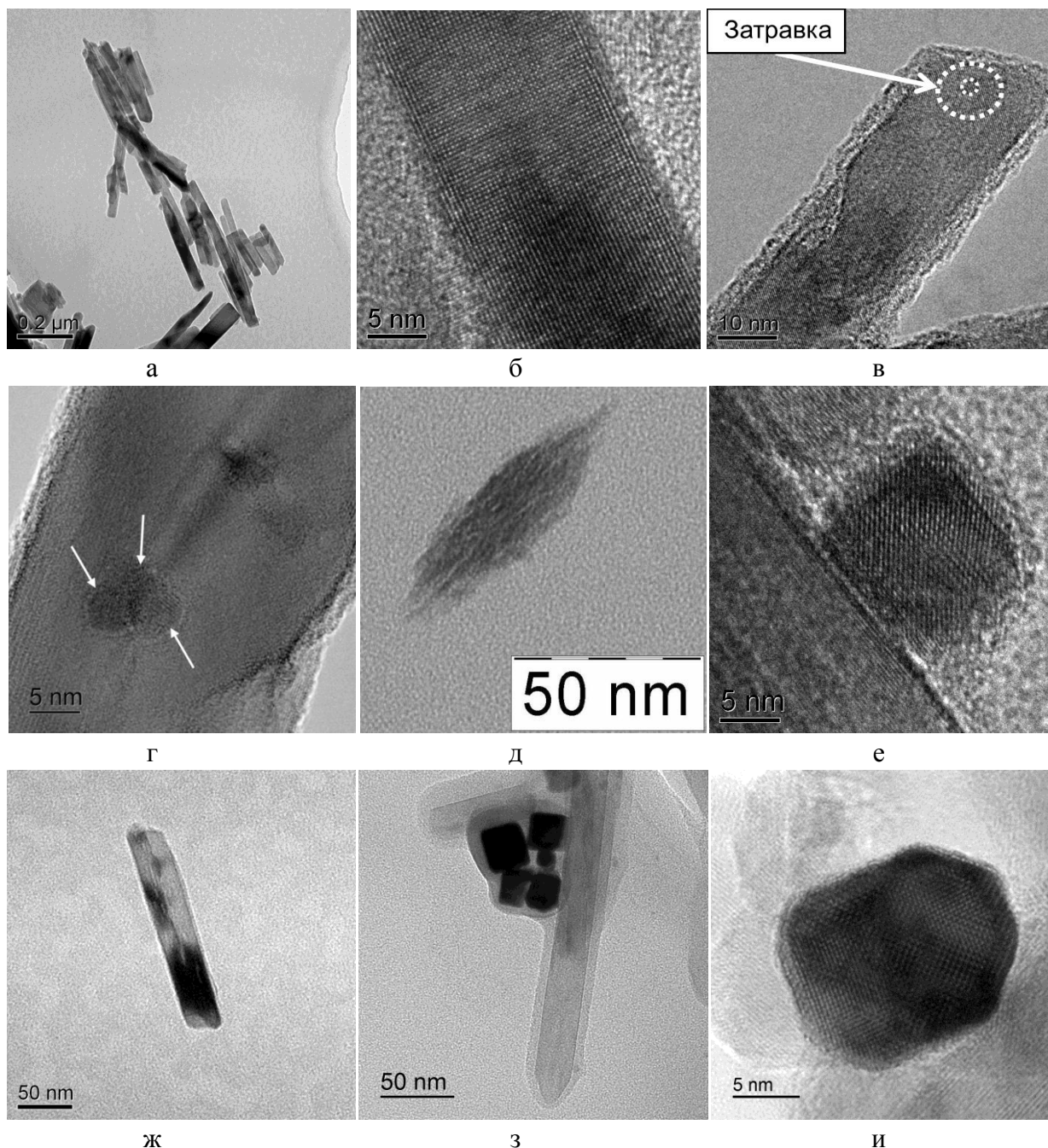


Рисунок 4 – Результаты ПЭМ высокого разрешения: а – НЧ $\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{-Sb}7}$; б – кристаллическая структура $\text{CrO}_{2\text{Te}2\text{-Sn}6}$; в – очертание затравки НЧ CrO_2 и поверхностная пленка CrOOH образца $\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{-Sb}1}$; г – нереализованные зародыши $\text{CrO}_{2\text{W}0,0174\text{-Sb}1}$; д – нереализованный зародыш $\text{CrO}_{2\text{Te}4\text{-Sn}10}$; е – нереализованный зародыш $\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{-Sb}7}$; ж – сдвоенные частицы $\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{-Sb}3}$; з – частицы фазы $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ образца $\text{CrO}_{2\text{Te}4\text{-Sn}6\text{-Fe}125}$; и – частица фазы $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ образца $\text{CrO}_{2\text{Mo}0,0044\text{-Sb}5\text{-Fe}60}$

В четвертой главе представлены результаты расчетов размерных характеристик исследуемых НП, анализ их дисперсности, построение распределений кристаллов и кристаллитов по размерам, расчет радиуса активных зародышевых центров.

