

СЕКЦИЯ «ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»**Синтез и свойства фотонных кристаллов на основе оксидов переходных металлов****В.В. Абрамова, А.С. Сеницкий, Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков***студентка**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: isfin-irisse@yandex.ru*

В последнее время все больший интерес привлекают **фотонные кристаллы** (ФК) – материалы с пространственно-периодической модуляцией диэлектрической проницаемости, имеющие **фотонные запрещенные зоны** в спектре собственных электромагнитных состояний. Благодаря этому, ФК часто рассматриваются в качестве оптических аналогов полупроводников, а значит – как основа для создания новых поколений интегрированных устройств микроэлектроники, фотоники и для дальнейшего развития информационных технологий. Между тем, для создания реальных устройств на основе фотонных элементов, как правило, требуются ФК, в которых уникальные оптические характеристики совмещены с дополнительными функциональными свойствами (люминесцентными, электрохромными, магнитными и т.д.).

В настоящее время практически все наиболее распространенные и технологически перспективные методы синтеза ФК связаны с самоорганизацией монодисперсных коллоидных микрочастиц. В настоящей работе для синтеза ФК на основе оксидов переходных металлов была использована следующая методика: (1) синтез коллоидных микрочастиц, (2) их упорядочение в виде двумерного каркаса (**темплатная матрица**), (3) заполнение оставшихся пустот веществом с требуемыми свойствами и (4) удаление материала темплата.

В качестве объектов исследования были выбраны материалы с ценными оптическими (TiO_2) и электрохромными (WO_3 , V_2O_5) свойствами. Полученные образцы были исследованы методами электронной микроскопии, оптической спектроскопии, лазерной дифракции, вольтамперометрии, рентгенофазового, дифференциально-термического и термогравиметрического анализа.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 05-03-32778 и 04-03-39010-ГФЕН2004) и ФЦНТП (грант 02.434.11.2009).

Использование вскрышных пород КМА для производства силикатных материалов**Алфимов Сергей Иванович, Жуков Роман Владимирович, Юрчук Денис****Владимирович¹***аспирант**Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,**инженерно-экологический факультет, Белгород, Россия**E-mail: volodchenko@intbel.ru*

В связи с исчерпанием в недалеком будущем невозобновляемых ресурсов различных видов минерального сырья приоритетным направлением является комплексное освоение недр, включающее полное использование полезных ископаемых, вмещающих пород и отходов сопутствующих производств с целью сокращения потерь,

¹ Авторы выражают признательность доценту, к.т.н. Володченко А.Н. за помощь в подготовке тезисов.

улучшения технико-экономических и экологических показателей добычи минерального сырья. Особый интерес, в этом плане, представляет проблема утилизации техногенных отходов горнодобывающей промышленности, накопленные объемы которых носят угрожающий характер, создавая экологический дисбаланс.

В Белгородской области наиболее острая экологическая обстановка складывается в районе добычи и переработки железных руд и другого минерального сырья Курской магнитной аномалии (КМА) в Старооскольско-Губкинском промышленном районе.

Начиная с конца 60-х годов прошлого столетия, различными научно-исследовательскими организациями проводятся работы по изысканию возможностей комплексного использования отходов КМА в различных отраслях промышленности. Было предложено множество технологий и областей, где отходы горнорудного производства нашли свое достойное место. Но, несмотря на это, в настоящее время объем использования вскрышных пород (кристаллические сланцы, мел, глина, песок) добывающих предприятий железорудной отрасли региона КМА едва превышает 15%.

Большая доля извлекаемых "пустых" пород при добыче железистых кварцитов приходится на песчано-глинистые отложения, спецификой состава которых является наличие термодинамически неустойчивых соединений, таких как смешаннослойные образования, тонкодисперсный слабоокатанный кварц, несовершенной структуры гидрослюда, реже Ca^{2+} монтмориллонит и неупорядоченный каолинит. Эти породы не пригодны для производства цемента и керамического кирпича, так как не удовлетворяют требованиям действующих нормативных документов на сырье, но в силу своего вещественного состава и свойств обладают высокой реакционной способностью в условиях гидротермальной обработки, чем представляют несомненный интерес для производства плотных и поризованных автоклавных силикатных материалов [1].

В ходе исследований, проведенных в БГТУ им. В.Г. Шухова, была теоретически обоснована и экспериментально доказана возможность получения эффективных автоклавных силикатных материалов на основе песчано-глинистых пород, не уступающих, а в некоторых случаях и превосходящих по своим физико-механическим показателям традиционные известково-песчаные изделия, в частности ячеистобетонных теплоизоляционно-конструкционных и конструкционных блоков марок D500–D1100 и высокопустотного силикатного кирпича и камня марок 200–300.

Применение вскрышных песчано-глинистых пород позволит решить проблему дефицита качественного традиционного сырья, существенно расширить сырьевую базу в регионе, сократить энергозатраты на производство, за счет чего снизится себестоимость продукции, а также ослабить экологический кризис в районе ГОКов.

Литература

1. Вскрышные породы КМА – сырье для автоклавных силикатных материалов / А.П. Терещенко, В.С. Лесовик, В.М. Воронцов, А.Н. Володченко // Инф. ВНИИЭСМ. Сер. 2, Промышленность строительных материалов. – М., 1985. – Вып. 7. – С. 10–14.

Пивалаты циркония и гафния

Алцыбеев Александр Евгеньевич

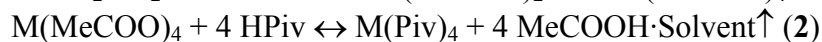
студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: altsybeev@inorg.chem.msu.ru

Тетраakis-карбоксилаты циркония и гафния известны очень давно, но пока недостаточно детально изучены: например, нет данных о летучести этих соединений. В то же время летучесть и легкость протекания гидролиза, характерная для карбоксилатов

циркония и гафния, могли бы позволить успешно использовать эти соединения как исходные для осаждения тонких аморфных пленок ZrO_2 и HfO_2 . На основании того, что пивалаты (триметилацетаты) многих элементов обладают летучестью, можно ожидать, что и пивалатам циркония и гафния также присуще это свойство. В литературе эти соединения пока не описаны. В данной работе предложена простая двухстадийная методика синтеза $M(Piv)_4$ ($HPiv$ – пивалевая кислота, $M = Zr, Hf$):



Эта методика отличается от других, известных для карбоксилатов Zr и Hf , тем, что в качестве исходных используются гидратированные оксохлориды, а для смещения равновесия вправо реакция (2) проводится в растворителе (Solvent), который образует азеотроп с уксусной кислотой (м-ксилол). Выделенные $M(Piv)_4$ охарактеризованы данными элементного, ИК спектроскопического, термического анализов и ПМР. Впервые обнаружено, что $M(Piv)_4$ сублимируют при $250^\circ C$ и 0.01 мм рт. ст. Процесс парообразования $Zr(Piv)_4$ изучен эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы в интервале температуры 400-480К. Установлено, что пивалат циркония сублимирует конгруэнтно и насыщенный пар над ним состоит из мономерных молекул $Zr(Piv)_4$. Определены величины давления насыщенного пара и энтальпии сублимации. Пивалат циркония был успешно использован для осаждения пленок ZrO_2 из газовой фазы.

Поиск новых темплатов для синтеза ванадийоксидных нанотрубок

Аникина Анна Владимировна, Иткис Даниил Михайлович, Гудилин Евгений
Алексеевич, Третьяков Юрий Дмитриевич

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Нанотрубки оксида ванадия являются перспективным объектом исследования в связи с возможностью их использования в качестве активных элементов сенсорных устройств. Аналогичное применение нашли, например, наноленты оксида ванадия [1]. Одно из требований к активному элементу сенсора – хорошая проводимость. В данной работе изучалось изменение проводимости нанотрубок в зависимости от используемого темплата. Также нашей задачей являлось достижение высокого качества образцов при их получении из более дешевых реагентов [2].

В качестве темплатов использовались амины и спирты с различной длиной углеродной цепи. Синтез осуществлялся комбинированием золь-гель метода с последующей гидротермальной обработкой. В качестве ванадиевого прекурсора могут использоваться спиртовые эфиры ванадила, гель V_2O_5 либо непосредственно кристаллический оксид. Последний способ является наиболее удобным и дает хорошие результаты с использованием спиртов в качестве темплата.

Морфология полученных образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии. Проводимость измеряли двухконтактным методом на электрохимическом интерфейсе Solartron.

Показано, что нанотрубки на основе спиртов обладают лучшей проводимостью. Предполагается, что это связано с большой долей примеси $V(IV)$ в образцах (по сравнению с образцами, полученными из аминов). Также спирты являются более доступным реагентом, чем амины.

Литература

- [1] Junfeng Liu, Xun Wang, Qing Peng, Yadong Li // Advanced Materials (2004)
- [2] Liqiang Mai, Wen Chen, Qing Xu, Quanyao Zhu, Chunhua Han, Junfeng Peng // Solid State Commun. (2003)

Водородсорбционные свойства псевдобинарных ИМС состава RT₅

Арсатов А.В.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

Одной из важных сфер применения гидридов интерметаллических соединений (ИМС), является их использование в качестве материалов для компрессоров водорода и электродов в электрохимических источниках тока. При этом данные материалы должны обладать рядом свойств. Гидрид, как рабочее вещество в компрессоре, должен создавать как можно большее давление водорода при изменении температуры. А для использования ИМС в качестве материалов электродов нужно, чтобы внешние перепады температуры оказывали незначительное воздействие на давление диссоциации гидрида.

В данной работе, исследовано взаимодействие водорода с ИМС рассчитанный состав которых перспективен для практического применения. С этой целью была разработана программа, позволяющая математически прогнозировать термодинамические свойства ИМС и выбран ряд составов для исследований. Были изучены несколько составов RT₅ (где R – редкоземельный металл, T – Ni, Mn, Al, Co, Cu), построены изотермы десорбции водорода, рассчитаны термодинамические параметры реакции гидрирования и проанализированы результаты.

Металлсодержащие наночастицы: синтез и химическая модификация

Астафьев Д.А

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, ВХК РАН

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Синтез и свойства различных наноматериалов являются в последнее время темой интенсивных исследований благодаря их специфическим свойствам, а также широкому спектру потенциальных применений, некоторые из которых уже реализуются на практике. Это: хранение и запись информации, наноэлектроника, катализ, феррофлюиды, гибкие магниты, оптика, медицина и многое другое.

В настоящее время, не смотря на большое количество различных методов синтеза, не всегда возможно получение определенного состава с узким распределением по размерам. Кроме того, важно иметь возможность получения из более доступного наноматериала другого, более ценного, простым химическим превращением.

В рамках представляемой работы, для решения поставленной задачи предлагается метод модификации уже полученных наночастиц внутри матрицы полиэтилена высокого давления (ПЭВД) и на поверхности ультрадисперсного политетрафторэтилена (УДПТФЭ). Метод заключается в воздействии находящегося в сверхкритическом состоянии изопропанола и других химических реагентов (Cl₂, HCl, NaBH₄, KOH) на полученные композиционные наноматериалы.

Состав и строение полученных наночастиц устанавливалось с использованием комплекса физико-химических методов (РФА, ТЕМ). Было показано, что после обработки материалов размер металлсодержащих наночастиц изменяется не значительно.

Согласно полученным результатам воздействие на композиционные наноматериалы, содержащие наночастицы оксидов металлов в матрице ПЭВД приводит к восстановлению, аналогично компактным материалам при сохранении размеров наночастиц и их локализации внутри матрицы. Материалы, содержащие наночастицы на поверхности УДПТФЭ, напротив, после взаимодействия представляют из себя разделенные чистые гранулы тефлона и наночастицы, фазовый состав которых выражен характернее, нежели у исходных наночастиц.

**Импедансные измерения и анализ эквивалентных электрических схем композитов
 ZrO_2 - Bi_2CuO_4 - Bi_2O_3** **Астафьева К.И.**

Студентка

Московский Государственный университет им.М.В.Ломоносова

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

a_ksen@mail.ru

Материалы со смешанной электронно-ионной проводимостью являются основными компонентами твердооксидных топливных элементов и электрохимических мембран. Объектом исследования нашей работы являются керамические композиты ZrO_2 - Bi_2CuO_4 - Bi_2O_3 , обладающие электронно-ионной проводимостью.

Целью данной работы является проведение полного анализа и расчета элементов эквивалентной электрической цепи с помощью метода импедансной спектроскопии. Для этого были исследованы композиты состава ZrO_2 / (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3) (70 об. % ZrO_2) с различной толщиной образцов.

В качестве основной модели описания процессов, проходящих в композите, была подобрана эквивалентная электрическая схема, позволяющая разделить электронное и ионное сопротивление, а также сопротивление на контактах и на границах зерен, и оценить вклады каждого от элементов цепи. С помощью выбранной эквивалентной электрической схемы были рассчитаны некоторые параметры, а также вычислены остальные элементы цепи с использованием методов математической аппроксимации. Из зависимости ионного, электронного сопротивлений и сопротивления на границах зерен от температуры видно, что полученные величины являются пропорционально зависящими от толщины композита, что подтверждает адекватность выбранной модели. Рассчитаны величины средних чисел переноса ионов кислорода, из которых следует, что в общую электропроводность ионы кислорода и электроны вносят практически равные вклады.

Также была исследована температурная зависимость объемной проводимости керамических композитов ZrO_2 / (Bi_2CuO_4 + 20 масс. % Bi_2O_3) (50, 60, 70, 80 об.% ZrO_2). Перед плавлением эвтектики между твердым раствором $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$ и Bi_2CuO_4 величины проводимости композитов с различным содержанием компонентов близки по значению. После плавления эвтектики проводимость зависит строго от состава композита. Это объясняется гомогенным перераспределением минорного компонента по объему композита при формировании жидкочанальной зернограничной структуры.

Величины смешанной электронно-ионной проводимости в интервале температур 770-813°C (при которых можно говорить о существовании жидкочанальной зернограничной структуры) изменяются в интервале 10^{-3} - 10^{-1} ($Om^{-1} \cdot cm^{-1}$).

Эффект скачка (хлопка) сферических сегментов из сплавов с памятью формы²**Андреев В.А., Афанасьев К.В., Михайлов А.С.**Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого, В.Новгород,
Россия

E-mail: husainov24@novsu.ac.ru

Явление скачкообразного восстановления формы сферического сегмента при нагреве обнаружено проф. Хусаиновым М.А. 20 лет назад. В ранних работах [1-3]

² Работа выполнена под руководством профессора, д.т.н. Хусаинова М.А.

показано, что сферические сегменты (с заданной формой) после прогиба их в мартенситном состоянии зеркально исходному очертанию, в процессе нагрева теряют устойчивость и прощелкивают к центру кривизны с хлопком. При этом эффект хлопка реализуется только в случае, если сегмент свободен по краям. Выпуклые сегменты, защемленные по краям, не прощелкивают.

В настоящей работе представлены результаты исследования механического поведения сферических сегментов при термоциклировании в полном интервале мартенситных превращений. Восстановление сообщенной в мартенсите деформации происходит с хлопком, как при отсутствии противодействующего тела, так и при его наличии. В последнем случае эффект хлопка сопровождается ударом о контртело. Силу удара нетрудно определить, если контртелом является динамометр. В частности, установленная взаимосвязь между силой удара и геометрическими размерами выпуклого сегмента позволила создать действующий макет запорного клапана-отсекателя, в котором сегмент с памятью формы используется в качестве термочувствительного элемента. Экспериментальными исследованиями установлено, что при повторении циклов нагрев↔охлаждение с реализацией эффекта скачка (хлопка) с ударом имеет место релаксация реактивных напряжений и формоизменение выпуклых сегментов. Это обстоятельство отражается на работоспособности и подвижности механизмов и устройств с применением материалов с эффектом памяти формы. Определенное внимание также уделяется важнейшему параметру исследуемого объекта — температуре скачка деформации при нагреве. Удалось установить, что температура, при которой сферический сегмент теряет устойчивость и в хлопком прощелкивает к заданной форме, находится в окрестности температуры окончания обратного мартенситного превращения (A_f). При этом A_f тесно связана с определяющим параметром сегмента — радиусом изгиба (R_0). Обсуждаются также особенности проявления эффекта хлопка и генерации реактивных напряжений в разного рода сплавах с эффектом памяти формы.

Литература

1. Хусаинов М.А., Летенков О.В., Пазгалов А.Ф., Беляков В.Н. Исследование устойчивости мембран из никелида титана // Науч. тр. XXX Межреспубликанского семинара «Актуальные проблемы прочности» им. В.А.Лихачева. Ч.2. Новгород, 1994. С.152-158.
2. Хусаинов М.А. Исследование эффекта осесимметричного выпучивания круглых пластин // ЖТФ. 1997. Т.67. №6. С.118-120.
3. Khusainov M.A., Malukhina O.A., Belyakov V.N., Letenkov O.V. Investigation of resistance of alloy spherical sheaths with shape memory effect// Proceedinds of the Second Intern. Conf. on Shape Memory and Superelastic Technologies (SMST-97). USA, California, 2-6 March 1997. P.215-220.

Синтез высоколюминесцентных коллоидных нанокристаллов CdTe.

Бабынина Анастасия Владимировна

Студентка

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, ФНМ, Москва, Россия

e-mail: nastuxafnm@mail.ru

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к полупроводниковым наночастицам. Для таких объектов стало возможным изменение длины волны люминесценции при варьировании размера частиц за счет квантово-размерных эффектов [2]. Это может найти применение в светоизлучающих диодах, лазерах, солнечных батареях. В настоящей работе синтезированы и исследованы наночастицы CdTe,

стабилизированные олеиновой кислотой. Целью работы было увеличение эффективности люминесценции коллоидных нанокристаллов CdTe за счет модификации поверхности [3].

Синтез нанокристаллов CdTe с размером 3-5 нм был проведен из пересыщенного раствора в высококипящем неполярном растворителе [1,2,4]. В качестве прекурсоров использовались олеат кадмия и триоктилфосфин теллурид, в качестве растворителя - дифениловый эфир. Температура роста нанокристаллов была выбрана в диапазоне 120-180⁰С. Данный метод [1] позволил получить стабильные золи нанокристаллов в неполярном растворителе – гексане.

Модифицирование поверхности с целью устранения оборванных связей проводилось 2 путями:

покрытие наночастиц CdTe более широкозонным полупроводником CdS
создание “Cd-поверхности”

В первом случае, использовался двухэтапный метод с наращиванием оболочки CdS при добавлении соответствующих прекурсоров к заранее приготовленным образцам CdTe. Во втором случае, синтез проводился при избытке кадмиевого прекурсора[4].

Полученные образцы были охарактеризованы методами спектроскопии поглощения, люминесценции и РФА. РФА показал наличие индивидуальной фазы CdTe. Пики на дифрактограмме были значительно уширены из-за нанометрового размера частиц. Спектроскопия поглощения показала, что CdTe, покрытый CdS, на спектре поглощения имеет максимум на 640 нм. Эти данные позволяют определить размер полученных частиц, который равен 3,9 нм. CdTe, выращенный при избытке Cd имеет пик на спектре равный 550 нм, что соответствует диаметру в 3 нм. Длина волны люминесценции равна 590 нм.

Литература:

1. Murray C.B., Sun Shouheng, Gaschler W., Doyle H., Betley T.A.(2001) Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices/IBM J & DEV. VOL. 45 №.1 JANUARY 2001/C.B.MURRAY ET AL
2. Марков С.А.(2002)/Органический синтез коллоидных квантовых точек/Санкт-Петербургский Государственный Технический Университет/
3. Peng Xiaogang(2003) /Mechanisms for the Shape-Control and Shape-Evolution of Colloidal Semiconductor Nanocrystals /Advanced Material 2003,15,No.5, March 4/
4. Vasiliev R.B., Dorofeev S.G., Dirin D.N., Belov D.A., Kuznetsova T.A.(2004)/Department of Materials Science, Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University/Mendeleev Commun.2004/

Исследование сорбционных свойств различных форм диоксида марганца со структурой тодорокита, полученных гидротермальным методом

Балахонов Сергей Васильевич

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: balakhonov@inorg.chem.msu.ru

В последние годы перспективным направлением в материаловедении и неорганической химии стала разработка методов синтеза гибридных материалов и композитов на основе диоксидов марганца, которые успешно применяются в качестве селективных катализаторов, ионных сит, катодных материалов для аккумуляторов и т.д. В связи с этим, целью работы являлось исследование сорбционных свойств диоксидов марганца со структурой тодорокита, синтезированных гидротермальным методом.

В качестве прекурсора для синтеза микропористого оксида марганца (IV) со структурой тодорокита использовался Na-бирнессит, полученный контролируемым окислением гидроксида марганца (II) пиросульфатом калия. По данным РФА бирнессит имеет структуру ($2 \times \infty$) с расстоянием между слоями 7.3 \AA . В результате ионного обмена ионы Na^+ были замещены на ионы Mg^{2+} , что по данным РФА привело к образованию слоистого оксида марганца ($3 \times \infty$) - Mg-бусерита; расстояние между слоями увеличилось до 9.9 \AA . В ходе гидротермальной обработки ($T=160^\circ\text{C}$ и $t=24$ часа) Mg-бусерита происходит перестройка ($3 \times \infty$) слоев в (3×3) туннели, что приводит к образованию Mg-тодорокита (РФА). При длительном перемешивании (48 часов) полученного Mg-тодорокита с 1,0 М раствором HNO_3 происходит замещение ионов Mg^{2+} на ионы H^+ , в результате чего получается H-тодорокит.

Исследован процесс замещения ионов Mg^{2+} в полученных Mg- и H-тодорокитах на ионы Ba^{2+} , Cs^+ и Pb^{2+} с помощью реакций ионного обмена в 0,3 М растворах нитратов соответствующих солей. На основании РФА и ЛРСА установлено, что в Mg-тодороките доля замещения ионов темплата на ионы Ba^{2+} , Cs^+ и Pb^{2+} ничтожно мала, поэтому Mg-тодорокит в реакции интеркаляции практически не вступает. При предварительном переводе Mg-формы в H-тодорокит, выход аналогичной реакции значительно возрастает, поэтому H-тодорокит можно успешно применять в реакциях ионного обмена. Таким образом, одним из перспективных применений H-формы тодорокита является очистка водных растворов от ионов тяжелых металлов.

Композиционные наноматериалы на основе наночастиц полупроводниковых соединений

**Баранов Дмитрий Александрович, Доценко Иван Петрович, Юрков Глеб Юрьевич,
Ушаков Николай Михайлович**

студент

Высший Химический Колледж Российской Академии Наук

Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН

E-mail: bardmital@yandex.ru

Новый этап в развитии радиоэлектроники и компьютерных технологий связан с дальнейшей миниатюризацией отдельных элементов интегральных схем. В связи с этим, большое внимание уделяется получению и исследованию свойств наноразмерных объектов и созданию на их основе новых материалов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами. В частности, актуальной проблемой является получение полимерных материалов с наночастицами полупроводниковых оксидов и сульфидов. При стабилизации наночастиц в полиэтиленовой матрице образуются пространственно периодические одномерные структуры или сверхрешетки, что позволяет предполагать наличие у таких материалов уникальных физико-химических свойств. Наряду с этим необходимо отметить, что оптические свойства композитов на основе наночастиц полупроводниковых соединений и полиэтиленовой (ПЭ) матрицы мало изучены.

Данная работа посвящена получению композиционных наноматериалов на основе матрицы ПЭ и наночастиц оксида цинка (ZnO , $E_{g(\text{bulk})} = 3.436 \text{ eV}$) и сульфида кадмия (CdS , $E_{g(\text{bulk})} = 2.53 \text{ eV}$). Наночастицы ZnO получали методом терморазложения ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) в нагретой до высокой температуры ($250\text{-}300^\circ\text{C}$) системе углеводородное масло – ПЭ. Частицы CdS получали взаимодействием хлорида кадмия (CdCl_2) с сероводородом (H_2S) в аналогичной системе полимер-масло. Комплексом физико-химических методов (TEM, XRD, EXAFS) определены размеры, состав и

структура частиц. Средний размер наночастиц ZnO и CdS в ПЭ составляет 4-10 нм. Проведены исследования оптических свойств синтезированных наноматериалов, включающие в себя изучение спектров поглощения и фотолюминесценции в видимой и ближней ИК области оптического спектра.

Полученные наноматериалы могут быть использованы для создания новых газочувствительных сенсоров, а также в оптоэлектронных, акустических и электронных устройствах различного назначения.

Синтез и исследование $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3+\delta}$

Батук Дмитрий Николаевич, Мельников Олег Вячеславович
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Явление высокотемпературной сверхпроводимости позволяет передавать электроэнергию на большие расстояния без каких-либо значительных потерь. В настоящее время разработано несколько технологий производства ВТСП кабелей второго поколения (RABiTS, IBAD, ISD). Наиболее перспективной является технология RABiTS (Rolling-Assisted Biaxially Textured Substrate), в которой основой кабеля является текстурированная металлическая лента из сплава на основе Ni. Нанесение слоя ВТСП непосредственно на неё невозможно, из-за окисления никеля, в условиях нанесения сверхпроводника, и химического взаимодействия металла с материалом проводника. Для устранения этих негативных явлений на металлическую подложку наносят буферный слой, на который уже наносят слой ВТСП.

Материал буферного слоя должен удовлетворять ряду требований: 1. должен быть проводящим в условия использования ВТСП-кабеля, для осуществления электрического контакта между сверхпроводником и металлической подложкой (что предотвращает деструкцию кабеля при выходе сверхпроводника из сверхпроводящего состояния); 2. должен быть когерентен металлической ленте и материалу проводника.; 3. быть термодинамически устойчивым в условиях окисления никеля.

Таким требованиям наиболее близко соответствует допированный манганит лантана. В качестве нового материала буферного слоя нами предлагается использовать $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3+\delta}$. В литературе данных о термодинамической устойчивости $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ в условиях технологического применения материала нет.

Таким образом целью данной работы является изучение термодинамической устойчивости $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ в условиях получения буфера.

В работе были синтезированы образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3$). Состав образцов был подтверждён методом РСМА. Были проведены измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости образцов, результаты которых соответствуют литературным данным: T_c перехода образцов из ферромагнитного в парамагнитное растёт с увеличением уровня допирования А-подрешетки манганита лантана. Измерение температурной зависимости электрического сопротивления показывает, что минимальному сопротивлению при низкой температуре отвечает образец с $x = 0,3$. Методом РФА подтверждена однофазность образцов. Определено, что составы с $x=0.1-0.2$ - обладают перовскитной структурой с ромбоэдрическим искажением; составы с $x \geq 0.3$ - обладают кубической перовскитной структурой.

Проведены измерения термодинамической стабильности образца $\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{MnO}_3$ при $p(\text{O}_2) = 5 \cdot 10^{-18}$ бар в температурном интервале 300 – 1193 К. Показано, что в данных условиях исследуемый состав не подвергается распаду, однако наблюдается два участка потери массы: первый – выше 770К возможно связанный с потерей сверхстехиометричного кислорода и выше 970К, связанный с диссоциацией кислорода.

Исследование процессов взаимодействия UO_{2+x} с $Np(IV)$ и $Np(V)$ **Батук Ольга Николаевна¹, Петров Владимир Геннадьевич²,***аспирант*¹*Факультет Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова*²*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова**E-mail: batuk@radio.chem.msu.ru*

Получение обогащенного урана для нужд предприятий ядерно-топливного цикла привело к накоплению значительных запасов обедненного урана ОУ (содержание U-235 меньше 0,7%). Для захоронения ОУ требуется разработка специальных хранилищ, однако, создание подобных хранилищ является экономически неоправданным. В настоящее время возможные способы утилизации ОУ в промышленном масштабе сводятся к производству смешанного оксидного топлива и изготовлению контейнеров для транспортировки радиоактивных отходов. Использование ОУ в форме диоксида в качестве геохимического барьера в местах захоронения высокоактивных радиоактивных отходов с экономической и экологической точек зрения может оказаться выгодным, т.к. данный подход позволит с одной стороны обеспечить безопасное и долговременное хранение радиоактивных отходов, и, с другой стороны, утилизировать накопившиеся запасы ОУ. Для установления возможности использования ОУ в местах хранения радиоактивных отходов необходимо исследование его сорбционных свойств по отношению к техногенным радионуклидам, установление возможности протекания различных окислительно-восстановительных реакций при контакте с природными водами, оценка его химической, радиационной и термостойкости. Необходимо также исследование свойств вторичных фаз урана, которые будут образовываться в процессе взаимодействия природных вод различного состава с диоксидом урана. Целью данной работы было исследование процессов взаимодействия UO_{2+x} с $Np(IV)$ и $Np(V)$ на молекулярном уровне.

Исследования проводили с получаемым промышленно препаратом диоксида ОУ. Средний размер частиц препарата составил 1,5 мкм (определено методом динамического светорассеяния), удельная поверхность - 1,5 м²/г (определено по сорбции азота при 77К и расчету по уравнению БЭТ). На поверхности препарата происходит частичное окисление U(IV) до U(VI) за счет диффузии кислорода в кристаллическую структуру. Соотношение U/O для объема образца определяли методом рентгенофазового анализа, оно оказалось близким к стехиометрическому UO_2 , соотношение U/O на поверхности определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, по результатам данного анализа поверхность образца - оксид U_4O_9 .

Сорбционные эксперименты с нептунием проводили при концентрации 1×10^{-10} М. Зависимость сорбции от pH для $Np(IV)$ и $Np(V)$ на диоксиде ОУ в равновесном состоянии были близки: высокая сорбция (близка к 100%) в кислой области и в щелочной, и наличие минимума в диапазоне pH 4,5-6,5. Объяснить необычный вид зависимости сорбции от pH можно следующим образом: при значениях pH ниже 4 растворимость диоксида урана увеличивается, прежде всего, за счет U(VI), и состав диоксида урана на поверхности становится близким к стехиометрическому, при этом происходит восстановление $Np(V)$ при контакте с UO_2 , что приводит к высокой сорбции в кислой области. Данное предположение подтверждено и результатами сорбции Th(IV) на исследуемом препарате (сорбция близка к 100% при значениях pH выше 2). При значениях pH выше 4 содержание U(VI) в поверхностном слое выше и более выгодно существование $Np(V)$, за счет этого и происходит уменьшение процента сорбции, а затем снова увеличение, которое соответствует сорбции $Np(V)$ на диоксиде ОУ.

Процессы окисления и морфология поверхности биаксиально текстурированных металлических лент для кабелей ВТСП второго поколения

Бледнов Андрей Викторович

аспирант

*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Факультет Наук о
Материалах, Москва, Россия*

Email: blednov@inorg.chem.msu.ru

В последние годы быстрыми темпами развивается технология сверхпроводящих длинномерных кабелей второго поколения, способных функционировать при температуре жидкого азота и больших магнитных полях. Такие кабели представляют собой текстурированные металлические ленты (из сплавов на основе Ni) с нанесенным на них защитным буферным слоем и эпитаксиальным слоем сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. В качестве материалов буферного слоя наиболее перспективны сложные оксиды на основе $LaMnO_3$ со структурой перовскита, обладающие при азотных температурах металлической проводимостью и эпитаксиально совместимые как с поверхностью Ni, так и с $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Качеству буферного слоя в этой технологии уделяется особое внимание – он должен иметь совершенную текстуру, получение которой возможно только при нанесении буферного слоя в условиях, в которых не происходит заметного окисления металлической ленты. Эпитаксиальный рост буферных слоев оксидов металлов необходим для получения ВТСП слоя с высокими технологическими характеристиками. В то же время, использование существенно более низких $P(O_2)$ условий осаждения буфера для предотвращения окисления ленты невозможно из-за одновременного восстановления материала буферного слоя. Необходимо также отметить, что механизм и кинетика окисления сплава может существенно отличаться от поведения индивидуальных металлов, а термодинамические данные для сплавов Ni-W в области малых содержаний вольфрама отсутствуют.

Настоящая работа посвящена изучению проблемы окисления биаксиально текстурированных металлических лент на основе сплавов Ni-W, применяемых при изготовлении ВТСП кабелей второго поколения, в условиях осаждения оксидного буферного слоя методом химического осаждения из паровой фазы (MOCVD).

Целью работы являлось экспериментальное выявление оптимальных $P(O_2)$ - T условий получения буферных слоев на основе $LaMnO_3$, допускающих их эпитаксиальный рост на текстурированных металлических лентах на основе сплава Ni-W в процессе MOCVD без осложнений, вызванных окислением лент.

В ходе работы мы моделировали условия реального процесса MOCVD в специальном проточном термическом реакторе с целью соотнесения $P(O_2)$ - T условий окисления лент (Ni-W)-RABiTS и распада эпитаксиальных пленок $(La,Ba)MnO_3$, нанесенных на такие ленты. При планировании и проведении экспериментов особое внимание уделялось потенциальной неравновесности газовой среды, могущей существенно влиять на положение как границ окисления металла, так и восстановления манганита в координатах $P(O_2)$ - T . Для определения состава лент и исследования их поверхности использовались методы локального рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, оптической, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

По итогам работы были сделаны выводы о влиянии неравновесности газовой среды реактора на положение $P(O_2)$ - T условий окисления лент и распада пленок манганита, установлен сложный механизм окисления сплава Ni-W, а также установлена коррелирующая с механизмом окисления эволюция морфологии поверхности лент.

Получение тонких пленок BiFeO_3 методом золь-гель.**Бойцова.О.В.***Студентка**Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова**boytsova@inorg.chem.msu.ru*

Интерес к ферриту висмута обусловлен следующими обстоятельствами. Во-первых, по своим свойствам он относится к т.н. сегнетомагнетикам, то есть к веществам, обладающим одновременно дальним магнитным спиновым (с высокой температурой Кюри $T_C = 1103\text{K}$) и электрическим дипольным (с температурой Нееля $T_N = 643\text{K}$) порядком. Наличие взаимодействия между электрической и магнитной подсистемами делает BiFeO_3 интересным объектом для исследований магнетоэлектрического эффекта. Во-вторых, он обладает уникальной магнитной структурой – пространственно – спиной модуляцией циклоидного типа, что весьма необычно для слабо искаженных кубических соединений со структурой перовскита. Ясно, что спиновое и поляризационное упорядочение можно вызвать посредством различных воздействий (в том числе и созданием тонкопленочной структуры), так как температуры фазовых переходов различны.

