

Influence of Cu and Ag on the crystallographic structure and surface topography of TiN/Ag and TiN/Cu nanocomposite magnetron sputtered deposits

Valkov Stefan Tsvetanov, Andreeva Andreana Ivanova

MSc student, Dr Physicist

Faculty of Physics, University of Sofia, 5 blvd. James Bouchier, 1164 Sofia, Bulgaria

e-mail: stsvalkov@gmail.com

Three component TiN/Ag and TiN/Cu coatings with thickness 2.5 μm have been applied on M2 high-speed sheet steel (wt. %: C-0.9, Cr-4.2, Mo-5.0, W-6.4, V-1.8, Fe-balance) substrates by reactive magnetron co-sputtering (pulsed DC at 20KHz) of two targets namely Ti + Ag and Ti + Cu. The application of coatings has been realized in a Teer Coatings Ltd. UDP 350 rig in Ar-N₂ atmosphere (0.24 Pa) and closed field unbalanced mode.

Before coating, the substrates have been sputter cleaned at -550V DC for 10 minutes. During deposition a bias voltage of -50V DC was applied to the substrate holder. Optical emission monitoring (OEM) has been used to control the reactive sputtering process. The power supplied to the Ti target was kept constant at 1500 W, while the power applied to the Ag or Cu targets was varied between 0 and 120 W in order to obtain different concentrations of Ag and Cu in TiN.

Compositions of the applied coatings have been characterized via energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX – Edax, Trident). The crystallographic structure has been analyzed via X-ray diffraction (XRD) with Cu K α characteristic radiation. The experiments were performed on fully automated Seifert&Co diffractometer with scintillation detector and flat graphite monochromator on the diffracted beam. Surface topography has been analyzed via Atomic Force Microscopy (AFM) - Anfattec Instruments AG, Germany.

The dependence of the crystallographic parameters and surface topography of TiN deposits on the concentration of Ag and Cu atoms and their distribution has been analyzed. It has been found that although Ag and Cu belong to the same group (and subgroup) of the Mendeleev's Table, their atoms have not exactly the same behavior when added to TiN. Some important for the practical application of the studied coatings parameters as phase composition, lattice perfection, crystallographic texture, etc. have been characterized. The obtained results show that these parameters together with surface topography are strongly depend on the concentration of the third component (Ag or Cu) added to TiN.

The obtained new results in the study are expected to help in answering questions related to the earlier observed differences between the influence of equal amounts of Ag and Cu on the mechanical and antimicrobial properties of composite magnetron sputtered TiN/Ag and TiN/Cu coatings.

Acknowledgements. The authors would like to express their gratitude to prof. Dr P. J.Kelly from Manchester Metropolitan University, UK for the application of coatings and also to prof. DSc I. Iordanova and Assoc. Prof. Dr M. Burova from Faculty of physics, University of Sofia who were supervising the XRD and AFM experiments respectively.

Рост из газовой фазы и исследование эпитаксиальных гетероструктур, включающих оксиды со структурой перовскита

Адаменков Александр Анатольевич

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова.

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: disconnect555@gmail.com

Можно констатировать, что в последние десять лет наблюдался нарастающий научный интерес к материалам на основе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Значительная его часть связана с созданием сверхпроводящих токонесущих лент слоистой структуры – т.н. ВТСП-лент 2-го поколения. На сегодняшний день коммерческие образцы ВТСП-лент второго поколения, основанные на сверхпроводимости соединений $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (R – редкоземельный элемент) не могут конкурировать как с традиционными электротехническими материалами (медные или алюминиевые провода), так и с проводами основанными на сверхпроводимости других соединений (Nb-Ti, Nb_3Sn , Bi-содержащие ВТСП). Высокая цена в первую очередь связана с многослойностью конечной структуры, а также с тем, что некоторые из слоев наносят относительно дорогими методами. Уменьшение количества стадий создания ВТСП-провода второго поколения, а также их удешевление, при сохранении высоких критических характеристик является достойной материаловедческой задачей.

Типичным вариантом ВТСП-провода второго поколения представляет собой слоистую структуру на подложке из текстурированного сплава на основе никеля. Однако металлический никель и легирующие компоненты сплава (W, Cr) термодинамически несовместимы с ВТСП материалами, содержащими медь в высокой степени окисления, что приводит либо к идее использования более инертной подложки (например, из серебра или палладия) [2], либо к идее осаждения промежуточного (буферного) слоя. Проблема выбора оптимального буферного слоя или композиции буферных слоев, а также метода их нанесения и по сей день остается очень актуальной. В практике получения ВТСП-проводов часто применяется структура буферных слоев $\text{LaMnO}_3/\text{MgO}$. В то же время, в литературе нет убедительных доказательств того, что манганит лантана является оптимальным материалом, а исследования других буферных слоев перовскитов LaMO_3 (M = Cr, Fe, Co, Ni), выращенных на слое оксида магния практически не велись.

Целью данной работы является исследование особенностей получения тонких пленок в ряду LaCrO_3 LaMnO_3 LaFeO_3 LaCoO_3 LaNiO_3 методом МOCVD в качестве буферных слоев для ВТСП состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, планируется синтезировать как чистые пленки состава LaMO_3 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) так и твердые растворы на их основе.

Эксперименты по осаждению тонких пленок LaMO_3 проводили при фиксированных условиях осаждения: T = 740°C, p = 10 мбар, поток Ar 10 л/ч, поток O₂ 10 л/ч. Пленки исследовались методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА) и дифракции обратных электронов (ДОЭ). Большинство синтезированных пленок состава LaMO_3 (M = Cr, Mn, Fe, Co) на подложке из текстурированного никеля, покрытого слоем оксида магния, по данным рентгенофазового анализа, а также дифракции обратных электронов обладают двумя типами ориентации, при этом преимущественным типом является ориентация (001), с примесью (110). Отмечено что параметр псевдокубической ячейки соединений состава $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ изменяется в интервале 3,80-3,94 Å при сохранении высокой текстуры полученных пленок. Использование твердых растворов $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ позволяет получать буферные слои с контролируемым рассогласованием параметров кристаллической решетки материалов буферных слоев и ВТСП.

Литература

1. R Hühne, D Selbmann, J Eickemeyer, J Hänisch, and B Holzapfel Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) p.74.
2. P. Lambert B. Arsenault Journal of material science 30(1995) p.3639-3644.

Получение базальтовых непрерывных волокон с повышенной щелочестойкостью и изучение их физико-химических свойств

Алешин Глеб Юрьевич

Студент 4 курса

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: glebkms@gmail.com

В настоящее время в промышленности широко применяются композиционные и конструкционные материалы на основе непрерывного стеклянного волокна. При этом к волокнам предъявляются два основных требования: высокая прочность и химическая устойчивость. По своим основным характеристикам базальтовое волокно не уступает волокну на основе стекол других типов, однако для применения его в качестве армирующего материала цемента необходимо повысить его щелочестойкость. Модифицирование состава стекла позволяет целенаправленно изменять его свойства. Анализ разработанных составов стекловолокна для изготовления композиционных материалов с цементной матрицей показывает, что основная масса составов содержит оксид циркония, повышающий химическую стойкость. Для базальтовых же волокон влияние отдельных компонентов на их свойства в литературе изучено недостаточно, а данные о влиянии оксида циркония отсутствуют. Таким образом, целью данной работы является определение физико-химических свойств базальтовых стекол и волокон с различным содержанием оксида циркония.

Объекты нашего исследования были получены в типичном двухстадийном процессе, на первой стадии которого базальтовая порода в смеси с различным количеством $ZrSiO_4$ плавилась в платиновом тигле в течение 2 суток при $1600^\circ C$. После плавления расплавленное стекло закаливалось о воду. Вторая стадия процесса заключалась в плавлении полученного стекла и вытягивании из расплава тонкого волокна через фильеру в дне тигля.

Согласно данным РЭМ установлено, что поверхность всех образцов практически не содержит дефектов, а также что на поверхности волокна не образуется кристаллитов. Также с помощью РСМА показана равномерность распределения атомов циркония, то есть силикат циркония полностью и равномерно растворяется в стекле.

Благодаря низкой дефектности поверхности, при повышении содержания $ZrSiO_4$ прочность волокна изменяется незначительно – изменение прочности составило около 14% (2,05 ГПа для 10 масс.% $ZrSiO_4$ по сравнению с 2,4 ГПа для 0 масс.% $ZrSiO_4$). Измерения прочности производились на моноволокне диаметром 9-13 мкм и длиной 10 мм.

Для определения щелочестойкости навеску волокна, соответствующую площади 5000 см^2 помещали в 200 мл смеси равных количеств 1М раствора NaOH и 0.5 М раствора Na_2CO_3 и выдерживали при температуре близкой к температуре кипения 3 ч. После обработки, промывания и высушивания измеряли потерю массы образцов. Показано, что при увеличении содержания силиката циркония в стекле щелочестойкость волокна увеличивается более чем в 2,5 раза (потеря массы при выщелачивании составила $0,028\text{ мг/см}^2$ для 10 масс.% $ZrSiO_4$ по сравнению с $0,075\text{ мг/см}^2$ для 0 масс.% $ZrSiO_4$).

Таким образом, введение в качестве модификатора силиката циркония в состав стекла является перспективным методом улучшения физико-химических характеристик базальтовых волокон.

Особенности свойств твердых растворов системы (Na, K, Cd_{0.5})O₃, определяемые характером химической связи

Андрюшин К.П., Андрюшина И.Н.

Сотрудник

Южный федеральный университет

Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону, Россия

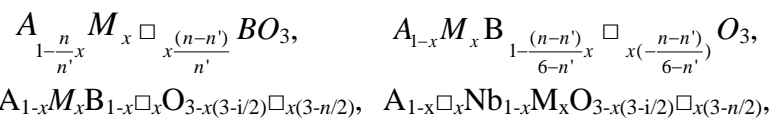
E-mail: vortexblow@gmail.com

Известно, что для окислов со структурой типа перовскита характерны смешанные ионно-ковалентные связи: достаточно ионные, чтобы основной мотив структуры определялся плотнейшей упаковкой атомов, и в ряде случаев достаточно ковалентные, чтобы обеспечить небольшие искажения упаковки и асимметрию в распределении электронной плотности.

Для оценки состояния химической связи используется электроотрицательность (ЭО), которая, в сочетании с другими факторами, является решающей в определении конкретных значений большинства физических и физико-химических свойств. О характере химической связи судят по разности ЭО составляющих элементов: с уменьшением этой разности возрастает степень ковалентности связи. Применяя это правило к связи А-О, можно прийти к выводу, что к возрастанию степени ковалентности этой связи приводит возрастание ЭО элемента А, так как при этом уменьшается разность между ЭО элементов А и кислорода, О. Иными словами, ЭО элемента А можно считать сравнительной мерой степени ковалентности связи А-О.

Ранее при исследовании твердых растворов (ТР) на основе цирконата – титаната свинца (ЦТС) состава $Pb(Ti, Zr)O_3 - \sum_{n=1}^3 (PbB'_{1-\alpha}B''_{\alpha}O_3)_n$ было установлено, что с ростом

ЭО относительная диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$), тангенс угла диэлектрических потерь (tgδ), коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний (K_p), пьезомодуль (d_{31}) уменьшаются, а скорость звука (V_R), механическая добротность (Q_M), однородный параметр деформации (δ) возрастают. Исследование твердых растворов на основе ниобатов щелочных металлов вида:



где М- модификатор, n- валентность, □- вакансия, показало наличие интервала ЭО = (472÷474) кДж/г.ат., выше которого зависимости между δ , $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ и ЭО традиционны – с ростом ЭО δ возрастает, а $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ уменьшается; ниже этого рубежа зависимости параметров от ЭО изменяются на противоположные.

Представляло интерес установить, является ли выявленная закономерность уникальной или же универсальной, проявляющейся и в других ниобатных системах ТР. С этой целью были исследованы 5 разрезов бессвинцовой трехкомпонентной системы (1-x-y)NaNbO₃ – xKNbO₃ – yCd_{0.5}NbO₃. Установлено, что зависимость $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0(\delta)$ имеет куполообразный вид с размытым максимумом, соответствующим значениям ЭО из интервала (473.5÷ 477) кДж/г.ат., внутри которого $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ практически не изменяется (вернее, изменяется очень слабо). Таким образом, и в нашем случае выделяется некий интервал критических значений ЭО, которые являются разделом между традиционной зависимостью $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0(\delta)$ – обратной и аномальной- прямой.

Полученные результаты могут быть объяснены различным вкладом в направленность химических связей энергии ковалентного взаимодействия, анизотропии валентных орбиталей, с одной стороны, и степени возмущения (разрушения) атомных орбиталей полем атомов окружения, с другой стороны.

Наблюдаемое может быть использовано при конструировании материалов с целевыми свойствами.

Лазерное получение и осаждение наносистем
Антипов А.А., Кучерик А.О., Кутровская С.В., Осипов А.В.

ассистент, к.ф.-м.н. доцент, мнс, аспирант

*Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых,
факультет прикладной математики и физики, Владимир, Россия*

aantipov@vlsu.ru

Наносистемы относятся к ультрадисперсным коллоидным системам. Существует два подхода к созданию таких систем. Первый это добавление наночастиц, полученных методами механического или физико-химического диспергирования [1], в жидкую фазу. Второй это получение наночастиц в жидкой фазе при воздействии лазерного излучения на мишень.

В первой серии коллоидный раствор состоял из наночастиц никеля размером менее 100нм. и жидкой фазы глицерина. Для получения однородной консистенции раствор подвергался ультразвуковой обработке и перемешиванию на специальном оборудовании. После чего в него помещалась подложка для осаждения. Лазерное излучение фокусировалось на границе раздела подложка-раствор. Происходило сканирование поверхности лазерным излучением. В результате происходило осаждение по траектории движения луча с образованием наноструктурированной поверхности шириной около 50 мкм. При дальнейшем исследовании поверхности на АСМ Ntegra-Aura видно, что спекание наночастиц происходит в области воздействия лазерного излучения.

Во второй серии экспериментов для получения коллоидного раствора использовался метод лазерной абляции металла в жидкости [2]. Эксперимент проводился с использованием двух жидких сред (этанол, глицерин), в которых происходило воздействие. Никелевую мишень помещали в 4 мл жидкой фазы, после этого производили лазерное воздействие непрерывным излучением. Интенсивность при воздействии на мишень в этаноле и глицерине составляла 10^7Вт/см^2 , время воздействия 1 мин. В результате происходил оптический пробой жидкости с образованием плазменного факела. Полученный раствор исследовался на дисперсионном анализаторе Horiba LB-550. По полученным данным можно сказать, что размер частиц зависит от жидкой фазы, а не от интенсивности лазерного излучения.

Осаждение полученных растворов осуществлялось при воздействии импульсно-периодического излучения мощностью 2Вт. Осаждение происходило в зоне воздействия лазерного излучения с образованием отдельных островковых структур с размером 50нм.

В данной работе рассмотрены два подхода по получению и осаждению коллоидных растворов. В первом случае коллоидные системы формируются за счет добавления наночастиц в жидкую среду. Во втором случае наночастицы изначально формировались под действием лазерного излучения в жидкой фазе. Показана возможность управления свойствами получаемых и осаждаемых структур за счет теплового действия лазерного излучения. Планируется дальнейшее исследование, как способа получения коллоидных растворов, так и методов осаждения наночастиц.

Литература

1. Рыженков Д.И. и др. Наноматериалы : учебное пособие. М.:БИНОМ. Лаборатория знаний. 2008.
2. Шафеев Г.А., Симакин А.В., Воронов В.В. и др. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях// Квантовая электроника. 2003.Т. 33.№ 8. С. 714-720.

Полимер-силикатные нанокомпозиты на основе политетрафторэтилена и бентонита

Афанасьева Е.С.¹, Лазарева Н.Н.²

¹Аспирант, ²студент

ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова»

Биолого-географический факультет, Якутск, Россия

e-mail: KatiaSerafimovna@yandex.ru

Основной задачей разработки нанокомпозитов «полимер - слоистый силикат» является улучшение совместимости компонентов композита для обеспечения процесса интеркаляции (внедрения) макромолекул полимера в межслойные пространства частиц наполнителя. Как правило, для улучшения адгезионного взаимодействия на границе раздела фаз «полимер-минеральный наполнитель» используют различные аппреты, прекурсоры, агенты совмещения, а также модификацию поверхности наполнителей ПАВ. Простым и достаточно эффективным способом является также механоактивация наполнителей.

В работе для улучшения совместимости слоистых силикатов с ПТФЭ использовали 2 способа: 1) активация наполнителя в планетарной мельнице АГО-2 разработки ИХТТ СО РАН, г. Новосибирск (частота вращения 3000 об/мин, центробежное ускорение, развиваемое мелющими телами, 1000 м/с^2); 2) совместная модификация наполнителя наношпинелью магния (НШ).

Физико-механические свойства композитов определяли по ГОСТ 11262-80 на испытательной машине "UTS-2" (Германия) при комнатной температуре и скорости перемещения подвижных захватов 100 мм/мин на лопатках Триботехнические характеристики - скорость изнашивания и коэффициент трения - определяли на машине трения СМЦ-2 по схеме трения «вал-втулка», при нагрузке – 0,45 МПа, скорости скольжения - 0,39 м/с. Структурные исследования поверхностей трения композитов проведены на растровом электронном микроскопе JSM-5400 LV «JEOL» при увеличении до 8000 раз. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре URD-6 (Германия) с излучением $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Сканирование проводилось с шагом $0,05^\circ$ и временем накопления в каждой точке 3 сек.

Формирование полимер-силикатного нанокомпозита с интеркалированием в межслойные пространства макромолекул полимера можно проследить на основании изменений интенсивности и формы пиков, соответствующих исходным компонентам. Отсутствие на рентгенодифрактограммах базальных рефлексов, соответствующих силикату, говорит о том, что его слои либо значительно удалены друг от друга, либо полностью эксфолиированы в полимере. Появление на рентгенодифрактограмме новых пиков, не соответствующих характерным пикам наносиликата, может свидетельствовать об образовании новой полимерсиликатной структуры. Приведены рентгенодифрактограммы ПТФЭ, модифицированного бентонитом в количестве 5 и 10 мас.% и исходного бентонита. Картина рассеяния исходного бентонита содержит ярко выраженные базальные рефлекссы (пики), отвечающие слоевой периодичности. На дифрактограммах полимерного композита эти рефлекссы, характерные для бентонита, исчезают. Таким образом, можно предположить, что в результате модификации ПТФЭ бентонитом, формируется интеркалированный полимер-силикатный нанокомпозит.

По результатам комплексного исследования свойств композитов на основе ПТФЭ и бентонита показана эффективность использования приемов поверхностной модификации наполнителя для улучшения его совместимости с полимерной матрицей. Также показано существенное влияние предварительной механоактивации наполнителя на процессы трибодеструкции ПТФЭ, играющую значительную роль в формировании триботехнических характеристик композитов. Разработаны новые составы композитов с высокими триботехническими характеристиками.

Синтез и исследование коллоидных квантовых точек CdSe в качестве фотосенсибилизаторов оксидных матриц

Бабынина Анастасия Владимировна

Аспирант 1 г/о

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

e-mail: ababynina@gmail.com

Разработка новых фоточувствительных материалов для солнечных батарей представляет большой интерес в связи с развитием альтернативных источников энергии. В качестве фотосенсибилизаторов могут выступать полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки), обладающие высокими коэффициентами экстинкции и устойчивые к фотодеградации.

Цель работы состояла в синтезе нанокристаллов CdSe с узким распределением по размерам, исследовании процессов образования и роста наночастиц в зависимости от температуры синтеза, изучении фотофизических свойств композитов и солнечных элементов на основе полупроводниковых оксидных матриц, фотосенсибилизированных квантовыми точками.

В работе использованы следующие методы исследования: просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофазовый анализ, спектроскопия поглощения и люминесценции, вольтамперометрия.

Синтез нанокристаллов CdSe проведен в высококипящем неполярном растворителе в температурном интервале от 180 до 240°C. Исследована эволюция спектров поглощения в ходе роста наночастиц. Получены данные о среднем размере наночастиц, их количестве и степени полидисперсности в зависимости от времени роста и температуры. Для процесса образования коллоидных нанокристаллов наблюдалось две стадии: нуклеация и рост образовавшихся зародышей. По результатам исследований было определено, что продолжительность этапа зародышеобразования составляет в среднем 50 секунд, в течение которых происходит увеличение числа нанокристаллов. На этапе роста число частиц остается постоянным. Конечный размер частиц увеличивается при увеличении температуры и времени синтеза. Дисперсия частиц по размерам определяется на этапе зародышеобразования, и варьируется в диапазоне 9-18 %.

Для создания фоточувствительного композита квантовые точки CdSe вводились в полупроводниковую матрицу, представляющую собой ультрадисперсную керамику SnO₂ с размером кристаллитов порядка 10 нм. Количество внедренных нанокристаллов составляло порядка 1 ат. %. Исследованы спектральные зависимости фотопроводимости композитов. В частности, было найдено увеличение значения проводимости нанокомпозитов на порядок при фотовозбуждении диодом с длиной волны, отвечающей электронным переходам в квантовых точках. Изучена спектральная зависимость фотоотклика композита от размера квантовых точек CdSe. Для всех композитов максимальный фотоотклик совпадает с максимумом поглощения квантовых точек. Впервые установлено, что фотоотклик увеличивается при уменьшении размеров квантовых точек.

Для создания прототипа электрохимической солнечной батареи квантовые точки CdSe вводились в полупроводниковую матрицу TiO₂. При возрастании мощности освещения образца наблюдалось монотонное увеличение величины тока короткого замыкания и напряжения холостого хода. Определены следующие параметры солнечной батареи: эффективность от 0,03% до 0,1 %, максимальная мощность 0.014 мВт – 0.11 мВт, фактор заполнения от 35,5 до 64,6 %.

Исследование возможности получения композиционных материалов на основе металлических стекол с повышенной пластичностью методом циклического нагружения в упругой области

Базлов А.И., Царьков А.А., Чурюмов А.Ю.

Студент, студент, доцент к.т.н.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

E-mail: andrei_bazlov@mail.ru

Возможности упрочнения металлических сплавов с кристаллической структурой близки к исчерпанию. В настоящее время значительные усилия исследователей дают лишь небольшой прирост прочностных свойств. Таким образом, новые материалы, методы их получения и обработки требуются для создания современного класса структурных и функциональных материалов. Массивные металлические стекла благодаря наличию однородной аморфной структуры и отсутствию дефектов структуры, таких как дислокации, имеют высокий уровень прочности, значительно превосходящий достигнутый на кристаллических сплавах, применяемых в настоящее время. Однако данные материалы имеют один серьезный недостаток, а именно отсутствие пластичности на растяжение, что делает их склонными к хрупкому разрушению. Формирование композиционного материала состоящего из аморфной и кристаллических фаз является перспективным направлением, которое может позволить решить данную проблему с помощью использования положительных качеств обоих материалов – прочности металлического стекла и пластичности кристаллических сплавов.

В настоящей работе исследовали сплав $Zr_{62,5}Cu_{22,5}Fe_5Al_{10}$, имеющий в исходном состоянии полностью аморфную структуру. Цилиндрические образцы диаметром 2,5 мм и высотой 3 мм подвергали циклическому нагружению в упругой области при напряжениях 800 ± 200 и 1000 ± 200 МПа с частотами 0,1 и 1 Гц, при количестве циклов 100 и 1000. Рентгенографические исследования образцов после испытаний показали наличие небольшого количества кристаллических фаз в аморфной структуре, появившихся вследствие циклической упругой деформации при напряжениях 1000 ± 200 МПа с частотой 1 Гц. Во всех остальных случаях структура оставалась полностью аморфной.

Механические испытания на сжатие показали некоторое повышение пластичности (до 7 %) по сравнению с необработанным состоянием при сохранении прежнего уровня прочности, а также наличие небольшого деформационного упрочнения, что так же может свидетельствовать об образовании кристаллических фаз.

Композит нанонити VO_x/аэрогель VO_x как катод для литий-ионных аккумуляторов
Балахонов Сергей Васильевич

Аспирант

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

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

В последнее время целым направлением научных исследований стал поиск новых материалов для создания литий-ионных аккумуляторов. Одни из наиболее часто изучаемых материалов в этой области — оксиды ванадия с различной морфологией, в том числе аэрогели. Данный класс соединений характеризуется большой площадью поверхности, высокой пористостью, однако обладает низкой электропроводностью. Для повышения проводимости материала обычно добавляют высокопроводящую фазу (как правило, углеродную сажу). Однако в случае аэрогеля использование сажи нежелательно, поскольку агломераты углерода закупоривают поры аэрогеля, в результате чего эффективная площадь поверхности активного материала катода резко снижается. Элегантным решением данной проблемы стало добавление углеродных нанотрубок, которые не только обладают высокой электропроводностью, но и создают армирующий каркас.

В данной работе предлагается в качестве добавки использовать нанонити на основе оксидов ванадия, которые, во-первых, образуют электропроводящий армирующий каркас, а во-вторых, так же, как и матрица, выполняют функцию катода. Цель настоящей работы — создание композитов нанонити VO_x/аэрогель VO_x и исследование их свойств.

В качестве прекурсора для синтеза образцов применяли гель / ксерогель V₂O₅·nH₂O. Нанонити синтезировали гидротермальным методом; аэрогели - методом сверхкритической сушки. При создании композита производили смешивание нанонитей (5; 10 масс.%) и геля, сразу после формирования последнего, после чего проводили сверхкритическую сушку.

Полученные в настоящей работе нанонити представляли собой новую фазу (РФА). На основании РСМА, РФЭС, ТГА был установлен состав нанонитей Ba_{0,25}V₂O₅·nH₂O. Исследование электрохимических свойств выявило достаточно высокую и стабильную разрядную емкость (~145 мАч/г), а также высокую электропроводность (~9·10⁻³ См/см).

Синтезированные аэрогели с точки зрения морфологии обладали объемной чешуйчатой структурой с достаточно развитой поверхностью. Электрохимические исследования выявили конкурентоспособную разрядную емкость аэрогелей (~300 мАч/г), однако электропроводность материала была не столь велика (~3·10⁻³ См/см), что и предопределило необходимость введения нанонитей в качестве электропроводящей добавки.

Композиты нанонити VO_x/аэрогель VO_x обладали морфологией, схожей с соответствующими аэрогелями. Электрохимические испытания выявили низкую разрядную емкость материала (10-20 мАч/г), однако было замечено, что окислительный отжиг (до 300°C, 10 ч) приводит к повышению данной величины до ~80 мАч/г. В настоящее время стоит задача повышения значений разрядной емкости исследуемых материалов.

Таким образом, можно заключить, что композит нанонити VO_x/аэрогель VO_x потенциально может применяться в качестве катодного материала в литий-ионных аккумуляторах.

В рамках настоящей работы была также применена методика напыления активного материала на сетку токосъемника по RESS-технологии. Такой подход способен обеспечить контакт на микроуровне и существенно снизить деградацию электрода из-за отслоения материала.

Изучение окислительной активации углеродных нановолокон в низкотемпературной кислородной плазме

Балыков Д.В., Бервено А.В., Пенцак Е.О., Лырщиков С.Ю.

Аспирант, инженер

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, РФ
Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, г. Кемерово, РФ
E-mail: sorbkuz@mail.ru

Углеродные нановолокна (УНВ) являются сравнительно новым наноматериалом, которому прогнозируется широкий спектр возможных областей применения. Их рассматривают как усиливающий или функциональный наполнитель композиционных материалов, в качестве носителя катализаторов, сорбентов, также их используют для изготовления литий-ионных источников тока. Несмотря на привлекательный потенциал использования в различных сферах, научных работ, посвящённых изучению окисления и функционализации УНВ в низкотемпературной кислородной плазме (НТКП) практически нет. Для разработки методик подготовки УНВ, а также различных его окисленных форм, в качестве сорбционных материалов, или усиливающих наполнителей углерод-углеродных композитов требуется детальное исследование изменения их характеристик в процессе функционализации. При этом наиболее важными показателями являются изменение элементного состава, сорбционной поверхности, состава функциональных групп, образующихся при окислении в плазме.

Цель работы: анализ кинетики функционализации УНВ при окислении в НТКП.

Объект исследования: УНВ, выращенные осаждением из газовой фазы.

Методы анализа: Микротекстуру УНВ изучали на растровом электронном микроскопе JEOL-JSM 6390 LA. Элементный состав изучали с помощью энерго-дисперсионного спектрометра (ЭДС) – приставки к электронному микроскопу. Функциональный состав УНВ анализировали по данным инфракрасного спектрометра Tensor-27 (Bruker) и ЯМР-спектрометра AVANCEIII-300 (Bruker). Удельную поверхность, сорбционные характеристики анализировали по данным термодесорбомера Термосорб ТРД-570.

Результаты работы: Была исследована кинетика окисления УНВ в низкотемпературной кислородной плазме. Плазма возбуждалась с помощью генератора УВЧ–80 в камере установки (рисунок 1).

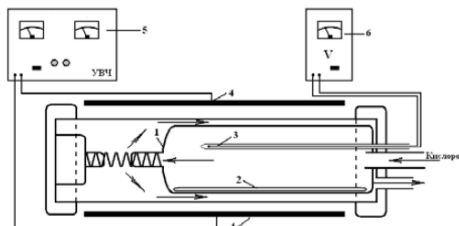


Рисунок 1. Установка окисления в НТКП. 1 – колба с образцом, 2 – вольфрамовая мешалка, 3 – капилляр с термопарой, 4 – электроды, 5 – УВЧ генератор, 6 – вольтметр. Изменение массы в процессе окисления формально подчиняется кинетике процессов нулевого порядка. Скорость взаимодействия в пределах анализируемого участка постоянна и линейна.

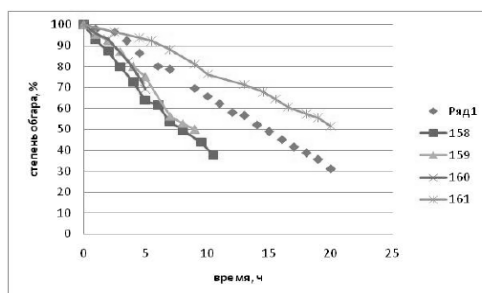


Рисунок 2. Изменение массы образца при окислении в НТКП.

Синтез и изучение свойств наностержней CuGeO_3

Барулин Александр Владимирович

Студент 1 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: alexandr_barulin@mail.ru

Единственным неорганическим веществом, для которого наблюдается явление спин-пайерлсовского перехода, является германат меди CuGeO_3 [1,2]. Природа эффекта обусловлена переходом однородной цепочки спинов ионов Cu^{2+} в димеризованную при температуре $T_{\text{SP}} = 14,3$ К. Ниже температуры перехода магнитная восприимчивость германита меди экспоненциально снижается до нуля, что отличает спин-пайерлсовский магнетик от антиферромагнетика. Практическое применение остается актуальным вопросом.

Совсем недавно была открыта возможность синтеза низкоразмерных германатов[3]. Целью работы является исследование влияния размерного фактора и микроструктуры на возникновение спин-пайерлсовского эффекта в материале. Путем варьирования условий синтеза CuGeO_3 получены нитевидные кристаллы различной длины и с разным форм-фактором. Вторым направлением работы является легирование низкоразмерного CuGeO_3 магнитной примесью и исследование влияния магнитных ионов на магнитную медь-кислородную подсистему германата меди. Оптимизированы условия синтеза легированных наностержней германата меди, проведено замещение магнитных ионов Cu^{2+} на магнитные (Ni^{2+}) ионы. Изучено влияние замещения никелем на некоторые свойства материала.

Литература

- 1 А.И. Смирнов. Магнитный резонанс собственных и примесных дефектов спин-пайерлсовского магнетика CuGeO_3 . // УФН, 2000, т. 170, С. 692-696.
- 2 А.Н. Васильев. Спин-Пайерлс. // Природа, 1997, № 12, С. 33-43.
- 3 L.Z. Pei, L.J. Yang, Y. Yang, C.G. Fan, C.Z. Yuan, Q.-F. Zhang. Large-scale synthesis and growth conditions dependence on the formation of CuGeO_3 nanowires. // Mat. Chem. Phys., 2011, V. 130, Is. 1-2, P. 104-112.

**Силикато- и стеклоперлит с использованием
отхода производства вспученного перлитового песка**

Башлыкова Ксения Алексеевна

Студентка 4-го курса

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,

Архитектурно-строительный институт, Белгород, Россия

e-mail: bashl-kseniya@yandex.ru

Промышленность строительных материалов – наиболее материалоемкая отрасль строительного комплекса. Приоритетным направлением развития промышленности строительных материалов является производство теплоизоляционных материалов, в том числе и с использованием вспученного перлита и отхода его производства (перлитовой пудры) по ресурсо- и энергосберегающим технологиям. В то же время, утилизация промышленных отходов является эффективным средством уменьшения антропогенного воздействия на окружающую среду и способствует снижению объемов разрабатываемого природного сырья ввиду того, что многие минеральные и органические отходы по своему химическому составу и техническим свойствам близки к природному сырью, а во многих случаях имеют и ряд преимуществ, что в свою очередь также имеет существенное экономическое и экологическое значение.

С целью изучения возможности использования вспученных перлитового песка и отходов его производства при изготовлении теплоизоляционных материалов, удовлетворяющих современным требованиям, разрабатывались составы силикато- и стеклоперлита с улучшенными показателями качества.

Изучено влияние различных факторов на среднюю плотность, прочность и водопоглощение силикатоперлита (соотношения извести и вспученного перлитового песка (1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:12); количества воды от общего объема смеси (15 %, 20 %, 25 %); прессующего давления (1,5 кг; 3 кг; 4,5 кг)) и стеклоперлита (соотношения жидкого стекла и вспученного перлитового песка (1:5, 1:6, 1:8, 1:10, 1:12); концентрации раствора жидкого стекла (100 %, 75 %, 50 %); прессующего давления (1,5 кг; 3 кг; 4,5 кг)).

Анализ экспериментальных данных показал возможность получения силикатоперлита со средней плотностью $\rho_{\text{ср}} = 180...300 \text{ кг/м}^3$, прочностью на сжатие $R_{\text{сж}} = 0,25...0,8 \text{ МПа}$ и теплопроводностью $\lambda = 0,09...0,124 \text{ Вт/(м}\cdot\text{°C)}$ при соотношении извести и вспученного перлитового песка (пудры) 1:5...1:6, содержании воды в количестве 20 % от общего объема смеси и прессующем давлении – 3 кг; и стеклоперлита со средней плотностью $\rho_{\text{ср}} = 160...300 \text{ кг/м}^3$, прочностью на сжатие $R_{\text{сж}} = 0,46...1,3 \text{ МПа}$ и теплопроводностью $\lambda = 0,062...0,09 \text{ Вт/(м}\cdot\text{°C)}$ при соотношении жидкого стекла и вспученного перлитового песка (пудры) 1:8...1:10, концентрации раствора жидкого стекла 50 % и прессующем давлении – 1,5 кг [1].

Разработанные составы силикатоперлита и стеклоперлита на основе вспученного перлитового песка и отходов его производства обладают улучшенными характеристиками по сравнению с традиционными составами, соответствуют требованиям нормативных документов и рекомендуются для производства теплоизоляционных изделий для тепловой изоляции конструкций зданий и инженерного оборудования, а также для огнезащиты и повышения предела огнестойкости стальных и железобетонных несущих конструкций, межэтажных перекрытий, деревянных строительных конструкций и кабельных трасс.

Автор выражает признательность профессору, к.т.н. Сулеймановой Л.А., аспиранту Ищенко К.М. за помощь в подготовке тезисов

Литература

1. Сулейманова, Л.А. Теплоизоляционные материалы на перлитовом сырье / Л.А. Сулейманова. Материалы Междунар. науч.-практ. конф «Инновационные материалы и технологии». – Белгород: Изд-во БГТУ, 2011. – Ч. 4. – С. 234–238.

Исследование электрофизических свойств функциональных тонкопленочных материалов на основе Со-содержащего полиакрилонитрила

Бедная Т. А.¹, Семенистая Т.В.²

¹Аспирант, ²к.х.н., доцент

¹Таганрогский государственный педагогический институт имени А.П. Чехова, физико-математический факультет, Таганрог, Россия

²Технологический институт Южного Федерального Университета в г. Таганроге (ТТИ ЮФУ) кафедра химии и экологии факультета естественно-научного и гуманитарного образования, Таганрог, Россия

E-mail: bednayat@mail.ru

Для создания полупроводниковых сенсоров резистивного типа для анализа газовых примесей в воздушных средах традиционно используют неорганические металлооксидные материалы. Получение материалов с новыми, принципиально отличными физико-химическими свойствами возможно лишь путем изменения их структуры на субмолекулярном и наноразмерном уровнях. Такими материалами являются тонкопленочные металлорганические наноконкомпозиты полиакрилонитрила (ПАН). ПАН используется в качестве полимерной матрицы с введенными в нее соединениями переходных металлов. Изменение технологических параметров процесса формирования структуры металлорганических полимерных композитов ПАН приводит к изменению электрофизических свойств материала [1].

На основе наноконкомпозитного материала изготовлены пленки ПАН/Со с заданной концентрацией металла методом некогерентного ИК-излучения [2]. Исследованы электропроводящие свойства пленок Со-содержащего ПАН (табл. 1). Измерения сопротивления полученных образцов пленок проводили с использованием тераомметра Е6 – 13А.

ТАБЛИЦА 1

Значения сопротивления плёнок ПАН и Со-содержащих плёнок ПАН, полученных при разных температурах и времени ИК-отжига ($t_1 = 15$ мин., $T_1 = 250$ °С)

№ п/п	ω (Со), масс. %	t_2 , мин.	T_2 , °С	R, Ом	№ п/п	ω (Со), масс. %	t_2 , мин.	T_2 , °С	R, Ом
1	0	5	350	$9 \cdot 10^{10}$	12	0,5	5	500	$0,65 \cdot 10^3$
2	0	5	450	$9 \cdot 10^7$	13	0,5	10	350	$4,43 \cdot 10^8$
3	0	5	500	$1,05 \cdot 10^6$	14	0,5	10	450	$4,2 \cdot 10^6$
4	0	10	350	$2,2 \cdot 10^{11}$	15	0,5	10	500	$3,2 \cdot 10^6$
5	0	10	450	$4,6 \cdot 10^8$	16	0,75	2	350	$12 \cdot 10^{10}$
6	0	10	500	$8,1 \cdot 10^6$	17	0,75	2	450	$1,24 \cdot 10^8$
7	0,25	2	500	$5,2 \cdot 10^3$	18	0,75	5	350	$7,5 \cdot 10^9$
8	0,25	5	350	$3 \cdot 10^9$	19	1	2	350	$5,2 \cdot 10^{10}$
9	0,5	2	450	$2,6 \cdot 10^6$	20	1	2	450	$1,75 \cdot 10^6$
10	0,5	2	500	$1,2 \cdot 10^6$	21	1	2	500	$0,95 \cdot 10^4$
11	0,5	5	450	$2,25 \cdot 10^6$	22	1	10	350	$13 \cdot 10^7$

Анализ результатов выявил, что сопротивление ИК-пиролизованного ПАН уменьшается с повышением температуры ИК-отжига. Повышение содержания кобальта в образцах приводит к уменьшению сопротивления.

Литература

1. Аль-Хадрами И.С., Королев А.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Семенистая Т.В. Исследование электропроводности ИК-пиролизованного медьсодержащего полиакрилонитрила. // Материалы электронной техники. – 2008. – №1. – С. 14 – 17.

2. С. П. Коноваленко, Т. А. Бедная, Т. В. Семенистая. Разработка технологии изготовления газочувствительных элементов сенсора диоксида азота и хлора на основе пленок кобальтсодержащего полиакрилонитрила. // Материалы 14-ой научной молодежной школы «Физика и технология микро- и наносистем». СПб, 24 – 25 ноября 2011 г. – С. 67.

Технологические особенности получения композиционных материалов на основе полипропиленовых связующих

Беззаметнов Олег Николаевич, Исхакова Руфина Радиковна

студент(магистратура), студент(специалист)

Казанский национальный исследовательский технический университет

им. А.Н.Туполева,

Факультет: Институт авиации, наземного транспорта и энергетики, Казань, Россия

E-mail: bezzik_@mail.ru

Композиционные материалы на основе термопластичных связующих имеют ряд преимуществ по сравнению с композитами, имеющими терморезистивную матрицу: высокие ударпрочность, трещиностойкость, низкое водопоглощение и др. Однако они имеют более низкую адгезию к наполнителю и требуют более высокие температуры и давления формования. Полипропилен (ПП) и его сополимеры среди большого ряда термопластов особенно интересны благодаря достаточно высоким эксплуатационным свойствам и невысокой стоимости.

Целью данной работы являлось получение ряда наполненных ПКМ на основе полипропиленов с повышенными эксплуатационными свойствами, оптимизация их составов и разработка технологических режимов их получения.

В качестве связующего материала был использован ряд термопластичных полимеров, в качестве наполнителя: древесная мука различной дисперсности. В качестве объектов исследования был выбран широкий ряд промышленных полипропиленов и сополимеров ПП, различные волокнистые и тканые наполнители.

Изменение вязкости расплава ПП и его сополимеров (показатель текучести расплава, ПТР) при 2.16 г/230°C) определяли на пластометре CEAST 7027. Гомогенизацию компонентов в дисперсно упрочненных композитах проводили в смесителе Plastograph® EC plus (Brabender, Германия) с номинальным объемом камеры 120 см³ при 190°C с частотой вращения 50 об/мин.

Образцы из полученных смесей формовали экструзией, из тканей и пленок полимера – прессованием. Определение температур стеклования и плавления полимерных композитов на основе полипропилена различных марок осуществлялось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия). Физико-механические и термомеханические испытания полученных образцов проводили на динамическом механическом анализаторе DMA Q 800 (TA Instruments). Ударную вязкость образцов определяли на маятниковом копре CEAST 9050 (ИМПАКТОР II).

Для выбранного ряда полипропиленов и его сополимеров выявлены некоторые закономерности изменения физико-механических и термомеханических свойств от молекулярно-массового состава полимера. Выбор и оптимизацию соотношения компонентов ПКМ, в том числе модификаторов, режима совмещения и формования проводили из анализа результатов испытания. Предложены технологические приемы и составы для модификации полимера с целью повышения его адгезии к наполнителю.

Полученные композиты могут быть использованы для получения изделий различного назначения.

Синтез и исследование сложных оксидных систем $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) для фотокаталитического разложения воды

Белич Н.А., Гаврилов А.И.

Студент 1 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: nicolaynin@gmail.com

В настоящее время идёт активное развитие альтернативной энергетики, и среди прочих её направлений можно выделить водородную энергетику, основанную на использовании водорода как экологически чистого топлива. Перспективным методом получения водорода является фоторазложение воды с использованием полупроводниковых катализаторов. Фоторазложение воды основано на фотоиндуцированном разделении зарядов в полупроводнике и дальнейших окислительно – восстановительных процессах, приводящих к разложению воды на водород и кислород.

Среди общего разнообразия фотоактивных материалов особое внимание привлекает TiO_2 и оксидные системы на его основе. Интерес обусловлен распространённостью TiO_2 , его электрохимическими свойствами и стабильностью в водных растворах. Недостатком является большая ширина запрещённой зоны, не позволяющая недопированному TiO_2 эффективно поглощать и преобразовывать солнечный свет. Одним из методов улучшения поглощения и, соответственно, фотокаталитических свойств TiO_2 является допирование его другими металлами. Целью нашей работы является гидротермальный синтез и исследование фотокаталитических свойств сложных оксидов переменного состава $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}$) для фотоэлектрохимического разложения воды.

Прекурсором для синтеза фотокатализаторов служил аморфный гель, полученный при смешении стехиометрических количеств $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ и NaNO_3 с раствором $\text{Ti}(\text{iPr})_4$ в изопропиловом спирте. Часть геля подверглась термическому отжигу в печи (образец ТТ-1) ($t=6\text{ч}$, $T=1000^\circ\text{C}$); вторая – гидротермальной обработке ($t=12\text{ч}$, $T=200^\circ\text{C}$) - образец НТ-1. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), образец ТТ-1 представляет собой фазу - $\text{Na}_2\text{Nd}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, однако, растровая электронная микроскопия (РЭМ) показала, что частицы, полученные данным методом, образуют слишком большие агломераты, что негативно сказывается на его фотокаталитических свойствах. Образец НТ-1, по данным РФА содержал большое количество побочных продуктов в виде остатков органического растворителя и был отожжён в печи при температуре 500°C . После удаления органических соединений в образце остались значительные примеси Nd_2O_3 .

Использование в качестве исходного прекурсора гидротермального синтеза аморфного геля $\text{TiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного гидролизом $\text{Ti}(\text{iPr})_4$ не позволяет получать однофазные образцы. В связи с этим для гидротермального синтеза был выбран аморфный гель, полученный щелочным гидролизом H_2TiCl_6 в растворе аммиака и последующим отделением фильтрацией. Такой подход позволяет избежать присутствия посторонних органических растворителей в реакционной среде. По данным РФА в результате гидротермальной обработки ($t=12\text{ч}$, $T=200^\circ\text{C}$) синтезированного геля в водном растворе $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ и NaOH была получена фаза $\text{Na}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{TiO}_3$ (образец НТ-2).

Стоит отметить, что ширина запрещенной зоны всех образцов (НТ-1, ТТ-1 и НТ-2) составляет примерно 3,4 эВ, что соответствует УФ-излучению, необходимому для генерации носителей заряда в процессе фоторазложения воды. В тоже время на спектрах поглощения всех образцов наблюдаются пики и в видимой области, что говорит о возможности фотоиндуцированного разделения зарядов под видимым излучением. Фотокаталитические свойства полученных образцов будут исследованы в ходе реакции фоторазложения воды.

Синтез и свойства сложного оксида $Ba_2Sc_2O_5$ и твердых растворов на его основе

Белова К.Г., Астапова Д.В.

Студент, студент

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Институт естественных наук, департамент «Химический факультет», Екатеринбург,

Россия

e-mail: kaji@mail.ru

Перовскитоподобные сложные оксиды $A_2B_2O_5[V_o^s]_1$ активно исследуются как кислородно-ионные и как протонные проводники. Однако высокие концентрации вакансий кислорода в их структуре могут приводить к эффектам упорядочения, что снижает величину электропроводности. Так, широко известен индат бария $Ba_2In_2O_5$, для которого высокие значения проводимости достигаются лишь при температуре выше 930°C при разупорядочении дефектов. Эффект увеличения проводимости достигается также при введении изо- или гетеровалентного допанта.

Интерес представляют изоформульные составы, в которых вакансии кислорода изначально частично или полностью разупорядочены. К подобным фазам относится скандат бария $Ba_2Sc_2O_5$, который достаточно мало изучен. В работе [1] имеются сведения о том, что величина проводимости данного сложного оксида при температурах ниже 800°C несколько выше, чем для $Ba_2In_2O_5$. Можно также предполагать, что частичное замещение ионов Sc^{3+} на ион иного радиуса или валентности будет перспективным.

В настоящей работе проведен синтез, изучены термические и электрические свойства $Ba_2Sc_2O_5$ и твердых растворов на его основе состава $Ba_2Sc_{2-x}M_xO_{5+\delta}$ ($M=Al^{3+}$, Zr^{4+} , $0 < x \leq 1$). Образцы синтезированы по твердофазной технологии в интервале температур $800-1000^\circ\text{C}$.

Рентгенографически было установлено, что полученный $Ba_2Sc_2O_5$ характеризуется тетрагональной симметрией с параметрами кристаллической решетки: $a=4.15 \text{ \AA}$, $c=4.01 \text{ \AA}$, что согласуется с литературными данными. Однако образец неоднородный, содержит небольшое количество примеси Sc_2O_3 . Синтезированные твердые растворы изоструктурны $Ba_2Sc_2O_5$, при этом введение допанта приводит к постепенному повышению симметрии структуры от тетрагональной до кубической.

Методом термогравиметрии установлено, что образцы способны к обратимому взаимодействию с парами воды в температурном интервале $300-400^\circ\text{C}$.

Исследование электропроводности полученных составов проводилось методом электрохимического импеданса в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера $p_{H_2O}=3.5 \cdot 10^{-5}$ атм., влажная атмосфера $p_{H_2O}=2 \cdot 10^{-2}$ атм.) в температурном интервале $900-200^\circ\text{C}$. Проанализировано влияние влажности и количества допанта на электрические свойства образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №10-03-01149а и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

Литература

1. Анимица И.Е., Кочетова Н.А., Шайхлисламова А.Р. Электрические свойства и термогравиметрия браунмиллеритов на основе оксидов бария // Электрохимия. 2007. Т. 43. No. 6. Стр. 743-748.

Сорбционные и кинетические свойства углеродных молекулярных сит из антрацитов

Бервено А.В., Балыков Д.В.

Аспирант, инженер

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, РФ

E-mail: bav53@list.ru

Углеродные молекулярные сита (УМС) используются для анализа и выделения газов (O_2 , N_2 из воздуха; H_2 , CO из синтез-газа, концентрирования метана). Также УМС применяется для создания ионисторов, суперконденсаторов и топливных элементов, а также в аккумуляторах различного типа. Данные материалы характеризуются упорядоченной молекулярной структурой и текстурой, арены в них расположены в виде ассоциатов, в которых сгруппированы по 3-5 и 5-7 макромолекул, длина таких аренов составляет от 1 до 3 нм.

Цель работы: Изучение кинетических и сорбционных свойств получаемых УМС.

Объект исследования: образцы сорбентов из углей Кузнецкого бассейна.

Методика работы: Текстуру и элементный состав сорбентов исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа и энергодисперсионного спектрометра. Методом ЭПР-спектроскопии проводили изучение механизма образования молекулярных пор в исходных углеродных материалах и изменения количества парамагнитных центров в зависимости от степени обгара углеродного сырья. Методом дериватографии определяли температурные интервалы основного термического разложения угля. Анализ распределения пор по размерам и площади поверхности проводили по данным термодесорбметрии водорода и углекислого газа.

Результаты работы:

Изучены сорбционно-кинетические свойства сорбентов, полученных активацией антрацита. Установлено, что сорбционная ёмкость адсорбентов увеличивается до обгара 36,6%. При обгаре около 10-15% получено УМС с довольно узким распределением микропор по размерам (0,65 и 0,8 нм): суммарная поверхность полученного адсорбента по сорбции водорода - $SBET=408,4 \text{ м}^2/\text{г}$, поверхность мезопор $S_{me}=52,3 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор $V_{mi}=0,154 \text{ см}^3/\text{г}$ (по методу БЭТ).

По данным газовой хроматографии определены удерживаемые объёмы и коэффициент разделения газов. Наибольшие удерживаемые объёмы характерны образцам с обгаром от 5,6 до 7 %. Наивысший коэффициент разделения водорода и монооксида углерода ($Kp=22$) достигнут в образце с обгаром около 12 % и размером фракции 0,1-0,3 мм.

В результате анализа дериватограммы выяснили, что горение исходного угля с поверхности начинается при $T=450^\circ\text{C}$, температурный максимум $T_{мак.}=630^\circ\text{C}$. При увеличении температуры до 900°C , материал полностью сгорает. Установлено, что образование и расширение пор в угле сопровождается уменьшением концентрации парамагнитных центров.

