

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Ордена
Трудового Красного Знамени Института
нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук
академик

С.Н. Хаджиев

«13» апреля 2017 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Архипова Дмитрия Игоревича «Регулирование дисперсности нанопорошков диоксида хрома путем модифицирования компонентами Mo-Sb, W-Sb, Mo-Sb-Fe, Sn-Te, Sn-Te-FeC», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия и материаловедение)

Современный уровень развития науки и технологий диктует задачи разработки и исследования новых перспективных материалов с комплексом необходимых физико-химических свойств. При этом развитие современных технологий предъявляет все более жесткие требования к размерным характеристикам разрабатываемых материалов. Так, например, на сегодняшний день актуальной задачей является уменьшение рабочего слоя цифровых носителей, что обусловлено миниатюризацией мобильных устройств и глобальным увеличением объемов поступающих, обрабатываемых и хранящихся цифровых данных. При этом чрезвычайно важна временная и термическая стабильность применяемых для данных целей магнитных наноматериалов. Современная фотовольтаика и спиновая электроника также остро нуждаются в наноразмерных материалах, обладающих широким спектром необходимых свойств: ферромагнетизмом с высокими магнитными свойствами, максимальной поляризацией спинов зоны проводимости, полуметаллическим типом проводимости, гигантским магнетосопротивлением. Всем этим требованиям отвечает материал на основе диоксида хрома, исследования которого начались еще в 60е годы прошлого столетия и успешно продолжают по настоящее время. Исследованию характеристик диоксида хрома посвящено большое количество работ, но систематическое описание размерных зависимостей наносистем CrO_2 от их состава, морфологии частиц, природы и количества гетероэпитаксиальных зародышей, магнитных и термических характеристик в литературе отсутствует.

Использование модифицирующих добавок соединений дает возможность регулировать размеры наночастиц, а также дополнительно повышать коэрцитивную силу материала.

Учитывая вышеизложенное, диссертационную работу Архипова Д.И., посвященную изучению возможности использования комбинаций модифицирующих добавок Mo–Sb, W–Sb, Mo–Sb–Fe, Sn–Te, Sn–Te–Fe в качестве инструментов варьирования дисперсностью, морфологией, термической устойчивостью, структурными и магнитными характеристиками диоксида хрома при синтезе в гидротермальных условиях, следует считать весьма **актуальной как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах.**

Научная новизна работы определяется тем, что автором впервые проведены систематические исследования нанопорошков диоксида хрома с двойными зародышеобразующими добавками соединений Mo и Sb, W и Sb, Sn и Te, а также определены закономерности влияния модифицирующих компонентов на морфологию, дисперсность, структуру, магнитные свойства и термическую стабильность. Экспериментально подтверждена модель гетероэпитаксиального формирования кристаллов CrO_2 на изоструктурных зародышах различной морфологии в гидротермальных условиях, и показано, что варьирование размеров наночастиц проводится за счет изменения числа и диаметров зародышей. На примере системы с модифицирующими добавками Na_2WO_4 и Sb_2O_3 установлен диаметр активного зародышевого кристалла, находящийся в диапазоне 12–14 нм. Получены 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 . Показано, что дополнительное модифицирование нанопорошков диоксида хрома соединениями железа (III) оптимальной концентрации увеличивает форм-фактор частиц в 2–3 раза, а также повышает коэффициент прямоугольности и коэрцитивную силу материала до 0,48 и 50 % соответственно. Установлено, 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.

Практическая значимость работы определяется тем что результаты, полученные в диссертационной работе, представляют несомненный практический интерес с точки зрения возможности их использования в различных отраслях современной техники, в частности в устройствах долгосрочного хранения информации, спиновой электронике и фотовольтаике.

Результаты диссертационных исследований были апробированы ООО «НПО «Магнитные материалы» в спинтронных системах и источниках тока. Согласно акту об

использовании результатов диссертационных исследований № 015/072 от 27.10.2016 г. полученный материал обладает ферромагнетизмом и высокой поляризацией спинов.