Уширение рентгеновских линий исследуемых образцов вызвано дисперсностью, так как отношения истинных физических уширений во всех синтезированных образцах лежат вблизи отношения косинусов соответствующих брегговских углов.

Сводные результаты исследования размерных характеристик НП CrO_2 представлены в таблице 1.

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

Размеры кристаллов и ОКР систематически уменьшаются с увеличением второй зародышеобразующей добавки Sb и практически не изменяются с ростом первичного модификатора Sn. Однако это происходит до определенных концентраций. В системе с модифицирующими добавками Mo и Sb при концентрации Sb выше 6 ммоль размерные характеристики начинают возрастать. А для системы с добавками Sn и Te концентрация олова, равная 10 ммоль, способствует увеличению среднего размера частиц примерно на 30 %. По-видимому, большие добавки модифицирующих реагентов способствуют слипанию и коагуляции зародышевых кристаллов, что в свою очередь приводит к изменению размера частиц CrO_2 .

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

На рисунке 5 представлены распределения ОКР по размерам. Самое широкое распределение ОКР имеет НП чистого диоксида хрома. Присутствие модификаторов сужает кривые распределения, причем разброс ОКР по размерам обусловлен как качеством, так и количеством вводимых элементов. Близким к монодисперсному НП становится при одновременном введении модифицирующих добавок W и Sb с концентрациями 0,0174 и 16 ммоль соответственно.

На рисунке 6 представлены гistogramмы распределения частиц по размерам образцов, содержащих различные модифицирующие добавки. Во всех НП размеры частиц распределены по логарифмически-нормальному закону, что подтверждает данные РД.

Увеличение количества второго модификатора Sb сужает кривые распределения ОКР и гistogramмы. Согласно материальному балансу, исходное вещество (CrO_3) распределяется по активным зародышам. Частица CrO_2 вырастает до тех геометрических размеров, которые позволяет 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 Sn и Te, при увеличении 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 Cr_2TeO_6 будет меньше. Следовательно, число активных зародышей уменьшится, а размеры НЧ CrO_2 увеличатся.

Таблица 1 – Размерные характеристики НЧ, рассчитанные различными методами

Название образца	Средний линейный диаметр СЭМ $D_{СЭМ}$, нм	Средняя линейная длина СЭМ $L_{СЭМ}$, нм	Фактор формы	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Эффективный диаметр $D_{эфф}$ по $S_{уд}$, нм	Средневзвешенный объемный диаметр ОКР $D_{окр}$, нм
CrO ₂	2,9·10 ³	7,2·10 ³	2,5	1	850	69
CrO ₂ Sb ₁	65	747	11,5	9	91	52
CrO ₂ W ₂ -Sb ₁₀₀	20	127	6,4	-	-	18
CrO ₂ W _{0,0029} -Sb ₃	72	265	3,7	14	58	55
CrO ₂ W _{0,0058} -Sb ₃	60	196	3,3	24	34	45
CrO ₂ Mo ₃₀ -Sb ₅	30	216	7,2	7	117	48
CrO ₂ Mo _{0,0044} -Sb ₁	49	191	3,9	5	167	52
CrO ₂ Mo _{0,0044} -Sb ₂	51	162	3,2	13	63	55
CrO ₂ Mo _{0,0044} -Sb ₃	65	175	2,7	18	45	52
CrO ₂ Mo _{0,0044} -Sb ₄	51	176	3,5	17	49	50
CrO ₂ Mo _{0,0044} -Sb ₅	26	117	4,5	31	26	29
CrO ₂ Mo _{0,0044} -Sb ₆	26	164	6,3	31	26	29
CrO ₂ Mo _{0,0044} -Sb ₇	30	178	5,9	28	29	34
CrO ₂ Mo _{0,0044} -Sb ₅ -Fe ₅	27	484	17,9	29	28	39
CrO ₂ Mo _{0,0044} -Sb ₅ -Fe ₁₀	27	436	16,1	31	26	40
CrO ₂ Mo _{0,0044} -Sb ₅ -Fe ₂₀	27	442	16,4	27	30	39
CrO ₂ Mo _{0,0044} -Sb ₅ -Fe ₃₀	28	517	18,5	27	30	37
CrO ₂ Mo _{0,0044} -Sb ₅ -Fe ₄₀	28	520	18,6	35	23	29
CrO ₂ Mo _{0,0044} -Sb ₅ -Fe ₅₀	28	506	18,1	31	26	32
CrO ₂ Mo _{0,0044} -Sb ₅ -Fe ₆₀	28	513	18,3	29	28	38
CrO ₂ Te ₃ -Sn _{1,5}	38	207	5,4	35	23	32
CrO ₂ Te ₃ -Sn ₂	37	164	4,4	41	20	30
CrO ₂ Te ₃ -Sn _{2,5}	34	148	4,4	41	20	31
CrO ₂ Te ₃ -Sn ₃	30	173	5,8	41	20	38
CrO ₂ Te ₃ -Sn ₄	33	178	5,4	41	20	38
CrO ₂ Te ₄ -Sn _{1,5}	30	162	5,4	43	19	25
CrO ₂ Te ₄ -Sn ₂	31	191	6,2	48	17	24
CrO ₂ Te ₄ -Sn ₃	30	159	5,3	48	17	26
CrO ₂ Te ₄ -Sn ₄	31	148	4,8	45	18	30
CrO ₂ Te ₄ -Sn ₆	30	174	5,8	43	19	38
CrO ₂ Te ₄ -Sn ₁₀	37	172	4,6	28	29	75
CrO ₂ Te ₃ -Sn ₃ -Fe ₅₀	23	257	11,2	31	26	34
CrO ₂ Te ₃ -Sn ₃ -Fe ₇₅	27	219	8,1	27	30	58
CrO ₂ Te ₃ -Sn ₃ -Fe ₁₀₀	21	197	9,4	26	31	47
CrO ₂ Te ₄ -Sn ₆ -Fe ₅₀	20	177	8,9	37	22	32
CrO ₂ Te ₄ -Sn ₆ -Fe ₇₅	21	156	7,4	39	21	29
CrO ₂ Te ₄ -Sn ₆ -Fe ₁₂₅	25	184	7,4	21	39	71
CrO ₂ W _{0,0174} -Sb ₁	123	393	3,2	7	117	119
CrO ₂ W _{0,0174} -Sb ₂	45	260	5,8	19	43	43
CrO ₂ W _{0,0174} -Sb ₆	36	193	5,4	33	25	31
CrO ₂ W _{0,0174} -Sb ₈	42	244	5,8	26	31	35
CrO ₂ W _{0,0174} -Sb ₁₀	36	310	8,6	41	20	24
CrO ₂ W _{0,0174} -Sb ₁₃	38	194	5,1	34	24	24
CrO ₂ W _{0,0174} -Sb ₁₆	34	155	4,6	45	18	20

