

На правах рукописи

Нуриев Александр Вадимович

**РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНОГО ПОЛИМЕРНОГО
НАНОКОМПОЗИТА «МАГНЕТИТ В МАТРИЦЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА»**

Специальность 05.27.06:

технология и оборудование для производства полупроводников,
материалов и приборов электронной техники

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении
высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Кафедра технологии материалов электроники

Научный руководитель: Заведующий кафедрой Технологии Материалов Электроники НИТУ
«МИСиС», доктор физико-математических наук, доцент
Костишин Владимир Григорьевич

Официальные оппоненты: Заведующий кафедрой общей и прикладной химии
Волгоградского государственного архитектурно-строительного
университета, доктор технических наук, профессор
Фомичев Валерий Тарасович

Советник генерального директора ЗАО «Научно производственное
объединение «Группа компаний «Титан», доктор технических наук,
Левонович Борис Наумович

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки «Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова» РАН

Защита диссертации состоится «24» декабря 2013 г. в 14.30 на заседании диссертационного
совета Д 212.132.06 в Национальном исследовательском технологическом университете
«МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. 212.

Отзывы на автореферат и диссертацию отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский
проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС», подразделение 219

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан «22» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета:
доктор физико-математических наук,
профессор

А.Н. Ковалев

Общая характеристика работы

Актуальность. Современное материаловедение, рассматривая новые и уже изученные материалы на наноструктурном уровне, проводит их переоценку, что позволяет как выявить скрытый потенциал "классических" структур, так и обозначить нетрадиционные области их применения. Одной из черт наноматериалов является многофункциональность: перспективы их использования в наноэлектронике и микросистемной технике простираются от приборов спинтроники, интеллектуальных датчиков и наносенсоров до устройств памяти, логики и биоинженерии. Большая роль при создании устройств на новых физических принципах принадлежит использованию магнитных явлений и взаимодействий, лежащих «на стыке» различных подсистем вещества (к примеру, органика-неорганика). Так, в последнее время значительными темпами ведутся разработки приборов, функционирование которых базируется на процессах переноса спинового тока между их отдельными элементами. Причем, в первую очередь представляют интерес материалы, которые могут работать при комнатной температуре, т.е. имеющие высокую точку Кюри. Одним из таких материалов является магнетит. Fe_3O_4 – один из «классических ферромагнетиков» – широко изучался на протяжении последних десятилетий, особенно благодаря присутствию в живых системах (биогенный магнетит), а также использованию для приготовления таких ультрадисперсных сред, как магнитные жидкости.

Стремление к увеличению плотности магнитной записи информации диктует необходимость перехода на нанометровые размеры информационных битов на носителе, что стимулирует специалистов-технологов к поиску новых магнитных наноматериалов. Результаты исследований последних лет дают основания полагать, что перспективными в этом плане могут быть ферро- и ферромагнитные полимерные нанокомпозиты. В первую очередь, применение полимерных композитов, как правило, не требует специальных условий для осуществления процесса, т.е. отсутствует необходимость использования вакуумных камер. Во-вторых, позволяет формировать как цельную поверхность, так и четко заданный «рисунок» (применяется в чековых книжках и прочих носителях, для идентификации и защиты от копирования) с помощью процессов принтерной печати. Более того, появляется возможность формирования многослойных структур и использование гибких подложек для осуществления процессов. В результате чего эффективность производства такого уровня будет весьма высокой за счет снижения трудоемкости процессов построения устройств на основе полимерных технологий. Кроме того, такое развитие полимерных технологий приведет к существенному прогрессу гибкой печатной электроники.

Широкие перспективы открывают наночастицы магнетита в биологии и медицине: для адресной доставки лекарств, гипертермии раковых клеток, магнитной сепарации здоровых клеток.

Таким образом, на основании обзора проведенных современных исследований следует заключить, что создание методов получения полимерных нанокомпозитов с магнитными частицами, такими как магнетит, является актуальным для применения в области наноэлектроники и биомедицинских технологий.

Основной целью работы являлась разработка основ технологии получения полимерного нанокомпозита на основе магнетита в матрице поливинилового спирта для создания тонкопленочных носителей сверхплотной магнитной записи информации, а также применения в медицине для адресной доставки лекарств, гипертермии, магнитной сепарации клеток.

Конкретные задачи работы заключались в следующем:

- установить возможность формирования полимерного композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$ с наночастицами магнетита в матрице поливинилового спирта;
- произвести анализ формирования стехиометрической структуры магнетита при инкапсуляции его в поливиниловый спирт;
- разработать методику экспресс-анализа магнитных свойств и фазового состояния, применимую к нанокомпозиционным магнитным материалам для оценки качества проведения синтеза и анализа свойств полимерного композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$ с наночастицами магнетита на основе поливинилового спирта с целью повышения функциональных магнитных свойств;
- на основе результатов исследований и анализа методов синтеза разработать основы технологии получения полимерного композита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$ с наночастицами магнетита на основе поливинилового спирта, с применением соединений металлов $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, с необходимыми свойствами и структурой в виде порошков, компактных наноматериалов, пленок, коллоидных растворов и гелей методом соосаждения и иммобилизации поверхности;
- разработать эффективный и экономичный метод получения наночастиц магнетита, стабилизированных поливиниловым спиртом, с целью применения в биомедицинских технологиях;
- разработать эффективный и экономичный способ получения полимерных нанокомпозиций $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$ для сверхплотной магнитной записи информации.

Научная новизна работы

1 На основе результатов комплексного исследования структуры и свойств (магнитофазовый анализ, термогравиметрический анализ, мёссбауэровская спектроскопия, рентгенофазовый

анализ) впервые предложен механизм формирования фазы магнетита в матрице поливинилового спирта под действием паров аммиака.

2 Методом мёссбауэровской спектроскопии впервые детально изучены зависимости параметра нестехиометрии полимерного нанокompозита на основе магнетита и поливинилового спирта от концентрации солей металла и полимера в растворе прекурсора.

3 Впервые предложено использование паров аммиака для получения магнитных полимерных нанокompозитов $Fe_3O_4/ПВС$ и показана высокая эффективность такого использования.

Практическая значимость работы

1 Разработаны основы технологии получения полимерного нанокompозита на основе магнетита в матрице поливинилового спирта.

2 Разработан «Способ получения наночастиц магнетита, стабилизированных поливиниловым спиртом» (положительное решение на заявку на патент №2012157706/05(090922) от 31.10.2012).

3 По результатам разработанных основ технологии получения полимерного нанокompозита $Fe_3O_4/ПВС$ на основе магнетита в матрице поливинилового спирта разработан «Способ получения тонкопленочных полимерных нанокompозиций для сверхплотной магнитной записи информации» (заявка на патент на изобретение №2012157704 от 28.12.2012).

4 На примере магнитных полимерных нанокompозитов Fe/C осуществлена адаптация классической методики фазового магнитного анализа для исследования свойств магнитных нанокompозитов. Показана высокая информативность МФА для изучения магнитных полимерных нанокompозитов $Fe_3O_4/ПВС$.

5 Проведена модернизация и автоматизация вибрационного магнитометра ВМ-07 с целью осуществления магнитных измерений и экспресс-анализа фазового и магнитного состояния магнитных полимерных нанокompозитов. Разработана управляющая программа и программа обработки результатов измерений.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1 Основы технологии получения магнитных полимерных нанокompозитов $Fe_3O_4/ПВС$ в парах аммиака.

2 Механизмы изменения фаз в магнитных полимерных нанокompозитах Fe/C и $Fe_3O_4/ПВС$ при термообработке.

3 Механизм формирования фазы магнетита в матрице поливинилового спирта под действием паров аммиака.

4 Результаты экспериментальных исследований нестехиометрии магнитных фаз полимерных нанокompозитов $Fe_3O_4/ПВС$.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 7-я Национальная конференция «Рентгеновское, Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК. Москва. 16-21 ноября 2009 г.; II Всероссийская научно-практическая конференция «Наноматериалы и нанотехнологии: современное состояние и перспективы развития». Волгоград. 17-18 декабря 2009 г.; 65-е дни науки студентов МИСиС: международная, межвузовская и институтская научно-техническая конференция. Москва. 8-15 апреля 2010 г.; 17-ая Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2010». Зеленоград. 28-30 апреля 2010 г.; III международная научно-техническая конференция: Микро- и нанотехнологии в электронике. Нальчик. 11-16 октября 2010 г.; Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010), Pécs, Hungary. 12-16 July 2010; V Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах — ФАГРАН-2010». Воронеж. 3-8 октября 2010 г.; XIV Национальная конференция по росту кристаллов. Москва. 6-10 декабря 2010 г.; 66-е дни науки студентов МИСиС: международная, межвузовская и институтская научно-техническая конференция. Москва. 12-20 апреля 2011 г.; IX Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». Астрахань. 26-27 июня 2012 г.; XI Международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии». Ставрополь. 22-27 апреля 2012; 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials – ISMANAM 2012. Moscow, Russia. 18-22 June 2012; V Международная научно-техническая конференция: Микро- и нанотехнологии в электронике. Нальчик. 21-27 Мая 2012 г.; XXII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-XXII). Астрахань. 9-10 октября 2012; IV Международный Казанский инновационный нанотехнологический форум NANOTECH 2012. Казань. 27-29 ноября 2012 г.