Целью данной работы явилось получение тонких пленок BiFeO_3 методом золь-гель. В качестве создания золя был избран наиболее изученный целлозольватный синтез. Для промежуточных стадий процесса золь/гель подобраны оптимальные условия (концентрация первоначального раствора, температура и режим сушки, параметры отжига и др.).

На подложках титаната стронция $\text{SrTiO}_3(100)$ были получены эпитаксиальные пленки. Использование медленного градиентного отжига и дополнительного гидролиза позволило получить качественно однофазные пленки, о чем свидетельствуют данные рентгенофазового анализа. Также были проведены исследования поверхности (СЭМ) и химического состава (РЛМА).

Доменные шлаки – перспективное сырье для производства жаростойких бетонов.**Брагина Татьяна Игорьевна***аспирант**Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,**Белгород, Россия**E-mail: iv_sa@mail.ru.*

Одна из основных задач промышленности – всестороннее энергоснабжение и экономное расходование энергоёмкой продукции, в том числе – огнеупорных материалов. Экономия может быть достигнута путем повышения технического уровня производства и применения более дешевых жаростойких материалов – жаростойкого бетона, в тех случаях, когда это возможно по температурным условиям, а так же применением вторично используемых продуктов.

Одним из основных потребителей огнеупорной футеровки, подходящим по температурным требованиям, являются предприятия по производству грубой строительной керамики. Разработка более дешевых и технологичных материалов, для замены применяемой на предприятиях шамотной футеровки является важной научно-практической задачей.

В районах с развитой металлургической промышленностью для изготовления бетонов экономически выгодно использовать доменные шлаки – быстроохлажденные (гранулированные) и медленноохлажденные (кристаллические). Успешное развитие

научных исследований в области бетона и железобетона позволяет решать проблему рационального применения шлаков с точки зрения не только их максимальной утилизации, но и создания материалов с заранее заданными свойствами, при изготовлении которых в полной мере используются специфические свойства шлаков.

Целью данной работы является изучение возможности использования доменных шлаков различной основности в производстве жаростойких бетонов. В экспериментальных исследованиях использовались: доменный гранулированный шлак ОАО «Азовсталь» г. Мариуполь, Украина, доменный гранулированный шлак ОАО «Западно-Сибирский МК», г. Новокузнецк, доменный гранулированный шлак ОАО «Челябинский МК», доменный кристаллический шлак ОАО «Новолипецкий МК», сталеплавильный шлак ОАО «ОЭМК», г. Старый Оскол, растворимое жидкое стекло. В работе было изучено влияние условий твердения, вида заполнителя, состава вяжущего и количества жидкостекольного связующего на физико-механические свойства при высокотемпературном обжиге ($T_{\text{обж}} = 300 \dots 1200^\circ\text{C}$) образцов жаростойких бетонов.

Образцы жаростойких бетонов формовали способом виброуплотнения. Тонкомолотая минеральная составляющая сырьевой смеси – доменный гранулированный шлак, связка – жидкое стекло, заполнитель – доменный гранулированный и кристаллический шлаки.

В результате проведенной работы получены составы со следующими характеристиками при рабочей температуре 1000°C : предел прочности при сжатии ($\sigma_{\text{сж}}$) 12...25МПа, объемная огневая усадка (U) 0,8...1%, кажущаяся пористость (P_k) 22...24%, термостойкость 5...8 циклов ($1000^\circ\text{C}/\text{вода}$), предел прочности при разрыве ($\sigma_{\text{разр}}$) 0,42...0,74МПа.

Данные составы жаростойких бетонов могут быть использованы для изготовления блоков для футеровки вагонеток туннельных печей.

Применение данных составов жаростойких бетонов экономически целесообразно, так как себестоимость продукции снижается на 30%.

Литература

1. К.Д.Некрасов, М.Г.Масленникова. Лёгкие жаростойкие бетоны на пористых заполнителях. М.: Стройиздат, 1982.-152с.

Применение методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской абсорбционной спектроскопии для исследования тонких пленок допированного ZnO

Бурова Л.И., Самойленков С.В., Фонин М., Горбенко О.Ю., Кауль А.Р.

аспирант

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

burova@inorg.chem.msu.ru

Разбавленные магнитные полупроводники (diluted magnetic semiconductors - DMS), получающиеся при легировании немагнитных полупроводников ионами переходных металлов, представляют чрезвычайный интерес для создания нового поколения материалов спинтроники [1], поскольку позволяют оперировать как электрическими, так и магнитными степенями свободы в пределах одного и того же материала. Широкозонные DMS на основе, например, ZnO и SnO₂, сочетая электрические и ферромагнитные свойства с оптической прозрачностью, открывают возможности для создания совершенно новых устройств. С момента теоретического предсказания Дитлем [2] ферромагнитного поведения с температурой Кюри выше комнатной для ZnO, легированного Mn, DMS на основе оксида цинка привлекают к себе наибольший интерес исследователей. Однако, несмотря на большое количество публикаций, посвященных

данной теме, на настоящий момент не существует адекватной общепринятой теории, объясняющей происхождение и природу ферромагнетизма в легированном ZnO. В значительной степени это связано с недостаточной изученностью электронной структуры DMS. В данной работе электронная структура этих полупроводниковых материалов была изучена методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской абсорбционной спектроскопии.

В качестве объектов исследования выступали эпитаксиальные пленки $Zn_{1-x}Co_xO$, $x < 0.5$. Последние были получены методом MOCVD, основанным на гидролизе дивалентных металлов Zn и Co на подложках $c-Al_2O_3$. Для исследования структуры и состава пленок, а также их оптических, электрических и магнитных свойств применялись методы XRD, EDX, фотолюминесцентная и UV-Vis спектроскопия, измерения эффекта Холла, магнитные измерения (SQUID-магнетометр). Электронная структура оксидных пленок была исследована методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS), а также резонансной фотоэмиссионной спектроскопии (RES PES) на синхротронном излучении в Центре синхротронного излучения BESSY (Берлин, Германия).

Сравнение результатов исследований полученных пленок методами XPS и XAS с ранее опубликованными работами [3, 4] позволило заключить, что Co в пленках находится в двухвалентном состоянии (Co^{2+}) в тетраэдрическом окружении ионов кислорода, то есть при легировании ZnO кобальтом происходит замещение Zn на Co в регулярных узлах катионной подрешетки ZnO.

Фотоэмиссионные спектры валентной зоны образцов $Zn_{1-x}Co_xO$ сходны с аналогичными спектрами для чистого ZnO. В них наблюдается острый пик при 11 эВ ($E_{связи}$), соответствующий Zn 3d состояниям, а также широкая полоса между 3 и 8 эВ, отвечающая переходам с 2p уровня кислорода. Данные исследования пленок методом резонансной фотоэмиссионной спектроскопии позволяют заключить, что в полученных образцах 3d состояния Co локализованы вблизи верха валентной зоны.

Литература

1. U. Ozgur *et al.*, J. Appl. Phys. **98**, 041301 (2005).
2. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Science **287**, 1019 (2000).
3. S. C. Wi *et al.*, J. Appl. Phys. **84**, 4233 (2004).
4. M. Kobayashi *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 201201(R) (2005).

Влияние природы поперечной связи на радиационную деструкцию вулканизатов бутылкаучука.

Вагизова Резеда Рашифовна.

Аспирант.

Казанский Государственный Технологический Университет, Институт Полимеров, г.

Казань, Россия.

behetle1993@pochta.ru

Известно, при воздействии радиационного излучения в полимерах, в зависимости от их природы, протекают процессы деструкции или структурирования. Бутылкаучук и его вулканизаты, содержащие в основной цепи четвертичный атом углерода, под действием ионизирующего излучения подвергаются деструкции. На скорость деструкции влияют природа поперечных связей вулканизата, природа наполнителя, содержание специальных добавок [1]. При этом скорость деструкции напряженных вулканизатов значительно выше, чем скорость недеформированных образцов.

Среди работ, проведенных по данной тематике как российскими, так и зарубежными учеными [2-4], можно выделить следующие направления: изучение радиационной деструкции одного вида резин в широком интервале доз облучения; исследование сравнительной деструкции смоляных и серных вулканизатов бутилкаучука, используемых для промышленного получения регенерата БК, в узком интервале доз облучения до 150 кГр; оценка влияния содержания наполнителей и акцепторов радикалов на деструкцию серных и бессерных вулканизатов бутилкаучука.

Однако, несмотря на достаточно большое количество исследований, нет единого мнения о влиянии типа поперечной связи на скорость радиационной деструкции вулканизатов бутилкаучука. В связи с этим нами было изучено поведение различных саженаполненных (содержание сажи 50 м.ч.) вулканизатов бутилкаучука при действии ионизирующего излучения дозой до 400 кГр. В качестве вулканизирующих агентов применялись алкил-фенол-формальдегидная смола, сера, п-хинондиоксид, п-динитрозобензол, хиноловый эфир. Деструкция вулканизатов оценивалась по изменению физико-механических показателей и плотности поперечных связей (определенных по равновесному набуханию в толуоле).

Полученные данные показали, что наименее стойким к действию радиационного излучения является смоляной вулканизат бутилкаучука, разрушение трехмерной структуры которого происходит уже при дозе облучения 75 кГр, что, по-видимому, связано с малой стойкостью узлов сетки к радиационному излучению [5]. Медленнее всех деструктируется серный вулканизат, прочность при разрыве которого составляет 60% от исходной даже после облучения дозой 300 кГр. Хиноидные вулканизаты по стойкости к радиационному излучению превосходят смоляные, но уступают серным. При этом скорость радиационной деструкции возрастает в ряду п-хинондиоксид < хиноловый эфир < п-динитрозобензол. Для всех вулканизатов наблюдается возрастание относительного и остаточного удлинений с увеличением поглощенной дозы. Изменение густоты вулканизационной сетки для всех резин коррелирует с изменением физико-механических показателей.

Литература

1. Кузьминский А.С., М.А. Закирова. // Радиационная химия полимеров М.:Наука.-1966 г., стр.384-388.
2. Xu Ziyao, Zeng Xingmiao и др. // Rad. Phys. and Chem. 1993. V. 42, p. 215-218/
3. Левитин И.А., / /Производство шин, РТИ и АТИ, М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974, №9, с.6-8.
4. Дроздовский В.Ф., Шохин И.А., Клаузен Н.А. // Высокомолекулярные соединения, 1961, т III, №6, с. 852-860.
5. Бовей Ф. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. М.: Издательство иностранной литературы. 1959, с. 192.

Фазовые соотношения в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂

Вишняков Денис Алексеевич, Трусов Лев Артёмович

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: ximik-86@mail.ru

Магнитотвёрдый гексаферрит М-типа используется для получения постоянных магнитов. Одним из способов получения мелкодисперсных гексаферритов является кристаллизация стеклообразного оксидного предшественника с дальнейшей термической обработкой. Химический состав исходного оксидного стекла влияет на его

химические и физические свойства и, таким образом, на процессы его кристаллизации. Следовательно, можно предположить, что широкое варьирование состава оксидного стекла расширит возможности контроля за формой и размером образующихся частиц гексаферрита. Это позволит контролировать магнитные свойства образующихся частиц. Таким образом, важно исследовать новые химические системы и составы, пригодные для получения стёкол и дальнейшей кристаллизации гексаферрита при термической обработке.

В данной работе исследовались фазовые соотношения в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂ в области стабильного существования гексаферрита стронция.

Твердофазным отжигом при температуре 1150°C в течение 24 часов получены образцы следующих номинальных составов: {0,15SrO+0,34Fe₂O₃+0,17GeO₂} (1), {2SrO+6Fe₂O₃+2GeO₂} (2), {2,5SrO+6Fe₂O₃+2GeO₂} (3), {3SrO+6Fe₂O₃+2GeO₂} (4), {4SrO+6Fe₂O₃+2GeO₂} (5), {0,36SrO+0,26Fe₂O₃+0,12GeO₂} (6), {0,37SrO+0,28Fe₂O₃+0,07GeO₂} (7), {0,47SrO+0,24Fe₂O₃+0,05GeO₂} (8), {0,38SrO+0,3Fe₂O₃+0,02GeO₂} (9), {0,48SrO+0,25Fe₂O₃+0,02GeO₂} (10).

На основании полученных результатов впервые предположен фрагмент изотермического сечения фазовой диаграммы системы SrO-Fe₂O₃-GeO₂ в концентрационной области стабильности гексаферрита стронция.

В области, богатой германием, наблюдается два трехфазных равновесия SrFe₁₂O₁₉-α-Fe₂O₃-Sr₃Ge₄Fe₂O₁₄ и SrFe₁₂O₁₉-Sr₃Ge₄Fe₂O₁₄-Sr₂GeFe₂O₇. Со стороны богатой стронцием гексаферрит сосуществует с германийсодержащей фазой Sr₂GeFe₂O₇ и твёрдым раствором Sr(Fe,Ge)O_{3-δ}, содержание германия в котором по данным рентгеноспектрального микроанализа составляет 10%.

Образец (8) попадает в область твёрдых растворов, со степенью замещения железа на германий от 8 до 10%. Образец (9), соответственно, находится в области, ограниченной составами SrFe₁₂O₁₉, Sr₄Fe₆O₁₃, а также твёрдым раствором. Для образца (10) устанавливается равновесие Sr₄Fe₆O₁₃-Sr(Fe,Ge)O_{3-δ} в твёрдом растворе степень замещения приблизительно 8%.

Синтез магнитных нанокompозитов на основе цеолитов и мезопористых алюмосиликатов

Вячеслав Александр Сергеевич

аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: asv@inorg.chem.msu.ru

В последнее время бурное развитие информационных технологий приводит к повышенным требованиям к материалам для устройств хранения и записи информации. На данный момент наиболее перспективными материалами считаются композиционные материалы, содержащие упорядоченную систему магнитных наночастиц. Однако большинство методов, позволяющих синтезировать магнитные наночастицы размером менее 5 нм, приводят к образованию системы частиц с малым расстоянием между ними. Это приводит к магнитно-дипольному взаимодействию, вследствие чего магнитный момент отдельной частицы зависит от намагниченности соседних частиц. Помимо этого, в подобных нанокompозитах могут проявляться некоторые особенности, присущие веществу в нанокристаллическом состоянии, такие как суперпарамагнетизм и высокая склонность к агрегации наночастиц. Одним из возможных решений данных проблем является синтез наночастиц в сильноанизотропных полостях матриц, обладающих большим расстоянием между соседними каналами. Система одномерных полостей

обеспечивает рост частиц преимущественно вдоль одного направления, а так же предотвращает агрегацию. Увеличение толщины стенок позволяет предотвратить не только взаимодействие между частицами, но и между магнитными моментами этих частиц.

В данной работе были исследованы Fe- и Co-содержащие наноконпозиты на основе цеолитов (ZSM-5, L) и мезопористых алюмосиликатов (MAS). Помимо системы упорядоченных полостей, разделенных стенками сравнимыми с диаметром канала или превышающим его, данные матрицы обладают высокой площадью поверхности, подвижными катионами и термической стабильностью, что позволяет как варьировать способы внедрения прекурсоров, так и в широких пределах менять условия их модификации.

Синтез наноконпозитов проводили путем химической модификации катионов металла или металлсодержащих карбонильных комплексов. Образцы были охарактеризованы методами РФА, ДРИМУ, ТГА, методом капиллярной конденсации азота при 77К, химического анализа, мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений.

В наноконпозитах на основе цеолита ZSM-5 образование объемной фазы железа или кобальта по данным РФА не происходит вплоть до температур обработки 700°С и 350°С, соответственно. Образцы имеют коэрцитивную силу до 800 Э, что возможно благодаря формированию анизотропных наночастиц в каналах цеолита. Исследование зависимости магнитных характеристик от температуры отжига позволило выбрать оптимальную температуру для получения наноконпозитов Fe/ZSM-5 и Co/ZSM-5 (450°С и 300°С).

Магнитные измерения наноконпозитов на основе мезопористых алюмосиликатов также показывают наличие максимума коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. Так для образцов Al-MCM-41 (Al:Si=1:15) с диаметром пор 2.5 нм, максимум соответствует температуре отжига 300°С (Co/MAS) и 400°С (Fe/MAS). Термическая обработка не приводит к формированию объемной фазы железа вплоть до 700°С, кобальта – до 400°С.

Катионный обмен не позволяет получить магнитных наноконпозитов. Образцы, проявляющие ферромагнитные свойства при комнатной температуре по данным РФА содержат объемное металлическое железо. Кобальтсодержащие образцы не проявляют магнитных свойства даже после 5-кратного обмена.

Оценка реакционной способности металлических нанопорошков

Годымчук А.Ю., Ан В.В., Ильин А.П.

Старший преподаватель

Томский политехнический университет, кафедра общей и неорганической химии, Томск, Россия

E-mail: godymchuk@mail.ru

Развитие многих «высоких технологий» определяется качеством наукоемкой продукции, при изготовлении которой используется сверхтонкие порошки различных металлов. Малые частицы в одних условиях могут проявлять химическую устойчивость, а в других характеризуются большей активностью, при этом до сих пор существует проблема оценки реакционной способности нанопорошков металлов, которая была бы связана с их получением, хранением и переработкой, с вопросами пожаро- и взрывобезопасности нанопорошков. Наноматериалы и нанопорошки являются метастабильными или нестабильными системами, поэтому существующие подходы к оценке их реакционной способности не применимы, как и методики тестирования.

Первые экспериментальные работы показали [1], что нанопорошки металлов по реакционной способности отличаются от веществ в грубодисперсном или в массивном состоянии. Многие реакции нанопорошков с реагентами протекают нестационарно и могут переходить в режим теплового взрыва. При окислении нанопорошков металлов при нагревании в воздухе процесс сопровождается пороговыми явлениями, которые, например, проявляются в виде резкого роста скорости тепловыделения при незначительном увеличении массы навески. Малые размеры частиц приводят к значительному их саморазогреву, ускорению химических реакций и, следовательно, к повышению реакционной способности. Нанопорошки многих металлов сгорают в воздухе в 2-3 стадии, характеризующихся различными температурными режимами. Нанопорошки алюминия, титана и циркония при сгорании в две стадии при свободном доступе воздуха образуют самостоятельные фазы нитридов, что противоречит термодинамическим расчетам. Стабилизация нитридов в избытке кислорода связана с кинетическим торможением термодинамически разрешенного окисления нитридов кислородом. В реакциях с органическими веществами нанопорошки металлов проявляют восстановительные свойства, аналогичные более активным металлам. Например, нанопорошок железа имеет восстановительную способность как цинк в массивном состоянии. В этом случае реакционная способность нанопорошков должна определяться величиной электрохимического потенциала или его смещением относительно потенциала вещества в массивном состоянии.

Для количественной оценки реакционной способности в работе предложен комплекс параметров: содержание металла (основной фазы) в нанопорошке, температуры начала окисления при нагревании ($10^0\text{C}/\text{мин}$) в воздухе навески ($5 \cdot 10^{-5}\text{кг}$), максимальная скорость окисления в определенном температурном интервале, степень окисленности до определенной температуры нагрева, приведенный тепловой эффект окисления (отношение тепловыделения в отн. ед. к приросту массы образца) и электрохимический потенциал окисления. В предлагаемой методологии оценки реакционной способности нанопорошков учитывается их метастабильное или нестабильное состояние и особенности протекания химических реакций при их тестировании. В принципе такая методология может быть применена к оценке реакционной способности других веществ в метастабильном состоянии, а также может использоваться для количественной оценки реакционной способности различных классов веществ.

Литература

1. Ильин А.П. (2003) Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. Т.306, №1.

Получение нитевидных наночастиц гексаферрита стронция в мезопористых матрицах

Горожанкин Дмитрий Федорович

Студент

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

gorozhankin@inorg.chem.msu.ru

Магнитные наноструктуры являются перспективными материалами для применения в устройствах хранения информации. Наибольший интерес представляют системы на основе одномерных магнитных наночастиц в инертной матрице.

Гексаферрит стронция, обладающий большой коэрцитивной силой и хорошей химической стабильностью, является подходящей основой для получения подобных систем.

В настоящей работе предложен метод синтеза упорядоченных нитевидных наночастиц гексаферрита стронция в матрице мезопористого оксида кремния МСМ-41 и в пленках оксида алюминия с различным диаметром пор. Метод основан на пропитке исходных матриц раствором, содержащим цитраты железа и стронция с последующим отжигом в кислороде при различных температурах. Цитратный метод синтеза гексаферрита был выбран в связи с тем, что он позволяет снизить температуру образования фазы гексаферрита по сравнению с порошковым методом. Этот факт является актуальным вследствие ограниченной термической стабильности матриц.

МСМ-41 представляет собой аморфный SiO_2 с гексагональной упаковкой цилиндрических пор диаметром $\sim 25 \text{ \AA}$ ($a=36\div 39 \text{ \AA}$). Мезопористый SiO_2 получали темплатным методом синтеза, после чего МСМ-41, содержащий в порах темплат (СТМАВr) помещали в раствор для пропитки.

Пленки оксида алюминия, получаемые двустадийным анодным окислением высокочистого алюминия, также обладают гексагонально упорядоченной системой пор, расположенных перпендикулярно поверхности пленки. Изменение условий анодного окисления (время окисления, тип электролита) позволяет варьировать толщину пленки и диаметр пор.

В работе была исследована зависимость свойств чистого $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, полученного использованным цитратным методом (ранее не полностью охарактеризованная в литературе) от условий отжига. В результате были выбраны оптимальные температуры для синтеза нанокomпозитов.

Пористость исходных матриц была охарактеризована методом капиллярной адсорбции/десорбции азота при 77К. Микроструктуру определяли сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией. Фазовый состав нанокomпозитов изучали методами РФА, электронной дифракции и мессбауэровской спектроскопии. В докладе сопоставляются магнитные свойства нанокomпозитов и обсуждаются перспективы и преимущества использования того или иного типа матриц.

Получение магнитной стеклокерамики на основе гексаферрита стронция, путем кристаллизации боратно – силикатного стекла.

Гравчикова Екатерина Алексеевна

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: Gravchikova@gmail.com

Гексаферрит стронция является перспективным материалом для использования его в носителях информации и как постоянных магнитов благодаря высокой магнитокристаллической анизотропии, химической стабильности и наличию одной оси легкого намагничивания. Одним из способов получения высококоэрцитивных однодоменных частиц гексаферритов стронция является кристаллизация их из стеклообразного прекурсора. Для этого широко используются боратные, силикатные, висмутатные, боратно - натриевые и другие системы. На размер, форму, и как следствие, и на магнитные свойства частиц, образующихся в результате термообработки стеклообразных прекурсоров, влияет химический состав исходного стекла. В настоящей работе впервые синтезируется гексаферрит стронция путем кристаллизации стекла в боратно - силикатной системе, так как добавление оксида кремния в исходное стекло повышает его устойчивость и делает процесс кристаллизации более контролируемым.

Для получения боратно-силикатного стекла были выбраны составы $\{SrFe_{12}O_{19} + nSrB_2O_4 + mSrSiO_3\}$ с соотношениями (9-3); (6-6); (3-9). Стекло получали закалкой оксидного расплава, полученного при 1420 °С. Для синтеза стеклокерамики кусочки стекла отжигали при температурах 600-950°С. Для исследования полученных стеклокерамик использовали рентгеновскую дифрактометрию, сканирующую электронную микроскопию и магнитные измерения.

По данным рентгеновской дифрактометрии были проанализированы фазовые составы полученных стеклокерамик. Установлено, что гексаферрит стронция начинает формироваться при температуре 800 °С.

По данным магнитных измерений были определены зависимости значения намагниченности и коэрцитивной силы от температуры термообработки. Намагниченность всех образцов увеличивается с увеличением температуры термообработки. Тенденция к увеличению намагниченности также наблюдается при увеличении содержания боратной компоненты в исходном стекле. Коэрцитивная сила образцов возрастает при повышении температуры отжига для всех образцов и достигает максимальной величины около 6050 Э для стеклокерамики состава (3-9), полученной при 950 °С. Сравнивая полученные результаты с литературными данными, можно сделать вывод о том, что значения коэрцитивной силы образцов стеклокерамики, полученной в боратно – силикатной системе находятся между ее значениями для образцов стеклокерамики, полученных из боратных или силикатных стекол.

Были проанализированы микрофотографии образцов и рассчитаны средние размеры частиц гексаферрита стронция, которые представляли собой гексагональные пластины. Для всех составов наблюдается увеличение размера частиц при увеличении температуры термообработки, за исключением состава с соотношением (9-3); но среднее соотношение диаметра к толщине для этого образца существенно уменьшается при увеличении температуры отжига с 850 °С до 900 °С, чем и обуславливается резкое увеличение коэрцитивной силы с 3900 Э до 5300 Э.

По данным электронной микроскопии также удалось обнаружить, что при кристаллизации стекла в боратно – силикатной системе, наблюдается расслоение на области, богатые бором и кремнием, чего не наблюдалось в исходном стекле.

Использование обменной реакции для синтеза новых соединений РЗЭ со слоистыми структурами

Грищенко Роман Олегович

студент

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: Grischenko.R.O@mail.ru

Соединения со слоистыми структурами образуют обширный класс, многие представители которого обладают важными свойствами (сверхпроводимость, сегнетоэлектричество, ионная проводимость и т.д.). Этот класс особенно перспективен с точки зрения создания новых материалов, но поиск новых его представителей сталкивается с ограниченностью традиционных методов синтеза. Поэтому актуальной проблемой современной неорганической химии и материаловедения является разработка альтернативных путей синтеза. Один из них – реакции метатезиса, в которых происходит обмен двумерно-бесконечными фрагментами структур (слоями) без их разрушения. Преимуществами реакций метатезиса являются отсутствие трудноудаляемых побочных продуктов, широкие возможности выбора исходных веществ, существенное упрощение и смягчение условий синтеза.

Реакции LnOCl и K_2CrO_4 в условиях стандартного ампульного синтеза привели к образованию новой серии оксохроматов РЗЭ состава Ln_2CrO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr} - \text{Dy}$). Для оксохроматов РЗЭ наблюдаются три типа кристаллических структур. Оксохромат La_2CrO_6 изоструктурен $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ и $\text{Pb}_2\text{F}_2\text{SO}_4$ («тип 1»). Дифрактограммы соединений $\text{Pr} - \text{Sm}$ сходны между собой и интерпретируются в предположении другой моноклинной ячейки («тип 2»). Соединения $\text{Eu} - \text{Tb}$ обладают диморфизмом. Получение чистых форм типа 2 затруднено вследствие их низкой термической устойчивости. Параметры элементарных ячеек форм 2 предполагают наличие в структуре слоев $[\text{Ln}_2\text{O}_2]$, разделенных слоями хромат-анионов. Более низкотемпературные формы («типа 3») рентгенографически обнаруживают сходство с Bi_2CrO_6 , но интерпретация данных затруднена вследствие недостаточной кристалличности препаратов, полученных при 450 - 500°C.

Реакции обмена успешно применены нами и к получению ряда описанных ранее соединений, структура которых содержит слои $[\text{Ln}_2\text{O}_2]$ и молекулярные анионы. В зависимости от выбранных условий, реакция LaOCl и K_2CO_3 приводит к получению $\text{H-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ или $\text{K}(\text{LaO})\text{CO}_3$, при этом условия синтеза упрощаются по сравнению с оригинальными методиками. Изучаемый класс реакций представляется перспективным и для синтеза слоистых перовскитов, содержащих слои молекулярных анионов, а также многокомпонентных перовскитов со строгим послойным упорядочением различных катионов в позициях *A* и *B*.

Золь-гель синтез твёрдых электролитов на основе ортосиликатов и силикофосфатов со структурой апатита

Данцкер Илья Александрович, Тетерский Андрей Викторович

студент

*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Факультет Наук о
Материалах, Москва, Россия*

dantsker@mail.ru

С помощью золь-гель метода осуществлён синтез $\text{M}^{\text{II}}\text{Ln}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$; $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}$) со структурой апатита. В качестве исходных использовались $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (ТЭОС) и нитраты металлов. Получены аморфные порошки ксерогелей. Отработаны условия проведения синтезов: последовательность введения компонентов, концентрации, температуры приготовления гелей и их термообработки до ксерогелей. При отжиге последних получены кристаллические ортосиликаты, а также силикофосфаты $\text{La}_7\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_2$. Из них изготовлена беспористая высокопрочная керамика, температура спекания которой на $\sim 200^\circ \text{C}$ ниже, чем из продуктов твердофазного синтеза. Время синтеза соединений и спекания керамики в золь-гель процессе сокращается соответственно в 20 и в 3 раза по сравнению с керамическим синтезом. Ион-кислородная проводимость керамики близка к измеренной у монокристаллов (См/см), плотность составляла 92–97 % от теоретической.

Замещение тетраэдра SiO_4 на PO_4 в композиции $\text{La}_7\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_5(\text{PO}_4)\text{O}_2$ практически не влияет на параметры ионного переноса.

Изучены электрофизические характеристики полученных соединений. Установлено, что электропроводность растёт с увеличением радиусов обоих металлов и, соответственно, объёма элементарной ячейки.

Температурные зависимости электропроводности для керамических образцов апатитоподобных оксосиликатов и силикофосфатов на низкой частоте электрического

поля (~10 Гц) подчиняются закону Аррениуса, а на высоких (>100 Гц) содержат вклад релаксационной составляющей. Энергия активации E_a , необходимая для перемещения иона между его возможными позициями в кристаллической решетке, составляет около 0,8-1,1 эВ что совпадает с литературными данными, полученными на монокристаллах.

Диэлектрическая проницаемость образцов керамики монотонно возрастает с температурой. Отсутствие выраженных аномалий при нагревании и охлаждении свидетельствуют об отсутствии фазовых переходов. Это обстоятельство благоприятно для технического использования материалов этого состава.

Близость проводимости полученных нами керамических образцов и монокристаллов свидетельствует о высоком качестве керамики, и о большой перспективности золь-гель технологии для синтеза кислородпроводящих твердых электролитов на основе ортосиликатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 05-03-33091)

Поверхностная микросегрегация в сплавах на основе Ni и ее роль в технологии ВТСП-материалов 2-го поколения³

Досовицкий Георгий Алексеевич⁴

аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

george_dos@mail.ru

Применение материалов, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью в электротехнике позволяет создавать устройства, осуществляющие передачу и преобразование электрического тока с существенно меньшими потерями, чем в устройствах на основе классических металлических проводников. В связи с этим, огромный интерес в настоящее время представляет задача получения протяженных токонесущих элементов на основе ВТСП-материалов. Среди подходов к получению таких крайне перспективной представляется технология RABiTS, состоящая в том, что на биаксиально текстурированные металлические ленты из Ni сплавов наносят последовательно буферный слой и слой ВТСП, которые наследуют текстуру ленты. Конечная структура ВТСП-слоя, близкая к структуре эпитаксиальных пленок на монокристаллических подложках, обеспечивает плотность критического тока, превышающую 10^6 А/см². На остроту текстуры буферного слоя существенное влияние оказывает химический состав и структура поверхности металлической подложки. Данная работа направлена на развитие технологии RABiTS и ее цель - выявление сегрегационных процессов, формирующих химический состав и структуру поверхности на поверхности текстурированных сплавов Ni-W, Ni-Pd и их влияния на текстуру буферного слоя.

В работе исследовались текстурированные ленты из сплавов Ni - 4,8 ат.% W, Ni – 6 ат.% Pd, изготовленные в Институте физики металлов УРО РАН методом прокатки с высокой степенью деформации (>98%). Ленты подвергали текстурообразующему отжигу (1050-1100 °С), а затем сегрегационному отжигу (500-1000 °С), после чего их поверхность исследовали различными методами. Методом РФЭС (синхротрон BESSY-

³ Настоящая статья подготовлена по результатам исследований, проведенных в рамках государственного контракта по программе «Критические технологии» (№ 02.435.11.2001) «Разработка технологии получения высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) - материалов второго поколения».

⁴ Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Каулю А.Р. за помощь в подготовке тезисов.

II, Берлин) был установлен факт обогащения поверхности лент из Ni-Pd сплава Pd и S после сегрегационного отжига при $T=600$ °C. Методом оже-электронной спектроскопии с отжигом образцов in-situ в установке УСУ-3 была найдена зависимость содержания W, Pd, S и O на поверхности лент от температуры отжига. Для построения профиля распределения примесей по нормали к поверхности лент проведены исследования образцов методом ВИМС. Показано, что при повышении температуры увеличивается толщина приповерхностного слоя, в котором проходит сегрегация. Методом рентгеновской дифракции доказано влияние сегрегации примесей на текстуру буферных слоев MgO, полученных на поверхности лент химическим осаждением из паров β -дикетоната магния. Показано, что биаксиальная текстура типа $\{100\}<100>$ формируется на подложках с высоким поверхностным содержанием серы.

Исследование влияния размера, состава и электрофизических свойств, железосодержащих наночастиц в зависимости от их концентрации в полимерной матрицы

Доценко Иван Петрович, Баранов Дмитрий Александрович, Юрков Глеб Юрьевич, Пономаренко Анатолий Тихонович

студент

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: ipdotsenko@mail.ru

В наше время, в век бурного научно-технического прогресса, нельзя ни в коем случае упускать возможности развития столь передовой области науки, как нанотехнология. Сейчас довольно актуальной задачей является создание инновационного производства радиопоглощающих материалов нового поколения с повышенным поглощением электромагнитных волн в широком диапазоне частот. В этой связи, предметом очень интенсивных теоретических и экспериментальных исследований являются разнообразные материалы, содержащие наноразмерные объекты, а одно из основных направлений – это создание и изучение новых материалов на основе наночастиц металлов и их соединений. Материалы же, содержащие магнитные металлические наночастицы в объёме полимерной матрицы, являются весьма многообещающими для создания на их основе, как радиопоглощающих, так и магнитных материалов нового поколения.