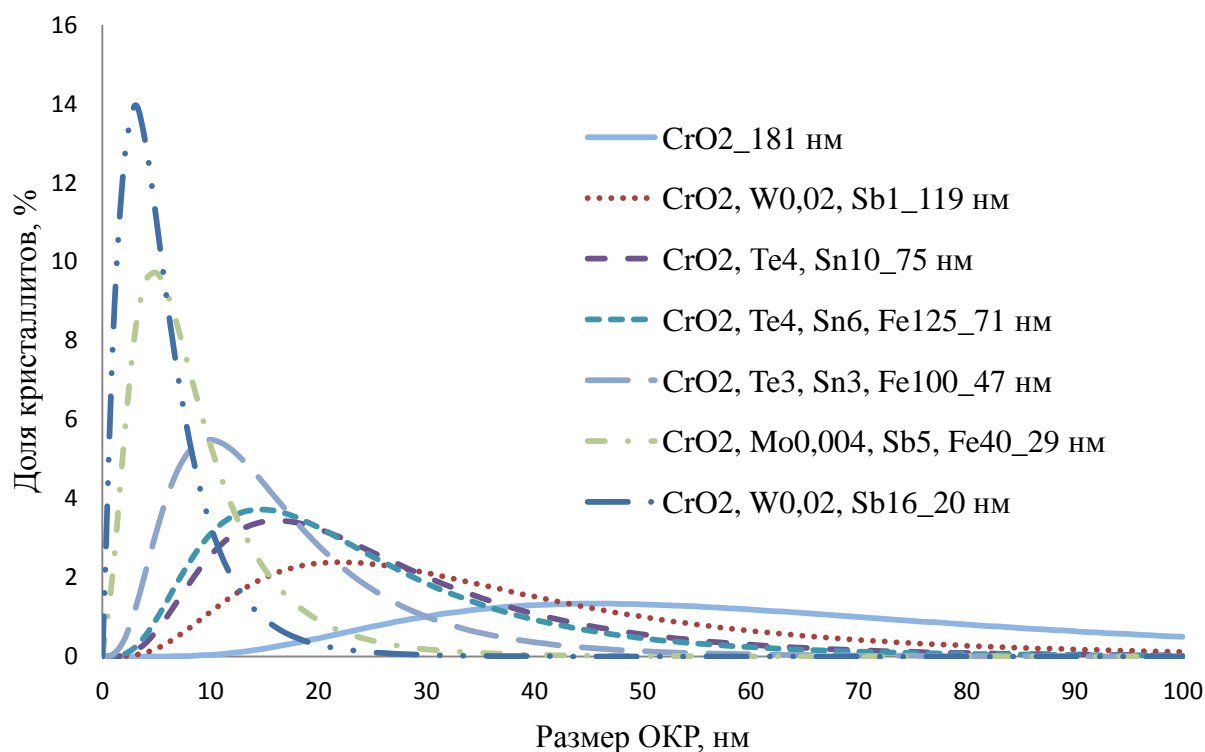


Рисунок 5 – Распределение ОКР CrO₂ с различным содержанием модифицирующих добавок