Исследовательская разработка была отмечена дипломом на 17-ой Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика – 2010», 3-е место в конкурсе работ аспирантов по секции «Материалы микро-, опто- и наноэлектроники», дипломом на Всероссийском молодежном образовательном форуме «Селигер 2010» в смене «Инновации и техническое творчество» в рамках Зворыкинского проекта.

Результаты работы использовались при выполнении грантов:

«Разработка нового класса наноразмерных материалов на основе пленочных магнитных электретов и мультиферроиков для сверхплотной магнитной и магнитооптической записи информации», 2012-2013; «Разработка неразрушающего *in situ* контроля многослойных магнитных наноструктур с полупроводниковыми и диэлектрическими прослойками посредством эллипсометрических, магнитооптических, индуктивных и магниторезистивных измерений», 2013.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 23 научных работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ по специальности, 16 статей в сборниках материалов и докладов международных конференций, 3 статьи в сборниках материалов и докладов всероссийских конференций. По теме диссертации получен 1 патент на изобретение. Подана 1 заявка о получении патента на изобретение.

Структура и объем работы

Диссертация содержит список сокращений, введение, 5 глав, общие выводы, список публикаций по теме диссертации, список используемой литературы. Работа изложена на 168 страницах машинописного текста, содержит 30 таблиц, 81 рисунок. Список используемой литературы включает 172 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность проведенных исследований, сформулированы их основная цель и конкретные задачи, научная новизна и практическая ценность, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации «Современные методы получения стабилизированных наночастиц магнетита. Характерные особенности, свойства и перспективы развития» представляет литературный обзор в области исследований последних лет по разработкам различных методов синтеза наночастиц магнетита и их свойствам. Описаны структурные особенности магнетита в нанокристаллическом состоянии, приводятся сравнение результатов для наночастиц магнетита, зависимости характеристик которого могут носить аномальный характер, и массивных частиц магнетита, рассмотрены перспективы развития в различных областях применения. По результатам обзора сформулированы краткие выводы и постановка задачи исследования.

Вторая глава диссертации «Получение полимерного нанокомпозита на основе магнетита и поливинилового спирта. Методики экспериментальных исследований изучаемых объектов» посвящена разработке способа получения полимерного нанокомпозита Fe₃O₄/ПВС.

Приводится описание технологических путей, обосновывается выбор исходных реактивов, описаны всевозможные модификации метода получения. Кратко описаны методики анализа и их особенности в применении для исследования свойств полимерных нанокомпозитов. Проанализированы возможности и существующие методы ограничения при применении метода рентгенофазового анализа. Рассмотрена методика мессбауэровской спектроскопии и ее применение при изучении свойств нанообъектов. Рассмотрен вопрос применения метода ферромагнитного резонанса при определенных условиях, которые могут выполняться для магнитных наночастиц.

Для достижения оптимального результата при разработке базовой технологии особое место следует уделить методам исследования и подходам к обработке полученных результатов. Так как получаемый композит содержит частицы нано-масштаба, о которых будет описано в следующих главах, то для его изучения необходимо учитывать ряд закономерностей присущих исключительно веществам, находящимся в этом состоянии. Такого рода характерные особенности зачастую встречаются при обработке всевозможных спектров.

Методика и особенности получения полимерного нанокомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$

Получение полимерного нанокомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$ производилось в несколько стадий и по разным технологическим маршрутам. В первую очередь была выбрана полимерная матрица, в которую вводили соли металлов, и реакционная среда.

Для достижения поставленной цели использовались следующие реактивы: в качестве носителя металла выступали соединения железа (III) хлорид гексагидрат ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и железо (II) хлорид тетрагидрат ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), фирмы Acros, чистота солей составляла 99%, поливиниловый спирт марки 16/1 ГОСТ 10779-78. В качестве растворителя для ПВС применялась деионизованная вода.

В первую очередь проводилась подготовка раствора полимера определенной концентрации в деионизованной воде по массе 3%, 5%, 7%, 10% для ускорения процесса растворения ПВС емкость подогревали при 70°C , постоянно перемешивая. Затем растворяли соли металла, в пропорции 2 к 1 в соответствии со стандартной методикой получения магнетита методом химического соосаждения, с общей концентрацией металла: 30%, 45%, 60%, 90% по отношению к массе полимера. Таким образом, были получены исходные прекурсоры с различной концентрацией металла по отношению к полимеру и с различной концентрацией по массе полимера в растворе.

В качестве восстановительной среды для синтеза выступал водный раствор аммиака и водный раствор едкого натра, массовая доля в воде составляла 25% для каждого. Также в качестве восстановительной среды использовался гидразин-гидрат, как носитель паров аммиака.

Получение композита осуществляли для трех состояний прекурсора и по двум возможным путям соосаждения. В первом случае из раствора удалялся растворитель длительным высушиванием при температуре 50-70°C до получения твердого остатка прекурсора. Далее полученный остаток заливался водным раствором NH_4OH или NaOH в избытке, а затем выдерживался в течение 1, 2, 3, 24, 48, 72 часов. В другом случае твердый остаток или гель (промежуточное состояние перед полным высыханием) или раствор прекурсора заливался в емкость и помещался в центр эксикатора на площадку, а на дне эксикатора располагался водный раствор аммиака или гидразин-гидрата (рисунок 1). Во втором случае пары аммиака активно поглощаются раствором прекурсора образуя восстановительную среду по всему объему композита.

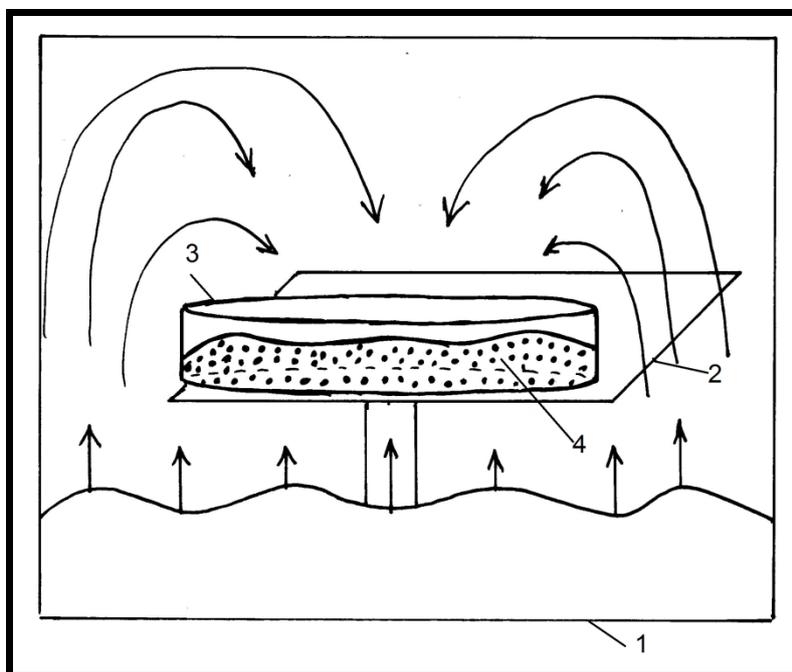


Рисунок 1 – Схема проведения процесса в парах аммиака: 1 – эксикатор, 2– столик, 3– чашка Петри, 4 – прекурсор.

Использование в последнем методе в качестве восстановительной среды именно паров аммиака сужает распределение частиц по размерам, в связи с равномерным распределением реакционной среды по всему объему материала, в результате чего максимально приближает образцы к регулярной структуре. Следующим этапом после синтеза была многократная промывка образцов деионизованной водой для удаления продуктов реакции.

Результаты методики получения:

1) Непосредственное вливание NaOH или NH₄OH в раствор прекурсора и непрерывное перемешивание, т.е. процесс реакции проходит «in situ» при смешивании жидкостей. В данном случае большую роль играет вязкость раствора прекурсора и скорость перемешивания. Как результат в ходе химической реакции возможны процессы агломерации частиц из-за неравномерного распределения реакционной среды.