В данной работе методом термического разложения пентакарбонилжелеза в раствор-расплаве полиэтилена высокого давления в минеральном масле были получены материалы, представляющие собой полимерную матрицу, с внедрёнными в неё железосодержащими наночастицами. Был проведен ряд синтезов, целью которых было создание серии таких материалов, изготовленных при одинаковых условиях, но с различной массовой концентрацией железосодержащих наночастиц в матрице полиэтилена. В результате была получена серия образцов, начиная с 1 и до 30 процентов с шагом по концентрации 2-3%.

Ранее на подобных материалах уже были исследованы электрофизические свойства полученных нанокомпозитов в СВЧ-диапазоне в зависимости от концентрации наночастиц и дополнительной термической обработки композита. Но такие измерения проводились для всего лишь нескольких образцов и с большим шагом в концентрации (около 10 процентов). Показано, что с ростом концентрации наполнителя увеличиваются диэлектрическая и магнитная проницаемость, растут диэлектрические и магнитные потери. Установлено, что к росту диэлектрической и магнитной проницаемости, а также к повышению магнитных и диэлектрических потерь в композите приводит как увеличение концентрации наночастиц, так и дополнительная термическая обработка уже

полученных нанокompозитов в инертной атмосфере или на воздухе. В ходе исследования были получены вольтамперные характеристики композитов, исследованы магнитные свойства образцов.

Полученные композиты были исследованы методом рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Установлены размеры частиц, определяется фазовый состав. Теперь же основная задача состоит в том, чтобы выяснить каким образом концентрация наночастиц в матрице влияет на их размер и состав, а те в свою очередь на электрофизические характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 04-03-32090, 04-03-32311, 04-03-32597, 05-03-32083), Гранта Президента РФ МК-2733.2005.3 и Программы фундаментальных исследований РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов».

Синтез литиевого феррита состава LiFe_5O_8 с использованием метода пиролиза аэрозолей

Дубов Александр Леонидович

Студент

Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: alexander.dubov@gmail.com

Феррит лития состава LiFe_5O_8 является перспективным материалом для создания катодов в аккумуляторах и для получения магнитных жидкостей [1]. Оба этих направления требуют создания частиц в высокодисперсном состоянии (<100 нм) с однородным распределением по размеру.

В данной работе нами была опробована методика получения литиевого феррита состава LiFe_5O_8 с использованием метода пиролиза аэрозолей [2]. Этот метод является одним из самых универсальных приёмов химической гомогенизации, использование которого позволяет получать чрезвычайно реакционно-способные прекурсоры и контролировать микроморфологию частиц.

Для получения раствора нитратов карбонильное железо и карбонат лития растворяли в необходимом количестве азотной кислоты. Полученный раствор распыляли в горячую зону печи потоком газа-носителя (воздух). Температура реактора варьировалась от 850 до 1200 °С.

Анализ микроструктуры порошков, полученных методом пиролиза аэрозолей, показал, что первоначально образуются полые сферические частицы с широким распределением по размерам (0.1-2 мкм), оболочка которых состоит из наночастиц (размер отдельных частиц ~20-50 нм). Размер сферических частиц уменьшается с повышением температуры пиролиза, что свидетельствует об уменьшении расстояния между частицами, формирующими оболочку.

Данные РФА показывают, что при температуре реактора 850 °С образуется однофазный продукт необходимого состава за время ~ 1 сек. Дальнейшее повышение температуры до 1200 °С приводит к увеличению доли кристалличности фазы.

На образцах полученных при разных температурах пиролиза аэрозолей была измерена зависимость намагниченности от величины магнитного поля.

Литература

1. Sankaranarayanan V.K. (2002) Lithium ferrite nanoparticles for ferrofluid applications // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, № 252 p.7–9
2. Gonzalez-Carreño T. (2000) Barium ferrite nanoparticles prepared directly by aerosol pyrolysis // Materials Letters, № 43 p.97–101

Получение наночастиц платины в графитовой матрице

Дунаев А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах

Одним из методов, позволяющим осуществить синтез частиц нанометрового размера, является метод матричной изоляции, в котором наночастицы одного вещества формируются в упорядоченной матрице другого. Достаточно удобной матрицей для внедрения различных веществ является графит. Благодаря своей слоистой структуре он обладает уникальной способностью образовывать так называемые соединения внедрения в графит (СВГ). При внедрении интеркалята в графитовую матрицу происходит увеличение расстояния между соседними графитовыми слоями сопровождающееся перераспределением электронной плотности и последующим внедрением в расширенное межплоскостное пространство молекул внедряемого вещества, которые образуют мономолекулярный слой.

В нашей работе был исследован процесс получения графитовых материалов, содержащих наночастицы платины. Первоначально синтезировались соединения внедрения с гексахлорплатиновой кислотой. Синтез осуществлялся различными методами: обменного взаимодействия СВГ (с серной или азотной кислотой) с расплавом гидрата гексахлорплатиновой кислоты и электрохимического окисления графита в расплаве гексахлорплатиновой кислоты. Методом термогравиметрии исследовалось термическое поведение образцов, проводилось количественное определение массовых соотношений углерода и платины. Качественный состав образцов исследовался методами РФА, и ТГ с ИК-анализом выделяющихся газов. Методом сканирующей электронной микроскопии проводилось исследование морфологии образцов.

В дальнейшем проводилось восстановление полученных образцов СВГ в жидких средах муравьиной кислоты и раствора формальдегида, газообразной среде водорода. Методами РФА и СЭМ контролировался размер кристаллитов и исследовалась микроструктура восстановленных образцов.

Деформация цилиндрического тела с изменением температуры

Дягилева Наталья Михайловна

Студентка

Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

E-mail: Viktor.Cm@mail.ru

Целью работы являлось определение зависимости распределения температуры по радиусу бесконечного круглого цилиндра от времени, деформации и компонент тензора деформации. Построение графиков зависимости найденных величин и исследование их поведения с течением времени.

В работе использовалась универсальная компьютерная система численных математических вычислений Mathematica, применяемая здесь для численного и аналитического решения дифференциальных и интегральных уравнений, а так же для построения функциональных зависимостей.

Работа состоит из трех этапов:

На первом этапе было получено решение уравнения теплопроводности применительно к данным конкретным условиям задачи в виде функции $U(r,t)$, где U - температура в произвольной точке оболочки, а r - расстояние между этой точкой и геометрическим центром оболочки.

На втором этапе определили деформацию d неравномерно нагретого цилиндра с осесимметричным распределением температуры и построили график распределения деформации по его радиусу при различных значениях времени.

Далее были рассчитаны отличные от нуля компоненты тензора деформации, и построены графики зависимости окружной и радиальной компонент тензора деформации от радиуса цилиндра. Предполагалось, что цилиндр удерживается при постоянной длине.

В дальнейшем планируется усложнить задачу и вычислить остаточные напряжения, используя представления о пластических деформациях.

Данная работа имеет большое практическое значение при изучении многих технологических процессов, сопровождаемых нагревом или использующих нагрев. Исследование металлов и сплавов представляет значительный интерес в связи с широким использованием их на практике. Например, при термической обработке: закалке и отжиге сталей, при которых образуются остаточные напряжения.

Синтез и исследование сульфозамещенных гидроксилapatитов.

Евдокимов П.В., Соин А.В., Вересов А.Г.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии Москва, Россия

E-mail: pavel.evdokimov@gmail.com

Создание биоматериалов для замены поврежденной костной ткани - перспективная, бурно развивающаяся область исследований. Костная ткань представляет собой композиционный материал на основе ультрадисперсного карбонатсодержащего гидроксилapatита $\text{Ca}_{10-x-y/2}(\text{HPO}_4)_x(\text{CO}_3)_y(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{OH})_{2-x}$ и белка коллагена с многоуровневой структурной организацией компонентов. В силу сходства химического состава, материалы на основе фосфатов кальция находят широкое применение в медицине при операциях по восстановлению целостности поврежденной кости. [1] К сожалению, существует ряд проблем, таких как низкая скорость резорбции, неустойчивость к распространению трещин (в случае керамик), ограничивающих использование данных материалов в медицине.

В данной работе было предложено химически модифицировать гидроксилapatит путем замещения фосфатных групп сульфат-ионами: а) во-первых, для увеличения растворимости полученных материалов, б) во-вторых, для исследования влияния данного типа замещения на спекание порошков (данному вопросу в литературе уделяется мало внимания).

Основными задачами данной работы являлись: синтез $\text{Na}_x\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_2$ различными методами, сравнение этих методик и исследование полученных образцов с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

Литература

1. Hench L.L. Bioceramics // J. Am. Ceram. Soc. 1998. Vol. 81. No. 7. P. 1705-28.

Синтез и диагностика разнокатионных галогенпентаборатов с хильгардитной структурой.

Егорова Байирта Владимировна

студентка

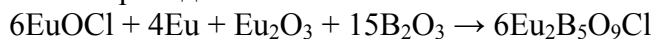
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ФНМ, Москва, Россия

E-mail: bayca@mail.ru

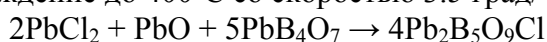
Одной из актуальных проблем фундаментального материаловедения является создание твердотельного источника лазерного излучения в УФ диапазоне спектра путем использования эффекта генерации второй оптической гармоники (ГВГ), Недавно

обнаружено, что галогенпентаборат $Pb_2B_5O_9X$ ($X = Cl, Br$) обладает аномально высоким сигналом ГВГ [1], что открывает перспективу создания на его основе конвертора ИК→УФ излучения. Полагают, что указанная аномалия у $Pb_2B_5O_9Br$ связана с наличием у свинца неподеленной электронной пары [1, 2]. В этой связи существенным представляется изучение ГВГ способности фазы $PbM^{2+}B_5O_9X$, где M^{2+} - катион без неподеленной электронной пары. В данной работе была предпринята попытка синтеза, рентгенографической и ГВГ диагностики соединения $PbEuB_5O_9Cl$.

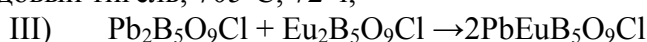
Общие схемы получения и условия твердофазного отжига искомого и исходных соединений приведены ниже:



Алундовый тигель в вакуумированной кварцевой ампуле, $1000^{\circ}C$, 5 ч, охлаждение до $400^{\circ}C$ со скоростью 3.5 град/ч;



i) Алундовый тигель в вакуумированной кварцевой ампуле, ii) открытый алундовый тигель, $705^{\circ}C$, 72 ч;



Алундовый тигель, запаянный в вакуумированную кварцевую ампулу, $700^{\circ}C$, 60 ч

Установлено, что $PbEuB_5O_9Cl$ имеет структуру хильгардита со следующими параметрами ромбической элементарной ячейки: $a = 11,331(6)$, $b = 11,438(9)$, $c = 6,829(6)$ Å. Синтезированные фазы $M'M''B_5O_9Cl$ генерировали сигнал второй оптической гармоники следующей интенсивности (в относительных единицах по кварцу, ± 0.2): 27,0 ($M' = M'' = Pb$); 2,5 ($M' = Pb, M'' = Eu$); 2,3 ($M' = M'' = Eu$).

На основе полученных данных высказана гипотеза об упорядоченном размещении атомов свинца и европия в кристаллической решетке $PbEuB_5O_9Cl$, где европий занимает катионную позицию M(2) в структуре хильгардита.

Литература

1. Белоконева Е.Л., Кабалов Ю.К., Димитрова О.В., Стефанович С.Ю (2002) Новый полиборат с высокой оптической нелинейностью $Pb_2B_5O_9Br$ из группы хильгардита // Кристаллография, т. 47, № 6, с. 1013-1017.
2. P.A.Plachinda, V.A.Dolgikh, S.Yu. Stefanovich, P.S. Berdonosov (2005) Nonlinear optical susceptibility of hilgardite-like borates $M_2B_5O_9X$ ($X=Cl, Br$) // Solid State Sciences, V. 7, p. 1194.

Обратный пьезоэффект, электромеханический гистерезис и эффект СВЧ поглощения энергии в сегнетокерамиках составов $(1-x)PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3-xPbTiO_3$ и $(1-x)PbZrO_3-xPbTiO_3$.

Есис Андрей Александрович, Гершенович Василий Владимирович

аспирант

Ростовский государственный университет, физический факультет, Научно-исследовательский институт физики, студенческо-аспирантская лаборатория,

Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: esis2005@yandex.ru

В настоящей работе объектами исследования являются твердые растворы (ТР) систем $(1-x)PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3-xPbTiO_3$ (PMN-PT), полученные колумбитным методом и $(1-x)PbZrO_3-xPbTiO_3$ (ЦТС), полученные по обычной керамической технологии с вариацией температуры спекания от $1200^{\circ}C$ до $1240^{\circ}C$ (в зависимости от состава). Выполнены детальные (различный ассортимент ТР, малый исследовательский концентрационный шаг $\Delta x = 0,005$, широкий интервал напряженностей электрических

полей, частотный диапазон $7,8 \leq f \leq 11,8$ ГГц) измерения деформации, обратных пьезомодулей электромеханического гистерезиса, спектров поглощения сверхвысокочастотной электромагнитной (ЭМ) энергии $L(f)$ ТР указанных систем. Исследования производились при комнатной температуре как на поляризованных, так и на неполяризованных образцах в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 1 мм.

Для измерения деформации ξ_3 , индуцированной приложенным к образцу электрическим полем E_3 , использовался специально сконструированный стенд, обеспечивающий измерение деформации в пределах ± 1 мкм с точностью $\pm 0,01$ мкм. При измерениях $L(f)$ использовалась установка, состоящая из генератора качающейся частоты, широкополосной микрополосковой линии (МПЛ), работающей в режиме бегущей волны, и панорамного измерителя коэффициента стоячей волны Р2-61. Измерено 8-10 образцов каждого ТР, металлические электроды отсутствовали. Благодаря тому, что ЭМ поле высокой напряженности локализовано вблизи краев полоска МПЛ, имелась возможность вызывать его взаимодействие с отдельными областями исследуемого образца, смещая последний относительно полоска МПЛ, что позволило добиваться максимального поглощения.

Определены зависимости обратных пьезомодулей d_{33} , ширины петли гистерезиса при $E = 5$ кВ/см, остаточной деформации и максимального значения величины поглощения энергии ЭМ поля от концентрации компонентов.

Установлены корреляции между положениями экстремумов исследованных характеристик и фазовыми границами в данных системах. Объяснения эффектам дано с учетом зависимостей остаточной поляризации и реверсивной диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля, а также кристаллохимических особенностей структуры ТР. Кроме того, установлено, что в указанных системах вблизи границ морфотропных областей и в окрестности псевдокубической (моноклинной) фазы (ЦТС) наблюдается резкое усиление поглощения энергии, по-видимому, за счет вклада резонансного механизма межфазных границ. Поляризация пьезокерамики практически не смещает фазовые границы системы и приводит к усилению поглощения энергии.

На основании полученных результатов выявлены ТР с максимальным значением деформации, пьезомодулей, потерь энергии ЭМ поля СВЧ диапазона, перспективные для практических применений, например, в качестве электрострикторов и поглотителей ЭМ энергии.

Силикатные материалы на попутных породах добычи алмазов

**Жуков Роман Владимирович, Алфимов Сергей Иванович, Володченко Александр
Анатольевич⁵**

аспирант

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
инженерно-экологический факультет, Белгород, Россия*

E-mail: Zhukov_roman@mail.ru

В настоящее время силикатная промышленность базируется на основе специально разрабатываемых для этих целей месторождений исходного сырья, в частности, кварцевого песка. В тоже время при разработке рудных месторождений в зону горных работ попадают сотни млн. т нетрадиционных для промышленности строительных материалов пород. Большой интерес для изучения представляют попутные породы добычи алмазов Архангельской алмазоносной провинции (ААП).

⁵ Авторы выражают признательность доценту, к.т.н. Володченко А.Н. за помощь в подготовке тезисов.

Провинция, расположенная вблизи восточного побережья Белого моря на северо-западе Русской плиты, включает более 60 трубок и силлов щелочно-ультраосновных пород (кимберлитов, пикритов, оливиновых мелилитов и базальтов). Общая площадь известных к настоящему времени объектов магматизма составляет менее 20 тыс. км² [1].

В исследовании были использованы породы месторождения им. М.В. Ломоносова (толща до 100 м) и трубки Чидвия (толща до 300 м). Ломоносовское месторождение алмазов – самое крупное в Европе, включает шесть трубок: Поморская, Ломоносова, Карпинского-1, Карпинского-2, Архангельская и Пионерская [1]. Перекрывающей породы на трубках в среднем около сорока метров. Предположительно, объем отвальных пород при добыче и обогащении руды составит около 280 млн. тонн [2]. Трубка Чидвия, как показали результаты крупнообъемного опробования, характеризуется убогой алмазонасностью. Однако уникальный состав пород трубки (прежде всего, высокое содержание сапонита), ее крупные размеры и малая мощность перекрывающих пород (1,5–20 м) указывают на целесообразность ее разведки как перспективного месторождения магнезиальных глин [3].

С учетом исследований, проведенных в БГТУ им. В.Г. Шухова, в области производства строительных материалов было выявлено, что данные породы могут использоваться в качестве компонента вяжущего для производства высокопустотного окрашенного силикатного кирпича и камня марок 250–400 и ячеисто-бетонных теплоизоляционно-конструкционных и конструкционных блоков марок D500–D1100.

Вещественный состав и свойства данных пород обуславливают высокую реакционную способность вяжущего в гидротермальных условиях, что позволяет при использовании их в качестве сырья для производства силикатных материалов сократить время изотермической выдержки в автоклаве в 2 раза, в результате чего энергозатраты на производство снижаются на 20–25%.

Таким образом, использование попутных пород в качестве сырья для производства строительных материалов позволит не только снизить содержание отходов в отвалах, но и заменить традиционное сырье более дешевыми, доступными породами Архангельской алмазонасной провинции.

Литература

1. Кротков В.В., Кудрявцева Г.П., Богатиков О.А. и др. (2001) Новые технологии разведки алмазных месторождений / Под ред. Н.П. Лаверова. М.: ГЕОС.
2. Патент RU 2206534 С04В20/06. Способ переработки отходов алмазодобывающей промышленности (варианты) / С.М. Безбородов, В.В. Вержак, Д.В. Вержак и др.
3. Вержак В.В., Головин Н.Н., Кудрявцева Г.П. и др. (2003) Щелочные ультраосновные породы Беломорья и перспективы их промышленного использования // Сырьевая база неметаллических полезных ископаемых и современное состояние научных исследований в России. М.: Изд-во ГЕОС.

Микроволновой синтез оксида цинка в солевых матрицах⁶

Закоржевский Вячеслав Владимирович

студент

*Факультет Наук о Материалах, Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Оксид цинка является многофункциональным полупроводниковым материалом и привлекает внимание исследователей в связи с обширной сферой возможных

⁶ Настоящая статья подготовлена по результатам исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 06-03-33042) и программы Фонда Содействия Отечественной Науке.

применений. Материалы на основе ZnO могут быть использованы в качестве компонентов газовых сенсоров, катализаторов, прозрачных проводников, люминесцентных материалов, солнечных батарей, полупроводниковых устройств, УФ-лазеров, пьезоэлектрических устройств.

Цель настоящей работы заключалась в разработке новой методики синтеза высокодисперсного оксида цинка в условиях микроволновой обработки в солевых матрицах и анализ влияния параметров синтеза на микроморфологию и фотокаталитическую активность получаемых порошков.

Оксид цинка синтезировали микроволновой обработкой смесей $Zn(NO_3)_2$ с избытком (80-99%) хлоридов ЩЭ (LiCl, NaCl) в течение 1-10 мин. Использование в качестве матрицы хлоридов калия и цезия представляется нецелесообразным в связи с плавлением данных солей при микроволновой обработке. Полученные порошки исследовали методами РФА, РГА, РЭМ, низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Фотокаталитическую активность синтезированных образцов исследовали в модельной реакции фотодегradации азокрасителя метилового оранжевого в водных суспензиях ZnO. По данным РЭМ, синтезированные порошки содержат значительные количества микротрубок ZnO. Исследована зависимость микроморфологии получаемого ZnO от условий синтеза (состав матрицы, продолжительность синтеза, концентрация нитрата цинка). Установлено, что порошки, синтезированные при относительно высоких концентрациях нитрата цинка (более 5%) и продолжительностях синтеза (более 4 минут), характеризуются относительно большим размером индивидуальных кристаллитов ZnO (100 нм – 150 нм) и, соответственно, низкой удельной поверхностью (~1–4 м²/г); значимой фотокаталитической активностью синтезированные таким образом образцы не обладают. Уменьшение продолжительности синтеза до 1 мин. и снижение концентрации $Zn(NO_3)_2$ до в исходной смеси 1% способствуют уменьшению размера частиц в получаемых порошках до 45-60 нм, а также существенному повышению фотокаталитической активности синтезированных порошков ZnO.

Исследование структуры поверхностного слоя при электромеханическом упрочнении углеродистых сталей

Иванников Александр Юрьевич

студент

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

E-mail: sopromat@vstu.ru

Электромеханическая обработка (ЭМО) реализуется при пропускании электрического тока большой плотности (10^8 – 10^9 А/м²) и низкого (2–6 В) напряжения через зону контакта детали и деформирующего электрода-инструмента (ролика или пластины), движущихся во взаимноперпендикулярных направлениях. При этом, в результате выделения большого количества джоулева тепла, происходит высокоскоростной нагрев локального микрообъема поверхности с одновременным его пластическим деформированием и последующее интенсивное охлаждение за счет отвода тепла в глубь металла. В результате мощного теплового воздействия на малом объеме поверхности материала формируется упрочненный «белый слой» обладающая высокой прочностью и износостойкостью.

В работе рассматриваются результаты металлографических исследований регулярных структур поверхностного слоя сталей различных марок при электромеханическом упрочнении. Показано, что при ЭМО в поверхностном слое стали формируется специфическая мартенситная структура – гарденит (бесструктурный мартенсит) – обладающая набором уникальных признаков: крайняя мелкодисперсность, отсутствие игольчатого строения мартенсита, насыщенность углеродом и другими

легирующими элементами, искаженность кристаллической структуры, высокий уровень остаточных микронапряжений и т. д. При ЭМО сталей в поверхностном слое кроме упрочненной зоны (белого слоя) присутствует также и область вторичного теплового влияния. На закаленных сталях эта область проявляется в виде зон повышенной травимости, расположенных своеобразной "прослойкой" между упрочненным белым слоем и основным металлом, которые состоят из продуктов высокоскоростного электроотпуска исходной закаленной структуры. На нормализованной стали, область вторичного теплового воздействия выявляется лишь при наложении соседних упрочненных треков одного на другой, когда последующий трек вызывает отпуск предыдущего. При этом исходно нормализованная структура стали при попадании в зону отпуска остается неизменной. Такие же области разупрочнения образуются и между отдельными фрагментами белого слоя при ЭМО переменным током.

Распределение микротвердости на поверхности углеродистых сталей зависит от первоначальной термической обработки: закалка, отпуск, нормализация, а так же от режимов электромеханического упрочнения: скорости обработки, подачи инструмента и т.д.

Показано соответствие значений микротвердости структур выявляемых в ходе металлографического исследования и экспериментального определения микротвердости в упрочненных треках. Приведены соответствующие картины распределения микротвердости по поверхности.

Найдены соотношения между предварительной термической обработкой и значением микротвердости регулярных структур формируемых в ходе ЭМО. Показано, что вид термообработки влияет на свойства формируемой поверхности, а так же качественное и количественное соотношение регулярных структур на упрочненной поверхности и как следствие, является хорошим способом позволяющим получать упрочненный слой с различной геометрией и свойствами.

Таким образом, проведенные комплексные исследования показывают, что импульсная электромеханическая обработка деталей переменным током позволяет создавать на обрабатываемой поверхности структуры, состоящие из упрочненных и неупрочненных фрагментов металла с всевозможной топографией и различными свойствами. При этом полученные в данной работе зависимости, между первоначальной термической обработкой, режимами ЭМО и характеристиками микротвердости создаваемой поверхности, позволяют целенаправленно управлять свойствами упрочненного поверхностного слоя применительно к конкретным условиям эксплуатации.

Синтез и некоторые свойства молибдат-фосфатов калия и РЗЭ (Nd-Lu, Y)

Игонькина В.В. *, Рюмин М.А. **, Комиссарова Л.Н. *

**студент*

**Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,*

*** Институт Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова*

lechkaa@mail.ru

В последние десятилетия все большее внимание исследователей привлекают сложные неорганические фосфаты переходных и редкоземельных элементов. Ранее нами были синтезированы и исследованы представители нового класса соединений со смешанными анионами – молибдат-фосфаты РЗЭ (Nd-Lu, Y) и натрия. Дальнейшие исследования молибдат-фосфатов РЗЭ были связаны с получением новых соединений состава $K_2R(MoO_4)(PO_4)$. Подобно натриевым производным, они были получены в процессе твердофазного взаимодействия двух- или трехкомпонентных систем. В качестве исходных соединений использованы K_2MoO_4 и RPO_4 или K_2MoO_4 , R_2O_3 и

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Реакция осуществлялась при температуре 750°C . Оба варианта синтеза позволили получить однофазные образцы.

Соединения $\text{M}_2\text{R}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) изоструктурны между собой и натриевым производным и кристаллизуются в ромбической сингонии. Выявлена линейная зависимость объема элементарной ячейки от радиусов РЗЭ и щелочного металла: объем элементарной ячейки калиевых производных больше, чем натриевых. Эти соединения, как их предшественники – двойные фосфаты, относятся к слоистому типу структуры. Следовательно, при замене одного PO_4 -тетраэдра на MoO_4 -тетраэдр слоистая структура сохраняется. Она образована EO_4 -тетраэдрами и RO_8 -октаэдрами. Натрий и калий располагаются в межслоевом пространстве. Соединения $\text{K}_2\text{R}(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ термически более устойчивые, чем натриевые производные. Они разлагаются с образованием K_2MoO_4 и RPO_4 . Температура разложения возрастает с уменьшением радиуса РЗЭ. Измерена проводимость $\text{M}_2(\text{MoO}_4)(\text{PO}_4)$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$; $\text{R}=\text{Gd}, \text{Dy}$) в широком интервале частот. Проводимость калиевого производного существенно меньше проводимости натриевого производного (на три порядка). Установлено, что с повышением температуры проводимость не зависит от частоты тока. В результате анализа графиков зависимости проводимости калиевых производных от температуры фазовые переходы не обнаружены.

Низшие смешанные сульфиды никеля и висмута

Исаева Анна Анатольевна, Солонченко Александр Викторович

аспирантка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва

E-mail: a_isaeva@mail.ru

Соединения, содержащие бесконечные системы связей между атомами d- и p-металлов, заслуживают особого внимания и изучения, так как сочетание атомов металлов с различным электронным строением может привести к проявлению необычных физических свойств. Работа в данном направлении представляет значительный интерес и открывает перспективы получения новых соединений с нетривиальными структурами и свойствами.

В работах К. Мариолакоса [1] сообщается о существовании в тройной системе Ni–Bi–S двух тройных фаз Ni_6BiS_3 и $\text{Ni}_{11}\text{Bi}_5\text{S}_4$ в высокотемпературных интервалах $350\text{--}580^\circ\text{C}$ и $490\text{--}620^\circ\text{C}$ соответственно. О структурах этих соединений в литературе нет данных, попыток индицирования их порошкограмм ранее не предпринималось.

В ходе данной работы была проведена оптимизация условий получения порошкообразных образцов этих фаз, изучена их термическая стабильность (характер разложения и плавления) и подобраны условия роста монокристаллов, пригодных для проведения рентгеноструктурного анализа. Рост монокристаллов исследуемых фаз осуществляли медленной кристаллизацией из раствора в расплаве флюса с использованием в качестве последнего PbCl_2 и KI. Анализ полученных монокристаллов методом РСМА позволил предположить, что состав соединения « $\text{Ni}_{11}\text{Bi}_5\text{S}_4$ » отличается от указанного в литературе и близок к Ni_2BiS . По данным ДТА подтвержден высокотемпературный интервал существования « $\text{Ni}_{11}\text{Bi}_5\text{S}_4$ » $490\text{--}620^\circ\text{C}$, установлен инконгруэнтный характер плавления соединения.

Литература

1. K. Mariolacos. «Gleichgewichtsstudien im ternären System Bi–Ni–S im Temperaturbereich $350\text{--}580^\circ\text{C}$ ». *Chem. Erde*, 46 (1987), 315.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (грант № 06-03-32789-а).

Синтез нанокompозитов ZnO/MgO из спиртовых растворов

Капитанова Олеся

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: kapitanova@mail.ru

В последнее время большое внимание исследователей уделяется разработке методов получения и изучению свойств наноструктур. Основным объектом работы были наночастицы ZnO в матрице MgO, т.е. нанокompозит ZnO/MgO. Цель работы — определение условий формирования матрицы MgO с наночастицами ZnO, синтезированной из спиртовых растворов.

Синтез нанокompозита ZnO/MgO состоял из двух стадий. На первой стадии к этанольному раствору ацетата цинка прикапывали спиртовой раствор гидроксида лития при 0°C. Для определения оптимальных условий образования наночастиц ZnO были получены кривые титрования. Размер частиц оксида цинка в спиртовых растворах ~30 Å определили по спектрам поглощения. На второй стадии к полученному раствору последовательно добавляли метанольный раствор ацетата магния и гидроксида натрия. Осадок центрифугировали, промывали и подвергали термической обработке при 400 и 500°C, в результате чего был получен нанокompозит ZnO/MgO. Отжиг при 600°C приводит к образованию твердого раствора $Zn_xMg_{1-x}O$.

На рентгенограммах образцов, отожженных при температуре 400-500°C, присутствуют пики, соответствующие как кубической структуре MgO, так и пики, соответствующие вюртцитной структуре ZnO, при температуре отжига, равной 600°C, вюртцитная фаза ZnO исчезает, остаются пики, соответствующие кубическому твердому раствору $Zn_xMg_{1-x}O$. Диаметр кристаллитов ZnO, рассчитанный по уравнению Шерера для уширения пика 002 составил 7-10 нм, как для чистого оксида цинка, так и для оксида цинка в нанокompозите с оксидом магния, что хорошо согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, представленными на

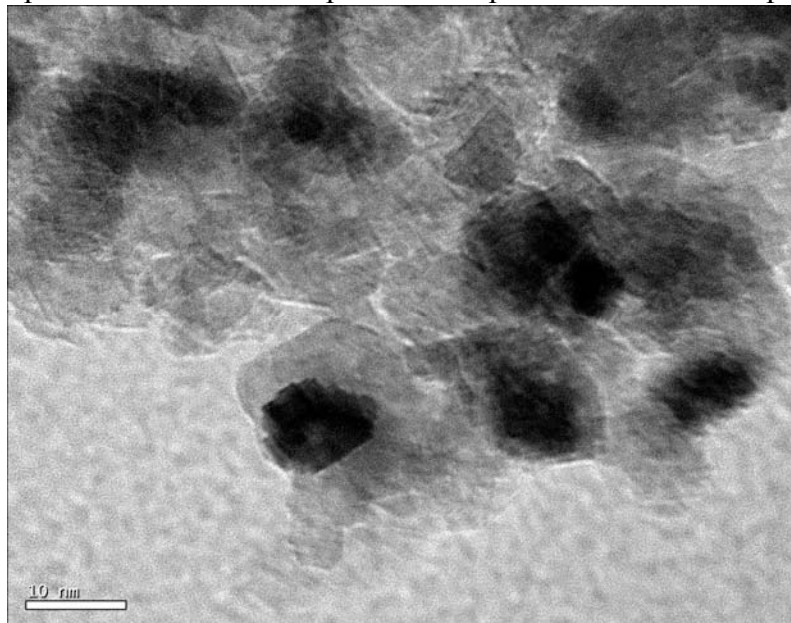


Рис.1. Темные области на микрофотографии соответствуют наночастицам оксида цинка с размерами 5-10 нм. Более светлые области соответствуют оксиду магния. Шкала, указанная на рисунке, составляет 10 нм. Для полученных нанокompозитов ZnO/MgO спектры катодоллюминесценции показали заметное смещение положения экситонного пика ZnO, что говорит об эффекте квантового ограничения для наночастиц ZnO.

Кинетика осаждения гидроксилapatита в водных растворах.

Ковалёва Елена Сергеевна⁷

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: alenakovaleva84@mail.ru

Одним из важных направлений современного неорганического материаловедения является разработка материалов имплантатов для медицины - биоматериалов. Основной неорганической составляющей костной ткани является гидроксилapatит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП), поэтому искусственные материалы на основе ГАП считаются наиболее биосовместимыми. Наиболее часто для получения порошков гидроксилapatита используют метод осаждения в водных растворах: можно получить кристаллы различной формы, размеров, разной стехиометрии (мольным отношением Ca/P) и степенью кристалличности, что во многом определяет дальнейшую область использования порошкового материала.

Несмотря на то, что многие синтетические подходы в настоящее время достаточно хорошо разработаны, проблема направленного синтеза кристаллов определенной морфологии и состава в полной мере не решена. Среди возможных факторов, которые необходимо учитывать при синтезе ГАП – начальная концентрация растворов, pH, температура синтеза, ионная сила раствора, концентрация примесных ионов, время синтеза. Помимо указанных, имеется дополнительный фактор – анионный состав раствора (т.е., состав Ca-содержащей соли). [1, p. 147].