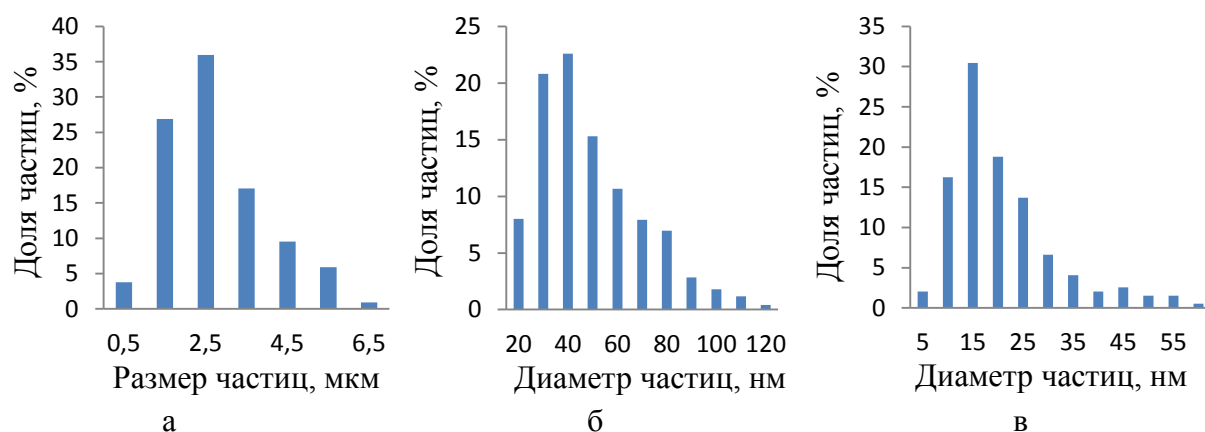


Рисунок 6 – Гистограммы распределения частиц по размерам образцов CrO₂ с содержанием модифицирующих добавок: а – без модификаторов; б – 0,0174 ммоль W, 2 ммоль Sb; в – 3 ммоль Te, 3 ммоль Sn, 100 ммоль Fe

Основываясь на модели, при которой общее число затравок будет сохраняться постоянным, для разных средних величин зародышей можно сравнить средний экспериментальный объем $V_{\text{экс}}$ полученных частиц CrO₂ и расчетный средний объем $V_{\text{расч}}$. При делении $V_{\text{расч}}/V_{\text{экс}}$ получится доля задействованных в процессе потенциальных зародышей $v_{\text{зар}}$, приведенная в таблице 2. При этой оценке для расчета среднего объема частиц были использованы величины по данным таблицы 1. Форма частиц аппроксимировалась как квадратная призма.

Очевидно, что последнее значение среднего объема частицы очень хорошо совпадает с ожидаемой величиной $4,0 \cdot 10^4 \text{ нм}^3$. Учитывая, что следует ожидать распределения зародышевых частиц по размерам, размер активного зародыша Cr₂WO₆ – CrSbO₄ для кристаллизации CrO₂ можно оценить, как равный 13 нм.

Таблица 2 – Средние объемы НЧ CrO_2 и доля активных зародышей

Обозначение образца	Средний объем частиц, $V_{\text{экс}} \cdot 10^{-5}, \text{нм}^3$	Ожидаемый средний диаметр зародыша, нм	Доля активных зародышей, $v_{\text{зар}}, \%$
$\text{CrO}_{2\text{W}0,0174-\text{Sb}1}$	53,8	5,7	1
$\text{CrO}_{2\text{W}0,0174-\text{Sb}2}$	4,8	7,3	8
$\text{CrO}_{2\text{W}0,0174-\text{Sb}6}$	1,2	10	33
$\text{CrO}_{2\text{W}0,0174-\text{Sb}8}$	2,3	11	17
$\text{CrO}_{2\text{W}0,0174-\text{Sb}13}$	1,0	13	41
$\text{CrO}_{2\text{W}0,0174-\text{Sb}16}$	0,5	14	80

Таким образом, рост магнитных игл CrO_2 происходит только на крупной фракции зародышей.

В пятой главе представлены результаты исследования размерных зависимостей модифицированных НЧ, параметров кристаллической решетки, максимальной и остаточной намагниченности, H_c , термической стабильности CrO_2 .