2) Заливка твердого остатка, порошка или геля раствором NaOH или NH₄OH. В отличие от первого способа снижается возможность образования агломератов, т.к. появляется ограниченный объем составляющих в процессе синтеза.

3) Выдержка в парах аммиака в эксикаторе может быть реализована несколькими способами: 3.1) выдержка в парах жидкого раствора прекурсора; 3.2) выдержка в парах цельного твердого остатка; 3.3) выдержка в парах порошка измельченного композита; 3.4) выдержка в парах гелеподобной массы вязкого раствора.

В последнем случае пары аммиака пропитывают прекурсор, создавая равномерный рост зародышевой фазы магнетита, предоставляя постоянный подвод реакционной среды, не приводя к ее истощению. Как показали исследования, выдержка в парах позволяет использовать прекурсоры в различных состояниях и дает возможность получать более равномерные структуры.

На рисунке 2 представлен схематический маршрут проведения синтеза.

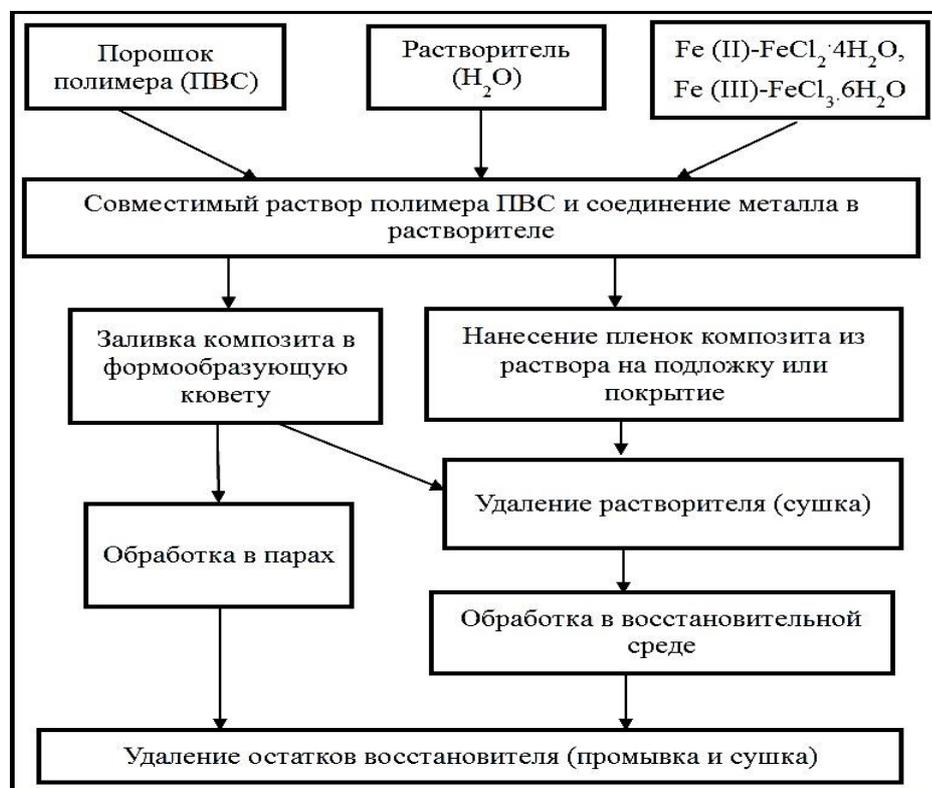


Рисунок 2 – Схематический маршрут проведения синтеза полимерного нанокompозита Fe₃O₄/ПВС

Третья глава «Разработка методики контроля состава и параметров магнитных нанокompозитов методом фазового магнитного анализа» посвящена применению методики фазового магнитного анализа при изучении свойств наноразмерных объектов, в частности, к применению для металлоуглеродных и полимерных нанокompозитов. Рассмотрены теоретические аспекты магнитофазового анализа (МФА) и выявлены определенные закономерности.

По результатам анализа физических основ методики МФА для применения к нанокompозитам сформулирована задача измерения соответствующих характеристик материалов, что регламентирует определенные требования к измерительной установке. Для достижения поставленной цели при отработке методики МФА произведена модернизация установки вибрационного магнитометра ВМ-07 (экспериментальная установка производства Национального университета «Львовская политехника», Украина) с целью повышения чувствительности прибора, производства дополнительной обвязки оборудования для измерений, разработки программного обеспечения, а также для построения качественных кривых измерения. В результате на базе вибрационного магнитометра ВМ-07 была создана экспериментальная установка для проведения комплекса измерений магнитных свойств. Комплекс проводимых измерений включает измерение зависимостей удельной намагниченности от поля и температуры, производит «быстрые» измерения скоротечных процессов (до 10 измерений в секунду) и их оцифровку. Разработанное программное обеспечение позволяет осуществлять «быстрый старт» измерений, производить калибровку, автоматический пересчет и обработку данных.

Для исследования закономерностей использования МФА были получены методом термического разложения солей нанокompозиты Fe/C с высоким содержанием железа (до 50 % масс.), представляющие собой углеродную матрицу с наночастицами Fe и Fe₃C. Рентгенофазовый анализ (РФА) показал во всех исследованных образцах для обеих концентраций железа наличие фаз Fe, Fe₃C и C. Средний размер частиц, рассчитанный для композиций Fe/C, приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Средний размер кристаллитов по данным РФА нанокompозитов Fe/C

Образец, масс.%	Fe/C 28,6%	Fe/C 50%
Фаза	Средний размер частиц, нм	
α -Fe	17	31
Fe ₃ C	14	23

Рассчитанные параметры мессбауэровского спектра образца Fe/C 50% представлены в таблице 2. Спектр хорошо моделируется двумя секстетамии. По значениям параметров последних был сделан вывод, что секстету 1 соответствует фаза α -Fe, а секстету 2 – Fe₃C .

Таблица 2 – Параметры характерных мессбауэровских спектров образцов нанокмполитов Fe/C 50%

Компоненты спектра	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Внутреннее поле H, кЭ	Площади компонент S, %	Ширина линии Γ , мм/с
Секстет 1 (α -Fe)	0,0098	-0,0241	333,41	45,09	0,3874
Секстет 2 (Fe ₃ C)	0,1975	0,0237	202,09	54,91	0,4462

Характерные температурные зависимости удельной намагниченности σ нанокмполитов представлены на рисунке 1. На начальном участке кривых (отрезок А-Б на рисунок 1), намагниченность монотонно убывает с ростом температуры, что обусловлено уменьшением магнитного момента за счет тепловых флуктуаций. При температуре 215-220°C наблюдается излом, наличие которого свидетельствует о достижении точки Кюри одним из присутствующих в композите компонентов. Исходя из значения данной температуры, можно утверждать, что она соответствует точке Кюри цементита. Далее имеет место слабое монотонное падение намагниченности (отрезок Б-В) вплоть до температуры 590-610 °С, при которой (точка В) начинается подъем кривой, достижение максимума при 690 °С. На участке В-Г при температуре 590-610°C (точка В) начинается распад цементита на железо и углерод: Fe₃C = 3Fe + С. Спад намагниченности практически до нуля отвечает температуре Кюри α -Fe.

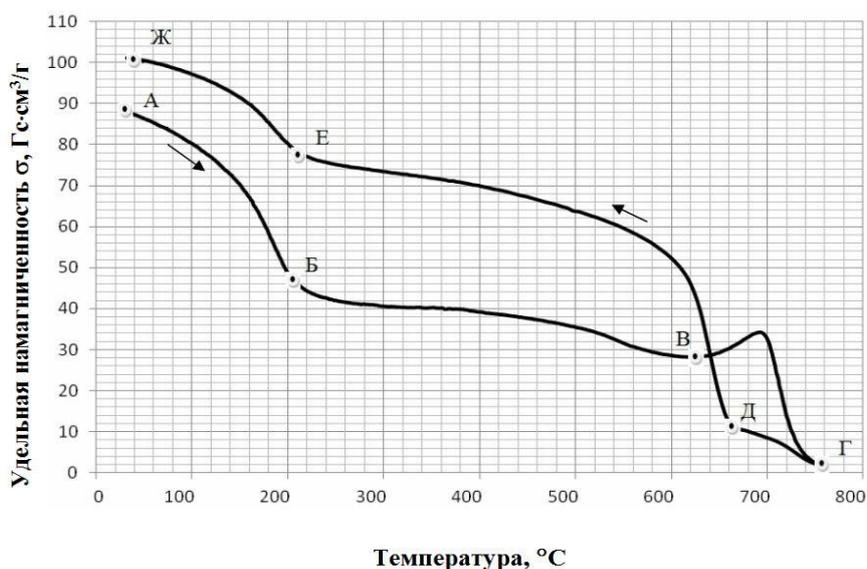


Рисунок 1 – Магнитограмма образца Fe/C 50%

Из магнитограмм рассчитано содержание каждого компонента, вносящего свой вклад в общую намагниченность нанокompозита, и по точкам Кюри определен химический состав фаз. Результаты анализа представлены в таблице 3. Сравнение данных таблиц 1, 2 и 3 показывает согласие результатов, полученных различными методами анализа.