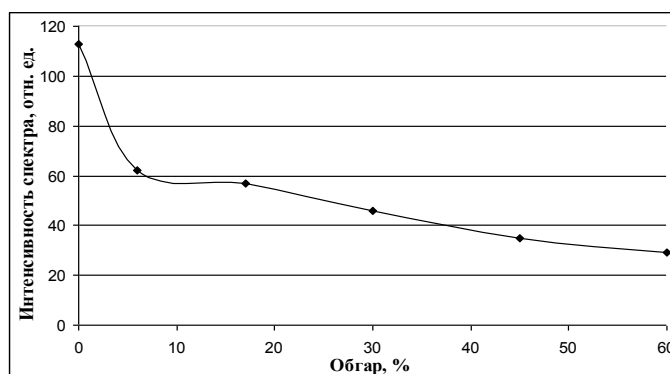


Рисунок 1. Изменение интенсивности спектра ЭПР в зависимости от степени обгара.

Влияние упорядоченности структуры на проницаемость мембран анодного оксида алюминия, полученных путем двухстадийного окисления

Берекчиян М.В., Петухов Д.И.

Студент 2-го курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

e-mail: mikhail.berekchian@yandex.ru

Вследствие уменьшения запасов ресурсов в последние десятилетия исследования очистки и разделения газовых и жидкостных смесей стали приоритетными. При этом наиболее перспективной технологией для реализации этих процессов является мембранная технология, которая уже используется повсеместно: для разделения газов, фильтрации частиц в жидкой среде и выведения вредных веществ в процессе гемодиализа. Следует отметить, что достаточно перспективным материалом для изготовления мембран является анодный оксид алюминия, обладающий уникальными свойствами: низкая извилистость пор, узкое распределение пор по размеру, возможность контролировать параметры структуры в зависимости от условий анодирования. Исследовано множество факторов, влияющих на структуру анодного оксида алюминия: напряжение и температура анодирования, состав электролита. Однако в процессе роста оксидной пленки происходит упорядочение пор, в результате которого могут образовываться разветвленные и тупиковые поры, что может оказывать существенное влияние на проницаемость мембран. В связи с этим целью данной работы было изучение упорядоченности структуры, сформированной в процессе первого анодирования, на газопроницаемость мембран.

В рамках данной работы анодное окисление алюминия проводилось в 0,3М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при напряжении 40В и температуре 0°C. Были синтезированы мембраны с различной длительностью первого анодирования: 0, 3, 6, 12, 24 и 48 часов. Длительность второго анодирования для всех образцов составляла 48 часов. После анодирования проводилось удаление металлической подложки и барьерного слоя для того, чтобы сделать мембрану проницаемой. Структура мембран была охарактеризована методом растровой электронной микроскопии. Газопроницаемость для всех образцов была измерена с использованием индивидуальных газов: H_2 , He , CH_4 , N_2 , O_2 , Ar и CO_2 . Проницаемость мембраны обратно пропорциональна корню из молекулярной массы протекающего газа, что свидетельствует о реализации механизма диффузии Кнудсена. Кроме того, результаты измерения газопроницаемости мембран от длительности первого анодирования аппроксимируются функцией:

$$J = a + \frac{b}{t + c}, \text{ где } a = 18,1 \frac{\text{М}}{\text{атм} \cdot \text{ч}}, b = -36,0 \frac{\text{М}}{\text{атм}}, c = 3,0 \text{ ч.}$$

То есть при увеличении длительности первого анодирования проницаемость мембраны будет стремиться к значению, соответствующему проницаемости идеальной гексагонально упорядоченной сетки пор.

Структура и оптические свойства металлополимерного композита полипараксилилен-серебро.

Байков Б.В., Богинская И.А., Гусев А.В.

аспирант

Московский государственный университет тонких химических технологий

им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: cokher@mail.ru

Введение в полимер частиц металла размером порядка десятка нанометров позволяет преобразовать свойства исходных компонентов и получить новые свойства в области оптических, сенсорных, механических свойств. С целью создания нового материала для микро- и оптоэлектроники подобный прием был осуществлен на базе полимера полипараксилилена и серебра. На их основе был разработан металлополимерный композит полипараксилилен-серебро.

Композит полипараксилилен-серебро с вариацией содержания серебра от 0 до 15 об.% серебра был получен методом вакуумного криохимического газофазного синтеза. Он представляет собой полимерную матрицу из полимера полипараксилилена, имеющего глобулярную структуру, в пространство между глобулами которой внедрены кластеры серебра. Композит был получен совместным соосаждением паров мономера п-ксилилена и кластеров серебра на охлажденную жидким азотом подложку. Внутренняя структура была исследована атомно-силовой микроскопией, просвечивающей растровой микроскопией, рентгеноструктурным анализом. Итоговый материал обладает окраской, изменяющейся в зависимости от концентрации серебра, и меняется от светло-желтого до темно-красного. Поэтому очевидно, что композит обладает интересными оптическими свойствами, и может служить отрезающим интерференционным фильтром. Но происхождение этих свойств обусловлено особенностями внутренней энергетической структуры. Такие сложные объекты, как полимерные композиты, мало исследовались с точки зрения энергетических свойств, тогда как их знание позволит не только объяснять наблюдаемые оптические и электрофизические свойства, но и предсказывать их в дальнейшем. Композит может быть описан в терминах широкозонных аморфных материалов, что стало ясно из ранее проведенных исследований электрофизических свойств. С этой точки зрения представлены его энергетическая структура и энергетические характеристики, такие как ширина запрещенной зоны и плотность состояний. Для их исследования использовались оптические методы, такие как измерения спектров катодолюминесценции образцов с разным объемным содержанием серебра и спектров поглощения, а также результаты рентгеноструктурного анализа.

Была получена схема энергетической структуры композита, исследована модель переноса энергии в материале, рассчитаны плотности состояний в композите с разным содержанием серебра и объяснены особенности внутренней структуры.

Для уточнения структуры были проведены эллипсометрические исследования в диапазоне длин волн 1,5 – 5 мкм. Результаты измеренных эллипсометрических углов, а также отражения и пропускания сравнивались с расчетом с использованием различных теорий композиционных сред.

Структура и физико-механические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена модифицированного механоактивированным каолинитом

Борисова Р.В., Никифоров Л.А.

Студентка 4 курса, аспирант

Северо-восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,

Биолого-географический факультет, Якутск, Россия.

e-mail: raya_nazarova_borisova@mail.ru

Применение полимерных композиционных материалов (ПКМ) в узлах трения техники, особенно при эксплуатации в холодном климате позволяет решить проблему повышения работоспособности и ресурса деталей. Изделия из современных ПКМ могут работать в вакууме, химически активных средах, широком интервале нагрузок и скоростей скольжения. В настоящее время промышленностью выпускается недостаточный ассортимент антифрикционных материалов, работоспособных в условиях холодного климата [1-3].

Целью данной работы является исследование зависимости физико-механических свойств ПКМ на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) от содержания дисперсного каолинита и от структуры ПКМ.

В качестве объекта выбран сверхвысокомолекулярный полиэтилен СВМПЭ марки Ticona GUR 4120. В качестве нанонаполнителя взят каолинит - глинистый минерал из группы водных силикатов алюминия.

Образцы получали методом горячего прессования. Для повышения их модифицирующей активности к полимеру наполнители подвергали механической активации в планетарной мельнице АГО-2 разработки ИХТТМ СО РАН (г. Новосибирск). Предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве, модуль упругости определяли по ГОСТ 11262-80 на испытательной машине "Shimadzu AGS-J" при комнатной температуре (количество образцов на одно испытание - 6). Структурные исследования проводились на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'Tra (Thermo Scientific) с медным анодом на излучении $\text{CuK}\alpha 1$. Сканирование проводилось в диапазоне от 3 до 60° с шагом сканирования $0,04^\circ$. Первичная обработка дифрактограмм проводилась на программе WinXRD, качественный анализ – на программе Crystallographica Search-Match.

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что добавление каолинита приводит к улучшению физико-механических свойств на 15-20% и повышению износостойкости в 3 раза по сравнению с исходным СВМПЭ. Это связано с участием наполнителя в формировании структуры ПКМ в процессе переработки. Имеет место влияние наполнителя на релаксационные процессы при деформации ПКМ, что подтверждается данными физико-механических испытаний. Выявлено, что добавление наполнителей повышает степень кристалличности и наибольшая степень кристалличности у композита с наилучшими физико-механическими характеристиками.

Литература

1. Бартенев Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров. Л.: Химия, 1972. 240 с
2. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под. ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. – М.: Химия, 1981. – 288 с.]
3. Мышкин Н.К., Петроковец М.И. Трибология. Принципы и приложения. – Гомель: ИММС НАНБ, 2002. – 310 с.

Новые материалы на основе перовскитных кобальтатов(III,IV) PЗЭ, Y и кальция с переходом металл-диэлектрик

Бурунова Наталья Алексеевна

Студент 1 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

e-mail: Natalja4@yandex.ru

Соединения $R_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$ ($R=PЗЭ$) обладают переходом диэлектрик-металл вблизи комнатных температур, что делает привлекательным их использование в качестве основы различных переключающих устройств и сенсоров. Также в виде пленок из них могут быть сформированы структуры, работающие в качестве болометров или тепловых сенсоров. Высокая чувствительность резистивного перехода к внешнему давлению открывает возможность их использования в качестве датчиков давления.

Работа посвящена синтезу соединений $R_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$ ($R=Y, Pr$) в керамическом и тонкопленочном виде.

Основным методом синтеза указанных выше керамических образцов являлся синтез с использованием химической гомогенизации - «бумажный» синтез. Образцы, полученные методом «бумажного» синтеза были подвергнуты дополнительному дожигу в течение 4 часов при температуре $600^{\circ}C$, и дальнейшему 100-часовому отжигу ($900^{\circ}C$, $P(O_2)=1\text{атм}$).

Методом химического осаждения из паровой фазы были синтезированы пленки кобальтатов Y и Pr на различных подложках ($LaAlO_3$, $SrTiO_3$, Y_2O_3 и др.).

В отличие от керамических образцов, благодаря эффекту эпитаксиальной стабилизации, нам удалось получить тонкие пленки следующих составов: Y_1CoO_3 , $Y_{0,9}Ca_{0,1}CoO_3$, $Y_{0,8}Ca_{0,2}CoO_3$, не существующие в объемном виде. Все образцы были исследованы методом дифракции рентгеновского излучения (РФА), а также методом сканирующей электронной микроскопии. Состав подтверждали методом рентгенолокального спектрального микроанализа. Измерены транспортные электрические свойства пленок.

Фторполимерные композиты триботехнического назначения

Васильев Спиридон Васильевич

аспирант

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск, Россия

e-mail: spira_ira_vas@mail.ru

Современные машины и механизмы насчитывают в конструкции десятки, сотни и тысячи уплотнительных устройств, от работоспособности, надежности и долговечности которых зависит в значительной степени надежность функционирования всего механизма. Как показывает анализ эффективности работы в регионах Севера производительность техники в зимний период снижается в среднем в 1,5 раза, наработка до отказа падает в 2-3 раза, фактический срок службы по сравнению с нормальным сокращается в 2-3,5 раза [1]. В связи с этим развитие исследований по разработке перспективных уплотнительных материалов с максимально улучшенным комплексом физико-механических и триботехнических свойств, создание новых конструкций уплотнительных устройств, обеспечивающих необходимый ресурс и работоспособность техники и технологического оборудования в экстремальных климатических условиях, является одним из актуальных направлений полимерного материаловедения.

В связи с этим, в данной работе приводятся результаты исследований по разработке новых полимерных композиционных материалов триботехнического назначения для изготовления узлов трения технических средств, эксплуатируемых в условиях холодного климата.

В данной работе приводятся результаты исследований по разработке новых полимерных материалов триботехнического назначения для изготовления узлов трения технических средств, эксплуатируемых в условиях холодного климата. Известно, что перспективными материалами для узлов, работающих в условиях трения без смазочного материала, является ПКМ на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ), который характеризуется уникальной морозостойкостью и используется в узлах трения наиболее ответственных технических систем. В работе использовали смешение наполнителя с полимером в лопастном смесителе, что позволяет добиться равномерного распределения частиц наполнителя в матрице полимера.

Оптимальный комплекс свойств достигается при 5 масс. % содержании базальтового волокна. Установлено, что модификация ПТФЭ базальтовым волокном приводит к повышению деформационно-прочностных и триботехнических характеристик. Износостойкость повышается в 450 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ, прочность и эластичность остаются на уровне ненаполненного ПТФЭ.

На основании проведенных исследований показано, что использование базальтовых волокон в качестве наполнителей ПТФЭ способствует повышению деформационно-прочностных показателей, снижению скорости массового изнашивания. Разработанные материалы характеризуются стабильными и низкими значениями коэффициента трения и интенсивности изнашивания, высокой несущей способностью.

Литература

1. Охлопкова А.А., Виноградов А.В., Пинчук Л.С. Пластики, наполненные ультрадисперсными неограниченными соединениями. Гомель: ИММС НАНБ.-1999.- 164.

Магниточувствительные композиты $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ – ПММА.

Васильев Александр Витальевич

Докторант, к.х.н.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

e-mail: a.vasiliev@inorg.chem.msu.ru

Манганиты лантана-стронция (LSMO) со структурой перовскита являются одними из немногих материалов проявляющих относительно недавно открытый эффект колоссального магнитосопротивления. Манганиты и композиты на их основе, в зависимости от проявляемого материалом типа магнитосопротивления, могут применяться в различных областях: компасы, сверхчувствительные магнитные сенсоры линейного и углового перемещения, магниторезистивные ячейки памяти, считывающие головки жестких дисков, устройства спинтроники. Общее магнитосопротивление материала на основе манганита лантана-стронция можно дополнительно увеличить за счёт эффекта туннельного магнитосопротивления, получив композит с тонкими прослойками из диэлектрической матрицы между проводящими ферромагнитными частицами манганита. Чаще всего описанные в статьях композиты представляют собой стеклокерамические образцы, значительно реже встречаются композиты, в которых качестве диэлектрической матрицы используется полимер.

Целью данной работы являлось получение композитов манганит лантана-стронция – полимер с наибольшим туннельным магнитосопротивлением. Для этого была разработана методика получения композита LSMO – полимер, устанавливалась взаимосвязь состав композита – структура – магнитные свойства – туннельное магнитосопротивление.

В ходе работы были получены образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, используя золь-гель метод с применением этиленгликоля. Порошки манганита были получены термообработкой при температурах 800 – 1000 °С в течение 4 часов. В качестве полимера для образования диэлектрической матрицы был использован ПММА (полиметилметакрилат). Композиты LSMO – полимер с долей полимера 10 – 70 массовых % были получены по разработанной нами методике прессования при температуре 170 °С. В ходе работы, на разных стадиях, образцы исследовались методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, магнитометрии, также исследовались зависимости электропроводности образцов от внешнего магнитного поля (в полях до 2Т).

В полученных золь-гель методом порошках, согласно данным РФА, основная фаза манганита лантана-стронция. Синтезированные частицы являются мягкими ферромагнетиками. Намагниченность насыщения образцов возрастает с увеличением температуры термообработки, что связано с увеличением содержания фазы манганита. Увеличение доли полимера в композите до определенного порогового значения приводит к увеличению туннельного магнитосопротивления (а значит и общего МС). Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие выводы: показана возможность применение золь-гель метода с использованием этиленгликоля для получения частиц манганита заданного состава; разработана и применена методика получения композитов манганит лантана-стронция – полимер прессованием при температуре 170 °С; в зависимости туннельного магнитосопротивления от состава композита присутствует максимум магнитосопротивления, соответствующий доле ПММА 50 – 60%; общее электрическое сопротивление образцов композита монотонно растёт с увеличением доли полимера.

**Разработка полимерных композиционных материалов на основе
политетрафторэтилена и вермикулита с использованием различных способов
совмещения компонентов**

Васильева Федора Дмитриевна

Студент

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К.Аммосова,

биолого-географический факультет, Якутск, Россия

E-mail: dorush21@mail.ru

Целью работы является разработка полимер-силикатных композитов триботехнического назначения на основе ПТФЭ с использованием различных способов совмещения компонентов.

В качестве наполнителя ПТФЭ выбран вермикулит Инаглинского месторождения РС(Я), представляющий собой алюмосиликат с общей формулой $K_2(Mg,Fe^{+2})_6(Al_2Si_6O_{20})(OH)_4$.

В работе для улучшения совместимости вермикулита с ПТФЭ использовали 2 способа:

1) одновременное введение в ПТФЭ совместно с вермикулитом нанопинели магния (НШ).

2) обработка композитов в СВЧ.

Анализ физико-механических характеристик показывает, что по сравнению с показателями композитов, модифицированных слоистыми силикатами, при введении НШ наблюдается незначительное повышение значений предела прочности, при этом значения относительного удлинения во всем концентрационном интервале практически не меняются и остаются на уровне исходного ПТФЭ[5].

В случае обработки смесей в СВЧ наблюдается резкое снижение относительного удлинения и увеличение модуля упругости при сохранении прочностных характеристик материала на уровне исходного ПТФЭ[3].

Анализ триботехнических характеристик композитов показывает значительное влияние дополнительной модификации вермикулита на износостойкость композитов. Введение НШ и обработка в СВЧ позволили повысить износостойкость в 2500 раз по сравнению с износостойкостью исходного ПТФЭ[1].

Структурные исследования, проведенные методом ИК-спектроскопии до и после трения в зависимости от степени наполнения, показали повышение интенсивности трибодеструкции полимера и окислительных процессов в ходе трения.

Литература

1. Бартенев Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров. Л.: Химия, 1972.- 240 с.
2. Волкова Т.С., Бейдер Э.Я. Технология получения полимерсиликатного нанокompозита на основе полисульфона //Нанотехнологии и наноматериалы.-2010.–Т.11, №5.-С.257-267.
3. Калганова С.Г. Электротехнология нетепловой модификации полимерных материалов в СВЧ электромагнитном поле: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук.- Саратов, 2009.-38 с.
4. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. М., «Химия», 1977.
5. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н.. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. - Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. - 224с.
6. Сергеев Г.Б.. Нанохимия: учебное пособие. 2-е изд, М:КДУ,2007- 336с.

Влияние структурных особенностей и химического состава на тепловые и механические свойства лидитов
Виноградов Николай Викторович

Студент

Кыргызский национальный университет им.Ж.Баласагына, факультет химии и химической технологии, Бишкек, Кыргызстан
e-mail: olga_knu@rambler.ru

Сегодня на передний план развития фундаментального материаловедения выходит замена вредного производства новыми технологическими схемами, минимизирующими вред, наносимый природе. Важную роль играет разработка и использование новых материалов. Лидит, запасы которого огромны по всему миру (только в Кыргызстане по предварительным подсчётам составляют миллиарды тонн), представляет в этом плане несомненный интерес. Его использование свело бы к минимуму вредное влияние на экосистему и значительное удешевление процесса производства огнеупоров и химически стойких материалов.

По своей структуре лидиты являются α -кварцем с дисперсно-распределённым в нём наноразмерным углеродом в количестве 0,7-1,2 %, наличие которого определяет необычные термические и физико-химические свойства. Физико-химические, огнеупорные и структурные особенности лидита обуславливают аномально низкий коэффициент термического расширения, определяемый в интервале 20-1650^oC значениями $(6,5 - 7,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В отличии от обычного α -кварца структура лидита обеспечивает отсутствие перехода в тридимит и кристобалит при температурах 20-1200^oC, при температурах прогрева до 1200-1650^oC преобразование происходит частично, минуя тридимит, в кристобалит. После высокотемпературной обработки (1500-1650^oC) структура лидита определяется следующими фазами: кварц (60-70%), тридимит (меньше 3%), кристобалит (10-15%), стекловидное вещество и кристаллические силикаты (15-20%).

На фазовые переходы α -кварца в тридимит и кристобалит оказывает тормозящее влияние дисперсное распределение углерода в матрице оксида кремния. При высоких температурах (выше 1500^oC) углерод вступает в реакции с α -кварцем, компенсируя расширение кристаллической решётки оксида кремния при образовании фазы кристобалита. Помимо этого углерод способствует аморфизации структуры лидита, при этом зародыши кристаллизации теряют возможность к объединению в крупные структурные образования.

Ванадий и сера, обнаруженные в лидите (в количествах, составляющих 5% от количества углерода), являются кислотными депрессорами преобразования α -кварца в тридимит и кристобалит. Сера проявляет свои свойства при температурах до 1200^oC, а ванадий оптимально работает при более высоких температурах.

Для исследования применялись методы оптической и электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа.

При изучении свойств лидитов в агрессивных средах была определена высокая химическая стойкость образцов. Получен патент на использование лидита в качестве химически стойкого материала в различных кислотах и щелочи. Химическая стойкость лидита обусловлена особенностями его структуры, в частности наличием распределённого высокодисперсного углерода.

Проведённые исследования позволяют рекомендовать использование лидита в качестве безотжигового огнеупора и химически стойкого материала, производство которого сводит к минимуму вред, наносимый экологии и дающее значительный экономический эффект.

Установление фазовых соотношений в системе SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃

Воейков Р.В., Трусов Л.А.

Студент (бакалавр)

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

e-mail: psihonavt2010@yandex.ru

Магнитотвёрдые гексаферриты MFe₁₂O₁₉ (M = Sr, Ba) находят применение во многих областях промышленности, к которым относятся постоянные магниты, микроволновые устройства, медицина и магнитная запись. Для повышения коэрцитивной силы гексаферритов необходимо получать материалы на основе однодоменных частиц, а также проводить контролируемое легирование различными добавками. Особенно важно замещение железа на алюминий, которое позволяет достичь значений коэрцитивной силы свыше 10000 Э. Однако синтез однодоменных частиц гексаферритов, легированных алюминием, связан с определёнными сложностями, т.к. при низких температурах протекание твердофазной реакции затруднено, а при повышении температуры размер получаемых частиц превышает предел однодоменности. Решением проблемы может стать формирование частиц гексаферритов из оксидных стёкол.

Целью данной работы является установление фазовых соотношений в системе SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃ и получение высококоэрцитивных образцов гексаферрита стронция.

Для проведения твердофазного синтеза в качестве исходных веществ использовали оксид железа (III), оксид алюминия, карбонат стронция и борную кислоту, которые смешивали в необходимых соотношениях и отжигали в высокотемпературной печи при 1150 – 1300°C. Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа. Полученные данные позволили определить фазовые соотношения в системе в области существования гексаферрита стронция.

Стеклокерамические образцы синтезировали путём плавления исходных веществ, закалки расплава и отжига полученных стёкол в интервале температур 700 – 1000°C. Методом электронной микроскопии было установлено, что при кристаллизации гексаферрита в боратной матрице формируются пластинчатые частицы диаметром от десятков до сотен нанометров. Размеры частиц увеличиваются с ростом температуры отжига, но не превышают предел однодоменности. Элементный анализ (МС-ИСП, РСМА) состава частиц и расчёт параметров элементарной ячейки гексаферрита позволил исследовать зависимость степени замещения атомов железа на алюминий от условий синтеза (состав стекла, режим и температура термообработки). По данным магнитных измерений (СКВИД-магнитометр), легирование алюминием приводит к существенному росту коэрцитивной силы, которая достигает рекордного значения для данного типа материалов 12500 Э.

Углеродсодержащие материалы с высокоразвитой поверхностью.

Воронов Всеволод Андреевич

Студент

Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова, факультет химии и технологии редких элементов и материалов электронной техники, Москва, Россия

E-mail: voronovvs@mail.ru

В настоящее время растительная биомасса становится объектом исследований с точки зрения ее использования в качестве возобновляемого сырья для получения различных продуктов химической промышленности – как альтернатива невозобновляемому ископаемому. Однако, традиционным является использование биомассы для получения древесных углей, а так же углеродных материалов с высокоразвитой пористой структурой – активированных углей, микропористых аморфных углеродных материалов. Для получения таких материалов используют, как правило, отходы переработки древесины, скорлупу орехов, лигнин и далее путем пиролиза биомассы с последующей физической или химической активацией полученного полукокса. Данные методы получения таких материалов и сами материалы достаточно хорошо исследованы, но значения удельной поверхности невысоки, методы экономически и экологически невыгодны.

Существует особый тип биомассы – рисовая шелуха, которая содержит в своем составе аномально высокое количество минеральной компоненты (15 – 23% вес. аморфного диоксида кремния с примесями оксидов щелочных, щелочно-земельных и переходных металлов в количестве до 4 вес. % от общего содержания минеральной части), которое помогает управлять пористостью получаемых материалов.

Целями данной работы являлись:

- получение углерод-кремнеземных нанокompозитных материалов (C/SiO₂) с гомогенным распределением углеродной и кремнеземной фаз, методом химической карбонизации рисовой шелухи, для использования в качестве дешевых носителей для катализаторов и бифункциональных адсорбентов;

- разработка простого повторяемого метода для получения микропористых аморфных углеродных материалов с предельной площадью удельной поверхности (до 3800 м²/г по БЭТ) методом химической активации карбонизированной рисовой шелухи;

- внедрение Mⁿ⁺ и/или M_x^{y+}O_y^{x-} в высокоразвитую пористую структуру углеродных материалов для использования в суперконденсаторах.

Определены оптимальные параметры получения нанокompозитов для их последующего использования в качестве предшественников мезопористых и микропористых углеродных материалов. Предложен способ получения микропористых углеродных материалов с удельной поверхностью до 3800 м²/г и объемом микропор до 1,9 см³/г (БЭТ), путем щелочной активации C/SiO₂, полученных из РШ.

Свойства полученных материалов были исследованы комплексом методов ПЭМ, РЭМ, низкотемпературной адсорбции азота, водорода и метана, РФА, ИК, РФЭС, ТГА, сняты вольтамперные характеристики.

На ПЭМ-изображении видно, что внешняя поверхность частиц углеродного материала является однородной и микропористой без выраженной мезопористой текстуры, при более высоком разрешении видны поры клеткоподобной формы.

Результаты исследования образцов (РШ - карбонизированная РШ - продукт) с помощью РЭМ подтверждают поэтапное развитие поверхности.

Результаты измерений вольтамперных характеристик ячейки, состоящей из полученных углеродсодержащих материалов (катод и анод), показали высокие емкостные значения.

Синтез материалов на основе TiO_2 для фотокаталитического разложения воды

Гаврилова Дарья Юрьевна

Магистрант 2 г/о

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

e-mail: dasha_o@mail.ru

В связи с истощением мировых ресурсов ископаемого топлива и с ухудшением экологической обстановки в мире, актуальной проблемой становится создание и разработка экологических энергетических систем на основе водорода. Одним из перспективных методов получения водорода является метод фоторазложения воды под действием солнечного света с помощью полупроводниковых материалов. Для реализации данного процесса полупроводниковые материалы должны обладать подходящей шириной запрещенной зоны, способностью разделять носители заряда для предотвращения рекомбинации, а также должны быть химически стабильны в водных растворах электролитах. Совокупность этих требований приводит к тому, что в качестве фотоэлектродных материалов рассматривают диоксид титана. Существует 2 типа фотокатализаторов для фотокаталитического разложения воды согласно их конфигурации:

- фотоэлектрохимические ячейки (ФЭЯ)
- порошковые фотокаталитические системы (ПФКС)

В ФЭЯ в разложении воды принимают участие 2 электрода, погруженные в электролит, один из электродов облучается светом. В случае же ПФКС каждая частица вещества, являясь микро- или нано-фотоэлектродом, выступает как окислитель, так и восстановитель в реакции разложения. ПФКС по сравнению с ФЭЯ имеют ряд недостатков, такие как необходимость разделения носителей заряда, а также сепарации стехиометрических количеств газов, для предотвращения обратной реакции, однако подобные системы намного проще и дешевле.

В настоящей работе были получены материалы как для использования в качестве ПФКС, так и для создания электродов для ФЭЯ.

В ходе гидротермальной обработки аморфного геля $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($T=250^\circ\text{C}$, $t=12$ ч) в воде получились сферические частицы анатаза диаметром 30 нм. По данным РФА при гидротермальной обработке $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($T=250^\circ\text{C}$, $t=12$ ч) в 10М растворе NaOH и 10М KOH образовались стержни титанатов натрия и калия составов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, соответственно. Гидротермальная обработка $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($T=250^\circ\text{C}$, $t=12$ ч) в суспензии $\text{Sr}(\text{OH})_2$ привела к образованию частиц сложной формы титаната стронция состава SrTiO_3 со структурой перовскита. По данным РЭМ размер частиц титаната натрия составил в ширину $\sim 50\text{-}300$ нм, в длину $\sim 0.5\text{-}15$ μm . Размеры стержней титаната калия составили в ширину ~ 10 нм, в длину $\sim 100\text{-}200$ нм. С помощью спектров диффузионного отражения и преобразований кубелка мунка была посчитана для каждого образца ширина запрещенной зоны, которая составила 3.3 эВ для анатаза, 3.7 эВ- $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, 3.5 эВ - $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ - и 3.3 эВ для SrTiO_3 .

В работе пленки диоксида титана на металлическом титане были получены методом анодного окисления. Длина образовавшихся упорядоченных нанотрубок составила ~ 20 мкм, диаметр пор 100нм, толщина стенок около 10 нм. Стоит отметить, что по данным РФА в результате анодирования на поверхности металлического титана образуются аморфные трубки TiO_2 . Синтезированные образцы были подвергнуты гидротермальной кристаллизации в воде при температуре 250°C в течение 2 часов. Стоит отметить, что в данном случае происходит перекристаллизация исходных трубок с образованием анатаза.

В ходе гидротермальной обработки в 10М растворах NaOH, KOH и в суспензии $\text{Sr}(\text{OH})_2$ металлического титана были получены наноструктуры титанатов натрия, калия и стронция, соответственно, на поверхности металла.

Влияние наполнения на эксплуатационные свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Гаврильева А.А.¹, Бочкарева Т.А.^{1,2}

Студент, аспирант

*Северо-Восточный федеральный университет, Биолого-географический факультет,
Якутск, Россия*

Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

e-mail: enslaver_alina@mail.ru

Среди полимерных материалов, создаваемых на основе полиолефинов, выделяется СВМПЭ, обладающий ценными техническими свойствами, что позволяет использовать его в различных отраслях промышленности для изделий специального назначения [1,2].

Одним из передовых методов модификации полимеров является использования в качестве модификаторов полимерной матрицы соединений различной химической природы с нанометровыми размерами, позволяющими управлять структурой и свойствами материалов в широких пределах за счет «зародышеобразующих» и ориентационных эффектов, изменения конформации макромолекул, их химического связывания с поверхностью наноразмерных частиц и «залечивания» дефектов структуры [3].

Объектами исследования являлись сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) марки Ticona GUR 4120 природный цеолит Кемпендяйского месторождения Республики Саха (Якутия) в качестве модифицирующего агента полимерной матрицы.

Подготовка цеолита заключалась в предварительном прокаливании при температуре 300°C и механоактивации в планетарной мельнице АГО-2 в течении 2 мин (режим 1200 об/мин) для достижения высокой дисперсности наполнителя и перевода его в метастабильное состояние.

Физико-механические свойства полимерных материалов и композитов характеризовали разрушающим напряжением при растяжении, относительным удлинением до разрыва при растяжении, с применением стандартных методик. Проведены структурные исследования нанокомпозитов СВМПЭ с нанонаполнителями дифракционными и микроскопическими методами.

При введении наномодификатора зарегистрировано улучшение физико-механических свойств до 15% по сравнению с ненаполненным полимером. Износостойкость композитов с механообработанным цеолитом при концентрациях ниже 2 мас.% показывают улучшение триботехнических свойств в 2,5 раза по сравнению с ненаполненным СВМПЭ, дальнейшее увеличение содержания наполнителя приводит к некоторому снижению износостойкости материалов до уровня исходного полимера. Определено наиболее оптимальное содержание наполнения – 1%.

В процессе трения СВМПЭ и композитов на его основе происходит образование на поверхности трения новых структур, связанных с трибохимическими и трибофизическими явлениями, возникающих под воздействием среды, нагрузочных факторов ($p\nu$ -фактора, где p -давление, ν -скорость скольжения), природы и размерности наполнителя.

Литература

1. И.Н. Андреева, Е.В. Веселовская, Е.И. Наливайко и др. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л., 1982. С.80.
2. Михайлин, Ю.А. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен // Полимерные материалы. 2003. № 3. С.18-21.
3. Белая книга по нанотехнологиям: Исследование в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов в Российской Федерации (по материалам I Всеросс. совещания ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий).М., 2008. С.344

Гибридные наноматериалы на основе хлопковых волокон, сшитых с TiO_2 , широкого функционального назначения

Галкина О. Л.^{1,2}, Виноградов В.В.²

Магистрант 2-го года обучения, к.х.н.

¹ *Ивановский государственный химико-технологический университет, факультет фундаментальной и прикладной химии, Иваново, Россия;*

² *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

E-mail: olgalgalkina@mail.ru

В современном материаловедении активно развиваются подходы по синтезу гибридных текстильных волокон, модифицированных различными наночастицами оксидов металлов, в частности оксидами титана, кремния и алюминия. Такие гибридные материалы приобретают новые свойства: фотокаталитическая активность, УФ – защита, антимикробные свойства, грязе – и маслоотталкивающие, самоочищающиеся свойства. Среди широкого спектра возможного практического применения основной трудностью, при создании гибридных материалов, является отсутствие прочных связей между наночастицами диоксида титана и полимером, что приводит к ухудшению свойств в процессе эксплуатации.

В данной работе авторами развивается способ прививания наночастиц кристаллического диоксида титана к хлопчатобумажным материалам за счет использования сшивающих агентов - интермедиатов, а именно различных поликарбоновых кислот, с помощью которых за счет реакции этерификации происходит образование поперечных связей. С целью равномерного нанесения активного компонента внутри и на поверхности целлюлозного волокна, хлопковые ткани обрабатывали гидрозоле кристаллического диоксида титана. Нанокристаллический диоксид титана был получен методом низкотемпературного золь – гель синтеза в водной среде. Связывание частиц диоксида титана с поверхностью хлопкового волокна происходило с помощью сшивающего агента – 1,2,3,4 бутан тетракарбоновой кислоты.

Морфология, текстурные свойства, термическая стабильность хлопкового волокна до и после обработки наночастицами TiO_2 были изучены с помощью рентгенофазового анализа (РФА), ИК – спектроскопии, низкотемпературной адсорбцией/десорбции азота, термическим анализом. Согласно РФА, полученные материалы обладают преимущественно анатазно-брукитной модификацией со средним размером кристаллитов 5 нм. По данным ИК – спектроскопии, в модифицированных диоксидом титана образцах присутствует полоса поглощения 1170 см^{-1} , свидетельствующая о наличии прочной Ti-O-C связи. Фотоактивность материалов оценивали по кинетике разложения модельного красителя Родамина Б. Было установлено, что хлопковые волокна, обработанные модифицированным диоксидом титана, проявляют ярко выраженные самоочищающиеся свойства уже после 5 минут облучения (рис. 1).

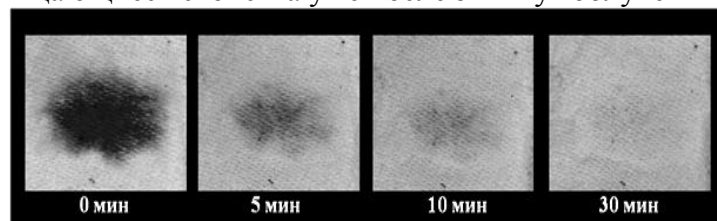


Рис.1 Фотодеструкция Родамина Б на модифицированной TiO_2 ткани под действием УФ – излучения.

Авторы выражают благодарность научному руководителю проф., д.х.н. Агафонову А.В. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-97538.

Исследование совместимости эпоксидных олигомеров и создание градиентных материалов на их основе

Гарипова Ляйсан Ильдусовна

Студент

*Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева, Институт авиации, наземного транспорта и энергетики, Казань, Россия
e-mail: lyaysan_garipova@mail.ru*

Градиентными материалами являются материалы, у которых по направлению толщины изменяются такие термомеханические свойства, как модуль Юнга, коэффициент термического расширения, вязкость разрушения и прочность.

Одним из перспективных методов получения такого рода материалов является расслоение смесей ограниченно совместимых эпоксидных олигомеров. Расслоение является сложным физико-химическим процессом, который зависит от ряда факторов: совместимости компонентов, плотности и вязкости олигомеров, поверхностных и когезионных сил, действующих в системе, природы подложки и др. Описание процесса расслоения является сложной задачей, требующей предварительной оценки всех свойств олигомер-олигомерных смесей.

Целью данной работы является изучение эпоксидных олигомер-олигомерных смесей для получения градиентных полимерных материалов. В качестве эпоксидных олигомеров были выбраны диановые, новолачные, алифатические и фосфорсодержащие эпоксидные смолы. В качестве отвердителей использовали различные аминные и ангидридные отвердители.

При получении градиентных материалов важную роль играет совместимость компонентов. Оценка совместимости олигомеров проводилась методом ЯМР-релаксации на приборе Minispec MQ20 (Bruker). На основании данных по временам релаксации, полученных при различных температурах были построены диаграммы фазового равновесия и охарактеризованы области несовместимости эпоксидных олигомеров. Для получения градиентных материалов выбирали составы из области наибольшей несовместимости используемых эпоксидных олигомеров.

Плотность эпоксидных олигомеров определяли пикнометрическим методом по ГОСТ 18329-73. Поверхностное натяжение измеряли на приборе EasyDrop (KRÜSS, Германия). Вязкость определяли на ротационном реометре (HAAKE RheoStress 6000, Thermo Scientific). Распределение частиц эмульсии по размерам было определено методом спектра мутности, который применим для количественного описания систем, характеризующихся отсутствием предварительных сведений о диапазоне размеров частиц и их составе. Спектры мутности снимали на спектрофотометре Lambda EZ-210 (Perkin Elmer). Температуры отверждения олигомерных смесей оптимизировали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC 204 F1 Phoenix, NETZSCH). Оценку расслоения состава проводили методом ИК-спектроскопии (TENZOR – 27, Bruker) с НПВО и элементным анализом. На основе полученных данных были выбраны составы для получения градиентных материалов с заданной степенью и направлением расслоения компонентов.

Определяли распределение модуля упругости, температуры стеклования, коэффициента температурного расширения по толщине получаемых градиентных материалов. Данные подтверждают наличие градиента структуры и свойств в изучаемых системах.

Получение гетерооксидных материалов $\text{TiO}_2\text{-CuO}$, $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-CoO}$, низкотемпературным золь-гель методом

Герасимова Т.В., Виноградов А.В., Виноградов В.В.

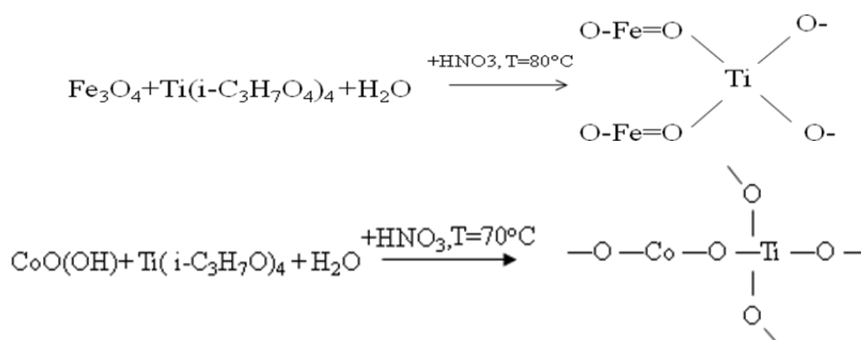
Аспирант

Институт химии растворов РАН, г.Иваново, Россия

e-mail: t_v_gerasimova@mail.ru

Покрyтия на основе TiO_2 , обладающие высокоразвитой поверхностью и узким распределением пор по размеру находят широкое применение в различных высокоинтеллектуальных областях жизнедеятельности человека. Традиционно данные материалы получают в процессе синтеза при высоких температурах. Однако высокотемпературный синтез исключает возможность получения пленочных структур на поверхностях термически нестойких материалов и создает определенные сложности при получении нанокомпозитов в полимерной матрице, что важно при получении новых материалов на основе разбавленных магнитных полупроводников. Целью данной работы являлось разработка подхода к получению кристаллитов псевдобрукита, ильменита и кристаллических структур CuO-TiO_2 в полимерной матрице, основанного на золь-гель превращениях и взаимодействии компонентов многофазной коллоидной системы, исключающего стадию термообработки.

Особенностью разработанного подхода является организация взаимодействия компонентов многофазной системы, в которой присутствует, по крайней мере, два типа твердых ультрадисперсных частиц, сформированных из молекулярных предшественников при одновременно гидролизе одного из них. В таком случае формирование нанокомпозита происходит вследствие глубокого взаимного проникновения дисперсных фаз на наноуровне во время протекания реакций золь-гель процесса.



В процессе исследования был разработан новый подход к получению кристаллитов псевдобрукита, основанный на золь-гель превращениях и взаимодействии компонентов многофазной коллоидной системы, позволяющий получать гидроксिलированные кристаллиты материала, рентгенографически идентичные псевдобрукиту. С использованием того же подхода получены наночастицы CoTiO_3 , в процессе гидролиза изопропилата титана в присутствии золя пирохроита кобальта. Явная новизна данного метода заключается в том, что данные материалы были получены при температуре, близкой к комнатной, без использования стадии прокаливания.

Состав получаемых образцов был исследован при помощи рентгенофазового анализа. Методами динамического светорассеяния и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота исследована структура формируемых материалов, обладающих микро и мезопористой структурой образованных наночастиц. Сравнительный анализ спектров поглощения показал проявление синергетического эффекта смещения полосы поглощения псевдобрукита в красную область.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 11-03-12063, 11-03-00639, 10-03-92658. Выражаю благодарность д.х.н., проф. Агафонову А.В.

**Рост эпитаксиальных пленок гадолиний-галлиевого граната,
легированного никелем**

Герус П.А.

студентка

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия
e-mail: polina_gerus@mail.ru*

Кристаллические материалы, легированные Ni²⁺ в октаэдрической подрешетке, до сих пор изучаются как активная среда перестраиваемых твердотельных лазеров в ближнем инфракрасном диапазоне [1].

Целью настоящей работы являлось выращивание и исследование оптического поглощения эпитаксиальных монокристаллических пленок гадолиний-галлиевого граната, легированного ионами никеля.

Пленки выращивали из переохлажденных растворов-расплавов на основе системы Bi₂O₃ - V₂O₃ на подложках Gd₃Ga₅O₁₂ с ориентацией (111) методом жидкофазной эпитаксии из платиновых тиглей на воздухе при различном переохлаждении. В эксперименте было выращено 52 образца пленок из 10 серий растворов-расплавов, содержащих оксиды NiO, SnO₂, GeO₂, ZrO₂ и CaO. Для каждой серии были определены фазовые области роста, температуры насыщения, переохлаждение и скорости роста пленок. Спектры пропускания пленок измеряли с помощью спектрофотометра Lambda 900 фирмы Perkin-Elmer при комнатной температуре в диапазоне длин волн 186 – 2000 нм.

Максимальная толщина выращенных эпитаксиальных пленок составляла 88 μm, а максимальная скорость роста, наблюдавшаяся в экспериментах, достигала 3,1 μm/min. Пленки (Bi,Gd)₃(Ga,Ni)₅O₁₂ и (Bi,Gd,Ca)₃(Ga,Ni)₅O₁₂ были окрашены в коричневый цвет, а пленки (Bi,Gd)₃(Ga,Ni,Sn)₅O₁₂, (Bi,Gd)₃(Ga,Ni,Ge)₅O₁₂, (Bi,Gd)₃(Ga,Ni,Zr)₅O₁₂ и (Bi,Gd,Ca)₃(Ga,Ni,Zr)₅O₁₂ – в зеленоватый.

В спектрах поглощения исследованных пленок (Bi,Gd)₃(Ga,Ni)₅O₁₂ и (Bi,Gd,Ca)₃(Ga,Ni)₅O₁₂, наблюдаются полосы с максимумами на длинах волн 256 нм и 290 нм, обусловленные электронными переходами 1S₀ → 3P₂ и 1S₀ → 3P₁ ионов Bi³⁺ (6s²), которые свидетельствуют о вхождении этих ионов в додекаэдрическую подрешетку граната. Полоса поглощения 1S₀ → 3P₁ ионов Bi³⁺ так же наблюдается во всех остальных пленках с толщиной не более 10.5 μm. Определено положение полос поглощения ионов Ni³⁺ и Ni²⁺ в октаэдрической и тетраэдрической подрешетках граната. Следует отметить отсутствие полос поглощения ионов Ni³⁺ в спектрах поглощения пленок (Bi,Gd)₃(Ga,Ni,Sn)₅O₁₂, (Bi,Gd)₃(Ga,Ni,Ge)₅O₁₂, (Bi,Gd)₃(Ga,Ni,Zr)₅O₁₂ и (Bi,Gd,Ca)₃(Ga,Ni,Zr)₅O₁₂.

Таким образом, исходя из ростовых условий и спектров поглощения, можно заключить, что дальнейшие исследования целесообразно проводить с пленками (Bi,Gd,Ca)₃(Ga,Ni,Zr)₅O₁₂, которые представляют наибольший интерес для спектроскопии в инфракрасном диапазоне спектра.

Автор выражает благодарность с.н.с., к.ф.-м.н. Васильевой Н.В., зав.лаб., д.ф.-м.н. Плотниченко В.Г., профессору, д.ф.-м.н. Уварову А.В. за помощь в выполнении работы.

Литература

1. Koetke J., Huber G. and Petermann K. Spectroscopy of Ni²⁺-doped garnets and perovskites for solid state lasers. // J. Lum. 48&49 (1991) 564-568.

Синтез и исследование твердого раствора $\text{PbBi}_3\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_{8-y}\text{Cl}$

Горбачев Анатолий Валерьевич

Студент 1 курса

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

e-mail: toto_neutrino@list.ru

Одно из активно изучаемых семейств – фазы Ауривиллиуса, представляющие собой чередующиеся перовскитные и флюоритные слои. Ванадат висмута $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ проявляет свойства суперионных оксидных проводников, вольфрамат Bi_2WO_6 – сегнетоэлектрик с высокой температурой Кюри.

Ванадат висмута обладает кислородной проводимостью только при высоких температурах, но можно стабилизировать при комнатной температуре проводящую фазу за счёт замещения части ванадия на катионы различных металлов. В отличие от ванадата, вольфрамат висмута практически не поддается легированию, и его свойствами очень сложно управлять путем образования твердых растворов.

Для решения этой проблемы предложен поиск соединений с более сложными структурами – так называемая структурно-химическая модификация. В данной работе исследуются соединения со структурами сростания на основе фаз Ауривиллиуса, в которых изменяется состав либо самих перовскитных слоев, либо окружающих их слоев типа флюорита. Такие соединения образуются, например, при взаимодействии оксохлорида PbBiO_2Cl как с Bi_2WO_6 , так и с $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$. Цель настоящей работы – исследование псевдотройных систем $\text{PbBi}_3\text{V}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_{8-y}\text{X}$ (X – галоген).

Образцы твердых растворов получали взаимодействием PbBiO_2Cl (PbBiO_2Br), Bi_2WO_6 и $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ в запаянных кварцевых ампулах при 800°C в течение 48 – 120 ч. Эти твердые растворы образуются только в восстановительных условиях (вакуум) при частичном переходе V^{V} в V^{IV} (что подтверждается данными РФС).

Найдено, что в системе $\text{PbBiO}_2\text{Cl} - \text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5-y}$ образуется непрерывный твердый раствор, структура которого меняется от ромбической для $x < 0.2$ до тетрагональной при $x \geq 0.2$. Зависимость параметров решетки от состава не является линейной, что указывает на возможное изменение деталей структуры при сохранении общего мотива. Впервые получены чистые образцы аналогичного оксобромидного твердого раствора.

Синтез коллоидных растворов на основе пластинчатых наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Гордеева Алиса Сергеевна

Студентка 1 курса

*Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

e-mail: alisagord617@gmail.com

Гексаферрит стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ является магнитотвёрдым материалом, который широко используется для производства постоянных магнитов. Одно из последующих направлений развития – это создание магнитных жидкостей на основе гексаферрита стронция, проявляющих эффект линейного дихроизма, т.е. в такой магнитной жидкости пропускание линейно поляризованного света зависит от величины магнитного поля и его ориентации относительно плоскости поляризации.

Исследования магнитооптических свойств коллоидных растворов, опубликованные ранее, показали, что наличие эффекта линейного дихроизма зависит от трёх факторов: стабильности (седиментационной, коагуляционной) коллоидного раствора; анизотропии формы магнитных частиц; степени фиксации магнитного момента частицы относительно оси лёгкого намагничивания частицы. Величина эффекта возрастает с увеличением анизотропии формы частиц и степени их упорядочения.

Требование стабильности магнитной жидкости ограничивает величину магнитного момента (μ): чем больше μ , тем в большей степени слипаются между собой частицы. Степень фиксации магнитного момента относительно частицы определяется собственной коэрцитивной силой частицы, которая зависит от отношения диаметра к толщине: чем больше отношение, тем меньше коэрцитивная сила.

Учитывая вышеперечисленные факторы, можно сформулировать основные требования к частицам гексаферрита, оптимально подходящим для изготовления магнитных жидкостей, проявляющих эффект линейного дихроизма: $23 \text{ нм} < D < 200 \text{ нм}$; $2,3 \text{ нм} < h < 20 \text{ нм}$, где D – диаметр, а h – толщина частицы гексаферрита стронция.

Целью работы является синтез пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция и коллоидных растворов на их основе.

Синтез проводили стеклокерамическим методом в системах $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$. Смеси исходных веществ предварительно отжигали при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Полученные порошки плавил в платиновом тигле при температуре $1250 \text{ }^\circ\text{C}$. После выдержки 1 ч расплавы закаливали между двумя вращающимися стальными валами в воду. Для синтеза стеклокерамики состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+3\text{SrB}_2\text{O}_4+9\text{SrSiO}_3$ образцы стекол отжигали с нагревом $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ от комнатной температуры до $750 - 850 \text{ }^\circ\text{C}$ и до $550 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$ в случае состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\text{-}8\text{SrB}_2\text{O}_4\text{-}8\text{NaO}_{0,5}$. После отжига образцы закаливали на воздух. По данным РФА во всех полученных образцах присутствовала фаза гексаферрита стронция.

Частицы гексаферрита получали из коллоидных растворов, приготовленных путём ультразвуковой обработки перетертой стеклокерамики сначала в разбавленной уксусной кислоте, затем в дистиллированной воде.

Полученные пластинчатые наночастицы гексаферрита стронция имеют средний диаметр до 200 нм и отношение диаметра к толщине около 10. Коэрцитивная сила образцов гексаферрита равна $2,2 - 2,7 \text{ кЭ}$, намагниченность насыщения – $48 - 90 \text{ э.м.е./г}$.

Исследование природы и свойств парамагнитных центров SnO₂, модифицированного NiO

Гришина Д.А., Миронов А.А.

Студенты

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия.

e-mail: Grishina@physics.msu.ru

В современном мире все сильнее возрастает необходимость создания электронных устройств, предназначенных для регистрации вредных химических веществ в атмосфере. Для решения этой задачи широко используют твердотельные полупроводниковые газовые сенсоры на основе диоксида олова SnO₂. Одним из наиболее перспективных подходов к повышению селективности и чувствительности газовых сенсоров является модификация поверхности благородными металлами, однако единой теории, объясняющей происходящие при этом процессы, до сих пор нет.