Также в процессе диссертационного исследования автором разработана методика определения толщины однофазной пленки на поверхности наноразмерных частиц на основе данных электронно-микроскопического и термогравиметрического анализов, зарегистрированная в виде ноу-хау № 64-217-2013 ОИС от 27.09.2013.

Диссертация построена традиционным образом и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, три главы, содержащие полученные результаты и их обсуждение, выводы, два приложения и список цитируемой литературы, насчитывающий 139 наименований. Диссертация изложена на 132 страницах печатного текста, содержит 68 рисунков и 21 таблицу.

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна полученных данных и практическая значимость результатов исследований, указан личный вклад соискателя, сведения об апробации работы.

Обзор литературы, составляющий содержание первой главы представляет собой критический анализ существующей в настоящее время научной литературы, касающейся исследования структуры и свойств оксидов и гидроксидов хрома, способов получения нанодispersных порошков и тонких пленок, влияния модифицирования на структуру и свойства нанокристаллов диоксида хрома, магнитных, электрических и термических свойств и областей применения. Обзор дает объективную картину современного состояния в рассматриваемой области материаловедения, написан грамотным языком и читается с интересом.

В экспериментальной части охарактеризованы исходные материалы и обоснованы выбранные концентрации компонентов, описана методика получения диоксида хрома, описаны физико-химические методы исследования нанопорошков диоксида хрома и охарактеризовано используемое оборудование.

Полученные результаты и их обсуждение составляют содержание третьей, четвертой и пятой глав диссертации. В третьей главе представлены экспериментальные результаты исследования состава и морфологии нанопорошков. Установлено, что двухступенчатый гетероэпитаксиальный рост кристаллов в гидротермальных условиях позволяет управлять конечными размерами магнитных наночастиц в широких пределах. Показано, что качественный и количественный состав нанопорошков диоксида хрома, полученных гидротермальным способом в присутствии би- и триметаллических модифицирующих соединений, соответствует ожидаемому. Варьируя составом и концентрацией модифицирующих добавок, автору удалось получать наноразмерные магнитные частицы, имеющие как близкую к игольчатой, так и близкую к пластинчатой морфологию.

В четвертой главе диссертации представлены результаты размерных характеристик нанопорошков диоксида хрома, анализ их дисперсности, построение распределения кристаллов и кристаллитов по размерам, расчет радиусов активных зародышевых центров. Автором убедительно показано, что в случае гидротермального синтеза диоксида хрома критические размеры гетероэпитаксиальных зародышей сложной структуры близки к 13 нм. При этом доказано, что для их образования необходимо либо очень малое количество вольфрама или молибдена, либо присутствие диоксида олова с размерами частиц 3-4 нм при содержании олова 10^{-3} моль олова на 1 моль хрома.

В пятой главе рассмотрены результаты исследования размерных зависимостей параметров кристаллической решетки, максимальной и остаточной намагниченности, коэрцитивной силы и термической стабильности модифицированных нанопорошков диоксида хрома. Установлено, что объем элементарной ячейки диоксида хрома, полученного гидротермальным методом при различном качественном и количественном влиянии модифицирующих добавок, изменяется нелинейно на величину не более 1 %. Показано, что с увеличением количества модифицирующих добавок наблюдается рост остаточной намагниченности, коэрцитивной силы и коэффициента прямоугольности. При этом коэрцитивная сила не зависит от размеров наночастиц в диапазоне 20-40 нм.

В целом диссертационная работа Архипова Д.И. представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном уровне и вносящее существенный вклад в материаловедение и нанотехнологии. В диссертации решена важная научная задача, а именно, разработаны методы регулирования дисперсности нанопорошков диоксида хрома путем введения модифицирующих добавок.

Оценка достоверности результатов исследования Архипова Д.И. подтверждается значительным объемом экспериментальных данных и применением комплекса прецизионных методов исследования, современных методик сбора и обработки информации, прошедших апробацию в ведущих исследовательских коллективах и обеспечивающих статистическую достоверность результатов измерений. Теоретическая часть построена на известных, проверяемых данных в области исследования материалов на основе CrO_2 , которые были проанализированы в обзоре литературы. Полученные автором экспериментальные результаты в достаточной мере согласованы с результатами, представленными в независимых источниках по данной тематике.