После проведения магнитофазового анализа проводились повторные рентгенофазовые и мессбауэровские исследования образцов. На кривых повторных исследований можно выделить два главных пика (для углерода и железа, соответственно). Сравнение дифрактограмм нанокompозитов Fe/C в исходном (до регистрации магнитограммы) состоянии обнаруживает, что после термообработки материала интенсивность пиков, соответствующих фазам Fe и C, заметно увеличивается, а для фазы Fe₃C ярко выраженные пики отсутствуют вообще.

Таблица 3 – Результат обработки магнитограмм нанокompозитов Fe/C

Образец, масс. %	Fe/C 28,6%	Fe/C 50%
Фаза	Содержание фазы по железу	
До МФА анализа		
α -Fe	24,1%	44%
Fe ₃ C	75,9%	56%
После МФА анализа		
α -Fe	54,6 %	78%
Fe ₃ C	45,4%	22%

Как видно из таблицы 4, в результате дополнительного отжига имеет место рост среднего размера кристаллитов α -Fe, составляющего 28 и 34 нм для композитов Fe/C 28,6% и Fe/C 50%, соответственно.

Таблица 4 – Средний размер кристаллитов по данным РФА после МФА нанокompозитов Fe/C

Образец	Fe/C 28,6%	Fe/C 50%
Фаза	Средний размер частиц, нм	
α -Fe	28	34
Fe ₃ C	N/A	N/A

Установлено, что все полученные образцы содержали фазы α -Fe и Fe₃C, причем температурный отжиг эффективно меняет соотношение фаз и размеры частиц, что позволяет управлять составом материала.

Показана высокая информативность и наглядность магнитного фазового анализа для исследования магнитных наноматериалов. Таким образом МФА позволяет проследить за перераспределением компонентов, изучить кинетику, определить число ферро- и ферримагнитных фаз и состав. При некоторых условиях возможно определение их объемного содержания и намагниченности насыщения. Необходимо учитывать возможность изменения химического состава фаз при нагреве.

Четвертая глава «Результаты экспериментальных данных полученных полимерных нанокомпозитов магнетита в матрице поливинилового спирта» посвящена рассмотрению основных трендов и закономерностей полученных в результате проведения исследований полимерных нанокомпозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$. Проводится анализ физических свойств, кристаллической структуры, магнитного состояния материала при различных режимах в зависимости от концентраций металла в прекурсор и полимера в растворе.

Обработка результатов рентгенодифракционного анализа

На рисунке 2 представлена дифрактограмма нанокомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4(45\%)/\text{ПВС}(5\%)$, выдержанного сутки в парах аммиака. Расшифровка данной дифрактограммы показала, что в получаемом материале присутствуют две фазы: Fe_3O_4 и NH_4Cl . Наличие пиков NH_4Cl говорит о необходимости производить многократную промывку образцов для устранения продуктов реакции. С другой стороны фаза NH_4Cl подтверждает термодинамику химической реакции соосаждения и возможность проведения синтеза в парах аммиака, в присутствии полимерной матрице – поливинилового спирта. В данном случае ПВС действительно оказывает многофакторное влияние на частицы магнетита ограничивая их рост и создавая жесткую матрицу способную к иммобилизации.

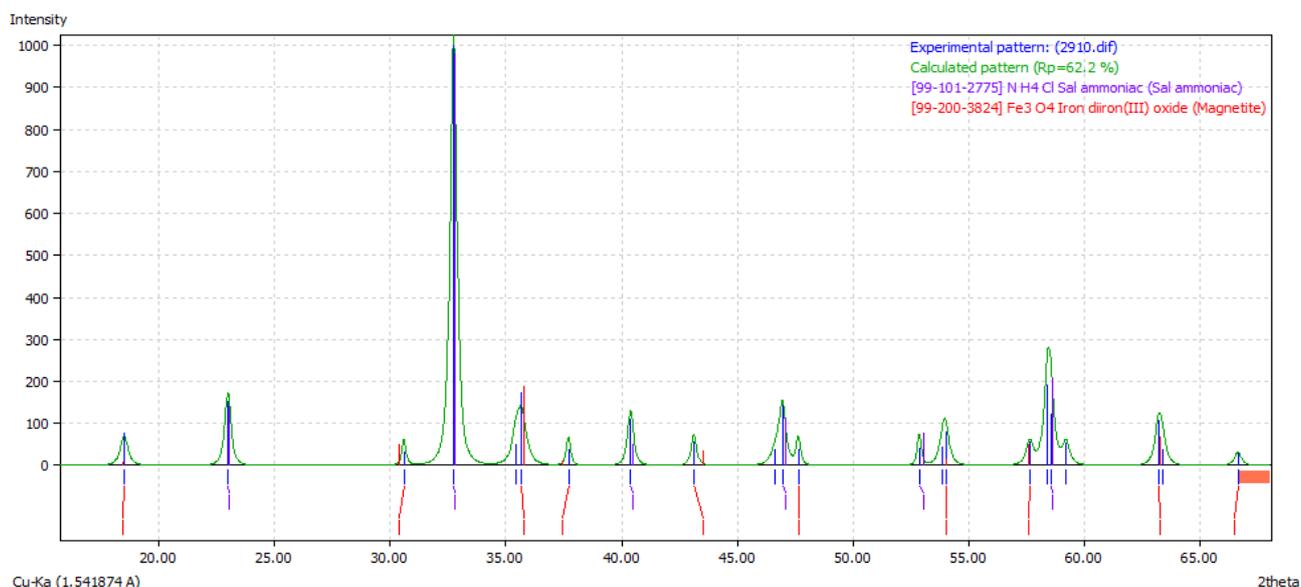


Рисунок 2 – Фазовая штрих-дифрактограмма нанокомпозита $\text{Fe}_3\text{O}_4(45\%)/\text{ПВС}(5\%)$.

После многократной промывки образца в деионизованной воде пики NH_4Cl не наблюдались. На рисунке 3 представлен РФА спектр полученного нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4(45\%)/\text{ПВС}(5\%)$. Причем центральный пик фазы Fe_3O_4 сильно уширен, что означает о наноразмерности частиц. Рассчитанный средний размер частиц по формуле Дебая-Шеррера составил $L_c = 15$ нм.

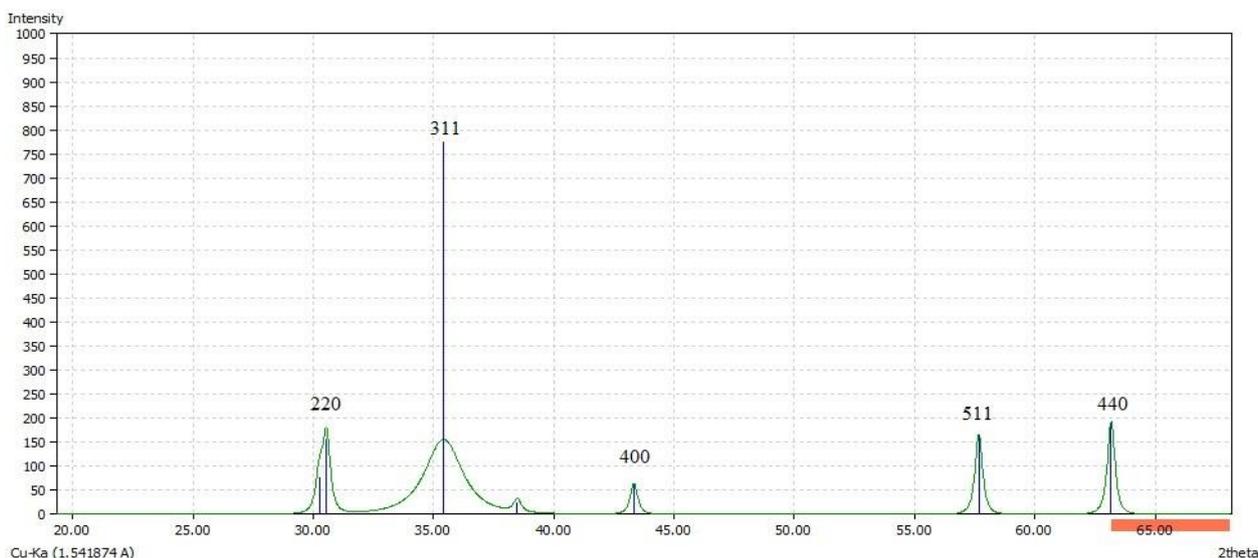


Рисунок 3 – Фазовая штрих-дифрактограмма нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4(45\%)/\text{ПВС}(5\%)$.