В работе исследовались две серии образцов, первая – исходная, представляла собой порошки SnO₂, сформированные золь-гель методом с последующим отжигом при 350 °С; образцы второй серии были модифицированы оксидом никеля (NiO). Парамагнитные центры, существующие в материале, являются центрами захвата носителей заряда и поэтому оказывают существенное влияние на проводимость. Диоксид олова, модифицированный оксидом никеля, является сенсором на газ NO₂ и поэтому важно понимать механизмы его электропроводности.

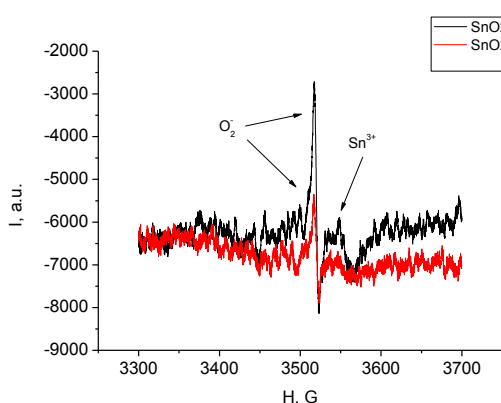


Рис.1. Спектры образцов при T=295 К.

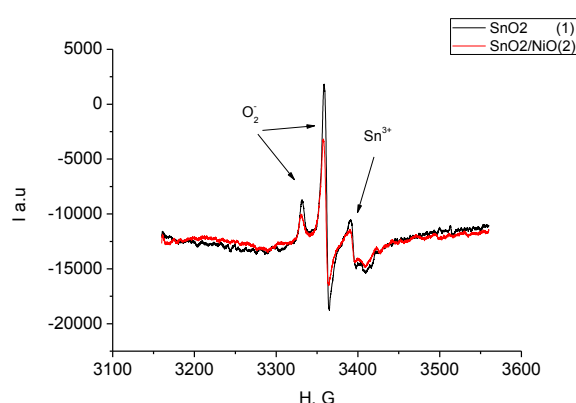


Рис.2. Спектры образцов при T=110 К.

Согласно принципам квантовой механики, при комнатной температуре время жизни спинов уменьшается в связи с чем, линии в спектре уширяются, и их невозможно детектировать. Для улучшения разрешения линий спектра эксперименты проводились наряду с комнатной (295К) и при азотной (110К) температурах. В результате были определены типы дефектов, присутствующие в образцах: O₂⁻ радикалы ($g_1 = 2.022 \pm 0.005$, $g_2 = 2.009 \pm 0.005$, $g_3 = 2.003 \pm 0.005$), Sn³⁺ ($g = 1.9812 \pm 0.005$) и оценены их концентрации: $1.1 \cdot 10^{14}$ и $1.9 \cdot 10^{13}$, соответственно. Модифицирование образцов оксидом никеля привело к 2х кратному уменьшению концентрации центров O₂⁻ и незначительному снижению концентрации центров Sn³⁺. Такой эффект связан с тем, что SnO₂ является полупроводником n-типа, и модифицирование его примесью р-типа приводит к уменьшению концентрации электронов в зоне проводимости, и, как следствие уменьшению концентрации адсорбированного на поверхности кислорода в заряженном состоянии. Полученные данные позволят лучше понять механизм формирования сенсорного отклика и улучшить характеристики твердотельных сенсорных материалов.

Люминесцентные свойства висмутсодержащих боратных стёкол

Гришко Алексей Юрьевич

Студент 1 курса

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: g-alex@inbox.ru

Тенденция к увеличению объёмов передаваемой информации неизбежно влечёт за собой потребность в каналах, которые могли бы обеспечить высокоскоростную передачу данных на большие расстояния. Основу телекоммуникационных линий связи на сегодняшний день составляют эрбиевые генераторы и усилители оптического излучения, работающие в ИК-области (1550 нм). Обнаружение широкополосной (1000-1520 нм) люминесценции висмутсодержащих световодов [2] сделало возможным освоение более коротковолновой области спектра. Предложенные лазеры и усилители на основе висмута работают в диапазоне длин волн 1300-1550 нм [1].

Специфический характер люминесценции стёкол, допированных висмутом, не может быть описан в рамках существующих моделей активных центров. Отсутствие понимания природы этих центров [3] делает невозможным оптимизацию активных сред, используемых в генераторах и усилителях оптического излучения.

Целью работы является изучение влияния элементного состава и условий синтеза на формирование активных висмутовых центров в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

Выбор боратной системы обусловлен тем, что боратные стёкла характеризуются относительно невысокой температурой плавления, прозрачны в широком диапазоне длин волн. В работе получены образцы с различным содержанием висмута ($x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-(100-x)B}_2\text{O}_3$, $5 < x < 30$) методом закалки расплава между вращающимися стальными валками. Было показано, что температура расплава (1000-1500°C) оказывает существенное влияние на оптические свойства образцов. При температуре расплава более 1100°C появляется необычная для известных валентных состояний висмута полоса поглощения 500 нм, а так же широкая полоса испускания 1100-1500 нм (длина волны возбуждения 533 нм). Отмечено, что повышение температуры расплава до 1300°C приводит к усилению этих полос. При более высоких температурах скорости закалки оказывается недостаточно для образования однородного стекла, что приводит к образованию наночастиц металлического висмута и потемнению образцов. Вследствие этого, оптические характеристики ухудшаются. Полученные экспериментальные данные проливают свет на процессы, приводящие к формированию висмутовых центров и определяют направления дальнейших исследований.

Литература

1. Фирстов С. Лазеры на волоконных световодах, легированных висмутом, генерирующие в спектральном диапазоне 1300 – 1550 нм. 2009.
2. Murata K., Fujimoto Y., Kanabe T., Fujita H., Nakatsuka M., Bi-doped SiO_2 as a new laser material for an intense laser // Fusion Eng. And Design, 1999, 44, 437.
3. Peng M., Dong G., Wondraczek L., Zhang L., Zhang N., Qiu J. Discussion on the origin of NIR emission from Bi-doped materials // Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 2241–2245.

**Анализ физико-механических свойств покрытий, сформированных
вч-магнетронным распылением мишени из кремнийзамещённого гидроксипатита**

Грубова Ирина Юрьевна

Магистрант

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Физико-технический институт, Томск, Россия

e-mail: rodeo_88@mail.ru

Одним из важных направлений современного неорганического материаловедения является разработка биоматериалов для медицины, в частности создание новых материалов, которые смогут заменить костную ткань, утраченную вследствие различных болезней, раковых опухолей, операций, травм и др. Широко используемым в клинической практике материалом считается синтетический гидроксипатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА). ГА биосовместим с организмом человека, способен к биоинтеграции с костной тканью, но он имеет и ряд недостатков: низкой скоростью биорезорбции *in vivo* и слабым стимулирующим воздействием на рост новой костной ткани. Одним из известных способов повышения резорбируемости и остеоиндукции является химическое модифицирование ГА анионами оксида кремния (SiO_4^{4-}) [1].

Целью данной работы является исследование физико-механических свойств покрытий, сформированных методом ВЧ-магнетронного распыления мишени из кремнийзамещённого гидроксипатита.

Для исследований напылялись покрытия в течение 3 часов на сталь в режиме мощности 290 Вт и смещении -50 В, -100 В, а также при заземлённой подложке (ЗП). Материалом для формирования мишени для распыления служил однофазный механохимически синтезированный кремнийзамещённый гидроксипатит (Si-ГА) с формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$, $x=0,5$. Мишень для ВЧ-магнетронного распыления была приготовлена по керамической технологии. Для напыления покрытий использовалась модифицированная промышленная установка для химического травления 08ПХО-100Т-005 с магнетронным источником.

Для определения фазового состава сформированного кремнийсодержащего кальций-фосфатного покрытия (Si-КФ) использовался дифрактометр фирмы Bruker D8 Advance (с медным $\text{Cu}\alpha$ (1,54 нм) антикатодом (напряжение 40кВ и сила тока 40мА), интервал углов сканирования 2θ от 10 до 50°). Использование основных характеристик дифракционных максимумов позволило рассчитать параметры решетки и области когерентного рассеяния (ОКР) покрытия.

Исследование нанотвердости покрытий проводилось с помощью нанотвердомера DUN-W211S Shimadzu (Япония, 2008) в Нано-Центре НИТПУ.

Исследование механических характеристик Si-КФ покрытий показало, что наибольшее значение твердости имеют покрытия, сформированные при отрицательном смещении. Эти покрытия также показывают самое высокое упругое восстановление при снятии нагрузки, достигающее 47%. Увеличение твердости, скалывающего напряжения, упругих коэффициентов, прочности, вызывают измельчение структуры, возникающие в результате ионной бомбардировки. Также отмечается наличие диффузного гало и на его фоне малоинтенсивных сильно размытых дифракционных максимумов на рентгенограммах покрытий, сформированных при приложении отрицательного смещения на подложку, которое свидетельствует о нанокристаллической структуре и высоком уровне микроискажений.

Литература

1. V.F. Pichugin, R.A. Surmenev, et al. //Surf. Coat. Tech.– 2008. – V. 202. – P. 3913–3920.

Триботехнические характеристики антифрикционных композиционных материалов при низких климатических температурах

Дедюкин Александр Евгеньевич

аспирант

*Институт проблем нефти и газа СО РАН,
лаборатория климатических испытаний, Якутск, Россия*

e-mail: Dedyukin@mail.ru

Предстоящая в ближайшее время добыча углеводородов на шельфе Арктических морей требует использования в узлах трения нефтегазового оборудования антифрикционных композиционных материалов, способных работать длительное время в условиях естественно низких температур. Однако, серийно выпускаемое научное оборудование предназначенное для исследования таких материалов на трение износ в условиях низких температур, отсутствует. В научных учреждениях разрабатываемые антифрикционные материалы испытываются в специальных камерах, где низкие температуры достигаются, как правило, с помощью жидкого азота. В связи с этим в Институте проблем нефти и газа СО РАН разработан стенд для испытаний антифрикционных композиционных материалов при естественно низких климатических температурах на базе серийной машины СМЦ-2. Предварительные испытания малонаполненных антифрикционных материалов на основе политетрафторэтилена показали, что скорость изнашивания чистого фторопласта - 4 и композиции содержащая масло не зависят от температуры окружающего воздуха. Однако различие в скоростях изнашивания некоторых композиций при комнатной и низких температурах достигало 20 раз. Для выяснения изменения прочностных свойств испытуемых материалов были проведены испытания на разрывной машине при температурах плюс 23 и минус 40 градусов по Цельсию. Установлено, что резкое понижение относительного удлинения при максимальной нагрузке по отношению к исходному (чистому) фторопласту приводит к резкому увеличению скорости изнашивания и, наоборот, увеличение данного показателя по отношению к чистому фторопласту приводит к снижению скорости изнашивания. Причем в первом случае скорость изнашивания, вопреки принятому утверждению, что интенсивный износ происходит в пусковой момент, практически остается постоянной на весь период испытания.

Литература

1. Влияние структуры нанокомпозитов на основе политетрафторэтилена на их триботехнические характеристики А.А. Охлопкова, П.Н. Петрова, А.Г. Парникова // Трение и износ. – 2009 (30), №6.
2. Основы трибологии (трение, износ, смазка): Учебник для технических вузов. 2-е изд. перераб. и доп./А.В.Чичинадзе, Э.Д.Браун, Н.А.Буше и др. Под общ.ред. А.В. Чичинадзе.- М.:Машиностроение, 2001.-664 с.
3. Разработка полимерных нанокомпозитов триботехнического назначения для нефтегазового оборудования А.А. Охлопкова, П.Н. Петрова, Гоголева О. В. // Нефтегазовое дело, 2009

Влияние эндометаллофуллерена $Y@C_{82}$ на люминесценцию полупроводникового полимера МЕН-PPV

Дергачев Игорь Александрович

студент

Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

e-mail: altcore_91@mail.ru

Фотоэлементы и солнечные батареи на основе органических полупроводников обладают рядом свойств, перспективных для практических применений [1]. Для формирования объемного донорно-акцепторного гетероперехода предлагается использовать композит полимера (донор) с фуллеренами (C_{60} , C_{70}) (акцептор) [2,3]. При поглощении света активным слоем возникают экситоны, распад которых происходит на донорно-акцепторном гетеропереходе. Эффективность разделения зарядов определяет КПД фотоэлемента и зависит от разницы энергетических уровней акцептора и донора. Использование в качестве акцептора эндометаллофуллерена $Y@C_{82}$ позволяет создать объемный гетеропереход, обеспечивающий эффективное разделение и транспорт заряда, что важно для создания органических фотоэлементов с повышенным КПД. Подтверждением высокой эффективности разделения зарядов на донорно-акцепторном переходе является подавление люминесцентного канала рекомбинации. В связи с этим проведено сравнительное исследование тушения люминесценции сопряженного полимера - поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] (МЕН-PPV), допированного эндометаллофуллереном $Y@C_{82}$, а также препаратами C_{60} и C_{70} .

Исследование тушения люминесценции проводили на толуольных растворах полимера МЕН-PPV, содержащих различные фуллерены или эндометаллофуллерен $Y@C_{82}$. Концентрация мономеров МЕН-PPV в растворе составляла $4 \cdot 10^{-5}$ М и поддерживалась постоянной. Концентрация $Y@C_{82}$, C_{60} , C_{70} (тушителя) варьировалась в диапазоне $0,03 \cdot 10^{-5} \div 0,7 \cdot 10^{-5}$ М. Регистрировались спектры электронного поглощения и спектры люминесценции при различном уровне допирования.

Полученные экспериментальные результаты, приведенные к координатам Штерна-Фольмера, показали, что C_{70} демонстрирует самую высокую эффективность тушения при уровне концентрации $0,2 \cdot 10^{-5}$ М. В этом концентрационном диапазоне эффективность тушения $Y@C_{82}$ и C_{60} вдвое меньше. При более высоком уровне допирования эффективность тушения $Y@C_{82}$ возрастает и начинает превосходить C_{70} . Зависимости интенсивности тушения от концентрации в случае C_{60} и C_{70} имеют линейный вид. Для $Y@C_{82}$ зависимость имеет экспоненциальный вид и не поддается аппроксимации известными в литературе кинетическими закономерностями. Для объяснения полученных экспериментальных результатов привлекается гипотеза о плазмонном механизме тушения возбужденных экситонных состояний нанокластерами эндометаллофуллеренов [4,5].

Литература

1. Hoppe H., Sariciftci N. // Adv. Polym. Sci., 2008, v. 214, p. 1-86.
2. Yu G., Pakbaz K., Heeger A. // J. Ibid., 1994, v. 64, № 25, p. 3422-3424
3. Hoppe H., Sariciftci N.S. // J. Mater. Chem., 2006, v. 16, № 1, p. 45-61.
4. Э. К. Алиджанов и др. // Оптика и спектроскопия, 2010, том 109, № 4, с. 630–636
5. Jyh-Lih Wu, and other // ACS Nano, 2011, V. 5 ' N.2, p. 959–967

Разработка композиционных радиопоглощающих материалов на текстильной основе

Дмитренко Дмитрий Анатольевич

Студент

*Димитровградский Инженерно-Технологический Институт филиал Национального Исследовательского Ядерного Университета «МИФИ», Инженерно-технологический факультет, Димитровград, Россия
e-mail: mityahp@mail.ru*

В настоящее время в России и за рубежом [1] интенсивно разрабатываются радиопоглощающие материалы, на основе тканых и нетканых полотен с включенными в их состав различного типа волокон: металлических, углеродных и т.д., с нанесенными на поверхность или пропитанными разного рода связующими с ферромагнитными мелкодисперсными наполнителями или очень короткими углеродными волокнами.

Такие материалы предназначены для изготовления укрытий, одежды специального назначения и экранов, защищающих от воздействия электромагнитного излучения и негативного воздействия на человека и технику [2], например, при возникновении чрезвычайных ситуаций при технологических катастрофах. Примером является временное укрытие на основе антирадиационной ткани для разрушенного реактора японской атомной электростанции «Фукусима 1» [3].

Нами разрабатываются и исследуются свойства радиопоглощающих композиционных материалов, в которых в качестве отдельного слоя используется электрофлорированный материал, конструкция которого включает основу, клей и ворс. Эти компоненты содержат напыленные на них наночастицы различных металлов и их оксидов. Таким образом, путем физической модификации структурных элементов флорированного материала появляется возможность изготавливать принципиально новые композиционные материалы и изделия из них с уникальными специфическими свойствами, обладающие повышенными радиопоглощающими свойствами в определенных диапазонах частот.

Автор выражает благодарность научному руководителю к.т.н., доценту Зенцову А.П.

Литература

1. Патент США №5661484, кл. Н 01 Q 17/00, 1996
2. Ковшов А.Н. Основы нанотехнологий в технике : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / А.Н.Ковшов, Ю.Ф. Назаров, И.М. Ибрагимов. – М.: Издательский центр «Академия», 2009. – 240с.
3. http://rss.novostimira.com/n_1663804.html (10.09.2011)
4. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. – М.: Легпромбытиздат, 1985. - 640 с.
5. Минько Н.И. Методы получения и свойства нанообъектов: учеб. пособие / Н.И. Минько, В.В. Строкова, И.В.Жерновский, В.М. Нарцев. – М.: Флинта: Наука, 2009. – 168 с.
6. <http://www.rusnano.com/>

Влияние условий ионной имплантации на перколяционный и кластерный ферромагнетизм в тонких пленках Ge:Mn

Дмитриев Алексей Иванович

Научный сотрудник, к.ф.-м.н.

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

e-mail: aid@icp.ac.ru

Работа посвящена созданию экспериментальных условий для повышения температуры Кюри в подсистеме диспергированных ионов Mn^{2+} ионно-имплантированных тонких пленок Ge:Mn.

Установлено, что увеличение флюенсов при имплантации приводит к росту температур Кюри в подсистеме диспергированных ионов Mn^{2+} и кластеров Ge_3Mn_5 . Первый эффект обусловлен увеличением эффективной концентрации ионов Mn^{2+} , участвующих в косвенном ферромагнитном упорядочении, происходящем по перколяционному сценарию. Второй – увеличением размеров нанокластеров Ge_3Mn_5 .

Обнаружено также, понижение температуры ионной имплантации приводит к подавлению термоактивационной агрегации ионов Mn^{2+} в кластеры Ge_3Mn_5 и увеличению их концентрации в диспергированном состоянии. Увеличение эффективной концентрации ионов Mn^{2+} , участвующих в косвенном ферромагнитном обмене, приводит к значительному повышению температуры перколяционного магнитного упорядочения в подсистеме диспергированных ионов Mn^{2+} . Подавление агрегации ионов марганца в кластеры Ge_3Mn_5 приводит к понижению их температуры Кюри.

Работа поддержана грантом Президента РФ МК-1764.2011.3. Автор признателен проф. Моргунову Р. Б. за постоянное внимание к работе и помощь на всех этапах ее выполнения, а также сотруднику Национальной физической лаборатории Великобритании Казаковой О. Л. за предоставленные образцы тонких пленок.

Синтез нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия в среде пропиленгликоля и диэтиленгликоля

Долгополова Екатерина Андреевна

Студент 3 курса

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

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

e-mail: dolgoplova.e.a@gmail.com

В последнее время нанокристаллический диоксид церия и твердые растворы на его основе привлекают большое внимание из-за их уникальных. В нанокристаллическом состоянии $\text{CeO}_{2-\delta}$ проявляет высокую биологическую активность благодаря высокой кислородной нестехиометрии, дополнительного увеличения которой можно добиться за счет допирования элементами другой валентности, в том числе лантанидами.

Существует большое число способов получения твердых растворов на основе диоксида церия. В последние годы появился ряд сообщений о том, что высокотемпературный сольволиз солей церия и других редкоземельных элементов в среде гликоле позволяет получать еще более мелкодисперсные (2–4 нм) порошки допированного нанокристаллического диоксида церия.

В связи с этим, целью данной работы явилось разработка методики синтеза твердых растворов на основе нанокристаллического диоксида церия, допированного РЗЭ (Nd, Gd, Yb) в сольвотермальных условиях.

В рамках работы были поставлены следующие задачи: 1) получить нанокристаллический диоксид церия, допированный РЗЭ в гликолях; 2) изучить влияние концентрации допирующих элементов, введения поверхностно-активных веществ, температуры синтеза на размер получаемых частиц.

В настоящей работе твердые растворы на основе диоксида церия были получены по следующей методике: нитраты церия(III) и РЗЭ (РЗЭ = Nd, Pr, Gd) в заданном молярном соотношении растворяли в пропиленгликоле (диэтиленгликоле), вносили в них эквивалентное количество NaOH, растворенного в минимальном количестве дистиллированной воды. Далее растворы нагревали и выдерживали при заданной (140–185⁰С) температуре в течение 1 ч.

Исходя из УФ-видимых спектров была рассчитана ширина запрещенной зоны допированного диоксида церия, которая составила 3.45–3.60 эВ. Рассчитанные значения параметра элементарной ячейки для образцов допированного диоксида церия позволили установить, что увеличение номинального содержания РЗЭ приводит к линейному увеличению параметра ячейки. По данным ПЭМ средний размер частиц твердых растворов составляет 1.5–2.2 нм. Уменьшение размеров частиц достигается при замене пропиленгликоля на диэтиленгликоль. Дополнительное подтверждение факта образования твердых растворов было получено на основании анализа данных КР-спектроскопии. На спектрах всех образцов допированного диоксида церия, помимо основного пика с максимумом в области 449–461 см⁻¹ наблюдаются также уширенные максимумы в области 550 и 610 см⁻¹, возникающие как следствие кислородной нестехиометрии диоксида церия. Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа, содержание допантов в полученных образцах систематически завышено (на 2–3%) относительно номинального содержания. Результаты картирования свидетельствуют о равномерности распределения элементов по объему образцов.

Таким образом, было установлено, что формирование однофазных твердых растворов на основе диоксида церия, допированного РЗЭ, происходит непосредственно в ходе сольвотермального синтеза в среде гликоля.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 11-03-00828.

Литий-проводящие полимер-керамические материалы для литий-воздушных источников тока

Езепов Илья Сергеевич

Студент 2 курса

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

В современном мире все больше электронных устройств становятся мобильными, что создает большую потребность в технологиях запасания электроэнергии. Наиболее перспективными вторичными источниками тока являются литий-воздушные аккумуляторы, теоретическая емкость которых достигает значений 4000 мА*ч/г, что превосходит распространенные сейчас литий-ионные аккумуляторы в десятки раз. Конструкция литий-воздушного химического источника тока предполагает наличие анода из металлического лития и, как следствие, электролита, способного защитить литий от контакта с атмосферными газами. На сегодняшний день множество исследовательских групп ведут поиск материала способного стать электролитом в литий-воздушном аккумуляторе, и среди предложенных вариантов наиболее выгодно выделяются полимерные мембраны.

Целью настоящей работы стало получение тонких полимерных мембран для их последующего использования в литий-воздушном аккумуляторе. Классическим подходом к созданию таких материалов является растворение литиевой соли в полимере, но для улучшения электрохимических свойств мембраны пластифицировались аморфными оксидами титана и кремния. Основными задачами стали получение пленок с различным содержанием пластифицирующих добавок и изучение их электрохимических свойств.

В качестве полимерной основы были выбраны две полимерные системы: полиметилметакрилат (ПММА) и сополимер политетрафторэтилена и поливинилиденфторида (Ф42). Распространенный полимер для электролитов – полиэтиленоксид в данной работе не рассматривался, в силу его сильной гигроскопичности. Для получения пленки рассчитанное количество полимера и трифторсульфонилмида лития (LiTFSI) растворяли в N-метилпиролидоне. После полного растворения добавляли изопророксид титана или тетраэтилортосиликат, который гидролизировался следами воды и атмосферной влагой. Затем пленки сушили до полного удаления растворителя. Некоторые образцы подвергались вакуумной сушке и горячему прессованию, для достижения лучших свойств.

В ходе работы было изучено влияние пластифицирующих добавок на характеристики ПММА и Ф42. Было показано, что введение 10% масс. пластификатора способствует увеличению ионной проводимости более чем в 3 раза для ПММА и более чем в 5 раз для Ф42. Кроме этого, полученные мембраны изучались на возможность использования непосредственно в литий-воздушном аккумуляторе: для этого измеряли такие свойства, как число переноса по ионам лития, электрохимическое окно стабильности и газоплотность мембран.

Была отработана методика получения тонких полимерных пленок толщиной порядка 50 мкм с хорошими механическими свойствами. Ионная проводимость лучших образцов при комнатной температуре составила 1.5 мСм/см, что находится на уровне коммерческих электролитов. Было показано, что полученные материалы являются перспективными электролитами для литий-воздушных источников тока, так как удовлетворяют всем необходимым критериям.

Композиты на основе манганитов с эффектом памяти магнетосопротивления.

Елисеев А.А., Васильев А.В.

Студент 4 курс, докторант, к.х.н.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

факультет наук о материалах, Москва, Россия

e-mail: artem@71.ru

В последнее время значительный интерес проявляется к материалам пригодным для создания элементов магнеторезистивной оперативной памяти (MRAM). Для применения в этой области материал должен обладать гистерезисом магнетосопротивления при предполагаемой температуре использования. Данный эффект характерен для композитов, содержащих одновременно магнеторезистивную (обеспечивает изменение сопротивления при приложении к образцу магнитного поля) и другую ферромагнитную (создает магнитное поле внутри материала в отсутствии внешнего) фазы. В настоящей работе в качестве магнеторезистивной фазы был выбран манганит лантана-стронция. В качестве второй ферромагнитной фазы были выбраны гексаферрит стронция и металлическое железо. В качестве связующих использовали сахарозу или ПММА.

Для синтеза нанокристаллических порошков манганита лантана-стронция и гексаферрита стронция был выбран золь-гель метод с последующей термообработкой. Данная методика позволяет получать порошки необходимого состава с контролируемым размером частиц. Для получения композитов LSMO-ферромагнетик-связующее полученные порошки смешивались в требуемых соотношениях с самим связующим (ПММА) или его раствором (сахароза), после чего высушивались. Полученная смесь механически перемешивалась и подвергалась горячему прессованию при 180°C.

Частота и характеристика порошков прекурсоров проводилась методами рентгенофазового анализа и магнетометрии. На основе результатов магнетометрии были выбраны оптимальные температуры термообработки.

С использованием стандартного четырехконтактного метода была измерена зависимость сопротивления образца от приложенного магнитного поля при комнатной температуре. Было отмечено заметное изменение величины сопротивления уже при малых величинах магнитного поля, что объясняется несобственными эффектами (межзеренное) магнетосопротивления у манганита.

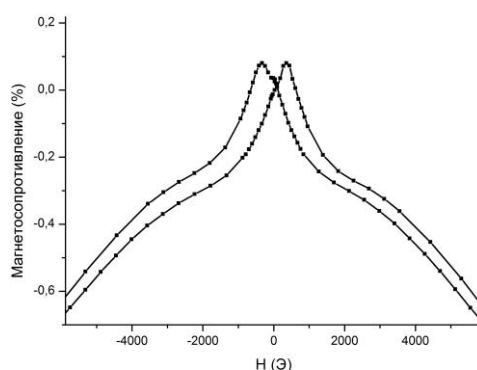


Рис. 1 Гистерезис магнетосопротивления образца при комнатной температуре

В полученных образцах наблюдается гистерезис в полевой зависимости магнетосопротивления при комнатной температуре величина которого составляет 0,5 % в полях до 400 Э, что позволяет использовать подобные материалы в качестве функционального элемента MRAM. Гистерезис наблюдается в магнитных полях до 8000 Э, такой эффект может быть использован в детекторах с памятью воздействия сильных магнитных полей.

**Исследование закономерностей термического окисления
наноразмерных пленок индия**
Еремеева Галина Олеговна

Аспирант

*Кемеровский государственный университет,
химический факультет, Кемерово, Россия*

e-mail: epsur@kemsu.ru

Индий благодаря комплексу положительных свойств широко применяется во многих областях науки, техники, промышленности. Изучение процессов протекающих на поверхности наноразмерных пленок индия в процессе атмосферной коррозии представляется необходимым для разработки принципиально новых материалов для полупроводниковой электроники, стабильных в условиях коррозионного воздействия окружающей среды. В работе представлены результаты исследований закономерностей процессов, протекающих в условиях атмосферы в наноразмерных пленках индия в зависимости от толщины материала, температуры и времени теплового воздействия.

Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения пленок индия (2 – 147 нм) на предварительно очищенные подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Толщину пленок индия определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»), микроскопическим (интерференционный микроскоп «МИИ-4») и гравиметрическим (кварцевый резонатор) методами. Образцы помещали на разогретую до соответствующей температуры (473 – 873 К) фарфоровую пластину и подвергали термической обработке в муфельной печи «Тулячка ЗП». Регистрацию эффектов до и после термической обработки образцов осуществляли спектрофотометрическим методом.

В результате термической обработки пленок индия в атмосферных условиях спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения. Причем, наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения после термической обработки образцов в значительной степени зависят от первоначальной толщины пленок индия, температуры и времени термообработки. Наряду с уменьшением в интервале $\lambda = 300 - 1100$ нм оптической плотности образца формируется спектр поглощения нового вещества. Оцененная по длинноволновому порогу поглощения ($\lambda = 354 - 365$ нм) оптическая ширина запрещенной зоны образующегося вещества составляет $E = 3,4 - 3,5$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны вещества удовлетворительно совпадает с шириной запрещенной зоны оксида индия (III) ($E = 3,5$ эВ). Для выяснения закономерностей протекания процесса взаимодействия пленок индия с кислородом окружающей среды были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения ($\alpha = f(\tau)$). По мере увеличения температуры, при которой осуществлялась термическая обработка пленок индия одинаковой исходной толщины, имеет место увеличение эффектов изменения оптической плотности. При увеличении толщины пленок индия (вплоть до 147 нм) при постоянной температуре термической обработки, наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне. Кинетические кривые степени термического превращения пленок индия разной толщины условно можно разбить на несколько участков: линейный ($\alpha = K\tau + A$), обратный логарифмический ($K/\alpha = B - \lg\tau$), параболический ($L^2 = K\tau + B$) и логарифмический ($\alpha = K \lg(B\tau + 1)$), где K – константа скорости формирования оксида индия (III), A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия. Наличие соответствующих участков, а также их продолжительность определяется толщиной пленок индия и температурой термообработки.

Изучение структуры и свойств поликристаллического B_4C - TiB_2 , полученного электроразрядным спеканием

Ермакова Д.И., Марич М.В.

Студент

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», инженерно-физический факультет, Киев, Украина

E-mail: yermakova_dasha@mail.ru

Развитие новой техники требует создания материалов, которые владеют высокой твердостью, высокими температурами плавления, износостойкостью, пластичностью при высоких температурах. Такими материалами являются сплавы на основе B_4C и высокотемпературные бориды. Для них характерны высокая твердость и модуль упругости, высокая теплопроводность. У керамики коэффициент термического расширения в 1,5-2 раза меньше чем у металлического материала, что может значительно уменьшить уровень тепловых деформаций структурных элементов.

Карбид бора B_4C занимает третье место в мире по твердости после алмаза и кубического нитрида бора. Поскольку тугоплавкие карбиды и бориды имеют высокую твердость и износостойкость, они используются в качестве абразивных инструментов.

Монокристаллы тугоплавких боридов и карбида бора высокой чистоты характеризуются высокой пластичностью, повышенной эрозийной стойкостью. Но для их использования необходимо решить проблему повышения прочности и трещиностойкости.

Сплавы тугоплавких боридов и карбида бора получают методами горячего прессования и электроразрядного спекания. Последний метод консолидации использует давление и электрическое поле, для повышения связи между частичками и уплотнения. Основная цель введения электрического тока состоит в том, что обеспечивается необходимое количество резистивного тепла. Общее количество резистивного тепла состоит из локализованного и массивного тепла. Первое сосредоточено на поверхности частичек и служит для связи частиц одна с другой. Последнее способствует пластической деформации при спекании.

Проблема получения сверхтвердых материалов способных работать при повышенных температурах, напряжениях, ударных нагрузках и интенсивном абразивном износе связаны с высокой хрупкостью и низкой трещиностойкостью этих материалов.

Поэтому повышение прочности и вязкости разрушения таких материалов достигается за счет повышения эффективной энергии разрушения путем измельчения зерна, создания внутренних сжимающих напряжений на пути движения трещины, упрочнения волокнами или «усами».

Сплавы B_4C и TiB_2 образуют эвтектическую диаграмму плавления. Эвтектика достигается при концентрации TiB_2 23%об. Образцы диаметром 10 и 20 мм спекались при температурах 1400-1900°C в вакууме. Давление прессования составляло 50-100 МПа, час выдержки 1-20 минут.

Анализ микроструктуры полученных электроразрядным спеканием образцов B_4C - TiB_2 показал, что композит по всему диапазону температур и времени представляет собой материал, который состоит из разнонаправленных эвтектических зерен. Эвтектические зерна представляют собой матрицу из карбида бора, армированную регулярно расположенными стержневыми и пластинчатыми включениями из диборида титана. Средний размер зерен соразмерен с размером частиц порошка. Интегральная микротвердость полученных композитов максимальна для образцов, полученных при температурах спекания 1800-1900°C. Прочность на изгиб спеченного эвтектического сплава достигает 230 МПа, при температуре 1600°C 182,7 МПа. Также показано, что трещиностойкость композита B_4C - TiB_2 значительно выше, чем однофазного материала B_4C , что связано с укрепляющим эффектом иголок диборида титана.

Изменение оптических свойств наноразмерных пленок In, MoO₃ и систем на их основе при T = 473 К

Журавлева С.В., Еремеева Г.О.

Студент, аспирант

Кемеровский государственный университет, химический факультет, Кемерово, Россия
e-mail: epsur@kemsu.ru

Индий и соединения на его основе широко используются в науке, технике и промышленности. Его используют как компонент легкоплавких сплавов, в термоограничителях, предохранителях, сигнальных устройствах. Наноразмерные слои оксида молибдена (VI) могут быть использованы при создании термодатчиков, сенсоров, информационных устройств с большим объемом памяти.

Целью работы является установление закономерностей изменения оптических свойств (поглощение, отражение) наноразмерных пленок In, MoO₃ и гетеросистем на их основе в зависимости от времени термообработки. Образцы для исследований готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем нанесения тонких слоев индия и триоксида молибдена на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост ВУП-5М. Толщину пленок определяли гравиметрическим и спектрофотометрическими методами. Образцы подвергали термической обработке в сушильном шкафу «Mettert BE 300» при T = 473 К в течение 1-2800 минут. Регистрацию эффектов до и после термической обработки осуществляли спектрофотометрическим (в диапазоне длин волн 190-1100 нм, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») методом.

В результате исследования оптических свойств наноразмерных индивидуальных пленок MoO₃ и In, а также двухслойных систем на их основе до и после термической обработки в атмосферных условиях было установлено, что вид спектров поглощения и отражения образцов зависят от толщины слоев MoO₃ и In, времени термообработки, а также от последовательности нанесения подслоев в системах. При термической обработке пленок In независимо от их толщины имеет место уменьшение значения оптической плотности (рис 1). Предполагаем, что при термообработке наноразмерных пленок индия образуется оксид индия (III).

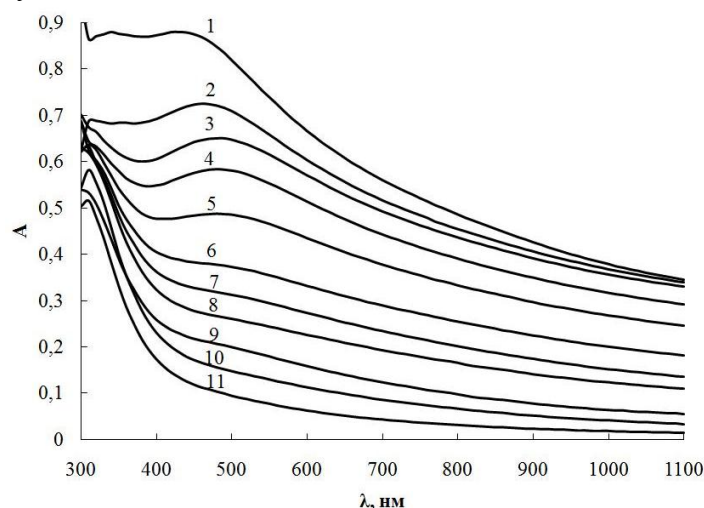


Рис. 1 Спектры поглощения пленки индия ($d=30$ нм) до (1) и после термообработки при 473 К в течение 120 (2), 440 (3), 560 (4), 740 (5), 860 (6), 980 (7), 1130 (8), 1370 (9), 2030 (10), 2800 (11) минут

Для систем MoO₃-In и In-MoO₃ также наблюдается уменьшение значения оптической плотности образцов по мере увеличения времени термообработки. Для наноразмерных пленок MoO₃ обнаружен термохромный эффект.

Структура и свойства эвтектического сплава $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ полученного методом электроразрядного спекания

Загородняя Элина Валериевна

Студент (магистр)

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», инженерно-физический факультет, Киев, Украина

E-mail: elina_zv@ukr.net

Боридная керамика на сегодняшний день все чаще используется в промышленности и поэтому является перспективным объектом исследований, что связано с целым рядом уникальных свойств таких как высокая температура плавления, модуль упругости, твердость, стабильность микроструктуры в условиях высоких температур. Но основным недостатком боридов является высокая хрупкость и, как следствие низкие значения трещиностойкости и прочности, что не позволяет широко использовать их в качестве высокотемпературных конструкционных материалов.

Одним из наиболее эффективных путей упрочнения является армирование LaB_6 волокнами тугоплавких соединений, которое реализуется во время направленной кристаллизации расплавов эвтектических сплавов квазибинарных систем $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Также одним из наиболее прогрессивных методов получения керамических материалов в последнее время становится электроразрядное спекание [1]. Этот метод, благодаря комбинированному действию температуры, давления и прямого пропускания электрического тока, дает возможность значительно интенсифицировать массоперенос в твердых тугоплавких соединениях.

В данной работе предлагается получать керамические материалы на основе LaB_6 электроразрядным спеканием с использованием в качестве исходных материалов полученные измельчением направленно армированных эвтектических сплавов $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ со средним размером 50 мкм. Образцы диаметром 10 и 20 мм спекались на установке SPS-1050 (SPS Syntex Inc., Japan) при температурах 1400–1900 °С в вакууме, давлении прессования 50–100 МПа и времени выдержки 1–20 мин.

Анализ микроструктуры полученных электроразрядным спеканием прессовок $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ показал, что во всем диапазоне температур и времени выдержки представляет собой поликристаллический материал, который состоит из хаотично ориентированных по объему прессовки эвтектических зерен.

Микроскопический анализ и гидростатическое взвешивание образцов показали, что повышение температуры спекания и времени изотермической выдержки также закономерно приводит к интенсификации усадки и уменьшения пористости.

Интегральная микротвердость образцов составила 35 ГПа, а трещиностойкость - 4.91 МПа·м^{1/2}. Исследование механических свойств показало, что прочность на изгиб спеченного эвтектического сплава при комнатной температуре превышает прочность направленно закристаллизованного. При повышенных температурах наблюдается противоположное поведение.

Таким образом, в результате проведенной работы получено поликристаллический изотропный материал, зерна которого представляют собой эвтектический сплав $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Показано, что уплотнение композита методом электроразрядного спекания наиболее интенсивно проходит при температурах выше 1800 °С и изотермических выдержках до 20 мин, что обусловлено интенсификацией пластической деформации в материале. Также установлено, что данный композит $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, полученный электроразрядным спеканием, может использоваться как конструкционный материал, механические свойства и структура которого сохраняются до температуры 1600 °С.

Литература

1. Grasso S., Maizza G, Sakka Y. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2009. No. 10. P. 1 – 24.

Нанокompозиты на основе графена и наночастиц оксида цинка
Запорожец Марина Андреевна¹, Шаляпина Анастасия Яковлевна², Егоров
Александр Владимирович³, Савилов Сергей Вячеславович³

Научный сотрудник, кандидат химических наук

¹*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Москва, Россия*

³*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,*

химический факультет Москва, Россия

e-mail: zaporozhets_m.a@mail.ru

В современном мире мы наблюдаем активное изучение и исследование такого нового материала как графен (Г) и его производных. Исследование координационных возможностей Г, богатого электронами, легко поляризующегося лиганда как по отношению к ионам металлов, так и в особенности, к наночастицам (НЧ) – актуальная задача. Взаимное влияние Г и металлосодержащих НЧ может привести к созданию новых материалов, обладающих уникальными свойствами. Известно, что лиганды определяют не только стабильность и растворимость НЧ, но и их основные характеристики. Это связано с тем, что большинство физических эффектов (спектральных, магнитных и др.) возникают на поверхности частиц, где влияние лигандов определяющее.

Целью данной работы было получение core/shell НЧ Г/ZnO, где в качестве ядра выступает Г, а в роли оболочки - НЧ ZnO. Выбор остановился на оксиде цинка, так как это уникальный функциональный полупроводниковый материал с широкой запрещенной зоной (3.37 эВ), большой энергией связи экситона (60 мэВ) при комнатной температуре и обладающий эффективной ультрафиолетовой люминесценцией. Такие нанокompозиты представляют большой интерес из-за использования как самого графена, так и ZnO в нанoeлектронике, нанoфотонике и других областях применения.

Синтез образцов проводили в несколько стадий. Первоначально готовили дисперсию оксида графена (ГО) в изопропанолe используя модификацию метода Хамерса. Затем, на поверхность полученного ГО осаждали НЧ ZnO методом щелочного гидролиза соли цинка в безводной среде, где в качестве прекурсора был использован двухводный ацетат цинка, а в качестве среды - изопропанол. Далее систему ГО/ZnO восстанавливали до Г/ZnO в сверхкритическом флюиде (СКФ). В качестве СКФ использовали изопропанол. Из литературных данных и из наших исследований следует, что ZnO не восстанавливается в СКФ, но при этом происходит только укрупнение частиц за счет высокотемпературной обработки.

Для характеристики НЧ использовали комплекс структурных и спектральных методов: рентгеновская и электронная дифракция, просвечивающая и растровая электронная микроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние, фотолюминесценция.

Методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей установлено, что полученные образцы содержат наночастицы сферической формы. Средний размер наночастиц НЧ ZnO в дисперсии ГО/ZnO составил \approx бнм, а в дисперсии Г/ZnO частицы укрупнились до размера \approx 17нм. Анализ картин рентгеновской и электронной дифракции выявил, наличие двух фаз: ZnO и ГО в первом случае, ZnO и Г – во втором.

В спектре фотолюминесценции образца core/shell НЧ ГО/ZnO присутствует широкий пик \approx 560±50 нм (зеленый цвет видимой области), соответствующий рекомбинационному свечению, обусловленному поверхностными дефектами нанокристаллов. В спектре образца core/shell НЧ Г/ZnO этот пик не наблюдается. Предположительно, это происходит из-за того, что после высокотемпературной обработки, при восстановлении ГО до Г, НЧ ZnO значительно укрупнились, свечение у них ослабло, а восстановленный Г дополнительно экранирует свечение от НЧ ZnO.

Определение кислородной нестехиометрии твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ методом термогравиметрического анализа

Захаркина Юлия Ивановна

Магистрант 2 г/о

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: zaharkina-89@mail.ru

Манганиты лантана, легированные калием, на данный момент являются малоизученными относительно прочих материалов, проявляющих эффект колоссального магнетосопротивления. При этом от рассматриваемой системы можно ожидать экстремального проявления функциональных свойств, т.к. калий является самым крупным катионом из традиционно применяемых для замещения лантана в LaMnO_3 .

В данной работе проведено термогравиметрическое исследование твердого раствора $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_{3+\delta}$, полученного методом Печини (цитратный метод) и подвергнутого фазообразующему отжигу при 1000°C (30 час), а затем при 900°C (30 час). Режим в ТГА: нагрев от 40 до 900°C , $10^\circ/\text{мин}$ в атмосфере Ar, затем изотермическая выдержка при 900°C со сменой атмосферы Ar (16 час) \rightarrow O_2 (6 час) \rightarrow Ar (15 час) для проверки обратимости процессов окисления и восстановления. Результат представлен на рис.1. Видно, что при смене атмосферы Ar \rightarrow $\text{O}_2 \rightarrow$ Ar наблюдается обратимая «ступенька», соответствующая набору массы образца \approx на 140 мкг, и выход на равновесие достигается за ≈ 1.5 часа. Обратная замена O_2 на высокочистый Ar привела к тому, что вес образца вернулся на прежнюю плавную гладкую линию, потеря веса составила ≈ 140 мкг. Продолжительность выхода веса на прежний уровень составила ≈ 1 час.

При проведении термогравиметрических экспериментов необходимо учитывать поведение «базовой линии» (пустой алундовый тигель) в идентичном температурно-временном режиме. На ТГ-кривой пустого тигля при смене атмосферы Ar \rightarrow $\text{O}_2 \rightarrow$ Ar также наблюдается «ступенька», которую нельзя объяснить окислением и восстановлением. Величина этой ступеньки ≈ 70 мкг. Таким образом, при вычитании этого значения из 140 мкг, получаем изменение массы, относящееся только к образцу. Это изменение массы соответствует изменению коэффициента при кислороде $3+\delta = 3.00$ (в атмосфере Ar) до 3.02 (в атмосфере O_2).

В двух последующих термогравиметрических экспериментах (в тех же условиях) величина «ступеньки» на ТГ-кривой базовой линии составила 130 и 90 мкг.

В настоящее время продолжается отработка воспроизводимости термогравиметрического определения кислородной нестехиометрии манганитов.

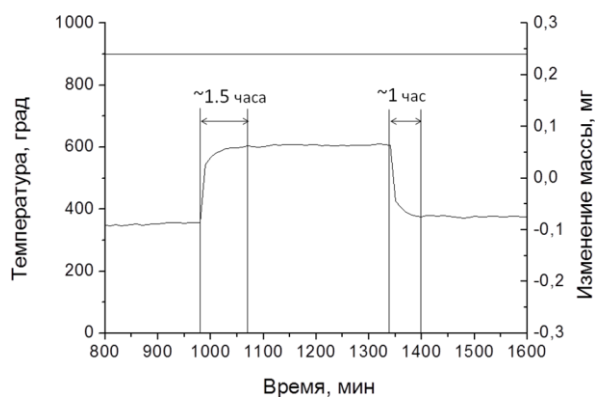


Рис.1. ТГ-кривая $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_{3+\delta}$

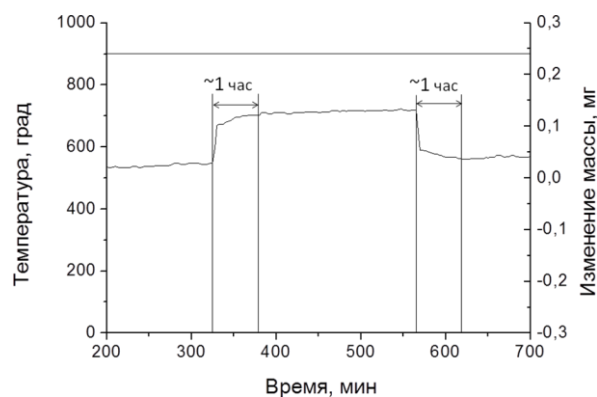


Рис.2. ТГ-кривая пустого алундового тигля

Синтез наноразмерного замещенного фосфата титана со структурой NASICON

Захарченко Т.К., Плешаков Е.А

Студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: t.zakharchenko@fmlab.ru

В настоящее время большое внимание уделяется твердым неорганическим литий-проводящим электролитам, которые могут стать крайне востребованными в новых типах химических источников тока, например, литий-воздушных или литий-серных аккумуляторах. Одним из наиболее популярных направлений в области разработки твердых литий-проводящих электролитов является оптимизация состава керамических и стеклокерамических материалов со структурой NASICON, проводимость которых при комнатной температуре может достигать 1 мСм/см. Однако механические свойства получаемых стеклокерамических мембран не соответствуют выдвигаемым требованиям, поэтому на данный момент большое внимание уделяется композитным полимер - керамическим мембранам. Для таких композитных материалов требуется использование ультрадисперсных керамических добавок. Известные на данный момент методики синтеза фаз со структурой NASICON не позволяют получать частицы с размером менее 250 нм, поэтому важной проблемой является разработка новых методик синтеза.

В данной работе предлагается новая методика синтеза ультрадисперсных частиц замещенного фосфатов титана состава $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0.1 - 0.4$) с использованием ПАВ - Pluronic F127. Было произведено совместное осаждение соединений титана, алюминия и лития фосфатом аммония в присутствии ПАВ. Исследование полученных образцов методом ПЭМ показало, что размер полученных частиц составляет около 10 нм.

По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что однофазные образцы могут быть получены для составов, содержание алюминия в которых не более 0.2. Такой результат можно объяснить уменьшением размера частиц и связанной с этим уменьшением способности растворять точечные дефекты.

Потенциальная хорошая ионная проводимость и малый размер частиц позволяет считать полученные вещества перспективными для использования их в литий-проводящих полимер-керамических мембранах.

Синтез композитов на основе магнитотвердых наночастиц SrFe₁₂O₁₉

Зуев Д.М., Кушнир С.Е.

студент, аспирант

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: zuev.dmitri@gmail.com

Материалы на основе гексаферритов М-типа (MFe₁₂O₁₉, где M= Sr, Ba, Pb) используют в качестве постоянных магнитов. Частицы гексаферрита обладают уникальным набором свойств: пластинчатая форма, одна ось легкого намагничивания и высокая магнитокристаллическая анизотропия, которые приводят к сонаправленности магнитного момента с кристаллографической осью *c* частицы, а также химическая и термическая стабильность. Поэтому, магнитные композитные частицы на их основе перспективны для применения в адресной доставке лекарств, иммуноанализе, магнитрезонансной томографии, удалении раковых клеток; а структурированные материалы в магнитных пленках высокой плотности записи информации.

Цель работы: синтез композитов и композитных частиц на основе наночастиц гексаферрита стронция. Одной из задач было исследовать влияние зародышеобразующих добавок на кристаллизацию частиц гексаферрита стронция.

Частицы гексаферрита стронция получали стеклокерамическим методом синтеза с использованием стекол состава 14SrO-6Fe₂O₃-12B₂O₃ (G) и с соответствующими добавками TiO₂ (GT), Cr₂O₃ (GC) ($\omega = 0,1$ и 1 вес. %). Коллоидные растворы SrFe₁₂O₁₉ (КРГС) получали путём обработки стеклокерамики в разбавленной уксусной кислоте ($\omega \approx 10\%$). Порошки наночастиц SrFe₁₂O₁₉ получали упариванием коллоидных растворов. Часть полученного слабокислого коллоида переводили в слабощелочной коллоид с добавлением лимонной кислоты для стабилизации. Композитные магнитотвёрдые наночастицы с оболочкой из SiO₂ были получены гидролизом тетраэтоксиртосиликата в кислой и щёлочной среде. Полимеризацией пиррола в КРГС были синтезированы композитные частицы SrFe₁₂O₁₉/полипиррол.

Установлено, что использование зародышеобразующих добавок приводит к уменьшению объёма образующихся частиц. Средний диаметр (D) частиц SrFe₁₂O₁₉, полученных при температуре отжига 680°C из стекла G, составляет 71 нм (относительное стандартное отклонение 40%). При использовании добавок средний диаметр практически не меняется, но при этом уменьшается ширина распределения: в случае GT D = 67 нм (30%); GC D = 69 нм (26%). В то же время, средняя толщина (h) частицы уменьшается: для G h = 20 нм, GT h = 13 нм, GC h = 14 нм. При отжиге 840°C в составах с добавками диаметр частиц становится меньше: G D = 270 нм (53%), GT D = 173 нм (40%), GC D = 152 нм (48%). Т.е. введение добавок приводит к замедлению процесса рекристаллизации частиц гексаферрита в стеклокерамике.