Данная работа посвящена исследованию скорости образования гидроксилapatита в растворах с малой начальной концентрацией ионов кальция и гидрофосфата ($[\text{Ca}^{2+}]_0 = 10$ мМ и Ca/P = 1.67) методом осадительного титрования (при комнатной температуре) - фиксировалось количество щелочи KOH, добавляемой для поддержания pH в системе.

Полученные при использовании растворов солей кальция зависимости имеют вид двухступенчатой (S-образной) кривой, что характерно для реакций, протекающих с индукционным периодом. Известно, что образованию ГАП в растворах, как правило, предшествует быстрое осаждение аморфного осадка фосфата кальция. Было показано, что индукционный период, связанный с превращением аморфного фосфата кальция (АФК) в ГАП, зависит от ионного состава раствора, pH и температуры.

Литература

1. Slavica Lazic (1995) Microcrystalline hydroxyapatite formation from alkaline solutions // Journal of Cristal Growth.

Влияние ионного обмена на локальную структуру нитевидных кристаллов состава $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$

Козлова Марина Геннадьевна

аспирантка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: marina_k@mail.ru

Неорганические волокна (вискеры) – удобная форма для создания новых типов перспективных кристаллических материалов с уникальным комплексом свойств. Одной из наиболее известных адаптивных химических систем, обладающих к тому же широкой распространенностью и низкой стоимостью, малой токсичностью и экологической

⁷ Автор выражает признательность асс., к.х.н. Вересову А.Г. за помощь в подготовке тезисов.

безопасностью, является система Mn-O. Из-за ярко выраженных катионообменных и адсорбирующих свойств, сложные оксиды марганца могут использоваться как потенциальный суперионный проводник и электродные материалы, для создания ионнообменных и «молекулярных сит», катализаторов, матриц для захоронения радиоактивных отходов. Присутствие в кристаллической структуре туннелей приводит к высокой кристаллографической анизотропии и делает такие материалы важными модельными объектами для исследования влияния внедряющихся в структуру катионов на свойства конечной фазы.

В качестве одного из важнейших направлений исследований может рассматриваться введение в структуру манганитов катиона гидроксония H_3O^+ («Н-форма»). Целью данной работы являлась разработка методики получения, исследование структуры и свойств Н-формы для фаз манганитов с туннельной кристаллической структурой. Для достижения основной цели решались задачи по изучению механизма ионного обмена и анализа изменений локальной структуры образцов с помощью метода мессбауэровской спектроскопии в зависимости от их состава. Объектами исследования являлись керамические образцы и нитевидные кристаллы фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, обладающей композитной туннельной структурой.

Рост нитевидных кристаллов (толщиной 100 нм – 10 микрон и длиной до нескольких миллиметров) барийсодержащих манганитных фаз с туннельной структурой проводили при изотермическом (900-950°C) испарении флюса (расплава KCl) за счет транспорта марганецсодержащих компонентов через газовую фазу. Н-форма вискероов была впервые получена путем ионного обмена Ba^{2+} и гидратированных протонов, содержащихся в растворе концентрированной азотной кислоты. Было установлено, что образование Н-формы возможно лишь для окисляющих кислот, не образующих с компонентами вискероов нерастворимых соединений. Показано, что такая обработка ведет к деляминированию сросшихся вискероов с образованием нановолокон толщиной 30-50 нм. Исследовалась сорбционная способность полученных вискероов по отношению к ионам металлов Ag^+ , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} .

Образование Н-формы было доказано с помощью РФА (уменьшение параметров решетки с сохранением основного структурного мотива), ТГА, ДТА, ИК-спектроскопии и ЯМР. Локальная структура манганитов исследована методом мессбауэровской спектроскопии. Установлено, что зондовые атомы железа преимущественно входят в позиции атомов марганца в октаэдрическом кислородном окружении, и находятся в степени окисления +3. При этом спектральные характеристики компонент мессбауэровских спектров в существенной степени зависят от искажений полиэдров, существующих в исходной структуре и определяющихся как типом сочленения полиэдров каркаса, так и распределением металлических атомов в туннелях структуры.

Синтез и свойства мезопористого оксида титана с высокой удельной площадью поверхности

Колесник Ирина Валерьевна

Студентка

Факультет Наук о Материалах.

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова

kolesnik@inorg.chem.msu.ru

Мезопористые оксиды переходных элементов привлекают внимание ученых благодаря своим уникальным каталитическим и адсорбционным свойствам. Так, оксид титана считается перспективным фотокаталитическим материалом, а также носителем для катализаторов. Для применения оксида титана в катализе важны такие параметры, как удельная площадь поверхности, степень кристалличности и соотношение

кристаллических модификаций (анатаза, рутила, брукита). Широко известный подход, связанный с прокаливанием гелей, полученных путем гидролиза различных соединений титана, приводит к получению оксида титана во всех трех модификациях, однако он не позволяет получать материалы, удельная площадь поверхности которых превышает $100 \text{ м}^2/\text{г}$. Гидротермальная обработка позволяет синтезировать пористый TiO_2 с различной морфологией (нанотрубки, пористые микрочастицы), однако по литературным данным удельная площадь поверхности таких материалов не превышает $270 \text{ м}^2/\text{г}$.

В данной работе предложен и успешно реализован не гидротермальный метод синтеза мезопористого оксида титана путем гидролиза $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ и $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ в присутствии поверхностно активных веществ (полиэтилен оксид триблок сополимера P123 и $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$). Удаление ПАВ проводили путем отжига в токе кислорода при 330°C . Полученные материалы были исследованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и капиллярной конденсации при 77 K . Показано, что при прокаливании происходит частичная кристаллизация TiO_2 с образованием анатаза. Данные капиллярной конденсации азота свидетельствуют о формировании мезопористой структуры: изотермы адсорбции-десорбции относятся к IV типу, удельная площадь поверхности, рассчитанная по методу БЭТ составляет от 120 до $500 \text{ м}^2/\text{г}$, а средний диаметр пор составляет 22 \AA для образцов, полученных с использованием $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ и 50 \AA для образцов, полученных с использованием P123. Таким образом, полученные мезопористые образцы оксида титана являются перспективными материалами для использования в катализе.

Нейтроннографическое и рентгенографическое исследование рентгенаморфного гидрида CeNi_2D_4

Кондрашов С.В.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

В настоящей работе был синтезирован и исследован рентгенаморфный гидрид состава CeNi_2D_4 .

Исходный интерметаллид CeNi_2 был приготовлен методом дуговой плавки, структура полученного образца была исследована рентгенодифракционным методом. Показано, что интерметаллид представляет собой фазу Лавеса типа C15 с параметром ячейки 7.21 \AA с незначительными включениями примесных фаз.

Гидрирование образца проводилось при комнатной температуре и давлении водорода 13 атм. Количество абсорбированного дейтерия было рассчитано на основании данных по исходному и конечному давлению с учетом объемов используемых автоклавов.

Показано, что в данных условиях происходит аморфизация металлической матрицы, при этом процесс протекает не до конца и в полученном образце имеется некоторое количество исходного интерметаллида.

Нейтроннографические измерения проводились на дифрактометре «ДИСК» в РИЦ Курчатовский институт. Определены структурные факторы синтезированного дейтерида и на основе сопоставления рентгенографических и нейтроннографических данных выделен вклад, обусловленный атомами дейтерия.

На основе полученных и более ранних данных высказано предположение о природе образования аморфного CeNi_2D_4 .

Применение нанопорошка алюминия для получения водорода

Копытова А. И., Годымчук А.Ю., Астанкова А.П.

студентка

*Томский политехнический университет, кафедра экологии и безопасности
жизнедеятельности, Томск, Россия*

E-mail: godymchuk@mail.ru

Успехи в развитии ряда водородных технологий (топливные элементы, металлгидридные, транспортные системы и другие) продемонстрировали, что использование молекулярного водорода в качестве источника энергии приводит к качественно новым показателям в работе систем и агрегатов. Несмотря на множество существующих методов получения водорода ученые продолжают искать простой, эффективный, более того мобильный способ выделения водорода, чтобы исключить проблему хранения водорода.

В настоящее время одним из основных методов получения водорода является электролиз воды и сжигание углеводородов. Методы разложения воды постепенно дорожают, а сжигание органических веществ сопровождается выделением большого количества загрязняющих атмосферу веществ. При взаимодействии металлов с водой таких недостатков нет. В то же время щелочные и щелочноземельные металлы пожароопасны, быстро окисляются на воздухе и растворяются в воде, а бериллий даже токсичен. У алюминия ни одного из этих недостатков нет. Всегда покрытый плотной пленкой оксида, он при всей своей химической активности почти не окисляется на воздухе. При этом алюминий как источник водорода в среде доступных металлов является самым эффективным – стехиометрически нужно 18 г Al для получения 1 моля H_2 , в то время как Mg требуется 24г.

При взаимодействии алюминия с водой, во-первых, выделяется молекулярный водород, во-вторых, выделяется относительно большое количество тепла, и, в-третьих, образуются очень ценные и широко используемые в промышленности продукты – оксиды и гидроксиды алюминия; при этом при нормальных условиях из 1 грамма Al можно получить ~ 1,25 литра H_2 . Но, не смотря на то, что этот метод является практически безотходной и окупаемой технологией, его развитие с целью получения водорода ограничивается недостатком сведений системе «дисперсный алюминий – вода».

Целью настоящей работы являлось установление оптимального соотношения Al и воды при получении водорода для достижения максимальной степени превращения нанопорошка алюминия.

Для исследований использовался нанопорошок алюминия, полученный с помощью электрического взрыва проводников на установке ФГНУ «НИИ высоких напряжений» (г.Томск). Содержание металлического Al в нанопорошке составляло 91-93%мас. Водные суспензии приготавливались на основе нанопорошка алюминия и подогретой дистиллированной воды водные суспензии при различном массовом соотношении $H_2O:Al$. После нагревания суспензии до определенных температур проводилась запись температурных кривых в процессе выделения водорода, а также изучались твердые продукты взаимодействия нанопорошка алюминия и воды (оксиды и гидроксиды алюминия).

Экспериментально установлено, что максимальная степень превращения (96-99%мас.) достигалась при соотношении $H_2O:Al=8\div 26$. Скорость выделения молекулярного водорода зависела от содержания нанопорошка в воде и температуры предварительного нагрева суспензии (60-66⁰С).

Стоимость "продуктов" $Al(OH)_3$ такого водно-алюминиевого химического источника водорода вполне соизмерима со стоимостью исходного алюминия, а масса их при этом в три раза больше массы исходного алюминия.

Комплексы цинка(II) с основаниями Шиффа: синтез и фотолюминесцентные свойства

Котова Оксана Вячеславовна

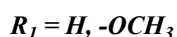
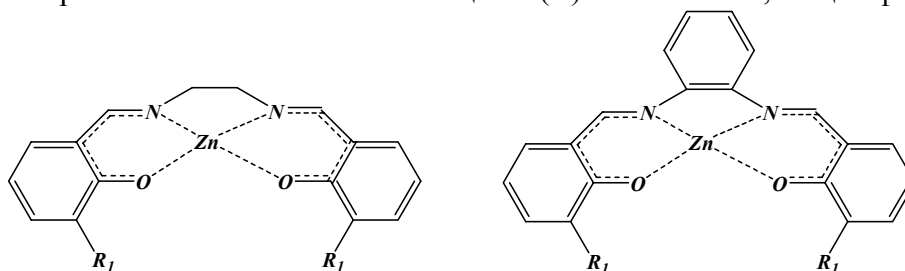
аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: kotova@inorg.chem.msu.ru

В настоящее время координационные соединения переходных металлов с основаниями Шиффа привлекают все большее внимание исследователей благодаря развитию методов синтеза новых комплексов и расширению возможностей их применения в катализе и материаловедении. Основания Шиффа, производные этилендиамина и салицилового альдегида (H_2Salen) широко используются в качестве селективных реагентов в процессах окисления-восстановления и веществ, способных модифицировать нуклеиновые кислоты. Интересным является изучение фотолюминесцентных характеристик таких комплексов, так как они могут быть использованы в качестве фотолюминесцентных меток в медицинской диагностике, биологии клетки и как эмиссионные слои в структуре органических электролюминесцентных устройств (ОЭЛУ).

В данной работе в качестве объектов исследования нами были выбраны основания Шиффа, производные этилендиамина, 1,2-фенилендиамина с салициловым альдегидом и орто-ванилином и комплексы цинка(II) на их основе, общей формулы:



Синтез оснований Шиффа и комплексов цинка(II) осуществляли по стандартной методике [1, 2]. Состав полученных соединений подтверждали по совокупности данных элементного, ИК спектроскопического, ПМР, термического и фотолюминесцентного анализов. Комплексы цинка(II) с основаниями Шиффа термически устойчивы до температур $\sim 300-500^\circ C$ и обладают интенсивной фотолюминесценцией, что делает их перспективными электролюминесцентными материалами для использования в структуре ОЭЛУ. Показано, что введение различных заместителей в структуру основания Шиффа приводит не только к изменению термической устойчивости комплекса, но и позволяет сместить полосу люминесценции в длинноволновую или коротковолновую области.

Литература

- [1] G.O. Duek, R.H. Holm (1961) A Proton resonance study of bis-(acetylacetonate)-ethylenediimine and related Schiff bases // Contribution from the department of chemistry, Harvard university, Chembridge 38, Massachusetts, Vol. 83, p. 2099-2104.
- [2] P.G. Cozzi (2004) Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects // Chemical Society Reviews, № 33, p. 410-421.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-33090, 04-02-17040).

Рост нитевидных кристаллов SnO₂

Кочергинская Полина Борисовна, Иткис Даниил Михайлович, Гудилин Евгений Алексеевич, Третьяков Юрий Дмитриевич

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: piromaniya@mail.ru

Очень важной задачей газовой сенсорики является создание пороговых датчиков, реагирующих на превышение допустимого содержания взрывоопасных и вредных для здоровья веществ, а также анализ состава атмосферы или газовых смесей. Требования к идеальному газовому сенсору – малая цена, малые размеры, хорошее отношение сигнал/шум, простота и надежность конструкции, обратимость реакции на газы, селективность, нечувствительность к отравлению, быстрое действие, совместимость с электроникой, температурная и временная стабильность. Этим требованиям наилучшим образом отвечают сенсоры на основе металлооксидных соединений, среди которых много внимания сегодня уделяется двуокиси олова SnO₂. Свойство диоксида олова изменять свою проводимость в присутствии молекул газов восстановителей и окислителей и лежит в основе их работы. Благодаря своим уникальным физико-химическим характеристикам SnO₂ может использоваться как материал для сенсоров NO_x, CO, O₂, H₂ и C₂H₅OH. Было показано [1], что увеличение соотношения объема к площади поверхности SnO₂ приводит к осязательному изменению чувствительности сенсора. Это делает интересным получение наноструктурированных форм оксида олова (IV).

В данной работе предложена простая методика синтеза нитевидных микро- и нанокристаллов SnO₂ путем термического испарения SnO в токе азота с примесью кислорода. Рост нановискеров производился на различных подложках: на монокристаллическом кремнии, на монокристаллическом MgO и на Pt. Микроструктура полученных образцов охарактеризована методами оптической и сканирующей электронной микроскопии. Присутствие застывших капель на вершинах растущих вискероидов может свидетельствовать о том, что рост кристаллов происходит по механизму «пар – жидкость – кристалл». Элементный состав растущих вискероидов подтвержден методом рентгеноспектрального микроанализа.

Литература

1. Niranjana S.Ramgir, Imtiaz S.Mulla, Kunjukrishna P.Vijayamohan (2005) Sensors and Actuators.
1. Г. Брауэр (1985) Оксид олова (II) SnO // Руководство по неорганическому синтезу Том 3. М.

Пьезо- и диэлектрические свойства структурированных 0–3-комполитов на основе сегнетопьезокерамики

Криворучко Андрей Владимирович¹, Тополов Виталий Юрьевич

¹студент

Ростовский государственный университет, физический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kolandr@aaanet.ru

Интересным примером новых пьезоактивных материалов является полученный и исследованный авторами работы [1] композит «сегнетопьезокерамика (СПК) на основе PbTiO₃ – эпоксидная резина» со связностью 0–3. Использование электрофореза для

структурной модификации композита позволяет формировать анизотропные структуры, содержащие вытянутые вдоль оси поляризации СПК включения. Цель настоящего сообщения – проанализировать влияние СПК включений на пьезо- и диэлектрические свойства данного 0–3-композита.

Важным методом исследования эффективных электромеханических свойств матричных композитов является метод регуляризации структуры [2], заключающийся в замене реального материала с определенной степенью разупорядоченности расположения и неправильности формы включений материалом с периодическим расположением включений правильной геометрической формы. Наше рассмотрение проводится в рамках модели 0–3-композита «СПК – полимер» со сфероидальными включениями [3], периодически расположенными в протяженной матрице и описываемыми в прямоугольной системе координат $(X_1X_2X_3)$ уравнением $(x_1/a_1)^2 + (x_2/a_1)^2 + (x_3/a_3)^2 = 1$, где a_i – длины полуосей сфероиды. Предполагается, что композит поляризован вдоль оси OX_3 . Его эффективные упругие, пьезо- и диэлектрические свойства, зависящие от объемной концентрации m СПК включений и отношения $\rho = a_1/a_3$, определяются по схеме метода эффективного поля [3] в длинноволновом приближении. Установлено, что среди пьезокоэффициентов d_{3j}^* , e_{3j}^* , g_{3j}^* и h_{3j}^* ($j = 1; 3$) исследуемого композита на основе $PbTiO_3$ наибольшую чувствительность к изменению m и ρ обнаруживают g_{33}^* , причем $\max g_{33}^*(m) / g_{33}^*(1) \approx 3 \dots 10$ в интервале $0,01 \leq \rho \leq 0,20$. При данных ρ и $0 < m \leq 0,40$ факторы пьезоэлектрической анизотропии изменяются в интервалах $d_{33}^*(m) / d_{31}^*(m) \approx -5 \dots -3$ и $e_{33}^*(m) / e_{31}^*(m) \approx 9 \dots 130$. Различия между численными значениями факторов анизотропии связаны с присутствием сильно вытянутых вдоль оси OX_3 СПК включений и с различиями между упругими свойствами компонентов.

Хорошее согласие между экспериментальной [1] и расчетной концентрационными зависимостями отношения диэлектрических проницаемостей $\epsilon_{33}^{*\sigma}(m) / \epsilon_{33}^{*\sigma}(1)$ при $0 < m \leq 0,40$ наблюдается в случае, когда структурированный композит содержит вытянутые сфероидальные включения с $\rho \approx 0,13 \dots 0,19$. Отношение $\epsilon_{33}^{*\sigma}(m) / \epsilon_{33}^{*\sigma}(1)$ для неструктурированного композита [1] может аппроксимироваться участками кривых, рассчитанных для $\rho \approx 0,32 \dots 0,50$.

Литература

1. Wilson S.A., Maistros G.M., Whatmore R.W. (2005) Structure modification of 0–3 piezoelectric ceramic/polymer composites through dielectrophoresis // J. Phys. D: Appl. Phys. - Vol. 38, N 2. - P.175-182.
2. Хорошун Л.П., Маслов Б.П., Лещенко П.В. (1989) Прогнозирование физико-механических свойств пьезоактивных композитных материалов. Киев: Наук. думка.
3. Глушанин С.В., Тополов В.Ю., Криворучко А.В. (2004) Нетривиальное поведение пьезокоэффициентов 0–3-композитов «керамика модифицированного $PbTiO_3$ – полимер» // Письма ЖТФ. - Т. 30, N 20. - С.69-75.

Композиционные керамические материалы для костных имплантатов на основе фосфатов кальция с регулируемым пределом резорбирования.

Кузнецов А. В., Сафронова Т.В.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: ant2121kuz@rambler.ru

Сегодня во всем мире идет активный поиск материалов для введения в организм человека с целью диагностики, лечения или замены каких-либо органов и тканей.

Высока потребность в костных имплантатах. Особый интерес у медиков вызывают керамические материалы, близкие по химическому составу к костной ткани. Это, в первую очередь, материалы на основе гидроксилатапата кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП), идентичного биоминералу человеческой кости. ГАП обладает наибольшей биорезистивностью (сопротивляемостью к растворению в среде организма). Часто методика лечения требует использования материалов, обладающих резорбируемостью (постепенным или полным растворением в организме по мере нарастания новой кости). Наиболее изученными материалами с резорбируемой фазой являются материалы, содержащие трикальцийфосфат (ТКФ). Керамические материалы, содержащие в качестве резорбируемой фазы пирофосфат кальция (ПФК), почти не рассматривались.

Целью настоящей работы являлась разработка многофазного материала в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ с повышенной биорезорбируемостью, обусловленной присутствием ПФК и исследование процессов, происходящих при получении многофазной керамики на основе ГАП и ПФК, образованного из CaHPO_4 .

Порошки ГАП и монетита синтезировали методом осаждения из водных растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (концентрация 0.5M) и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (концентрация 0.3M), ГАП при $\text{pH}=9$ и $T=60^\circ\text{C}$, монетит при $\text{pH}=4-5$ и $T=20^\circ\text{C}$. Керамика была изготовлена из смесей порошков ГАП ($\text{Ca/P}=1.67$) и монетита ($\text{Ca/P}=1$). Соотношение компонентов ГАП:монетит варьировали от 0:100 до 100:0 с интервалом 20%. Исходные порошки и смеси были исследованы с помощью РФА, термогравиметрического анализа, дилатометрии и электронной микроскопии. Определены линейная усадка, плотность, исследована микроструктура и фазовый состав керамики после обжига при 900, 1000, 1100 $^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 6 часов.

По данным РФА и ДТА полученные порошки ГАП и монетита содержали нитрат аммония в качестве примеси. Изменение насыпной плотности смесей порошков от состава нелинейно, что объясняется различной морфологией частиц ГАП (форма частиц, близкая к изометричной) и монетита (пластинки). Переход монетита в пирофосфат кальция наблюдали в интервале температур 350 – 500 $^\circ\text{C}$. В присутствии ГАП — в интервале 400 – 500 $^\circ\text{C}$. Для составов, содержащих пирофосфат кальция и ГАП в интервале температур 600 – 1050 $^\circ\text{C}$ наблюдали значительную потерю массы, которая может быть объяснена взаимодействием присутствующих фаз с образованием ТКФ. Данные РФА образцов, обожженных при температурах 900, 1000, 1100 $^\circ\text{C}$, подтвердили ожидаемую многофазность материала (фазы: ГАП, ПФК, ТКФ) для составов, содержащих ГАП и монетит. Дилатометрические кривые для ГАП и монетита (пирофосфата кальция) имеют различный характер. Для ГАП уплотнение начинается после 600 $^\circ\text{C}$, для монетита (ПФК) до температуры 1000 $^\circ\text{C}$ на кривой непрерывной усадки наблюдали 2 ступени. Интервалы 450 – 550 $^\circ\text{C}$ и 800 – 930 $^\circ\text{C}$. Характер дилатометрических кривых для составов, содержащих ГАП и монетит (ПФК) близок к составу 100% монетита (ПФК).

После обжига при 1100 $^\circ\text{C}$ в течение 6 часов линейная усадка керамики на основе ГАП составляла 21 %, на основе ПФК, сформировавшегося из монетита, и смесей линейная усадка не превышала 11%.

Полученная керамика, фазовый состав которой представлен ГАП, ПФК и ТКФ, может рассматриваться как биосовместимый биоактивный материал с регулируемым пределом резорбирования.

Цементные материалы на основе полиакрилатов алюминия

*Кузнецов Александр Викторович*⁸

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: akdelta@bk.ru

Цементы - это порошковые системы, которые при добавлении жидкой фазы, в течение непродолжительного времени самопроизвольно твердеют при комнатной температуре. Причиной затвердевания (цементирования) является протекание той или иной химической реакции между компонентами смеси (часто кислотно-основной).

Цементная масса может быть использована для заполнения полостей в зубах, если при этом выполняется ряд свойств: паста должна быть белого цвета, обладать хорошей адгезией к тканям дентина, а образовавшийся после цементирования камень должен быть практически нерастворим в слюне и обладать комплексом механических свойств: прочностью, трещиностойкостью и другими.

Неорганической компонентой зубов являются фосфаты кальция, г.о. в форме апатита. Цементные материалы на основе фосфатов кальция характеризуются низкой механической прочностью (прочность на сжатие < 30 МПа). Поэтому на практике широко используются композиционные материалы, содержащие полимер и силикаты кальция, алюминат кальция либо биостекла. [1, p.5193]

Целью данной работы является изучение модельных цементных смесей на основе гидроксида алюминия (для улучшения прочностных характеристик) и полиакриловой кислоты (ПАК), присутствие которой должно обеспечивать адгезию к тканям дентина. Литературные данные по механическим свойствам этой системы практически отсутствуют.

Задачами работы были синтез и диспергирование компонентов цементов, поиск оптимальных соотношений гидроксид алюминия – раствор ПАК, обеспечивающих необходимые механические характеристики, а также оптимизация технологии приготовления цементной пасты.

В ходе работы было показано протекание цементирующей реакции между компонентами при комнатной температуре (соотношение по массе ПАК-гидроксид алюминия 1:10), целесообразность применения воды в качестве жидкой фазы цемента и тонкой смеси порошков гидроксид алюминия – ПАК в качестве твердой фазы. По данным электронной микроскопии (РЭМ) процессы цементирования на начальной стадии протекают в небольших областях (характерный размер ~10 мкм), равномерно распределенных по объему материала.

В дальнейшем планируется изучение смесей с соотношением по массе ПАК-гидроксид алюминия >1:10, временной анализ изменения механических свойств цемента, а также применение прессования при формовании образцов для дополнительного уплотнения материала.

В работе использованы следующие методы исследования: РФА, седиментационный анализ, ИК-спектроскопия, РЭМ.

Литература

1. В. Fennell, R.G. Hill (2001) The Influence of poly(acrylic acid) molar mass and concentration on the properties of polyalkenoate cements // Journal of Materials Science.

⁸ Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Путляеву В.И. за помощь в подготовке тезисов.

Синтез магнитных стеклокерамических композитов, содержащих (La,Sr)MnO_{3-δ}.**Кушнир Сергей Евгеньевич, Зайцев Дмитрий Дмитриевич***студент**Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: kushnirsergey@gmail.com*

В кристаллитах манганита (La,Sr)MnO_{3-δ} наблюдается зависимость электрического сопротивления от внешнего магнитного поля - так называемый эффект колоссального магнетосопротивления. Общее магнетосопротивление материала можно дополнительно увеличить за счёт эффекта туннельного магнетосопротивления, получив композит с тонкими диэлектрическими прослойками между проводящими ферромагнитными частицами манганита. В качестве такого композита может выступать стеклокерамика. Ранее были описаны стеклокерамические композиты содержащие (La,Sr)MnO_{3-δ}, но при этом использовалась двухступенчатая методика синтеза. На первом этапе получали манганит, а на втором его смешивали со стеклом и подвергали смесь термической обработке. В данной работе была предпринята попытка синтезировать композит непосредственной кристаллизацией оксидного стекла.

В ходе выполнения работы были синтезированы стёкла четырёх номинальных составов: {La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ}+SrB₂O₄} (I), {La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ}+Sr₂B₂O₅} (II), {La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ}+Sr₃B₂O₆} (III), {La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ}+SrB_{1.5}Bi_{0.5}O₄} (IV). Синтез стёкол проводился быстрой закалкой оксидного расплава. Расплав составов I и IV получали в печи при температуре 1400°C, а составов II и III при помощи плазменной дуговой горелки. Синтезированные стёкла были подвергнуты термической обработке при температурах 600 - 950°C.

Полученные таким способом образцы стеклокерамики были исследованы методами рентгенофазового анализа, магнитометрии (весы Фарадея), сканирующей электронной микроскопии и дифференциального термического анализа.

Намагниченность образцов, синтезированных двухчасовым отжигом стёкол номинальных составов I-IV, достигала величин 16.1, 14.0, 9.8 и 6.3 э.м.е./г, соответственно. Образец стеклокерамики, синтезированный 24 часовым отжигом состава I, характеризовался намагниченностью 20.2 э.м.е./г.

Работа была выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект 06-03-32902).

Ni_{6-x}AlS₂ И Ni_{6-x}AlSe₂: синтез и характеристика первых низкоразмерных блочных хальгенидов, содержащих алюминий**Литвиненко Ольга Николаевна***студентка**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия**E-mail: lit-vi@yandex.ru*

Соединения с гетерометаллическими связями привлекают исследователей разнообразием структур (как электронных, так и кристаллических) и необычными свойствами. Для нас наибольший интерес представляли низкоразмерные соединения, содержащие бесконечные системы связей между d- и p-металлами. Одними из таких соединений являются смешанные халькогениды никеля – p-элементов состава Ni₆MQ₂ (M – неперегородный металл; Q = S, Se, Te). Такие фазы известны для металлов 13-15 групп 3-5 периодов, но не обнаружены для 6-го периода (Tl, Pb и Bi). При этом, среди p-элементов этой части периодической таблицы остался только один, для которого не

проводились попытки получения аналогов фаз типа 6:1:2 - это алюминий. В то же время, существование интерметаллического соединения Ni_3Al дает основание предполагать возможность получения бесконечных систем гетерометаллических связей Ni-Al.

Для синтеза новых фаз в системах с алюминием использовался высокотемпературный ампульный способ: стехиометрические смеси элементарных Ni, Al и Q (Q=S, Se, Te) помещали в кварцевые ампулы, вакуумировали их до остаточного давления $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и отпайвали. Образцы отжигали в печи при $750^\circ C$ в течение 55 часов с последующим охлаждением со скоростью $\sim 2^\circ C$ в час. Работа в системах Ni-Al-Q осложнялась тем, что Al_2O_3 – возможный побочный продукт реакции – быстро гидролизует на воздухе. Поэтому все работы с продуктами проводились в сухой камере (вымораживание жидким азотом). Образцы для РФА готовились с использованием вазелинового масла. По результатам РФА в системах Ni-Al-S и Ni-Al-Se были обнаружены две новые фазы $Ni_{6-x}AlS_2$ и $Ni_{6-x}AlSe_2$, рентгенограммы которых были проиндексированы в предположении об их изоструктурности $Ni_{6-x}InSe_2$ ($a=3.6797(5)$ Å, $c=18.844(4)$ Å).

Полученные параметры элементарных ячеек подтверждают, что фазы $Ni_{6-x}AlS_2$ ($a=3.5232(19)$ Å, $c=18.004(17)$ Å) и $Ni_{6-x}AlSe_2$ ($a=3.576(3)$ Å, $c=18.466(22)$ Å) являются блочными и построены аналогично ранее полученным. Кроме того, определенные нами параметры элементарных ячеек вписываются в общую картину изменения параметров, характерную для подобных соединений. Так при замене S на Se и при изовалентном замещении наблюдается увеличение параметров a и c , а при гетеровалентном замещении атома M в $Ni_{6-x}MQ_2$ – увеличение параметра a и уменьшение параметра c при переходе в следующую группу.

Для получения информации о химических связях в полученных нами соединениях и о возможных физических свойствах новых фаз были проведены неэмпирические квантовохимические расчеты электронной структуры $Ni_{6-x}AlSe_2$ (метод Хартри-Фока, CRYSTAL98, базисные наборы Хэя-Уодта). По данным расчетов зонная структура данной фазы близка к структурам ее индиевого и оловянного аналогов.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 06-03-32789а) и программы Президиума Российской Академии Наук «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе».

Тепловизионный метод обнаружения дефектов в элементах конструкций

Литвиненко Антонина Викторовна

аспирант

*Российский Государственный Технологический Университет имени К.Э. Циолковского,
факультет «Прикладная математика, механика и информатика», Москва, Россия*

E-mail: a_mati@mail.ru

В последнее время для контроля качества исходных материалов, применяется тепловой метод, который получил распространение в бесконтактном и в контактном вариантах. Тепловые методы неразрушающего контроля, позволяют получать информацию о параметрах и качестве изделий и материалов по распределению температуры их поверхности. Эти методы характеризуют причину возникновения температурных полей на поверхности изделия, поскольку градиенты температур, связанные с дефектами, возникают вследствие непропорционального выделения тепловой энергии или неравномерного распространения тепла в материале изделия.

Дистанционно измерять температуру и формировать тепловое изображение исследуемого объекта позволяют тепловизионные или инфракрасные камеры. Развитие инфракрасной техники позволило провести первые бесконтактные измерения

термоупругого эффекта, которые подтвердили существование адиабатических условий в широком диапазоне практически используемых схем испытаний материалов. Явление, известное как термоупругий эффект, представляет собой изменение температуры, сопровождающее адиабатическую упругую деформацию тела. Эта теория дает линейные соотношения между изменением суммы главных напряжений и вызванным им изменением температуры тела. Используя известные соотношения между, удельной теплоемкостью при постоянном давлении, а также выразив нормальные деформации через нормальные напряжения, можно записать $\Delta T = -K_m T \Delta \sigma$. Это общее соотношение позволяет количественно оценить напряжения по изменениям температуры, используя теоретическую или экспериментальную калибровку инфракрасного прибора для дистанционного измерения напряжений. Бесконтактный принцип измерения означает, что при наличии визуальной связи между испытуемым объектом и сканирующей частью прибора можно получить информацию о напряженном состоянии объектов сложной конфигурации. Эти вместе взятые факторы означают, что сложные формы, криволинейные поверхности и сборочные единицы могут сравнительно просто быть изучены с получением полей напряжений. Примером являются турбинные лопатки.