По результатам рентгенодифракционных исследований было установлено, что для композитов выдержанных от суток и более, как в парах аммиака, так и залитые аммиаком и едким натром, во всех представленных композитов присутствует фаза Fe_3O_4 . При этом различаются композиты в первую очередь по среднему размеру кристаллитов. В таблице 5 составлена итоговая сетка результирующая усредненные значения размера частиц магнетита в зависимости от концентраций при суточной выдержке.

Таблица 5. Средний размер частиц нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$ в зависимости от содержания металла и концентрации полимера по данным РФА.

№ образца	Содержание металла, %	Концентрация ПВС, вес. %	L_c , нм, min	L_c , нм, max
1	30	3, 5, 7, 10	<5	26
2	45	3, 5, 7, 10	9	35
3	60	3, 5, 7, 10	21	48
4	90	3, 5, 7, 10	38	89

Исследование зависимостей удельной намагниченности от температуры нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$

На рисунке 4 приведена магнитограмма для композита $\text{Fe}_3\text{O}_4(45\%)/\text{ПВС}(5\%)$, сутки выдержанного в парах аммиака, а затем промытого дистиллированной водой от побочных продуктов реакции. Характер кривой не соответствует классическому вейсовскому поведению для магнетиков. Наличие экстремумов на кривой МФА свидетельствуют о структурном или фазовом переходе, которые могут иметь место при нагреве образца.

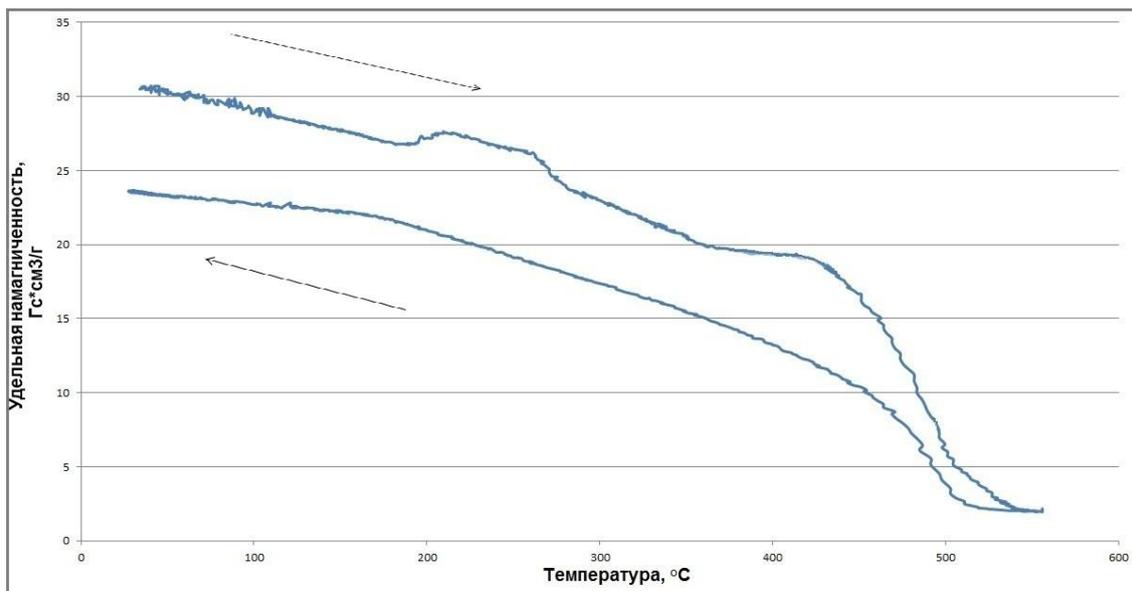


Рисунок 4 – Зависимость удельной намагниченности σ от температуры для нанокompозита Fe_3O_4 (45%) /ПВС (5%), выдержанного сутки в парах аммиака.

Анализируя и проводя взаимосвязь между МФА и ТГА зависимостями, можно заключить следующие предположения о механизмах происходящих в материале. Увеличение намагниченности в районе 180 °C может быть связано со структурными преобразованиями при агломерации наночастиц находящихся в суперпарамагнитном состоянии, за счет разрушения связей в полимере. До момента нагрева полимер пассивирует поверхность частиц таким образом, что последние становятся локализованными в узлах полимерной цепочки. Во время нагрева полимера происходит разрушение координационных связей магнетита с полимерной цепочкой, вырастает активность частиц с увеличением поверхностной энергии. Таким образом, возрастает энергия обменного взаимодействия, что неизбежно ведет к агломерации наночастиц. Дальнейший ход зависимости происходит без особых экстремумов вплоть до точки Кюри магнетита. Во время охлаждения композита кривая проходит по другой траектории и не

возвращается в первоначальную точку и результирующая намагниченность после МФА становится ниже. Для выявления причины падения стоит обратиться к рисунку 5.

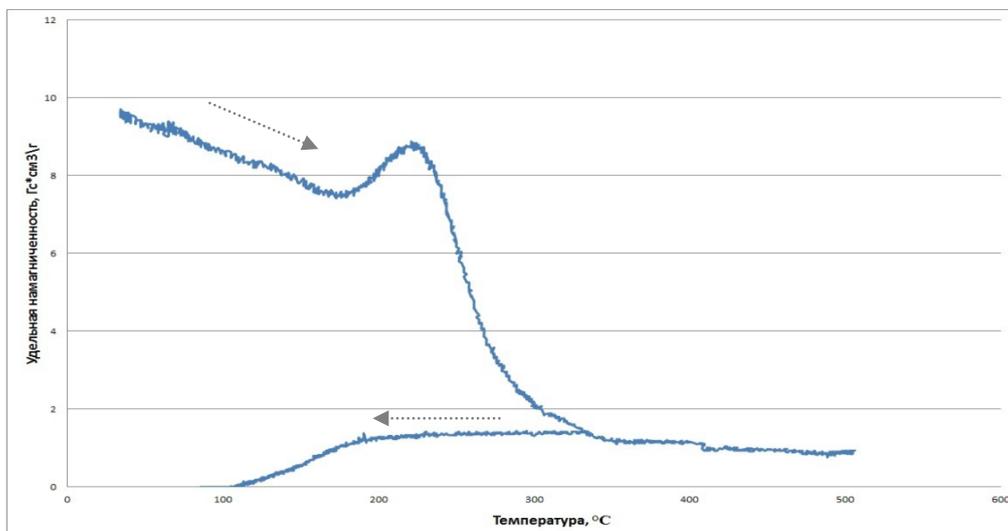


Рисунок 5 – Зависимость удельной намагниченности σ от температуры для нанокompозита Fe_3O_4 (45%) /ПВС (5%) выдержанного 1 час в парах аммиака.

Для композита с меньшей выдержкой начальная намагниченность почти в 3 раза ниже. При детальном анализе и сравнении спектров РФА данная зависимость подтверждает наше предположение указанное выше, связанное с размером кристаллитов. Таким образом, из-за бóльшего количества мелкодисперсной фазы наблюдается более стремительный рост намагниченности в этом интервале. Сопоставляя полученную температуру Кюри в районе 410°C с литературными данными, выявлено, что она соответствует маггемиту. Более того, при температуре порядка 290°C происходят необратимые превращения с распадом маггемита на гематит. Температура распада ниже точки Кюри, т.е. изменение состава сопровождается еще не достигая магнитофазового перехода на всем протяжении выше температуры распада. Также по кривым МФА можно оценить распад магнетита для не промытых образцов.

Моделирование процессов взаимодействия наночастиц магнетита в полимерной матрице по результатам Мессбауэровской спектроскопии

Мессбауэровские спектры измерялись при 300 и 90 К с последующей обработкой по программе «Univem Ms» прямым и градиентным методами. При разложении спектров на составляющие компоненты принимались соотношения интенсивностей пиков $1:2:3 = 3:2,2:1,1$, как заложено в программе, и равенство ширин в каждом из секстетов. Наилучшими вариантами разложения спектров, измеренных при 300 К и обеспечивающих минимум χ^2 , были варианты когда линии сверхтонкой структуры раскладывались на 5 и 6 секстетов и два дублета, а при 90 К – на 9 секстетов и два дублета. Такое количество секстетов обусловлено тем, что в

спектрах проявляются не только магнитные фазы, но и слабомагнитные фазы с меньшими магнитными полями на ядрах Fe^{57} . На рисунке 6 представлен характерный спектр исследованных образцов Fe_3O_4 (45%) /ПВС (5%).

