Архипов Дмитрий Игоревич. Регулирование дисперсности нанопорошков диоксида хрома путём модифицирования компонентами Mo-Sb, W-Sb, Mo-Sb-Fe, Sn-Te, Sn-Te-Fe: диссертация ... кандидата Технических наук: 05.16.08 / Архипов Дмитрий Игоревич;[Место защиты: ФГАОУВПО Национальный исследовательский технологический университет МИСиС], 2017.- 132 с.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

УДК 546.02

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)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель: к.т.н, доцент

Дзидзигури Элла Леонтьевна

Москва 2017

ВВЕДЕНИЕ 5

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ 10
	1. Нанотехнологии и наноматериалы 10
	2. Общая информация о соединении СЮ2 11
	3. Свойства оксидов и гидроксидов хрома 12
	4. Способы получения нанодисперсных порошков и тонких пленок CrO2 16
	5. Влияние модифицирования на структуру и свойства нанокристаллов CrO2 18
	6. Изменения в кристаллической решетке CrO2 23
	7. Магнитные и электрические свойства диоксида хрома 25
	8. Размерная зависимость коэрцитивной силы ферромагнитных материалов 29
	9. Исследования термической устойчивости диоксида хрома 30
	10. Пройденные и потенциальные области применения 32
	11. Выводы по литературному обзору 35
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ 3 6
	1. Исходные материалы и концентрации компонентов 36
	2. Методика получения порошков диоксида хрома 38
	3. Методы исследования нанопорошков CrO2 40
		1. Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии с возможностью

элементного картирования 40

* + 1. Метод аналитической химии 40
		2. Метод рентгеновской дифрактометрии 41
		3. Метод фотоэлектронной спектроскопии 45
		4. Методы электронной микроскопии 47
		5. Средний и медианный диаметры частиц 49
		6. Построение гистограмм распределения частиц по размерам 49
		7. Определение числа интервалов 50
		8. Функциональный вид графического распределения 51
		9. Метод низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) 53
		10. Вибрационная магнитометрия 55
		11. Дифференциальный сканирующий калориметрический и

термогравиметрический анализ 57

* 1. Краткие выводы по второй главе 58
1. ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ 59
	1. Модель гетероэпитаксиального роста кристаллов CrO2 на изоструктурных

зародышах 59

* 1. Исследование элементного состава модифицированных порошков 62
	2. Определение фазового состава полученных материалов 64
	3. Морфология порошков CrO2 в зависимости от вида и количества

модификаторов 69

* 1. Выводы по третьей главе 77
1. РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ 79
	1. Определение уровня микроискажений в частицах CrO2 79
	2. Анализ дисперсности нанопорошков CrO2 81
		1. Определение средних линейных размеров наночастиц CrO2 по данным

СЭМ 83

* + 1. Анализ удельной поверхности наночастиц диоксида хрома 84
		2. Расчёт средних диаметров ОКР наночастиц CrO2 84
		3. Сравнение средних размерных характеристик нанопорошков CrO2 84
	1. Распределения по размерам ОКР и гистограммы распределения линейных

диаметров частиц 85

* + 1. Расчёт распределения ОКР по размерам в нанопорошках диоксида хрома 85
		2. Г истограммы распределения диаметров наночастиц CrO2 88
	1. Расчет радиуса активных зародышей по экспериментальным результатам

определения размерных характеристик нанопорошков CrO2 89

* 1. Выводы по четвертой главе 91
1. ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ

НАНОЧАСТИЦ 94

* 1. Влияние модифицирования на изменение параметров кристаллической решетки

нанопорошков диоксида хрома 94

* 1. Размерные зависимости периода кристаллической решетки *а* CrO2 97
	2. Результаты вибрационной магнитометрии: анализ максимальной, остаточной

намагниченности и коэрцитивной силы 99

* 1. Анализ областей однодоменного состояния 102
	2. Исследование термической стабильности порошков CrO2 104
	3. Выводы по пятой главе 113

ВЫВОДЫ 115

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ 117

|  |  |
| --- | --- |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А | 131 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б | 132 |

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

120

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

Иногда встречаются материалы, не устаревающие с течением времени, а напротив - приобретающие абсолютно новые виды применения, комбинируясь с другими видами объектов. К таким соединениям относится диоксид хрома (CrO2) - магнитный материал со структурой типа рутила (TiO2). Ключевыми особенностями оксида хрома (IV) являются ферромагнетизм, полуметаллический тип проводимости и высокое магнитное сопротивление при низких температурах.