По данным ПЭМ выяснено, что в результате синтеза композитных частиц образуется частицы типа ядро/оболочка. Коэрцитивная сила частиц SrFe₁₂O₁₉/полипиррол достигала 3,9 кЭ, а массовая доля 13,5%, $\langle d \rangle = 230 \pm 70$ нм. Частицы SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ характеризуются сравнительно высокой остаточной намагниченности (M_r) 10,5±0,5 э.м.е./г, $\langle \text{толщина оболочки} \rangle = 12$ нм. Частицы SrFe₁₂O₁₉/SiO₂ при этом образуют метастабильный коллоид, который проявляет магнитооптические свойства.

Композит на основе частиц гексаферрита получали в магнитном поле (1,8 кЭ) тремя способами. В первом случае проводили выпаривание коллоидного раствора, содержащего пластинчатые частицы гексаферрита стронция и олигомеры стирола (M_r/M_s = 0,65 ± 0,05). Во втором случае – при охлаждении коллоидного раствора с желатином (M_r/M_s = 0,70 ± 0,04). В третьем случае фиксировали выделенные частицы при высыхании раствора защитного прозрачного лака и ацетона (M_r/M_s = 0,68 ± 0,06).

Исследование природы окраски медьсодержащих фосфатов стронция со структурой апатита

Зыкин Михаил Александрович

аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: mzykin@gmail.com

Соединения со структурой апатита активно исследуются, в первую очередь, в качестве потенциальных заменителей костной ткани человека. Это связано с тем, что основным неорганическим компонентом костной ткани является гидроксоапатит кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Фтороапатит кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ является наиболее распространенным фосфатным минералом. Однако это лишь два представителя довольно большого семейства соединений со структурой апатита, общую формулу которых можно представить в виде $\text{A}_5(\text{RO}_4)_3\text{X}$ [1].

Не так давно были получены фосфаты со структурой апатита, в которых в гексагональные каналы (заполненные ионами X) удалось встроить ионы металлов. Подобные соединения, содержащие медь, оказались интенсивно окрашены и уже нашли свое применение в качестве красителя [2]. Однако до сих пор остается ряд вопросов, связанных с состоянием меди в гексагональных каналах, обеспечивающей окраску соединений. Целью данной работы было определить влияние условий синтеза образцов на состояние меди в решетке апатита и ее взаимосвязь с окраской.

В ходе работы были получены стронциевые фосфаты со структурой апатита состава $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cu}_x\text{OH}_{1-x-\delta}$, где x принимал значения 0; 0,02; 0,1 и 0,3. Для исследования влияния условий синтеза на состояние меди в каналах исходные образцы подвергали отжигам при различных температурах от 900 до 1200°C на воздухе, в токах аргона и кислорода. Полученные соединения анализировали методами рентгенофазового анализа, оптической, ИК и КР-спектроскопии, магнетометрии, XAFS-спектроскопии.

Уточнение структуры полученных соединений позволило заключить, что медь встраивается в гексагональные каналы и остается в них после различных термообработок образцов. По данным магнитных измерений, окрашенные образцы проявляют парамагнетизм со спином 1, что предполагает наличие двух неспаренных электронов и свидетельствует в пользу присутствия в образцах меди в степени окисления +3. По результатам XPS и XANES-спектроскопии был сделан вывод о том, что основная степень окисления меди в соединениях +1, при этом имеется некоторое количество трехвалентной меди, зависящее от условий термообработки. Йодометрическое титрование окрашенных образцов в ряде случаев демонстрирует повышенное содержание окислителя в данных соединениях, что связано с сосуществованием ионов меди с пероксид-ионами.

После проведения отжигов в токе кислорода цвет образцов углубляется, при этом увеличивается относительное содержание трехвалентной меди. Отжиг в токе аргона влечет за собой существенную потерю цвета, доля окисленной меди падает практически до нуля. Исходя из проведенных экспериментов, был сделан вывод, что медь находится в гексагональных каналах преимущественно в степени окисления +1, однако имеется небольшое количество ионов меди в степени окисления +3, с которыми связано возникновение интенсивной окраски.

Литература

1. Каназава Т. Неорганические фосфатные материалы. Киев, 1998.
2. P. Kazin, A. Karpov, M. Jansen, J. Nuss, Yu. Tretyakov. Crystal Structure and Properties of Strontium Phosphate Apatite with Oxocuprate Ions in Hexagonal Channels // Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, №629, p. 344-352.

Керамика в системе CaO-P₂O₅ на основе порошка синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата аммония.

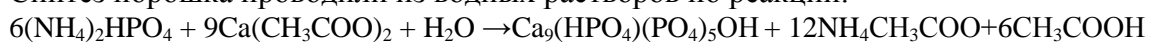
Казакова Гиляна Константиновна

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

Одно из важнейших направлений современного неорганического материаловедения – это разработка биоматериалов для замены или лечения поврежденной костной ткани. Значительное внимание уделяется созданию керамических материалов медицинского назначения, предназначенных для использования при реконструкции дефектов костных тканей, образующихся в результате патологических изменений в организме, обширных хирургических вмешательств или травм. Использование материалов на основе фосфатов кальция, обладающих биологической совместимостью с тканями организма и способствующих формированию новой костной ткани, предоставляет уникальные возможности в этом направлении. Так, керамические материалы на основе гидроксиапатита (ГАП) и β-трикальциевого фосфата (β-ТКФ) широко применяют для компенсации дефектов костной ткани. Такая керамика способствует восстановлению костной ткани благодаря osteoconductive и osteoinductive свойствам фосфатов кальция, таких как ГАП или β-ТКФ.

Целью данной работы является получение керамики на основе ГАП и β-ТКФ на основе порошка, синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата аммония.

Синтез порошка проводили из водных растворов по реакции:



Из дезагрегированного порошка прессовали таблетки диаметром 12 мм при удельном давлении прессования 50 МПа. Таблетки обжигали при различных температурах в интервале от 500-1200°C со скоростью 5°C/мин и выдержкой при конечной температуре в течение 2 часов. Для исследования образцов использовали РФА, ТА и дилатометрию.

В работе был получен порошок нанокристаллического ГАП. Фазовый состав керамики после термообработки при 500°C и 600°C аналогичен фазовому составу синтезированного порошка. А после обжига при более высоких температурах фазовый состав материала был представлен β-ТКФ и ГАП. Максимальную плотность керамики наблюдали после обжига при 1100°C. Однофазный порошок Са-дефицитный ГАП может служить порошковым прекурсором для получения двухфазного керамического материала с размером зерен 300-600 нм.

Получение тонких пленок ароматических карбоксилатов тербия

Калякина А.С.¹, Уточникова В.В.²

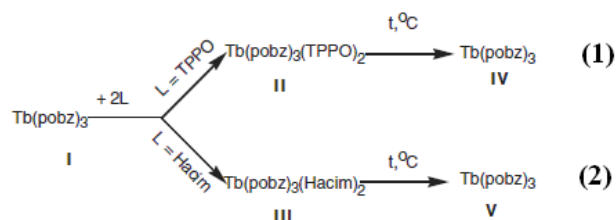
¹Студ. 3 курса, ²Асп. 3 г/о

^{1,2} Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: a.s.kalyakina@gmail.com

Возможность достижения квантового выхода до 100%, длительные времена жизни и ионная люминесценция делает координационные соединения РЗЭ (КС РЗЭ) перспективными материалами для оптоэлектронных применений. Превращение соединения в материал (например, тонкопленочный) требует сочетания стабильности (химической, термической и фотофизической) с растворимостью и/или летучестью. Первое условие выполняется практически только в случае ароматических карбоксилатов РЗЭ, которые имеют полимерное строение и потому нелетучи и нерастворимы. Известные способы увеличения растворимости в большинстве случаев приводят к ухудшению фотофизических характеристик. Нами был предложен принципиально новый подход к увеличению растворимости ароматических карбоксилатов, позволяющий переводить нерастворимое соединение в тонкую пленку с сохранением их фотофизических свойств. Этот метод заключается в растворении ароматического карбоксилата за счет образования разнолигандного комплекса (РЛК) и нанесении его тонкой пленки из раствора на подложку с последующим термическим разложением РЛК и образованием в пленке ароматического карбоксилата.

Метод был опробован на примере *o*-феноксibenзоата тербия ($Tb(pobz)_3$), который обладает интенсивной люминесценцией. Для определения условий применимости метода в качестве нейтральных лигандов (L) были выбраны соединения разных классов: трифенилфосфиноксид (ТРПО), ацетилацетонимин (Насим), имеющие различные температуры испарения: 220 °С (ТРПО), 100 °С (Насим). В ходе работы были изучены превращения, показанные на схеме:



Термический анализ синтезированных разнолигандных комплексов **II** и **III** показал, что стадии отрыва нейтрального лиганда и термоллиза ароматического карбоксилата разделены только в случае **III**. Действительно, термическая обработка **III** приводит к образованию продукта **V**, состав которого соответствует $Tb(pobz)_3$, а разложение **II** сопровождается термодеструкцией **IV**.

Тонкие пленки $Tb(pobz)_3$ были нанесены по пути (2), и их среднеквадратичная шероховатость составила 4 нм, что доказывает перспективность использования предложенного метода. Однако недостаточная химическая устойчивость Насим заставляет искать новые нейтральные лиганды для реализации метода. В качестве такого лиганда нами был выбран моноглим, способный к образованию РЛК и обладающий низкой температурой испарения (80 °С). Данные термического анализа показали, что разложение РЛК с моноглимом происходит в две стадии: между отщеплением лиганда и разложением $Tb(pobz)_3$ существует область термостабильности.

Целью данной работы является нанесение тонких пленок $Tb(pobz)_3$ высокого качества по предложенной схеме с использованием моноглима в качестве нейтрального лиганда, а также исследование возможности изготовления OLED на основе пленок $Tb(pobz)_3$, осажденных предложенным методом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (12-03-00830-а).

Синтез, идентификация и физико-химические свойства фуллеренолов, полученных из фуллереновой сажи, фуллереновой смеси и индивидуальных легких фуллеренов

Кантерман И.Г., Семенов К.Н.

Студент, к.х.н., ассистент

Санкт-Петербургский государственный университет

химический факультет, Санкт-Петербург, Россия

email: igorkant@tut.by

Водорастворимые фуллерены являются многообещающими материалами для науки и техники. Это обуславливает особый интерес к доступным и простым методам синтеза и идентификации, а также изучению физико-химических свойств растворов фуллеренолов и фазовых равновесий растворимости с участием последнего. Полигидроксильрованный фуллерен, называемый фуллеренолом, обладающий простой структурой, удобной для практического применения, малой токсичностью, и возможностью дальнейшей модификации, в дополнении к выраженной способности к захвату радикалов, рассматривается как наиболее перспективный представитель водорастворимых фуллеренов. При этом, помимо собственно гидроксильных групп, в него могут входить также некоторые иные негидроксильные группы.

В рамках данной работы разработаны методики синтеза фуллеренолов и индивидуальных легких фуллеренов, фуллереновой сажи, фуллереновой смеси. Проведена идентификация фуллеренолов методами электронной спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, оптической микроскопии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, масс-спектрометрии. Пикнометрическим методом изучена зависимость плотности от концентрации растворов фуллеренола, проведен расчет среднего молярного и парциальных молярных объемов компонентов в растворе при 25°C. Методом рефрактометрии изучена зависимость показателя преломления от концентрации растворов фуллеренола, проведен расчет удельной рефракции растворов. Методом изотермического насыщения в ампулах изучена растворимость фуллеренола в дистиллированной воде в интервале температур 20 ÷ 80°C, определен состав равновесных кристаллогидратов. Впервые получены данные по растворимости фуллеренола в тройной системе фуллеренол-галит-вода. Методом рН-потенциометрии изучена зависимость водородного показателя от концентрации растворов фуллеренола, проведено потенциометрическое титрование водных растворов, рассчитана кажущаяся степень и константа диссоциации фуллеренола. Методом динамического светорассеяния определен средний размер ассоциатов и зависимость электрокинетического ζ -потенциала от концентрации водных растворов фуллеренола – d.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 09-03-00350-а)

Литература:

1. Семенов К., Чарыков Н. Растворимость легких фуллеренов и их производных. - Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011, 265 с.
2. Semenov K.N., Charykov N.A., Keskinov V.A. Fullerenol Synthesis and Identification. Properties of Fullerenol Water Solutions. J. Chem. Eng. Data. **56**, 230-239 (2011).

Эффект переключения в наноструктурах на основе ZnO/графен/оксид графена

Капитанова Олеся Олеговна

Аспирантка

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: olesya.kapitanova@gmail.com

Оксид цинка является полупроводником с широкой запрещенной зоной (3.3 эВ) и высокой энергией связи экситона (60 мэВ), что важно для светоизлучающих устройств с высокоэффективной экситонной рекомбинацией в УФ и видимом диапазоне. Графен обладает высокой электрической проводимостью ($5 \cdot 10^5$ См/см) и высоким коэффициентом пропускания света в широком диапазоне УФ-видимого спектра (98% для монослоя) и может использоваться как прозрачный электрод в электрооптических структурах на основе ZnO. Оксид графена является также слоевым, прозрачным материалом, с явно выраженными полупроводниковыми свойствами, который можно рассматривать как новый перспективный материал для оптоэлектроники. Оксид графена представляет собой функционализированный графен, с кислородными группами, которые могут быть подвижными. Благодаря мобильности кислородных групп в оксиде графена наблюдают эффекты резистивного переключения. Возрастающий интерес к мемристорам связан с тем, что их работа является энергонезависимой, то есть текущее состояние памяти в этом устройстве сохраняется при отключении питания и полностью восстанавливается при включении прибора. Идея резистивной памяти состоит в том, что можно переключить полупроводник из состояния с высоким сопротивлением в состояние с низким сопротивлением и обратно за счет перестройки структуры (миграции подвижных ионов, а не заряда).

Цель настоящей работы – создание наноструктур на основе ZnO и углеродных материалов (графен и оксид графена) и изучение эффекта переключения в полученных структурах. В ходе данной работы был синтезирован оксид графена, который затем был обработан в восстановительной среде для контроля его проводимости. Методами ПЭМ, АСМ и КР-спектроскопии было показано, что полученные образцы оксида графена имеют слоистую структуру, в среднем толщиной 1,5 нм и площадью ~ 20 мкм². Для измерения транспортных характеристик образцов была изготовлена планарная структура оксида графена на подложке Si/SiO₂ с предварительно нанесенными алюминиевыми контактами. При исследовании вольтамперных характеристик был обнаружен эффект переключения структуры из высокоомного в низкоомное состояние. Значение тока при резистивном переключении изменялось на 3 порядка. Для изучения механизма переключения в исследуемой структуре были проведены измерения *in situ* в растровом электронном микроскопе в режиме наведенного тока, которые показали локализацию переключения. Методом химического осаждения из растворов был проведен рост массивов наностержней ZnO с контролируемой морфологией по заданному шаблону на подложке с использованием фотолитографии. Было установлено, что при УФ-облучении структуры ZnO/графен ее электросопротивление растет, что свидетельствует о фотокаталитическом окислении оксидом цинка графеновой подложки. Вольтамперная характеристика этой структуры демонстрировала эффект резистивного переключения.

Влияние микроармирующих волокон на структурообразование пенофибробетона на основе наноструктурированного вяжущего

Капуста М.Н., Мирошников Е.В.

Студент

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова,
Секция «Наносистемы в строительном материаловедении», Белгород, Россия*

E-mail: mariana_nk@rambler.ru

Пенобетона на основе наноструктурированного вяжущего (НВ) относится к материалам, базирующимся на новых безклинкерных вяжущих негидратационного типа твердения. Пенобетон при твердении подвергается усадочным деформациям, что приводит к появлению огромного количества микротрещин на начальной стадии твердения. Для предотвращения этого недостатка возможно введение микроармирующих добавок – фиброволокон, имеющих различную природу: стальные, базальтовые, стекловолоконные, полиамидные, полипропиленовые.

Для бесцементных систем наиболее пригодны базальтовая, полипропиленовая фибры. Введение микроармирующих волокон в пенобетонную массу позволяет создавать ячеистые композиты, прочность на растяжение при изгибе которых составляет 35–60 % от прочности на сжатие. В связи с этим строительные конструкции из него обладают улучшенными технико-экономическими свойствами и большей долговечностью, чем конструкции из традиционных материалов.

В ходе экспериментальной работы было выявлено, что наиболее равномерное распределение фиброволокна происходит при добавлении фибры в процессе получения пены. В итоге пеноблоки с фиброй отличаются устойчивой структурой. Микроструктура армированного пенобетона на основе наноструктурированного вяжущего имеет ярко выраженное ячеистое строение со сферическими порами, гладкими стенками и четко выраженными границами между отдельными порами. Общая масса пенобетонной смеси является полидисперсной. Морфология различного размера частиц угловатая, характерная для кварца. При этом система характеризуется наличием разноразмерных его частиц [1].

Фиброволокно, выступающее в качестве армирующего компонента, позволяет стабилизировать ячеистую структуру, препятствует слиянию пор в горизонтальном направлении и образованию трещин. При использовании полипропиленовых волокон достигается уменьшение плотности межпоровой перегородки (уменьшается давление межпоровой перегородки на внутрипоровое пространство, целостность поры не нарушается), сохраняя достаточную прочность за счет эффекта армирования.

Применение полипропиленового фиброволокна способствует интенсификации процесса структурообразования ячеистых композитов. Микроволокна, обладающие эффектом воздухововлечения, приводят к образованию дополнительных каналов в структуре композита, что ускоряет процесс сушки.

По представленным результатам можно сделать вывод о том, что применение в качестве армирующей добавки фиброволокна при получении пенобетона на основе наноструктурированного вяжущего является целесообразным, и позволяет использовать материал как эффективный теплоизоляционный композит.

Литература

1. Павленко Н.В. Особенности получения рациональной поровой структуры пенобетона на основе наноструктурированного вяжущего [Текст] / Н.В. Павленко, А.В. Череватова, В.В. Строкова // Строительные материалы. – 2009. – № 10. – С. 32–36.

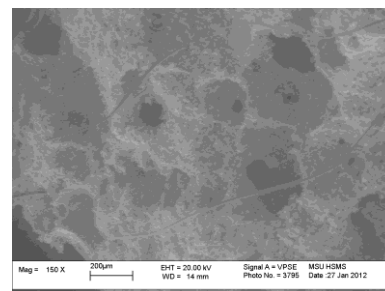


Рис. 1 – Микроструктура пенофибробетона на НВ

Физико-химические свойства суспензий на основе нанопорошков алюминия

Карпина Елизавета Евгеньевна

Студент

*Томский политехнический университет,
кафедра наноматериалов и нанотехнологий, Томск, Россия*

E-mail: lisso4ka@mail.ru

Микро- и нанопорошки алюминия активно используются в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в пиротехнике, порошковой металлургии, топливной продукции, имеют перспективы в водородной энергетике и очистке воды [1]. Нанопорошки алюминия, полученные с помощью электрического взрыва проводников, и затем пассивированные при медленном окислении, достаточно устойчивы при хранении и практически не окисляются на воздухе. Однако, при определенных условиях могут окисляться до больших степеней [2].

Широкое применение алюминиевых нанопорошков создает все условия для их выделения в окружающую среду, поэтому накопление сведений об их физико-химической активности при их взаимодействии с жидкими биосредами является актуальным, особенно с точки зрения прогнозирования рисков влияния наноматериалов на организм человека.

В работе исследовали нанопорошок алюминия, полученный с помощью электрического взрыва проводников. Морфологию порошков определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-7500FA. Фазовый состав нанопорошков и исходного порошка и продуктов окисления определяли с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. На основе нанопорошков алюминия готовили суспензии с использованием серии составляющих альвеолярной жидкости. Использовали неорганические компоненты: дистиллированную воду, хлорид натрия, гидрофосфаты и дигидрофосфаты натрия и калия, и органические компоненты: раствор глюкозы, аминокислот, лимонной кислот, а также ацетат и пируват натрия. В приготовленных суспензиях (концентрация порошка 0,1 г/л) измеряли в течение 30 минут значение pH с помощью pH-метра Аквилон (стеклянные электроды).

Показано, что электровзрывной нанопорошок включает частицы со средним размером 90-110 нм. По данным РФА в исследуемом нанопорошке содержание фазы Al не менее 90-93 мас.%. В исследуемых суспензиях без доступа воздуха окисление алюминия происходит очень медленно, при этом степень превращения не достигает больших значений. Однако, после высушивания образца на воздухе в течение 4-х суток, рентгенограмма высушенного продукта в дистиллированной воде включает пики байерита – гидроксида алюминия $Al(OH)_3$. Изучение кислотно-основного равновесия в приготовленных суспензиях на основе физиорастворов показало, что состав среды оказывает сильное влияние на изменение показателя кислотности, а, следовательно, на адсорбционные и физико-химические свойства нанопорошка алюминия в данных условиях.

Литература

1. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. – Томск: Изд-во ТГУ. – 2005. – 148 .
2. Годымчук А.Ю., Ильин А.П., Астанкова А.П. Окисление нанопорошка алюминия в жидкой воде при нагревании // Известия Томского политехнического университета, 2007. – № 1. – С.102-104.

Структура и триботехнические характеристики полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и слоистых силикатов

Кириллина Ю.В.

Студент

Северо-Восточный федеральный университет им.М.К.Аммосова, Биолого-географический факультет, Якутск, Россия

E-mail: Kirillina_yv@mail.ru

Развитие современной техники невозможно без создания материалов с улучшенными и новыми свойствами. Одним из наиболее перспективных подходов является введение в полимеры слоистых силикатов для получения композиционных материалов. Прикладной интерес их применения объясняется значительным улучшением ряда механических, теплофизических, барьерных свойств и других функциональных свойств крупнотоннажных полимеров [1]. Одним из материалов, обладающих морозостойкостью, химической инертностью, высокой термической стойкостью, низкой адгезионной стойкостью и низким коэффициентом трения является политетрафторэтилен (ПТФЭ). Наряду с достоинствами ПТФЭ имеет ряд недостатков, такие как низкая износостойкость, высокий коэффициент линейного термического расширения и высокая деформативность, которые устраняются при введении в ПТФЭ соединений ультра- и нанометрового размера. Модифицирующая способность слоистых силикатов может быть в полной мере реализована в результате интеркаляции макромолекул полимера в межслойные пространства частиц наполнителя [2]. В результате последующей эксфолиации наполнителей на единичные слои толщиной 1 нм под действием макромолекул полимера возможно формирование нанокомпозитов, обладающих свойствами, значительно превосходящими свойства исходного полимера.

Основной задачей разработки нанокомпозитов «полимер - слоистый силикат» является улучшение совместимости компонентов композита для обеспечения более эффективного взаимодействия на границе раздела фаз и процесса интеркаляции.

Для достижения высокого уровня совмещения слоистых силикатов – бентонита и серпентинита с ПТФЭ использованы методы их активации соответственно модификацией поверхностно-активными веществами (ПАВ) – цетилтриметиламмоний бромидом (ЦТАБ) и механоактивацией с совместным использованием наношпинели магния. Показаны результаты исследования структуры полимерных композиционных материалов (ПКМ) методом рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии, ИК-спектроскопии. Показаны результаты исследования триботехнических испытаний, а также физико-механические показатели ПКМ. Методом рентгеновской дифракции рассчитаны степени кристалличности ПКМ, методом растровой электронной микроскопии изучены надмолекулярная структура композитов в объеме материала в зависимости от содержания наполнителя. Исследование поверхностей трения образцов методом ИК-спектроскопии показало существенное влияние активированных силикатов на процессы трибодеструкции и окисления, играющих значительную роль в формировании триботехнических характеристик материала. Выявлены оптимальные концентрации наполнения ПТФЭ для достижения высоких показателей физико-механических и триботехнических свойств.

Литература:

1. Рахимова Н.А., Кудашев С.В. Получение органофильного Na^+ - монтмориллонита, модифицированного диацетатом-ди-ε-капролактаматом меди // Химическая технология. 2010. №11. С. 672-676.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. - М.: КомКнига, 2006. - 592 с.

Получение массива кантилеверов на основе пористых пленок оксида алюминия с помощью химической фотолитографии

Клименко Алексей Алексеевич

Студент 1 курса

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: aleshablond@yandex.ru

Сенсоры, основанные на кантилеверах – наипростейшие устройства, перспективные для создания новых химических, физических и биологических датчиков. Они обладают огромным потенциалом для детектирования следовых количеств (порядка ppb и ppt) различных веществ в газовой и жидкой средах. Принцип действия таких сенсоров основан на изменении механических свойств (сдвиг резонансной частоты, изгиб балки и т.д.) в результате адсорбции анализируемого вещества на поверхность кантилевера.

В настоящее время кантилеверы в основном изготавливают из кремния, используя при этом хорошо развитый инструментарий электронной промышленности. Однако сенсорные свойства создаваемых структур все ещё далеки от совершенства.

Наряду с кремнием, перспективным материалом для создания микромеханических систем является анодный оксид алюминия, имеющий высокие физико-механические свойства в широком температурном интервале и устойчивый в химически агрессивных средах. Благодаря высокоразвитой пористой структуре, при использовании анодных пленок для получения кантилеверов возможно достижение большей чувствительности по сравнению с кремниевыми аналогами [1]. Кроме того, благодаря возможности в широком диапазоне варьировать параметры пористой структуры (диаметр пор, расстояние между каналами) можно управлять механическими свойствами получаемых кантилеверов.

Целью данной работы является создание кантилеверов на основе пористого оксида алюминия и исследование их сенсорных свойств. Для структурирования оксидного слоя в работе применяется метод химической фотолитографии.

Экспериментально установлено, что толщина пористой пленки анодного оксида алюминия линейно зависит от пропущенного заряда. Оптимизированы условия проведения фотолитографического процесса. Показано, что благодаря перпендикулярному расположению каналов по отношению к плоскости образца при удалении части оксидной пленки, не защищенной слоем фоторезиста, происходит анизотропное травление материала, что в свою очередь позволяет формировать структуры с толщиной более 30 микрон с вертикальными краями. Измерены амплитудно-частотные характеристики некоторых пористых кантилеверов.

Литература

1. Pyung-Soo L., Junghyun L., Nayoung S., Kun-Hong L., Dongkyu L., Sangmin J., Dukhyun C., Woonbong H., Hyunchul P. Microcantilevers with Nanochannels // *Advanced materials*. 2008. № 20. P. 1732-1737.

Синтез монокристаллических сверхпроводящих халькогенидов железа Fe(Se,Te)

Козлякова Екатерина Сергеевна

Студентка 4 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: evenuell@gmail.com

Сверхпроводники на основе железа представляют огромный интерес как с точки зрения нахождения взаимосвязи между сверхпроводимостью и магнетизмом, так и для понимания сверхпроводимости в целом. За четыре года с момента их открытия было опубликовано огромное количество статей по этой тематике, однако ученые так и не приблизились к разгадке причин возникновения высокотемпературной сверхпроводимости.

Для построения теоретических моделей необходимы данные, полученные высокоточными методами на высокочистых образцах. Однако зачастую высокоточными физическими методами изучаются образцы низкого качества, что затрудняет интерпретацию полученных результатов. Поэтому целью работы стало получение высококачественных монокристаллов сверхпроводников на основе железа и исследование их свойств. В качестве объекта исследования была выбрана система Fe(Se,Te) как наиболее простая из сверхпроводников данного типа.

Синтез монокристаллических образцов $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x=0-1$) проводился методом кристаллизации в эвтектических расплавах хлоридов щелочных металлов в условии градиента температур (50 – 100С). В качестве стартовых веществ использовалось карбонильное железо, обезгаженное под вакуумом, порошки селена и теллура, а также смеси солей KCl и NaCl (1,3:1 % масс, температура плавления 657°C), CsCl и NaCl (5,35:1 % масс, 486°C), CsCl-NaCl-KCl (6,5:1:0,25 % масс, 484°C), RbCl-KCl-NaCl (4,2:1,3:1 % масс, 550°C). Температуры синтеза подбирались в соответствии с фазовыми диаграммами FeTe и FeSe в зависимости от соотношения Se : Te. Синтез длился в течение трех – четырех недель.

Сравнение монокристаллов, полученных при различных условиях методами рентгеноструктурного микроанализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и измерения зависимости магнитной восприимчивости от температуры показало, что:

- 1) монокристаллы, полученные с использованием смеси NaCl-KCl, соответствуют известным в литературе сверхпроводящим фазам, однако содержат магнитную примесь неизвестного состава, о чем можно судить по наличию парамагнитного отклика на зависимости магнитной восприимчивости от температуры. Поскольку температура плавления данной смеси солей (657°C) довольно высока по сравнению с температурой устойчивости FeSe (457°C), то таким способом можно получить только составы, близкие к FeTe;
- 2) использование смеси CsCl-NaCl решает проблему неизвестной магнитной примеси, расширяет диапазон синтезируемых составов ($T_{\text{пл}} = 486^\circ\text{C}$), однако в образцах с высоким содержанием Se возникает другая несверхпроводящая примесь состава $\text{CsFe}_2(\text{Se,Te})_3$. Использование смесей с меньшим содержанием CsCl, например, CsCl-NaCl-KCl или добавка FeCl_2 устраняет образование примеси;
- 3) при использовании смеси RbCl-KCl-NaCl примесей обнаружено не было, однако чаще всего образуются не отдельные монокристаллы, а их сростки;

Таким образом, основным достоинством описываемого метода синтеза является возможность получения образцов при температуре ниже температуры плавления реагентов. К недостаткам можно отнести наличие множества термодинамических параметров, которые необходимо подбирать для оптимального роста монокристаллов

**Газочувствительность нанокompозитных материалов на основе
полиакрилонитрила, легированного Cu, Ag и Co
Коноваленко С.П.¹, Семенистая Т.В.²**

¹Аспирант, ²к.х.н., доцент

¹Таганрогский государственный педагогический институт имени А.П. Чехова, физико-математический факультет, Таганрог, Россия

²Технологический институт Южного Федерального Университета в г. Таганроге (ТТИ ЮФУ) кафедра химии и экологии факультета естественно-научного и гуманитарного образования

E-mail: svetlana_s12@mail.ru

В настоящее время актуальной задачей современной науки является создание химических сенсоров – устройств, способных селективно реагировать с газами, специфически изменяя при этом один из своих физических параметров. Нанокompозитные материалы являются основой химических сенсоров нового типа, обладающих высокой чувствительностью и селективностью, быстрым откликом и работающих при комнатной температуре [1].

Изготовлены образцы кобальтсодержащих плёнок полиакрилонитрила (ПАН). Проведён сравнительный анализ газочувствительности материалов на основе ПАН с различными модифицирующими добавками (медь, серебро, кобальт). Показано, что плёнки кобальтсодержащего ПАН являются наиболее перспективными материалами электронной техники, в частности для создания сенсоров газов.

Рассматриваемые в работе пленки металлсодержащего ПАН представляют собой полупроводниковый нанокompозитный материал [2], состоящий из ПАН, легированного переходными металлами (Cu, Ag и Co), сформированные при помощи метода пиролиза под действие некогерентного ИК-излучения при сходных технологических параметрах синтеза материала.

Установлено, что наличие в составе ПАН в качестве модифицирующей добавки переходного металла Co оказывает существенное влияние на газочувствительность пленок. Это связано с каталитическим действием металлов и с изменением механизма проводимости в полисопряженном полимере при комплексообразовании металлов с нитрильными группами полимера или кристаллизацией этих металлов в полимерной матрице. Наиболее перспективными из рассмотренных материалов являются кобальтсодержащие плёнки ПАН для создания сенсоров диоксида азота на их основе.

Определены значения коэффициента газочувствительности образцов чувствительных элементов по отношению к диоксиду азота и показано, что материалы в виде пленок ПАН/Co имеют $S = 0,86 \div 0,96$, работают при температуре 20°C, и по чувствительности на порядок превосходят образцы на основе ПАН/Cu и ПАН/Ag при сопоставимой концентрации детектируемого газа. Время отклика кобальтсодержащих пленок ПАН меньше, чем при модифицировании пленок медью или серебром. Оптимальное содержание кобальта в пленке материала для изготовления чувствительного элемента сенсора составляет 0,75 масс.%.

Литература

1. Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. Газовая чувствительность границ раздела в полупроводниковых материалах. // Сенсор. 2005. №1. С. 21 – 47.

2. Королев А. Н., Семенистая Т. В., Аль-Хадрами И. С., Логинова Т. П., Брунс М. Нанокompозитные пленки медьсодержащего полиакрилонитрила: состав, структура, морфология поверхности. // Перспективные материалы. 2010. №5. С. 52 – 56.

Синтез красителей на основе комплексов переходных металлов с замещенными симм-триазиновыми лигандами для ячеек Гретцеля

Королёв В.В., Курносоев Н.М.

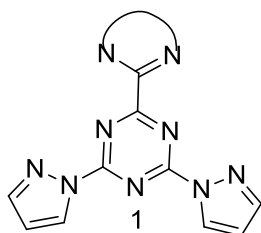
студент 4 курса

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: headshotnew@gmail.com

В настоящее время довольно высок интерес к альтернативным, неисчерпаемым источникам энергии – ветру и солнечному свету. Преобразование последнего в электричество уже давно используется. Для этого создан целый ряд полупроводниковых приборов, объединенных общим названием «солнечные батареи». Одним из новых типов таких устройств являются солнечные батареи на основе красителей (DSSC) или ячейки Гретцеля. В своем составе они содержат полупроводник с довольно большой шириной запрещенной зоны (ZnO , TiO_2), на поверхности которого иммобилизован комплекс-краситель, электроны которого способны возбуждаться под действием света и переноситься в зону проводимости п/п, откуда они диффундируют к одному из контактов устройства. Так возникает разность потенциалов.

Существенно влияет на свойства DSSC природа лиганда в комплексе [1]. В частности, используя органические соединения, способные к координации 2^{yx} и более атомов металла можно значительно повысить диапазон спектра, используемого солнечным элементом. Объектами исследования стали органические лиганды на основе замещенных бис-пиразолил-симм-триазинов (**1**), имеющие до 3^{ex}



сайтов связывания [2], несколько отличающихся по своей природе. Целью работы является синтез и характеристика оптических свойств комплексов переходных элементов с лигандами типа **1**, а также иммобилизация их на поверхности ZnO для оценки свойств получаемых ячеек.

Основными задачами работы стали разработка методов синтеза подобных соединений, включая разработку оптимального подхода к синтезу органического лиганда, исследование его комплексообразования с Cu, Ni, Fe , и дальнейшие попытки получения комплексов с Ru, Ir , а также исследование возможности иммобилизации получаемых соединений на поверхности ZnO и высокопористого TiO_2 .

Синтезированные соединения характеризуются методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, ИСП-МС, ЯМР, УФ-видимой спектроскопии, для комплексов планируется получение картин рентгеновской дифракции и их интерпретация. Исследование поверхности модифицированного ZnO будет проводиться методами СЭМ, ИК.

На данный момент предложен метод синтеза соединения **1**, позволяющий широко варьировать положение и природу заместителей в лиганде, изменяя его оптические и химические свойства, его хелатирующую способность.

Литература:

1. Gratzel M, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews **4**, 145–153 (2003)
2. Xiao-Ping Zhou et al, Inorg. Chem. **45**, 7119-7125 (2006)

Синтез наночастиц магнетита и их поверхностная модификация биоинертными оболочками

Кочетков И.Р.

Студент 1 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: ivan.r.kochetkov@gmail.ru

В настоящее время магнитные наночастицы (МНЧ) на основе оксидов железа (Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) находят широкое применение в биомедицинских целях: в разделении биологически активных объектов [3], в методе управляемой гипертермии [3], магнитно-резонансной томографии [3], а также в адресной доставке лекарств [3]. Биомедицинское применение наночастиц накладывает на них ряд требований, а именно, биосовместимость, размер от 10 до 200 нм, наличие (ферро-)ферритмагнитных или суперпарамагнитных свойств.

Из литературных данных известно, что одним из подходов, позволяющих эффективно предотвращать агрегацию магнитных наночастиц, является создание структур «ядро-оболочка», где магнитное ядро может покрываться различными, как органическими, так и неорганическими соединениями. Например, использование в качестве оболочки диоксида кремния (SiO_2) позволяет не только эффективно защитить наночастицы, но и проводить их дальнейшую функционализацию.

В настоящей работе была предпринята попытка покрытия магнитных наночастиц оболочкой из SiO_2 , с использованием: «голых» частиц Fe_3O_4 [2] и стабилизированных олеиновой кислотой ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{OI}$) [1].

Полученные образцы были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, электронной растровой и просвечивающей микроскопии и магнитных измерений.

Частицы магнетита полученные в оболочке из олеиновой кислоты являются суперпарамагнитными со средним размером ~ 7 нм, тогда как отсутствие предварительной стабилизации поверхности приводит к получению крупных частиц Fe_3O_4 со средним размером ~ 140 нм.

Покрытие частиц оболочкой из SiO_2 проводилось по методу Штобера [4]. В зависимости от количества ТЕОСа можно варьировать оболочку частиц от 10 до 60 нм. К сожалению, не во всех случаях удается во время покрытия SiO_2 предотвратить агрегацию магнитных наночастиц, даже с применением УЗ обработки во время синтеза. На выходе образуются «гусенице-подобные» частицы длиной ~ 1 мкм.

Литература:

1. Chun Yu Wang, Jian Ming Hong, Gong Chen, Yu Zhang, Ning Gu. Facile method to synthesize oleic acid-capped magnetite nanoparticles//Chinese Chemical Letters, 2010, No. 21, 179 – 182
2. Dandan Shao, Keke Xu, Xiaojie Song, Jianhua Hu, Wuli Yang, Changchun Wang. Effective adsorption and separation of lysozyme with PAA-modified Fe_3O_4 @silica core/shell microspheres//Journal of Colloid and Interface Science, 2009, No.336, P. 526–532
3. Jinhao Gao, Hongwei Gu and Bing Xu. Multifunctional Magnetic Nanoparticles: Design, Synthesis, and Biomedical Applications//Accounts of chemical research, 2009, Vol. 42, No. 8, P. 1097-1107
4. Werner Stober, Arthur Fink. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range

Получение планарных ориентированных структур наночастиц гексаферрита стронция из магнитной жидкости

Кошкодаев Дмитрий Сергеевич

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: dmitri.noblesse@gmail.com

Гексаферриты М-типа являются магнитотвердыми, обладают сильной одноосной магнитокристаллической анизотропией, что делает их перспективными материалами для создания элементов микроволновых устройств, магнитных жидкостей и ориентированных структур. У коллоидных растворов на основе пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция в магнитном поле наблюдается явление линейного дихроизма. Основное влияние на величину этого эффекта оказывает анизотропия формы наночастиц, а именно отношение диаметра частицы к её толщине.

Целью данной работы являлось получение наночастиц гексаферрита стронция методом кристаллизации стекла в системе $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с наибольшим отношением диаметра к толщине, магнитных жидкостей и упорядоченных структур на их основе.

В ходе работы были получены рентгеноаморфные образцы стекол различного номинального состава $(m \cdot n + 1)\text{SrO-}6\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}n\text{B}_2\text{O}_3$ ($n = 8; 12; 16; 24, m = 1; 1,5; 2$). Путем варьирования температуры отжига были синтезированы образцы стеклокерамики, содержащие гексаферрит стронция. В определённых случаях при выделении наночастиц гексаферрита из стеклокерамики путем растворения немагнитных фаз происходило образование магнитной жидкости (МЖ).

Образование стабильных МЖ происходило для составов $n = 8$ ($m = 1; 1,5$); $n = 12$ ($m = 1$), отожженных при температуре 650°C с выдержкой 2 часа. В случае других составов стекол МЖ не образуются. Дзета потенциал полученных МЖ равен 60 и 65 мВ для $n = 12$ ($m = 1$) и $n = 8$ ($m = 1$), $n = 8$ ($m = 1,5$) соответственно, что говорит об их хорошей стабильности. Для этих МЖ наблюдается ярко-выраженный эффект линейного дихроизма. В случае, когда магнитное поле перпендикулярно лучу света, то пропускание света раствором в 8 раз больше ($\lambda = 400$ нм, кювета 1 см), чем в случае его параллельной ориентации. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что в этих МЖ частицы гексаферрита представляют собой тонкие пластины со средней толщиной от 7 до 9 нм и диаметром не более 120 нм. Отношение диаметра к толщине составило 7, 12 и 16 для $n = 8$ ($m = 1,5$), $n = 8$ ($m = 1$) и $n = 12$ ($m = 1$) соответственно. Магнитные свойства таких частиц практически не отличаются: коэрцитивная сила равна $3,0 \pm 0,1$ кЭ, намагниченность насыщения – $48,0 \pm 0,5$ э.м.е./г.

Для получения ориентированных структур из наночастиц гексаферрита стронция стеклянную подложку помещали в МЖ на время от 1 секунды до 30 минут. Полученные структуры охарактеризовали методами растровой электронной микроскопии, магнитометрии, УФ-видимой спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. Эффективная толщина получившегося слоя частиц, рассчитанная из спектра поглощения, практически не изменяется при выдержке дольше 5 минут и составляет около 2 нм, что во всех случаях меньше средней толщины используемых частиц вследствие того, что частицы неплотно прилегают друг к другу. Прямоугольность петли гистерезиса полученных структур достигает 0,7, что указывает на образование с-ориентированных слоёв. Коэрцитивная сила образца, выдержанного 5 мин. без внешнего магнитного поля в ультразвуковой ванне, измеренная перпендикулярно подложке, равна 5 кЭ.

Электрохимическое формирование нитевидных наноструктур висмута

Кузнецов Илья Игоревич

Студент 1 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

e-mail: kuznec505@gmail.com

В связи с общей тенденцией к миниатюризации в электронике синтез и исследование наноразмерных объектов является актуальной задачей неорганического материаловедения. В частности, изучение транспортных свойств нанонитей металлов представляет интерес как с практической, так и с фундаментальной точек зрения.

Одним из наиболее перспективных подходов к получению нитевидных наноструктур и их массивов является темплатный синтез с применением матриц, обладающих упорядоченной системой одномерных пор одинакового размера. В качестве темплата в данной работе были выбраны пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА). Отметим, что варьирование условий анодирования (состав электролита, напряжение, температура и продолжительность эксперимента) позволяет получать пористые пленки с различным диаметром и протяженностью каналов. В настоящей работе использованы пористые мембраны с диаметром каналов 45 ± 3 нм.

Наиболее контролируемым методом получения нанонитей металлов в пористом оксиде алюминия является электрокристаллизация. С помощью данного подхода удается достигать наибольшего заполнения пор внедряемым веществом и осуществлять непосредственный мониторинг процесса осаждения. В качестве металла был выбран висмут, для которого характерен переход полуметалл-полупроводник при диаметре наноструктур около 50 нм. Целью настоящей работы является электрохимическое формирование нанонитей Bi для дальнейшего исследования их транспортных свойств.

Электроосаждение висмута проводили из электролита, содержащего $0,1 \text{ M Bi(NO}_3)_3$ в растворе этиленгликоль-вода в объемном отношении 7:3, для предотвращения гидролиза ионов висмута. В качестве электрода сравнения был использован массивный стержень из Bi . Осаждение металла проводили из продутого Ag электролита для предотвращения окисления электролитического осадка. Предварительные электрохимические эксперименты по осаждению висмута на гладкие подложки показали, что оптимальным потенциалом осаждения является $-0,20 \text{ В}$. По данным РФА выбранные условия приводят к образованию кристаллической пленки Bi , дифракционные рефлексы оксидов висмута не наблюдаются.

В ходе электрокристаллизации висмута в каналах пористых пленок наблюдается преимущественный рост нанонитей в направлении $\langle 110 \rangle$, что проявляется в высокой интенсивности соответствующих отражений на рентгенограммах наноконструктов АОА/ Bi . В дальнейшем планируется проведение исследования транспортных свойств нанонитей при различных температурах.

Исследование механизма формирования коллоидных кристаллов методом вертикального осаждения в присутствии внешнего электрического поля

Куратова Н.С., Саполетова Н.А.

Студент, аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

e-mail: natashawithyou@mail.ru

В настоящее время фотонные кристаллы (ФК) привлекают интерес большого количества ученых благодаря уникальным оптическим свойствам. Фотонные кристаллы – это материалы, структура которых характеризуется строго периодическим изменением коэффициента преломления на масштабах, сопоставимых с длиной волны света. Такие структуры могут применяться в качестве элементарной базы при создании новых типов волноводов, сверхбыстрых оптических переключателей, фильтров и высокоэффективных светодиодов. Одним из наиболее распространенных примеров фотонных кристаллов являются коллоидные кристаллы (КК), состоящие из плотноупакованных сферических частиц. Следует отметить, что различные дефекты, возникающие в структуре КК, негативно влияют на их оптические характеристики. Поэтому важной задачей является разработка метода формирования КК с совершенной структурой. Среди способов получения КК следует выделить метод вертикального осаждения с приложением постоянного внешнего электрического поля. Структура коллоидных кристаллов, полученных на катоде данным методом, характеризуется малым количеством дефектов. Однако механизм процесса формирования КК этим методом не до конца изучен. В частности, не установлено влияние ζ -потенциала используемых частиц, а также электролиза воды.

В связи с вышесказанным, целью данной работы является исследование механизма формирования КК методом вертикального осаждения в присутствии постоянного внешнего электрического поля и оценка влияния различных параметров синтеза (напряжение, ζ -потенциал частиц, ионная сила раствора, угол наклона подложки) на качество структуры получаемых образцов. Установкой для синтеза КК являлась ячейка, в которую помещали суспензию из монодисперсных полистирольных микросфер ($D = 470 \pm 15$ нм), с вертикально закрепленными проводящими подложками, перпендикулярно которым прикладывали внешнее электрическое поле. Формирование коллоидного кристалла происходило в мениске суспензии на подложке по мере испарения растворителя ($T = 45^\circ\text{C}$). Для достижения цели были получены коллоидные кристаллы при напряжении $U = 0,3$ В (расстояние между электродами 1 см), используя частицы с различным ζ -потенциалом, который варьировали в диапазоне $\zeta = -98 \div -45$ мВ путем изменения рН суспензии. Полученные образцы были исследованы с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и оптической спектроскопии отражения. По результатам РЭМ ζ -потенциал частиц сильно влияет на процесс осаждения КК: при его уменьшении на обоих электродах формировались пленки большей толщины, неоднородные и разупорядоченные. Предположительно, изменение толщины пленок может быть связано с увеличением смачиваемости подложки из-за электрокапиллярных явлений, возникающих на границе подложка - суспензия при прикладывании внешнего постоянного электрического поля.

В дальнейшем планируется исследовать влияние прикладываемого напряжения при различных ζ -потенциалах микросфер, угла наклона подложки на процесс осаждения КК и воспроизводимость полученных результатов.

Получение комплексов переходных металлов с бис(пиразолил)пиридинами

Курносков Никон Михайлович

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: nikon.kurnosov@gmail.com

Актуальной задачей современного материаловедения является синтез координационных соединений переходных металлов для применения в качестве красителей для солнечных элементов (в ячейках Гретцеля), катализаторов различных реакций (в особенности гидрирования) и молекулярных переключателей. Наилучшими свойствами обладают комплексы производных бипиридина и трипиридина [1]. Введение вместо пиридинного кольца пиразольного позволяет получать большую библиотеку лигандов [2], что даёт возможность в большей степени варьировать свойства полученных комплексов. Для изучения хелатирующей способности органических лигандов исследуют их комплексообразование с солями меди и никеля.

В качестве лигандов использованы синтезированные ранее ([2]) 2,6-бис(пиразолил)пиридины. Установлено, что состав комплексов определяется наличием объёмных заместителей в пиразольном кольце, при этом медь (II) образует комплексы состава $[\text{CuL}_2]^{2+}$ с бис(пиразолил)пиридинами, не содержащими объёмных заместителей в пиразольном кольце, иначе образуются комплексы состава $[\text{CuLSolv}]^{2+}$, в которых оставшуюся позицию занимает молекула растворителя. Бис(пиразолил)пиридины в комплексах меди являются тридентатными. Схожий состав имеют и комплексы с никелем. Полученные комплексы охарактеризованы различными методами: ЭПР-спектроскопией, масс-спектрометрией, элементным анализом и рентгеновской дифракцией.

Для дальнейшего практического использования полученных лигандов необходима их модификация посредством окисления имеющихся метильных групп до карбоксильных. Окисление проводилось перманганатом калия в водной среде. Полученные соединения могут быть использованы в качестве лигандов для рутения и железа.

Литература:

1. Kalyanasundaram K. and Gratzel M. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. *Coord. Chem. Rev.*, **177**, pp. 347–414 (1998)
2. Курносков Н.М., Киселёв Ю.М. Синтез N-донорных лигандов с пиразольным фрагментом и их комплексов с медью и никелем. XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии, с. 75 (2011)

Синтез и исследование эпитаксиальных тонких плёнок BaZrO_3 в качестве буферного слоя для сверхпроводниковых материалов 2 поколения

Кушнир Алексей Евгеньевич

Магистр 1 г/о

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: evgkush@gmail.com

Высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) второго поколения являются перспективными материалами для эффективной передачи электроэнергии (мощные бездиссипативные тоководы), создания моторов, генераторов и другого сверхпроводящего электротехнического оборудования (томографы, мощные магнитные системы для термоядерного синтеза, ускорителей элементарных частиц). Все концепции создания таких материалов предусматривают последовательное нанесение на металлическую ленту эпитаксиальных буферного и ВТСП-слоев (обычно $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, YBCO). При этом буферный слой должен выполнять сразу несколько важных функций, как-то: защиту поверхности ленты от окисления, предотвращение взаимодиффузии компонентов ВТСП-слоя и подложки, создание текстуры нужного типа в слое ВТСП (или передача этой текстуры от подложки) и др.

Структура буферных слоёв должна полностью удовлетворять всем поставленным требованиям, чтобы достигнуть достаточной эффективности. Однако, существующие методики получения сверхпроводящих кабелей второго поколения предполагает нанесение большого числа буферных слоёв (от 3 до 7) с помощью дорогостоящего оборудования, что делает их использование экономически нецелесообразным.

Целью данной работы является разработка простой и эффективной комбинации буферных слоёв для получения сверхпроводящих кабелей второго поколения. В качестве материалов для буферных слоёв предлагается использовать MgO и BaZrO_3 (BZO). Это мотивировано тем, что MgO повсеместно используется в качестве первого буферного слоя, а BaZrO_3 хорошо подходит для эпитаксиального роста тонких плёнок YBCO .

В качестве метода осаждения всех слоёв было решено использовать химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических соединений (МOCVD). Этот метод не требует дорогостоящего оборудования с высоким вакуумом, что понижает стоимость конечного кабеля, а также позволяет варьировать условия синтеза в широких пределах.

В рамках данной работы были проведены синтезы буферного слоя BaZrO_3 в различных условия (скорость осаждения, температура) для достижения наилучших условия для нанесения сверхпроводящего слоя YBCO . Полученные образцы проходили исследования на уточнение фазового состава (РФА), а также исследовался угол разориентации кристаллитов. Для более точного исследования кристаллографической ориентации полученных слоёв проводилось исследование при помощи дифракции обратно отражённых электронов (EBSD), а также проводились съёмки микрофотографий (SEM).