Анализ мессбауэровских спектров и приведенных их параметров показывает, что в образцах присутствуют магнитные, слабомагнитные и суперпарамагнитные фазы. При этом следует отметить, что магнитные фазы образцов при 300 К характеризуются меньшими значениями магнитных полей на ядрах. Это видно как для тетраэдрических позиций ионов железа, так и для октаэдрических, что связано с меньшими размерами частиц.

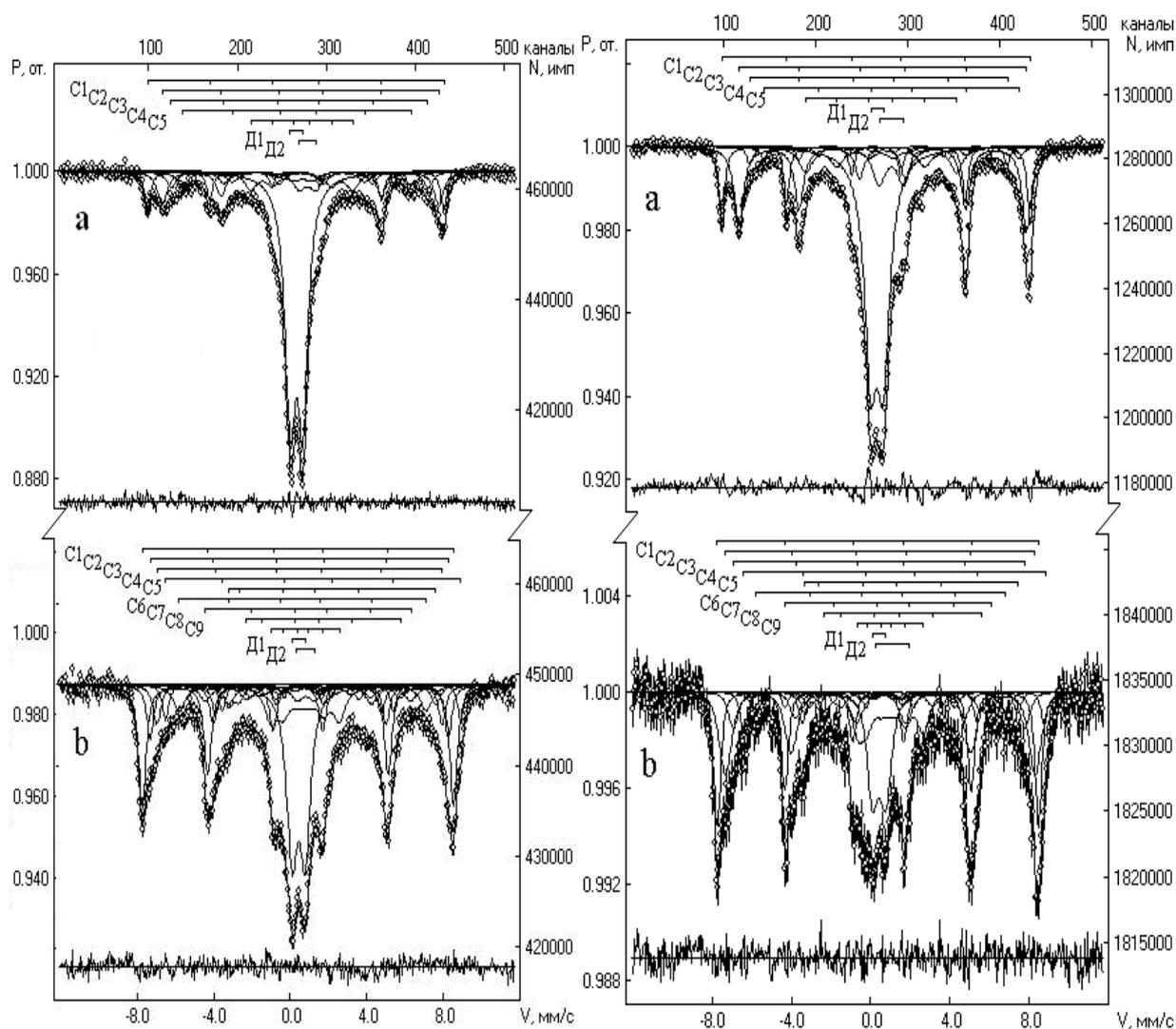


Рисунок 6 – Мессбауэровские спектры: слева Fe_3O_4 (45%)/ПВС (5%), справа Fe_3O_4 (45%)/ПВС (10%) измеренные при температурах: а – 300 К; б – 90 К

Уменьшение площадей в спектрах от дублетов при 90 К от таковых при 300 К в 2,2 - 3,4 раза свидетельствует, что их следует относить к наличию суперпарамагнитных частиц с различными размерами. Наличие слабомагнитных фаз может быть атрибутом поверхностных

атомов оболочки частиц, связанные с полимерной матрицей. При этом в спектрах при 90 К изомерный сдвиг некоторых секстетов и дублетов имеет промежуточные значения между Fe^{3+} и Fe^{2+} , что можно интерпретировать как сохранение электронного обмена в некоторых частицах.

Зависимость распределения железа в образцах по магнитной, слабомагнитной и парамагнитной фазам при 300 К от содержания магнетита в композите показывает тенденцию увеличения парамагнитной фазы с ростом содержания Fe_3O_4 в композите при уменьшении слабомагнитной и некоторых вариациях магнитной. При 90 К тенденция изменения фаз сохраняется и более резко выражена.

Зависимости распределение Fe в образцах $Fe_3O_4(45\%)/ПВС$ при 300 К и 90 К по магнитным и суперпарамагнитной фазам от концентрации полимера в растворе имеют идентичный характер (рисунок 7), заключающийся в увеличении магнитной, уменьшении суперпарамагнитной при небольших изменениях слабомагнитной составляющей. При этом если при 300 К максимальное содержание имеет суперпарамагнитная фаза, а наименьшее слабомагнитная, то при 90 К наибольшее содержание имеет магнитная фракция, а наименьшее парамагнитная, что подтверждает суперпарамагнитное состояние образцов.

Для выяснения нестехиометрического характера магнитной составляющей образцов была использована зависимость формульного коэффициента вакансий в нестехиометрическом магнетите $Fe^{3+}[Fe^{2+}_{1-3x}Fe^{3+}_{1+2x}\square_x]O_4$ от отношения площадей А- и В-позиций в мессбауэровском спектре магнетита.

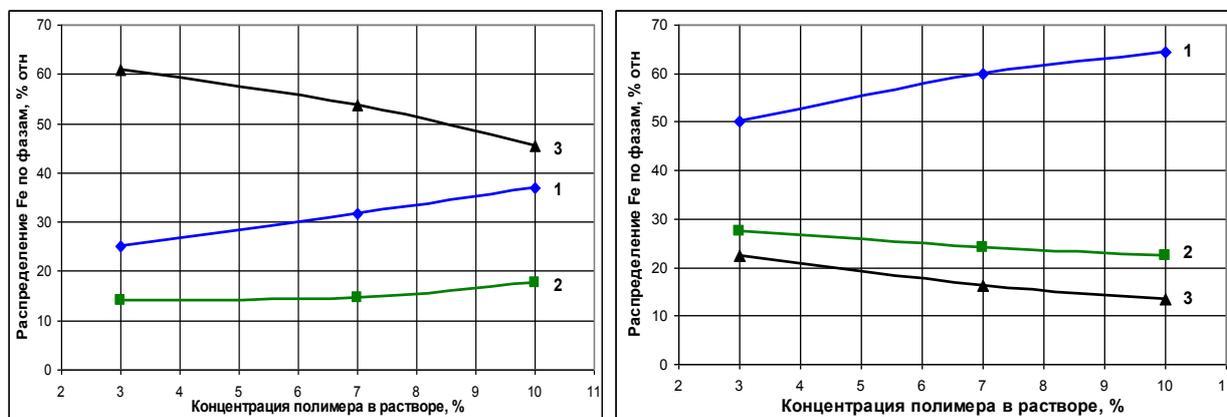


Рисунок 7 – Распределение Fe в образцах Fe_3O_4 (45%)/ПВС при 300 К (слева) и при 90К (справа) по магнитным фазам от концентрации полимера в растворе: 1 – магнитная; 2- слабомагнитная; 3 – парамагнитная фаза (суперпарамагнитная фаза).