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

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

Основную роль среди методов получения наноразмерного CrO2 играет гидротермальный синтез, позволяющий производить ультрадисперсные порошки с воспроизводимыми характеристиками, используемые в магнитной записи.

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

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

*•S* Определение оптимальных концентраций объектов исследования, получение серии образцов с заданным химическим составом в гидротермальных условиях;

*S* Исследование элементного и фазового состава;

*•S* Исследование морфологии, дисперсности, структурных и размерных характеристик материалов методами электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и рентгеновской дифрактометрии;

*•S* Исследование термической устойчивости образцов различного состава;

*S* Построение размерных и концентрационных зависимостей магнитных свойств полученных материалов;

*•S* Проведение технических испытаний модифицированных наночастиц диоксида хрома, полученных в гидротермальных условиях, с целью предварительной оценки их применимости в промышленно значимых отраслях.

Научная новизна

1. Впервые проведены систематические исследования порошков CrO2 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 CrO2 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 *а* и температуры превращения CrO2 в Cr2O3, определены области однодоменности и допустимый температурный интервал эксплуатации

модифицированных нанопорошков CrO2.

1. Показано, что дополнительное модифицирование нанопорошков CrO2 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

1. Показано, что метод гидротермального синтеза позволяет воспроизводимо получать наночастицы CrO2 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 CrO2, имеющие высокий потенциал промышленного применения в устройствах долгосрочного хранения данных, спиновой электроники и фотовольтаики.
3. Разработана методика определения толщины однофазной пленки на поверхности наноразмерных частиц на основе данных электронно-микроскопического и термогравиметрического анализов.

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

1. «Исследование влияния модифицирующих добавок молибдена и сурьмы на структуру и магнитные свойства нанопорошков диоксида хрома для дальнейшего применения в спиновой электронике» в рамках программы поддержки молодых учёных «УМНИК» (срок действия: 2013-2015 гг.);
2. «Взаимосвязь областей магнитной и электрической одномерности нанопорошков

диоксида хрома - перспективных материалов для магнитоэлектроники» в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров исследований (срок действия: 2015­2016 гг.).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Новые химические составы, обеспечивающие материалу CrO2 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.

1. Размерные зависимости порошковых материалов на основе CrO2.

Личный вклад автора

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

Апробация работы

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

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

Публикации

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

Структура и объем работы

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

ВЫВОДЫ

1. Показано, что метод гидротермального синтеза позволяет воспроизводимо получать наночастицы Cr02 различных размеров и морфологии путем управления стадиями нуклеации и роста. Получены и исследованы магнитные нанопорошки диоксида хрома с комплексом зародышеобразующих добавок Mo-Sb, W-Sb, Sn- Te. Впервые системно изучено влияние двойных зародышеобразующих реагентов, определены закономерности их влияния на морфологию, дисперсность, структуру, магнитные свойства и термическую стабильность.
2. Экспериментально подтверждена теория гетероэпитаксиального роста кристаллов Cr02 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 *а* и температуры превращения Cr02 в Cr203, определены области магнитной однодоменности для диоксида хрома с различным содержанием модификаторов.
4. Установлено, что стабильная эксплуатация полученных наноматериалов возможна до 200 °С. Определены общие закономерности термических эффектов при температурах от 25 до 1000 °С в воздушной среде. Впервые предложены возможные причины двухстадийного превращения в наноразмерных образцах Cr02 в Cr203 в температурном диапазоне от 430 до 500 °С. Показано, что присутствие в продуктах зародышеобразующих элементов не отражается на полученных термогравиметрических данных.
5. Показано, что дополнительное модифицирование нанопорошков Cr02 соединениями Fe (III) оптимальной концентрации увеличивает форм-фактор (в 2­3 раза), коэффициент прямоугольности (до 0,48) и коэрцитивную силу (до 50 %) материала. Установлено, что присутствие модифицирующей добавки a-Fe203 способствует образованию твердого раствора (Cr, Fe)02 со структурой типа рутила. Показано, что концентрация добавки Fe более 30 ммоль на 1 моль Cr приводит к появлению балластной фазы Cr1,3Fe0,703 с ограненной формой частиц.
6. Разработана методика определения толщины однофазной пленки на поверхности наночастиц. Определена доля поверхностной оболочки CrOOH на наночастицах CrO2, которая составила 25 %.

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 CrO2 имеют высокий потенциал промышленного применения в устройствах долгосрочного хранения данных, спиновой электроники и фотовольтаики.