В образцах с модифицирующей добавкой Fe_2O_3 наблюдалась тенденция к увеличению объема элементарной ячейки, что связано с образованием твердого раствора $(\text{Cr}, \text{Fe})\text{O}_2$. Установлено, что объем элементарной ячейки диоксида хрома, полученного гидротермальным методом при различном качественном и количественном содержании модифицирующих добавок, изменяется нелинейно на величину, не превышающую 1 %.

На рисунке 7 приведены размерные зависимости периода a от эффективного диаметра. Пунктирной линией обозначено значение параметра a для чистого CrO_2 , средний диаметр частиц которого составляет около 3 мкм, что с размерной точки зрения представляется массивным материалом. Соответственно, период решетки образца CrO_2 близок к табличному значению для данной фазы – 0,4421 нм. Полученные результаты показали, что с уменьшением диаметра частиц от 70 до 20 нм параметр a остается неизменным или систематически понижается, что может быть обусловлено: замещением ионов основного металла катионами примесей с меньшим радиусом, образованием ионных вакансий и размерным эффектом. В рассматриваемых системах первые две причины не реализуются, а наиболее вероятным является именно размерный фактор.

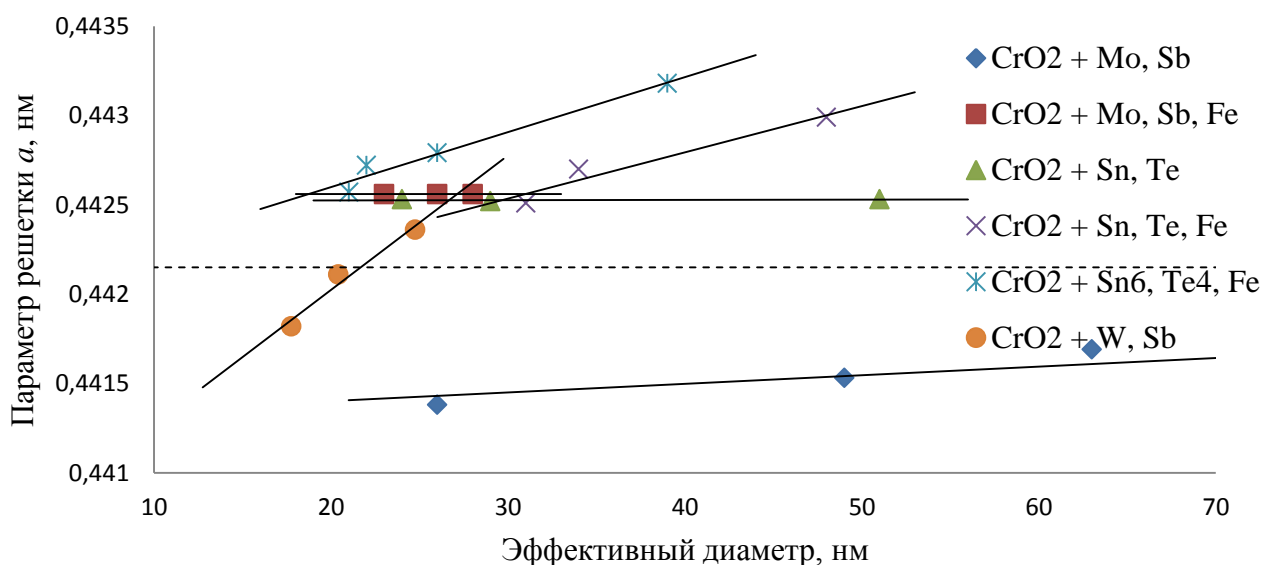


Рисунок 7 – Размерные зависимости периода a CrO_2

С увеличением количества вводимых модифицирующих добавок наблюдается резкий рост H_c , остаточной намагниченности и коэффициента прямоугольности, приближающегося к теоретическому максимуму. Коэрцитивная сила чистого диоксида хрома составляет всего 4,3 кА/м, в то время как добавки 4 ммоль Те и 6 ммоль Sn повышают эту величину до 44,0 кА/м, то есть на порядок. А при дополнительном введении модификатора $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ H_c достигает 61,4 кА/м (образец $\text{CrO}_2\text{Te}_3\text{-Sn}_3\text{-Fe}_{50}$).

Увеличение концентрации вводимого железа последовательно уменьшает максимальную намагниченность, а H_c возрастает до концентрации Fe, равной 50 ммоль, и далее плавно снижается. Тенденции изменения структурных параметров и максимальной намагниченности связаны с образованием твердого раствора $(\text{Cr, Fe})\text{O}_2$, в котором электронейтральность обеспечивается образованием Cr(V), Fe(IV) или кислородных вакансий. Кроме того, часть атомов Fe(III) присутствует в порошке в виде $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$. Количество данной фазы при концентрации Fe 125 ммоль возрастает до 14,5 об. долей, %. По-видимому, данная фаза является балластной, а рост H_c связан только с образованием твердого раствора $(\text{Cr, Fe})\text{O}_2$.