Исследование деформирования и разрушения материалов с регистрацией термограмм и измерением температуры основано на явлении теплового эффекта, сопровождающего процессы деформации. При упругой деформации растяжение наблюдается охлаждение материала, при упругом сжатии – нагрев. Переход в пластическую стадию процесса деформирования сопровождается появлением необратимых пластических деформаций, выделением и рассеиванием энергии в виде тепла. Тепловизоры с достаточно высокой температурной чувствительностью и подходящим рабочим диапазоном измеряемых температур можно использовать для визуального исследования тепловых полей объектов в процессе их деформирования по интенсивности сопровождаемого эти процессы инфракрасного излучения. При этом тепловые поля объектов, локально разогретых в процессе пластического деформирования, можно отобразить в виде термограммы.

При наличии высокочувствительных быстродействующих инфракрасных камер, тепловизионные методы можно успешно применять в дефектоскопии изделий и исследовании деформирования и разрушения элементов конструкций с концентраторами напряжений. При сканировании объекта можно осуществлять контроль качества и оценивать надежность изделий. Выявление дефектов в этом случае производится без искажения тепловых и других характеристик изделия, т.к. сканирование осуществляется на расстоянии от объекта.

Синтез кобальтсодержащих нанокомпозитов на основе цеолита ZSM-5 и мезопористых алюмосиликатов Al-MCM-41

Лукацкая Мария Романовна

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: lukatsk@inorg.chem.msu.ru

В настоящее время большой интерес вызывают получение и исследование наноматериалов, что связано со значительным изменением свойств вещества (в первую очередь оптических и магнитных) при переходе к частицам, у которых хотя бы один из линейных размеров составляет менее 100 нм. Так при уменьшении диаметра частиц ферромагнетика наблюдается его переход в суперпарамагнитное состояние, которое характеризуется нулевым значением коэрцитивной силы. Значительно повысить температуру блокировки возможно путем применения сильно анизотропных

наночастиц, что позволяет рассматривать их как перспективный материал для создания устройств высокой плотности записи информации.

Помимо перехода в суперпарамагнитное состояние наночастицы отличаются высокой реакционной способностью и склонностью к агрегации. Для стабилизации наночастиц обычно применяют подход, связанный с их инкапсуляцией в полости инертных матриц. Данный метод позволяет как защитить частицы от взаимодействия друг с другом и внешней средой, так и задавать их форму. Например, при использовании матриц с системой одномерных каналов рост частиц ограничен стенками пор, вследствие чего происходит формирование нитевидных наночастиц с большим параметром анизотропии. В качестве подобных матриц в работе были использованы алюмосиликаты с упорядоченной системой одномерных пор, такие как ZSM-5 (цеолит, структурный тип MFI) и Al-MCM-41.

Получение матриц проводилось гидротермальной обработкой гелей, содержащих источники алюминия, кремния и темплат. Кобальтсодержащий прекурсор в полости матрицы вводили методом катионного обмена в водных растворах солей кобальта, а так же путем пропитки матриц раствором карбонила кобальта в мезителене. Полученные образцы отжигали в токе водорода при различных температурах. Исходные матрицы и нанокомпозиты были исследованы с помощью РФА, количественного химического анализа, капиллярной адсорбции азота при 77 К и магнитных измерений.

По данным рентгенофазового анализа полученный цеолит соответствует структурному типу MFI, других фаз не обнаружено. Термическое разложение карбонила кобальта в полостях цеолита не вызывает разрушения структуры, однако при температурах отжига 400 °С и выше наблюдается формирование крупных частиц кобальта на внешней поверхности матрицы. Данные магнитных измерений указывают на ферромагнитное поведение образцов. Намагниченность нанокомпозитов увеличивается при повышении температуры отжига. Максимальное значение коэрцитивной силы 800 Э соответствует температуре обработки 300 °С.

Помимо этого в работе было проведено исследование влияния диаметра пор и заряда матрицы на магнитные свойства нанокомпозитов. В качестве матрицы с изменяемыми пористостью и составом были взяты мезопористые алюмосиликаты структурного типа MCM-41. Варьирование параметров матрицы проводилось на стадии синтеза путем подбора темплата ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$, $n=12-18$) и соотношения Al:Si.

Синтез тонких пленок никелата самария из гетеробиметаллического прекурсора (NiSalen)Sm(NO₃)₃·H₂O

Макаревич Артем Михайлович

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: art@mail.ru

Никелаты РЗЭ состава $RNiO_3$ благодаря своим уникальным физическим свойствам могут применяться в различных областях современной промышленности. Резкий температурный переход диэлектрик-металл делает их перспективными при использовании в качестве материалов для изготовления болометров, датчиков и сенсоров. Однако никелаты тяжелых РЗЭ (начиная с самария) являются термодинамически неустойчивыми. В виде керамики данные соединения могут быть получены только при высоких значениях давления кислорода ($10^2 - 10^3$ кбар). Другим подходом к решению этой проблемы является синтез никелатов РЗЭ в виде тонких эпитаксиальных пленок. Одним из наиболее распространенных способов получения пленок неустойчивых никелатов РЗЭ является метод осаждения прекурсоров на

перовскитоподобные подложки из газовой фазы (метод MOCVD). Однако до настоящего времени все попытки получения никелатной фазы с использованием летучих гетерометаллических комплексов не увенчались успехом. В данной работе исследуется возможность получения тонких пленок никелата самария из гетерометаллических прекурсоров.

В качестве прекурсоров для синтеза тонких пленок сложных никелатов предложены 4f,3d-гетеробиметаллические комплексы (ГБМК) состава $[(MQ)Ln(NO_3)_3(H_2O)_n]$, где координационные соединения 3d-металлов (MQ) выполняют функцию нейтральных лигандов, насыщая координационную сферу ионов РЗЭ в их соединениях с лигандами низкой дентатности ($Ln(NO_3)_3$). Центральный ион РЗЭ координирует эти «лиганды» MQ, где H_2Q – O,N-тетрадентатные основания Шиффа, через стерически доступные донорные атомы кислорода. В предлагаемом методе синтеза сочетаются три важных фактора – гомогенизация компонентов на молекулярном уровне за счет образования гетерометаллических комплексов, внутримолекулярное нитратное окисление и авто-пиролиз, что приведет к образованию сложных оксидов при низких температурах.

В качестве прекурсора для синтеза тонких пленок никелата самария выбран гетеробиметаллический комплекс $(NiSalen)Sm(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (H_2Salen - основание Шиффа из этилендиамина и салицилового альдегида). В настоящее время синтезирован и охарактеризован методами РФЛА, ТГА и ИК спектроскопического анализа комплекс состава $(NiSalen)_x Sm(NO_3)_3 \cdot H_2O$ ($x \approx 1,25$). Выделенное соединение является смесью двух комплексов с мольным соотношением между 4f- и 3d-металлами равным 1:1 и 1:2, что было доказано при исследовании раствора смеси NiSalen и $Eu(NO_3)_3$ методом электроспрей масс-спектрометрического анализа. Образование ГБМК с мольным соотношением между 4f- и 3d-металлами равным 1:1 на поверхности подложки из раствора смеси NiSalen и $Sm(NO_3)_3$ возможно при правильном подборе растворителя и использовании метода накапывания раствора на вращающуюся подложку.

Синтез пленок оксидной фазы проводили методом накапывания раствора исходных компонентов на вращающуюся подложку при выбранных оптимальных условиях с последующей термообработкой при $500^\circ C$ в течение 5 минут. Увеличение толщины оксидной пленки было достигнуто путем многократного повторения цикла “накапывание-термолиз”. Фазообразующий отжиг проводили при $500^\circ C$ на воздухе в течение 3 часов. Методом РФЛА показано, что полученные оксидные пленки содержат самарий и никель в мольном соотношении 1:1. Для определения состава фазы, образовавшейся на поверхности подложки, образцы исследовали методом рентгенофазового анализа.

Синтез и исследование физико-химических свойств продуктов, полученных из соединения LiC_6 .

Маклаков С.С., Хасков М.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Дисперсный графитовый материал (ДГМ) представляет собой совокупность частичек графита малых размеров. На основе ДГМ создаются коллоидно-графитовые препараты, применяющиеся в качестве смазки в различных отраслях производства. Существующие на данный момент методы получения таких препаратов требуют огромных энергозатрат.

Способность лития взаимодействовать с графитом с образованием различных соединений позволяет предложить альтернативный метод получения ДГМ, в основе

которого лежит следующая последовательность преобразований: 1) получение интеркалированного соединения графита (ИСГ) с литием с гомогенным распределением лития по всему объёму графитовой матрицы, 2) проведение в полученном ИСГ процессов карбидообразования и 3) удаление карбида.

В ходе данной работы был осуществлен синтез ИСГ с Li первой ступени; получение посредством термической обработки композитов углеродного материала с карбидом лития и удаление карбида лития воздействием смеси этилового спирта с органическими кислотами.

Для характеристики продуктов, полученных на каждой стадии эксперимента, использовались методы РФА и ДСК.

Исследование конечного углеродного материала подтвердило возможность использования данной последовательности преобразований в качестве метода направленного изменения структуры исходного графита, и, возможно, способа получения ДГМ.

Гидротермально-микроволновой синтез простых и сложных оксидов

Максимов В.Д.

студент

Факультет Наук о Материалах

МГУ им. М.В.Ломоносова, 119992 Ленинские горы, Москва.

mailto: maxvictor@rambler.ru

В последнее время большое внимание уделяется разработке новых методов синтеза функциональных материалов, позволяющих снизить энергозатраты и увеличить скорость образования конечных продуктов. В связи с этим целью работы являлся синтез оксидных материалов подгруппы титана одним из таких методов - гидротермально-микроволновым методом.

Гидротермальной (ГТ) и гидротермально-микроволновой (ГТ-МВ) обработкой прекурсоров были синтезированы оксидные порошки диоксида циркония (размер частиц 6-7 нм (ПЭМ)) и гафната бария (размер частиц 1,3-2,3 мкм (СЭМ)); сопоставлены их фазовый состав и физико-химические свойства. В качестве прекурсоров использовались: гель гидроксида циркония и раствор нитрата циркония (0,25 М), а также смесь геля гидроксида гафния и гидроксида бария. Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез проводился при следующих условиях: $T = 100, 120, 150, 165$ и 180°C , $\tau = 30-90$ минут.

В системе диоксида циркония было установлено, что при синтезе при температуре 150°C кристаллической фазы не образуется как в случае ГТ, так и в случае ГТ-МВ обработки. С повышением температуры доля кристаллической фазы в образце увеличивается: так, при температуре 165°C за 60 минут конечный продукт содержал примерно 50% процентов аморфной фазы как при ГТ, так и при ГТ-МВ обработке. При температуре 180°C образец, полученный ГТ-МВ методом содержал полностью кристаллическую фазу а при ГТ обработке в продукте присутствовало незначительное количество примеси аморфной фазы $\sim 15\%$.

При синтезе гафната бария были получены полностью закристаллизованные образцы, с небольшой примесью карбоната бария. В ходе синтеза установлено, что дополнительное микроволновое воздействие способствует уменьшению размеров кристаллитов, а также полученные образцы характеризуются более узким распределением по размерам, чем образцы, синтезированные обычным ГТ методом.

Получение методом МOCVD плёнок KNbO_3 и влияние условий изопиестического отжига на их фазовый состав и морфологию

Манкевич Алексей Сергеевич

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия.

E-mail: mankevich84@mail.ru

Ниобат калия со структурой перовскита (KNbO_3) входит в число сегнетоэлектриков с наиболее высокой спонтанной поляризацией. Большой пьезоэлектрический коэффициент и константа электромеханической связи, превосходят таковые для традиционно используемого LiNbO_3 [1,2]. Поэтому тонкие плёнки KNbO_3 являются весьма перспективным материалом для создания высокочастотных акустоэлектрических устройств на поверхностно-акустических волнах (ПАВ). Создание этого материала осложнено высокой летучестью оксида калия при температурах осаждения (600 — 900 °C) [3]. Из-за этого плёнки получаются неоднородные, а их функциональные свойства резко ухудшаются. Эту проблему можно решить, проводя насыщение плёнок оксидом калия посредством изопиестического отжига. Однако, всякая высокотемпературная обработка ведёт к рекристаллизации плёнки, от чего увеличивается пористость и шероховатость поверхности, что крайне нежелательно для применения в устройствах на ПАВ.

Плёнки ниобата калия разной толщины получены на монокристаллических подложках MgO (100) методом МOCVD с использованием в качестве прекурсоров $\text{K}(\text{thd})$ и $\text{Nb}(\text{O-i-Pr})_4\text{thd}$. Нами было исследовано влияние температуры и скорости осаждения, температуры и длительности изопиестического отжига на фазовый состав плёнки, морфологию и шероховатость поверхности. Исследования поперечных сколов методом сканирующей электронной микроскопии свидетельствует о колончатом характере роста плёнок. Показано, что увеличение длительности осаждения увеличивает содержание в плёнках калий-дефицитных фаз: $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ и $\text{K}_6\text{Nb}_{10,9}\text{O}_{30}$. Изопиестический отжиг таких плёнок над равновесной смесью KNbO_3 и $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ приводит к уменьшению интенсивностей рефлексов калий-дефицитных фаз на рентгенограммах и рост интенсивности рефлексов KNbO_3 . Это свидетельствует о насыщении плёнок оксидом калия. Рентгенографические исследования также показывают высокую ориентированность плёнок ниобата калия. Морфология отожженных плёнок кардинальным образом отличается от неотожженных, в результате рекристаллизации в плёнке образуются хорошо сформированные огранённые микрокристаллы прямоугольной формы с характерным размером 150 нм. Увеличение длительности отжига при 600 °C с 2 до 9 часов не приводит к существенному увеличению их размера.

Литература

1. M. Zgonik, R. Schlessler, I. Biaggio, E. Voit, J. Tscheny, and P. Günter (1993) Materials constants of KNbO_3 relevant for electro- and acousto-optics // J. Appl. Phys. 74 (2), 15 July 1993 p. 1287 – 1297.
2. Kiyoshi Nakamura, Yoshiko Kawamura (2000) Orientation dependence of electromechanical coupling factors in KNbO_3 // IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control, vol. 47, No. 3, May 2000, p. 750 – 755.
3. Atsushi Onoe, Ayako Yoshida, and Kiyofumi Chikuma (1996) Heteroepitaxial growth of KNbO_3 single-crystal films on SrTiO_3 by metalorganic chemical vapor deposition // Appl. Phys. Lett. 69 (2), 1996, p. 167 – 169.

Кинетика образования $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ и $\text{LaSr}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ⁹**Матвеева Александра Александровна¹⁰***студент**Санкт-Петербургский Государственный Университет, химический факультет**Санкт-Петербург, Россия**E-mail: sova460@mail.ru*

Характерные для последних лет интенсивные исследования слоистых оксидных систем, содержащих редкоземельные элементы и 3d-элементы, во многом обусловлены поиском новых материалов с уникальными электрическими и магнитными свойствами. Важным не только в фундаментальном, но и практическом отношении, является исследование процессов образования таких слоистых оксидов. Сведения о кинетике и механизме их формирования необходимы для разработки технологических процессов синтеза керамических материалов на их основе.

В данной работе представлены результаты исследования фазообразования в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SrO}$, включая кинетику образования сложных оксидов $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ и $\text{LaSr}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ при температурах 1300 и 1400°C.

Изучение процессов формирования слоистых оксидов $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ и $\text{LaSr}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ осуществляли методом изотермического “отжига-закалки” с последующим рентгенофазовым анализом. Установлено, что процесс синтеза $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ протекает аналогично образованию алюмината $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ [1] через взаимодействия промежуточных соединений LaFeO_3 (со структурой перовскита) и LaSrFeO_4 (со структурой K_2NiF_4). Специфика механизма образования сложного оксида $\text{LaSr}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ обусловлена присутствием атомов железа в гетеровалентном состоянии (в равном соотношении Fe^{+3} и Fe^{+4}). С помощью количественного анализа состава реакционной смеси получены данные о степени превращения конечных продуктов

Литература

1. Зверева И.А, Попова В.Ф, Вагапов Д.А, Тойкка А.М, Гусаров В.В. Кинетика образования фаз Руддлсдена-Поппера. I. Механизм формирования $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ // ЖОХ. 2001. Т. 71. № 8. С. 1254–1258

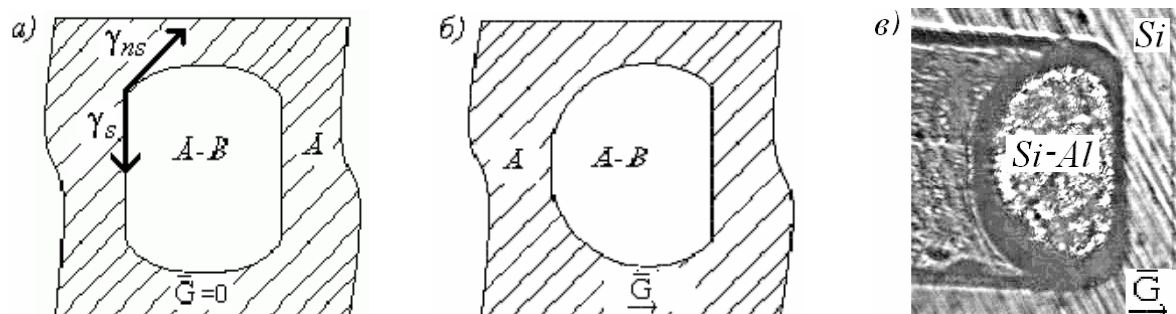
Термомиграция жидких включений в кристалле как метод исследования межфазной кинетики и межфазной энергии**Матюшина Елена Игоревна, Матюшина Людмила Игоревна***студенты**Ростовский Государственный Университет, Ростов-на-Дону, Россия**E-mail: LeMat@yandex.ru*

Термомиграция, т.е. миграция жидких включений в кристалле в направлении градиента температуры (\vec{G}), есть результат массопереноса вещества кристалла в объёме жидкой фазы. Если жидкое включение представляет собой плоскую прослойку, заключённую между двумя кристаллическими пластинами, то массоперенос определяется межфазной кинетикой и толщиной прослойки при заданном градиенте

⁹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (04-03-32176).

¹⁰ Автор выражает благодарность руководителям д.х.н, проф. И.А Зверевой и асп. А.С Исаевой

температуры [1]. В случае миграции дискретного включения задача о массопереносе усложняется необходимостью учета капиллярных эффектов: условия равновесия вдоль межфазной границы определяются не только температурой, но и межфазной энергией и геометрией рассматриваемого участка межфазной границы [2]. В равновесии форма включения симметрична и зависит от анизотропии межфазной энергии (рис. 1, а). В установившемся режиме термомиграции из-за влияния межфазной кинетики форма включения становится несимметричной (рис. 1, б, в). При этом степень ее деформации определяется соотношением между межфазной энергией и пересыщениями на межфазных границах. Если одна из этих величин получена из независимых экспериментов, то можно получить однозначную информацию об остальных величинах.



A – твёрдая фаза, A-B – раствор вещества A в расплаве вещества B; γ_s, γ_{ns} – межфазные энергии сингулярных и несингулярных участков межфазной границы, соответственно.

Рис. 1.

В настоящей работе предложен метод определения межфазной энергии, ее анизотропии и пересыщений на сингулярных участках межфазной границы из экспериментов по миграции плоских прослоек и дискретных (цилиндрических) включений в стационарных условиях. Для системы Si-Al (рис. 1, в) сделаны соответствующие оценки, результаты которых обсуждаются в докладе.

Литература

1. Tiller W.A. (1963) Migration of a Liquid Zone through a Solid: Part I // J. Appl.Phys., V.34, № 9, p. 2757-2762.
2. Гармашов С.И., Гершанов В.Ю. (2005) Массоперенос в дискретных жидких включениях, мигрирующих в кристалле в стационарных тепловых условиях //Тр. 6-й междунар. конф. "Рост монокристаллов и тепломассоперенос" (ICSC-05), 25-30 сент. 2005 г., Т.4., с.858-866.

Синтез Pb-содержащих твердых растворов на основе гексаферрита стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) с дополнительным гетеровалентным катионным замещением Sr на La, K и Fe на Co.

Меледин А.А., Кнотько А.В., Гаршев А.В.

Студент.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, г. Москва, Россия
alex.meledin@gmail.com*

Одной из важнейших характеристик магнитного материала является коэрцитивная сила, повышение которой можно обеспечить введением в магнитный материал немагнитных добавок. Для введения их в твердые растворы на основе М-гексаферрита

можно использовать образование вторых фаз при окислении свинца, изоморфно замещающего стронций.

Были проведены синтезы твёрдых растворов следующего состава:

$\text{Sr}_{1-x-y}\text{Pb}_x\text{La}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19\pm\Delta}$ для $x = 0,1; 0,25; 0,5$ и $y = 0,2; 0,4$;

$\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{La}_{0,25}\text{Fe}_{11,75}\text{O}_{19\pm\Delta}$ для $x = 0,125; 0,3125; 0,625$;

$\text{Sr}_{1-x-y}\text{Pb}_x\text{La}_y\text{Co}_y\text{Fe}_{12-y}\text{O}_{19\pm\Delta}$ для $x = 0,1; 0,25; 0,5$ и $y = 0,2; 0,4$;

$\text{Sr}_{0,75-x-y}\text{Pb}_x\text{K}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19\pm\Delta}$ для $x = 0,1; 0,25; 0,5$;

$\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{La}_{0,25}\text{K}_{11,75}\text{O}_{19\pm\Delta}$ для $x = 0,125; 0,3125; 0,625$;

Синтезы велись керамическим способом ((1)-(5)) и золь-гель методом ((1) для $y=0,2$). Отжиг велся при различных температурах, атмосферах (N_2 , воздух) и выдержках в печи.

Образцы, синтезированные золь-гель методом, и часть образцов, синтезированных керамическим методом, получились однофазными. Ряд составов, синтезированных керамическим путем, имели значительную примесь $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ((1), (2) (при $x \neq 0,5$), (4)). Таким образом, было показано, что керамический метод не всегда является оптимальным, применение золь-гель метода в ряде случаев позволяет получать однофазные метастабильные образцы.

Исследование элементного состава полученных фаз (для составов с La) методом РСМА показало его близость к заложенному при синтезе.

Для однофазных образцов были рассчитаны размеры элементарных ячеек, были произведены окислительные отжиги, при температурах 500, 700°C, исследованы магнитные свойства (в том числе и коэрцитивная сила) образцов до и после окислительного отжига. Магнитные исследования показали значительное изменение магнитных свойств после проведения окислительных отжигов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 05-03-32693а).

Дизайн и свойства материалов на основе $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$

Мельников Олег Вячеславович¹, Горбенко Олег Юрьевич²

аспирант

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,¹-Факультет Наук о
Материалах,²-Химический факультет, Москва, Россия*

Манганит лантана допированный серебром обладает рядом уникальных для практического применения свойств. Так значения магнетосопротивления достигают для него ~25% в магнитном поле 1.2 Тл при 300 К (T_c превышает 320 К). Рекордными являются величины магнетокалорического и магнетострикционного эффектов. Однако, для различных применений, необходимо научиться формировать керамические материалы различной микроструктуры на основе выбранного вещества: плотную керамику, порошки, наночастицы, пленки.

Так, для применений магнетокалорического эффекта (безфреоновые рефрижераторы) и эффекта магнетострикции при комнатной температуре (датчики магнитного поля) нужна плотная керамика с хорошими межзеренными контактами. Для медицинских применений (лечение онкологических заболеваний методом клеточной гипертермии), напротив, необходим однородный порошок с размером сферических частиц порядка 100 нм. Для использования в микроэлектронике эффекта колоссального магнетосопротивления (считывающие головки для магнитной записи высокой

плотности) нужны тонкие пленки с высокой чувствительностью к слабому магнитному полю.

В настоящей работе предлагаются способы формирования на основе манганита лантана допированного серебром материалов с различной микроструктурой: плотных керамик с размером кристаллитов порядка микрона, мелкокристаллических порошков и тонких пленок с эффектом туннельного магнитосопротивления.

Дизайн материалов на основе $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ позволил достичь новых рекордных характеристик:

- показано расширение области стабильности твердых растворов манганита лантана допированного серебром в виде тонких эпитаксиальных пленок.

- в случае плотных керамических образцов для состава $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_{3+\delta}$ достигнута величина магнетосопротивления $\sim 55\%$ в поле 1.1 Тл при 273 К. Для состава $\text{La}_{0.9}\text{Ag}_{0.1}\text{MnO}_{3+\delta}$ магнетокалорический эффект достигает $\Delta S=2.9$ Дж/кг*К при 291 К, для состава $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_{3+\delta}$ $\Delta S=4.7$ Дж/кг*К при 273 К, что превосходит свойства металлического Gd.

- в случае образца нано-кристаллического порошка $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_{3+\delta}$ показано, что температура в переменном магнитном поле выходит на постоянное значение (за время ~ 1 мин) 42°C , что и необходимо для применения в гипертермии.

- пленки $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ обладают высокой чувствительностью электрического сопротивления и ИК-пропускания к магнитному полю вблизи комнатной температуры (магнетосопротивление: 45% при 280К и 20% при 310К; магнетопропускание: $\sim 22\%$ при 307 К и $H=8$ кЭ в области длин волн 2-4 мкм). На основе тонких пленок $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ получены планарные структуры с эффектом усиления МС и гетероструктура, обладающая характеристикой туннельного спинового клапана.

Сравнительная характеристика углеродных карбонизатов¹¹

Меркушина Карина Владимировна, Крайнова Екатерина Александровна¹²

Студент

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: kraynova@ntpdubna.com

В современных условиях остаются весьма актуальными вопросы переработки нераздельно собираемых отходов. В работе [1] предложен способ обработки общей массы целлюлозосодержащих твердых бытовых отходов (ЦТБО) концентрированной серной кислотой. В результате данного метода органическая фракция обугливается с образованием мелкодисперсного углерода, который возможно использовать в качестве наполнителей для **активных углей (сорбентов)** [2].

В работе был получен углеродный материал в результате обугливания ЦТБО (образец 1) и березовой стружки (образец 2) кислотой; определены свойства, которые сравнили со свойствами карбонизата (образец 3), полученного низкотемпературным пиролизом из того же исходного сырья.

Сравнительная характеристика углеродных карбонизатов представлена в таблице:

¹¹ Настоящая статья подготовлена по результатам исследований, проведенных в рамках подготовки к «Конкурсу русских экологических инноваций – 2005» (Проект № 004) http://eco.inno.ru/finalist_projects/.

¹² Авторы выражают признательность профессору, д.т.н. Родионову А.И. за помощь в подготовке тезисов.

Сводная сравнительная характеристика углеродных карбонизатов

Показатели	Ед. изм-ния	Углеродный материал		Пиролизный карбонизат (образец 3)	ДАК (ГОСТ 6217-74)
		образец 1	образец 2		
Выход карбонизата	%	45,0	46,0	26,0	н/д
Влажность	%	10,5	10,0	2,5	10,0
Суммарный объем пор по воде	см ³ /г	0,5 ÷ 0,9	1,0 ÷ 1,6	1,8 ÷ 2,0	не менее 1,4
Массовая доля золы, не более	%	1,5	0,5	1,0	7,0

Таким образом,

мелкодисперсный углерод (образец 1), полученный в результате обугливания целлюлозосодержащей фракции твердых бытовых отходов, имеет суммарный объем пор по воде ниже, чем углеродный материал примерно в 2 раза, и не соответствует требованию ГОСТ 6217-74 «Уголь активный древесный дробленый. Технические условия». Для улучшения пористой структуры необходимо проводить физическую активацию в диапазоне температур от 350 ÷ 1100 °С в присутствии окислителей: CO₂, паров воды, воздуха и смеси этих агентов [3].

углеродный материал (образец 2), полученный в результате обугливания березовой стружки, имеет характеристики сходные с дробленными древесными углями (ДАК) по ГОСТу 6217-74.

Литература

1. Крайнова Е.А. «Получение мелкодисперсного углерода из целлюлозосодержащих твердых бытовых отходов». // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. Том XVII, № 12 - М.: РХТУ; с. 47-49 (2003)
2. Крайнова Е.А., Авдеев М.В. «Структурные исследования мелкодисперсного углерода, полученного из твердых бытовых отходов» // Материалы XII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2005». Том I, М.: МГУ; с. 445-446 (2005)
3. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. «Активные угли России» под ред. проф. д-ра техн. наук А.В. Тарасова. - М.: «Металлургия», 2000, 352 с.

Синтез, строение и свойства сложного оксида NdSr₂Mn₂O₇¹³

*Миссюль Александр Борисович*¹⁴

аспирант

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, химический факультет,
Санкт-Петербург, Россия.*

E-mail: abm@am10545.spb.edu

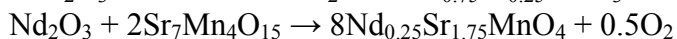
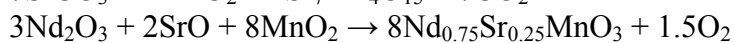
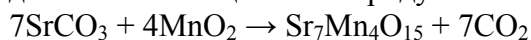
Слоистые перовскитоподобные оксиды, содержащие одновременно ионы Mn³⁺ и Mn⁴⁺, в настоящее время активно изучаются, что связано с проявляемым ими сложным комплексом электромагнитных свойств, в частности, эффектом колоссального магнитосопротивления. Для них во многих случаях удается получить лучшие характеристики, чем для оксидов, обладающих структурой собственно перовскита, для которых эффект колоссального магнитосопротивления был обнаружен впервые.

¹³ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №04-03-32176) и программы «Университеты России» (проект №УР.06.01.317).

¹⁴ Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Зверевой И.А. и профессору, д.х.н. Тойкке А.М.

Типичным представителем таких соединений является сложный оксид $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, относящийся к фазам Раддлесдена-Поппера $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=2$, структурный тип $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$). Ранее [1] было установлено, что фазы Раддлесдена-Поппера в системе Nd_2O_3 - SrO - MnO_2 образуются в виде смеси двух продуктов, обладающих одинаковой структурой, но несколько различным катионным составом. В предыдущих работах [2,3] это явление было объяснено на основании анализа механизма образования изучаемого соединения. Установлено, что образование продукта происходит по двум параллельным механизмам, один из которых включает в качестве промежуточных веществ Nd_2O_3 , $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ и $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$, а второй – $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ и $\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$. При этом катионный состав образующегося сложного оксида определяется как механизмом образования, так и составом промежуточного соединения со структурой перовскита ($\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$).

В связи с этим поставлена задача разработать метод синтеза $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, позволяющий получить однофазный продукт. В качестве такого метода предложен постадийный синтез целевого продукта согласно одному из установленных механизмов:



Ход реакции контролировался методом рентгенофазового анализа. На дифрактограмме конечного продукта признаков появления второй фазы со структурой $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ не наблюдалось. Таким образом, предложенный способ синтеза действительно позволяет получать однофазные образцы сложных манганитов $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ с заданным катионным составом.

Проведено уточнение структуры $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ по методу Ритвельда (программный пакет GSAS). Установлены параметры элементарной ячейки, координаты атомов и распределение катионов Nd и Sr по неэквивалентным позициям. Изучена температурная зависимость магнитной восприимчивости.

Литература

1. Battle P. D., Rosseinsky M. J. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 1999, v. 4, p. 163–170.
2. Миссюль А. Б., Зверева И. А., Балакирев В. Ф., Федорова О. М., Янкин А. М., XV Международная конференция по химической термодинамике в России. Тезисы докладов. Т. 2. М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005. С. 258.
3. Миссюль А. Б., Зверева И. А., Тойка А. М. *Вестник СПбГУ*. Сер. 4, 2006, вып. 2. (В печати).

Условия фазовых превращений в оксидных системах

Назаренко Александр Владимирович, Чебанова Елена Владимировна

Студент

Ростовский государственный университет, физический факультет,

Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kupri@phys.rsu.ru

Среди структур, содержащих кислородные октаэдры как элементы структурных конструкций (так называемые кислородно-октаэдрические структуры — КОС) выделяются системы, которые обнаруживают нетривиальные физические свойства — сегнетоэлектрические, высокотемпературную сверхпроводимость, колоссальную магнеторезистивность и др. Известно, что процессы кристаллизации при синтезе КОС различными способами зависят как от кристаллических форм исходных компонентов,

так и от термодинамических условий (давление, температура). В частности, в КОС могут происходить реконструктивные фазовые превращения (РФП). Например, кубический BaTiO_3 переходит в гексагональную фазу при высоких температурах. Структуры типа корунда и ильменита (Fe_2O_3 , Ti_2O_3 , FeTiO_3 , MgSiO_3 и др.) переходят в перовскитовые фазы при давлениях. Пирохлорные фазы (PbTiO_3) переходят в перовскитовые в результате высокотемпературного отжига.

Для анализа условий РФП в ряде КОС в работе рассмотрено более 100 структур типа перовскита, пирохлора, ильменита и других родственных структур. Эти структуры рассмотрены как сформированные плотнейшими упаковками атомных слоев с параметрами: h — расстояния между слоями упаковки, V_0 — объемы структуры, приведенные на одну «молекулу» ABO_3 . На диаграмме (h , V_0) данные структурные типы распределяются на отдельные прямые линии. Условия превращения известных РФП (CdTiO_3 , MnTiO_3 , PbTiO_3 и др.) и потенциально возможных (например, в YMnO_3) анализируются как в зависимости от давления и температуры, так и как результат наноразмерных эффектов. Известно, что в оксидных системах повышение симметрии и увеличение объема ячеек решетки с уменьшением размеров частиц может рассматриваться как результат «отрицательного» давления. Эти эффекты отражают фазовую нестабильность и могут приводить к РФП.

Работа поддержана РФФИ (грант № 04-03-32039).