Изучение температурных полей в структурах кремний/стекло и кремний/оксид индия-олова/стекло при обработке импульсным лазерным излучением

Кушнир В.В., Гусев Е.Ю.

Аспирант, сотрудник, канд. техн. наук

*Технологический институт Южного федерального университета в г. Таганроге,
факультет электроники и приборостроения, Таганрог, Россия*

e-mail: sla_ff_ka@list.ru

Обработка аморфных кремниевых пленок излучением лазера определенной мощности приводит к жидкофазной рекристаллизации полупроводникового материала, при этом пленки кремния становятся поликристаллическими. Подобные методы получения поликристаллического кремния находят широкое применение в различных областях промышленности: при изготовлении высокоэффективных солнечных элементов, транзисторов, структур кремний-на-изоляторе и др. [1]

Необходимым условием при проведении лазерной рекристаллизации аморфной пленки кремния является максимально полное проплавление кремниевого слоя при одновременном отсутствии высокотемпературного воздействия на стеклянную подложку. Это необходимо для того, чтобы предотвратить возможные деформации подложки, возникающие из-за размягчения материала.

Целью работы является теоретическое исследование распределения температурных полей в двух- и трехслойных структурах при обработке лазерным излучением. Изучение динамики теплового воздействия на исследуемые структуры необходимо для оптимизации режимов проведения технологического процесса рекристаллизации кремниевых слоев, а именно – выбора подходящих значений мощности излучения и скорости сканирования подложки лазерным лучом.

В работе рассматривались два типа структур – кремний/стекло и кремний/оксид индия-олова/стекло. На основе этих структур предполагается впоследствии изготовить опытные образцы преобразователей солнечной энергии.

Для исследования процесса лазерной рекристаллизации кремния разработана математическая модель, которая позволяет рассчитать распределение температуры в указанных структурах и определить вероятность деформации стеклянной подложки.

Обработка полупроводниковых материалов лазерным излучением при определенных значениях мощности и скорости сканирования инициирует нагрев кремниевого слоя, его последующее проплавление и кристаллизацию. Таким образом, при моделировании данной задачи следовало учитывать фазовый переход, что, в свою очередь, приводило к необходимости решения задачи Стефана [2]. Моделирование процесса проведено в одномерном приближении. Задача решена численно методом конечных элементов.

Получены распределения температурных полей для структур кремний/стекло и кремний/оксид индия-олова/стекло, сделаны выводы об оптимальных технологических режимах проведения процесса лазерной рекристаллизации. Полученная модель может быть применена для расчета температурных полей в многослойных структурах при обработке импульсным лазерным излучением.

Литература:

1. Li L., Hong M., Schmidt M., Zhong M., Malshe A., Huis in'tVeld B., Kovalenko V. Laser nano-manufacturing – State of the art and challenges // CIRP Annals – Manufacturing Technology, 2011, V. 60, p. 735-755.
2. Самарский А.А., Курдюмов С.П., Мажукин В.И. Нелинейные дифференциальные уравнения математической физики. – М.: Наука, 1987. – 280 с.

Самоорганизация наночастиц гексаферрита стронция в структуры различной размерности

Кушнир С.Е., Кошкодаев Д.С., Зуев Д.М., Гаврилов А.И., Казин П.Е.

аспирант, студент, студент, аспирант, сотрудник

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: kushnirsergey@gmail.com

Материалы на основе гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ являются магнитотвёрдыми и широко используются в промышленности для изготовления постоянных магнитов. Особый интерес представляет синтез однодоменных частиц гексаферрита, имеющих размеры в субмикронном диапазоне. Такие частицы перспективны для создания магнитных структурированных материалов.

Целью данной работы являлась разработка методики синтеза структурированных материалов на основе наночастиц гексаферрита стронция и исследования их свойств.

Синтез проводили с использованием стеклокерамического и гидротермального методов. Стеклокерамический синтез проводили в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Было исследовано влияние состава стекла на кристаллизацию гексаферрита стронция и установлена область составов стекла, в которой можно получать изолированные пластинчатые магнитотвёрдые наночастицы гексаферрита стронция. Синтезированные частицы обладали коэрцитивной силой 1,0 – 4,1 кЭ, намагниченностью насыщения 19 – 69 э.м.е./г, толщиной 4 – 10 нм и отношением диаметра к толщине до 16. Путём ультразвуковой обработки частиц в разбавленной уксусной кислоте были получены прозрачные коллоидные растворы.

Метод динамического светорассеяния показал, что положение максимума распределения по размеру рассеивающих центров в коллоидном растворе совпадает со средним диаметром выделенных наночастиц, определённым по микрофотографиям. Полученные в этой работе коллоидные растворы стабилизированы за счёт заряда на поверхности частиц, их ζ -потенциал лежит в интервале $+40 \div 70$ мВ, что говорит о достаточной устойчивости синтезированных коллоидных растворов и указывает на наличие положительного заряда на поверхности частиц.

Кривая намагничивания полученных коллоидных растворов хорошо описывается моделью индивидуальных магнитных частиц, ориентирующихся под действием магнитного поля. Вследствие упорядочения пластинчатых частиц в магнитном поле в магнитных жидкостях наблюдали изменение оптического пропускания во внешнем магнитном поле. При использовании поляризованного света оптическое пропускание раствора зависит от угла между плоскостью поляризации света (E) и магнитным полем (H). Если вектора E и H параллельны, то пропускание коллоидного раствора увеличивается, в случае их перпендикулярной ориентации пропускание падает. Для полученных коллоидных растворов максимальное отношение оптической плотности в различных направлениях при 550 нм в поле 114 Э составляет 3,7. Время реакции такой системы на магнитное поле составляет ~ 1 мс. Толщины частиц, рассчитанные из кривых намагничивания и магнитооптических свойств практически совпадают с данными электронной микроскопии, что подтверждает индивидуальное поведение частиц в растворе.

Из коллоидных растворов путём адсорбции на стекле были получены магнитные плёночные материалы. Пластинчатые частицы в таких плёнках преимущественно располагаются параллельно подложке, в результате чего возникает анизотропия магнитных свойств – происходит увеличение коэрцитивной силы (до 4,8 кЭ) и прямоугольности петли гистерезиса с 0,5 до 0,8.

Путём фиксации в полимерной матрице упорядоченной структуры возникающей в коллоидном растворе при приложении магнитного поля были получены объёмные образцы характеризующиеся прямоугольностью петли гистерезиса 0,7.

Синтез, исследование фазового состава и оптических свойств пленок $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$

Лапин Сергей Михайлович

студент

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,
факультет фундаментальной физико-химической инженерии, г. Москва, Россия

E-mail: lms.lapin12011@yandex.ru

Тонкие пленки $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) применяются для создания поглощающих слоев солнечных батарей нового типа. При этом весьма перспективным методом синтеза таких пленок является метод в вакуумного напыления прекурсоров с последующей селенизацией, поскольку у солнечных батарей, полученных этим методом, наблюдались наибольшие значения КПД [1].

В данной работе исследовано влияние условий селенизации, а также структуры прекурсорной пленки на фазовый состав и однородность получаемых халькопиритных слоев.

Исходные прекурсорные пленки получали путем распыления металлов (Cu, In, Ga), а также интерметаллидов (Cu_2In , CuGa_2 , Cu_4In_9) в вакууме (установка ВУП-5, $p=2 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст., $T=700$ °C). Толщина напыляемых слоев выбиралась в соответствии со стехиометрией конечного продукта (CuInSe_2 , $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$)

Селенизация полученных металлических слоев прекурсоров проводилась тремя методами: 1.) селенизация в двухзонной печи в парах селена при непрерывном токе азота; 2.) отжиг в закрытом объеме пленок прекурсоров с дополнительно напыленным избытком селена; 3.) отжиг в парах селена в закрытом объеме.

Получаемые халькопиритные пленки исследовались методами РФА (ДРОН-4, излучение Cu-K α) и оптической спектроскопии (Shimadzu UV-3101PC).

На рис. 1 приведены типичные рентгенограммы для образцов, полученных по методу

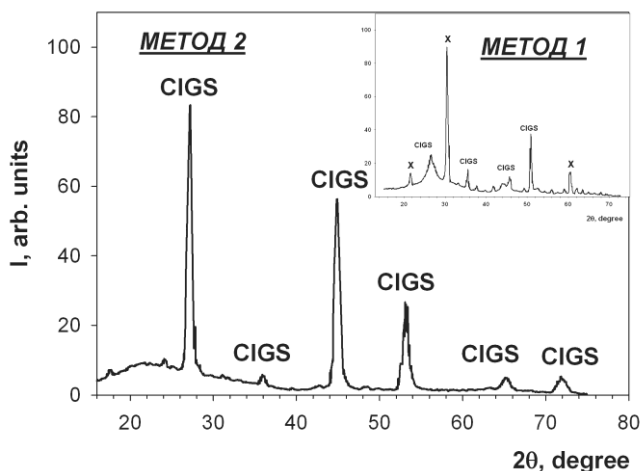


Рис. 2. Рентгенограммы образцов

испарением промежуточных продуктов в процессе селенизации. При этом наиболее однородными были пленки, получаемые из интерметаллидов.

Анализ спектров поглощения синтезированных образцов показал, что их ширина запрещенной зоны в точности соответствует составам CuInSe_2 , $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ – 1.05, 1.23 и 1.29 эВ соответственно.

Благодарю за помощь в выполнении данной работы к.х.н. Гапановича М.В., ИПХФ РАН

Литература:

1. Baek E.R., Astini Vita, Tirta Andy, Kim Bora.// Curr. Appl. Phys. 2011. V. 11. P. S76

Реакционно-связанные композиты гидроксиапатит/ α -трикальциевый фосфат для тканевой инженерии

Ларионов Д.С.,¹ Филиппов Я.Ю.¹, Лукина Ю.С.²

Магистрант 2 г/о

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

²ЦИТО имени. Н.Н. Приорова

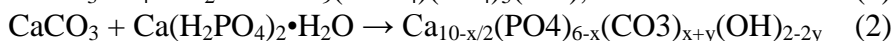
Факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: dmiselar@gmail.com

Большое значение в области медицинского материаловедения приобретают цементные и реакционно-связанные материалы на основе фосфатов кальция, являющиеся альтернативой гидроксиапатитной керамике и кальцийфосфатным стеклам. Подобные материалы должны обладать высокой биорезорбцией и стимулирующим воздействием на рост новой костной ткани, а также достаточной прочностью для обеспечения связности материала при механических нагрузках. Керамические материалы обладают высокими механическими характеристиками, однако, недостаточная скорость биорезорбции препятствует процессу их интеграции в структуру костной ткани. Биоцементы, напротив, при высокой скорости биорезорбции обладают чаще всего недостаточной прочностью, в результате чего их применение сводится к использованию в качестве цементного клея. В качестве альтернативы керамике выступают реакционно-связанные материалы, консолидация которых протекает за счёт химической реакции, приводящая к набору прочности.

Целью данной работы являлось получение как компактных химически-связанных кальцийфосфатных материалов, так и веществ, выступающих в роли цементного клея.

Основным исходным компонентом получаемых материалов является α -трёхкальциевый фосфат (α -Ca₃(PO₄), α -ТКФ), значимая растворимость которого позволяет использовать его в реакции консолидации(1). Реакция (2) позволяет снизить сроки схватывания, в случае использования её в качестве дополнительной к реакции (1), что важно для получения цементного клея.



В случае реакции (1) порошок α -трёхкальциевого фосфата, полученный в ходе твердофазного синтеза с последующим помолом, затворяют различными жидкостями, а именно, водой, 0,5М раствором цитрата натрия и 1М раствором гидрокарбоната натрия. Полученную пасту прессуют в разборной прессформе диаметром 8 мм под давлением 400 МПа для удаления избыточной пористости и более плотной упаковки. Сформованные образцы сушили при комнатной температуре, а затем выдерживали в соответствующих растворах при различной температуре (20, 40, 60, 80°C) в течение различного времени.

В качестве основы для цементного клея был выбран состав α -Ca₃(PO₄)₂ (85 масс. %), CaCO₃ (12 масс. %) и Ca(H₂PO₄)₂·H₂O (3 масс. %). В качестве затворяющей жидкости используется раствор Na₂HPO₄. Выбор водоцементного отношения (В/Т = 0,5) обуславливался получением цементного теста нормальной густоты. Были изучены сроки схватывания цементного теста при изменении Ca/P в пределах от 1,5 до 1,67 варьированием концентрации Na₂HPO₄ в жидкости затворения. Важной характеристикой являлся исходный размер частиц.

В ходе работы были получены материалы с прочностью выше 90 МПа на сжатие, предложены механизмы задания пористости; наиболее перспективным является получение карбонатапатита в качестве конечного продукта. Путём варьирования размера частиц и отношения Ca/P были достигнуты оптимальные сроки схватывания цементного клея с точки зрения хирургической процедуры. Проведённый ряд биологических исследований показали, что разработанные материалы биоактивны, обладают хорошей остеоинтеграцией и могут применяться в качестве остеопластического материала.

Влияние условий формирования на структуру пористого оксида алюминия при импульсной форме тока анодирования

Латария Марина Мерабовна, Стратейчук Диана Михайловна,

Южно Константин Николаевич

Аспирант, старший научный сотрудник, к.х.н., аспирант

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), факультет электронной техники, Владикавказ, Россия

E-mail: mar_la@mail.ru

На основе анодных пленок Al_2O_3 можно формировать периодически упорядоченные структуры с периодичностью 100-200 нм. Однако это возможно только при решении ряда технологических проблем, касающихся выбора режимов анодирования. Поэтому цель работы – выявление закономерностей электрохимического роста пористого оксида алюминия с регулярной морфологией при анодировании импульсной формой тока.

Пленки Al_2O_3 изготавливались в электролитах щавелевой и малоновой кислот из алюминия А-99 толщиной 100-500 мкм, которые предварительно обезжиривались, термически и механически обрабатывались, химически и электрохимически полировались. Диагностика пленок проводилась на микроскопе Ergaval Carl Zeiss Jena, Germany, атомно-силовом микроскопе SOLVER – NEXT и сканирующем микроскопе Phenom G2 pure.

Анодирование в растворах более сильных кислот с большой растворяющей способностью формирует первый барьерный слой, который оказывается тоньше наиболее развитых путей проникновения, что приводит к более плотному расположению пор. Структура барьерного слоя имеет неоднородный многослойный характер, толщина которого зависит от параметров и типа электролита, диаметра поры, межпорового расстояния и пористости. Каждый подслой имеет при этом определенную скорость растворения за счет различной восприимчивости электролита.

Установлено, что для получения самоупорядоченных пленок анодирование необходимо проводить при комбинированном процессе анодирования, сочетающем «мягкое» и «жесткое» импульсное анодирование при высоких потенциалах анодирования и плотностях тока (до 50-200 В и до 130-150 $mA \cdot cm^{-2}$ соответственно).

Минеральные порошки для асфальтовых бетонов из отходов угольной добычи

Лебедев М.С., Лютенко А.О., Потапова И.Ю.

Аспирант, кандидат технических наук, студентка

*Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова,
архитектурно-строительный институт, Белгород, Россия*

E-mail: michaelL1987@yandex.ru

В настоящее время в России одной из приоритетных национальных задач является развитие транспортной сети, способной обеспечить потребности населения и экономики страны, за счет строительства нескольких тысяч километров автомобильных дорог общего пользования [1]. При таких объемах работ необходимы новые технологии и материалы, которые позволят покрыть уже имеющийся во многих регионах дефицит традиционного сырья.

Озвученной проблеме посвящены проведенные исследования. Возможность получения качественных дорожно-строительных материалов изучали на примере крупнотоннажного техногенного сырья Коркинского угольного месторождения, расположенного в Челябинской области. Весь спектр удаляемых в отвал отходов представлен материалами, имеющими различное происхождение и, в связи с этим, свои отличительные особенности. Это чисто глинистые грунты, органогенные материалы, крупнообломочные породы и отходы углеобогащения различного гранулометрического состава. Последние не проявляют связующей способности глины ввиду наличия значительного количества углистого вещества. Полиминеральность систем обуславливает хорошую размолоспособность и высокую дисперсность материалов после помола, что дает основания предложить их в качестве минеральных порошков в асфальтовые бетоны. Большая активность к различным веществам, в том числе адсорбционная активность к высокомолекулярным соединениям битума, обуславливает хорошую адгезию последнего к поверхности минеральных материалов, что объясняется протеканием на границе раздела сложных хемосорбционных процессов, выявленных методами инфракрасной спектроскопии. Однако наличие в материалах гидрофильных глинистых минералов отрицательным образом сказывается на физико-механических свойствах получаемых асфальтовых композиций. Проводимая нами термическая обработка позволяет дегидратировать глинистые фазы. При этом происходят сложные процессы, сопровождающиеся деформированием кристаллической решетки, что еще более повышает реакционную способность минеральных материалов. В результате получают качественные наполнители, способные заменить традиционные минеральные порошки.

Таким образом, применение на первый взгляд непригодного сырья с позиции получения строительных материалов является актуальным и перспективным направлением исследований. Сбрасываемые в отвал отходы могут обладать целым комплексом необходимых свойств, максимально полное изучение которых позволяет выявить направления их дальнейшего эффективного использования в дорожном строительстве.

Литература

1. Федеральная целевая программа «Развитие транспортной системы России (2010–2015)» Подпрограмма «Автомобильные дороги». – М.: Министерство образования РФ. 2008. – 139 с.

Особенности получения тонких эпитаксиальных пленок CeO_2 в качестве завершающего буферного слоя для ВТСП-проводов 2-го поколения

Лелюк Д.П.

Студентка 1-го курса

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: lelyuk_darya@mail.ru

Одним из наиболее перспективных подходов к созданию ВТСП проводов второго поколения является метод химического осаждения из газовой фазы на биаксиально-текстурированные ленты из металлических сплавов (CVD-RABiTS), предполагающий изначальное формирование текстуры в металлической ленте с последующей ее передачей за счет явления гетероэпитаксии через буферные слои к пленке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Химическое осаждение из паровой фазы металлоорганических соединений (МОСVD) – одна из многих, доступных в настоящее время, технологий получения сверхпроводников состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO). Физические методы осаждения пленок, такие как лазерная абляция, испарение и магнетронное распыление, характеризуются низкой скоростью осаждения, требуют высоковакуумных условий, накладывают некоторые ограничения на размеры и обеспечивают рост пленки лишь на одной стороне подложки. Эти ограничения делают затратным использование этих методов для промышленного получения пленок YBCO в виде длинных лент и проводов. Метод МОСVD лишен этих недостатков, поэтому может быть эффективно применен для осаждения тонких пленок YBCO, а также буферных слоев и создания сверхпроводящих проводов второго поколения.

Перспективным оксидным материалом, способным выступать в качестве буфера, является CeO_2 , имеющий структуру флюорита и способный образовывать эпитаксиальные пленки на текстурированных подложках из никелевых сплавов. Его кубическая элементарная ячейка имеет хорошее эпитаксиальное соотношение с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Непосредственное нанесение CeO_2 на ленту из сплава Ni(Cr,W) представляется невозможным по причине окисления поверхности ленты, приводящего к нарушению текстуры пленки. Для решения этой проблемы использовалась комбинация промежуточных буферных слоев MgO (защищающего подложку от окисления) и SrF_2 (имеющего, как и CeO_2 , структуру флюорита). На таких гетероструктурах были получены текстурированные пленки CeO_2 .

В ходе работы был проведен синтез диглимового аддукта гексафторацетилацетоната церия (III) и его очистка. Полученный комплекс $\text{Ce}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}$ был использован в качестве прекурсора для осаждения тонких пленок CeO_2 на металлические ленты на основе сплава Ni(Cr,W) с нанесенными слоями MgO и SrF_2 . Полученные образцы с нанесенным CeO_2 были проанализированы с помощью рентгено-дифракционного анализа ($2\theta/\omega$ -сканирование, φ -сканирование, ω -сканирование) и сканирующей электронной микроскопии. На основании полученных данных была обоснована необходимость некоторых условий нанесения и исследовано влияние температуры реактора и скорости подачи прекурсора на текстуру получаемых пленок.

Применение оксидов редкоземельных металлов в качестве чувствительного слоя полупроводниковых сенсоров газов

Линец Людмила Геннадьевна

Аспирант

*Технологический институт Южного федерального университета в г. Таганроге,
факультет электроники и приборостроения, Таганрог, Россия*

e-mail: linetslg@gmail.com

Увеличение чувствительности и селективности сенсоров газов является одной из основных проблем при создании подобного класса приборов. Как правило, этого можно достичь путем легирования полупроводникового чувствительного слоя несколькими способами: внесением примесей; внедрением каталитически активных добавок, которые бы избирательно ускоряли химические реакции с газовыми частицами; формированием гетеросистем; использованием пленок-композитов на основе бинарных наноразмерных соединений [1].

Одними из таких материалов, по нашему мнению, являются редкоземельные металлы (РЗМ). Поэтому целью работы является обоснование возможности использования оксидов редкоземельных металлов в качестве чувствительного слоя сенсоров газов.

Особенности электронного строения РЗМ определяют особенности их взаимодействия с другими веществами. Валентные свойства РЗМ определяются в основном внешними уровнями $3d^1$ и $6s^2$ с возможной локализацией 4f-электронов, неподверженных коллективизации и в то же время участвующих в химической связи [2]. Поэтому мы можем утверждать о возможности их использования в чувствительном слое полупроводниковых сенсоров по следующему принципу: незаполненный 4f-уровень позволяет использовать РЗМ в качестве примесей-катализаторов адсорбции, а изменение степени заполнения 4f-уровня по ряду РЗМ определяет возможности регулирования и их подбора для катализа адсорбции различных газов. Участие 4f-электронов в связи предполагает возможность получения «слабого» взаимодействия атомов чувствительного слоя адсорбата, т. е. наибольшей вероятности получения обратимого характера адсорбции, а значит, и повышения стабильности работы и чувствительности сенсора газа.

Важным свойством оксидов РЗМ является то, что температура фазовых превращений зависит в значительной степени от влияния окислительно-восстановительных свойств газовой среды над окислом, поэтому их можно использовать, как адсорбционно-чувствительные слои.

В работе исследована возможность использования оксидов редкоземельных металлов как чувствительных слоев полупроводниковых газочувствительных сенсоров. Установлено, что химические и электрофизические свойства этих элементов позволяют использовать оксиды редкоземельных металлов в качестве адсорбционно-чувствительных центров.

Литература

1. Бельшева Т.В., Боговцева Л.П., Гутман Э.Е. Применение металлоксидных полупроводниковых гетеросистем для газового анализа // ISJAEЕ, 2004, № 2, р. 60-66.
2. Бондарь И.А. Соединения редкоземельных элементов. – М.: Наука, 1983. – 286 с.

Исследование степени упорядочения твёрдого раствора $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ в тонких ферромагнитных плёнках при помощи эффекта Мёссбауэра

Маклаков С.С.¹, Амеличев В.А.²

Аспирант 3 г/о

¹*Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия*

Email: squirrel498@gmail.com

Тонкие ферромагнитные плёнки интенсивно исследуют в связи с развитием устройств для хранения информации, датчиков магнитного поля и устройств для СВЧ диапазона. Плёнки композиционного строения, состоящие из частиц магнитного наполнителя и немагнитной матрицы сочетают магнитные и диэлектрические свойства. Магнитные свойства таких систем определяются обменным и диполь-дипольным взаимодействиями между частицами наполнителя, которые зависят от структуры композита. Применение магнетронных устройств приводит к получению плёнок высокой однородности и площади. Изучение строения ферромагнитных плёнок необходимо для развития теоретических представлений о магнетизме и производства материалов с заданными магнитными свойствами.

Представлено сравнительное исследование строения металлических плёнок $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ и композиционных плёнок $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{95}(\text{SiO}_2)_5$ при помощи эффекта Мёссбауэра. Плёнки получены с помощью магнетронного распыления в одинаковых условиях. Для интерпретации Мёссбауэровских спектров использованы результаты исследований рентгеновской дифракции в режиме скользящего падения пучка (GIXD) и электронной микроскопии (ТЕМ). Для изучения статических магнитных свойств использован вибрационный магнетометр (VSM). Частотная дисперсия магнитной проницаемости (0.1-10 ГГц) исследована по методике коаксиальной линии.

Плёнки $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ и $(\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30})_{95}(\text{SiO}_2)_5$ демонстрируют различно уширенные Мёссбауэровские сексты. Плёнки композиционного строения обладают необычно высоким $H_e = 371$ Э значением сверхтонкого поля на ядрах ^{57}Fe . Предложена модель, описывающая изменение распределения сверхтонкого поля по напряжённости в зависимости от окружения атомов Fe. В рамках предложенной модели, твёрдый раствор $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ в плёнках композиционного строения обладает более высокой степенью упорядочения по типу CsCl по сравнению с металлическими плёнками. Данное структурное изменение вызвано повышением поверхностной температуры при росте композиционных плёнок за счёт потока SiO_2 . Твёрдый раствор $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$ в обоих типах плёнок обладает нанокристаллическим строением; размер кристаллитов уменьшается от 5 до 3.5 нм при формировании композита, что сопровождается уменьшением коэрцитивной силы от 200 до 20 нм и уменьшением частоты ферромагнитного резонанса от 10 до 5 ГГц.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки материалов, обладающих интенсивным поглощением СВЧ излучения в заданном диапазоне.

Электрохимическое формирование металлических (Au, Ni) инвертированных опалов

Мартынова Наталья Александровна

студент

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Москва, Россия

E-mail: natalia.nn21@gmail.com

Фотонные кристаллы, позволяющие управлять оптическим излучением, представляют большой интерес для современной оптики. Распространенными примерами таких структур являются коллоидные кристаллы (КК), состоящие из плотноупакованных сферических частиц, и инвертированные опалы, получаемые путем заполнения пустот коллоидных кристаллов с последующим удалением матрицы. Следует отметить, что особое внимание исследователей привлекают магнитные металлические инвертированные опалы как основной элемент фильтров и сверхбыстрых оптических переключателей, основанных на магнитооптическом эффекте Керра. В таких структурах происходит усиление эффекта Керра по сравнению с неструктурированными материалами за счет возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов [1]. Однако в магнитных металлах, из-за высокого поглощения ими оптического излучения, возникающие плазмоны быстро затухают. Поэтому актуальной задачей является изучение магнитооптических свойств магнитоплазмонных структур, обладающих периодичностью и состоящих как из благородного металла, в котором хорошо возбуждаются плазмоны (Au), так и из магнитного материала (Ni).

Целью настоящей работы является оптимизация условий электрохимического формирования металлических (Ni/Au и Au/Ni) инвертированных опалов и исследование их магнитооптических свойств. На первом этапе работы были получены малодефектные коллоидные кристаллы методом вертикального осаждения монодисперсных полистирольных частиц при приложении постоянного электрического поля перпендикулярно подложке. Пленки КК использовали в качестве матриц для электрохимического формирования металлических инвертированных опалов. Получение Ni/Au структур проводили путем электрокристаллизации Au на поверхности никелевых инвертированных опалов из коммерчески доступного цитратного электролита золочения марки 04-3Г с концентрацией металла 10 мг/л. По данным РЭМ благородный металл равномерно покрывает поверхность никелевой структуры. Следует отметить, что электрохимическое осаждение золота в пустотах коллоидных кристаллов из данного электролита приводило к отслаиванию полистирольного темплата. Поэтому для получения Au и Au/Ni структур был предложен альтернативный электролит золочения следующего состава: 0,005 М HAuCl_4 , 0,1 М HClO_4 , 3,5 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. В этом случае золото полностью заполняло пустоты коллоидного кристалла, однако полученные пленки характеризовались неоднородностью по толщине. Равномерность толщины золотых инвертированных опалов удалось достичь путем увеличения концентрации хлорной кислоты в электролите до 0,7 М при потенциалах осаждения Au в интервале 0,5 ÷ 0,8 В относительно Ag/AgCl электрода сравнения.

Литература:

1. Grunin, A. A.; Zhdanov, A. G. et al. Surface-plasmon-induced enhancement of magneto-optical Kerr effect in all-nickel subwavelength nanogratings // Appl. Phys. Lett., 2010, v. 97, 261908.

**Физико-химические свойства нанокристаллического диоксида церия,
формирующегося при осаждении из смешанных растворов солей Ce(III) и Ce(IV)**

Марчевский Андрей Викторович

Студент 2 курса

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: a.v.marchevsky@gmail.com

Нанокристаллический диоксид церия является перспективным материалом, находящим широкое применение в высокотехнологичных отраслях промышленности. CeO₂ входит в состав катализаторов (в т.ч. трёхмаршрутных), сенсоров, биомедицинских препаратов и т.д. Для CeO₂, как и для многих других наноматериалов, характерна зависимость его физико-химических и биологических свойств от способа получения, в том числе и от выбора прекурсора. В связи с этим в рамках данной работы была поставлена цель выяснить, как влияет химический состав прекурсора на физико-химические свойства нанокристаллического диоксида церия, получаемого методом быстрого осаждения. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) синтез нанокристаллического CeO₂ методом быстрого осаждения из растворов, содержащих Ce(NO₃)₃ и (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆] в различном мольном соотношении;
- 2) анализ физико-химических характеристик полученных образцов.

В ходе работы было получено пять образцов CeO₂ из растворов, содержащих Ce(NO₃)₃ и (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆] в мольных соотношениях 1:0, 3:1, 1:1, 1:3 и 0:1 при общей концентрации солей церия 0,02 М. Образцы были проанализированы методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота, спектроскопии КР, EXAFS и XANES.

Показано, что при увеличении содержания Ce(IV) в исходном растворе наблюдается линейное увеличение параметра элементарной ячейки CeO₂ (5,426 – 5,438 Å) при одновременном уменьшении размеров ОКР (3,0 – 2,5 нм). Данные спектроскопии КР подтверждают выводы, сделанные на основе РФА (наблюдается смещение пика, соответствующего колебаниям фрагмента Ce-O₈, в область меньших энергий), кроме того, можно говорить об увеличении негомогенных напряжений решётки при увеличении исходного содержания Ce(IV). Из данных EXAFS установлено, что при увеличении содержания Ce(IV) в исходном растворе увеличивается длина связи Ce – O, что согласуется с данными РФА и спектроскопии КР. По данным низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность образцов колеблется в пределах от 160 до 200 м²/г. XANES не выявил различий в эффективной валентности церия, содержащегося в образцах.

Дополнительные исследования позволили установить, что при повторном синтезе, а также с течением времени характеристики образцов не менялись.

Таким образом, в настоящей работе предложен простой и воспроизводимый способ регулирования параметра кристаллической ячейки и размера частиц нанокристаллического CeO₂. Показано, что варьирование состава прекурсоров позволяет получать образцы CeO₂ с различной длиной связи Ce – O.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 11-03-00828.

**Синтез и исследование координационных полимеров на основе
β-дикетонатов меди**

Мешков Михаил Николаевич

Студент 1 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: mihailmes@gmail.com

Одним из актуальных направлений современного материаловедения является исследование координационных полимеров. Интерес к ним обусловлен наличием магнитных свойств, анизотропной проводимости, высоко селективными каталитическими свойствами. Слоистые и каркасные координационные полимеры также являются перспективными материалами для хранения газов и разделения оптических изомеров.

Целью данной работы является разработка смешанно-металлических и смешанно-валентных координационных полимеров состава $\text{Cu(II)M(I)(}\beta\text{-dik)}_3\text{L}_Q$ (где M(I) – Na, K, Cu(I); L – 1,10-фенантролин (phen), 4,4'-бипиридил (4,4'-bipy); $\beta\text{-dik}$ – гексафторацетилацетонат-анион (hfa), ацетилацетонат-анион (acac)), обладающих выше перечисленными функциональными свойствами. Задачи данного этапа работы: изучение возможности образования полимеров состава $\text{Cu(II)K(hfa)}_3\text{L}_Q$, синтез соединения меди(I), достаточно устойчивого для использования в синтезах полимеров состава $\text{Cu(II)Cu(I)(}\beta\text{-dik)}_3\text{L}_Q$.

Для проведения исследований синтезирован ряд исходных соединений. Синтез Khfa по реакции $\text{t-BuOK} + \text{Nhfa} = \text{Khfa} + \text{t-BuOH}$ в гексане. Результат РФА совпадает с теоретической рентгенограммой для известной структуры Khfa . Синтез соединения $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по реакции $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{Nhfa} = \text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{HOAc}$ в этаноле. Продукт был осушен до Cu(hfa)_2 сублимацией в вакууме. Проведены эксперименты по взаимодействию Cu(hfa)_2 с K(hfa) и мостиковым лигандом 4,4'-bipy в изопропиловом спирте с разным соотношением $\text{Cu(hfa)}_2:\text{K(hfa)}:4,4'\text{-bipy} = 1:1:1; 1:1:2; 2:2:1$. В ходе каждой реакции выпадал одинаковый светло-зеленый мелкокристаллический осадок. Путем взаимодействия растворов CuCl , Khfa и phen в абсолютированном ацетонитриле с использованием Шленк-техники было получено соединение состава Cu(hfa)(phen) .

Методами порошковой рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии продукт реакций Cu(hfa)_2 с K(hfa) и 4,4'-bipy был идентифицирован как соединение состава $\text{Cu(hfa)}_2(4,4'\text{-bipy})$. Порошковая рентгенограмма данного соединения была проиндексирована в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=7,8885(4)\text{\AA}; c=38,0092(7)\text{\AA}; V=2365,25(28)\text{\AA}^3; Z=4; F_{30}=43,6$. Методом Монте-Карло для жестких фрагментов Cu(hfa)_2 и 4,4'-bipy в программном пакете FOX была построена модель структуры. Теоретическая рентгенограмма полученной структуры близка к экспериментальной рентгенограмме соединения. Выполнена квантово-химическая оптимизация структуры (Dmol³, функционал PBE) кристалла $\text{Cu(hfa)}_2(4,4'\text{-bipy})$. Полученное соединение Cu(hfa)(phen) обладает достаточной устойчивостью, что позволит использовать его в синтезах полимеров состава $\text{Cu(II)Cu(I)(}\beta\text{-dik)}_3\text{L}_Q$.

В ходе проведенной работы было показано, что в реакции Cu(hfa)_2 с K(hfa) и 4,4'-bipy преимущественно идет образование соединения $\text{Cu(hfa)}_2(4,4'\text{-bipy})$, атомы K в состав структуры не входят. Было получено достаточно устойчивое соединение меди(I), которое, после решения проблем с очисткой, будет пригодно для использования в синтезах полимеров состава $\text{Cu(II)Cu(I)(}\beta\text{-dik)}_3\text{L}_Q$.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, Цымбаренко Д.М., за помощь в проведении работы, а также персоналу научно-исследовательского вычислительного центра МГУ за доступ к суперкомпьютеру СКИФ-МГУ «Чебышёв».

Парамагнитные свойства легированного азотом диоксида титана, полученного методом пиролиза аэрозолей
Миннеханов Антон Анурович

студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, Москва, Россия
E-mail: minnekhanov@physics.msu.ru

В последние годы широкую популярность обрело использование в технологиях очистки воды или воздуха полупроводниковых наноматериалов. Одним из таких перспективных материалов является диоксид титана (TiO_2) [1]. Известно, что TiO_2 проявляет высокую фотокаталитическую активность, однако, только при ультрафиолетовом свете. Однако фотокаталитическая активность TiO_2 , легированного азотом, проявляется уже при солнечном свете [2].

В данной работе исследовались парамагнитные свойства TiO_2 , легированного азотом. Образцы были получены новым методом пиролиза аэрозолей А. Тарасовым (химический факультет МГУ). Исследования проводились на ЭПР-спектрометре BRUKER ELEXSYS-500 в Центре Коллективного Пользования МГУ.

На рис. 1 представлены спектры ЭПР исследуемых образцов с различной массовой долей прекурсора азота (мочевины) в исходном гидролизующем растворе.

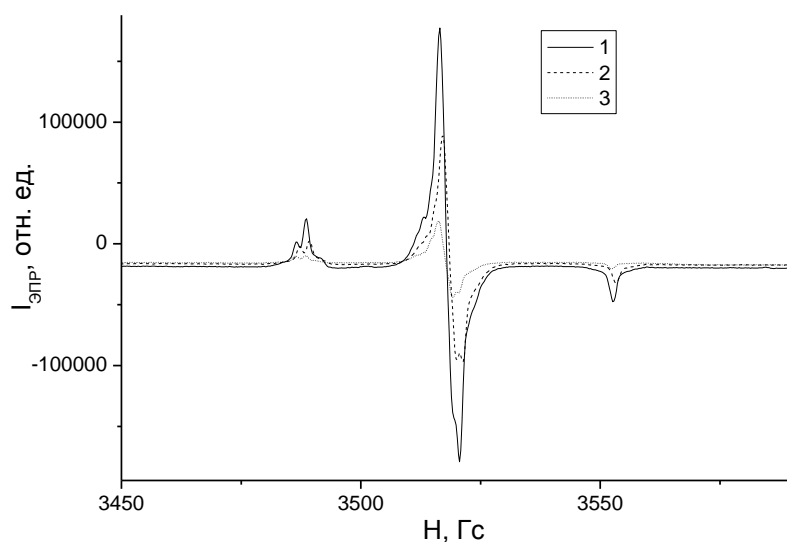


Рис.1 Спектры ЭПР TiO_2 , легированного азотом, с различной массовой долей прекурсора азота (мочевины) в исходном гидролизующем растворе: (1) -1, (2)-5, (3) -10.

Параметры сигналов ЭПР имели следующие значения: g-тензор – $g_1 = 2.009$, $g_2 = 2.0052$, $g_3 = 2.0036$; ширина линии ЭПР – $\Delta H_1 = 3.6$ Гс, $\Delta H_2 = 3.1$ Гс, $\Delta H_3 = 3.3$ Гс и

константы СТВ – $A_1 = 2.3$ Гс, $A_2 = 3.1$ Гс, $A_3 = 32$ Гс. Согласно литературным источникам [2] анизотропный сигнал ЭПР с указанными параметрами может быть приписан парамагнитным центрам, которые представляют собой атомы азота N (спин ядра $I=1$), внедренные в твердотельную матрицу в качестве атома замещения кислорода. Как видно из рис. 1, наблюдается необычная тенденция: интенсивность сигнала ЭПР (и, соответственно, концентрация азотных центров) падает примерно пропорционально росту содержания мочевины в растворе. Этот результат получен нами впервые и свидетельствует о том, что процесс внедрения атомов азота в матрицу TiO_2 носит сложный и многоступенчатый характер, требующий дальнейших детальных исследований.

Литература

1. В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков, М.А. Коротин, Е.В. Поляков // Физика Твёрдого Тела, т. **53**, вып. 7, 2011, 1284-1291.
2. С. Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi and E. Giamello // The Journal of Phys. Chem. B Letters, **109** (2005) 11414-11419.

Резкое усиление текстуры пленок кремния с ростом толщины пленки

Мойзых М.Е.

Аспирант

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

E-mail: moyzykh@gmail.com

Пленки кремния на сапфире (КНС) и других оксидных подложках активно изучались в 70х годах XX века в связи с бурным развитием полупроводниковой электроники. Было обнаружено, что пленки КНС обладают большей дефектностью в сравнении с гомоэпитаксиальными пленками Si. При этом отмечалось, что с увеличением толщины дефектность снижается [1], [2], однако количественно это наблюдение так и не было охарактеризовано.

В настоящее время явление гетероэпитаксиального роста кремния представляет большой интерес для процесса формирования текстурированных пленок кремния на металлических подложках с оксидными буферными слоями. Известно, что тонкопленочная структура Si/ γ -Al₂O₃/IBAD-MgO/Hastelloy демонстрирует очень высокую степень текстуры и, как следствие, электрофизические свойства и поэтому является перспективным материалом для солнечных элементов и электроники [3].

В данной работе методом CVD проводилось осаждение на монокристаллические подложки R-Al₂O₃, MgAl₂O₄, LaAlO₃ и др. Образцы исследовались методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, дифракции обратно отраженных электронов. Толщина пленок составляла 80-800 нм.

Было установлено, что степень текстуры пленок Si/R-Al₂O₃ находится в сильной зависимости от толщины. На рис.1 приведен график изменения ПШПВ рефлексов Si на ф-скане и кривых качания с толщиной пленок. Уширение пиков снижается с 1.8° (80-нм пленка) до 0.5° (800 нм) и практически не зависит от скорости роста (в диапазоне 5-30 нм/мин).

Микрофотографии пленок Si/R-Al₂O₃ показывают смену морфологии образцов с ростом толщины: тонкие пленки демонстрируют островковый характер поверхности, а более толстые пленки – сплошные, с образованиями неправильной формы.

Полученные результаты свидетельствуют о фундаментальном характере эффекта усиления текстуры полупроводника с толщиной и представляют непосредственный интерес для получения высокотекстурированных пленок на металлических подложках с буферным слоем.

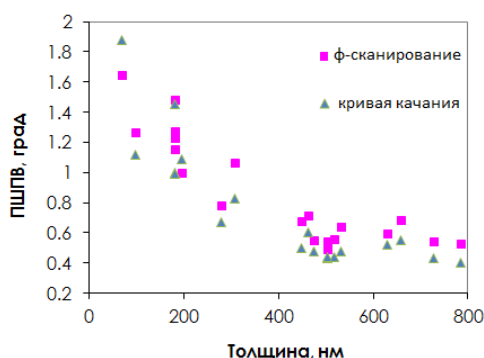


Рис. 1. Усиление текстуры кремния с ростом толщины пленки.

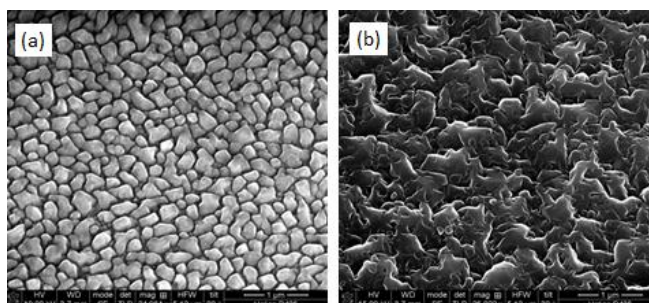


Рис. 2. Микроморфология поверхности пленок толщиной: (а) – 200 нм, (б) – 500 нм.

Литература

1. F. Ponce, J. Aranovich. ApplPhysLett, V.38 (1981) P.439.
2. D. Kranzler. ApplPhysLett, V.25 (1974) P.103.
3. Alp. T. Findikoglu, Woong Choi, Vladimir Matias. Adv. Mater, V.17 (2005) P.1527.

Упрочнение деревообрабатывающего инструмента. Тонкопленочные покрытия.

Свойства поверхности и характер износа инструмента в процессе резания

Мурашова И.В.¹, Селифанов С.О.², Поболь И.Л.³

1 аспирант, 2 сотрудник, 3 д.т.н.

*1 Физико-технический институт НАН Беларуси, 2 Научно-исследовательский центр «Плазмотег», 3 Физико-технический институт НАН Беларуси
e-mail: irynamurashova@gmail.com*

Резание древесных материалов отличается от резания металлических материалов. В первую очередь это связано с ухудшением теплоотвода в процессе резания. В настоящее время в деревообрабатывающей промышленности, наряду с инструментом из быстрорежущих сталей, широкое применение находит инструмент из твердого сплава. Его достоинствами являются высокие значения прочности и твердости. Однако, при работе с древесными материалами значений износостойкости недостаточно для обеспечения высокого качества резания.

Одним из способов повышения ресурса работы стального и твердосплавного инструмента является нанесение на них поверхность тонкопленочных упрочняющих покрытий, способных создать переходную зону между обрабатываемым материалом и резцом.

Цель работы - исследовать возможность повышения ресурса работы ножей в процессе резания древесных материалов, изучить механические свойства инструмента.

Предметом исследований является стальной деревообрабатывающий инструмент производства ОАО «Оршанский инструментальный завод» различной геометрии, а также твердосплавные режущие пластины марки Т04F со средней величиной зерна WC 0,5-0,8 мкм производства «Leuco» размером 20-30x12x1,5 мм, упрочненные методом катодно-дугового осаждения в вакууме из ускоренных потоков плазмы в НИЦ «Плазмотег» ФТИ НАН Беларуси покрытиями систем Ti-TiN.

Толщина наносимых слоев определялась путем предварительной частичной маскировки тушью образцов-свидетелей с последующим нанесением на них покрытий. Последующее частичное удаление покрытия выявляло толщину слоев.

Исследованы трибологические характеристики инструмента с покрытиями. Измерения коэффициентов трения ножей показали, что для стального неупрочненного инструмента он находится на уровне 0,7 – 0,8, для твердосплавного инструмента без покрытий 0,4-0,5. Значения коэффициентов трения для упрочненных ножей из стали и твердого сплава составляют 0,5-0,6 и 0,2 соответственно.

Исследование кромок инструмента без покрытий показали, что рельеф поверхности в исходном состоянии достаточно ребристый, что связано с заточкой инструмента в состоянии поставки.

Анализ морфологии как стального, так и твердосплавного инструмента показал, что после нанесения слоев, поверхность образцов сохраняет рельеф заточки в виде борозчатости. Толщина слоев на поверхности образцов составляет 4 – 6 мкм. После трибологических испытаний в зоне образования канавки износа наблюдается размытие борозд заточки инструмента, рельеф поверхности сглажен. Однако, учитывая отсутствие цветового перехода в этой области, результаты трибологических испытаний фиксируют мелкие скачкообразные изменения коэффициента трения, а не плавное его возрастание до уровня значений для твердосплавной поверхности, что говорит о неполном истирании покрытия в процессе износа.

Проведенные исследования свидетельствуют о высоких значениях стойкости тонкопленочных композиций к истиранию в процессе резания.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света для аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$, легированных Bi , In и Sn
Нгуен Хуи Фук^{1,2}

Аспирант

¹*Московский педагогический государственный университет,
факультет Физики и Информационных Технологий, Москва, Россия*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия*

E-mail: huiphuc1984@gmail.com

Материалы с фазовым изменением на основе халькогенидов, продолжающие оригинальные идеи Овшинского, широко используются в коммерческих целях в качестве активных слоев для хранения информации. Система Ge-Sb-Te (GST), и особенно соединение $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST225), доминирует в технологию записи, чтения и стирания данных в оптических дисках [1]. Эти материалы обеспечивают соответствующие температуры и времена фазовых переходов.

Для аморфных полупроводников известно, что введение некоторых легирующих элементов влияет на структуру ближнего порядка аморфной матрицы, электронные и оптические свойства, а также на скорость кристаллизации. Данная работа посвящена изучению влияния легирования Bi , In и Sn на молекулярную структуру аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Этот спектроскопический метод применяется для исследования тонкой структуры, физических характеристик и химического состава вещества и основан на изучении оптических мод. В результате анализа можно идентифицировать химические компоненты или изучать внутримолекулярные взаимодействия, наблюдая положение и интенсивность полос в спектре КРС.

Аморфные слои состава $Ge_2Sb_2Te_5$ были получены методом термического осаждения в вакуумной камере на подложки монокристаллического Si (100). Остаточное давление составляло 10^{-4} Па, максимальная температура испарителя была $630^\circ C$, температура подложки не превышала $50^\circ C$, что позволяло получать пленки в аморфном состоянии. В качестве исходного состава для напыления использовали поликристаллический $Ge_2Sb_2Te_5$, синтезированный из элементов полупроводниковой степени чистоты. Фазовый состав полученных аморфных пленок определялся по данным рентгенофазового анализа (Rigaku D/MAX, $Cu\ K\ \alpha$ $\lambda=0.15481$ нм).

Данные измерения проводились на комбинационном спектрометре Renishaw 1000. Диодный лазер (785 нм) служили источником возбуждения. Диаметр пятна лазерного пучка составлялся 1 мкм. Были получены спектры для тонких пленок GST225 и GST225 – Bi , In , Sn с различными массовыми долями легирующей примеси (0,5% и 3%) в диапазоне $30-450\ cm^{-1}$.

Анализ спектров КРС аморфных пленок GST225 выявил три основных пика в районе 78 , 125 и $153\ cm^{-1}$ и один слабый дополнительный пик вблизи $300\ cm^{-1}$. Легирование 0,5% In приводит к сдвигу всех пиков в область коротких волновых чисел, чего не наблюдается в случае других примесей, при этом пик вблизи $300\ cm^{-1}$ становится более интенсивным. Кроме того, при легировании Sn и Bi появляются новые пики в районе 107 и $133\ cm^{-1}$, соответственно.

Работа поддержана РФФИ (проект 11-03-00269). Выражаю благодарность проф. Козюхину С.А. (ИОНХ РАН) и Veres M. (Институт физики твердого тела и оптики ВАН, г.Будапешт)

Литература

1. K. S. Andrikopoulos, S. N. Yannopoulos, A. V. Kolobov, P. Fons, and J. Tominaga. Raman scattering study of GeTe and $Ge_2Sb_2Te_5$ phase-change materials // J. Phys. Chem. Solids. 2007, № 68, p. 1074-1078.

Особенности гидратации и твердения композиционных вяжущих автоклавного твердения при использовании наногетерогенного минерального сырья

Неижмакова Е.А., Пальшина Ю.В., Фомина Е.В.

Студент

*Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова,
Белгород, Россия*

E-mail: fomina.katerina@mail.ru

При производстве газобетонов автоклавного твердения важен момент формирования поровой структуры, который происходит в начальные этапы твердения. Оперирование химическими реакциями в композиционном вяжущем позволит управлять процессами газообразования и твердения композита. В сырьевой смеси для производства газобетонов имеется значительное количество кварцевого песка, который в силу своей инертности при обычных температурах не проявляет себя в реакциях гидратации и твердения вяжущего. Рациональным путем подхода к синтезу композиционных вяжущих и строительных материалов из них является использование природных наноструктурированных сырьевых пород, под которыми понимаются наногетерогенные минеральные компоненты природного происхождения, к ним относят перлиты и цеолитизированные туфы [1], по химическому составу это алюмосиликатные породы. Нанодисперсный размер в цеолитизированных туфах и перлитовой породе определяли при помощи спектрального метода, в котором размер частиц рассматривали по свойствам коллоидного раствора. Исходя из калибровочной кривой Геллера, значительное количество частиц туфов находится в области 80–100 нм. Перлитовые породы, в основном, сложены из нанокристаллического кристобалита со средним размером кристаллитов до 1,5 нм.

Особенности строения частиц наногетерогенных пород и избыток свободной поверхностной энергии обуславливают их высокую химическую активность. Анализ активности пород по методу Запорожца показал, что степень поглощения СаО цеолитов составила – 30 мг/г, перлитов – 40 мг/г, т.е. они обладают высокой пуццолановой активностью. Сроки схватывания сырьевых смесей в присутствии этих пород сокращаются на 20 минут, таким образом, возможно оперировать гидратацией и твердением вяжущего. Высокая реакционная способность пород позволяет связывать гидроксид кальция, вносимый известью, в первичные новообразования гидросиликатов кальция при обычных температурах уже в начальный период твердения сырца, которые в дальнейшем в процессе гидротермальной обработки при наличии геля кремниевой кислоты образуют более стабильные кристаллические структуры.

Экспериментально подтверждено, что введение наногетерогенного сырья в количестве 10–15% позволяет увеличить прочность композиционного вяжущего на 25%, ячеистого бетона на 30–40% при неизменной плотности. Регулирование процессов газовыделения и схватывания смеси вяжущего позволяет получать газобетоны с оптимальной и стабильной поровой структурой без усадки сырца.