На рисунке 8 приведена размерная зависимость коэрцитивной силы НП CrO_2 от эффективного диаметра (см. таблицу 1). Графики зависимости H_c от диаметра СЭМ и ОКР имеют аналогичный вид.

Как видно из графиков, в области эффективных размеров 20 – 40 нм зависимость H_c выходит на максимум. Достижение максимальных значений H_c и коэффициента прямоугольности отвечает области однодоменного состояния. Наблюдаемый ход зависимости хорошо согласуется с классическим подходом.

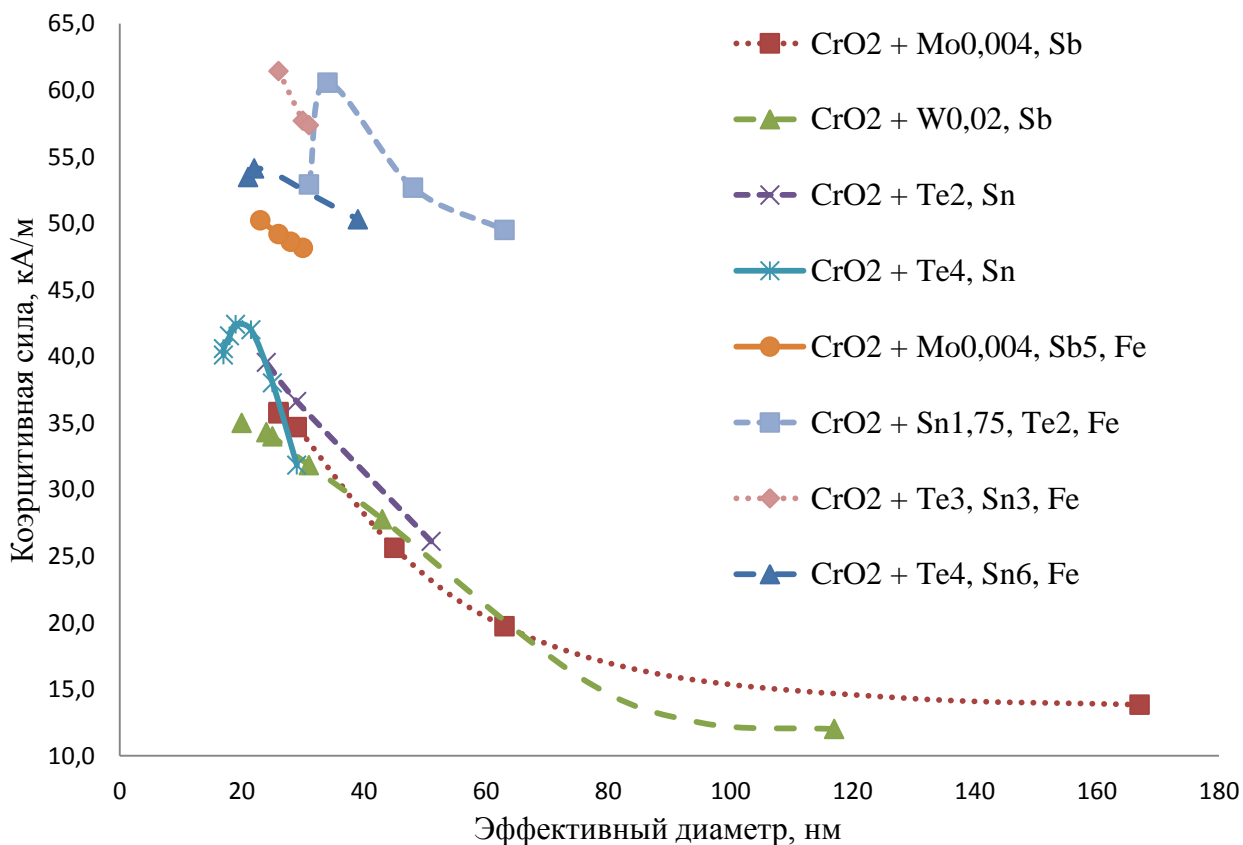


Рисунок 8 – Размерная зависимость H_c образцов CrO_2 с различным содержанием модифицирующих добавок

Согласно графическим данным рисунка 8, присутствие модифицирующей добавки железа увеличивает коэрцитивную силу до 30 %, а область однодоменного состояния при этом сохраняется в том же размерном диапазоне. Диспергирование НП до размеров ниже 20 нм нецелесообразно, поскольку оно приведет к уменьшению магнитных характеристик материала.

Для анализа термической устойчивости полученных порошков были отобраны 4 образца: чистый крупнокристаллический диоксид хрома 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 9 а и б представлены графики зависимости скорости изменения массы и теплового эффекта исследуемых образцов от температуры.