Антимикробные свойства полимерных материалов с наноструктурированной поверхностью, модифицированные органическими производными фуллерена
Овчинникова Н.С.⁽¹⁾, Юровская М.А.⁽¹⁾, Елинсон В.М.⁽²⁾, Лямин А.Н.⁽²⁾ и Сидоров Л.Н.⁽¹⁾

студент

⁽¹⁾ *Химический факультет Московского Государственного Университета*

⁽²⁾ *«МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского*

natasha@thermo.chem.msu.ru

Материалы с наноструктурированной поверхностью (НСП) представляют собой отдельный класс нанобиоматериалов, интерес к которым обусловлен широким спектром их возможного применения. Они востребованы, например, при формировании поверхности имплантатов, матриц и подложек для культивирования клеток, для создания медицинских препаратов и лечебных систем наружного применения и так далее. В настоящее время для модификации материалов с НСП используется широкий круг соединений.

В настоящей работе для создания новых биосистем мы впервые предлагаем использование дополнительной модификации полимеров с НСП органическими производными фуллерена, обладающих биологической активностью.

В данной работе в качестве исходных материалов для формирования НСП были выбраны полиэтилентерефталат и политетрафторэтилен. НСП на их основе формировали обработкой исходной поверхности потоками ионов химически активных или инертных газов, а также их смесей (CF_4 , Ar , O_2). Модифицирование сформированных НСП производили двумя путями: нанесением пленок на основе углерода (10-100 нм) из направленных ионно-плазменных потоков паров углеводородов и магнетронным нанесением высокопористых пленок алюминия.

В качестве модельного фуллеренового модификатора был выбран N-метил-(2-хинолил)-фуллеропирролидин, полученный при взаимодействии C_{60} , саркозина и 2-

формилхинолина по реакции Прато [1]. Нанесение его на полимеры с НСП осуществляли методом *spin-coating*.

Для исследования антимикробной активности полученных материалов был использован ряд бактерий: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* и грибы *Candida albicans*. В большинстве случаев наблюдается усиление антимикробной активности полученных материалов по сравнению с исходными полимерами с НСП без фуллеренового модификатора. Обнаруженное антимикробное действие новых материалов крайне перспективно, например, для создания экзодермальных перевязочных средств, консервантов для пищевых продуктов и так далее.

Литература

- [1] Drovetskaya T., Reed C.A., Boyd P. “A Fullerene Porphyrin Conjugate” // Tetrahedron Letters, 1995, V. 36, N44, p. 7971

Получения поликристаллического кремния из металлургического кремния в солнечной печи

Олимов А.К. Холиков К.Т.

*Ташкентский Государственный Технический Университет, г.Ташкент. Республики Узбекистан., Физико-Технический институт НПО «Физика-Солнце» АН РУз
xoliqov.78@mail.ru*

Производство поликристаллического кремния полупроводниковой чистоты является технически сложным, энергозатратным и экологически вредным. Этим объясняется его достаточно высокая стоимость. Следует отметить, что на сегодняшний день мировая потребность в поликремнии полупроводниковой чистоты, по оценкам приведенным в [1], составляет 20-30 тыс. тонн в год. Поэтому проведение исследований по очистке металлургического кремния является актуальной задачей.

Существуют множество работ по разработке методов дешевой очистки металлургического кремния. Однако, по мере накопления знаний о технологических перспективах различных процессов и установления их связи с рядом экономических и экологических факторов, выяснилось, что число таких технологий невелико. Наиболее перспективными направлениями считаются металлургические методы очистки. Все методы этой группы связаны с очисткой непосредственно металлургического кремния.

Мы предлагаем методику очистки металлургического кремния посредством радиационного нагрева в солнечной печи и получение из него слитков поликристаллического кремния, пригодных для изготовления солнечных фотопреобразователей. Процесс очистки происходит на открытом воздухе.

Результаты предварительных экспериментальных исследований показывают, что при перекристаллизации кремния на открытом воздухе в солнечной печи наблюдается интенсивная очистка его от целого ряда примесей, в том числе такой трудно удаляемой, как бор.

Проведенные нами исследования содержания примесей в металлургическом кремнии и в очищенных слитках приведены в таблице.

Таблица

Элемент	Содержание кремния в примесей, в %											
	Si	Fe	Al	Ca	P	C	Mn	Ti	B	Cu	Cr	Проч.
Исх. Si (Kp3)	96,0	1,3	1,4	1,0								0,3
СП Si	99,0	0,31	0,02	0,17	0,01	0,01	0,02	0,02	0,001	0,03	0,009	~0,3

Как видно из таблицы, после шестикратного плавления специально взятого кремния содержание примесей с 4% уменьшается до 1%. Предварительные исследования электрофизических параметров полученных слитков дали следующие результаты: тип проводимости – n, усредненное удельное сопротивление по пластине, вырезанной из середины слитка – 0,1 Ом·см, диффузионная длина неосновных носителей тока на той же пластине – 1–1,5 мкм.

Изготовленные образцы фотоэлементов на основе очищенного таким методом поликремния имеют к.п.д. 3 – 4%.

Литература

- [1] В.В. Пак, Е.А. Абдирахманов. «проблемы производства технического кремния» Международн. Конф. «Проблемы поли- и монокристаллического кремния для микроэлектроники и солнечной энергетики» Андижан. 2002, стр., 15-17.
- [2] С.И. Венгин. А.С. Чистяков. «Технический кремний». М. «Металлургия», 1972.

Работа выполнена по гранту №25-06 ФПФИ АН РУз.

Синтез гексаферрита стронция из стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

Петров Никита Алексеевич

студент

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: nikitikitavi@mail.ru

В настоящее время развитие информационных технологий вызывает необходимость разработки новых устройств хранения информации с высокой плотностью записи. Перспективным материалом для решения этой актуальной проблемы является магнитотвердый гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, который уже широко применяется в промышленности для создания постоянных магнитов. Во многом это обусловлено тем, что гексаферрит стронция является химически инертным и термически устойчивым материалом, а также стоит относительно недорого.

Большое влияние на свойства подобных материалов оказывает микроморфология частиц гексаферрита. В данной работе реализован синтез однодоменных частиц, обладающих высокой коэрцитивной силой. Используемый в работе метод позволяет также синтезировать ориентированные частицы с равномерным распределением по размерам.

Такие частицы удобно получать в процессе кристаллизации стеклообразного оксидного прекурсора.

Выбор оксида натрия как модификатора свойств стеклокерамики в традиционно используемой боратной системе основан на том, что его добавки приводят к понижению вязкости стекла, что позволяет модифицировать условия кристаллизации стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. Это в свою очередь позволит контролировать магнитные свойства образующихся частиц.

В качестве исходных реагентов использовались SrCO_3 , Fe_2O_3 , H_3BO_3 , Al_2O_3 и NaHCO_3 , которые после предварительного отжига плавилась в платиновом тигле в течение 2 ч при температуре 1400 °С, а полученный расплав закалялся между вращающимися стальными валками. Для синтеза стеклокерамики образцы стекол номинальных составов $12\text{SrO}\cdot 11\text{Fe}_2\text{O}_{1,5}\cdot 9\text{AlO}_{1,5}\cdot 8\text{BO}_{1,5}\cdot 2\text{NaO}_{0,5}$ (I) и $9\text{SrO}\cdot 11\text{Fe}_2\text{O}_{1,5}\cdot 9\text{AlO}_{1,5}\cdot 8\text{BO}_{1,5}\cdot 8\text{NaO}_{0,5}$ (II) были изотермически отожжены при температурах 600–950 °С в течение 2 часов с последующей закалкой на воздух.

Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА (определены фазовые составы образцов и параметры элементарной ячейки $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$), дифференциального термического анализа (из кривых ДТА получены температуры стеклования и пики кристаллизации фаз) и магнитометрии (весы Фарадея, SQUID). Было установлено, что при увеличении температуры отжига значения коэрцитивной силы в целом возрастают, достигая для составов I и II величин в 6050 и 7500 Э соответственно.

Разработка методики получения мезопористых наночастиц γ - Fe_2O_3

Петрова Ольга Сергеевна

Студентка

Факультет наук о материалах,

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: petrova_fm@mail.ru

Магнитные наночастицы находят различное биологическое применение (доставка лекарств, диагностика, лечение рака с помощью гипертермии, изучение фагоцитоза и потока крови и др.), в будущем планируется использование мезопористых наночастиц γ - Fe_2O_3 для доставки лекарств в организме человека. Это связано с тем, что мезопористые наночастицы γ - Fe_2O_3 обладают развитой площадью поверхности, следовательно, их можно использовать для сорбции лекарственных препаратов.

Фаза γ - Fe_2O_3 является метастабильной, для ее получения было необходимо модифицировать методы синтеза, рассматриваемые в литературе.

В данной работе нами были опробованы методики получения магнитных наночастиц Fe_2O_3 из растворов солей в присутствии мицеллообразующих ПАВ ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ и др.), а также с использованием метода пиролиза аэрозолей из водно-нитратного раствора. В качестве осаждающего агента использовали аммиак и мочевины. Температура в процессе пиролиза варьировалась от 250-500°C. Показано, что магнитные наночастицы формируются при температурах $\sim 300^\circ\text{C}$.

Установлено, что на формирование структурного типа Fe_2O_3 оказывает влияние наличие остаточных ОН-групп.

Получение мезопористых наночастиц оптимально проводить в интервале температур 300°C - 450°C.

Полученные мезопористые наночастицы γ - Fe_2O_3 были изучены с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и микроструктурного анализа, а также были проведены магнитные измерения.

Литература

1. Z.H.Zhou, J.Wang, X.Liu and H.S.O.Chan (2001) Synthesis of γ - Fe_2O_3 /polypyrrole nanocomposite materials // Journal of Materials Chemistry № 11, p.1704–1709
2. K.Sunderland, P.Brunetti, L.Spinu, J.Fanga, Z.Wang, W.Lu (2004) Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles from emulsions // Materials Letters, № 58, p.3136–3140
3. T.Neuberger, B.Schoepf, H.Hofmann, M.Hofmann, B.vonRechenberg (2005) Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, № 293, p.483–496

Разделение коллоидных растворов наночастиц CdSe с использованием мезопористого SiO₂

Петухов Дмитрий Игоревич

Студент 2

Факультет Наук о Материалах.

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

petukhov@inorg.chem.msu.ru

В настоящее время огромное внимание уделяется исследованию наночастиц полупроводников, так как они могут применяться в качестве активных элементов при создании различных устройств, таких как солнечные батареи и лазеры, а также биологических люминесцентных меток. Однако свойства этих частиц сильно зависят от их размеров, поэтому во многих случаях необходимо получать практически моодисперсные системы. Одним из методов получения наночастиц является кристаллизация из пересыщенного раствора в присутствии поверхностно активного вещества, которое предотвращает их агрегацию. Этот подход дает возможность получать частицы диаметром 2-10 нм, имеющие достаточно широкое распределение по размерам. Для выделения моодисперсных фракций можно использовать такие подходы, как седиментация и электрофорез, а также метод размерно-селективного осаждения, однако они, как правило, требуют достаточно больших количеств образца.

В данной работе предложен альтернативный метод разделения коллоидных частиц по размерам, основанный на размерно-селективной адсорбции матрицами мезопористого оксида кремния со структурой MCM-41 и SBA-15, обладающими гексагонально упорядоченной системой цилиндрических и однородных по размеру пор, диаметр которых варьировали в пределах 2,38-5,5 нм. Введение частиц CdSe в матрицу осуществляли пропиткой мезопористых матриц коллоидным раствором наночастиц. Полученные образцы были исследованы методами количественного химического анализа, спектроскопии в УФ и видимой области, люминесцентной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, дифракции рентгеновского излучения на малых углах и адсорбции-десорбции азота при 77 К.

Согласно данным спектроскопии MCM-41 селективно поглощает частицы, диаметр которых находится в соответствии с диаметром пор. По данным спектров люминесценции введение наночастиц приводит взаимодействию силанольных групп с поверхностью частицы. Кроме того, происходит деформация структуры (эластичное растяжение аморфных стенок SiO₂), что можно объяснить большими капиллярными силами, которые заставляют втягиваться частицы в поры, даже если при этом требуется деформация стенок. В связи с этим для разделения был использован SBA-15, мезопористый SiO₂, обладающий более механически прочными стенками. Значительное уменьшение площади удельной поверхности свидетельствует о частичном заполнении мезопор наночастицами, размер которых хорошо согласуется с диаметром пор. Кроме того, в спектрах люминесценции происходит сдвиг пика эмиссии композитов в сторону меньших энергий, относительно пика эмиссии коллоидного раствора наночастиц, что говорит об уменьшении среднего радиуса частиц в композитах. Таким образом, можно сделать вывод о том, что данную методику можно применять для разделения частиц по размерам.

Редкоземельные хантиты ($\text{REEAl}_3(\text{BO}_3)_4$) как перспективные материалы для лазерной генерации с самоудвоением частоты.

Плачинда Павел Андреевич

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: plachinda@inorg.chem.msu.ru

Одной из актуальных проблем современной фотоники является создание все более и более коротковолновых источников лазерного излучения (ЛИ). Решение данной задачи видится в использовании нелинейно-оптических явлений, наиболее перспективным из которых представляется генерация второй гармоники (ГВГ) ЛИ, используя стандартный твердотельный источник ЛИ и удваивающий кристалл. Однако трудности в согласовании оптических мод генерирующего и удваивающего кристаллов заставляют искать иные пути их сопряжения. Одним из методов решения этой проблемы является использование т.н. кристаллов с самоудвоением, в которых одновременно с генерацией ЛИ происходит ГВГ. Такие материалы должны обладать высокой эффективностью по обоим указанным параметрам. Кристалл пригоден в качестве НЛЮ конвертора ЛИ, если он обладает нецентросимметричной кристаллической структурой, прозрачен как на частоте фундаментального луча, так и на удвоенной, обладает сравнительно высокими значениями восприимчивости второго порядка. Все эти качества присущи боратам. Лазерная же генерация происходит, как правило, на f-d (изредка на f-f или f-p) переходах ионов редкоземельных элементов. Поэтому сочетание всех требуемых свойств можно ожидать в боратных производных РЗЭ, что делает перспективным поиск искомым фаз в рамках этого класса соединений. В данной работе мы провели поиск и диагностику новых представителей боратов РЗЭ общего состава $\text{REEAl}_3(\text{BO}_3)_4$ со структурой типа хантита. В настоящее время известны соединения только для REE = Nd, Gd, Ce и Yb. Из них практическое значение, в силу особенностей расположения электронных уровней, могут иметь только производные Nd и Yb. Кроме того, для этих фаз характерно явления политипии, причем один из политипов является центросимметричным. Отсюда в качестве самостоятельной задачи возникает необходимость в нахождении условий роста кристаллов, обеспечивающих получение нецентросимметричных политипов. Нами спонтанной кристаллизацией из расплава получены монокристаллы $\text{REEAl}_3(\text{BO}_3)_4$ для REE = Pr, Eu, Tb, Tm и проведен их рентгеноструктурный анализ. Симметрии и параметры элементарных ячеек новых соединений приведены ниже.

Соединение	пр.гр.	a, Å	b, Å	c, Å	β , °
$\text{PrAl}_3(\text{BO}_3)_4$	C2/c	7.272(2)	9.351(5)	11.148(2)	103.55(2)
$\text{EuAl}_3(\text{BO}_3)_4$	C2	7.231(1)	9.326(4)	16.216(4)	90.71(2)
$\text{TbAl}_3(\text{BO}_3)_4$	C2/c	7.220(3)	9.312(4)	11.072(4)	103.20(3)
$\text{TmAl}_3(\text{BO}_3)_4$	R32	9.819(3)	9.819(3)	7.987(1)	

На основании полученных структурных данных проанализированы факторы, определяющие возникновение политипии и структурно-генетическое родство различных модификаций хантитных кристаллов. Лазерная генерация теоретически возможна при излучательных переходах со следующих уровней:

Ион	Терм основного состояния	Термы возбужденного состояния	Энергия перехода (10^3 cm^{-1}) и длина волны (нм)
Pr^{3+}	$^3\text{H}_4$	$^1\text{D}_2, ^3\text{P}_0$	17.3, 21 (578, 476)
Eu^{3+}	$^7\text{F}_8$	$^5\text{D}_0, ^5\text{D}_1$	17.8, 19,7 (561, 507)
Tb^{3+}	$^7\text{F}_6$	$^5\text{D}_4, ^5\text{D}_3$	21.3, 27.2 (469, 367)
Tm^{3+}	$^3\text{H}_6$	$^3\text{H}_5, ^1\text{G}_4$	8.8, 22.1 (1136, 452)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов в системе Al – MgCO₃

К.Б. Подболотов

Белорусский государственный технологический университет

Во многих отраслях промышленности большую роль играют тугоплавкие и термостойкие соединения и изделия из них, однако их получение сопряжено со значительными материальными затратами, т.к. в основе традиционных технологий лежат процессы медленного протекания реакций при высоких температурах. Эта проблема решается применением самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), сущность которого заключается в самопроизвольном распространении зоны химической реакции в средах, способных к выделению химической энергии с образованием ценных конденсированных продуктов. СВС сопровождается сильным саморазогревом продуктов и ярким свечением.

Целью работы является создание композиционных материалов на основе фаз шпинели и периклаза. В качестве объекта исследования выбрана система Al – MgCO₃, в которой при проведении СВС-синтеза, в качестве ценного продукта образуются фазы шпинели и периклаза.

Исследования проводилось в области составов, масс. %: Al – 30-60, MgCO₃ – 40-70. Образцы в виде таблеток прессовались из порошка при давлении 20-30 МПа, с применением в качестве связки раствора КМЦ. Высушенные образцы ставились в нагретую до температуры 800-900 °С печь. После прогрева образцов наблюдалось распространение волны синтеза и образцы раскалялись до белого цвета. После охлаждения образцов проводилось исследование их фазового состава, который выявил кроме шпинели и периклаза наличие нитрида алюминия. Соотношение между фазами шпинели и периклаза изменяется в зависимости от содержания алюминия в исследуемых составах. Нитрид алюминия образуется в результате взаимодействия металлического алюминия с азотом воздуха при прохождении волны синтеза.

Кажущаяся плотность образцов составляет 0,9-1,0 г/см³. Измерение коэффициента термического расширения (ТКЛР) в интервале температур 50 - 400 °С показало, что ТКЛР составов стабилен и находится в пределах (9-11)·10⁻⁶ К⁻¹.

На основе данной системы возможно синтезировать керамические тугоплавкие и износостойкие материалы, которые могут применяться в качестве защитных покрытий по металлам, а так же в различных отраслях промышленности и техники.

Синтез нанодисперсных диоксидов церия и олова и химическое модифицирование их поверхности¹⁵

Полежаева Ольга Сергеевна

аспирант

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: runetta05@mail.ru

Диоксиды церия и олова находят широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве компонентов топливных элементов, электродов, химических сенсоров и др. Для варьирования функциональных свойств CeO₂ и SnO₂

¹⁵ Настоящая статья подготовлена по результатам исследований, проведенных в рамках программы Фонда Содействия Отечественной Науке

обычно используют различные методы синтеза, позволяющие направленным образом изменять микроструктуру этих материалов.

Дополнительного изменения свойств CeO_2 и SnO_2 можно добиться за счет модифицирования их поверхности при помощи различных элементоорганических соединений. Тем не менее, особенности химического модифицирования указанных оксидов остаются малоизученными.

В связи с этим в настоящей работе нами была впервые изучена возможность модифицирования поверхности диоксидов церия и олова некоторыми кремнийорганическими соединениями, включая моно-, би- и трифункциональные хлорсиланы.

Однофазные нанокристаллические оксиды церия и олова синтезировали осаждением из водных и спиртовых растворов соответствующих солей. По данным РФА, размер ОКР полученных порошков составляет от 4,5 до 6,0 нм. По данным адсорбции азота площадь поверхности образцов CeO_2 варьирует от 48 до 220 $\text{м}^2/\text{г}$., образцов SnO_2 – от 90 до 100 $\text{м}^2/\text{г}$. По данным ИК-спектроскопии и ТГА, полученные образцы CeO_2 и SnO_2 содержат как адсорбированную, так и химически связанную воду. После модифицирования поверхности CeO_2 и SnO_2 арилхлорсиланами в ИК-спектрах образцов появляются полосы 1430 и 1120 см^{-1} , а также полоса при 699 см^{-1} , соответствующая деформационному колебанию С-Н в ароматическом кольце, что свидетельствует о закреплении арилсиланов на поверхности оксидов. По данным элементного анализа, плотность прививки арилсиланов к CeO_2 повышается с увеличением функциональности модификатора от 2,43 до 4,33 и 8,32 нм^{-2} . В случае химического модифицирования SnO_2 плотность прививки увеличивается в существенно меньших пределах (от 0,99 до 1,32 нм^{-2}).

Таким образом, в настоящей работе была показана принципиальная возможность закрепления кремнийорганических соединений на поверхности диоксидов церия и олова. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что основным фактором, влияющим на плотность прививки, является функциональность модификатора.

Получение магнитных наночастиц $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{3+\delta}$ для гипертермии

Попова Мария Николаевна, Мельников Олег Вячеславович

Студент

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о
Материалах, Москва, Россия*

E-mail: popova@inorg.chem.msu.ru

Общая гипертермия – это способ интенсивной терапии, при которой организм больного искусственно разогревается до температур, превышающих 39°C. Максимально возможный разогрев человека ограничен 42°C. Этот метод в последние годы начал широко использоваться в США, Германии, Японии, Италии, Белоруссии и других странах мира. Однако выше 42°C разогреть больного без опасных осложнений не удавалось, а это крайне необходимо, т.к. раковая клетка погибает, начиная с 42,5°C и выше. Однако было показано, что специальными методами гипертермии возможно преодолеть этот рубеж. Так одним из таких методов является *локальная гипертермия* (ЛГ).

В методе ЛГ локальный перегрев (на клеточном уровне) достигается за счет введения в организм ферромагнитных веществ, нагреваемых переменным магнитным полем, с размером частиц порядка 100 нм, например наночастицы Fe_3O_4 (ferrofluid) [1]. Однако использование ферромагнетиков с высокой температурой Кюри (T_c) крайне не

желательно, т.к. в этом случае сложно точно контролировать температуру частиц. Поэтому в последнее время ведутся активные поиски веществ с $T_c \approx 43-45^\circ\text{C}$.

В работе [2] было показано, что необходимой температуре фазового перехода $\approx 43^\circ\text{C}$ удовлетворяет состав $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{3+\delta}$. Таким образом, целью настоящей работы является получение магнитных наночастиц $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{3+\delta}$, удовлетворяющих требованиям о размере и температуре фазового перехода.

Образцы $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_{3+\delta}$ были получены с использованием следующих методов: «бумажный» синтез, синтез из расплава с нитратом аммония, синтез в нанореакторах и пиролиз аэрозолей растворов нитратов. Во всех случаях были изучены микроструктура и магнитная восприимчивость $\mu(T)$ полученных образцов.

Для частиц, полученных «бумажным» синтезом, было показано, что в тестах на биологическую совместимость с живыми клетками, последние погибают, что, по-видимому, связано со сложной формой внедряемых частиц. В случае синтеза порошка методом пиролиза аэрозолей получают частицы сферической формы, что более перспективно для метода ЛГ.

Литература

1. Rosensweig R.E. (2002) Heating magnetic fluid with alternating magnetic field // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, № 252, p. 370-374.
2. O.Yu.Gorbenko, O.V. Melnikov, A.R. Kaul, A.M.Balagurov, S.N.Bushmeleva, L.I. Koroleva, R.V. Demin (2005) Solid solutions $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3+\delta}$: evidence for silver doping, structure and properties // Materials Science and Engineering B, № 116, p. 64-70.

Анионпроводящие тисонитоподобные фазы $\text{M}_{1-x}\text{A}_x(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Bi}$; $\text{A} = \text{Na}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Nd}$)¹⁶

Притужалов Владимир Александрович

Аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: pritzh@inorg.chem.msu.ru

В настоящее время одними из лучших фторпроводящих материалов используемых в промышленности, являются материалы на основе фаз со структурой тисонита, например, $\text{La}_{0,992}\text{Eu}_{0,008}\text{F}_{2,992}$. Высокая проводимость этих соединений обусловлена наличием в структуре анионных вакансий. Однако в процессе эксплуатации возникает ряд проблем связанных с тем, что все фториды редкоземельных элементов и висмута подвержены процессу пирогидролиза, что приводит к частичному замещению в структуре тисонита ионов фтора на кислород. В литературе влияние подобного замещения на транспортные характеристики тисонитоподобных твердых растворов подробно не исследовалось.

Поэтому целью этой работы является систематическое исследование влияния замещения ионов фтора на ионы кислорода на анионную проводимость твердых растворов состава $\text{M}_{1-x}\text{A}_x(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ ($\text{M} = \text{Bi}$; $\text{A} = \text{Na}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Nd}$). Выбор объектов обусловлен возможностью варьировать заряд и радиус допирующего катиона в достаточно широких пределах, висмут выбран как элемент, обладающий активной неподеленной парой.

Образцы в исследуемых системах получали методом твердофазного синтеза. Смеси исходных веществ в виде таблеток помещали в медные ампулы, которые заполняли

¹⁶ Настоящая статья подготовлена по результатам исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 05-03-32719).

сухим аргоном и затем заваривали. Условия отжига: температура $600 \pm 10^\circ\text{C}$, 3-12 часов в зависимости от системы, закаливание ампулы в холодную воду.

Идентификацию фаз осуществляли методом рентгенофазового анализа. Измерения ионной проводимости выполняли методом спектроскопии комплексного импеданса.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что часть исследуемых твердых растворов относится к высокосимметричной модификации тисонита ($P6_3/mmc$, $z = 2$) – $\text{Bi}_{1-x}\text{Na}_x(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ ($0.10 < \delta < 0.18$), $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$. Остальные твердые растворы кристаллизуются в низкосимметричной модификации ($P3c1$, $z=6$) – $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ ($0.03 < \delta < 0.10$), $\text{Nd}_{1-x}\text{Bi}_x(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$. При построении зависимости параметров элементарной ячейки от состава твердого раствора было выявлено, что на ход зависимости могут влиять следующие факторы: расположение и концентрация анионных вакансий и ионов кислорода в структуре, размеры и концентрация допирующего катиона. Наиболее вероятное расположение ионов кислорода – в слоях катион-анион. Анионные вакансии в низкосимметричной структуре располагаются только между слоями катион-анион, а в высокосимметричной – вакансии распределены по всей структуре. Особенностью твердого раствора $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x(\text{O},\text{F})_{3-\delta}$ является наличие двух областей с высокосимметричной и низкосимметричной структурой, что приводит к изломам на зависимостях параметров ячейки от состава.

Для всех твердых растворов были измерены температурные зависимости проводимости, и также построены концентрационные зависимости проводимости и энергии активации. Для большинства исследованных систем эти зависимости коррелируют с зависимостями параметров элементарной ячейки от состава.

В ходе исследования было выяснено, что для твердых растворов с низкосимметричной структурой введение ионов кислорода приводит к уменьшению ионной проводимости, при этом введение ионов кислорода в высокосимметричную структуру приводит к незначительному увеличению проводимости.

Новые конфигурации директора в каплях нематического жидкого кристалла¹⁷

Прищепа Оксана Олеговна¹⁸

Младший научный сотрудник

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: p_oksana@iph.krasn.ru

Капсулированные полимером жидкие кристаллы (КПЖК) – перспективный оптоэлектронный материал, сочетающий в себе достоинства полимера и ЖК. Отличительной особенностью данных сред является большое многообразие различных типов ориентационного упорядочения ЖК в объемных образованиях сложной формы и высокая чувствительность к различным воздействиям. Данная работа посвящена изучению специфики ориентационного упорядочения нематического ЖК, диспергированного в полимере в виде капель с варьируемыми граничными условиями. Актуальность решения данной задачи обусловлена тем, что ориентация молекул на поверхности капли является главным фактором, задающим конфигурацию директора ЖК в ее объеме, которая, в свою очередь, в основном определяет макроскопические диэлектрические и оптические характеристики композитного материала.

¹⁷Работы выполнены при поддержке: гранта РФФИ № 05-03-32852а, Лаврентьевского гранта №67 и МБНФ им. К.И. Замараева.

¹⁸ Автор выражает признательность д.ф.-м.н. Зырянову В.Я., к.ф.-м.н. Шабанову А.В. и Бараннику А.В. за помощь в проведении работы.

В качестве объекта исследования был выбран нематический ЖК 4-н-пентил-4'-цианобифенил, диспергированный в поливинилбутирале. Изменение граничных условий от планарных до гомеотропных осуществлялось за счет добавки лецитина.

С момента получения первых ЖК композитов были известны два основных типа конфигураций директора, реализующихся в каплях: биполярная (для жесткого тангенциального сцепления) и радиальная (для жесткого гомеотропного сцепления). При этом не рассматривалась возможность создания в микродисперсиях неоднородных граничных условий. Результаты наших экспериментальных исследований показали, что, наряду с биполярными и радиальными структурами, в композитных ЖК пленках, допированных лецитином варьируемой концентрации, образуется ряд ориентационных структур капель, которые были ранее неизвестны [1,2]. Подробный анализ полученных образцов позволил идентифицировать новые конфигурации директора в каждой из наблюдаемых капель и сделать вывод о том, что в случае изменения поверхностного сцепления от планарного к гомеотропному за счет добавки сурфактанта происходит постепенное преобразование биполярной структуры в радиальную через последовательность обнаруженных равновесных конфигураций. Кроме этого, мы провели модельные расчеты, нацеленные на понимание особенностей трансформации ориентационных структур в каплях нематика, обусловленной изменением поверхностного сцепления. Показано, что эта специфика определяется формированием в каплях неоднородного поверхностного сцепления.

Таким образом, в результате комплекса теоретических и экспериментальных исследований нами были впервые обнаружены и систематизированы ориентационные структуры, образующиеся в каплях нематического ЖК с неоднородными граничными условиями, а также выявлен сценарий трансформации конфигураций директора от биполярной к радиальной. С практической точки зрения, полученные результаты представляют большой интерес для прогнозирования структуры и свойств новых многофункциональных электро- и магнитооптических материалов на основе ЖК композитов с модифицированными межфазными границами.

Литература

1. Прищепа О.О., Шабанов А.В., Зырянов В.Я. Письма в ЖЭТФ, **79**, 315 (2004).
Prishchepa O.O., Shabanov A.V., Zyryanov V.Ya.

Нестационарная термомиграция как метод формирования периодических структур

Родинин Максим Юрьевич

студент

Ростовский государственный университет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail:foredoomer@yandex.ru

Известно, что при выращивании полупроводниковых кристаллов распределение примесей оказывается неоднородным. Основным видом неоднородности являются «полосы роста», параллельные фронту кристаллизации и имеющие различную интенсивность и нерегулярное взаимное расположение. Причина их появления связана с хаотическими вариациями скорости фронта кристаллизации и с зависимостью коэффициента сегрегации от скорости перемещения фронта кристаллизации. Изменение скорости перемещения фронта кристаллизации обычно обусловлено колебаниями температуры в системе и неустойчивостью конвективных потоков расплава.

В случае малых объемов жидкой фазы раствора в расплаве вторая причина (конвективный поток) исключается, а колебаниями температуры можно управлять. Как показано в [1], при миграции плоской прослойки жидкой фазы, заключенной между кристаллическими пластинами, под действием градиента температуры скорость движения межфазных границ может меняться в широких пределах при относительно

небольших колебаниях средней температуры. Так, если в стационарных тепловых условиях процесса миграции скорость движения кристаллизующейся межфазной границы имеет порядок 10^{-6} см/с, то при колебаниях средней температуры порядка единиц градусов эта скорость может возрасти на три-четыре порядка. Такая высокая чувствительность скорости роста к колебаниям температуры дает возможность управлять в широких пределах коэффициентом сегрегации и, соответственно, уровнем легирования в закристаллизованной области. Периодические колебания температуры могут быть использованы для получения регулярной системы полос роста с периодом от нескольких микрометров до нескольких атомных слоев [2]. Возможность проведения процесса нестационарной термомиграции при относительно низких температурах позволяет исключить или значительно снизить диффузионное размытие неоднородностей распределения примеси.

В настоящей работе анализируются возможности управления интенсивностью и периодом получаемых полос роста, метод анализа распределения примеси в полосах роста. Показано, что нестационарная термомиграция может быть использована для получения периодических структур с различным уровнем легирования и/или с периодическим изменением ширины запрещенной зоны, а также для исследования зависимости коэффициента сегрегации от скорости движения фронта кристаллизации.

Литература

1. Гершанов В.Ю., Гармашов С.И. (1992) О кинетике процесса зонной перекристаллизации градиентом температуры в нестационарных тепловых условиях. Кристаллография, Т.37, № 1, с.34-42.
2. Гершанов В.Ю., Гармашов С.И. (2005) Моделирование распределения примесей в полосах роста при нестационарной термомиграции //Тр. 6-й междунар. конф. "Рост монокристаллов и тепломассоперенос" (ICSC-05), 25-30 сент. 2005 г., http://www.icsc.narod.ru/russian_version/abstract/13.doc

Сорбция Pu(V) и Pu(IV) на синтезированных образцах гематита

Романчук Анна Юрьевна

студент

МГУ им.М.В.Ломоносова, Факультет Наук о Материалах МГУ, Москва, Россия.

E-mail: annr11@mail.ru

Актуальной проблемой современной ядерной энергетики является разработка долгосрочных безопасных хранилищ радиоактивных отходов (РАО). В большинстве стран с развитой ядерной энергетикой, включая Россию, принята концепция подземного захоронения РАО в поверхностных и глубинных геологических формациях, основанная на многобарьерной системе (инженерные и природные барьеры), способной в случае утечки радионуклидов предотвратить их распространение. Оксигидроксиды железа являются одними из основных минералов, присутствие которых возможно в условиях хранилищ РАО¹. Изотопы актинидов, в частности плутония, являются одними из наиболее опасных компонентов РАО², поэтому изучение взаимодействия Pu с минеральными компонентами является важным для определения факторов, влияющих на его миграционное поведение в окружающей среде, и для установления механизмов взаимодействия.