Оперируя фазовыми и размерными гетерогенностями сырьевого комплекса при синтезе композитов строительного назначения автоклавного твердения, возможно изменять механизмы фазообразования на каждом из структурных уровней изолированно, а в системе в целом. По результатам рентгенофазового анализа при синтезе изделий в автоклавных условиях в присутствии алюмосиликатных фаз, вносимых с применяемыми сырьевыми компонентами, формируется кристаллическая связка преимущественно из высокопрочных тоберморитоподобных гидросиликатов и гидрогранатов кальция с игольчатой морфологией кристаллов, способствуя микроармированию изделия.

Изучение силикатных автоклавных материалов с использованием наноструктурированного модификатора в условиях высокотемпературных воздействий

Нелубова В.В., Безродных М.В.

*Старший научный сотрудник, канд. техн. наук; студент
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
архитектурно-строительный институт, Белгород, Россия
E-mail: nelubova@list.ru*

В настоящее время широко распространена кладка из силикатного кирпича. По техническим требованиям максимальная температура применения силикатного кирпича не должна превышать 550 °С. Но пожары – явление довольно частое и температура при них может достигать 1000–1500 °С, поэтому проблема влияния высокой температуры на конструкции из силикатного кирпича весьма актуальна.

Одним из решений данной проблемы представляется введение в формовочную смесь некоторого количества наноструктурированного вяжущего (НВ). Установлено, что введение 10 % НВ в качестве наноструктурированного модификатора в плотные силикатные материалы существенно повышает основные технико-эксплуатационные характеристики [1]. Ещё одним положительным эффектом от введения НВ в состав силикатного вяжущего является поведение материала под длительным воздействием высоких температур, что не менее важно [2].

Для проведения эксперимента были заформованы образцы контрольного и экспериментального состава (с оптимальным содержанием модификатора). Из восьми изготовленных образцов два не подверглись испытанию, для того чтобы определить прочностные характеристики материала до температурного воздействия. Остальные образцы были испытаны в лабораторной муфельной печи. Часть образцов нагревались до температуры 200 °С и выдерживались в печи полчаса, затем извлекались из неё. Следующая партия нагревалась до температуры 550 °С и выдерживалась полчаса, а затем извлекалась из печи. Остальные образцы нагревались до 1000 °С по той же схеме. После остывания образцы испытывались на прочность при сжатии. По результатам испытаний остаточная прочность образцов экспериментального состава выше, чем контрольного на 67,8 %, что способствует увеличению длительности существования конструкции, выполненной из силикатных материалов, при высокотемпературном воздействии.

Исследованием было установлено, что фазовый состав новообразований в силикатных автоклавных материалах с использованием НВ представлен гидросиликатами тоберморитовой группы. Тоберморит синтезируется в условиях автоклавной обработки при температуре 100–200 °С. Дегидратация тоберморита происходит постепенно, при 120 °С остается около 1 моля воды, при 300 °С – 0,5 моля, при 600–700 °С теряет воду полностью. Можно предположить, что при воздействии высоких температур на силикатные автоклавные материалы происходит перекристаллизация ксонотлита в тоберморит, что и доказывается остаточной прочностью образцов силикатных материалов с наноструктурированным модификатором.

Литература

1. Нелубова В.В. Повышение эффективности производства силикатных автоклавных материалов с применением нанодисперсного модификатора // Строительные материалы. 2008. №9. Наука. №11. С. 89.
2. Алфимова Н.И. Повышение эффективности стеновых камней цементных с учетом использования композиционных вяжущих и отходов алмазобогащения: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 15.05.2007; защищена 16.07.2007. БГТУ им. В.Г. Шухова, 2007. 24 с.

Лазерный синтез тонких углеродных пленок на поверхности прозрачных материалов

Антипов А.А., Кучерик А.О., Кутровская С.В., Осипов А.В.

ассистент, к.ф.-м.н. доцент, мнс, аспирант

*Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых,
факультет прикладной математики и физики, Владимир, Россия*

e-mail: patifon@mail.ru

Синтез прозрачных углеродных нанопокровов одно из перспективных направлений получения гибких контактов и мониторов. В настоящее время для решения данной задачи активно применяются методы синтеза графеновых пленок из метан-водородной смеси на никелевой или медной фольге [1].

Разработанный в работе [2] способ лазерного синтеза углеродных нановолокон при лазерном воздействии на углеродные мишени, помещенные во внешнее постоянное электрическое поле (с напряжением U до 1000В), позволяет получать углеродные нановолокна различной длины (до 2мм) и диаметра (от 5нм), также в атмосферном воздухе.

Для исследования структуры осажденного слоя использовалась атомно-силовая микроскопия (АСМ).

Структура осажденного слоя, также изменялась в зависимости от расстояния между подложкой и сеткой и разности потенциалов между сеткой и мишенью. При $U = 600В$ и расстоянии между сеткой и подложкой 2мм в процессе осаждения формируется слой, состоящий из отдельных углеродных наночастиц со средним размером 250нм. Слой плотно заполняет поверхность; анализ показывает, что 312 частиц такого размера располагаются в исследуемой области размером 20х20мкм (рис. 1).

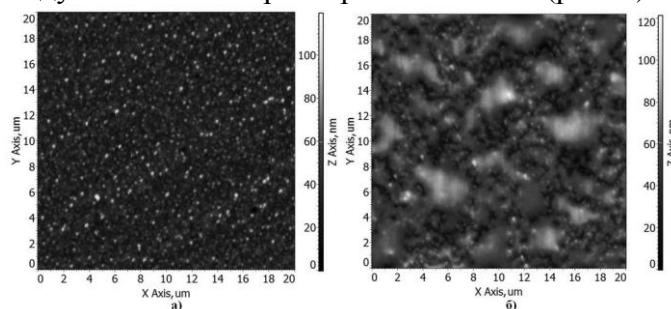


Рис.1. АСМ-изображения осажденного наноструктурированного слоя углерода: а) расстояние между сеткой и подложкой 2мм; б) $U = 600В$ расстояние между сеткой и подложкой 1мм.

В данной работе продемонстрирована возможность получения прозрачных наноструктурированных углеродных покрытий, состоящих из углеродных нанотрубок и/или наноструктурированных массивов углеродных наночастиц при лазерном напылении. Полученные нанопокровы с управляемой топологией могут быть использованы для изготовления проводящих прозрачных слоев нужной конфигурации на поверхности стеклянной поверхности, в том числе и для гибких дисплеев.

Литература

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene. Nature Materials, 2007, v.6, No.3, p.183-191.

2. А.А. Антипов, С.М. Аракелян, С.В. Кутровская, А.О. Кучерик, А.В. Осипов, В. Г. Прокошев, А.А. Щекин. Лазерный синтез углеродных нановолокон и нанокластеров // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6. – №3-4.

Диэлектрический отклик в сложных оксидах типа $AB'_{1/2}V''_{1/2}O_3$ и $AB'_{1/3}V''_{2/3}O_3$

Павленко А.В., Павелко А.А., Таланов М.В.

Аспирант, зав. лаб. (к.ф.-м.н.), аспирант

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,

Ростов-на-Дону, Россия

dipoleglass@gmail.com

Сложные оксиды со структурой типа перовскита с общими формулами $AB'_{1/2}V''_{1/2}O_3$ и $AB'_{1/3}V''_{2/3}O_3$ характеризуются, в большинстве случаев, уникальными диэлектрическими свойствами в окрестности температуры сегнетоэлектрического (СЭ) перехода при $T = T_m$, что, чаще всего, связывается с флуктуациями химического состава объекта по объему вследствие отсутствия упорядочения в В-подрешетке. Одними из самых интенсивно изучаемых материалов указанного типа являются $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PFN) и $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PMN), которые были открыты и впервые изучены группой советских ученых под руководством Г.А. Смоленского в конце 50-х годов XX в. Оба этих соединения, а также твердые растворы (ТР) на их основе представляют не только научный, но и практический интерес. Однако, ввиду отсутствия однозначных данных о природе фазовых переходов (ФП) в PFN и ТР на основе PMN- $PbTiO_3$ (PT) (находящихся вблизи морфотропной фазовой границы), исследование особенностей диэлектрических спектров, дающих ценную информацию о температурно-частотной динамике процессов, происходящих в указанных соединениях, до сих пор представляется актуальным. В связи с вышесказанным, целью данной работы явилось установление закономерностей формирования диэлектрических свойств в керамиках на основе PFN и PMN-PT.

Исследуемые образцы PFN получены по обычной керамической технологии. Керамики системы PMN- $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PNN)- $PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ (PZN)-xPT с $x = 0,25 \div 0,40$ получали твердофазным синтезом с элементами колумбитного метода. Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре ДРОН-3. Измерения комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ (ϵ' и ϵ'' – действительная и мнимая части ϵ^* соответственно) производили с помощью импеданс-метра Novocontrol ALPHA A High-Resolution Dielectric Analyzer.

Рентгенофазовый анализ показал, что получены беспримесные керамические образцы. PFN обладает ромбоэдрической, а PMN-PNN-PZN-PT – гетерофазной (с сосуществующими псевдокубической и тетрагональной) структурами при комнатной температуре. При этом в обоих объектах отсутствуют сверхструктурные рефлексy на рентгенограммах, что указывает на неупорядоченность в В-позиции. Однако, наблюдается существенная разница в динамике поведения ϵ^* в окрестности T_m (рис).

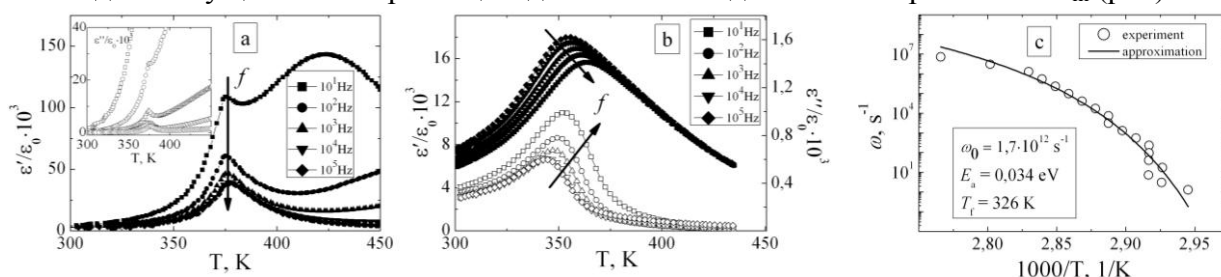


Рис. Зависимости $\epsilon'/\epsilon_0(T)$ и $\epsilon''/\epsilon_0(T)$ (ϵ_0 – диэлектрическая постоянная) керамики PFN (a), PMN-PNN-PZN-PT (b) и зависимость $\omega_m(1/T)$ (c), демонстрирующая выполнение закона Фогеля-Фулчера.

В работе проведен анализ и аппроксимация полученных экспериментальных данных, обсуждается возможные причины наблюдаемых различий в поведении ϵ'/ϵ_0 и ϵ''/ϵ_0 изучаемых соединений в окрестности T_m , которые могут свидетельствовать о принципиально различных механизмах, ответственных за диэлектрический отклик в окрестности ФП в сложных оксидах типа $AB'_{1/2}V''_{1/2}O_3$ и $AB'_{1/3}V''_{2/3}O_3$.

Структура и магнитные свойства инварного Fe-Ni сплава после механоактивации

Павленко Людмила Сергеевна

Студент

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,

инженерно-физический факультет, Киев, Украина

E-mail: ljudmila_pavlenko@mail.ru

В наше время инварные сплавы являются перспективным направлением науки и техники. Необычный характер изменения свойств в сплавах на основе железо-никель широко используется в различных отраслях промышленности. В метрологии, криогенной, радиоэлектронной технике и геодезии часто не могут обойтись без сплавов со значениями α (коэффициент теплового расширения) не менее $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В этих случаях значения α , близкие к нулевому, диктуются условиями эксплуатации, требованиями обеспечить высокую точность измерительного инструмента, стабильность эталонов длины, высокую устойчивость работы газовых лазеров, эксплуатационную надежность трубопроводов для транспортировки сниженных газов и т.п.

Целью данной работы было выяснить влияние пластической деформации на структуру и свойства инварного сплава Fe-36%Ni. Механоактивация производилась в планетарной мельнице Retsch PM 100, время размола 16 часов. Было проведено исследование методами рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализа, металлографии, магнитной восприимчивости, дюротрии.

Рентгеноструктурный анализ показал, что сплав Fe-36%Ni находится в аустенитном состоянии. Методом металлографического и электронно-микроскопического анализа определен средний размер зерен порядка 50 - 80 мкм.

Методом магнитной восприимчивости была определена температура Кюри исследуемого сплава, которая составляла $T_C = 475 \text{ K}$.

За данными дюротрических измерений установлено влияние диспергирования структуры методом размола на упрочнение сплавов, и увеличение микротвердости исследуемого сплава.

Литература

1. Захаров А.И. Физика прецизионных с особыми тепловыми свойствами. М: Металлургия, 1986, с.237.

О возможности использования коаксиального ускорителя для синтеза ультрадисперсных углеродсодержащих материалов

Пак Александр Яковлевич

аспирант

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Энергетический институт, Томск, Россия

E-mail: alexpk@sibmail.com

В настоящее время известно множество сверхтвердых материалов, таких как карбид кремния, карбид бора, а также нитрид углерода со стехиометрией C_3N_4 в вопросах существования которого вот уже более чем 30 лет остаются неоднозначные выводы [1]. В работе [2] показана возможность синтеза ультрадисперсных фаз системы углерод-азот в гиперскоростной (до 10^4 м/с) струе углеродной электроразрядной плазмы, генерируемой сильноточным (до 10^5 А) импульсным коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ) и истекающей в азотную атмосферу [2]. При этом разрабатываемая технология имеет существенный недостаток в виде вольфрамового центрального электрода ускорителя, который в результате электроэрозии металла загрязняет продукт фазами на основе вольфрама, что затрудняет анализ продукта.

В результате серии опытов конструкция КМПУ была пересмотрена с целью генерации углеродной плазмы без металлических примесей. Новые конструктивные особенности ускорительной системы позволили провести оценочные опыты по синтезу в системах бор-углерод, кремний-углерод, углерод-азот. Результаты аналитических исследований продуктов синтеза приведены в виде снимков с просвечивающего электронного микроскопа (ТЕМ-снимки) на рисунке 1.

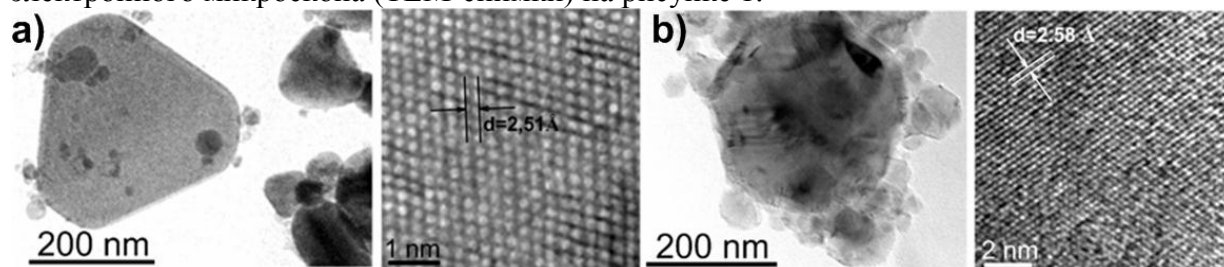


Рис.1. Микроэлектронные снимки синтезированных объектов: частицы карбида кремния (а), частицы карбида бора (б).

По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (Jeol JEM2100F) при помощи разработанной ускорительной системы возможен синтез ультрадисперсных карбида кремния и карбида бора. Также установлено образование частиц уплощенной округлой формы со средними размерами до 350 нм, аналогичных ранее идентифицированным [2] как структуры, соответствующие теоретической структурной модели αC_3N_4 [3]. Настоящие данные просвечивающей электронной микроскопии подтверждаются результатами рентгеновской дифрактометрии.

Таким образом, по совокупности представленных данных с большой уверенностью можно утверждать, что при помощи разработанной ускорительной системы возможен плазмодинамический синтез кристаллических фаз систем бор-углерод, кремний-углерод, углерод-азот, в частности ультрадисперсных фаз карбида кремния, карбида бора, а также фазы на основе углерода и азота, наиболее близко соответствующей расчетной структурной модели нитрида углерода αC_3N_4 .

Литература

1. Goglio G., Foy D., Demazeau G. State of Art and Recent Trends in Bulk Carbon Nitride Synthesis // Materials Science and Engineering R Reports. Vol. 58, №6, 2008. P.195-227.
2. Sivkov A.A., Naiden E.P., Pak A. Ya. Dynamic synthesis of ultradispersed crystalline phases of the C-N system // Journal of Superhard materials. vol.31, №5, 2009. p.300-305.
3. Teter D.M., Hemley R.J. Low compressibility carbon nitride // Science. 1996. V. 53. № 271. P. 53-55.

Определение и прогнозирование упругого поведения композиционного материала методом граничных элементов

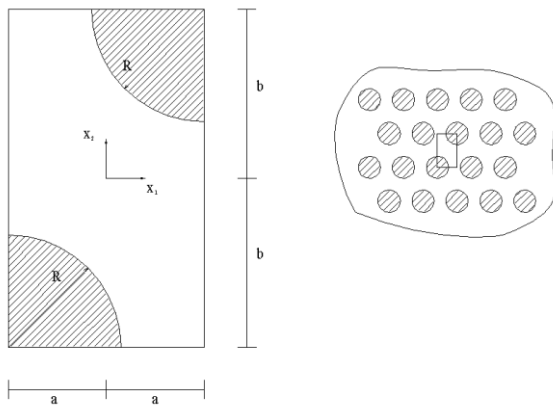
Пальков Роман Сергеевич

Аспирант

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
физико-технический факультет, Саратов, Россия

E-mail: romankzcs@list.ru

Данное исследование проводилось на примере композиционного материала методом граничных элементов (МГЭ). Используя МГЭ, прогнозируются механические характеристики будущего нанокompозита по свойствам, входящим в его состав компонентов. Для упрощения рассматривается модель гексагональной области с кремниевыми включениями в матрицу из алюминия. Целью данной работы является разработать методику вычисления эффективных упругих модулей непрерывных моделей композиционных материалов с использованием МГЭ. На рис. 1 показана единичная ячейка, используемая для данной гексагональной области. Существуют многочисленные варианты выбора геометрии единичной ячейки. Мы выбираем максимально удобный вариант для определения граничных напряжений и смещений.



Единичная ячейка это прямоугольник с размерами $2a \times 2b$ с $b = \sqrt{3}a$. Две четверти круглых упругих включений (волокон) радиуса R показаны на рисунке штриховкой. Двухмерный объёмный модуль и модуль сдвига были вычислены после решения двух фундаментальных краевых задач с предписанными средними напряжениями и деформациями. По данному алгоритму была составлена программа и проведены математическое моделирование и расчеты.

Рис. 1 – Единичная ячейка гексагональной структуры

Таблица 1 результаты вычислений эффективных упругих модулей

ϕ_2	E_e/E_1	G_e/G_1	k_e/k_1	ν_e
0.1	1.03902	1.04701	1.01482	0.50359
0.2	1.07820	1.09819	1.02019	0.48759
0.3	1.12000	1.15219	1.03017	0.47286
0.4	1.16588	1.21026	1.04599	0.45958
0.5	1.21146	1.26915	1.06079	0.44628
0.6	1.26254	1.33899	1.07138	0.41864

В таблице 1 представлены результаты эффективных упругих модулей (E_e/E_1 , G_e/G_1 , k_e/k_1) для различных концентраций $0 \leq \phi_2 \leq 0,6$. Таким образом, можно подвести следующие итоги: главным фактором изменения упругих модулей является концентрация включения. При увеличении концентрации происходит увеличение E_e/E_1 , G_e/G_1 , k_e/k_1 , в то время как значение ν_e снижается.

Литература

1. Becker A.A., The Boundary Element Method in Engineering, McGraw-Hill, New York, 1992).
2. J.J. Eischen S. Torquato, Determining Elastic Behavior of Composites by the Boundary Element Method. J. Appl. Phys., Vol. 74, №1, 1 July 1993. p. 159-170.

Магниторезистивные твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$: синтез и свойства

Пенкина А.И., Мальцева А.А.

Студенты

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

e-mail: nastya-penkina@yandex.ru, aam93@ya.ru

Манганиты, легированные одновалентными и двухвалентными металлами, обладают рядом интересных и практически важных свойств: наличие фазового перехода металл-полупроводник и ферромагнетик-парамагнетик, магнетосопротивление, т.е. зависимость электрического сопротивления от внешнего магнитного поля. Это позволяет использовать такие соединения как рабочий элемент сенсоров магнитного поля и определять напряженность магнитного поля, измеряя сопротивление образца. Температура фазового перехода ($T_{\text{Кюри}}$) зависит от легирующего элемента и его концентрации. В нашей работе мы осуществляем легирование LaMnO_3 калием, потому что фазовый переход металл-полупроводник находится вблизи комнатной температуры.

Синтез твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ является сложной задачей, он проводится при высокой температуре (1000-1250°C), в течение длительного времени (6-36ч.) и сопровождается частичным испарением оксида калия - легколетучего компонента. Чтобы свести к минимуму его потери, проводят синтез в засыпке.

Целью нашей работы является выяснение количества калия, которое улетучивается в процессе синтеза, потому что, согласно литературным данным, свойства $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ сильно зависят от состава, в частности температура Кюри (Рис.1). Нанесенные на данный график результаты разных авторов имеют весьма значительный разброс, который отражает зависимость T_c от температурно-временного режима синтеза и слабоконтролируемые потери калия из образцов.

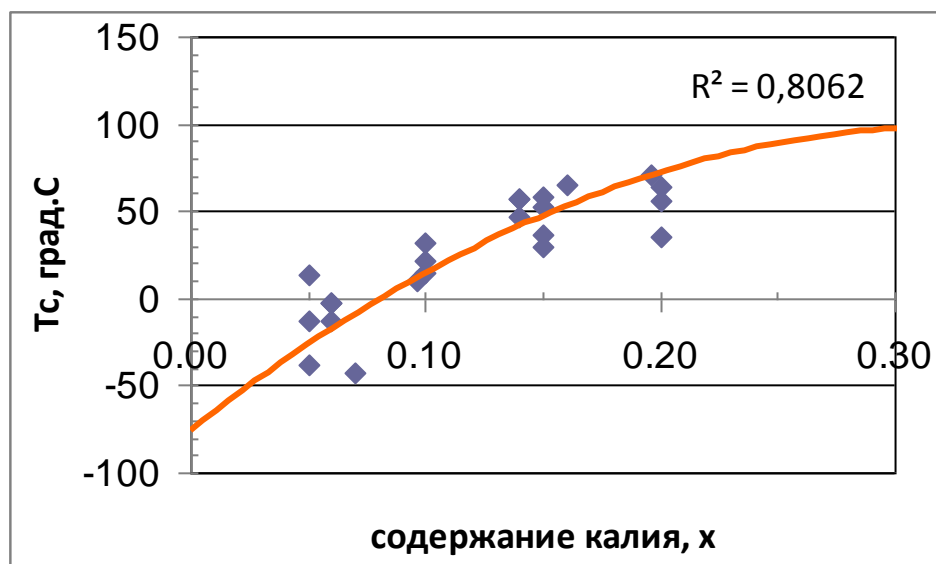


Рис.1. Зависимость температуры Кюри (T_c) от состава $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$ (по лит. данным)

Для контроля состава проведен химический анализ методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Приготовлена серия калибровочных образцов, построены калибровочные графики, которые оказались линейными в исследованном диапазоне концентраций. Проанализированы образцы твердых растворов, приготовленные при различных температурах (800-1200°C), в течение 1-20ч. В докладе приведены данные по химическому составу образцов твердых растворов, термообработанных в различных условиях.

Гомоэпитаксиальные наноструктуры оксида цинка

Плахова Татьяна Вячеславовна

Студент 4 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: tatiana.v.plakhova@gmail.com

Оксид цинка - прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3.3 эВ. Благодаря высокой энергии связи экситона (60мэВ), даже при комнатной температуре в ZnO наблюдается излучательная рекомбинация экситонов, которой соответствует узкий и интенсивный пик на спектре люминесценции около 380 нм. Поэтому оксид цинка является перспективным материалом для создания светодиодов и лазеров, излучающих в ближнем УФ-диапазоне.

Современные светодиоды имеют слоистую структуру: на подложку последовательно напыляются токопроводящий слой полупроводника *n* типа, активный слой (обладающий характерной шириной запрещенной зоны), и токопроводящий слой *p* типа. Оксид цинка, синтезированный путем химического осаждения из пара, обладает совершенной структурой и интенсивной УФ-люминесценцией, что делает его подходящим материалом для активного слоя светодиода, излучающего в УФ-видимом диапазоне. Однако при попытках синтеза слоистой структуры на основе ZnO возникает проблема получения гомо- и гетероперехода с небольшой концентрацией дислокаций несоответствия, возникающих вследствие различия параметров решеток двух материалов.

В данной работе предложено проводить рост оксида цинка из газовой фазы на массиве наностержней ZnO, предварительно осажденном на подложку при помощи низкотемпературного метода из раствора. Наностержни, полученные по данной методике, растут перпендикулярно подложке и имеют достаточно высокую проводимость, что делает их хорошим гомоэпитаксиальным контактом к оксиду цинка, полученному из газовой фазы.

Для роста наностержней из раствора кремниевую подложку со слоем предварительно нанесенных затравок (наночастицы ZnO размером до 50 нм) поместили в герметичный сосуд и залили смесью 20% водного раствора этилендиамина $(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_2$ и 0.5М водного раствора ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Сосуд поместили в сушильный шкаф при температуре 110°C на 2 ч. На подложке – массив вертикально ориентированных наностержней.

Далее образец с массивом вертикально ориентированных наностержней поместили 2-х зонную трубчатую печь в зону с более низкой температурой. Синтез проводили в атмосфере Ag/O_2 с металлическим цинком в качестве прекурсора.

Полученную наноструктуру исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и фотолюминесцентной спектроскопии. По данным РЭМ гибридные нанокристаллы имеют гексагональную огранку, что доказывает эпитаксиальный рост нанокристаллов. Анализ спектров фотолюминесценции показал относительное увеличение интенсивности УФ пока после осаждения наностержней из пара, что говорит о возможности использования гомоэпитаксиальных наноструктур на основе ZnO в светодиодных устройствах УФ-видимого диапазона.

Получение тонких пленок мультиферроика RFe_2O_4 ($R=PЗЭ$)

Плохих Александр Владимирович

Студент 2 курса

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: plokhikh.a.v@mail.ru

Магнитоэлектрические материалы обладают одновременно магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями, благодаря чему могут найти широкое применение в новой области электроники – спинтронике. Фазы RFe_2O_4 ($R = Lu, Yb$) рассматриваются как перспективные магнитоэлектрики, поскольку они обладают сегнетоэлектрическим и ферромагнитным упорядочениями с высокими температурами Кюри (для $LuFe_2O_4$ $T_c=350$ К, $T_c=240$ К, соответственно). В литературе хорошо описаны получение и свойства RFe_2O_4 в объемном виде, в частности показано, что эти фазы термодинамически устойчивы в узком интервале низких значений pO_2 . В тонкопленочном состоянии методом импульсного лазерного осаждения при низком pO_2 была получена только фаза $LuFe_2O_4$.

Целью настоящей работы является синтез и исследование тонких эпитаксиальных пленок RFe_2O_4 ($R= Dy, Ho, Er, Lu$). Синтез осуществляется путем осаждения методом МОСVD прекурсорных тонких пленок системы $R-Fe-O$ ($Lu:Fe=1:2$) с их последующим отжигом при низком парциальном давлении кислорода. На данном этапе работы были получены прекурсорные пленки $R-Fe-O$ ($R=Dy, Ho, Er, Lu$) на подложках $(111)ZrO_2(Y_2O_3)$, $(111)MgO$, $(111)MgAl_2O_4$, $(0001)Al_2O_3$ при различных условиях осаждения. Осаждение проводили из пара дипивалоилметанатов $R(thd)_3$ и $Fe(thd)_3$, смешанных в заданном стехиометрическом отношении и после импульсного испарения поступавших в реактор с горячими стенками. Все прекурсорные пленки были изучены методами рентгено-спектрального и рентгенофазового анализа. На этапе низкокислородного отжига исследовались только образцы системы $Lu-Fe-O$.

С помощью РФА показано, что в оптимизированных по катионному составу прекурсорных пленках содержатся фазы гексагонального феррита $LuFeO_3$ (фаза, стабилизированная эпитаксией) и Fe_2O_3 . При последующем отжиге с геттером Fe/FeO при температурах $T=800$ и $890^\circ C$ наблюдалось частичное восстановление ионов $Fe(III)$ до $Fe(II)$ и образование фазовых ансамблей, включавших искомую фазу $LuFe_2O_4$. Так, после отжига при $890^\circ C$ полученные пленки состояли из смеси оксидов $LuFe_2O_4$, FeO и Lu_2O_3 (а), а при $800^\circ C$ из $LuFe_2O_4$, $Lu_2Fe_3O_7$ и Fe_3O_4 (б). Оба фазовых ансамбля соответствуют имеющимся в литературе фазовым диаграммам [1] и образуются по равновесным реакциям восстановления (а) и окисления (б) фазы $LuFe_2O_4$. Следовательно, для получения однофазной пленки $LuFe_2O_4$ восстановительный отжиг пленок-прекурсоров следует проводить в промежуточных условиях ($\sim 850^\circ C$). Установлено, что фаза $LuFe_2O_4$ растет в ориентированном виде относительно подложки $ZrO_2(Y_2O_3)$: $\langle 0001 \rangle LuFe_2O_4 // \langle 111 \rangle ZrO_2(Y_2O_3)$.

Синтез и характеристика кальций свинцового медьсодержащего гидроксиапатита

Погосова М.А.

Аспирант 1 з/о

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

E-mail: pogosova.m.a@yandex.ru

С 2001 года известны материалы со структурой апатита, легированные ионами меди [1]. Известно, что легирование ионами меди приводит к возникновению окраски. Было также установлено, что химический состав матрицы исходного апатита и условия термообработки влияют на спектр окраски. Было замечено, что уменьшение параметров кристаллической решетки приводит к смещению окраски из голубой в красно-желтую область [1,2,3]. Однако большой интерес вызывает влияние не только параметров решетки, но и природы элементов на возникновение и качество окраски.

Натрий свинцовый апатит был синтезирован мокрым методом и затем подвергся прокаливанию при различных температурах с добавлением оксида меди. Также был проведен дифференциальный термический анализ полученного апатита. Фазовый состав материала определялся методом РФА. Окраска полученного материала очень бледная желтая и обусловлена, вероятно, наличием небольших количеств оксида свинца. Было также получено стекло, которое при остывании приобрело темно-серый цвет с металлическим отливом.

Литература

1. Kazin P.E., Karpov A.S., Jansen M., Nuss J., Tretyakov Y.D. Crystal structure and properties of strontium phosphate apatite with oxocuprate ions in hexagonal channels // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003. В. 629. S. 344-352.
2. Kazin P.E., Karpov A.S., Jansen M., Nuss J., Tretyakov Y.D. Synthesis, crystal structure and properties of calcium and barium hydroxyapatites containing copper ions in hexagonal channels // *Solid State Sciences.* 2003. V. 5. P. 1277
3. Pogosova M.A., Kazin P.E., Tretyakov Y.D. Synthesis and Characterisation of Copper Doped Ca-Li Hydroxyapatite // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 2011. doi:10.1016/j.nimb.2011.08.048

Синтез ферритов состава $Ni_{1-x}Fe_{2+x}O_{4+\delta}$ для газовых сенсоров

Подголина Дарья Константиновна

Студентка 2 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: d.podgolina@gmail.com

Ферриты являются хорошо изученной группой материалов, которые в основном применяются в электромагнитных устройствах. Ферриты имеют преимущества использования в резистивных газовых сенсорах по сравнению с традиционными сенсорными материалами на основе полупроводниковых оксидов металлов. Основным преимуществом является возможность регулировать их зонную структуру и природу активных центров на поверхности, изменяя катионный состав. Изменение соотношения железа и никеля в ферритах приводит к увеличению количества и изменению природы кислотных и основных центров на поверхности, что влияет на проводимость образцов при экспозиции в газовой смеси. В свою очередь, увеличение проводимости является преимуществом для практического применения материала в качестве резистивных газовых сенсоров.

Данная работа посвящена детальному анализу влияния состава ферритов $Ni_{1-x}Fe_{2+x}O_{4+\delta}$ ($x=0;0.05;0.1;0.2;0.5;-0.05;-0.1$), полученных методом пиролиза аэрозоля, на их сенсорные свойства.

Исследование выполняли методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота. Провели исследование сенсорных свойств ферритов по отношению к NH_3 методом измерения электропроводности при различных температурах и концентрациях аммиака (Рис.1).

В ходе работы синтезировали нанокристаллические порошки ферритов $Ni_{1-x}Fe_{2+x}O_{4+\delta}$ ($x=0;0.05;0.1;0.2;0.5;-0.05;-0.1$) с размерами сферических агломератов 500-800нм, размерами кристаллитов фазы со структурой шпинели 3-17 нм и величиной удельной поверхности порядка $20 \text{ м}^2/\text{г}$. Были получены данные по сенсорной активности для исследуемых образцов.

В ходе проведенных исследований по изменению сенсорного сигнала установили, что отклонение состава от стехиометрического, как в положительную, так и в отрицательную сторону, приводит к увеличению сенсорного сигнала. Наибольший сенсорный сигнал наблюдается при температурах в диапазоне 250-350°C для образцов с наибольшим отклонением состава от стехиометрического.

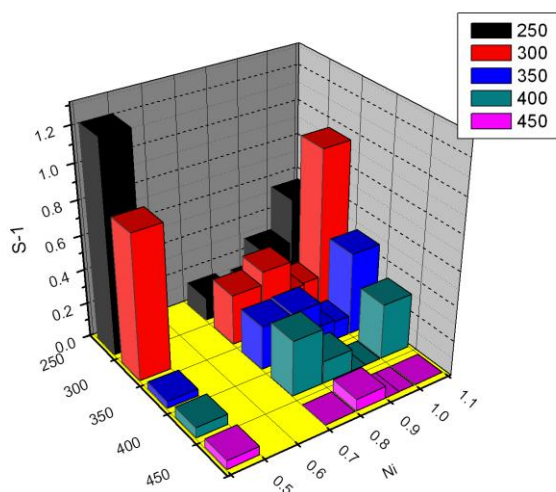


Рис.1. Зависимость сенсорного сигнала от состава феррита и температуры.

Использование комплексного порообразователя при производстве ячеистого бетона

Прасолова Е.О., Копица Е.В.

студенты 4-го курса

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г.Шухова,
Архитектурно-строительный институт, Белгород, Россия*

E-mail: katgirl007@mail.ru

Одним из перспективных направлений повышения технико-экономической эффективности ячеистого бетона является получение сухих строительных смесей для его производства, которые имеют неоспоримые преимущества и высокую эффективность как в технологическом, так и в экономическом плане. Применение сухих строительных смесей для неавтоклавных ячеистых бетонов является в настоящее время актуальным и дает возможность широкого внедрения прогрессивного и нужного материала с высокими эксплуатационными свойствами [1].

Сухие строительные смеси подразумевают применение порошкообразных порообразователей. Анализ порообразователей, имеющих широкое распространение как на отечественном, так и на зарубежном рынке, свидетельствует о том, что наибольшее количество пенообразователей приходится на жидкие добавки, в то же время среди газообразователей наибольшее распространение имеют поризаторы, требующие приготовления алюминиевой суспензии, а выбор порошкообразных порообразователей не велик.

Для производства эффективных неавтоклавных ячеистых бетонов на основе сухих строительных смесей предложено применение механохимического способа поризации, являющегося наиболее благоприятным для создания рациональной структуры поризованного композита, за счет использования комплексного порообразователя [2].

Пеногазобетоны характеризуются значительно меньшей зависимостью процесса поризации и конечных свойств материала от внешних факторов. Пористая структура полностью формируется в очень короткий отрезок времени в условиях интенсивных динамических воздействий. При использовании механохимического способа представляется возможным управление процессом формирования пористой структуры и получение пеногазобетона с диаметром пор 0,2 мм. Предлагаемая технология поризации позволяет использовать более вязкие композиции, с пониженным В/Т, что способствует уменьшению разброса в распределении воздушных пор по размерам, а также улучшению их внутренней поверхности.

Разработаны принципы проектирования неавтоклавных ячеистых бетонов на основе сухих строительных смесей с использованием композиционного вяжущего и комплексного порообразователя, заключающиеся в поэтапном формировании поровой структуры за счет механохимической поризации смеси с пониженным В/Ц. Формовочная смесь на первом этапе поризуется за счет действия пенообразователя Hostapur OSB и стабилизатора пор Esapon 1214, оптимизирующего образование пенной массы, что приводит к формированию равномерной мелкопористой структуры. Затем в химическую реакцию вступает газообразователь – алюминиевая паста STAPA Alupor и формируются более крупные поры (до начала схватывания композита). Образующийся газ уплотняет межпоровые перегородки, сформированные вяжущим, создавая более плотную матрицу композита. Применение композиционных вяжущих на клинкерной основе за счет ускорения процессов гидратации позволяют зафиксировать сформированную полидисперсную ячеистую структуру.

Использование комплексного порообразователя при производстве ячеистого бетона позволило улучшить его структуру и эксплуатационные свойства.

Литература

1. Чистов Ю.Д. Неавтоклавный ячеистый бетон – проблемы и задачи [Текст] / Ю.Д. Чистов // Поробетон – 2005: Материалы Междунар. науч.-практ. конф. – Белгород, 2005. – № 4. – С. 135–138.

2. Сулейманова Л.А. Сухие строительные смеси для неавтоклавных ячеистых бетонов [Текст] / Л.А.Сулейманова, И.А.Погорелова, В.В. Строкова. – Белгород: КОНСТАНТА, 2009. – 144 с.

Пеногазобетон для энергоэффективного строительства на основе сухих строительных смесей

Пырву Алексей Владимирович

студент 3 курса

Белгородский государственный технологический университет им.В.Г.Шухова,

Архитектурно-строительный институт, Белгород, Россия

E-mail: lioshinmail@gmail.com

Одной из особенностей настоящего периода развития строительного производства является резкое ужесточение требований к теплозащитным свойствам ограждающих конструкций при отсутствии разработанных рекомендаций, которые могли бы определить основные пути достижения вводимых требований, что предопределило широкое использование теплоизоляционных систем на основе пено- и газобетонов, которые по своим эксплуатационным характеристикам полностью соответствуют предъявляемым требованиям.

Применение энергосберегающей неавтоклавной технологии производства поризованных композитов из сухих строительных смесей позволит решить вопрос о перспективности и целесообразности применения ячеистых бетонов в строительстве.

Повышение эффективности ячеистого бетона возможно за счет использования композиционного вяжущего и комплексного порообразователя (пенообразователь Hostapur OSB + стабилизатор пор Esapon 1214 + алюминиевая паста STAPA Alupor) [1].

Процесс формирования поровой структуры пеногазобетона состоит из двух этапов: на первом этапе формовочная смесь поризуется за счет образования пены, что приводит к формированию равномерной мелкопористой структуры бетонной смеси; на втором этапе формируются более крупные поры за счет газовыделения. Образующийся газ уплотняет межпоровые перегородки, сформированные вяжущим, создавая более плотную матрицу композита. Увеличенные сроки схватывания используемого вяжущего позволяют зафиксировать сформированную полидисперсную ячеистую структуру.

Предложены принципы проектирования неавтоклавных пеногазобетонов с использованием метода математического планирования эксперимента, заключающиеся в установлении математических зависимостей физико-механических характеристик поризованного композита от технологических параметров (удельной поверхности вяжущего, расхода пено- и газообразователей). Полученные математические зависимости позволяют оптимизировать технологический процесс, эффективно им управлять и поддерживать на заданном уровне выходной параметр, изменяя соответствующим образом факторы, входящие в уравнение регрессии.

В результате анализа экспериментальных и расчетных данных разработаны составы сухих строительных смесей для ячеистых бетонов, позволяющие получать пеногазобетон со средней плотностью 400 кг/м^3 , прочностью на сжатие до 2,1 МПа, теплопроводностью до $0,09 \text{ Вт/м}^\circ\text{C}$ с возможностью его применения для широкого спектра строительных работ: в качестве теплоизоляции полов, крыш и кровель зданий, в качестве утеплителя в каркасной стене, в колодцевой кладке и др.

Разработана технологическая схема производства сухих строительных смесей для неавтоклавных ячеистых бетонов, позволяющая осуществлять производство ограждающих конструкций без специального дорогостоящего оборудования, в том числе непосредственно и на строительной площадке. Привлекательность технологии сухих смесей заключается в том, что они являются четко отдозированными, практически готовыми к употреблению, удобно расфасованы и при правильной эксплуатации длительное время сохраняют свои свойства.

Автор выражает признательность профессору, к.т.н. Сулеймановой Л.А. и к.т.н. Погореловой И.А. за помощь в подготовке тезисов.

Литература

1. Сулейманова Л.А. Сухие строительные смеси для неавтоклавных ячеистых бетонов [Текст] / Л.А.Сулейманова, И.А. Погорелова, В.В. Строкова. – Белгород: КОНСТАНТА, 2009. – 144 с.

Синтез кубического нитрида бора в гиперскоростной струе бор-углеродной плазмы

Рахматуллин Ильяс Аминович

Аспирант 1го года обучения

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Энергетический институт, Томск, Россия

E-mail: rahmatullin_i@bk.ru

Соединениям бора, углерода и азота свойственны большая величина сил межатомного взаимодействия и высокая степень направленности ковалентных связей, что придает им высокую твердость, механическую прочность, износостойкость, теплопроводность, радиационную, химическую и термическую стойкость. Одним из наиболее интересных соединений в системе В-С-N является кубический нитрид бора с-BN, возможность плазмодинамического синтеза которого в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы, генерируемого коаксиальным магнитоплазменным ускорителем (КМПУ), показана в работе [1]. Недостатком данного способа являлось то, что нанодисперсный продукт был загрязнен карбидом вольфрама – продуктом электрической эрозии вольфрамового центрального электрода.

В данной работе осуществлен плазмодинамический синтез в системе В-С-N с использованием КМПУ с графитовыми электродами, генерирующей гиперскоростную струю бор-углеродной электроразрядной плазмы, истекающей в пространство, заполненное азотной атмосферой при нормальных условиях. Масса загружаемого в канал формирования плазменной структуры порошка аморфного бора составляла 0,3 г. После синтеза был собран порошок массой 0,175 г. исследованный методом рентгеновского структурно-фазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD6000 (CuK α).

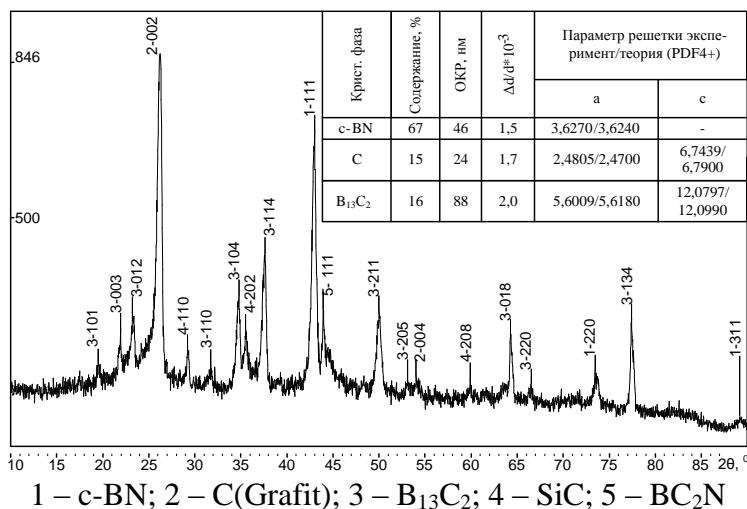


Рисунок 1 – Рентгеновская дифрактограмма продукта плазмодинамического синтеза в системе В-С-N

Полнопрофильный анализ рентгеновской дифрактограммы (рисунок 1), проведенный с помощью программы «PowderCell2.4» и базы структурных данных PDF4+, показал, что наилучшие показатели сходимости получены при суперпозиции структурных моделей следующих кристаллических фаз: нитрида бора с кубической сингонией (пространственная группа SG F-4 3 m), графита С (SG P-6 3 m c), карбида бора В₁₃С₂ (SG R-3 2/m), карбида кремния SiC (SG P-6 3 m c) и карбонитрида бора ВС₂N (SG P 2221).

Таким образом показана возможность плазмодинамического синтеза нанодисперсного с-BN в гиперскоростной струе бор-углеродной электроразрядной плазмы, генерируемой КМПУ с графитовыми электродами.

Литература

1. Сивков А. А., Пак А. Я. О возможности динамического синтеза ультрадисперсных кристаллических фаз системы В—С—N в гиперскоростной плазменной струе// Сверхтвердые материалы. №1. 2010. с. 29-39.

Создание чувствительных элементов газовых сенсоров на основе пористых пленок анодного оксида алюминия

Росляков И.В., Петухов Д.И., Бойцова О.В., Напольский К.С.

магистрант

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

e-mail: ilya.roslyakov@gmail.com

Мониторинг токсичных и горючих компонентов в атмосфере чрезвычайно важная задача для обеспечения безопасности в промышленных помещениях, шахтах, вблизи газопроводов, а также в бытовых условиях – в домах, оборудованных газовыми плитами или газовыми системами отопления. В настоящее время для измерения концентрации горючих газов, таких как метан, пропан и т.п. широко используются термокаталитические датчики. К достоинствам данного вида изделий стоит отнести надежность, простоту конструкции, а также быстрдействие, высокую точность и чувствительность. Стоит отметить и их недостаток – высокое энергопотребление – не позволяющее в настоящее время использовать такие системы в портативных устройствах анализа атмосферы.

Для решения этой проблемы в рамках данной работы предлагается оригинальный подход, связанный с переходом от традиционного способа производства термокаталитических сенсоров на основе платинового нагревателя, выполненного в виде спирали, к тонкопленочной технологии. Предполагаемый подход понизит мощность, требуемую для нагрева чувствительного элемента до рабочей температуры более чем на порядок, а также позволит снизить содержание драгоценных металлов в чувствительном элементе сенсора, и, следовательно, уменьшит себестоимость его производства. За счет внедрения частиц катализатора в поры оксидной матрицы ожидается увеличение срока службы термокаталитического сенсора до 3 лет.

Формирование чувствительных элементов термокаталитического сенсора осуществлялось с использованием современных технологических процессов, таких как фотолитография, магнетронное напыление и анодное окисление. На первой стадии на поверхность оксидной пленки, полученной анодированием алюминия в 0,3М $C_2H_2O_4$, формировали массив платиновых нагревателей в виде двухмерной спирали. Для этого на поверхность Al_2O_3 с предварительно нанесенной маской фоторезиста осуществляли напыление тонкого слоя Pt (~ 100 нм). Последующее удаление фоторезиста приводило к формированию массива нагревателей требуемой морфологии. На втором этапе проводили формирование оксидной основы чувствительного элемента. При этом литографический процесс проводили повторно, но уже с использованием другого фотошаблона. Незащищенный слой фоторезиста оксид алюминия селективно растворяли, а затем удаляли остатки фоторезиста и алюминиевую подложку. В результате были получены отдельные чувствительные элементы площадью около 5 мм^2 с сопротивлением Pt спирали ~ 50 Ом.

Использование данной схемы позволяет достигнуть разрешающей способности фотолитографического процесса порядка 1 мкм. Граница пористой оксидной пленки составляет 90° по отношению к металлической подложке, заваливания или «паразитного» роста не наблюдается, что объясняется анизотропным травлением оксида алюминия, при попадании травителя в поры. Платина обладает высокой адгезией к Al_2O_3 , отслаивания нагревателя не происходит даже в ходе термического циклирования (до 700°C) и химического травления чувствительных элементов. Последняя стадия необходима для увеличения диаметра пор мембраны для внедрения в них частиц Pt-Pd катализатора. Следует отметить, что все методики синтеза, использованные в ходе работы, позволяют за один технологический цикл формировать нескольких сотен чувствительных элементов, что увеличивает воспроизводимость и снижает количество отбракованных изделий.

Теоретическое исследование формирования квазимицеллярной структуры амфифильной полиэлектролитной звезды.

Олег Владимирович Рудь

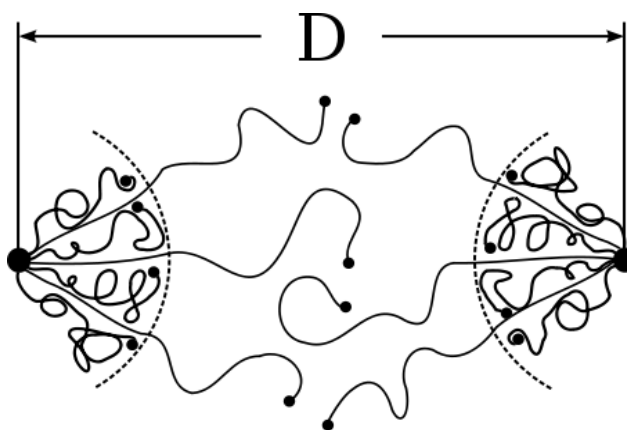
Аспирант

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-петербург, Россия

E-mail: helvrud@gmail.com

В работе рассмотрено взаимодействие двух амфифильных полиэлектролитных звезд в водно-солевом растворе. Рассмотрены звезды состоящие из одинаковых гомополимерных лучей, каждый мономер которых может ионизоваться соответственно локальному значению рН. Исследование проводилось на основе численного метода Схойтенса-Флира [1, 2].

Ранее в нашей работе [3] было показано, что одним из конформационных состояний таких звезд может быть т. н. квазимицелла. В этом состоянии часть лучей звезды формирует гидрофобное ядро, а другая часть гидрофильную корону, обеспечивающую растворимость квазимицеллы как целого. Соотношение количества лучей, формирующих ядро и корону зависит от параметров среды, что



Две взаимодействующие квазимицеллы

обеспечивает возможность применения этого объекта в разработке методов направленного транспорта веществ. В докладе будет рассмотрено формирование звездой квазимицеллярной структуры, а также взаимодействие квазимицеллярных звезд.

В этой работе показано, что потенциал взаимодействия, двух квазимицеллярных звезд имеет локальный минимум, соответствующий состоянию при котором две звезды формируют единую квазимицеллу с общим ядром эллиптической формы. Отталкиваясь на больших расстояниях они притягиваются на малых. Показано также, что две звезды не находящиеся изначально в квазимицеллярном состоянии при сближении могут менять свою конформацию, превращаясь по-отдельности в две разделенные квазимицеллы, объединяясь затем в одну с общим ядром.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00336-а).

Литература:

1. Fleer, G. J.; Cohen Stuart, M. A.; Scheutjens, J. M. H. M.; Cosgrove, T.; Vincent, B. *Polymers at Interfaces*; Chapman & Hall: London, 1993.
2. van Male, J.; Leermakers, F. A. M. "sfbox", 2001 A Computer Program.
3. Rud, O. V.; Mercurieva, A. A.; Leermakers, F. A. M.; Birshstein T. M. Collapse of Polyelectrolyte Star. Theory and Modeling. *Macromolecules*; 45, 2145-2160, 2012

Ultrafine-grained materials processed from nanopowders: microstructures and mechanical properties

Sadretdinov D.R., Ishbaev T.G.