Однако работа не лишена недостатков. Имеются следующие замечания:

1. В диссертационной работе не обоснован выбор технологического режима протекания гидротермального синтеза, используемого для формирования нанокристаллов CrO_2 .
2. Отдельный интерес представляет химия процесса разложения хромового ангидрида, протекающего в гидротермальных условиях в присутствии модифицирующих

добавок $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sb_2O_3 , Na_2WO_4 , $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В аналитическом обзоре литературы представлены некоторые данные о протекании реакции разложения CrO_3 через образование твердого раствора хромата хрома и ступенчатое образование β и γ -оксидов ($\text{CrO}_{2,67}$ и $\text{CrO}_{2,44}$ соответственно) с последующим формированием смешанных оксидов модификаторов. Однако подробного описания протекающих химических реакций в работе не приводится.

3. В разделе 5.2 главы 5 представлены размерные зависимости периода кристаллической решетки a диоксида хрома и показано, что с уменьшением диаметра частиц от 70 до 20 нм параметр кристаллической решетки a остается неизменным или преимущественно систематически понижается, что автор связывает с размерным фактором. Однако было бы полезным пояснить, что подразумевается под размерным фактором и привести возможные причины данного эффекта.

4. В работе не приведены результаты измерений спиновой поляризации, электропроводности и магнетосопротивления – технически значимых эксплуатационных характеристик.

Сделанные замечания ни в коей мере не снижают высокой оценки проведенных исследований и не уменьшают принципиальной значимости полученных результатов. Текст диссертации изложен в надлежащем стиле и оформлен в соответствии с установленными требованиями. Материалы, представленные в диссертации, свидетельствуют о высокой профессиональной квалификации соискателя. Полученные в диссертационной работе результаты базируются на применении современных методов исследования, дающих достаточно объективную информацию о характере исследованных явлений. Сделанные выводы достаточно аргументированы и находятся в соответствии с существующими теоретическими представлениями. Основные результаты, полученные диссертантом, опубликованы в шести статьях в научных журналах, из которых четыре статьи в журналах из списка ВАК и доложены на десяти Международных и Российских конференциях.

Результаты и выводы, полученные в диссертации, могут быть **рекомендованы к использованию** в научно-исследовательских и технологических организациях, ведущих работы по созданию перспективных материалов для новых технологий, в частности в отраслях техники, использующих магнитные компоненты и предъявляющих особые требования к размеру их структурных составляющих: в устройствах долгосрочного хранения информации, спиновой электроники и фотовольтаики. Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, могут быть использованы в практике синтеза магнитных наночастиц CrO_2 различного функционального назначения, фундаментальных исследований их структуры и термических свойств. Кроме того, полученные

экспериментальные результаты и размерные зависимости также могут быть использованы в качестве учебных материалов в курсах лекций по материаловедению и наноматериалам.

По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, а так же по объему выполненных исследований, примененным экспериментальным подходам, значимости полученных результатов и личному вкладу соискателя диссертационная работа Архипова Д.И. «Регулирование дисперсности нанопорошков диоксида хрома путём модифицирования компонентами Mo-Sb, W-Sb, Mo-Sb-Fe, Sn-Te, Sn-Te-Fe» полностью отвечает всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п.п. 9-14 «Положения о присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842), соответствует паспорту специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия и материаловедение). Ее автор Архипов Дмитрий Игоревич заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (металлургия и материаловедение).

Автореферат и публикации адекватно и полно отражают основное содержание диссертации.

Диссертация Архипова Д.И. обсуждена на заседании коллоквиума лаборатории химии полисопряженных систем ИНХС РАН, протокол № 5 от 10 апреля 2017 г.

Заведующая лабораторией химии
полисопряженных систем ИНХС РАН
доктор химических наук, профессор

Карпачева Галина Петровна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового
Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук (ИНХС РАН)

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29.
т. 8(495) 647-59-27 доб. 2-55

Электронная почта: gpk@ips.ac.ru

www.ips.ac.ru

Подпись руки Г.П. Карпачевой удостоверяю
Ученый секретарь ИНХС РАН
кандидат химических наук



Калашникова И.С.