Особенностью нестехиометрических спектров магнетита является то обстоятельство, что при наличии вакансий нарушается электронный обмен между Fe^{3+} и Fe^{2+} в октаэдрической позиции, при котором доля Fe^{3+} не участвующая в электронном обмене за счет дефицита ионов Fe^{2+} вносит вклад в тетраэдрический пик мессбауэровского спектра. Определяя соотношение

S_A/S_B по вышеприведенной зависимости, были рассчитаны кристаллохимические формулы исследованных образцов.

Таблица 6 – Результаты расчета кристаллохимических формул составляющей образцов магнетита.

Состав композита	Кристаллохимическая формула магнитной составляющей магнетита	Кристаллохимическая формула суперпарамагнитной составляющей магнетита
Fe ₃ O ₄ (30%)/ПВС(5%)	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ ,Fe ³⁺]O ₄	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ _{0,31} Fe ³⁺ _{1,46□_{0,23}]} O ₄
Fe ₃ O ₄ (45%)/ПВС(5%)	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ _{0,88} ,Fe ³⁺ _{1,08 □_{0,04}]} O ₄	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ _{0,22} Fe ³⁺ _{1,52□_{0,26}]} O ₄
Fe ₃ O ₄ (60%)/ПВС(5%)	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ _{0,94} ,Fe ³⁺ _{1,04 □_{0,02}]} O ₄	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ _{0,19} Fe ³⁺ _{1,54□_{0,27}]} O ₄
Fe ₃ O ₄ (90%)/ПВС(5%)	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ ,Fe ³⁺]O ₄	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ _{0,19} Fe ³⁺ _{1,54□_{0,27}]} O ₄
Fe ₃ O ₄ (45%)/ПВС(3%)	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ _{0,97} ,Fe ³⁺ _{1,02 □_{0,01}]} O ₄	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ _{0,25} Fe ³⁺ _{1,5□_{0,25}]} O ₄
Fe ₃ O ₄ (45%)/ПВС(7%)	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ _{0,994} ,Fe ³⁺ _{1,004 □_{0,002}]} O ₄	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ _{0,25} Fe ³⁺ _{1,5□_{0,25}]} O ₄
Fe ₃ O ₄ (45%)/ПВС(10%)	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ _{0,994} ,Fe ³⁺ _{1,004 □_{0,002}]} O ₄	Fe ³⁺ [Fe ²⁺ _{0,34} Fe ³⁺ _{1,44□_{0,22}]} O ₄

Пятая глава «Применение полимерных нанокомпозитов Fe₃O₄/ПВС» посвящена использованию полимерных нанокомпозитов Fe₃O₄/ПВС в устройствах магнитной электроники в качестве среды для записи информации. Производятся обоснования и расчет плотности записи при использовании полимерных магнитных нанокомпозитов. Осуществляется сравнительный анализ возможности применения нанокомпозитов Fe₃O₄/ПВС, полученных по разработанной технологии с аналогичными методиками получения полимерных нанокомпозитов на основе магнетита для применения в медицинских целях для целевой доставки лекарственных средств.

На рисунке 8 представлен снимок с магнито-силового микроскопа. Как видно из снимка на фоне «россыпи малых частиц» формируются стабильные скопления (острова). Средний геометрический размер частиц составляет 60-75 нм.

Сформированные скопления из наночастиц показывают уникальные свойства самоорганизации и самосборки материала. Уровень намагниченности в центрах скоплений резко отличается и может иметь разную полярность в различных точках. Таким образом, на данных участках можно производить запись информации.

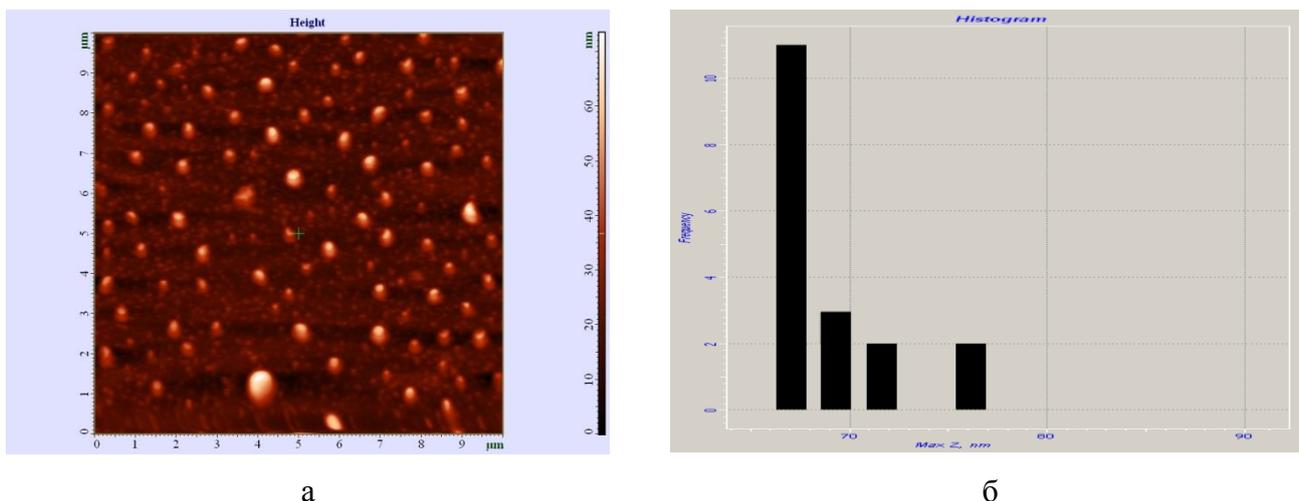


Рисунок 8 – МСМ-снимок композита $\text{Fe}_3\text{O}_4(45\%)/\text{PVC}(10\%)$. а- визуальное изображение в режиме высоты, б-гистограммы распределения частиц по геометрическим размерам.

Существует множество перспективных технологий хранения и записи данных, производимые на сегодняшний день, при этом особое внимание привлекает тип структурированного (паттернированный) носителя данных, предложенный независимо компаниями Toshiba и Fujitsu впервые в 2010 году. В основу механизма записи лежит использование массива одинаковых магнитных ячеек, каждая такая ячейка может содержать 1 бит информации. Недостатком метода увеличивающего стоимость и длительность технологии является дорогостоящие процессы фотолитографии с характерным размером от 50 нм, что является барьером при внедрении в промышленных масштабах.

Используя процессы самоорганизации наноматериала, такого как $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVC}$ можно добиться создания регулярных структур, состоящих из массива магнитных ячеек. По ориентировочному расчету плотность информации на полимерном магнитном нанокompозите $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVC}$ может достигать 2,5 Гбит/см² и выше.

Таким образом, можно констатировать перспективу развития полимерной технологии создания магнитных нанокompозиционных материалов в современной магнитной наноэлектронике для средств хранения и записи информации.

Основные результаты и выводы

1. Разработаны основы технологии получения полимерного нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PVC}$ на основе магнетита в матрице поливинилового спирта, заключающиеся в следующем: произведен выбор оптимальных соотношений реактивов – $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 1:2 соответственно, с массовой концентрацией железа по отношению к полимеру 30% (10% Fe(II) и 20% Fe(III)), 45% (15% Fe(II) и 30% Fe(III)), 60% (20% Fe(II) и 40% Fe(III)),

90% (30% Fe(II) и 60% Fe(III)), массовой концентрацией полимера в деионизованной воде 3%, 5%, 7% и 10% и длительности процесса от 1 до 3 суток, для производства модифицированного метода соосаждения при синтезе наночастиц магнетита из солей железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, включающий иммобилизацию наночастиц с помощью поливинилового спирта.

2. В результате разработанных основ технологии получения полимерного нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$ на основе магнетита в матрице поливинилового спирта показано, что данный композит может быть успешно получен в виде порошков, компактных наноматериалов, пленок и гелей.

3. Методом мессбауэровской спектроскопии впервые установлены зависимости параметра нестехиометрии полимерного нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$ на основе магнетита и поливинилового спирта от концентрации металла и полимера в растворе прекурсора.

4. Впервые использованы пары аммиака для получения магнитных полимерных нанокompозитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$ и показана высокая эффективность такого использования.

5. Впервые предложен механизм формирования фазы магнетита в матрице поливинилового спирта под воздействием паров аммиака.

6. Разработан способ получения наночастиц магнетита, стабилизированных поливиниловым спиртом.

7. Предложено использование магнитного полимерного нанокompозита $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ПВС}$ в качестве рабочей среды для магнитной записи информации. Разработан способ получения тонкопленочных полимерных нанокompозиций для сверхплотной магнитной записи информации.

8. Реализована адаптация классической методики фазового магнитного анализа для исследования свойств магнитных нанокompозитов. Показана высокая информативность МФА для изучения магнитных полимерных нанокompозитов.