Студенты

*ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет,
горно-нефтяной факультет, Уфа, Россия*

E-mail: taygdhp@yandex.ru, clo2@rambler.ru

The processing of materials with ultrafine grains strongly expanded in the recent years. The unique behaviour of these materials opens promising perspectives of their applications in various fields. Metals and metallic alloys are the fundamental structural materials. Their properties are strongly dependent not only on the chemical nature of the material, but also on the initial microstructure and on its possible subsequent evolutions under assigned loading.

Hot Isostatic Pressing (HIP) processing is producing components from diverse powdered materials, including metals and ceramics. HIP device can operate at 1200°C and produces a pressure up to about 300 MPa using Argon as inert gas.

Spark Plasma Sintering (SPS) processing. The principle of SPS is based on the application of a uniaxial pressure and pulses of high current density to raw powders in a graphite die. Its main characteristic is an ultra-fast compaction at much lower temperatures than the classical techniques, thus preventing grain growth [4].

Dynamic Severe Plastic Deformation (DSPD) is a peculiar process of severe plastic deformation in the dynamic regime [2].

At the end of processing, the as-processed microstructure and its evolution after compression test were studied by scanning electron microscopy (SEM) coupled with electron backscattering diffraction (EBSD) analysis, transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction line profile analysis.

HIP-processed materials. HIP resulted in a fully dense bulk material with a composite-like microstructure consisting of micron-sized grains embedded in an ultrafine grained (ufg) matrix with an average grain size of 150 nm and a random crystallographic texture as it is expected from HIP [1]. The deformation mechanism occurs mainly by multiple events of grain alignments within macroscopic deformation bands homogeneously distributed on the surface of the sample.

SPS-processed materials. The ufg matrix deforms by grain alignment in multiple deformation band events. Cracks are created at the interfaces between large and ufg grains. Contrary to the SPS-processed Ni sample, flow softening and cracks were not observed for the sample produced from the same initial powder by HIP.

DSPD-processed materials. In this case samples are first prepared by HIP from conventional coarse-grained powders. In particular, a marked flow softening is observed during the subsequent quasi-static deformation along TD.

So, different ufg materials have been processed using different PM procedures. In spite of the differences in the resulting microstructures, the compression behaviour of all materials can be characterized by a short initial hardening at the very beginning of the deformation which is followed by a lack of hardening or even flow softening.

References

1. Billard S., Fondère J. P., Bacroix B., Dirras G. F., Acta Mater., 54 (2006) 411-421.
2. Bui Q. H., Dirras G. F., Hocini A., Ramtani S., Abdul-Latif A., Gubicza J., Chauveau T., Mater. Sci. Forum 584-586 (2008) 579-584.
3. Kumar, K. S., Van Swygenhoven H., and Suresh S., Acta Mater., 51 (2003) 5743-5774.
4. Paris S, Gaffet E, Bernard F, Munir Z. A., Scripta Mater., 50 (2004) 691-696.
5. Wei Q., Cheng S., Ramesh K. T., Ma E., Mater. Sci. Eng. A 381 (2004) 71-79.

Влияние наночастиц серебра на мембрану эритроцита

Сарычева Ася Сергеевна

Студентка 3 курса

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

факультет наук о материалах, Москва, Россия

e-mail: assergevna@gmail.com

Одним из актуальных направлений современной науки является создание частиц, используемых в биомедицинских исследованиях для усиления сигнала комбинационного рассеяния света, регистрируемого от объектов: клеток, белков, мембран. Поскольку усиление сигнала комбинационного рассеяния коллоидными частицами серебра или золота вследствие плазмонного резонанса происходит в том случае, когда расстояние между молекулой, комбинационно рассеивающей свет, и поверхностью частиц составляет не более 10-20 нм, можно исследовать свойства примембранного гемоглобина, который, является важным звеном в процессе переноса кислорода. В то же время известно, что коллоидные частицы благородных металлов ввиду своей реакционной способности могут оказывать деструктивное воздействие на живые клетки. Информация о механизмах влияния наночастиц на клетки крови человека позволит сконструировать наночастицы, обладающие оптимальными характеристиками для усиления сигнала КР и не оказывающие деструктивного влияния на клетки.

В связи с этим целью данной работы является определение механизма влияния коллоидных растворов серебра на мембрану эритроцита.

Для достижения данной цели, первостепенной задачей являлось определение состояния НЧ в среде инкубации клетки. Для инкубации эритроцитов используется буфер Аллена со значительным содержанием хлорид-ионов, которые обладают сродством к ионам серебра, а значит равновесие серебро в растворе – серебро в твердой фазе нарушается, что приводит к снижению содержания ионов серебра в растворе. В то же время известно, что ионы серебра оказывают токсическое влияние на живые клетки. Исходя из этого, мы поставили перед собой следующие задачи:

1. Оценить влияние ионов серебра на эритроциты
2. Подобрать бесхлорную среду, оптимальную для инкубации клеток
3. Оценить влияние бесхлорного буфера на клетки, наночастицы и клетки с наночастицами
4. Оценить степень гемолиза клеток при действии различных НЧ серебра
5. Выявить локализацию наночастиц на поверхности эритроцита

В ходе проделанной работы был подобран буфер для инкубации клеток, содержащий нитрат-ионы вместо ионов хлора. Синтезированы НЧ серебра по методу Леопольда-Лендла, определён размер частиц, дзета-потенциал и положение максимума плазмонного резонанса. Показано, что разрушению клетки при добавлении НЧ предшествует изменение формы. Выявлено, что нано частицы в нитратом буфере оказывают большую деструкцию, чем в буфере Аллена, это позволяет предположить, что разрушающее действие на клетку оказывают ионы серебра, которые в случае буфера Аллена связываются хлорид-ионами. Показано, что частицы коллоидного серебра адсорбируются на поверхности эритроцита.

Оптические и магнитооптические свойства кристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$

Селезнева К.А.¹, Сухачев А.Л.²

аспирант¹, кандидат наук²

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, физический факультет,
Симферополь, Украина¹

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии
наук, 660036, Красноярск, Россия²

e-mail: kira_seleznyova@mail.ru¹, sunya@iph.krasn.ru²

Слабый ферромагнетик FeVO_3 является уникальным кристаллом: одним из немногих материалов, сочетающих магнетизм при комнатной температуре и высокую прозрачность вплоть до ближнего ультрафиолета. Некоторые авторы изучали влияние диамагнитного разбавления кристалла на его магнитные свойства (напр., [2-4]). Замещение парамагнитных ионов диамагнитными в магнитных материалах, вообще, и в FeVO_3 , в частности, влияет существенно на их оптические свойства, изучение которых может быть полезно в решении некоторых проблем, общих для всех антиферромагнетиков, содержащих $3d^5$ ионы. Появление магнитных нанокластеров при высоких уровнях замещения магнитных ионов диамагнитными и свойства нанокластеров в зависимости от концентрации магнитных ионов, с одной стороны, и появление дальнего магнитного порядка и эволюция магнитных и оптических свойств кристалла с увеличением концентрации магнитных ионов, с другой стороны, среди этих проблем. Диамагнитно разбавленный кристалл FeVO_3 является подходящим веществом для исследований такого рода.

В настоящей работе были синтезированы образцы кристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ по методике, представленной в [1], а также изучались их оптическое поглощение и магнитный круговой дихроизм (МКД).

Экспериментальные образцы представляют собой изоструктурную серию ромбоэдрических кристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ оптического качества с широким диапазоном замещений $0 < x < 1$. Кристаллы были выращены раствор-расплавным методом с использованием системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$. Концентрация железа и галлия в синтезированных образцах определялась методами рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) и энерго-дисперсионной спектроскопии (ЭДС).

Спектры оптического поглощения и МКД были исследованы в спектральном диапазоне 350-1000 нм и при температурах 100-293 К.

Первые измерения спектров оптического поглощения монокристаллов $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ показали сложные изменения в области края полосы сильного поглощения по мере возрастания x . Основные особенности спектров в этой области приписываются процессам переноса заряда между ионами Fe^{3+} в подрешетках с противоположным направлением спина. Слабые полосы поглощения, связанные с d-d переходами, существуют, в основном, из-за поглощения, поддерживаемого парным обменом. Спектры поглощения и МКД кристалла, содержащего ~ 67% Fe, очень похожи на спектры номинально стехиометрического FeVO_3 , а температурная зависимость МКД свидетельствует о магнитном упорядочении в этом кристалле при $T_N \sim 245$ К.

Литература

1. Монокристаллы $\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{VO}_3$ для исследования в физике твердого тела /Стругацкий М.Б., Ягупов С.В., Постывей Н.С., Селезнева К.А., Милюкова Е.Т., Ягупов В.С. // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского, Серия <<Физико-математические науки>>. - 2011. - Т. 24 (63), No. 2. - С. 169-174
2. A. S. Kamzin, L. P. Ol'khovik, and E. V. Snetkova, Physics of the Solid State **45**, 2128 (2003).
3. B. Yu. Sokolov, Phys. Solid State **47** (10), 1892 (2005).
4. S.R. Boidedaev and B. Yu.Sokolov, Physics of the Solid State **50**, 2295 (2008).

Процессы массопереноса через интерфейс $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3|\text{MoO}_3$

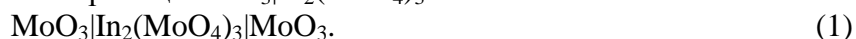
Селенских Я.А.

Студент

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Институт естественных наук, департамент «Химический факультет», Екатеринбург,
Россия

E-mail: ya.selenskih@mail.ru

В работе исследуются спонтанные и стимулированные электрическим полем процессы, происходящие на границе $\text{MoO}_3|\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ в ячейке:



Было показано, что в спонтанных условиях, без пропускания электрического тока, происходит самопроизвольный переход MoO_3 в брикет $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ – масса $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ увеличивается, и MoO_3 распространяется по внутренней поверхности $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$, образуя двухфазный композит, содержащий MoO_3 до 15 моль%.

Эксперименты в электрическом поле, проведенные в симметричной ячейке (1) ($T = 600^\circ\text{C}$, $U=300\text{В}$, $I = 1 \text{ мА}$, $Q \leq 55$ Кл) показали, что масса брикета $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$, также прибывает, однако существенно меньше, чем в самопроизвольном процессе, рис. 1.

В связи с этим было принято решение исследовать, как влияет величина напряжения, наложенного на ячейку (1), на интенсивность массопереноса. Эксперименты проведенные при $T=550^\circ\text{C}$, при напряжении $U=25 \text{ В}$, токе $I = 1 \text{ мА}$ (прошедший через ячейку заряд (Q) составлял до 6,2 Кл) показали, что массы брикетов меняются аналогично, рис. 1, но прибыль массы брикетов $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ составляла до 0,001 г, что заметно выше, чем при наложении на ячейку напряжения $U=300 \text{ В}$, но значительно ниже, чем при спонтанном переносе, рис. 2. После опытов брикеты $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ приобретали блеск на контактных сторонах, анодный брикет MoO_3 практически не изменялся внешне, а катодный приобретал равномерный желтый оттенок.

На основе полученных результатов можно предположить, что процесс спонтанного втягивания MoO_3 в $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ происходит вследствие образования на границе неавтономной поверхностной фазы, обладающей высокой поверхностной активностью и подвижностью, благодаря чему она втягивается вглубь керамики $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Вероятно вследствие того, что MoO_3 смешанный (O, \bar{e}) проводник, а $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ -ионный, то протекание тока приводит к резкому замедлению переноса (граница 2-х ионных проводников является мало обратимым электродом) вследствие торможения перехода MoO_3 на поверхность $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$.

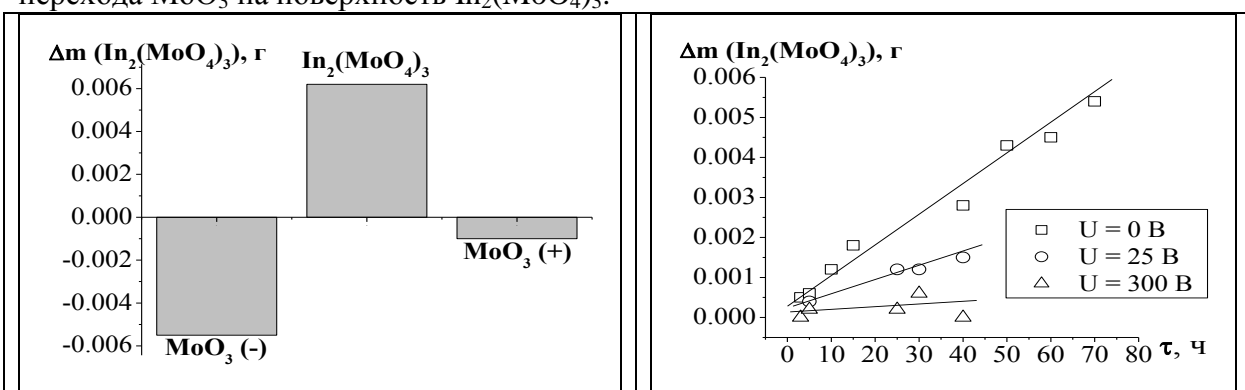


Рис. 1. Диаграмма изменения масс секций в ячейке (1).

Рис. 2. Зависимость роста массы брикета $\text{In}_2(\text{MoO}_4)_3$ от времени отжига

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» и гранта РФФИ 11-03-01209-а.

Изучение кинетики помола кварцсодержащих добавок и композиционных вяжущих с их использованием

Семенков Павел Евгеньевич

Студент 5-го курса

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Архитектурно-строительный институт, Белгород, Россия*

E-mail: LBoy2006@yandex.ru

В настоящее время особое внимание уделяется ресурсосберегающим и, в частности, цементосберегающим технологиям, так как получение цемента требует значительных энергетических затрат. Решение проблемы более рационального использования портландцемента возможно как за счет применения композиционных вяжущих и комплекса технологических приемов, предусматривающих уменьшение содержания в нем малоактивных частиц путем более тонкого помола и предотвращения флокуляции частиц цемента, так и за счет взаимодействия продуктов гидратации портландцементного клинкера с активированными тонкомолотыми минеральными добавками. В связи с этим актуально проведение исследований, направленных на получение вяжущего повышенного качества, а также на более рациональное его применение.

Измельчение портландцемента составляет три четверти от общих затрат электроэнергии, поэтому снижение расхода электроэнергии на помол и повышение его эффективности является приоритетной тенденцией, направленной на улучшение его качества, и достигается оптимальной энергонапряженностью процесса помола и применением принципиально нового оборудования для измельчения.

Описание кинетики измельчения является одной из наиболее важных проблем и имеет важное самостоятельное значение при изучении вопросов прикладного характера. Существует большое количество теоретических исследований кинетики измельчения с использованием различных подходов и математических методов, подавляющее большинство которых описывает изменение во времени размера частиц измельчаемого материала.

Кинетика помолов используемых материалов (кварцевых песков (нижне-ольшанского, вяземского, курского, вольского и безлюдовского месторождений) и отсевов дробления кварцитопесчаника (КВП)) изучалась с применением программы расчета параметров кинетики твердения цементного камня и ряда других процессов [1].

Анализ кинетики и кинетических констант помола кварцевых песков и отсевов дробления КВП показал, что энергетически целесообразно использовать отсева дробления КВП, частицы которых представлены агрегатами зерен с более развитой поверхностью, многочисленными сколами, заостренными и выщербленными местами в сравнении с кварцевыми песками, что подтверждается наибольшей начальной скоростью помола $U_0 = 6,89 \dots 7,3 \text{ м}^2/(\text{кг} \cdot \text{мин})$ и малыми коэффициентами торможения $k_t = 0,0003 \dots 0,0004 \text{ кг/м}^2$ [2].

Изучение кинетики помола композиционных вяжущих на основе клинкера и портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н с использованием кварцсодержащих добавок показали, что наилучшей размолоспособностью обладают композиционные вяжущие на клинкерной основе с использованием отсевов дробления КВП, имеющие начальную скорость помола $U_0 = 9,13 \text{ м}^2/(\text{кг} \cdot \text{мин})$ и коэффициент торможения $k_t = 0,0007 \text{ кг/м}^2$, при этом тонкодисперсные отсева дробления КВП позволяют наиболее полно использовать энергетику кристаллической решетки минералов, накопленную в результате геологических и техногенных воздействий.

Литература

1. Рахимбаев Ш.М. Расчет кинетики процессов переноса в технологии строительных материалов [Текст] / Ш.М. Рахимбаев, Е.А. Поспелова. – Белгород: БелГТАСМ, 2001. – 54 с.
2. Сулейманова Л.А. Газобетоны на композиционных вяжущих для монолитного строительства [Текст] / Л.А. Сулейманова, К.А. Кара. – Белгород: КОНСТАНТА, 2011. – 150 с

Новые оксохлориды бария – РЗЭ со структурой $Sr_3Ti_2O_7$

Смоляр Иван Владимирович

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: ivsmolyar@gmail.com

Слоистые перовскиты, включая структуры типа Раддльсдена – Поппера, привлекают большое внимание не только как функциональные материалы, но и как «предшественники», содержащие перовскитные строительные блоки. С этой точки зрения весьма перспективны оксогалогениды, которые способны вступать в реакции ионного обмена ионов галогена на различные функциональные слои [1]. Особенно актуален этот вопрос в связи с открытием металл-пниктидных сверхпроводников, которые по структуре очень близки фазам Раддльсдена – Поппера [2] и относительно легко получают именно по реакциям обмена [3].

В литературе описана серия соединений $Ba_3M_2O_5X_2$ ($M = In, Tl; X = F, Cl, Br$) со структурой $Sr_3Ti_2O_7$ [4-6]. Поскольку катионы In^{3+} и Tl^{3+} по размеру сопоставимы с катионами Ln^{3+} конца ряда [7], возникает вопрос о существовании изоструктурных оксогалогенидов $Ba_3Ln_2O_5X_2$.

Поиск таких соединений проводили для $Ln = Y, Gd - Lu$. К настоящему времени удалось выделить и рентгенографически охарактеризовать оксохлориды $Ba_3Lu_2O_5Cl_2$ и $Ba_3Yb_2O_5Cl_2$. Эти соединения получают с выходом выше 80% при отжиге смесей $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $BaCO_3$ и Ln_2O_3 при 800 – 1000°C. Их термическая устойчивость несколько ниже, чем аналогичных соединений индия. Аналогичное соединение получено (пока еще с низким выходом) и с $Ln = Tm$. В то же время, получить $Ba_3Sc_2O_5Cl_2$ в широком диапазоне условий к настоящему моменту не удалось.

Таким образом, набор перовскитных слоев – «строительных блоков» для создания различных сложных слоистых перовскитов может быть (вероятно, существенно) расширен за счет фрагментов $[Ba_3Ln_2O_5]^{2+}$.

Соединение	a, Å	c, Å	Литература
$Ba_3In_2O_5Cl_2$	4.236	24.929	[5]
$Ba_3Tl_2O_5Cl_2$	4.350	25.367	[4]
$Ba_3Lu_2O_5Cl_2$	4.355(1)	24.694(5)	данная работа
$Ba_3Yb_2O_5Cl_2$	4.353(1)	24.810(6)	данная работа

Литература

1. Cario L., Lafond A., Morvan T., Kabbour H., André G., Palvadeau P. // Solid State Sci. 2005. V. 7. P. 936-944.
2. Tegel M., Hummel F., Lackner S., Schellenberg I., Pöttgen R., Johrendt D. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2009. B. 635. S. 2242–2248.
3. Frankovsky R., Marchuk A., Pobel R., Johrendt R. // Solid State Commun. 2012. doi: 10.1016/j.ssc.2011.11.028.
4. Letouze F., Martin C., Pelloquin D., Michel C., Hervieu M., Raveau B. // Mater. Res. Bull. 1996. V. 31. P. 773-780.
5. Abed M., Mueller-Buschbaum H. // J. Alloys Compd. 1992. V. 183. P. 24-29.
6. Needs R.L., Weller M.T. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1995. P. 3015-3017.
7. R. D. Shannon. // Acta Cryst. A 1976. V. 32. P. 751-767.

Исследование фотолюминесцентных свойств квантовых точек легированных редкоземельными ионами для биомедицинских применений

Соколов С.А.

Студент

Московский Государственный Университет им. Ломоносова, Физический факультет,
Москва, Россия

sokols@physics.msu.ru

На сегодняшний момент в медицине актуальна тема детектирования раковых опухолей. Одним из возможных вариантов решения этой проблемы является введение в тело человека меток, которые, достигая раковые клетки, закрепляются в них по системе «ключ-замок». Возбуждая метки на определенной длине волны и регистрируя их излучение на другой, можно определить их расположение и тем самым детектировать опухоль.

В данной работе изучались фотолюминесцентные свойства квантовых точек на основе Lu_2O_3 и кремния легированные эрбием, иттербием и европием. В частности, исследовалось влияние окружения, а также некоторых особенностей формирования образцов на интенсивность и времена люминесценции редкоземельных ионов. В данных ионах интересующие нас переходы являются дипольно-запрещенными, но будучи внедренными в матрицу происходит частичное снятие запрета. Т.к. назначением данных квантовых точек является биодетектирование, были проведены исследования цитотоксичности.

Литература

1. Polman A., Erbium implanted thin film photonic materials // Applied Physics Review. 1997, №81(1). p. 1-39.
2. Yermolayeva, Yu.V., Tolmachev A.V., Dobrotvorskaya M.V., Vovk O.M., Preparation and structural properties of $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ submicrometer spherical phosphors // Journal of Alloys and Compounds. 2011, №509, p. 5320-5325
3. Грузинцев А.Н., Емельченко Г.А., Ермолаева Ю.В., Масалов В.М., Толмачев А.В., Varthou С., Влияние геометрической формы сферических нанокристаллов $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ на их спонтанную люминесценцию // Физика Твёрдого Тела. 2011, том 53, вып. 9
4. Yermolayeva Yu., Tolmachev A., Tkachenko V., Danylenko N., Fedaruk R., The features of morphology and crystalline structure of the monodisperse $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ submicrospheres prepared by sol-gel method // Journal of Crystal Growth. 2011, №317(1), p. 87-91

Метод нанесения тонких пленок разнолигандного комплекса о-феноксibenзоата тербия для применения в светоизлучающих диодах

Соколова Е.Ю., Калякина А.С.

студент 1-го курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: sokolik8033@mail.ru

В настоящее время координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) в качестве люминесцентных материалов привлекают большое внимание исследователей. Преимущество использования этого класса соединений связано с возможностью достижения высокой монохроматичности излучения и квантового выхода до 100%. Известно, что такой ароматический карбоксилат РЗЭ, как о-феноксibenзоат тербия ($Tb(robz)_3$) наравне с высокой эффективностью люминесценции обладает высокой химической, термической и УФ стабильностью. Однако, его полимерное строение, приводящее к низкой растворимости и нелетучести, не позволяет наносить тонкие пленки классическими методами физического осаждения из газовой фазы или из раствора.

Для решения этой проблемы ранее в лаборатории химии координационных соединений химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова был предложен новый метод получения тонких пленок карбоксилатов РЗЭ, а именно образование-разложение разнолигандных комплексов (mixed-ligand complexes formation-decomposition, MLCFD). Идея подхода заключается в растворении карбоксилата посредством разнолигандного комплексообразования, нанесении разнолигандного комплекса в виде тонкой пленки на подложку и его термическом разложении с образованием пленки исходного ароматического карбоксилата [1].

В нашей работе этот метод опробован на примере нанесения пленок ($Tb(robz)_3$) с использованием моноглима (MG) в качестве нейтрального лиганда. Выбор лиганда обусловлен тем, что для него известна возможность комплексообразования с ионами РЗЭ и низкая температура парообразования.

Таким образом, целью нашей работы является проверка возможности применения данного метода для нанесения пленок феноксibenзоата тербия $Tb(robz)_3$ с использованием моноглима в качестве нейтрального лиганда.

В ходе работы был синтезирован комплекс $Tb(robz)_3MG(H_2O)_2$, состав которого подтвержден данными элементного и термического анализа. Наличие области термостабильности между стадиями отрыва лиганда и разложения комплекса позволило использовать его в качестве прекурсора для нанесения пленок $Tb(robz)_3$ предложенным методом, состав которых подтвержден данными люминесцентной спектроскопии и спектроскопии КР. В дальнейшем планируется оптимизировать условия нанесения пленок $Tb(robz)_3MG(H_2O)_2$ и протестировать пленки $Tb(robz)_3$ в структуре OLED.

Литература

1. Utochnikova V., Kalyakina A., Kuzmina N. New approach to deposition of thin luminescent films of lanthanide aromatic carboxylates // Inorganic Chemistry Communications 2011 P. 4.

Изучение кинетики газообразования наноразмерного поризатора для управления формированием ячеистой структуры материалов гидротермального твердения
Сулим К.П., Фомина Е.В.

Студент; старший научный сотрудник, к.т.н.

*Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова,
Белгород, Россия*

E-mail: xenia.sulim@yandex.ru

Востребованность ячеистых бетонов автоклавного твердения возрастает с каждым годом, как за рубежом, так и на территории России. Высокие эксплуатационные характеристики ячеистобетонных изделий, такие как низкая плотность, при достаточной прочности позволяют возводить здания и сооружения с низкими теплотерями. Газобетон – это экологичный материал, производимый из общедоступного сырья, в основном из извести и песка. Хорошие теплопроводные свойства обеспечиваются за счет формирования качественной ячеистой структуры с порами шаровидной формы, распределенными в массе бетона, полученной при введении специальных газообразующих добавок, таких как алюминиевая паста или пудра.

Но зачастую в производстве наблюдаются нарушения в процессе газообразования, несоответствие времени газообразования и гашения извести, что приводит к дефектам в ячеистой структуре, усадке газобетонной смеси и, следовательно, браку изделия. Поэтому нужно соблюдать реакцию плавного и стабильного газовыделения.

В работе проведен анализ альтернативного нанодисперсного газообразователя (НГ). Данный газообразователь представляет собой активированный нанодисперсный алюминий, облаченный в оболочку полиэтиленгликоля, он обладает более низкой степенью пыления и является недорогим отходом производства водорода.

Определяющим фактором взаимодействия порошкообразного алюминия является щелочность среды раствора. Для сравнения поведения НГ в различных системах исследования кинетики газообразования проводились в насыщенных известковых и цементных растворах. В процессе гашения извести и гидратации цемента насыщение раствора ионами Ca^{2+} происходит по-разному, соответственно рН растворов имеет отличие и составляет для известковых – 12,50, для цементных – 10,70. На движущую силу любого химического взаимодействия оказывает температура, поведение каждого из газообразователей изучалось в обоих растворах при комнатной температуре, а также при температуре приближенной к производственным технологиям $T = 40^\circ\text{C}$.

Экспериментально выявлено, что НГ в известковых растворах ведет себя активнее, чем в цементных, при обычных и повышенных температурах. В обоих случаях в известковых растворах при газообразовании НГ водорода выделяется больше чем в два раза. Оптимальные сроки гашения извести, применяемой в производстве ячеистых блоков ограничивается от 10 до 15 минут. Время наиболее эффективного газовыделения НГ приходится на 11 минуту при более повышенных температурах, что приблизительно совпадает со сроками гашения известкового компонента в газобетонной смеси, это позволит зафиксировать поры после потери системой пластичности.

Анализируя процессы баланса сил при порообразовании, действующих на газовый пузырек, следует отметить, что в силу полидисперсности НГ, т.е. широкого диапазона размеров частиц, газовыделение происходит плавно с образованием пор различного диаметра равномерно распределенных по объему композита без потерь выделившегося газа, что способствует улучшению физико-механических показателей газосиликата.

Таким образом, введение активированного нанодисперсного алюминия позволит оперативно вмешиваться в технологический процесс и получать ячеистые композиты автоклавного твердения с высокими эксплуатационными характеристиками.

Оптические свойства наноразмерных систем $\text{Vi} - \text{MoO}_3$

Суровая В.Э.¹, Еремеева Г.О.²

Аспирант, аспирант

¹Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, химико-технологический факультет, Кемерово, Россия

²Кемеровский государственный университет, химический факультет, Кемерово, Россия
E-mail: sur.vik@mail.ru

Методами оптической спектроскопии и гравиметрии исследованы оптические свойства систем $\text{Vi} - \text{MoO}_3$ в зависимости от толщины ($d = 3 - 92$ нм) пленок Vi и MoO_3 и времени термообработки ($\tau = 0,05 - 120$ мин) при $T = 673\text{K}$. Измерены контактная разность потенциалов для пленок Vi , MoO_3 и фото-ЭДС для систем $\text{Vi} - \text{MoO}_3$.

Гетеросистемы $\text{Vi} - \text{MoO}_3$ готовили методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ Па) путем последовательного нанесения слоев MoO_3 (на предварительно нанесенный, на подложки из стекла) слой Vi , используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М». Образцы подвергали термообработке в муфельной печи «Тулячка-3П». Регистрацию эффектов до и после термической обработки осуществляли гравиметрическим и спектрофотометрическим методами. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами Vi , MoO_3 и электродом сравнения из платины измеряли до и после термической обработки образцов, используя модифицированный метод Кельвина.

В результате исследования оптических свойств наноразмерных пленок MoO_3 и Vi , а также двухслойных систем $\text{Vi} - \text{MoO}_3$ до и после термической обработки в атмосферных условиях было установлено, что спектры поглощения и отражения образцов до термообработки зависят от толщины каждого из слоев MoO_3 и Vi . При термической обработке пленок Vi независимо от их толщины имеет место уменьшение оптической плотности. По мере уменьшения толщины пленок висмута наблюдается увеличение скорости процесса окисления. При термической обработке пленок MoO_3 разной толщины установлено увеличение оптической плотности. С уменьшением толщины пленок скорость превращения MoO_3 возрастает.

Для выяснения возможного взаимодействия между пленками Vi и MoO_3 в процессе приготовления систем $\text{Vi} - \text{MoO}_3$ были сопоставлены экспериментальные спектры поглощения систем со спектрами поглощения, полученными суммированием спектров поглощения индивидуальных пленок Vi и MoO_3 аналогичной толщины. Установлено, что расчетные и экспериментальные кривые для всех исследованных образцов не совпадают. На экспериментальных кривых проявляется широкая полоса поглощения с максимумом при $\lambda \approx 870$ нм, наличие которой, видимо, связано с формированием при приготовлении систем дополнительного количества центров $[e(V_a)^{++}e]$.

Для выяснения закономерностей протекания процесса термического превращения в системах были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения. Было установлено, что степень превращения систем $\text{Vi} - \text{MoO}_3$ зависит от первоначальной толщины пленок Vi , MoO_3 и времени термической обработки. По мере увеличения времени термообработки степень превращения систем $\text{Vi} - \text{MoO}_3$ возрастает. По мере уменьшения толщины пленки Vi (при постоянной толщине слоя MoO_3) в системе $\text{Vi} - \text{MoO}_3$ при постоянном времени термообработки степень превращения во всем исследованном интервале температур - возрастает.

В результате измерений U_ϕ в диапазоне $\lambda = 300-1100$ нм было установлено, что в процессе облучения светом формируется U_ϕ положительного потенциала со стороны пленки MoO_3 . Из анализа результатов измерений U_ϕ и КРП было установлено, что в области контакта оксида молибдена (VI) с висмутом образуется антизапорный слой.

Полученные в настоящей работе результаты исследований свидетельствуют о контактной природе эффектов изменения висмутом скорости термического превращения пленок MoO_3 .

**Повышение эффективности строительных материалов путем использования
отходов металлургических производств
Сухорослова Виктория Валерьевна**

Студент

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
энергетический институт, Белгород, Россия*

E-mail: vika-syx@mail.ru

Повышение уровня использования промышленных отходов является важнейшей задачей государственного значения. В данной работе представлены данные по разработке наноструктурированных вяжущих (НВ), содержащих в своем составе техногенное сырье – отходы металлургического производства, проблема использования которых характерна для всех промышленно развитых регионов.

В качестве отходов металлургического производства использовались доменный шлак «Новолипецкого металлургического комбината» (НЛМК).

В качестве связующего используется высококонцентрированная вяжущая суспензия (ВКВС) кварцевого песка Разуменского месторождения. После получения ВКВС была проведена направленная модификация структуры с целью получения наноструктурированного вяжущего (НВ), которая заключается во введении в качестве пластифицирующей добавки высокодисперсной глины (марки ЛТ-1, содержание Al_2O_3 – 35-37 %; SiO_2 – 48-50 %), с влажностью 33 % в количестве 1,5–5 %, в качестве модифицирующей добавки использовать комплексный дефлокулянт в количестве 0,02–0,11 % от массы вяжущего по сухому, состоящий из триполифосфата натрия и суперпластификатора СБ–5 [1].

Полученное НВ обладает большим содержанием наночастиц по сравнению с обычной ВКВС почти в 10 раз, благодаря чему материалы на основе НВ обладают повышенными физико-механическими свойствами.

Средние значения плотности и прочности при сжатии разработанных вяжущих представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства композиционного вяжущего

№	Состав, %			Плотность, г/см ³	Предел прочности при сжатии, МПа
	НВ	Шлак НЛМК	В/Ш		
1	100	-	-	2,12	12,5
2	95	5	0,3	2,03	9,9
3	90	10	0,3	2,13	8,5
4	85	15	0,3	2,10	7,3
5	80	20	0,3	2,11	6,1
6	75	25	0,3	2,13	5,2
7	70	30	0,3	2,15	4,5

Анализируя данные таблицы, очевидно, что при увеличении содержания шлака НЛМК, прочность образцов на сжатие уменьшается, а плотность образцов почти не меняется. По проведенным расчетам введение шлака до 30 % по массе позволит снизить стоимость вяжущего на 23 %.

Разработанные составы наноструктурированного композиционного шлакосодержащего вяжущего рекомендованы для производства мелких стеновых блоков. Полученный материал будет востребован в Белгородской области, так как строительные блоки – распространенный строительный материал для малоэтажного строительства популярного в Белгородской области.

Литература

1. Череватова А.В. Строительные композиты на основе высококонцентрированных вяжущих систем. Автореф. дисс. ... д. техн. наук. Белгород, 2007.

**Влияние анионного допирования на структуру и транспортные свойства
кислороддефицитных браунмиллеритов в системе BaO-BaF₂-In₂O₃**

Тарасова Н.А., Филинкова Я.В.

Аспирант

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия*

E-mail: Natalia.Tarasova@usu.ru

Одной из ключевых задач современного материаловедения является поиск и исследование новых соединений, пригодных для использования в различных электрохимических устройствах, таких как топливные элементы, электрохимические насосы, газовые сенсоры. В этом аспекте большой интерес представляет класс сложных оксидов со структурой перовскита ABO₃ и ее производных, так как они обладают спектром различных физических и электрохимических свойств. Высокая толерантность структуры перовскита обуславливает возможность существования соединений с отклонением от стехиометрического состава вплоть до ABO_{2.5}, что приводит к образованию вакансий в кислородной подрешетке, ответственных за ионный транспорт. Известным кислородно-ионным (а во влажной атмосфере и протонным) проводником является Ba₂In₂O₅ со структурой браунмиллерита. Однако вследствие упорядочения вакансий в области температур ниже 930°С высоких значений проводимости достичь не удастся. Для стабилизации разупорядоченной структуры и, как следствие, реализации более высокого уровня электропроводности при более низких температурах, неоднократно предпринимались попытки модифицирования исходной матрицы путем катионного допирования В-подрешетки. При этом в литературе практически нет сведений о возможности гетеровалентного допирования анионной подрешетки Ba₂In₂O₅, что также может существенно улучшить физико-химические свойства исходной матрицы. Анионное замещение может привести к увеличению свободного объема ячейки и повышению подвижности носителей заряда. Близость ионных радиусов кислорода и фтора создает благоприятные предпосылки для синтеза новых оксифторидных фаз, обладающих перовскитоподобной структурой.

На сегодняшний день в литературе нет сведений о получении перовскитоподобных оксифторидов, обладающих протонной проводимостью. Однако известны фторсодержащие соединения, описанные как сверхпроводники, пьезо-, сегнетоэлектрики, как материалы, обладающие колоссальным магнитным сопротивлением, а также каталитическими и фотокаталитическими свойствами. Это позволяет предполагать возможность существования фтор-замещенных фаз на основе индата бария Ba₂In₂O₅.

В рамках данной работы впервые синтезированы фтор-содержащие твердые растворы на основе Ba₂In₂O₅, установлены границы области гомогенности, изучена структура полученных фаз и ее эволюция при внедрении воды и изменении концентрации допанта.

Проведено комплексное исследование транспортных свойств фаз из областей гомогенности полученных твердых растворов. Доказано возникновение протонной проводимости. Проанализировано изменение величин и вкладов парциальных проводимостей при широком варьировании термодинамических параметров внешней среды (Т, рО₂, рН₂O) и состава твердого раствора.

НИР выполнена при поддержке гранта РФФИ 10-03-01149а и Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы

Получение сфеновых пигментов для глазурей с использованием нефелинового шлама

Тодовьянская О.В.

Студентка

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт физики высоких технологий, г. Томск, Россия

E-mail: todolga@sibmail.com

В представленной работе исследовали возможность получения керамических пигментов с использованием отхода глиноземного производства, а именно нефелинового шлама Ачинского глиноземного комбината.

Для синтеза керамических пигментов нефелиновый шлам подвергали тонкому измельчению до остатка на сетке № 0063 не более 2%. В качестве хромофоров применяли соли хрома, никеля, марганца и кобальта, которые вводили в количестве 5 – 15% в пересчете на оксид. Смесь, состоящую из нефелинового шлама и хромофоров подшихтовывали оксидом кремния и оксидом олова. Компонентный состав пигментов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Компонентный состав пигментов

№ пигмента	Массовое содержание, %						
	Нефелиновый шлам	SiO ₂	SnO ₂	Cr ₂ O ₃	NiO	MnO	CoO
ХП	45,0	15,0	40,0	-	-	-	-
П1	45,0	14,5	40,0	0,5	-	-	-
П2	40,0	15,0	35,0	-	10	-	-
П3	43,0	15,0	37,0	-	-	-	5
П4	38,2	13,3	33,5	-	10	5	-
П5	38,2	13,3	33,5	-	-	5	10

Обжиг пигментов проводили при температурах 1100 - 1250°C. Цвет пигментов оценивали визуально. Для кобальт- и никельсодержащих пигментов оптимальной является температура 1200°C, при которой формируется наиболее яркий цвет. При повышении температуры до 1250°C цвет почти не меняется. Полученные пигменты вводили в состав глазурей и обжигали при температуре 1200°C. Цвет глазурных покрытий представлен в таблице 2.

Таблица 2

Цвет пигментов и глазурных покрытий

№ пигмента	Хромофор	Цвет пигмента, T _{обж} =1200 °C	Цвет глазурных покрытий T _{обж} =1200 °C
ХП	Fe ³⁺	Светло-желтый	-
П1	Cr ³⁺ + Fe ³⁺	Кирпичный	Розовато-коричневый
П2	Ni ²⁺ + Fe ³⁺	Зеленый	Желтовато-коричневый
П3	Co ²⁺ + Fe ³⁺	Синий	-
П4	Co ²⁺ +Mn ²⁺ + Fe ³⁺	Черный	Голубовато-серый
П5	Ni ²⁺ +Mn ²⁺ + Fe ³⁺	Серый	Серый

Установлено, что применение нефелинового шлама для получения керамических пигментов экономически целесообразно. Разработанные составы пигментов можно широко использовать для объемного окрашивания керамических масс и глазурей. Помимо удешевления пигментов решаются задачи комплексного использования сырьевых материалов, создание безотходных производств, а также расширение сырьевой базы для получения керамических пигментов.

Синтез допированного азотом диоксида титана методом модифицированного пиролиза аэрозолей для применения в фотокатализе

Трусов Герман Валентинович

студент 3 курса

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: german.v.trusov@gmail.com

Последние десятилетия материалы на основе наноструктурированного TiO_2 привлекают повышенное внимание исследовательского сообщества своими уникальными физико-химическими свойствами. В частности, особое внимание уделяется возможности использования TiO_2 в качестве фотокаталитического окислителя органических загрязнений воды или воздуха. Так, нанокристаллический диоксид титана под действием УФ излучения может эффективно разлагать высоко стабильные органические соединения в сточных водах. Этот метод очистки имеет такие неоспоримые преимущества, как экологическая чистота, высокая эффективность, низкая себестоимость, и, кроме того, может быть использован для удаления всех типов органических загрязнителей.

Отдельный интерес представляет исследование возможности замены УФ-ламп в фотокаталитических системах очистки на природное солнечное излучения видимого диапазона. Для повышения эффективности видимого фотокатализа применяют диоксид титана допированный азотом, однако возможности получения таких материалов в настоящий момент изучены не достаточно.

В представленной работе диоксид титана допированный азотом синтезировали методом модифицированного пиролиза аэрозолей. Раствор прекурсора азота распыляется с помощью ультразвукового ингалятора и в виде высокодисперсного аэрозоля реагирует в смесительном узле с парами TiCl_4 . На каплях аэрозоля протекает процесс гидролиза газообразного TiCl_4 , после чего образовавшийся гидратированный диоксид титана попадает в кварцевую печь, где происходит его обезвоживание и кристаллизация. Находящийся при этом в каплях прекурсор азота входит в кристаллическую структуру образующегося диоксида титана, значительно меняя его физические свойства. В качестве прекурсоров азота в рамках данной работы были использованы мочевины, азотная кислота и уротропин.

Свойства полученных материалов были изучены в зависимости от параметров синтеза: тип и концентрация прекурсора азота, температура обработки аэрозоля, давление паров TiCl_4 . Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, РЭМ, капиллярной адсорбция азота, ЭПР, УФ-видимой спектроскопией, а так же была исследована фотокаталитическая активность полученных образцов.

Было найдено, что добавление к гидролизующему раствору прекурсоров азота приводит к появлению в спектре УФ-видимого поглощения синтезированного диоксида титана плеча на длине волны ~ 450 нм. Данное явление было отнесено к образованию в зонной структуре TiO_2 узкого уровня над валентной зоной, обуславливаемого находящимися в структуре диоксида титана примесными атомами азота. Природа атомов азота в кристаллической структуре, а так же их концентрация, были определены методом ЭПР. Полученные данные сопоставлялись с результатами измерения фотокаталитической активности полученных образцов при различных длинах волн. В результате были сделаны выводы о механизме процесса допирования в рамках данного синтетического метода и проведена корреляция между физическими свойствами полученного материала и его фотокаталитической активностью.

Литература

1. Soon-Kil J., Takashi A. Relation between photocatalytic activity and preparation conditions for nitrogen-doped visible light-driven TiO_2 photocatalysts // Applied Catalysis A: General 2006, V. 312, pp. 20–26.

Разработка люминесцирующих покрытий для светодиодных преобразователей

Трусова Екатерина Евгеньевна¹

ассистент, научный сотрудник, кандидат технических наук

Белорусский государственный технологический университет, факультет химической технологии и техники, Минск, Республика Беларусь

e-mail: trusovakaterina@mail.ru

В последние годы весьма активно ведутся работы в области разработки светодиодных ламп и светильников на основе светодиодов белого цвета излучения. Одним из направлений, разрабатываемых с целью снижения стоимости светодиодных осветительных приборов, является использование так называемых удаленных люминесцентных преобразователей (remote converter), т.е. люминесцентных материалов, вынесенных на определенное расстояние от светодиодного кристалла (чипа) или матрицы кристаллов. Новая идея удаленного люминофорного преобразователя, в настоящее время развиваемая рядом производителей светодиодных светильников, исследовательских центров по освещению и оптическому материаловедению, позволяет также повысить однородность излучения по диаметру светильника, а сам фотопреобразователь может быть изготовлен из керамики, стеклокерамики, люминофорного полимерно-керамического композита, либо люминофорного покрытия на прозрачной полимерной или стеклянной подложке. Одна из предлагаемых конструкций светодиодной лампы представляет собой стеклянную колбу, пластину или плафон, на поверхность которой нанесено покрытие, характеризующееся светопреобразующими свойствами, в состав которого входит легкоплавкое стекло с ТКЛР, близким к ТКЛР стеклянной колбы и наноразмерный наполнитель – люминофор – итрий-алюминиевый гранат ($YAG:Ce^{3+}$), равномерно распределенный в объеме покрытия.

В качестве основы люминесцирующего покрытия были исследованы легкоплавкие стекла на основе систем $ZnO - Bi_2O_3 - B_2O_3$ и $BaO - Bi_2O_3 - B_2O_3$ с дополнительным введением в качестве постоянных компонентов K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 . Синтез стекол осуществляли в газовой печи при $1000-1150\text{ }^\circ\text{C}$, с выдержкой при максимальной температуре 2 часа. В результате синтеза получены хорошо осветленные стекла, окрашенные в светло-оранжевые тона по всему объему. Стекла данной системы характеризуются высокой устойчивостью стеклообразного состояния в интервале температур $500-900\text{ }^\circ\text{C}$; температурой полной растекаемости стекол в интервале $500-680\text{ }^\circ\text{C}$; ТКЛР – $(72-98) \cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$; температурой начала размягчения в пределах от 450 до $500\text{ }^\circ\text{C}$, показателем преломления $1,6-1,7$.

Для получения люминесцирующих покрытий на подложках из листового стекла выбраны стекла с содержанием Bi_2O_3 15, 20 и 35 мас. %, на основе которых приготовлены порошкообразные смеси с введением 10 и 15 % тонкокристаллического $YAG:Ce^{3+}$, полученного методом «горения» нитратов иттрия, алюминия и церия в лимонной кислоте и дополнительно обработанных в атмосфере аргона или в воздушной атмосфере при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Методика изготовления люминесцирующих покрытий включает подготовку шликера, путем совместного смешивания тонкомолотого порошка стекла, люминофора и органического растворителя, нанесение шликера на стеклянную подложку и термическая обработка последних при $600-650\text{ }^\circ\text{C}$ в воздушной среде. Получены покрытия с удовлетворительными характеристиками. Установлено, что, при суммировании излучения синего светодиода и желто-зеленой люминесценции люминофора $YAG:Ce^{3+}$ в составах полученных композитов наблюдается излучение белого цвета. Показано, что обработка наноструктурированного порошка $YAG:Ce^{3+}$ в среде аргона приводит к увеличению интенсивности люминесценции покрытия примерно в 3 раза в сравнении с обработкой в воздушной атмосфере.

¹Работа выполняется в рамках программы ГКПНИ «Химические реагенты и материалы», задание 1.26

Химические процессы при формировании геополимерных материалов

Уварова С. С.¹

Магистрант 1 г/о

Московский Государственный Университет им. В.М.Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: lanakravchenko@yandex.ru

Прогноз развития промышленности бетона, охватывающий период до 2030 года, предусматривает сохранение бетона в качестве основного строительного материала, в частности, для сооружения объектов инфраструктуры, при одновременном улучшении его экологических свойств. При этом улучшение экологических свойств бетона предполагает сокращение расхода природных сырьевых материалов при его изготовлении, снижение энергоемкости бетона, а также сокращение выбросов в атмосферу диоксида углерода (CO₂) при производстве портландцемента [1].

Одним из основных путей улучшения экологических свойств бетона представляет разработка неорганического алюмосиликатного полимера, получившего название "геополимер" и синтезируемого из алюмосиликатных материалов геологического происхождения или промышленных отходов.

Геополимеры – это многообещающая цементная альтернатива. Они представляют собой аморфные макромолекулы, образующиеся в результате щелочной активации алюмосиликатов при относительно низких температурах.

Сырьевые материалы для производства геополимеров широко распространены и легко доступны: любой состав или источник силикатов или алюмосиликатов. Они легко растворяются в щелочи, которая используется для производства геополимеров [2].

При производстве не требуется большого расхода энергии. Термическая обработка природных алюмосиликатов происходит при относительно низкой температуре, которая обеспечивает полимеризацию сырья. При этом выбросы CO₂ в окружающую среду минимальны. По сравнению с портландцементом геополимеры имеют устойчивую структуру по всему объему [3].

В процессе изучения химических процессов, возникающих при образовании геополимерных материалов исследовались образцы с варьированием соотношения кварца (SiO₂), метакаолина ("Al₂Si₂O₇") и гидроксида натрия (NaOH) в составе, также изменялись условия твердения образцов: часть из них твердела в естественных условиях, а другая часть твердела в условиях тепловой обработки (60 °С в закрытых пакетах для избежания высыхания). После твердения данные были исследованы на растровом и просвечивающем электронном микроскопе, были проведены РФ, ТГ, ДТ и электронно-зондовый анализы, позволившие сформулировать предположения о проходящих при твердении химических процессах. На основании полученных результатов можно утверждать, что образцы, подвергшиеся при твердении тепловой обработке имеют лучшую структуру по сравнению с образцами, твердеющими в естественных условиях. Также, исходя из полученных результатов, можно утверждать, что оптимальным является состав с соотношением метакаолина, кварца и гидроксида натрия как 1:2:1.

Литература:

1. Provis JL, Deventer JSJ. Geopolymerisation kinetics. 1. In situ ene dispersive X-ray diffractometry. Chem Eng Sci 2007;62:2309–17.
2. Deventer JSJ, Provis JL, Duxon P, Lukey GC. Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products. J Hazard Mater 2007;A139:506–13.
3. Davidovits J. Geopolymers: inorganic polymeric new materials. J. Therm Anal 1991;37:1633–56.

Метод реакционного осаждения из газовой фазы для нанесения тонких пленок люминесцирующих ароматических карбоксилатов РЗЭ

Уточникова Валентина Владимировна

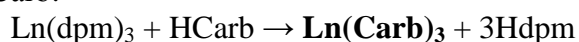
Аспирантка 3 г/о

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

e-mail: valentina@inorg.chem.msu.ru

Ароматические трис-карбоксилаты РЗЭ уже зарекомендовали себя как перспективные люминесцентные материалы для оптоэлектронных применений. Однако, несмотря на высокую эффективность люминесценции и термическую стабильность, эти соединения нелетучи и плохо растворимы в органических растворителях, что затрудняет нанесение их тонких пленок из газовой фазы или из раствора классическими методами. Поэтому мы предложили новый метод получения тонких пленок некоторых ароматических карбоксилатов РЗЭ, а именно метод реакционного химического осаждения из пара (RCVD). Этот метод основан на реакции между летучими $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ (Hdpm - дипивалоилметан) и HCarb :



Основные параметры, влияющие на протекание этой реакции, были установлены на примере *o*-замещенных бензойных кислот, которые отличаются химической стабильностью и летучестью, после чего этот подход был успешно продемонстрирован на примере нанесения тонких пленок ярко люминесцирующих одноосновных ароматических карбоксилатов тербия ($\text{Tb}(\text{Carb})_3$; $\text{HCarb} = \text{Hbz}$ (бензойная кислота), Hprobz (*o*-феноксibenзойная кислота)).

Были подобраны оптимальные параметры для нанесения тонких пленок $\text{Tb}(\text{Carb})_3$, что позволило получить пленки, удовлетворяющие требованиям к эмиссионным слоям органических светодиодов (ОСИД), с шероховатостью ~2-4 нм и толщиной ~40-200 нм. На данном этапе работы проведено тестирование пленок $\text{Tb}(\text{bz})_3$, полученных предложенным методом, в структуре ОСИД. Характер спектров электролюминесценции полученного ОСИД свидетельствует о возможности использования $\text{Tb}(\text{bz})_3$ в качестве электролюминесцентного материала.