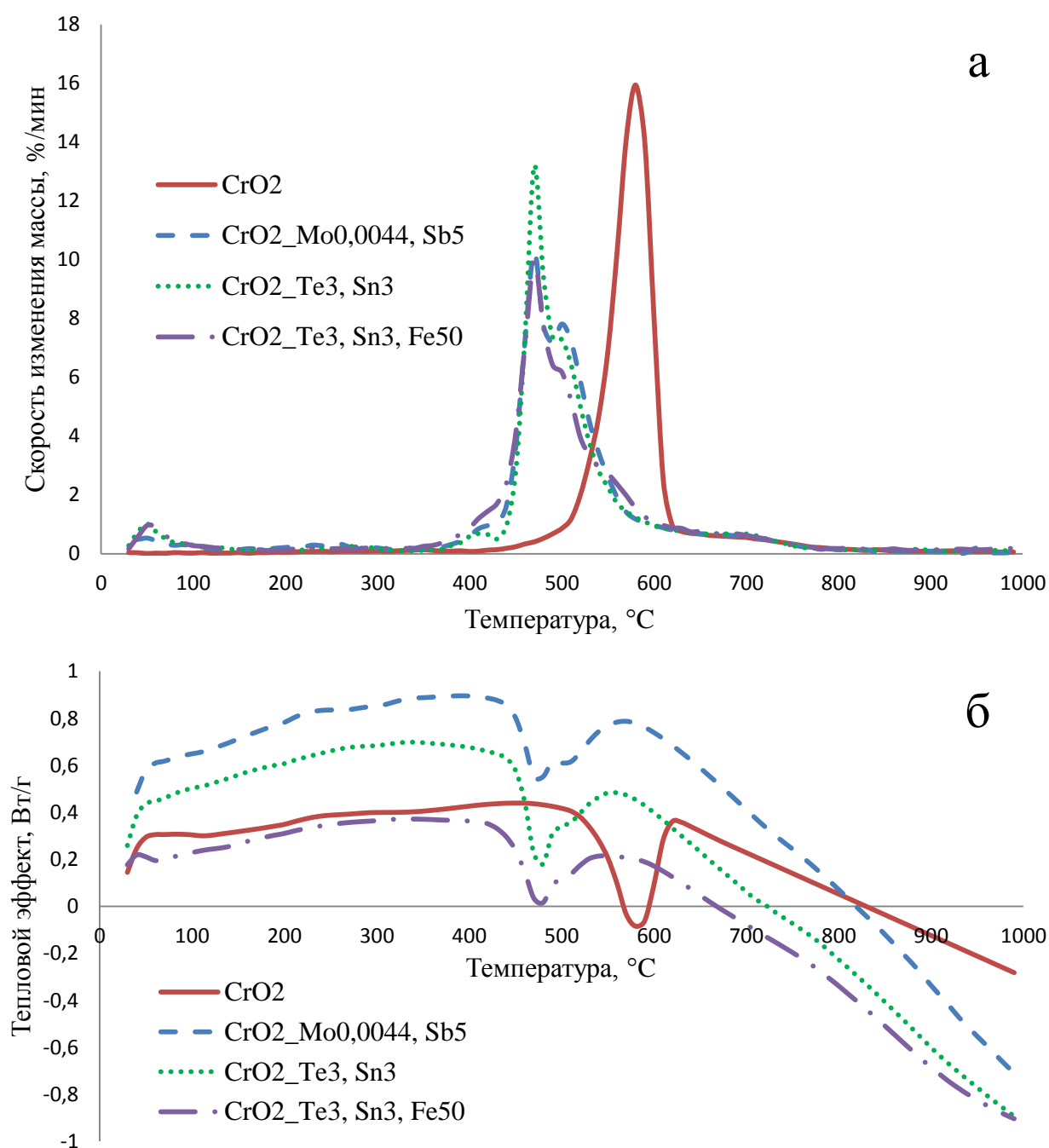
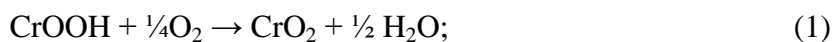


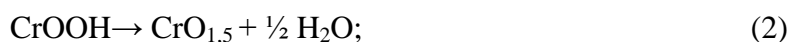
Рисунок 9 – Графики зависимости от температуры: а – скорости изменения массы, б – теплового эффекта

В области температур 200 – 400 °С могут протекать следующие реакции:

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

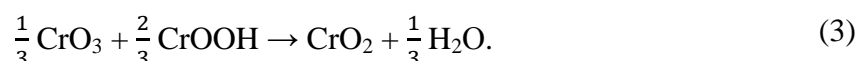


2 реакция с небольшим тепловым эффектом $\Delta H = -4,8$ кДж:



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

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



В интервале температур от 200 до 400 °С происходит незначительная непрерывная потеря массы, соответствующая широкому (220 – 320 °С) и малоинтенсивному экзоэффекту на ДСК-кривой (рисунок 9 б), который можно рассматривать как результат наложения ожидаемых экзо- и эндоэффектов превращения CrOOH в CrO₂.