Данная работа посвящена синтезу различных препаратов гематита (α -Fe₂O₃) и изучению сорбции на них Pu(V) и Pu(IV) из раствора NaClO₄ в зависимости от времени и pH раствора.

Образцы гематита были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), потенциометрического титрования и сканирующей электронной микроскопии. Методом РФА было установлено отсутствие примесных фаз. С помощью уравнения БЭТ по адсорбции азота при -195°C были определены значения свободной удельной поверхности полученных препаратов, согласуемые с литературными данными.

Все сорбционные эксперименты проводили в пластиковых флаконах в растворах NaClO_4 при температуре 25°C в закрытом боксе в атмосфере азота, все рабочие растворы барботировались азотом для предотвращения образования карбонатных комплексов плутония. В сорбционных экспериментах использовались азотнокислые растворы плутония с концентрацией $\sim 10^{-8} \div 10^{-10}$ М из смеси изотопов ^{242}Pu , ^{239}Pu , ^{238}Pu . Для определения концентрации радионуклида измерялась его активность на жидкостно-сцинтилляционном спектрометре.

В результате проведения кинетического эксперимента было определено, что в случае сорбции Pu(IV) равновесие в системе устанавливается быстрее, чем в случае сорбции Pu(V) , где равновесие достигается более чем за 600 часов. При изучении зависимости сорбции плутония от pH было определено, что в случае сорбции Pu(IV) сорбционная кривая сдвинута в более кислую область значений pH по сравнению с сорбционной pH-зависимостью Pu(V) .

Методом жидкостной экстракции было исследовано валентное состояние плутония в процессе сорбции и установлено, что в случае сорбции Pu(V) не происходит существенного изменения исходной валентности актинида в растворе, в то время как на поверхности гематита наблюдалось восстановление $\sim 80\%$ исходного Pu(V) до Pu(IV) .

Литература

1. Buxton G.V., Rhodes T., Sellers R.M. (1982). Radiation-induced dissolution of colloidal haematite // Nature №295, p.583 – 585.
2. Choppin G.R., Rydberg J. Nuclear Chemistry: Theory and Applications. // Pergamon Press, Elmsford, NY.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 05-03-33028) и US DOE (RUC2-20008-MO04).

Исследование функциональных свойств перовскитов $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-z}$, (M=Mo, W)

Савинская Ольга Анатольевна

студент

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

E-mail: nouvelle@ngs.ru

Синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$), получаемый из природного газа, является одним из источников экологически чистого водородного топлива, а также сырьем для производства аммиака и метанола. Перспективным способом является получение синтез-газа непосредственно в каталитическом реакторе с помощью кислородпроницаемых мембран. Материал мембраны должен обладать высокой кислородной проницаемостью, химической и фазовой устойчивостью при высоких температурах. Известно, что перовскит SrFeO_{3-z} , обладает аномально высокой кислородной проницаемостью. Недостатками данного соединения: являются фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» при изменении содержания кислорода и химическая неустойчивость в восстановительной атмосфере. С другой стороны известно, что соединения Sr_2FeMO_6 (M=Mo, W), имеющие структуру двойного перовскита, обладают высокой химической стабильностью. Цель данной работы: синтез и изучение функциональных свойств перовскитов состава $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$, $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ с

различным содержанием Mo и W для оптимизации составов, совмещающих высокие транспортные свойства материала с химической стабильностью.

Синтезированные образцы исследовали с помощью дифракционных, электрохимических, термогравиметрических методов. Содержание кислорода определяли йодометрическим титрованием.

В результате исследования показана возможность образования твердых растворов $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{6-z}$ (M=Mo, W) при $0 < x < 0.5$. Частичное замещение железа на Mo и W значительно увеличивает химическую стабильность материала. Допирование стронциевого феррита приводит к стабилизации перовскитной структуры в широком диапазоне кислородной стехиометрии. Для составов $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{6-z}$, при $x=0.05, 0.1$ (где M=Mo, W) показано сохранение высокой кислородной подвижности. Наиболее устойчивыми соединениями в восстановительной атмосфере являются $\text{SrFe}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{SrFe}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_3$.

Получение магнитных наночастиц кобальта на основе мезопористого оксида кремния

Саполетова Нина Александровна

Студент

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

nina@inorg.chem.msu.ru

В связи с быстрым развитием информационных технологий в последнее время требуется создание новых устройств со сверхвысокой плотностью записи информации. Наиболее перспективными на сегодняшний день являются магнитные устройства хранения информации, для создания которых особое внимание уделяют наноразмерным структурам. Однако сферические магнитные наночастицы, как правило, обладают низкими значениями температур блокировки и практически нулевой коэрцитивной силой при комнатной температуре. Возможным решением этой проблемы является использование анизотропных магнитных наночастиц, заключенных в химически инертную матрицу, ограничивающую их рост в определенных направлениях.

Одной из наиболее перспективных матриц для получения анизотропных наночастиц является мезопористый оксид кремния, обладающий системой цилиндрических пор с плотнейшей гексагональной упаковкой, длина которых достигает 1000 нм, а диаметр можно варьировать от 2 до 50 нм. Такие структуры обладают наибольшими параметрами анизотропии среди всех известных пористых материалов.

Настоящая работа посвящена получению анизотропных магнитных наночастиц кобальта в матрице мезопористого оксида кремния. В работе реализован метод синтеза анизотропных магнитных наночастиц, основанный на введении неполярного комплекса $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ в поры мезопористого SiO_2 с последующей химической модификацией. Полученные нанокomпозиты были исследованы методом МУРН (малоугловое рассеяние нейтронов), МУРРИ (малоугловое рассеяние рентгеновского излучения), ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия), ВЕТ и ВЖН, а также были изучены их магнитные свойства с помощью SQUID-магнетометра. По данным малоуглового рассеяния рентгеновского излучения SiO_2 обладает высокоупорядоченной пористой структурой с гексагональной упаковкой цилиндрических пор. Из МУРН определено, что нанокomпозиты обладают высокоупорядоченной магнитной структурой. Установлено, что магнитные характеристики полученных наночастиц отвечают современным требованиям к устройствам записи информации: коэрцитивная сила составляет 531 эрстед при комнатной температуре, что позволяет использовать композиты Co/SiO_2 для записи и хранения информации.

Синтез и исследование свойств композитных катодных материалов на основе ксерогеля $V_2O_5 \cdot n H_2O$

Семенов Д. А.

Лаборатории неорганического материаловедения
химического факультета МГУ.

Гибридные неорганно-органические материалы на основе ксерогелей оксида ванадия(V) являются перспективными материалами для создания аккумуляторных батарей с улучшенными характеристиками; в то же время, механические свойства ксерогелей являются неудовлетворительными. В связи с этим основной задачей настоящей работы было создание композитного материала с оптимальным балансом механических и электрохимических параметров за счет армирования ксерогеля упрочняющими волокнами – манганитными вискерами состава $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, также обладающими повышенной прочностью, характерной для нитевидных кристаллов.

В работе получен гибридный материал на основе ксерогеля и вискеро $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ с применением ультразвуковой обработки вискеро в горячем растворе азотной кислоты для перевода $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ в протонированную форму и изменения морфологии, а также для последующего более равномерного распределения получившихся вискеро в объеме геля (при обработке смеси отделенных от раствора кислоты «расщепленных» вискеро и раствора полимеризующейся изополиванадиевой кислоты на второй стадии процесса). Механические свойства полученного композита существенно превосходят таковые для ксерогеля за счет армирующего действия волокон вискеро. В работе также оптимизированы методики получения образцов с улучшенными катодными и механическими характеристиками за счёт введения органических молекул в матрицу материала.

Все полученные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа, оптической и электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, термического анализа, содержание воды в образцах ксерогелей составляло ~ 15-20 %, что соответствует диапазону составов $V_2O_5 \cdot 1.8H_2O$ – $V_2O_5 \cdot 2.5H_2O$. Определены зависимости удельной проводимости от содержания в композитном материале вискеро, полиэтиленоксида и полианилина.

Получение углеродных наноструктур из отходов химических производств

Семенов Константин Николаевич, Арапов Олег Владимирович, * Чарыков Николай Александрович *

студент

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: semenov1986@yandex.ru

Нами разработаны оригинальные технологии получения очень дешёвых углеродных наноструктур фуллероидного типа – смесей одно- и многостенных нанотрубок, нанобаррелей, нанолуковиц, наноконусов и т. п. из различных отходов химических производств в практически неограниченных объемах, а именно [1-6]:

из промышленных отходов электролитического получения щелочных металлов (Na, Li...),

в реакциях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ($CaCO_3 + Mg, (-CF_2-)_n + Li...$),

из природных шунгитов (например, шунгита-3),
из депозитных отходов фуллереновых производств.

В результате нами получены смешанные наноматериалы с различным содержанием углеродных наноструктур (от 15 до 90 мас.%), с различным фракционным составом наноструктур, с весьма низкой по сравнению с традиционными методами синтеза себестоимостью (от 5 до 1 000 \$/кг). Указанные наноуглеродные материалы всегда содержат многослойные нанотрубки, нанобаррели, нанолуковицы, а иногда однослойные нанотрубки и экзотические нанофазы – наноконусы, наночерви и т.п. В силу своей относительной дешевизны и высокой технологичности производства указанные углеродные наноматериалы могут быть эффективно использованы в качестве:

модификаторов бетонов, цементов, каучуков, пластических масс, стекол,
гетерогенных катализаторов и носителей в реакциях химизации природных или попутных газов, дегидрирования, гидрирования,
накопителей водорода

Литература:

- [1] Alekseev N. I., Arapov O. V., Polovtsev S. V., Semenov K. N., Izotova S. G. *Rus. J. of Phys. Chemistry*. 2005, V.79, suppl.1, 172-177.
- [2] Alekseev N. I., Arapov O. V., Belozarov I. M., Osipov Yu. G., Semenov K. N., Polovtsev S. V., Izotova S. G. *Rus. J. of Phys. Chemistry*. 2005, V.79, suppl.1, 178-180.
- [3] Alekseev N. I., Arapov O. V., Alekhin O. S., Gerasimov V. I., Nekrasov K. V., Semenov K. N. *Rus. J. of Appl. Chemistry*. 2005, V.78, N6, 865-870.
- [4] Alekseev N. I., Arapov O. V., Polovtsev S. V., Semenov K. N., Osipov Yu. G., Izotova S. G. *Rus. J. of Phys. Chemistry*. 2005, V.79, suppl.1, 181-185.
- [5] Алексеев Н. И., Осипов Ю. Г., Семенов К. Н., Половцев С. В., Сироткин А. К., Чарыков Н. А., Арапов О. В., Черножицкая С. В. *Журн. Техн. физ.* 2006, Т.76, N2, 84-89.
- [6] Алексеев Н. И., Осипов Ю. Г., Семенов К. Н., Половцев С. В., Чарыков Н. А., Арапов О. В. *Журн. Техн. физ.* 2006, Т.76, N2, 134-136.

Алкоголяты галлия – предшественники оксидных материалов

Синдицкая Евгения Алексеевна, Сулова Евгения Викторовна

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: suslova_genya@mail.ru

Алкоголяты галлия представляют интерес в качестве предшественников разнообразных оксидных материалов на основе Ga₂O₃ (получаемых с помощью золь-гель метода или CVD), в частности, галлата лантана – перспективного твердого электролита. В литературе отсутствуют данные о доступных методах синтеза Ga(OR)₃, а также характеристики их физико-химических свойств, необходимые для приготовления растворов, содержащих эти алкоголяты.

В настоящей работе впервые предложен прямой электрохимический метод синтеза Ga(OR)₃ (R = Et, ¹Pr) –анодное растворение жидкого металла в спиртах (в присутствии фонового электролита [BuN]₄Br), в качестве катода использовалась пластинка из платины. Установлено, что в данном случае не происходит рафинирования металла, поэтому время синтеза неограничено.

Второй метод синтеза Ga(OR)₃ заключается в обменной реакции GaCl₃ с NaOR в спирто-углеводородной среде. Для получения исходного хлорида впервые использовалась реакция металлического галлия с HCl в среде абс. спиртов. Были

получены сольваты $\text{GaCl}_3\cdot\text{ROH}$ - жидкие при комнатной температуре, использование которых гораздо более целесообразно, чем несольватированного хлорида (подвергающегося частичному сольволизу при взаимодействии со спиртом).

Полученные вещества представляют собой белые кристаллические продукты, они охарактеризованы данными ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, элементного анализа и РФА. Изучены поллитермы растворимости в системах $\text{Ga}(\text{OR})_3 - \text{L}$ ($\text{L} = \text{ROH}$, толуол).

Синтез и свойства фотонных кристаллов с центрами люминесценции¹⁹

Синицкий Александр Сергеевич²⁰

аспирант

Факультет Наук о Материалах,

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: sinitsky@inorg.chem.msu.ru

В настоящее время исследования по проблеме фотонных кристаллов (ФК) принадлежат к числу самых молодых и бурно развивающихся направлений физики конденсированных сред, оптики и материаловедения [1, 2]. ФК обладают периодической модуляцией диэлектрической проницаемости с периодом, сравнимым с длиной волны света. Эта периодичность, по аналогии с электронной зонной структурой в регулярной кристаллической решетке, обуславливает возникновение “фотонной запрещенной зоны” – спектральной области, в пределах которой распространение света подавлено во всех (полная фотонная запрещенная зона) или в некоторых избранных направлениях в ФК (фотонная стоп-зона). Наличие фотонной запрещенной зоны приводит к эффектам локализации света, позволяет осуществлять контроль спонтанного излучения внутри ФК, открывает пути возможных применений ФК в системах оптической связи и передачи информации, лазерной технике и квантовых компьютерах.

В частности, особый интерес представляют ФК с центрами люминесценции, что связано с большим количеством их потенциальных применений (высокоэффективные светодиоды, низкопороговые лазеры и т.д.). В связи с этим, цель данной работы – синтез и исследование композитов типа «ФК – люминофор». В качестве ФК использовались прямые и инвертированные опалы на основе SiO_2 и TiO_2 [3], которые пропитывались органическими комплексами редкоземельных (РЗ) элементов (Eu^{3+} и Tb^{3+}), люминесцентные свойства которых хорошо известны. При этом основным объектом исследования была система «синтетический опал $\text{SiO}_2 - \text{HEuЭДТА}$ » (ЭДТА - этилендиаминтетраацетат). Во всех случаях особое внимание уделялось выбору условий синтеза ФК с целью достижения соответствия фотонной стоп-зоны и длины волны излучения РЗ иона.

Синтезированные материалы исследовали методами оптической, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, оптической и люминесцентной спектроскопии, дифракции лазерного излучения, термогравиметрического, дифференциально-термического и рентгенофазового анализов.

В случае композита «синтетический опал $\text{SiO}_2 - \text{HEuЭДТА}$ » результаты исследований указывают на существенное пространственное перераспределение

¹⁹ Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 05-03-32778 и 04-03-39010-ГФЕН2004) и ФЦНТП (грант 02.434.11.2009).

²⁰ Автор выражает благодарность профессору, д.х.н. Гудилину Е.А. за ценные замечания при обсуждении результатов.

интенсивности люминесценции под влиянием матрицы с фотонными стоп-зонами вблизи длины волны излучения Eu^{3+} . Ожидается, что указанное влияние проявится и при изучении времени жизни возбужденных состояний Eu^{3+} в ФК.

Литература

1. Yablonovitch E. (1987) Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // *Physical Review Letters*, №58, p. 2059–2062.
2. John S. (1987) Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // *Physical Review Letters*, №58, p. 2486–2489.
3. Sinitskii A.S., Klimonsky S.O., Garshev A.V., Primenko A.E. and Tretyakov Yu.D. (2004) Synthesis and microstructure of silica photonic crystals // *Mendelevov Communications*, №14, p. 165–167.

Стабильность границ зерен в интерметаллиде Ni_3Fe

Синяев Данил Владимирович

аспирант

Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия

E-mail: toto83@mail.ru

Методом молекулярной динамики исследовалась диффузионная стабильность границ зерен в двумерном кристалле полностью упорядоченного интерметаллида Ni_3Fe .

Для описания взаимодействия между различными парами атомов использовались наборы парных потенциалов Морзе, параметры которых подгонялись по наборам экспериментально известных свойств чистых металлов Ni и Fe, а также интерметаллида Ni_3Fe . Упаковка атомов в двумерном кристалле представлялась соответствующей плоскости (111) ГЦК-решетки, с порядком, соответствующим сверхструктуре L1_2 . Границы зерен типа наклона создавались путем поворота одного блока кристалла относительно другого вокруг оси (111), заходящие за линию границы зерна атомы удалялись. Получающийся расчетный блок кристалла обрезался по краям таким образом, чтобы он приобрел форму параллелепипеда и не содержал по краям пустот. К границам расчетного блока прикладывались соответствующие периодические граничные условия. В завершении выполнялась динамическая релаксация структуры для сопряжения зерен по методу молекулярной динамики, затем расчетный блок кристалла охлаждался до абсолютного нуля.

В последующих экспериментах бикристалл импульсно разогревался до некоторой температуры, выдерживался при этой температуре в течение определенного времени компьютерного эксперимента, затем следовала процедура быстрого охлаждения до 0К. Структурные изменения фиксировались по величине общей энергии кристалла, распределению плотности энергии, с помощью визуализаторов радиального распределения атомов по координационным сферам, распределения траекторий динамического перемещения атомов.

При относительно малых температурах импульс разогрева бикристаллов начало перестройки осуществлялось путем краудиссионных смещений атомов. Затем при более высоких температурах возникали кольцевые механизмы перемещения атомов по замкнутой траектории в ближайшем соседстве по шестиугольнику и ромбу, при этом перемещение атомов происходило по подрешетке Ni и, несмотря на то, что коэффициент диффузии был отличен от 0, разупорядочение на данном этапе компьютерного эксперимента не происходило. С ростом температуры возрастало число краудиссионных кольцевых смещений атомов по замкнутой траектории, увеличивается коэффициент диффузии, и начинают происходить разрушения порядка. С дальнейшим ростом

температуры эксперимента в местах локального перераспределения плотности по границе зерна начинают возникать пары Френкеля, состоящие из межузельного атома и вакансии. Вакансии смещаются в область повышенной плотности, а межузельные атомы смещаются в зоны, где присутствует локальный свободный объем. Превалирующий вклад в диффузионный механизм структурной перестройки границы зерна вносят межузельные атомы. В процессе динамической перестройки структуры обнаруживаются эффекты фаситирования границ, причем наблюдается фаситирование не только традиционно известное – структурное, но и сверхструктурное. Последнее сопровождается возникновением антифазных границ и междоменных блоков.

На каждом из этапов компьютерного эксперимента возникновение различных механизмов диффузии сопровождается эффектами динамической самоорганизации коллектива атомов. Чем выше температура, тем более мощными и сложными оказываются эффекты скореллированного перемещения атомов в зоне границы зерна.

Синтез Pb-содержащих твердых растворов, на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с дополнительным гетеровалентным катионным замещением

Смирнов Е.А., Гаршев А.В., Кнотько А.В.

студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: red-soviet@bk.ru

Одной из важнейших характеристик магнитного материала является коэрцитивная сила, то есть индукция внешнего магнитного поля, которую нужно приложить, чтобы обнулить индукцию магнитного поля внутри образца. В качестве материалов с высокой коэрцитивной силой (магнитножесткие материалы) используются материалы со структурой природного минерала магнетоплюмбита, например $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Для увеличения коэрцитивной силы в такой материал могут вводиться немагнитные добавки, способствующие пиннингу стенок магнитных доменов. Одним из методов введения немагнитных добавок в гексаферритовый материал может быть образование примесных фаз при окислении свинца, изоморфно замещающего стронций. Эти фазы могут способствовать и смещению доменных границ. Можно также ожидать, что введение элементов, замещающих железо (к примеру, замена Fe^{3+} на Co^{2+}), и стронций (Pb, и/или Nd) позволяет управлять процессом окисления свинца.

В данной работе был проведён синтез керамическим методом образцов со структурой магнетоплюмбита составов: (1) $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x=0.1;0.25;0.5;y=0.2$),

(2) $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{12-y}\text{O}_{19}$ ($x=0.1;0.25;0.5;y=0.2$), (3) $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Pb}_x\text{Nd}_y\text{Co}_y\text{Fe}_{12-y}\text{O}_{19}$ ($x=0.1;0.25;0.5;y=0.2$). Синтезы проводились при 1100°C в течение 24 часов для всех образцов, а также проводились дополнительные окислительные отжиги для (2) и (3).

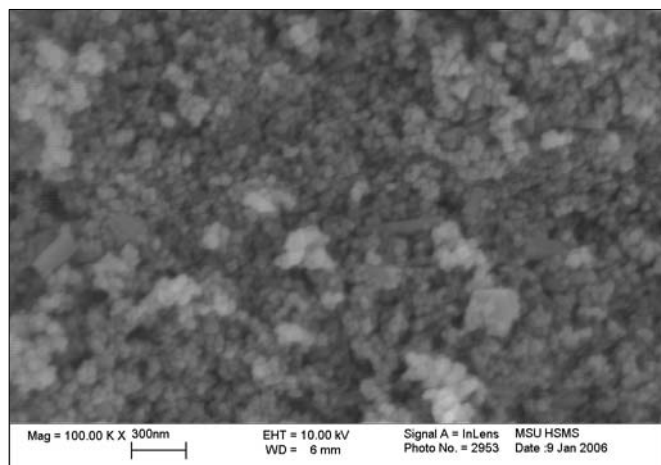
Фазовый состав полученных образцов был исследован методом РФА. Образцы (2) и (1) не были однофазными из-за присутствия значительного количества гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) даже после дополнительного окислительного отжига (2), что может свидетельствовать о невыгодности восстановления части Fe^{3+} в Fe^{2+} , необходимого процесса для компенсации избыточного заряда Nd^{3+} . Однако, введение 3d элемента Co в состав образца (3) дало уменьшение интенсивности пика, соответствующего $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на рентгенограмме (образец состава $\text{Sr}_{0.3}\text{Pb}_{0.5}\text{Nd}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$ был однофазным), что служит основанием полагать, что Co^{2+} частично замещает Fe^{3+} в тетраэдрических позициях кристаллической решётки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 05-03-32693а).

Синтез наночастиц и нанородов ZnO из солевых смесей на основе NaCl*.**Соколов Петр Сергеевич¹, Баранов Андрей Николаевич².***Студент**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**1. Факультет Наук о Материалах. 2. Химический Факультет.**E-mail: sokolov.petr@gmail.com*

Оксид цинка - это полупроводниковый материал с большой шириной запрещенной зоны (3.37 эВ), обладающий интересными и перспективными оптическими свойствами. Высокое значение величины энергии связи экситона (60 мэВ) в совокупности с последними сообщениями о синтезе оксида цинка с р-типом проводимости (для оксида цинка характерен n-тип проводимости), позволяют надеяться на создание наиболее эффективных и недорогих светодиодов и УФ-лазеров. В настоящее время разработано множество методов синтеза низкоразмерных структур на основе оксида цинка. Важным условием роста наноструктур является контроль их формы и величины, поскольку эти параметры, а также фазовая чистота и химический состав, в значительной мере влияют на электрические и оптические свойства конечного материала.

В нашей работе был использован синтез из солевых матриц на основе NaCl, которая выполняет роль среды для роста нанонанородов и матрицы для пространственного разделения наночастиц [1]. Высокодисперсные порошки и нанороды из оксида цинка получали следующим образом. Водный раствор нитрата цинка смешивали с избытком раствора карбоната аммония. Осадок отфильтровали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой и проводили сублимационную сушку полученного вещества. Смесь гидроксокарбоната цинка ($Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O$) с NaCl



подвергали помолу в планетарной мельнице. Полученный продукт отжигали в муфельной печи при 700°C в течении 2 часов. Затем образцы промывали от хлорида натрия с помощью центрифуги до отрицательной реакции нитрата серебра на хлорид ион в растворе над осадком. Далее осадки смывали спиртом в чашку Петри и высушивали. Фазовую чистоту полученного материала подтверждали по результатам РФА, а морфологию частиц изучали методом РЭМ (Рис.1).

Оптические свойства полученных материалов характеризовали методом катодоллюминесценции. Солевые композиты и высокотемпературный отжиг играют ключевую роль в образовании, росте и морфологии наночастиц и нанородов ZnO.

Рис. 1 Микрофотография нанопорошков оксида цинка, синтезированных из солевых матриц

Литература

1. A. N. Baranov, G. N. Panin, Tae Wong Kang and Young-Jei Oh Growth of ZnO nanorods from a salt mixture. *Nanotechnology* 16 (2005) 1918-1923..

* Настоящая статья подготовлена по результатам исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №06-03-33042)

Синтез наноструктур оксида ванадия (V).**Тарасов Алексей Борисович***студент**Российского Химико-Технологического Университета им. Д.И.Менделеева, Москва, РФ**E-mail: albotar@yandex.ru*

Оксиды ванадия нашли широкое применение в различных областях науки и техники. В последние годы большой интерес проявляется к гибридным материалам на основе оксида ванадия в связи с их потенциальным применением в качестве каталитических, сенсорных и электрохимических систем [1]. Одними из наиболее перспективных производных оксидов ванадия (V) и (IV) являются нанотрубки, вискры VO_2 и наноленты V_2O_5 [2].

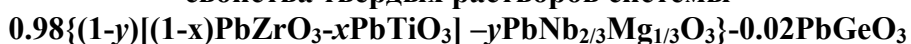
В синтезе ванадиевых нанотрубок использовался обезвоженный оксид ванадия, прокаленный в муфельной печи при 550°C . В качестве молекулярного темплата для нанотрубок VO_x – ГДА брали кристаллический гексадециламин – 1 (ГДА, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$, Sigma Aldrich, Tech. 90%). Смеси подвергали гидротермальной обработке при температуре 180°C в автоклаве.

Полученные наноструктуры исследовали методами термогравиметрического и дифференциально-термического анализа, рентгенофазового анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, ИК-спектроскопии.

Данная работа выполнена в лаборатории неорганического материаловедения химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова.

Литература

- [1] Chandrappa G.T., Steunou N., Cassaignon S., Bauvais C., Livage J. // *Catalysis Today*, 2003, V.78, P.85-89.
 [2] Liu J., Wang X., Peng Q., Li Y. // *Adv. Mater.*, 2005, V.17, No.6, P.764 – 767.

Получение, структурные, диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства твердых растворов системы

**Триггер Екатерина Владимировна, Ярославцева Елена Александровна,
Стрюк Денис Игоревич**

студенты

*Ростовский государственный университет, физический факультет, Научно-исследовательский институт физики, студенческо-аспирантская лаборатория,
Ростов-на-Дону, Россия*

E-mail: KaterinaRGU@yandex.ru

Система $0.98\{(1-y)[(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3] -y\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3\}-0.02\text{PbGeO}_3$ выбрана как основополагающая в пьезоэлектрическом материаловедении.

Рассмотрены три разреза системы, дающие представления о ее фазовом составе и электрофизических свойствах.

Состав I разреза $0.98(x\text{PbTiO}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3) - 0.02\text{PbGeO}_3$, $0.37 \leq x \leq 0.57$, $y = 1-x-z$, $z = 0.05$; $\Delta x = 0.01$ в интервале $0.37 \leq x \leq 0.425$; $0.515 < x < 0.57$; $\Delta x = 0.005$ в интервале $0.425 \leq x \leq 0.515$; состав III разреза $0.98(x\text{PbTiO}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3) - 0.02\text{PbGeO}_3$, $0.11 \leq x \leq 0.50$, $y = 0.05$, $z = 1-x-0.05$; $\Delta x = 0.01$ в интервале $0.11 \leq x \leq 0.50$; состав V разреза $0.98(x\text{PbTiO}_3-y\text{PbZrO}_3-z\text{PbNb}_{2/3}\text{Mg}_{1/3}\text{O}_3) - 0.02\text{PbGeO}_3$, $0.23 \leq x \leq 0.52$, $y = z = (1-x)/2$; $\Delta x = 0.01$ в интервале $0.23 \leq x \leq 0.52$.

Образцы получены по обычной керамической технологии (твердофазный синтез, спекание без приложения давления). Синтез твердых растворов (ТР) I разреза (ТPI)

осуществлен в две стадии с промежуточным помолом и гранулированием порошков. Режимы синтеза, определенные на основе данных термографических и рентгенографических анализов, оказались следующие: температура первого обжига $T_1=870^\circ\text{C}$, второго $T_2=900^\circ\text{C}$. Изотермические выдержки при обеих температурах $\tau_1=\tau_2=7$ час. Подбор оптимальной температуры и длительности спекания ($T_{\text{сп}}$, $\tau_{\text{сп}}$) произведен путем выбора из трех-четырех используемых $T_{\text{сп}}$, $\tau_{\text{сп}}$ из интервалов $1200^\circ\text{C}\div 1270^\circ\text{C}$, 1 час. \div 2 час. Наибольшей плотности заготовок отвечает режим $T_{\text{сп}}=1240^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{сп}}=3$ час $\pm 0,5$ час, который и был осуществлен в дальнейшем. Для получения керамических ТРП, ТРВ использовали колумбитный метод, заключающийся в применении в качестве исходных компонентов прекурсоров - предварительно синтезированных одного (или обоих) крайних компонентов или же промежуточных продуктов, необходимых для приготовления этих компонентов. Мы предварительно синтезировали соединение MgNb_2O_6 при $T_1 = 1000^\circ\text{C}$, 4 ч; $T_2 = 1050 \div 1100^\circ\text{C}$, 4 ч. При этом использовали пентаоксид ниобия Nb_2O_5 технической квалификации. Для синтеза ТР применяли PbO – "ос.ч" и TiO_2 – "ос.ч". Синтез производился в одну стадию при $T_1 = 1000^\circ\text{C}$, 8 ч. Температуры спекания ТР варьировались от 1200 до 1240°C (в зависимости от состава). Перед спеканием образцов пресс-порошки формовали в виде столбиков $\varnothing 12 \times 20$ мм. Спеченные столбики подвергали механической обработке (резке по плоскости, шлифованию) с целью получения измерительных образцов $\varnothing 10 \times 1$ мм. В каждом составе таких образцов было 8-10 штук. Перед металлизацией образцы прокаливали при температуре $T_{\text{прок}}=500^\circ\text{C}$ в течении 0,5 час. для удаления остатков органических веществ и, как следствие, повышения адгезии металлического покрытия с керамикой. Оценку качества керамики производили по значениям относительной плотности ($\rho_{\text{отн}}$) образцов.

Построена фазовая диаграмма системы, определены концентрационные зависимости структурных, диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих характеристик ТР. Установлено аномальное поведение свойств вблизи фазовых границ. Дано обоснование полученным результатам. Выбраны составы, перспективные для практического применения в пьезотехнике, микро - и наноэлектронике.

Синтез магнитных материалов в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Трусов Лев Артемович, Вишняков Денис Алексеевич

студент

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: doccia@rambler.ru

Материалы на основе магнитотвердого гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ широко используются в промышленности для создания постоянных магнитов [1]. Также рассматривается их применение в устройствах хранения информации высокой плотности [2]. Гексаферрит стронция обладает высокой магнитокристаллической анизотропией, что обуславливает достаточно высокие значения коэрцитивной силы материалов. Помимо этого он характеризуется высокой термической и химической стабильностью и относительно низкой стоимостью.

В качестве материала, содержащего мелкодисперсные частицы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, может использоваться композит, полученный в процессе кристаллизации оксидного стекла [3]. Также при растворении немагнитной матрицы можно синтезировать порошки гексаферрита с размерами частиц в нано- и субмикронном диапазонах.

На магнитные свойства сильно влияют размер и форма частиц магнитной фазы, которые в свою очередь сильно зависят от состава исходных стекол и условий

термообработки. Также существует проблема получения ориентированных частиц гексаферрита с узким распределением по размерам.

В настоящей работе исследуется кристаллизация стекол в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Добавление оксида алюминия к боратной системе влияет на физико-химические свойства стекла и, как следствие, на процессы кристаллизации. Также замещение железа на алюминий в гексаферрите приводит к увеличению коэрцитивной силы материала.

В процессе закалки между вращающимися стальными валами от температуры 1400°C были получены стекла номинальных составов $n\text{-SrO-}5,5\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}4,5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}4\text{-B}_2\text{O}_3$ (где $n = 11, 13, 15, 17$). Для синтеза стеклокерамики образцы стекол были изотермически отожжены при температурах $600\text{--}950^\circ\text{C}$ в течение 2 часов с последующей закалкой на воздух. Растворением стеклокерамики в 3% HCl получены порошки гексаферрита стронция.

Образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, термического анализа, электронной микроскопии и магнитных измерений. Исходные стекла являются рентгеноаморфными, а линии гексаферрита на рентгенограммах появляются после отжига образцов стекол при температурах свыше 850°C . Степень замещения x железа на алюминий в $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, рассчитанная по данным зависимости параметров элементарной решетки от состава, принимает значение $1,2 \pm 0,1$ и слабо зависит от состава исходного стекла. Частицы гексаферрита представляют собой гексагональные пластинки. Отношение диаметра к толщине уменьшается при повышении температуры термообработки, и при высоких температурах наблюдаются изотропные частицы диаметром ~ 300 нм. Коэрцитивная сила также увеличивается при увеличении температуры отжига и достигает рекордных для данных материалов значений порядка 10 кЭ.

Литература

1. Coey J.M.D. Magnetic Materials // Journal of Alloys and Compounds. 2001. V.326. P. 2-6.
2. Speliotis D.E. Magnetic recording beyond the first 100 years // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. V. 193. P. 29-35.
3. H. Sato, T. Umeda. Grain Growth of Strontium Ferrite Crystallized from Amorphous Phases // Materials Transactions, JIM, 1993, V. 34, P. 76-81

Разработка нового метода газофазного осаждения тонких пленок координационных соединений РЗЭ.