Для установления возможности применения предложенного метода для получения пленок ароматических карбоксилатов РЗЭ с тяжелолетучими двухосновными кислотами в качестве объектов исследования были выбраны комплексы европия и тербия с терефталевой кислотой (H_2tph) и 2,6-нафтилдикарбоновой кислотой (H_2nda). Выбор объектов обусловлен тем, что терефталаты и нафтилдикарбоксилаты этих металлов уже зарекомендовали себя как эффективные люминесцентные материалы. Выявлены факторы, определяющие возможность применения предложенного метода для нанесения пленок производных труднолетучих карбоновых кислот.

Кальций-фосфатные химически связанные материалы для тканевой инженерии.

Филиппов Я.Ю., Ковалёва Е.С., Путляев В.И.
аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия
E-mail: filipovya@gmail.com

В процессе бурного развития медицины одной из ключевых проблем по-прежнему является поиск новых материалов, пригодных для использования в качестве костных имплантатов. Желательно, чтобы подобный материал обладал высокой биорезорбцией и стимулирующим воздействием на рост новой костной ткани – остеоиндукцией, а также высокими прочностными показателями для обеспечения целостности материала в процессе интенсивных механических нагрузок. Классическая гидроксиапатитовая керамика обладает высокими механическими характеристиками, однако, их недостаточная скорость биорезорбции препятствует процессу их интеграции в структуру костной ткани. Кальций-фосфатные цементы, напротив, при высокой скорости биорезорбции обладают недостаточной прочностью, в результате чего их применение ограничено лишь небольшими костными дефектами и участками кости не несущими существенных нагрузок. В качестве альтернативы выступают химически связанные материалы, консолидация которых протекает за счет химической реакции, которые сочетают в себе положительные характеристики, как цементов, так и керамики.

Высокая, относительно других фосфатов кальция, растворимость α -трехкальциевого фосфата (α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, α -ТКФ) позволяет использовать его в качестве прекурсора для получения химически связанных материалов в процессе протекания следующей реакции:



Для этого порошок α -трехкальциевого фосфата, полученный в ходе твердофазного синтеза с последующим помолом, затворяют различными жидкостями, а именно, водой, 0,5М раствором цитрата натрия и 1М раствором гидрокарбоната натрия. Полученную пасту прессуют в разборной прессформе диаметром 8 мм под давлением 400 МПа для удаления избыточной пористости и более плотной упаковки частиц исходного порошка. Сформованные таким образом образцы сушили при комнатной температуре в течение 24 часов, а затем выдерживали в воде и растворах цитрата натрия и гидрокарбоната натрия соответственно при различной температуре (20, 40, 60, 80°C) в течение различного времени.

Количественный рентгенофазовый анализ показал, что использование раствора цитрата натрия в качестве затворяющей жидкости и среды гидролиза α -ТКФ приводит к значительному замедлению реакции по сравнению с водой и гидрокарбонатом натрия. В последнем случае также наблюдается смещение рентгеновских линий относительно рефлексов гидроксиапатита, характерное для карбонат-замещенного гидроксиапатита. Кроме того, согласно данным электронной микроскопии, присутствие цитрат анионов в процессе гидролиза приводит к образованию значительно более мелких кристаллов нестехиометричного гидроксиапатита за счет адсорбции на их поверхности. Присутствие карбонат-анионов приводит к образованию сферических частиц, характерных для карбонатзамещенного гидроксиапатита, в то время как в остальных случаях наблюдается образование пластинчатых (при низких температурах) либо игольчатых (при высоких температурах) кристаллов.

В ходе работы были получены образцы с прочностью на сжатие до 90 МПа, изучена зависимость микроструктуры и глубины протекания реакции от условий синтеза (время/температура), а также предложены методики получения армированных химически связанных материалов волокнами кетгута и полиарамидными нитями.

Оптические керамики на основе фторида бария со сверхкороткими временами излучения

Ханин Василий Михайлович

Студент

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
физико-механический факультет, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: vashan@list.ru

Объемные, как правило, монокристаллические люминофоры, служащие для преобразования ионизирующего излучения в видимый свет известны как сцинтилляторы. Сцинтилляционные детекторы широко применяют в различных областях науки и техники. Важнейшими из них являются: медицинская и промышленная томография, приборостроение космического назначения, системы контроля распространения радиоактивных материалов, физика высоких энергий. Требования, предъявляемые к быстродействию сцинтилляционных материалов, растут по мере развития возможностей сопутствующей электроники.

Наличие в BaF_2 сверхбыстрого (0.7-0.9 нс) компонента свечения позволяет конструировать детекторы ионизирующих излучений с высоким (110 пс) временным разрешением [1]. Однако световыход быстрого компонента невелик, кроме того, в спектре излучения BaF_2 присутствует экситонная полоса с нежелательно длительным временем спада 600–800 нс [2]. Указанная проблема в основном решается путем введения в BaF_2 примесей, подавляющих экситонное свечение [3].

Оптические керамики обладают рядом преимуществ по сравнению с монокристаллами, в частности высокой механической и термической прочностью. Керамики могут быть синтезированы как из микро, так и из наноразмерных гранул. В последнем случае возможно увеличение быстродействия и интенсивности излучения BaF_2 керамик.

В данной работе была предпринята попытка улучшения сцинтилляционных характеристик BaF_2 путем введения в кристаллы примесей Sc и Tm; изменением температурных условий изготовления кристаллов и керамик; отжигом образцов в восстановительной атмосфере CF_4 .

Были проведены измерения спектральных характеристик при постоянном облучении образцов рентгеновским излучением (~40 кВ, 10 мА); измерения кинетических характеристик с помощью оригинальной импульсной рентгеновской установки, с длительностью импульса ≤ 1 нс при напряжении 30 кВ. Установка позволяет получать временное разрешение не хуже 0.1 нс [4]. Измерения спектров пропускания проводились на спектрофотометре SF-20 в УФ/видимом диапазонах.

Представлены результаты исследований кристаллических и керамических образцов нелегированного фторида бария, а также кристаллических и керамических образцов BaF_2 с различными концентрациями примесей Sc и Tm. Полученные сцинтилляторы обладают улучшенными характеристиками: постоянная спада сцинтилляций субнаносекундного диапазона (0.4 – 0.8 нс), высокая интенсивность сверхбыстрого компонента.

Полученные характеристики позволяют сделать вывод, что данные керамики обладают улучшенными свойствами и могут быть применены в детекторах рентгеновского и гамма излучения, в которых важно временное разрешение.

Литература

1. R. Novotny. IEEE Trans. Nucl. Sci. 38, 379, 1991
2. P.A. Rodnyi, Core-valence transitions in scintillators, Rad. Meas. Vol. 38, N4-6, 2004, 343
3. M. Kobayashi, M. Ishii, B. Sobolev, E. Krivandina, Nucl. Inst. Methods, A 421 (1999) 191.
4. P.A. Rodnyi, S.B. Mikhrin, Small-size pulsed X-ray source for measurements of scintillator decay time constants. IEEE Trans. Nucl. Sci. 2001, V. 48. P. 2340-2343

Направленная модификация электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок путем заполнения каналов веществами различной химической природы

*Харламова М.В.¹, Елисеев А.А.¹, Яшина Л.В.^{2,3}, Лукашин А.В.¹, Третьяков Ю.Д.¹
Аспирант*

¹*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

³*ОАО “ГИРЕДМЕТ”, Москва, Россия
E-mail: x-mari-mir@yandex.ru*

Большой интерес исследователей к одностенным углеродным нанотрубкам (ОСНТ) обусловлен их уникальными физическими свойствами, зависящими от диаметра и хиральности нанотрубок, в сочетании с их необычным механическим поведением. В связи со сложностью получения ОСНТ заданной хиральности, перспективным является развитие методов направленного изменения электронной структуры нанотрубок. Одним из таких подходов является заполнение внутреннего канала одностенных углеродных нанотрубок металлическими или полупроводниковыми материалами. При этом внедрение донора электронов (с уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости ОСНТ) в каналы металлических нанотрубок может привести к увеличению электронной плотности на стенках нанотрубок, что проявится в увеличении проводимости нити композита, в то время как внедрение акцептора электронов (с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ) может вызвать переход системы в полупроводниковое состояние.

В связи с этим, целью данной работы является направленная модификация электронной структуры ОСНТ путем заполнения их внутренних каналов галогенидами тербия, тулия и празеодима, а также халькогенидами висмута и галлия и исследование влияния химической природы внедряемых соединений на электронную структуру одностенных углеродных нанотрубок.

Метод синтеза наноструктур “одномерный кристалл-ОСНТ” заключался в заполнении внутренних каналов одностенных углеродных нанотрубок расплавами выбранных соединений с последующим медленным охлаждением для достижения лучшей кристаллизации наночастиц в каналах ОСНТ.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, заполнение нанотрубок расплавами солей приводит к формированию одномерных нанокристаллов во внутренних каналах ОСНТ. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и спектроскопии оптического поглощения установлено влияние внедренных соединений на электронную структуру нанотрубок. Показано, что взаимодействие между интеркалированными соединениями и стенками ОСНТ определяется химической природой вводимых материалов. Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии установлено, что при заполнении ОСНТ галогенидами редкоземельных элементов происходит возникновение химического связывания. Кроме того, для металлических ОСНТ при внедрении нанокристалла наблюдается переход в полупроводниковое состояние. Согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, во всех полученных наноконкомпозитах, кроме ОСНТ, заполненных халькогенидами висмута, происходит перенос электронной плотности со стенок нанотрубок на внедренные нанокристаллы, что приводит к изменению работы выхода электронов и сдвигу уровня Ферми ОСНТ. При этом эффективность переноса заряда и, соответственно, величина сдвига уровня Ферми, зависит от химической природы внедряемого соединения.

Получение эпитаксиальных текстурированных пленок $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ на протяженных металлических подложках

Харченко Андрей Васильевич

Аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: kharchenko.andrey@gmail.com

Цирконат и гафнат лантана со структурой пироклора могут использоваться в качестве буферного слоя в технологии производства высокотемпературных сверхпроводящих кабелей второго поколения. Для этого нужно получить тонкие пленки, толщина которых лежит в области от десятков до сотни нанометров. Их длина должна быть существенной (от 100 м), для чего необходимо особенно тщательно выбирать способ нанесения, позволяющий, кроме того, наносить покрытия подходящего качества и с наименьшими затратами.

В работе использован растворный метод получения пленок (метод погружения подложки в раствор, dip coating). В качестве подложки использована биаксиальнотекстурированная в направлении $\langle 001 \rangle$ металлическая лента Ni-5%W (Evico). Рабочие растворы готовили в пропановой кислоте, растворяя в ней оксид или ацетилацетонат лантана и ацетилацетонат циркония ($\text{Zr}(\text{acac})_4$) или ацетилацетонат гафнила ($\text{HfO}(\text{acac})_2$). Для изучения свойств используемых растворов измерялась зависимость вязкости (одного из ключевых параметров в растворных методах нанесения покрытий) от температуры. Методом термогравиметрии упаренного раствора определена область температур основной потери массы и область перехода вещества в оксид, что использовано при выборе температуры предотжига нанесенной из раствора прекурсорной пленки и температуры окончательного текстурирующего отжига.

Качество полученных оксидных пленок ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$) было охарактеризовано рядом физико-химических методов анализа. Для оценки толщин применялись разновидности растровой электронной микроскопии (cross section) и СтратаГем – определение толщины по данным рентгеноспектрального микроанализа. С помощью методов рентгеновской дифракции (РФА, φ -сканирование, кривые качания) и дифракции обратноотраженных электронов оценены фазовый состав пленки, степень текстурирования и разориентации кристаллитов.

Применение модели деформационно-индуцированной сегрегации для расчета профилей концентраций компонентов сплава

Хасанов Марат Ришатович

студент

Уфимский государственный авиационный технический университет, факультет авиационно-технологических систем, Уфа, Россия

marat.khasanov.ufa@gmail.com

В последнее время предметом активного изучения стали наноструктурные материалы (кристаллические вещества с размером зёрен менее 100 нм), получаемые путём интенсивной пластической деформации (ИПД), в которых происходят аномальные фазовые превращения.

Из соотношения Холла-Петча известно, что измельчение зёрен ведет к увеличению прочности металлов и сплавов, но в ультрамелкозернистых (УМЗ) материалах наблюдаются значительно более высокие прочностные свойства, чем предсказывает это соотношение [1]. Эти аномально высокие значения прочности могут быть обусловлены образованием сегрегаций атомов легирующих элементов в приграничных областях.

Явление сегрегации хорошо изучено на примере радиационно-индуцированной сегрегации (РИС) и деформационно-индуцированной сегрегации (ДИС). Применение ДИС против РИС обусловлено отсутствием нейтронного облучения без применения реакторов, используя в качестве источника точечных дефектов ИПД.

Система уравнений, описывающих концентрации компонентов сплава C_α ($\alpha=A, B, C$) и точечных дефектов C_k ($k=i, v$) имеет следующий вид [2]:

$$\partial C_\alpha / \partial t = -\nabla j_\alpha$$

$$\partial C_k / \partial t = -\nabla j_k + K_{genk} - \mu_R D_i C_i C_v - k_{ks}^2 D_k (C_k - C_{k0})$$

Таким образом, были рассчитаны профили концентраций трехкомпонентного сплава Fe-Cr-Ni, возникающие при большой пластической деформации в зависимости от температуры и исходного состава сплава, которые хорошо согласуются с уже известными экспериментальными данными. Создана основа для моделирования зернограничной сегрегации для сплава 1570 (Al – 5.7Mg – 0.32Sc – 0.4Mn) для получения профилей концентраций легирующих элементов в зависимости от параметров интенсивной пластической деформации.

Литература

1. Валиев Р. З., Еникеев Н. А., Мурашкин М. Ю., Александров С. Е., Гольдштейн Р. В. Сверхпрочность ультрамелкозернистых алюминиевых сплавов, полученных интенсивной пластической деформацией // Доклады Академии наук. М, 2010. С. 757-760.
2. Кузнецов А. В., Стариков С. А., Сагарадзе В. В., Степанов И. А., Печенкин В. А., Гирзиг М. Исследование деформационно-индуцированной сегрегации в сплаве Fe-Cr-Ni // Физика металлов и металловедение. Екатеринбург, 2004. Том 98, No. 3. С. 65-71.

Влияние гидрогенизации поверхностных атомов на механизм роста наночастиц кремния

Худайбергенов Сардорбек Бахадирович

Аспирант кафедры физической и коллоидной химии химического факультета НУУз им. Мирзо Улугбека, Ташкент, Узбекистан и м.н.с. лаб. полупроводниковой электроники ИЯФ АН РУз, Ташкент, 100214, Узбекистан

E-mail: sardor@inp.uz

За последнюю декаду наночастицы кремния стали объектом интенсивных исследований во всем мире благодаря своим люминесцентным свойствам, которые могут быть использованы в мониторах и биодиагностике. Известно, что нанокремний может быть получен различными способами. Особое место среди них занимают методы получения кремниевых наночастиц в атмосфере водорода, а также термический метод получения из силана SiH_4 в присутствии различных катализаторов. Однако, до сих пор не достигнуто полное понимание механизма роста и получения наночастиц кремния несмотря на интенсивные исследования в этой области. Хотя в настоящее время стабильность и рост наночастиц кремния теоретически изучена различными методами расчета из первых принципов [1,2], все они получены для кластеров состоящих только из атомов кремния без учета присутствия водорода. Как экспериментальные [3], так и теоретические [4] результаты показывают, что водород играет важную роль в формировании нанокристаллического кремния. Кластеры среднего размера, имеющие решающее значение в выборе канала роста наночастиц кремния [5], в условиях гидрогенизации вообще не рассматривались. Таким образом, до сих пор систематического теоретического исследования методами компьютерного моделирования влияния атомов водорода именно на процесс роста наночастиц кремния не было проведено.

В данной работе применен нетрадиционный метод сильной связи (НМСС) [6], основанный на более точном функционале полной энергии, чем в методе сильной связи, с четырьмя легко интерпретируемыми составляющими, а также адекватном учете индивидуальных свойств взаимодействующих атомов.

Нами исследовано влияние полной и частичной гидрогенизации поверхностных атомов кремния на механизм роста кластеров на примере средних кластеров, содержащих от 10 до 30 атомов кремния, в котором формируется начальная структура наночастиц кремния.

Из полученных результатов видно, что гидрогенизация поверхности кластеров меняет механизм роста наночастиц. Водородное насыщение приводит к росту кластеров посредством образования алмазоподобных структур. Однако, данная тенденция становится все меньше по мере увеличения размера кластера.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке ФПИ АН РУз, а также частично гранта США CRDF №UZC2-2877-TA-07.

Литература

1. K. Raghavachari and C. M. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **89**, 2219 (1988); *ibid* **96**, 2114 (1992).
2. X. L. Zhu, X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.* **118**, 3558 (2003); X. L. Zhu, X. C. Zeng, Y. A. Lei, B. Pan, *J. Chem. Phys.* **120**, 8985 (2004).
3. M. Inada, H. Nakagawab, *Appl. Surf. Sci.* 197-198, 666 (2002);
4. E.W. Draeger, J.C. Grossman, *et al.*, *J. Chem. Phys.* 120, 10807 (2004);
5. J.P. Wilcoxon, G.A. Samara, and P.N. Provencio, *Phys. Rev. B* **60**, 2704 (1999).
6. Z.M. Khakimov, P.L. Tereshchuk, N.T. Sulaymanov, F.T. Umarova, M.T. Swihart, *Phys. Rev. B* **72**, 115335 (2005).

**Исследование взаимодействия с водородом двойных сплавов
ванадия с кобальтом и медью
Чепига Алексей Анатольевич**

Студент

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: alexey.4e@gmail.com

Одной из наиболее перспективных альтернатив бензину в качестве топлива традиционно считается водород. Важнейшие причины для этого – отсутствие вредных продуктов при окислении, высокая удельная теплота сгорания. Однако на пути развития водородной энергетики стоят две проблемы, одна из них – эффективный способ хранения больших количеств водорода.

Основная часть исследований в этой области посвящена хранению водорода в гидридах металлов. Такой способ позволяет добиться его большего массового содержания при более низком давлении.

В этой связи дигидрид ванадия представляется крайне любопытным для исследования, т.к. способен запастись до 3,8 масс. % водорода [1]. Однако обратимыми являются только 1,9% из них. Для повышения этого количества необходимо подобрать легирующие добавки, которые бы повышали равновесное давление водорода над гидридом. В этой связи представляется важным изучение закономерностей влияния добавок на абсорбционные свойства гидрида. Существует немало работ, освещающих эту тему, однако в них не исследовался ряд важных металлов, в широких интервалах концентраций образующих с ванадием твёрдые растворы – в частности, кобальт, медь, железо и марганец.

В рамках представленной работы были получены сплавы ванадия с кобальтом и медью, а также исследовано их взаимодействие с водородом.

Литература

1. Reilly, J. J. The Higher Hydrides of Vanadium and Niobium // Inorganic Chemistry, 1970, Vol. 9, No. 7, p. 1678–1682.

Получение буферных слоев для ВТСП-проводов 2-го поколения методом МOCVD.

Чепиков Всеволод Николаевич

Магистрант 1 з/о

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: sev1990@yandex.ru

ВТСП-провода второго поколения представляют собой текстурированную пленку сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ на поверхности гибкой металлической ленты. Между лентой и сверхпроводником обязательно должны присутствовать так называемые буферные слои, предотвращающие взаимодействие ленты и ВТСП. Важнейшим требованием к буферным слоям является наличие двуосной текстуры, обеспечивающей последующий эпитаксиальный рост слоя ВТСП, необходимый для получения пленки ВТСП с высокой критической плотностью тока.

Целью данной работы являлось получение всех необходимых буферных слоев требуемого качества с использованием метода химического осаждения из паровой фазы (МOCVD) на длинномерных подложках. Основная идея работы - применение МOCVD вместо используемых сейчас, но требующих высокого вакуума и дорогостоящего оборудования, "физических" методов.

Ранее в качестве завершающего слоя буферной архитектуры нами был выбран оксид церия, имеющий хорошее эпитаксиальное соотношение с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Но пленки CeO_2 , как правило, обладают неровной поверхностью, что затрудняет получение на них качественной пленки ВТСП. Еще одним недостатком CeO_2 является его потенциальная возможность химически взаимодействовать с ВТСП с ухудшением свойств последнего. Оксид иттрия имеет не худшее эпитаксиальное соотношение с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, но формирует более гладкие пленки и не способен на химическое взаимодействие с ВТСП. Были оптимизированы условия получения Y_2O_3 , в частности, проведено сравнение прекурсоров: $\text{Y}(\text{thd})_3 \cdot \text{tmeda}$ и $\text{Y}(\text{thd})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Предпочтение отдано второму из-за меньшей адгезии к деталям питателя и, как следствие, возможности получения более однородных по толщине пленок.

Нами была продемонстрирована возможность использования для осаждения пленок ВТСП следующей архитектуры буферных слоев: $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SrF}_2/\text{MgO}/\text{Ni}(\text{Cr},\text{W})$. При осаждении $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ на поверхность разработанной нами системы буферных слоев происходит его эпитаксиальный рост с формированием двуосной текстуры. Температура сверхпроводящего перехода превышала температуру кипения азота, а критический ток в несколько раз превосходит таковой для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, полученного в тех же условиях, но на $\text{CeO}_2/\text{SrF}_2/\text{MgO}/\text{Ni}(\text{Cr},\text{W})$.

В силу наличия потенциальной возможности ухудшения СП свойств купрата иттрия-бария за счет взаимодействия с ним фтора из SrF_2 была разработана альтернативная гетероструктура, не содержащая фтора: $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{BaZrO}_3/\text{MgO}/\text{Ni}(\text{Cr},\text{W})$. Цирконат бария оказался пригодным для получения биаксиально текстурированного оксида иттрия в тех же условиях, что и SrF_2 .

Анализ текстуры получаемых пленок проводился методами рентгеновской дифракции ($2\theta/\omega$ -, ω -, ϕ -сканирование) и дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD). Морфология поверхности исследовалась методами сканирующей электронной микроскопии.

Синтез и исследование сорбционных свойств слоистых двойных гидроксидов магния–алюминия, интеркалированных тиодисульфидной кислотой.

Чернова Екатерина Александровна

Аспирантка

*Курганский государственный университет, факультет естественных наук,
Курган, Россия*

E-mail: tschernowa@yahoo.com

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) – перспективные материалы, широко применяемые в качестве катализаторов и их прекурсоров, полимерных наполнителей, сорбентов.

Структура СДГ является производной структуры брусита, $Mg(OH)_2$, (структурный тип CdI_2), в которой каждый ион металла находится в октаэдрическом окружении гидроксильных групп. Октаэдры соединяются через ребра, в результате чего формируются металлгидроксидные слои. Частичное изоморфное замещение ионов дивалентного металла на ионы трехвалентного металла приводит к формированию положительного заряда слоев, который компенсируется анионами, расположенными в межслоевом пространстве.

Благодаря своему строению, СДГ могут быть интеркалированы различными функциональными реагентами, например, лекарственными препаратами, ингибиторами коррозии. Особого внимания заслуживают вопросы синтеза и изучения сорбционных свойств СДГ, интеркалированных комплексами, селективными к ионам переходных металлов. Селективность, как правило, обусловлена наличием в комплексе донорного атома либо группы атомов, проявляющих сродство к определенным металлам. Известны работы по синтезу цинк–алюминиевых и магний–алюминиевых СДГ, интеркалированных этилендиаминтетрауксусной кислотой, меркаптокарбоновыми кислотами.

В настоящей работе синтезирован магний–алюминиевый СДГ, интеркалированный тиодисульфидной кислотой (ТДА), $S(CH_2COOH)_2$. Наличие донорного атома серы в молекуле ТДА позволяет применять данный лиганд для селективного связывания ионов переходных металлов.

Синтез проведен методом анионного обмена. Предварительно методом соосаждения при постоянном рН готовили магний–алюминиевый СДГ, содержащий нитрат–ионы в межслоевом пространстве. Далее полученный прекурсор интеркалировали ТДА из водного раствора при рН 8 в течение 4 часов. Методом рентгенофазового анализа установлена слоистая структура полученного сорбента.

Исследована сорбционная способность полученного материала по отношению к ионам серебра в присутствии ионов кадмия и цинка в водном растворе. Соотношение сорбент/раствор было выбрано равным 1/2500. Исходные концентрации ионов металлов в растворе составили $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, исследование проводили при рН 5,8. Регистрацию концентраций ионов металлов осуществляли методом атомно–абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией. Для сравнения также изучена сорбция ионов металлов на образце прекурсора.

Установлено, что в первые 10 минут контакта сорбента с раствором сорбция ионов серебра осуществляется на 80,6 %. При этом ионы кадмия сорбируются на 38,0 %, ионы цинка – на 40,5 %. Адсорбционное равновесие для ионов серебра и кадмия устанавливается за 10 минут, для ионов цинка – более чем за 24 часа. В случае прекурсора в первые 10 минут контакта сорбента с раствором сорбция ионов серебра осуществляется на 39,5 %, ионов кадмия – на 18,5 %, ионов цинка – на 31,5 %. Результаты свидетельствуют о влиянии ТДА на повышение селективности процесса извлечения ионов металлов из раствора.

Синтез стабильных водных золей диоксида церия и анализ их токсичности

Шекунова Таусия Олеговна

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: tasiok@mail.ru

Диоксид церия и материалы на его основе находят широкое применение в различных областях. Для целого ряда приложений, в том числе биомедицинских, удобно использовать не суспензии порошков CeO_2 , а агрегативно-устойчивые золи, свойства которых определяются способом получения.

В связи с этим целью нашей работы явилось получение агрегативно-устойчивых золей диоксида церия, стабилизированных цитратом аммония, и изучение их токсичности. Были поставлены следующие задачи: 1) синтезировать золи диоксида церия, стабилизированные цитратом аммония, с различной концентрацией; 2) исследовать влияние концентрации и мольного соотношения исходных реагентов на конечный размер частиц CeO_2 ; 3) изучить полученные золи различными физико-химическими методами; 4) оценить токсичность золей диоксида церия с различной концентрацией, с использованием стандартной бактериальной тест-системы Lumitester (*Vibrio fischeri*).

Золи CeO_2 были синтезированы осаждением водным раствором аммиака (3М) из растворов нитрата церия (III) и лимонной кислоты при различном мольном соотношении (1:1, 1:2, 1:4, 2:1), и различной концентрации (0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2М) последних.

Полученные золи диоксида церия были проанализированы методами УФ-видимой спектроскопии, РФА, ПЭМ и динамического светорассеяния (ДСР). Согласно полученным результатам, размеры частиц в золях составили от 2 до 4 нм. По данным ПЭМ, полученные образцы диоксида церия полностью закристаллизованы и состоят из частиц, имеющих изотропную форму. Из данных ДСР следует, что увеличение концентрации нитрата церия (III) и лимонной кислоты (при неизменном мольном соотношении) приводит к уменьшению гидродинамических размеров частиц от 7 до 3 нм. Выявлено, что золь, получаемый по предложенной методике, с мольным соотношением 1:2 характеризуется наименьшим размером частиц.

Для золей CeO_2 , полученных из растворов нитрата церия (III) и лимонной кислоты были проведены исследования их токсичности, концентрация анализируемых золей диоксида церия составила 0.00313, 0.00625, 0.0125, 0.025, 0.05, 0.1М. Было показано, что интенсивность люминесценции биосенсора в растворе NaCl (2%) через 20 мин. после начала измерений составляет не более 60-70% от начального значения, что обусловлено естественным ингибированием ферментативной активности бактерий. Также нами была изучена токсичность стабилизатора (цитрат аммония). Было показано, что цитрат-ионы в растворе являются токсичными (EC50 ~ 0.2М) по отношению к бактериям *Vibrio fischeri*. Согласно полученным нами результатам, при контакте бактерий с золями диоксида церия различной концентрации не происходит дополнительного снижения их ферментативной активности. Таким образом, золи диоксида церия не являются токсичными по отношению к бактериям *Vibrio fischeri*, а в ряде случаев способствуют увеличению их жизнеспособности.

Синтез наноструктур оксида цинка для биоаналитических применений

Ширяев Михаил Александрович

Студент

Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: shiryayev.michael@gmail.com

Биосенсоры – аналитические устройства, преобразующее изменение физических или химических свойств биоматрицы в электрический или другие виды сигналов, амплитуда которых зависит от концентрации определяемых аналитов. ZnO обладает свойствами, необходимыми для биоаналитических применений: он является нетоксичным, биосовместимым, обладает химической стабильностью, электрохимической активностью, сильным сродством к переносу электрона, а также высоким значением энергии связи экситона и возможностью излучения в видимом и УФ-диапазоне.

Целью данной работы является разработка иммуносенсора на флуоресцеин на основе наноструктур оксида цинка. В процессе работы решаются следующие задачи: синтез наностержней оксида цинка различными методами и исследование его свойств, модификация поверхности ZnO (пришивание линкеров, иммобилизация антител), а также изучение отклика устройства после взаимодействия с растворами флуоресцеина различных концентраций.

Для создания прототипа устройства пластинка ИТО размерами 2.5×2.5 см была разделена на 4 равные площадки размерами 1.1×1.1 см с помощью травления концентрированной HCl в течение 5 минут. На данную структуру наносили затравки оксида цинка с помощью 0.005 М раствора Zn(CH₃COO)₂ в C₂H₅OH. Затем производился гидротермальный рост наностержней ZnO: 0.2 М раствор Zn(CH₃COO)₂ смешивался с 20% раствором NH₂CH₂CH₂NH₂ до pH = 8.5, после чего происходило разложение полученного комплекса до ZnO при температуре 110 °C в течение 1.5 часов. Модификация полученного массива наностержней ZnO происходила в несколько этапов. Вначале устройство вымачивалось в течение 4 часов при комнатной температуре в спиртовом растворе APTES, этоксигруппы которого реагируют с гидроксигруппами на поверхности ZnO. На второй стадии накапывали раствор глутаральдегида в PBS и выдерживали 14 часов при 3 °C, при этом альдегидные группы глутаральдегида присоединялись к аминогруппам APTES. На последнем этапе присоединялись моноклональные антитела на флуоресцеин 19F/2A3, полученные из гибридных клеток селезенки и миеломных клеток мышей. В процессе модификации массив наностержней был изучен методами РФА, СЭМ, исследовались спектры фотолюминесценции, измерялись вольтамперные характеристики.

Исследование показало, что наностержни ZnO, синтезированные с помощью гидротермального синтеза, являются хорошо упорядоченными. Длина стержней составляет около 1.5 мкм, диаметр – около 70 нм. Был создан прототип устройства на основе массива наностержней ZnO для проведения параллельных электрических и флуоресцентных измерений, а также успешно проведена модификация поверхности ZnO, о чем свидетельствует сильное изменение сопротивления устройства.

Синтез наноллистов SnS₂ в коллоидном растворе

Шлёнская Наталья Николаевна

Студент 2 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

факультет наук о материалах, Москва, Россия

E-mail: natalie.fnm@gmail.com

В настоящее время материалам на основе двумерных систем уделяется большое внимание, ввиду их уникальных оптоэлектронных свойств и возможности применения в различных областях науки и техники (солнечные батареи, катализаторы, магнитные материалы, литий-ионные источники тока и т.д.). Двумерные полупроводниковые материалы обладают квантово-размерными свойствами, которые интересны также с фундаментальной точки зрения [1]. Самым известным примером в области двумерных структур является графен [2].

Полупроводниковые коллоидные частицы с двумерной морфологией до настоящего времени получены прямым синтезом не были. Целью данной работы является получение наноллистов на основе дисульфида олова, а также изучение их оптических свойств. SnS₂ относится к классу слоистых соединений, что предполагает возможность синтеза наночастиц с двумерной морфологией толщиной в один или несколько молекулярных слоев [3].

Синтез проводили в высококипящем некоординирующем растворителе (1-октадецен) исходя из олеата олова и серы. Олеат олова был получен из безводного ацетата олова (IV) и олеиновой кислоты путем нагревания с отгонкой уксусной кислоты. Сера растворяли в 1-октадецене и инжесктировали в нагретый до температуры 240°C раствор. Образцы были изучены методом электронной и рентгеновской дифракции, оптической спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

Для оптимизации методики синтеза SnS₂ в ходе работы было систематически изучено влияние различных стабилизаторов из ряда аминов, в качестве которых выступали додециламин (ДДА), метилстеариламин (МСА), нонаметилтрисилазан (НМТС), гексаметилдисилазан (ГМДС) и три-н-октиламин (ТОА). В результате было установлено, что наилучшими стабилизаторами являются НМТС и ТОА, благодаря которым образуются наиболее закристаллизованные частицы. Остальные образцы с добавлением ДДА, МСА и ГМДС очень медленно формируются и имеют слабую степень кристалличности. Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что частицы SnS₂ представляют собой листы с характерными размерами ~200-500 нм и толщиной менее 3 нм. Была рассчитана величина энергии запрещенной зоны SnS₂ по данным спектроскопии поглощения для образца с использованием ГМДС, и она оказалась равна 2.0 эВ, что соответствует литературным данным для объемных кристаллов дисульфида олова.

Литература

1. Dimitri, D.; Vaughn, II.; Romesh, J. Patel, Michael A. Hickner, and Raymond E. Schaak, Single-Crystal Colloidal Nanosheets of GeS and GeSe //0, Vol.132, No.43, 15170-15172.
2. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morosov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films // Science, 2004, 306, p. 666-669.
3. Seo, J.; Jang, J.; Park, S; Kim, C.; Park, B.; Cheon, J. Two-Dimensional SnS₂ Nanoplates with Extraordinary High Discharge Capacity for Lithium Ion Batteries // Adv. Mater., 2008, 20, p. 4269-4273.

Изучение влияния буферных гетероструктур на свойства сверхпроводящего слоя при производстве ВТСП-проводов второго поколения методами химического осаждения из газовой фазы

Шукин Александр Евгеньевич

аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: alexanderr.shchukin@gmail.com

В настоящее время одной из наиболее перспективных задач в материаловедении является получение высокотемпературных сверхпроводниковых кабелей 2-го поколения. Такой интерес обусловлен широкими возможностями для их применения в различных областях промышленности и, в частности, для уменьшения потерь энергии в различных технологиях. ВТСП-провода 2-го поколения представляют собой гетероструктуры на основе текстурированных лент из никелевых сплавов с различными буферными и ВТСП слоями. Существующие в мире технологии производства данных слоев основаны на физических методах нанесения пленок с использованием высоковакуумных установок. Такие технологии обеспечивают высокое качество образцов, но при этом являются достаточно дорогими для широкого применения. Химический подход к получению тонких пленок буферных и ВТСП слоев позволяет заметно снизить стоимость производства, однако одной из основных задач становится поиск оптимальной архитектуры ВТСП-провода для улучшения качества слоя ВТСП и получения наивысших свойств.

В данной работе методом химического осаждения из газовой фазы получены ВТСП-провода с разными типами архитектуры буферных слоев на текстурированных лентах из никелевого сплава: Ni-Cr-W/MgO/BaZrO₃/YBCO и Ni-Cr-W/MgO/SrF₂/Y₂O₃/YBCO. Исследовано влияние состава буферного слоя BaZrO₃ на текстуру ВТСП-слоя. Обнаружено, что уменьшение соотношения Zr/Ba приводит к улучшению текстуры сверхпроводящего слоя. Рассмотрено влияние толщины буферных слоев на текстуру слоя YBCO и его свойства. Для анализа пленок использовали методы рентгеновской и электронной дифракции, оптической и электронной микроскопии, методы количественного микроанализа, также проводились магнитные измерения для определения сверхпроводящих свойств. Нами были получены высокие сверхпроводящие характеристики для исследованных архитектур ВТСП-проводов, что свидетельствует о перспективности их дальнейшего использования в производстве сверхпроводящих кабелей 2-го поколения.

Формирование электронной структуры поверхности монокристалла Mo(110) имплантированного низкоэнергетическими ионами ниобия

Эргашов Ёкуб Сувонович

Соискатель

*Национальный университет Узбекистана имени М. Улугбека,
физический факультет, 100174, Ташкент, Узбекистан*

E-mail: yergashev@mail.ru

В работе методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и высокотемпературной оже-спектроскопии в вакууме $p \approx 2 \cdot 10^{-9}$ Па исследованы спектральные распределения квантового выхода и распределение фотоэлектронов по начальным энергиям – $N(E)$ молибдена (110) до и после легирования атомами ниобия. Наблюдалось изменение в работе выхода, спектральной зависимости квантового выхода (КВФ) и в фотоэлектронных спектрах исследуемого сплава. Показано что, максимальная концентрация имплантированных атомов ниобия на поверхности достигается после прогрева образца ~ 1400 К. Обнаружены дополнительные максимумы при энергии (1,25÷1,3) эВ ниже уровня Ферми, связанные с 4d электронами ниобия.

Сплавы тугоплавких металлов на основе ниобия, молибдена, гафния и тантала широко используются в вакуумной технологии, машиностроении, ядерной энергетике и т.д. Многие физико-химические, каталитические, эмиссионные и адсорбционные свойства металлов зависят в основном от их электронной структуры и атомного строения.

Известно, что при получении сплавов, ионной имплантацией тугоплавких переходных металлов, можно создать поверхностные сплавы различного состава с необходимой концентрацией легирующих элементов [1, 2].

Рабочий вакуум в установке во время имплантации был не хуже $(2 \div 3) \cdot 10^{-6}$ Па. Поток ионов ниобия в этом режиме составляет $\sim 10^{11}$ ион·см⁻²·с⁻¹, энергия ионов $E=3$ кэВ.

В манипулятор экспериментальной камеры были монтированы монокристаллы Mo(110) и Nb(110). Предварительно кристаллы прогревались до $T=2200-2300$ К более 50 часов. Элементный состав поверхности контролировался снятием оже-спектров. После достижения атомно-чистой поверхности, снимались спектральные зависимости КВФ и определялось значение работы выхода методами прямых и изотермических кривых Фаулера.

В оже-спектрах после легирования атомов ниобия наблюдались основные пики молибдена и пики ниобия при энергиях 108 эВ и 169 эВ соответственно.

Вычисленные значения фотоэлектронной работы выхода разбавленного поверхностного сплава, полученного нами после имплантации низкоэнергетическими ионами ниобия, показало, что работа выхода уменьшалась до 0,1 эВ относительно чистого кристалла. Кроме того, также наблюдалось уменьшение КВФ.

В КЭРФ после имплантации поверхности монокристалла молибдена ионами ниобия появились дополнительные особенности в спектрах $N(E)$ при (1,25–1,3) эВ ниже уровня Ферми.

В докладе будут обсуждены полученные результаты.

Литература:

1. Нурматов Н.А., Эргашов Ё.С., Холов А., Талипов Н. // Исследование особенностей электронной структуры поверхности монокристалла молибдена, имплантированных низкоэнергетическими ионами ниобия. ВИП-2011, Т2, стр.195-198.
2. Нурматов Н.А., Эргашов Ё.С., Холов А., Талипов Н. // Исследование ионно-имплантированных атомов молибдена на поверхности монокристаллов ниобия. ВИП-2011, Т1, стр.276-279.

Определение электрокинетического потенциала в суспензиях на основе нанопорошков оксидов металлов

Юнда Е.Н.¹, Милыева С.И.²

студент¹, аспирант²

¹Томский политехнический университет,

Институт физики высоких технологий, Томск, Россия

²НИТУ «МИСиС»,

Институт новых материалов и нанотехнологий, Москва, Россия

E-mail: eny@tpu.ru¹, s-milyaeva@misis.ru²

Стремительное развитие нанотехнологий и использование наноматериалов в промышленных масштабах обуславливают как прямое (на производстве), так и второстепенное (с полученными продуктами) попадание большого числа наночастиц в окружающую среду. Например, наноразмерные порошки оксида цинка (ZnO) и диоксида титана (TiO₂) благодаря своим фотокаталитическим свойствам широко применяются в изготовлении солнцезащитных косметических средств [2], очистке сточных вод и деградации пестицидов [1]. Однако в литературе имеются данные о токсичности нанопорошков оксидов металлов, при этом увеличение токсического эффекта наблюдается в ряду Al₂O₃ – TiO₂ – ZnO [3]. Несмотря на имеющиеся данные о токсичности наноматериалов, недостаток сведений о физико-химических свойствах суспензий на основе нанопорошков не позволяет разработать методики тестирования наноматериалов. Поэтому настоящая работа была направлена на изучение стабильности суспензий на основе нанопорошков оксидов металлов.

В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки ZnO, TiO₂ и Al₂O₃ производства компании Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. (США) со средним диаметром 20 нм, 30-40 нм и 40-80 нм соответственно и микропорошок ZnO со средним диаметром 220 нм, «Эмпилс-Цинк», РФ. Для приготовления суспензий использовали три физиологических раствора: альвеолярную жидкость (AlF), лимонную (LeA) и аминокислотную (AmA) кислоты. Данные растворы являются неотъемлемыми компонентами легочных жидкостей живых организмов. Суспензии выдерживали в течение 30 минут с открытым доступом воздуха и постоянным перемешиванием (концентрация – 2,5 мас.%). Стабильность суспензий оценивали по изменению дзета-потенциала на границе раздела фаз электроакустическим методом на спектрометре Zeta-APS (Matec Applied Sciences, США).

Установлено, что модуль изменения ζ-потенциала ограничивается 35 мВ для каждого порошка в случае всех используемых растворов. Варьирование значения электрокинетического потенциала во времени указывает на наличие процессов адсорбции, десорбции и растворения в исследуемых системах.

Литература

1. Gupta S.M., Tripathi M. A review of TiO₂ nanoparticles // Chinese Science Bulletin. – 2011. – Vol.56. - №16. – P. 1639-1657.
2. Serpone N., Dondi D., Albini A. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products // Inorganic Chimica Acta. – 2007. – V. 360. – P. 794–802.
3. Zhu X., Zhu L., Chen Y., Tian S. Acute toxicities of six manufactured nanomaterial suspensions to *Daphnia magna* // Journal of nanoparticles research. – 2008. – No. 11, P. 67-75.

**Исследование реакционной способности интермедиатов гербицида
2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты методом наносекундного лазерного
импульсного фотолиза**

Юркова Мария Павловна
аспирант

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия
E-mail: yurkova@kinetics.nsc.ru

2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота (2,4,5-Т) является одним из широко применяемых гербицидов в сельском хозяйстве. 2,4,5-Т, как производное 2,4,5-трихлорфенола, является токсичным веществом, и его поступление в водоемы ведет к ухудшению качества питьевой воды. Фотохимический метод является одним из перспективных подходов к очистке водных систем от токсичных органических веществ.

Данная работа посвящена изучению фотохимии 2,4,5-Т в водных растворах методом наносекундного лазерного (266 нм) импульсного фотолиза.

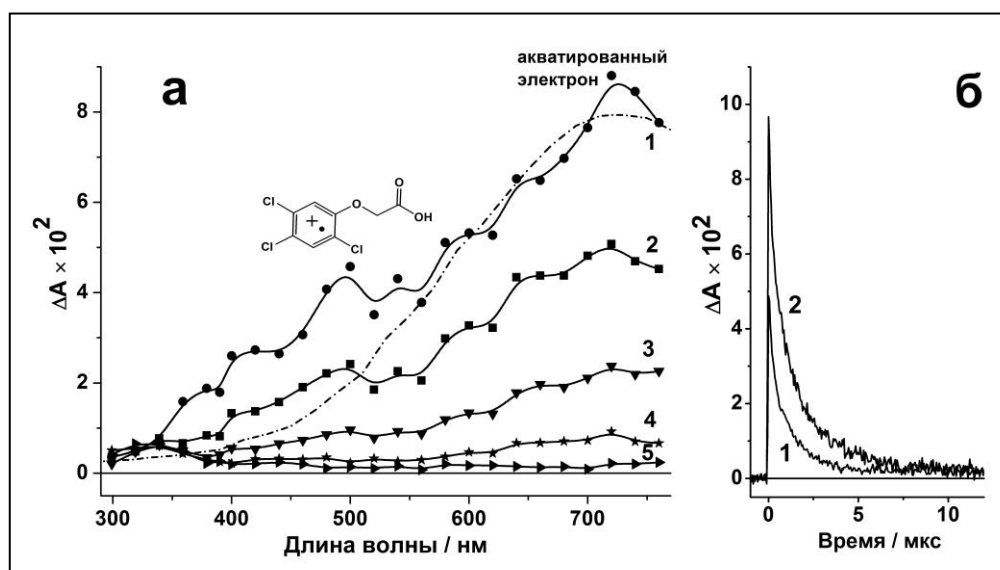


рис.1. (а) – Спектры промежуточного поглощения, зарегистрированные через 0.05 (1), 0.4 (2), 1.6 (3), 4 (4) и 48 (5) мкс после лазерного возбуждения 2,4,5-Т (4×10^{-5} М). (б) – Кинетические кривые на 500 (1) и 720 (2) нм.

УФ-возбуждение 2,4,5-Т приводит к фотоионизации с образованием пары гидратированный электрон – катион-радикал, что является типичной ситуацией в фотохимии хлорфенолов в водных растворах. Первый интермедиат характеризуется полосой поглощения с максимумом на 720 нм, катион-радикал демонстрирует полосу поглощения с максимумом в районе 500 нм. Выходы интермедиатов показывают нелинейную зависимость от интенсивности возбуждающего импульса, что указывает на вклад двухфотонной ионизации при высоких мощностях лазерного импульса. Квантовый выход фотоионизации равен 0.021 при энергии возбуждения 0.25 Дж/см^2 .

Основными каналами гибели гидратированного электрона в обескислороженных растворах могут являться захват 2,4,5-Т ($k = 7 \times 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$) и рекомбинация с катион-радикалом. Катион-радикал 2,4,5-Т, по-видимому, подвергается гидролизу молекулой воды с образованием долгоживущего феноксильного радикала. Можно предполагать, что феноксильный радикал гибнет в реакции с анион-радикалом 2,4,5-Т с образованием конечных продуктов фотолиза 2,4,5-Т.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№ 09-03-00330-а, 11-03-00268-а и Программы международных интеграционных проектов СО РАН 2009 – 2011 гг. (грант № 70).

Исследование влияния сложных электролитов на микроструктуру наноструктурированных пленок оксида алюминия

**Юхно Константин Николаевич, Стратейчук Диана Михайловна,
Латария Марина Мерабовна**

Аспирант, Старший научный сотрудник, к.х.н., аспирант

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), факультет электронной техники, Владикавказ, Россия

E-mail: 1911862@rambler.ru

В настоящее время интересным направлением в нанотехнологиях является получение микроканальных структур на основе наноструктурированного оксида алюминия с диаметром пор (каналов) от 300 до 1000 нм, однако необходимо решить ряд проблем, касающихся механической прочности, пластичности, упругости получаемых пленок. Поэтому целью данной работы было исследование влияния сложных электролитов на микроструктуру пленок Al_2O_3 .

В качестве подложек использовали алюминиевую (99,99 %) фольгу толщиной 100 и 500 мкм, двухступенчатое анодирование проводили в интервале плотностей тока $17,0...34,0 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$, в качестве растворов электролитов анодирования опробовались сложные электролиты на основе щавелевой, фосфорной и серной кислот. Диагностика готовых пленок проводилась на атомно-силовом микроскопе SOLVER - NEXT сканирующем микроскопе Phenom G2 pure.

В растворах серной, щавелевой и фосфорной кислот образуются пористые пленки Al_2O_3 толщиной от 1 до 100 мкм. Установлено, что при анодном окислении алюминия в водных растворах электролитов некоторая доля алюминия переходит в раствор, образуя комплексные ионы разного состава, которые ускоряют анодирование. Пленки обладают недостаточной механической прочностью, поэтому в раствор вводили различные добавки: борную кислоту, буру, калий титанат щавелевокислый, сульфат магния.

Показано, что борная кислота, бура и щавелевая кислота создают буферную смесь, в которой медленно изменяется величина pH электролита в процессе анодирования, а также образуется менее хрупкая пленка с диаметром пор 100-400 нм.

**Изучение формирования нанокристаллического ZrO_2 в условиях мощного
ультразвукового воздействия**
Япрынцев Алексей Дмитриевич

Студент

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

E-mail: yaprynsev@mail.ru

Использование подходов «мягкой химии» позволяет получать нанокристаллические и высокодисперсные оксидные материалы с заданными морфологическими и функциональными характеристиками. Гибкость указанных подходов связана не только с возможностью варьирования условий проведения синтеза (таких как температура реакционной среды, состав раствора, использование поверхностно-активных веществ и т.п.), но и использованием дополнительных физических воздействий на систему, таких, например, как микроволновая или ультразвуковая обработка. Механизмы протекания реакций при ультразвуковом воздействии (сонохимических реакций) в гомогенных жидкофазных системах к настоящему времени достаточно хорошо изучены и могут быть описаны в рамках альтернативных теорий «горячей точки» и «локальной электризации». С другой стороны, представления о специфике мощного акустического воздействия на физико-химические процессы, протекающие в гетерогенных системах (в первую очередь в золях и суспензиях аморфных веществ), развиты в значительно меньшей степени.

Целью настоящей работы является установление особенностей формирования гидратированного диоксида циркония условиях мощного ультразвукового воздействия, а также изучение процессов его термического разложения.

В рамках работы были решены следующие задачи:

1. Осаждение гидратированного диоксида циркония при различных рН среды как в условиях ультразвукового воздействия, так и без него;
2. Термическая обработка полученных ксерогелей;
3. Характеризация полученных образцов методами рентгенофазового и термического анализа, методом низкотемпературной адсорбции азота;
4. Анализ структуры аморфного $ZrO_2 \cdot nH_2O$ методом МУРР (SAXS).

Установлено, что применение ультразвукового воздействия при осаждении гелей гидратированного диоксида циркония приводит к уменьшению количества сорбируемых ионов в гелях ZrO_2 . Удельная площадь поверхности ксерогелей гидратированного диоксида циркония, полученных в условиях ультразвуковой обработки, значительно превышает аналогичную характеристику контрольных образцов, в особенности в области низких рН среды. Ультразвуковое воздействие способствует увеличению доли метастабильной тетрагональной модификации в продуктах термолитиза ксерогелей диоксида циркония, осажденных при значениях рН 5 и 7, что, по-видимому, связано с эффектом размерной стабилизации $t-ZrO_2$ (это подтверждается результатами оценки размеров ОКР нанокристаллического ZrO_2). Кроме того, использование ультразвукового воздействия в ходе осаждения ксерогелей при рН 9 способствует увеличению скорости фазового перехода из тетрагональной модификации в моноклинную при последующем термолитизе ксерогелей.

Предварительный анализ данных SAXS показал, что ультразвуковая обработка приводит к формированию ксерогелей $ZrO_2 \cdot nH_2O$, характеризующихся фрактальной размерностью поверхности в диапазоне 2.5-2.6 вне зависимости от рН осаждения (рН 5, 7, 9). В отсутствие ультразвукового воздействия снижение рН осаждения до 6 приводит к уменьшению фрактальной размерности поверхности до $D_s \approx 2$.

В ходе термической обработки удельная площадь поверхности продуктов термолитиза гидратированного диоксида циркония закономерно уменьшается и при кристаллизации соответствующих оксидов различия между контрольными образцами и образцами «ультразвуковой» серии в значительной степени нивелируются.