В ходе охлаждения автоклава CrO₂ взаимодействует с водой, что приводит к диспропорционированию Cr(IV) на Cr(VI) и Cr(III) и образованию орторомбического (или β-) CrOOH. Присутствие одновременно трех степеней окисления хрома (III, IV, VI) в поверхностных слоях НП регистрируется методом РФЭС.

Особенностью процессов в НП является также слабый эффект ДСК при 410 °С – малоинтенсивный, но локализованный для порошков CrO_{2Mo0,0044-Sb5} и CrO_{2Te3-Sn3} и практически перекрывающийся, а также более интенсивный и широкий для порошка CrO_{2Te3-Sn3-Fe50} (рисунок 9 б). Эффект регистрируется при температуре весьма близкой к разложению бета-оксигидроксида в оксид хрома – 430 °С (см. реакцию 2). Видимо, это некоторая доля оксигидроксида, не окислившегося при более низкой температуре. Для железо-содержащего НП, возможно, этой фазой является нанодисперсный Cr_{1-x}Fe_xOOH, который может образоваться при взаимодействии Cr_{1-x}Fe_xO₂ с водой.

В случае частиц микронного размера (образец CrO₂) разложение происходит эндотермически в одну стадию. Максимум пика соответствует 580 °С. Однако пик имеет асимметричную форму, то есть наблюдается тенденция к его раздвоению, полностью реализующаяся у НП.

Особенностью дериватограмм НП является четкое раздвоение экзотермического пика разложения диоксида хрома (ДСК и ТГ пики при 470 °С и 500 °С) и сдвиг примерно на 100 °С в сторону низких температур по сравнению с условно-массивным образцом CrO₂. В исследуемых наноматериалах фаза CrO₂ присутствует в двух состояниях: основная часть частицы и поверхностный слой, образовавшийся при температурах 200 – 400 °С из оксигидроксида. Соответственно, диоксид хрома имеет две размерные характеристики (рисунок 10): собственно, диаметр частицы и размер фазы в поверхностном слое.

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 CrO₂ в

поверхностном слое, второй – в самой частице. Согласно расчетам и уравнению 1, массовая доля гидроксидной фазы для частиц толщиной 30 нм равна приблизительно 25 масс. долей, %.



1 – поверхностный слой частицы, 2 – диоксид хрома

Рисунок 10 – Модель частицы диоксида хрома

Рассматривая частицу CrO_2 как правильную четырехугольную призму можно количественно оценить толщину гидроксидного слоя на ее поверхности, приблизительно равную 2 нм, что согласуется с данными электронной микроскопии (рисунки 4 в, г).

Сложность строения НЧ диоксида хрома (особенно в твердом растворе) и сложная морфология поверхностного слоя приводят к большому количеству химических реакций. Учитывая, что минимальная температура начала превращения оболочки составляет $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, стабильная эксплуатация полученных НП возможна до этой температуры.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1 Показано, что метод гидротермального синтеза позволяет воспроизводимо получать наночастицы 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 гетерозепитаксиального роста кристаллов 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 CrO_2 в Cr_2O_3 , определены области магнитной однодоменности для диоксида хрома с различным содержанием модификаторов.

4 Установлено, что стабильная эксплуатация полученных наноматериалов возможна до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определены общие закономерности термических эффектов при температурах от 25 до $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в воздушной среде. Впервые предложены возможные причины двухстадийного превращения в наноразмерных образцах CrO_2 в Cr_2O_3 в температурном диапазоне от 430 до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Показано, что присутствие в продуктах зародышеобразующих элементов не отражается на полученных термогравиметрических данных.

5 Показано, что дополнительное модифицирование нанопорошков 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 $(\text{Cr, Fe})\text{O}_2$ 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 CrOOH на наночастицах 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 CrO_2 имеют высокий потенциал промышленного применения в устройствах долгосрочного хранения данных, спиновой электроники и фотовольтаики.

СПИСОК НАУЧНЫХ СТАТЕЙ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

В журналах, рекомендованных ВАК:

1 Влияние размера модифицирующих зародышей соединений вольфрама и сурьмы на структуру и свойства магнитных наночастиц CrO_2 / 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.

2 Оптимизация магнитных характеристик в гидротермальном синтезе CrO_2 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.

3 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.

4 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.

В журналах, входящих в международные базы данных:

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_2 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

3 Optimization of CrO₂ 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

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. – doi: 10.1134/S1995078015010036

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. – doi: 10.1134/S1070363215040362

В прочих изданиях:

1 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.