Уточникова Валентина Владимировна

студентка

*Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
Факультет Наук о Материалах, г. Москва, Россия*

afena@yandex.ru

В настоящее время создание электролюминесцентных устройств (OLED) является важной задачей материаловедения. В качестве материалов эмиссионного слоя особый интерес представляют комплексы РЗЭ(III) с органическими лигандами, т.к. они стабильны и спектры их люминесценции содержат узкие пики.

Однако для создания OLED необходимы соединения, которые не только обладают хорошими люминесцентными характеристиками, но и образуют качественные пленки. Известно, что лучшего качества пленок удастся добиться при нанесении их из газовой фазы, однако многие ярко люминесцирующие соединения нелетучи, что заставляет искать новые пути получения их тонких пленок.

В рамках данной работы мы занимаемся разработкой нового газофазного метода получения пленок нелетучих комплексов РЗЭ по обменной реакции в газовой фазе между летучими соединениями РЗЭ (III) (RL_3 , где R – РЗЭ (III), L - лиганд) и летучей кислотой (НА) с образованием на подложке люминесцирующего вещества (RA_3). Ранее на примере образования бензоата тербия $Tb(bz)_3$ из дивалоилметаната тербия $Tb(dpm)_3$ и бензойной кислоты нами была показана принципиальная возможность протекание такого рода реакций и осаждение пленок нелетучих материалов. Задачей же данного этапа стало расширение круга тонкопленочных материалов, которые могут быть получены по этой методике.

В качестве объектов исследования выбраны тонкие пленки координационных соединений РЗЭ с основаниями Шиффа H_2SB ($H_2SB = H_2salen$ и $H_2acacen$). Методами ИК спектроскопии и элементного анализа, а также ЯМР показано, что в газовой фазе протекает реакция обмена, приводящая образованию нелетучих разнолигандных комплексов состава $R(dpm)_{3-x}(salen)_{x/2}$, однако замещение дивалоилметана на основание Шиффа проходит не полностью. Для увеличения степени замещения лигандов предполагается варьировать условия проведения эксперимента (температура, соотношение реагентов).

Таким образом, показано, что данный метод является универсальным и может быть использован для получения не только карбоксилатов РЗЭ, но и комплексов с основаниями Шиффа.

Синтез и исследование манганитов, обладающих эффектом колоссального магнетосопротивления, полученных методом пиролиза аэрозоля.

Филиппов Ярослав Юрьевич

Студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: filippovya@mail.ru

В настоящее время большой интерес представляют манганиты, проявляющие эффект колоссального магнетосопротивления (КМС), который заключается в падении электрического сопротивления образца во внешнем магнитном поле.

Перовскитоподобные манганиты состава $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$ относятся к новому семейству материалов, проявляющих эффект КМС. Необходимо отметить, что механизм магнетосопротивления (МС) в них отличен от классических манганитов общего состава $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ (Ln- редкоземельный элемент, А- щелочноземельный элемент) и существенный вклад в МС вносит туннельное магнетосопротивление, связанное с межзерненным туннелированием носителей заряда и соответственно – с микроморфологией материала.

Метод пиролиза аэрозолей – один из самых неравновесных и гибких методов химической гомогенизации, который может быть с успехом использован для получения многокомпонентных функциональных материалов. Для получения манганита состава $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$ ($x=1$) раствор нитратов соответствующих солей, взятых в стехиометрическом соотношении с концентрацией 0,06, 0,12 и 0,24 моль/л, переводился в «туман» с использованием ультразвуковой обработки, который с потоком газ-носителя (воздух) поступал в предварительно разогретую печь (750, 850 и 950°C). Полученные на выходе прекурсоры улавливались на микропористый стеклянный фильтр.

Анализ микрофотографий показал, что на выходе образуются полые микросферы, оболочка которых состоит из субмикронных частиц. Причём уменьшение концентрации распыляемого водно-нитратного раствора приводит к уменьшению размера частиц и их

уплотнению. Поэтому для дальнейших исследований нами были выбраны прекурсоры, полученные при различных температурах горячей зоны печи 750, 850 и 950°C и фиксированной концентрации 0,06 моль/л.

Последующий отжиг таблетированных образцов в кислороде при температуре 850 °С в течение 48 часов приводит к получению однофазного продукта и позволяет создать микроструктуру, состоящую из зерен, связанных между собой перешейками с достаточно большим числом межзеренных контактов, через которые происходит туннелирование спин-поляризованных носителей заряда (ТМС). На полученных образцах были измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости и магнетосопротивления.

Исследования фрактальных характеристик геоматериалов и геосред²¹

Хомяков Александр Николаевич, Карпенко Николай Иванович, Коростиль Олеся Владимировна²²

Студент

Томский государственный университет,

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

E-mail: khan.ff.023@mail.ru

В основе предлагаемой методики изучения деформации и разрушения геосред и геоматериалов лежит фундаментальная идея о том, что геосреда и геоматериалы представляют собой иерархически организованные и эволюционирующие под приложенными нагрузками многоуровневые блочные системы [1]. Причем, блочная структура сред не только и не столько задана изначально, а формируется в процессе их деструкции, следуя определенному сценарию эволюции геосреды при нагружении [2].

Цели настоящего исследования заключались в следующем: определить размеры последовательности блоков при разрушении ряда геоматериалов, установить самоподобие разрушения углей и выявить характерные масштабы разрушения в диапазоне 1-10000 мкм.

Было изучено более десяти различных марок угля и три минерала в области фракционного состава $1 \div 10000$ мкм. Исследования проводились двумя независимыми методами: 1) на основе анализа оптических изображений поверхностей изломов; 2) на основе изучения распределений фрагментов по весовым долям методами ситового и седиментационного анализов.

Оказалось, что поверхности изломов и распределения фрагментов по весовым долям выявляют сходные масштабы разрушения, что свидетельствует о достоверности результатов и хорошей точности используемых методик обработки данных. Полученные распределения частиц по размерам для разных масштабов (1-10 мкм; 25-315 мкм; 200-2500 мкм) практически совпадают, что говорит о самоподобии разрушения в широком диапазоне масштабов разрушения 1-10000 мкм.

Рассмотренные методы показали, что полученные масштабы разрушения хорошо согласуются с универсальным критерием делимости геоматериалов и геологических сред [2, 3].

²¹ Настоящая статья подготовлена по результатам исследований, проведенных при поддержке гранта Научно-образовательного центра «Физика и химия высокоэнергетических систем» при Томском государственном университете и в рамках гранта РФФИ (№ 05-05-64659 а).

²² Авторы выражают признательность научному руководителю профессору, д.ф.-м.н. Макарову П.В. за постановку задачи и помощь в работе.

Было показано так же, что изменение скорости деформации изменяет кривые распределения частиц по размерам. С увеличением скорости деформирования увеличивается выход мелких фракций. Иерархия масштабов, которая наблюдается при разрушении угля, свидетельствует о том, что изучаемый объект является мультифракталом.

Полученные фрактальные характеристики поверхностей изломов и распределения фрагментов по размерам позволили однозначно установить как характерные средние соотношения размеров блоков, так и последовательность их масштабов в ряду иерархии в широком диапазоне масштабов, начиная от микромасштабов, соизмеримых с параметром решетки до нескольких сантиметров [4].

Литература

1. Садовский М.А. Естественная кусковатость горной породы // Докл. АН СССР. – 1979. – Т.247. – № 4. – С. 829–831.
2. Макаров П.В. Об иерархической природе деформации и разрушения твердых тел и сред // Физическ. мезомех. – 2004. – Т. 7. – № 4 – С. 25–34.
3. Пиотровский В.В. Использование морфометрии для изучения рельефа и строения Земли // Земля во Вселенной. – М.: Мысль, 1964. – С. 278–297.
4. Макаров П.В. Нагружаемый материал как нелинейная динамическая система. Проблемы моделирования // Физическ. мезомех. – 2005. – Т. 8. – № 6 – С. 39–5

Синтез и оптические свойства 2D фотонных кристаллов на основе полистирольных микросфер

Хохлов Павел Евгеньевич

Студент

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

факультет наук о материалах, г. Москва, Россия

E-mail: pavelkh@yandex.ru

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают фотонные кристаллы (photonic crystals) – новый тип оптических материалов, обладающих периодическим изменением коэффициента преломления на субмикронном масштабе и фотонной запрещенной зоной в спектре собственных электромагнитных состояний вследствие брэгговской дифракции. В качестве наиболее перспективных подходов к получению фотонных кристаллов в настоящее время рассматриваются методы, связанные с самоорганизацией монодисперсных сферических микрочастиц. В связи с этим, целью настоящей работы был синтез пленочных (2D) фотонных кристаллов на основе полистирольных микросфер и изучение их оптических свойств.

Синтез микросфер на основе полистирола осуществляли методом гетерофазной безэмульгаторной полимеризации стирола. Изменение соотношения компонентов реакционной смеси позволяло варьировать средний размер микросфер в интервале 400–600 нм. Во всех случаях стандартное отклонение размеров сферических микрочастиц от среднего не превышало 5%. Методом конвекционного осаждения микросфер на вертикальную подложку были получены пленочные фотонные кристаллы, во всех случаях толщина образцов не превышала 100 периодов решетки. Положение фотонной запрещенной зоны контролировали выбором размера микросфер. Синтезированные образцы исследовали методами электронной микроскопии, оптической спектроскопии и лазерной дифракции.

Оптические измерения продемонстрировали наличие фотонной запрещенной зоны в энергетических спектрах всех синтезированных фотонных кристаллов, положение

которой согласуется с модифицированным законом Брэгга-Вульфа. Все синтезированные в работе фотонные кристаллы были оптимизированы под ближний ИК диапазон: положение фотонной запрещенной зоны варьировалось от 1 до 1,5 мкм. Особое внимание в работе было уделено изучению влияния дефектов фотонных кристаллов на их оптические свойства.

Получение углеродных и алмазоподобных пленок методом CVD.

Цыганов Дмитрий Леонидович^{*}, Веремейчик Андрей Иванович^{}**

Брестский государственный технический университет, г. Брест, Беларусь

E-mail: ^{}tdl-tdl@rambler.ru, ^{**}vai_mrtm@bstu.by*

В числе новых интенсивно развивающихся способов упрочнения деталей является поверхностное плазменное упрочнение, а именно вакуумно-плазменное осаждение тонких износостойких углеродных, алмазоподобных пленок на поверхность деталей [1-2]. Углеродные и алмазоподобные пленки (АПП) можно получать практически любым известным методом нанесения тонкопленочных покрытий в вакууме [3]. Проведенный анализ технико-экономических показателей методов, которые фигурируют в литературе, позволяет утверждать, что наиболее перспективными для практического использования в инструментальном производстве являются метод химического осаждения (CVD) с использованием разряда постоянного тока при низком и среднем давлении и метод с использованием высокотемпературной плазменной струи.

В настоящей работе процесс осаждения АПП осуществлен с использованием плазмотрона, который генерирует высокотемпературную плазменную струю. Осаждение алмазоподобных пленок проводилось при мощности плазмотрона 2,5-3,0 кВт, расходах аргона 3-6 л/мин, метана 0,03-0,1 л/мин, водорода 0,4-1,2 л/мин, расстояниях от плазмотрона до подложки 90-190 мм и давлении газа в реакторе 150-280 Па.

Получена углеродная и алмазоподобная пленка на различных материалах: кремний, медь, сталь, алюминиевая бронза, карбид вольфрама и др. Наилучшие результаты (отсутствие в составе пленок графитовой фазы) получаются при наиболее высокой степени ионизации аргоновой плазмы (около 25%). Устойчивое осаждение алмазных и алмазоподобных пленок происходило при нагреве подложки до температуры 800-1200^oC. Лучший реагент – метан.

В заключение необходимо отметить, что установка позволяет наносить алмазную пленку и на пластины из твердого сплава, пресс-формы, штампы, сверла и т.д. Результаты испытаний стойкости твердосплавных пластинок Т15К6, на которые была осаждена АПП, показали, что износостойкость по сравнению с контрольной (т.е. не подверженной предварительной обработке) повышается до 5-8 раз.

Настоящая работа проведена по результатам исследований, проведенных в рамках программы «Алмазы» №3429/4.16 Республики Беларусь.

Литература

1. Блинов Л.М., Гуляев Ю.В., Долголатев А.В. и др. Алмазные пленки: перспективные направления использования и их получения в плазме ВЧ - и СВЧ-разрядов пониженного и атмосферного давлений // Радиотехника и электроника. 1996. том 41. № 4. С.389-403.
2. Общий каталог режущего инструмента из твердого сплава фирмы Mitsubishi. 1999. 502 с.
3. Спицин Б.В., Белянин А.Ф. Предисловие // Электронные, ионные и плазменные технологии. Приложение № 7 к инженерному журналу: Справочник. М.: «Машиностроение», 2000, № 7, с. 2-3.

Синтез высокодисперсных магнитных частиц с использованием метода пиролиза аэрозолей

Чеканова Анастасия Евгеньевна

Аспирантка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: chekanova@inorg.chem.msu.ru

Магнитные жидкостей являются примером «умных» (магнетореологических) материалов и используются в системах герметизации ввода вращающихся валов, магнитных сепараторах редких элементов, в высокочувствительных измерителях ускорений и т.д. Отдельный класс таких материалов занимают магнитные частицы для гипертермии и транспорта лекарств. Основной задачей создания магнитных жидкостей является получение ферромагнетиков в воде, жидких углеводородах и т.д. Актуальной является проблема получения магнитных частиц в высокодисперсном состоянии с однородным распределением их по размеру.

На данный момент существует целый ряд методов химической гомогенизации, которые позволяют получать частицы нанометрового размера. К одному из таких методов можно отнести метод пиролиза аэрозолей, использование которого позволяет гибко контролировать микроморфологию получаемых частиц.

В данной работе нами была опробована методика получения высокодисперсных магнитных частиц литиевой феррошпинели состава LiFe_5O_8 с использованием метода пиролиза аэрозолей из водно-нитратного раствора с введением NaCl в различных мольных соотношениях. Температура в процессе пиролиза варьировалась от 750–1100 °С.

Анализ микроструктуры порошков, полученных методом пиролиза аэрозолей, показал, что первоначально образуются полые сферические частицы с широким распределением их по размерам от 0.1–2 мкм. Увеличение температуры приводит к уменьшению размера микросфер, увеличению кристалличности и образованию перешейков между ними за счёт плавления NaCl .

Обработку оксидно-солевых микросфер полученных после пиролиза аэрозолей, проводили в водяной среде с использованием ультразвуковой ванны.

Полученные образцы были охарактеризованы РФА, СЭМ и с помощью магнитных измерений.

Синтез нанокомпозитов на основе одностенных углеродных нанотрубок капиллярным методом

Чернышева Марина Владимировна

аспирантка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия

marina@inorg.chem.msu.ru

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) вызывают огромный интерес исследователей во всем мире благодаря уникальным электрическим свойствам нанотрубок, зависящим от их диаметра и хиральности, а также необычному механическому поведению (например, высокая прочность на разрыв и модуль упругого изгиба). Синтез композитов на основе ОУНТ путем их заполнения проводящими, оптическими или магнитными материалами позволяет создавать новый класс

наноразмерных материалов и наноструктур, которые могут служить активными элементами электронных устройств и цепей.

Настоящая работа посвящена контролируемому росту одномерных проводящих и магнитных нанокристаллов в каналах углеродных нанотрубок диаметром 1-1,4 нм и исследованию их влияния на электронные свойства полученных нанокомпозитов. ОУНТ (77 вес. %) были получены методом каталитического электродугового синтеза с последующей очисткой и окислением в токе сухого воздуха при 500°C в течение 30 минут с целью их открытия. Внедрение различных химических соединений (Fe, Fe₂O₃, KI, CuI, CuCl) во внутренний канал углеродных нанотрубок осуществляли капиллярным методом – пропиткой ОУНТ расплавами солей (KI, CuI или CuCl) или водным раствором соли Fe(NO₃)₃·9H₂O в статическом вакууме с последующим отжигом в токе H₂ или O₂ при повышенных температурах.

Полученные образцы были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), рентгеноспектрального микроанализа, импедансной и рамановской спектроскопии. Данные ПЭМВР показали формирование тонких нитевидных кристаллов в каналах ОУНТ в образцах KI, CuI, CuCl, Fe/ОУНТ с хорошо упорядоченной протяженной структурой. В системе Fe₂O₃/ОУНТ методом ПЭМ было обнаружено частичное заполнение внутренних каналов нанотрубок аморфными частицами оксида железа.

Данные рамановской спектроскопии полученных нанокомпозитов KI, CuI, CuCl, Fe/ОУНТ показали формирование нанотрубок с полупроводниковыми свойствами. Обнаружено, что внедряемое во внутренний канал ОУНТ вещество оказывает непосредственное влияние на их электронную структуру, что проявляется в сдвиге RBM- и G-полос. Кроме того, были проведены измерения ВАХ и электрического импеданса индивидуальных ОУНТ, покрытых аморфной оболочкой, которые свидетельствуют о металлической проводимости внутреннего канала с удельным сопротивлением $0,7 \cdot 10^{-5}$ Ом·см.

Исследование свойств теплоизоляционных текстильных материалов

Черунова Ирина Викторовна

Ростовский институт сервиса Южно-Российского государственного университета экономики и сервиса, механико-технологический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: i_sch@mail.ru

Современное развитие текстильной промышленности России и зарубежных стран заметно опережает темпы научного освоения сущности появляющейся продукции на отечественном рынке. Текстиль в своей основе является базой для научной организации производства швейных изделий, где наибольшую сложность в проектировании представляет группа теплозащитной одежды. Эта сложность обоснована серьезными математическими расчетами параметров проектируемых изделий с заданными свойствами, которые должны обеспечивать стабильность гомеостаза человека в прогнозируемых условиях пребывания на холоде или в высокотемпературной зоне [1]. Важнейшими данными для точных расчетов такой одежды являются сведения о величине теплового сопротивления объемных утеплителей для одежды, которые практически отсутствуют при появлении новых материалов на рынке. Сравнительному исследованию тепловых характеристик теплоизоляционных материалов для одежды и посвящена данная работа.

С целью проведения исследований был специально разработан и изготовлен бикалориметр для изучения тепловых характеристик текстильных теплоизоляционных материалов. Основное внимание при разработке устройства было уделено расчету

размеров его рабочих частей с учетом погрешностей изменения формы образцов при их геометрических модификаций во время проведения измерений.

Результаты экспериментов и математической обработки полученных данных согласно специально разработанной для бикалориметрического метода исследования текстильных материалов методике представлены в табл.1.

Таблица 1– Характеристики современных теплоизоляционных материалов

Наименование материала	Толщина, м	Поверхностная плотность, кг/м ²	Тепловое сопротивление, м ² ·°С/Вт
“Арктик”	0,01	68,9	0,494
“АрктикП” фольга снаружи	0,01	154,3	0,58
“АрктикП” фольга внутри	0,01	154,3	0,459
Синтепон	0,01	78,0	0,49
Холлофайбер	0,01	135,8	0,417
Ватин х/б	0,01	245,0	0,42
Тинсулейт	0,01	72,5	0,503

По представленным данным наибольшим тепловым сопротивлением обладает теплоизоляционный материал «АрктикП», расположенный металлизированным покрытием наружу. Высокие показатели теплозащитных свойств данного материала объясняются наличием с внешней стороны металлизированного покрытия, которое обеспечивает частичное отражение тепловых потоков. Закон отражения распространяется для волн любой природы как следствие принципа Гюйгенса [2]. Полученные данные являются существенным результатом в области текстильного материаловедения.

Литература

1. Черунова И.В., Бринк И.Ю., Денисова Т.В. К вопросу о способе теплоизоляции человека в условиях нагревающей среды // Прогресс-2000: Материалы Междунар. науч.-техн. конф.– Иваново: ИГТА, 2000. – С.127-129.
2. Гущина К.Г. Методы оценки теплозащитных свойств тканей. Дисс.на соиск.уч.степ. к.т.н., М., 1969.-176с.

Гидротермальный синтез и фотокаталитическая активность нанодисперсных порошков ZnO²³

*Шапоров Алексей Сергеевич*²⁴

аспирант

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

E-mail: shaporev@igic.ras.ru

Одним из наиболее перспективных методов «мягкой химии» в настоящее время является метод гидротермального синтеза. Важными преимуществами гидротермального метода являются экологическая чистота и возможность варьирования фазового состава и микроморфологии синтезируемых простых и сложных оксидных

²³ Настоящая статья подготовлена по результатам исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №05-03-33036) и программы Фонда Содействия Отечественной Науке.

²⁴ Автор выражает признательность с.н.с., к.х.н. Иванову В.К. за помощь в подготовке тезисов

продуктов за счет изменения таких параметров синтеза, как температура, давление, продолжительность процесса, концентрация раствора, pH и т.д.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании закономерностей формирования высокодисперсных порошков ZnO в гидротермальных условиях и анализ влияния параметров гидротермального синтеза на микроморфологию и фотокаталитическую активность получаемых порошков.

Оксид цинка синтезировали гидротермальной обработкой суспензий гидроксида цинка, полученных осаждением гидроксидом натрия из водных растворов нитрата цинка. Методом калориметрии теплового потока исследован механизм формирования ZnO из Zn(OH)₂. Показано, что дегидратация гидроксида цинка происходит в 2 стадии: на первой стадии происходит кристаллизация Zn(OH)₂ из аморфного геля, на второй стадии кристаллический Zn(OH)₂ разлагается с образованием ZnO. Определен температурно-временной интервал дегидратации гидроксида цинка, проведены систематические исследования зависимости микроморфологии порошков ZnO от концентрации осадителя, температуры и продолжительности синтеза, скорости нагрева, применения дополнительных микроволнового и ультразвукового воздействий в гидротермальных и догидротермальных условиях. Полученные порошки охарактеризованы методами РФА, РГА, РЭМ, низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Предложена модель, описывающая закономерности изменения микроструктуры ZnO в зависимости от условий синтеза.

Фотокаталитическую активность синтезированных образцов исследовали в модельной реакции разложения метилового оранжевого в водных суспензиях ZnO. Исследованы кинетика фотодегградации метилового оранжевого и зависимость скорости фотокатализа от концентрации красителя и концентрации суспензии оксида цинка. Определены оптимальные условия проведения фотокаталитической реакции разложения метилового оранжевого. Установлены корреляции фотокаталитической активности с микроморфологией и условиями синтеза оксида цинка. Определены условия гидротермального синтеза оксида цинка с максимальной фотокаталитической активностью.

Конструирование и оптические характеристики нанокомпозитов из коротких углеродных нанотрубок и биомолекул

Шейн Роман Валериевич, Коломиец Дмитрий Григорьевич, Гогоци Елена Георгиевна
студенты

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Радиофизический факультет, Киев, Украина
E-mail: lklk@univ.kiev.ua

Биомолекулы, адсорбированные на поверхности нанотрубок (нековалентная иммобилизация) или ковалентно присоединенные к поверхностным атомам углерода химически модифицированных трубок, а также их концевым атомам, изменяют оптические и электронные характеристики трубок [1-3]. Нами предложено конструирование композитов из коротких углеродных нанотрубок, характеризующихся повышенной реактивностью из-за высокой концентрации оборванных связей концевых углеродных атомов, с дезоксирибонуклеиновыми кислотами (ДНК), рибонуклеиновыми кислотами (РНК) и олигонуклеотидами. Сфера потенциального использования таких бионанокомпозитов включает различные направления, такие как обнаружение нуклеиновых кислот, доставку генов, клиническую диагностику и мониторинг чужеродных микроорганизмов.

Рассмотрены различные методы конструирования композитов в суспензиях, основанные на иммобилизации коротких нанотрубок биомолекулами, что приводит к изменению их оптических и электронных свойств в композитах. Для конструирования таких мультифункциональных композитов выбраны многостенные углеродные трубки [3]. В качестве биомолекул использовались молекулы аденозин мононуклеотида и дезоксирибонуклеиновой кислоты. Перед приготовлением суспензий нанотрубок для дальнейшей ковалентной иммобилизации использовалось озонирование, как метод окисления поверхностных и концевых атомов углерода. Оптические свойства композитов из биоиммобилизованных нанотрубок (поглощение в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах длин волн и фотолюминесценцию в 300 – 700 нм диапазоне) изучали, используя Раман, УФ-вид-БИК, ИК и фотолюминесцентную спектроскопию.

Литература

1. Gogotsi E. Bionanocomposites on carbon nanotubes // Proceedings of The Fifth International Young Scientists Conference on Applied Physics. - Kyiv (Ukraine). - 2005. - P. 158-159.
2. Buzaneva E. et al. DNA Nanotechnology of Carbon Nanotube Cells: Physico-chemical Models of Self-organization and Properties // Materials Science and Engineering C, 19. – 2002. - P. 41-45.
3. Kysil O. Design and Photoluminescence Investigation of Multi-walled Carbon Nanotubes Noncovalent Functionalised by Mono- and Polynucleotides // The Sc. Works of The 6th International Young Scientists Conference "Optics and High Technology Material Science SPO 2005". - Kyiv (Ukraine). - 2005. - P. 40.

Оптические характеристики новых композитов дают также необходимую информацию для изучения их применения в биосенсорных наносистемах.

В абстракт включены результаты исследований Коломиец Д.Г., проведенные по программе гранта DAAD Leonhard-Euler Stipendienprogramm 2005/2006.

Авторы благодарят проф. П. Шарффа и его коллег из химической лаборатории (Технический Университет Ильменау, Германия) за изготовление многостенных карбоновых нанотрубок, приготовление суспензий с короткими нанотрубками, а также за помощь при измерениях и обсуждении результатов. Исследования и обсуждение результатов проводились под руководством к.б.н. Кисиль Е.А. и д.ф.-м.н. Бузановой Е.В.

Оптимизация сухой штукатурной смеси методом математического планирования эксперимента

Ширина Наталья Владимировна

аспирант

Белгородский Государственный Технологический Университет имени В. Г. Шухова, г. Белгород, Россия

Одной из основных задач современного глобального строительного сообщества является поиск эффективных, экологически чистых и экономичных строительных материалов. В последние годы получили широкое распространение теплоизоляционные штукатурные растворы на основе вспученного перлитового песка, вяжущего и различных добавок. Поэтому цель нашей работы заключалась в получении материала с оптимальными физико-механическими характеристиками (соответствующими европейскому стандарту): невысокой плотностью (до 500 кг/м³) и достаточной прочностью (не менее 1 МПа), а также теплопроводностью не более 0,2 Вт/м·°С.

Назначение оптимальных составов сухих смесей и исследование влияния отдельных компонентов на технологические и физико-механические свойства получаемых на их основе строительных растворов осуществлялись методом

математического планирования эксперимента. Сущность заключается в установлении математической зависимости между заданными свойствами материала и расходом, свойствами составляющих компонентов и технологическими факторами. Эксперименты в зависимости от числа факторов и условий решаемой задачи проводятся по соответствующему плану (матрице планирования эксперимента). Результаты опытов обрабатывают с использованием методов математической статистики, получая при этом алгебраические уравнения, отражающие связь между исследуемыми свойствами и исходными факторами; с помощью уравнений регрессии можно строить графики и номограммы, что позволяет оперативно установить значение выходного параметра при изменении каждого фактора. При использовании номограмм можно поддерживать на заданном уровне выходной параметр, изменяя соответствующим образом факторы, входящие в уравнение регрессии.

Нами были подобраны составы штукатурных смесей, а затем было изучено влияние содержания добавок на физико-механические свойства штукатурной смеси. Выбор факторов и параметров оптимизации производился исходя из технологической и экономической целесообразности. Варьирование расходов добавок преследовало цель выявления их минимального количества, обеспечивающего получение материала с требуемыми характеристиками.

Выходными параметрами для подбора оптимального состава служили следующие показатели: средняя плотность, прочность на сжатие и водотвердое отношение. После статистической обработки экспериментальных данных были получены математические модели изменения физико-механических свойств штукатурных растворов. Комплексное представление о влиянии содержания добавок на среднюю плотность и прочность раствора было получено при построении с помощью уравнений регрессии номограмм. Таким образом, меняя соотношение компонентов сухой смеси, можно обеспечить требуемую плотность и прочность раствора при минимальном содержании добавок, что в свою очередь приведет к снижению себестоимости модифицированных смесей.

Были сделаны следующие выводы: выявленные закономерности изменения свойств штукатурных смесей и полученные математические зависимости и графические интерпретации этих зависимостей позволяют дать количественную и качественную оценку влияния каждого фактора в отдельности, а также их совокупности на изменение системы «состав-свойства» и могут быть использованы для производственных рецептур смесей и прогнозирования их физико-механических свойств.

Термочастотное излучение твердых растворов системы (1-x)PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃-xPbTiO₃.

**Юрасов Юрий Игоревич¹, Павленко Алексей Александрович²,
Фоменко Дмитрий Сергеевич²**

¹ЮРГТУ (НПИ) г. Новочеркасск, Россия (рук. д.ф.-м.н., проф. Лунин Л.С.) ²Научно – исследовательский институт физики Ростовского государственного университета, студенческая лаборатория НИИ физики, Ростов – на – Дон, Россия

E-mail: yurok9@yandex.ru

Сложный перовскит PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃ (PMN) проявляет типичные релаксорные сегнетоэлектрические (СЭ) свойства. При увеличении частоты измерительного поля в Сэ – релаксорах отмечается сдвиг максимума относительной диэлектрической проницаемости (ϵ/ϵ_0) в область более высоких температур, уменьшение ее пикового значения, усиление размытия фазового перехода.

Целью настоящего исследования является подробное изучение диэлектрических свойств (дисперсии диэлектрической проницаемости) ТР системы (1-x)PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O₃-

$x\text{PbTiO}_3$ в широком интервале частот 10^{-3} Гц - 10^6 Гц (для измерений ниже 10^1 Гц использовался «LCR измеритель Hioki 3522-50»), температур 25°C - 700°C .

Для исследования образцов одним из авторов работы (Юрасовым Ю.И.) были разработаны два измерительных стенда «Измерение $\varepsilon/\varepsilon_0$ и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) в широком интервале частот и температур: ЮКОМП 2.0, (см. рис.) ЮКОМП 3.0» (с использованием «LCR измерителя Hioki 3522-50»), которые производят измерения в автоматическом режиме без участия оператора-исследователя [1,2].

В настоящей работе при изучении системы было установлено, что определенные образцы ТР системы PMN-PT имеют несколько аномалий на зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0$ (Т). Одна из них связана с переходом в параэлектрическое состояние, другая ($350\text{-}400^\circ\text{C}$) – с переходом типа Бернса[3], третья – с явлениями проводимости.

Литература

1. Юрасов Ю. И. //Сб-к материалов региональной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Высокие информационные технологии в науке и производстве» («ВИТНП-2005»). Ростов-н/Д, 2005. Ч.2. С. 24-25.
2. Юрасов Ю.И., Резниченко Л.А. //Сб-к материалов. Международной научно-практической конференции "Фундаментальные проблемы функционального материаловедения, пьезоэлектрического приборостроения и нанотехнологий" ("Пьезотехника-2005"). Ростов-на-Дону - Азов. 2005 г. С. 265-268.
3. G. Burns., В.А. Scott // Solid State Commun. 13.423(1973).

Триботехнические материалы на основе политетрафторэтилена и углеродных наполнителей

Ючюгаева Т. С

аспирант

Якутский государственный университет им. М.К. Аммосова, Якутск

Ychugaieva@ramber.ru

Проблема совершенствования узлов трения в различном технологическом оборудовании существует очень давно. Основным методом решения данной проблемы является использование в узлах трения полимерных композиционных материалов (ПКМ) с высокими триботехническими свойствами.

Большое распространение среди ПКМ, предназначенных для изготовления подшипников скольжения, получили кристаллические полимеры с различными углеродными наполнителями, в частности, углеродными волокнами (УВ). Прежде всего, это обусловлено эффектом армирования УВ полимерной матрицы. На сегодняшний день известны материалы Флувис-20 и Флубон-20 на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) и УВ, выпускаемые в Беларуси и характеризующиеся высокими износо-, морозостойкостью, деформационно-прочностными характеристиками.

Целью работы является создание перспективных полимерных композиционных материалов с улучшенным комплексом свойств на основе ПТФЭ и бинарных наполнителей для тяжело нагруженных узлов трения.

Одной из основных задач процесса изготовления конструкционных ПКМ является обеспечение условий соединения волокна с матрицей в единое целое таким образом, чтобы наиболее полно реализовать свойства наполнителя как армирующего элемента. Выполнение этого условия предполагает, что волокна в матричном материале должны быть ориентированы определенным образом, а химическое взаимодействие с матрицей не должно их ослаблять. Вместе с тем обеспечение прочной связи наполнителя с

матрицей возможно при наличии достаточного взаимодействия между ними, что в значительной мере определяет структуру и свойства материала. В связи с этим для увеличения адгезии между ПТФЭ и УВ в работе использовали принципиально новые технологические приемы получения композиционных материалов.

Введение в ПТФЭ активированных от 5 мас. % до 15 мас.% углеродных волокон положительно сказывается на его свойствах. Показано, что оптимальным временем активации УВ являются 30с. Наиболее лучшими эксплуатационными характеристиками обладает материал, содержащий шпинель магния в качестве наномодификатора.

Исследования прочности при сжатии и модуля упругости ПКМ при разных температурах в зависимости от концентрации УВ и природы наномодификатора показали, что увеличение концентрации УВ в ПКМ приводит к повышению прочности при сжатии и модуля упругости.

Для объяснения подобного изменения свойств, проведены структурные исследования ПКМ. Показано, что использование в качестве компонента бинарного модификатора способствует формированию более упорядоченной структуры, дополнительно армированной волокнами.

Заключение. Таким образом, на основании результатов исследований созданы материалы, характеризующиеся повышенной износостойкостью и прочностью, которые могут быть использованы в тяжелонагруженных узлах трения.