9. Проведена модернизация и автоматизация вибрационного магнитометра ВМ-07 с целью осуществления магнитных измерений и экспресс-анализа фазового и магнитного состояния магнитных полимерных нанокompозитов. Разработана управляющая программа и программа обработки результатов измерений.

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Костишин В.Г., Нуриев А.В., Кожитов Л.В., Морченко А.Т., Читанов Д.Н., Похолок К.В. Использование фазового магнитного анализа для исследования и контроля состава и свойств нанокompозитов Fe/C. // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7, № 7. С. 32–35.

2. Костишин В.Г., А.В. Нуриев, Остафийчук Б.К., Мокляк В.В. Мёссбауэровские исследования магнитных полимерных нанокompозитов на основе магнетита и поливинилового

спирта. // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники, 2013, № 4, С. 24-31.

3. Костишин В.Г., Нуриев А.В., Морченко А.Т., «Способ получения наночастиц магнетита, стабилизированных поливиниловым спиртом». Заявка на патент №2012157706 от 28.12.2012, положительное решение №2012157706/05(090922) от 31.10.2012.

4. Костишин В.Г., Нуриев А.В. «Способ получения тонкопленочных полимерных наноконпозиций для сверхплотной магнитной записи информации». Заявка рег. №2012157704 от 28.12.2012.

5. Костишин В.Г., Нуриев А.В., Морченко А.Т., Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Козлов В.В., Корсаков А.А., Федин А.А., Посканный С.П. Металлополимерные наноконпозиции на основе ПВС и ПАН, полученные восстановлением солей 3d-металлов в гидразине // Сборник тезисов докладов, 7-ая Национальная конференции «Рентгеновское, Синхротронное излучения, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК, г. Москва – ИК РАН – 16-21 ноября 2009 г. С. 198.

6. Костишин В.Г., Нуриев А.В., Козлов В.В., Морченко А.Т., Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Якушко Е.В. Получение и свойства углеродных нанокристаллических материалов и многофункциональных металлополимерных наноконпозиций // Сборник трудов II Всероссийской научно-практической конференции «Наноматериалы и нанотехнологии: современное состояние и перспективы развития», Волгоград – 17-18 декабря, 2009 г. С. 257-293.

7. Костишин В.Г., Нуриев А.В., Кожитов Л.В., Морченко А.Т., Козлов В.В., Муратов Д.Г., Горский Е.К., Логунов С.А. Синтез, исследование структуры и магнитных характеристик углеродных нанокристаллических материалов и металлополимерных наноконпозиций // Сборник материалов III международной научно-технической конференции: Микронанотехнологии в электронике. Нальчик – КБГУ, 11-16 октября 2010 г. С. 180-184.

8. Костишин В.Г., Нуриев А.В., Морченко А.Т., Кожитов Л.В., Козлов В.В., Муратов Д.Г. Синтез металлоуглеродных и металлополимерных наноконпозиций различными методами восстановления металлов из солей // Сборник трудов V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2010». Воронеж – ВГУ – 3-8 октября 2010 г. С. 736-740.

9. Нуриев А. В. Металлополимерные наноконпозиции на основе соли Fe (III) и полимеров – поливиниловый спирт (ПВС) и полиакрилонитрил (ПАН), полученные химическим восстановлением // Тезисы докладов 17-ой Всероссийской межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика 2010», Зеленоград – МИЭТ – 28-30 апреля 2010 г. – С. 50.

10. Kostishyn V.G., Nuriev A.V., Morchenko A.T., Kozhitov L.V., Kozlov V.V., Muratov D.G., Yakushko Ye.V., Gorsky E., Logunov S. «Preparation and characterization of metal-carbon and metal-polymer nanocomposites». // «Europhysical Conference on Defects in Insulation Materials – EURODIM 2010, Pécs, Hungary, 2010. P. B35.

11. Костишин В.Г., Нуриев А.В., Морченко А.Т., Козлов В.В., Кожитов Л.В., Муратов Д.Г., Королев Ю.М., Похолок К.В., Филимонов Д.С. Исследование структуры и свойств углеродных нанокристаллических материалов и металлополимерных нанокompозитов, полученных различными способами // Тезисы докладов XIV Национальной конференция по росту кристаллов НКРК-2010. Москва – ИК РАН – 6-10 декабря 2010 г. С. 237-238.

12. Костишин В.Г., Нуриев А.В., Морченко А.Т., Кожитов Л.В., Козлов В.В., Муратов Д.Г., Сыворотка И.М., Сыворотка И.И. Синтез и магнитные свойства нанокompозитов на основе 3d-металлов в углеродных и полимерных матрицах // Тезисы докладов XIV Национальной конференция по росту кристаллов НКРК-2010. Москва – ИК РАН – 6-10 декабря 2010 г. С. 239-240.

13. Нуриев А.В. О свойствах нанокompозитов Fe/полиакрилонитрил (ПАН) и Fe/поливиниловый спирт (ПВС), полученных химическим восстановлением металла // 65-е дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции. Москва – МИСиС – 8-15 апреля 2010 г. С. 421.

14. Нуриев А.В., Александров А.В. Магнитный фазовый анализ металлополимерных и металлоуглеродных нанокompозитов // 66-е дни науки студентов МИСиС: международная, межвузовская и институтская научно-техническая конференция. Москва – МИСиС – 12-20 апреля 2011 г. С. 77.

15. Нуриев А.В., Юданов Н.А., Степанов А.В. Разработка многоканальной системы регистрации информации для исследования свойств перспективных магнитных материалов с помощью вибромагнитометра // 66-е дни науки студентов МИСиС: международная, межвузовская и институтская научно-техническая конференция. Москва – МИСиС – 12-20 апреля 2011 г. С. 587-588.

16. Костишин В.Г., Нуриев А.В., Кожитов Л.В., Морченко А.Т., Юданов Н.А., Королев Ю.М., Похолок К.В. Приготовление, структурные и магнитометрические исследования металлополимерных и металлоуглеродных нанокompозитов на основе 3d-элементов и их соединений // Сборник трудов XI Международной научной конференции «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», г. Ставрополь – 22 – 27 апреля 2012 г. С. 285-287.

17. Костишин В.Г., Нуриев А.В., Морченко А.Т., Юданов Н.А. Опыт модернизации вибромагнитометра для исследования магнитных материалов электроники и наноэлектроники//Сборник трудов IX-ей Международной конференции «Перспективные

технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», г. Астрахань – АГУ. «Астраханский университет», 26 – 27 июня 2012 г. С.479-505.

18. Костишин В.Г., Кожитов Л.В., Морченко А.Т., Нуриев А.В., Муратов Д.Г. Магнитофазовый анализ железосодержащих металлоуглеродных нанокompозитов // Сборник трудов IX-ей Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», г. Астрахань – АГУ. «Астраханский университет», 26 – 27 июня 2012 г. С.256-261.

19. Костишин В.Г., Морченко А.Т., Нуриев А.В., Королев Ю.М., Похолок К.В. Использование универсального мультиметра в вибромагнитометрии нанокompозитов // Материалы V ой Международной научно-технической конференции: Микро- и нанотехнологии в электронике. Нальчик – КБГУ– 21-27 Мая 2012 г. С. 110-114.

20. Костишин В.Г., Морченко А.Т., Нуриев А.В., Юданов Н.А. Магнитофазовые, рентгеновские и мёссбауэровские исследования железосодержащих нанокompозитов // Материалы V ой Международной научно-технической конференции: Микро- и нанотехнологии в электронике. Нальчик – КБГУ– 21-27 Мая 2012 г. С. 115-119.

21. Костишин В.Г., Нуриев А.В., Морченко А.Т., Тюлюмджиев Э.А. Энергетические барьеры в суперпарамагнитных частицах различных материалов // Сборник трудов XXII-ой Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-XXII). Астрахань, 9-10 октября 2012. С. 8-11.

22. Костишин В.Г., Морченко А.Т., Нуриев А.В., Панина Л.В., Крупа Н.Н. Температурная зависимость свойств нанокompозита на основе Fe_3O_4 и поливинилового спирта // Сборник трудов IV-го Международного Казанского инновационного нанотехнологического форума – NANOTECH 2012. Казань, 27-29 ноября 2012 г. С. 235-239.

23. Kostishyn V.G., Nuriev A.V., Morchenko A.T., Kozhitov L.V., Muratov D.G., Korolev Yu. M., Pokholok K.V., Filimonov D.S., Syvorotka I.M., Syvorotka I.I. Preparation, Structural and Magnetometric Studies of Metal-polymer and Metal-carbon Nanocomposites Based on 3d-block Elements and Their Compounds // 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials – ISMANAM 2012. Moscow, Russia. 18-22 June 2012. P. 88.