

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах МГУ

Химический факультет МГУ

при финансовой поддержке

РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ЗАО Института Новых Углеродных Материалов и Технологий

ООО «Синус Тета»

IX Конференция молодых ученых

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ
СОВРЕМЕННОЙ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ:
НАНОХИМИЯ, НАНОМАТЕРИАЛЫ И
НАНОТЕХНОЛОГИИ**

Программа лекций и тезисы докладов

ЗВЕНИГОРОД
13 - 15 ноября 2009 г

Web edition

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНФЕРЕНЦИИ

1. Синтез и исследование неорганических соединений и создание функциональных материалов на их основе:

- - бионеорганические материалы
- - наноматериалы
- - супрамолекулярные соединения
- - функциональные материалы (кислород-ионные проводники, диэлектрики, углеродные материалы, термоэлектрики, сверхпроводники)

2. Физико-химические методы исследования неорганических соединений и материалов:

- - рентгенография
- - XAFS-спектроскопия
- - ядерный квадрупольный резонанс
- - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

3. Проблемы современной неорганической химии:

- - нестехиометрия и реакционная способность
- - строение, новые кристаллографические подходы к описанию кристаллических структур

ОРГКОМИТЕТ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

Шевельков Андрей Владимирович проф. д.х.н. Химический факультет МГУ

СОПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

Третьяков Юрий Дмитриевич акад. РАН д.х.н. Факультет наук о материалах МГУ

СЕКРЕТАРЬ:

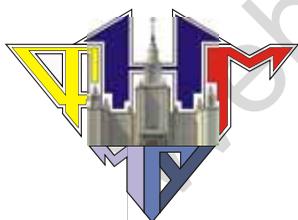
Бердонос Петр Сергеевич ст. преп. к.х.н., Химический факультет МГУ

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА:

Яшина Лада Валерьевна, с.н.с. д.х.н. Химический факультет МГУ, Лукашин Алексей Викторович, доцент к.х.н. Факультет наук о материалах МГУ Бухтоярова Екатерина Анатольевна преп. к.х.н., Факультет наук о материалах МГУ Чаркин Дмитрий Олегович н.с. к.х.н. Химический факультет МГУ

Актуальные проблемы современной
неорганической химии и
материаловедения:
нанохимия, наноматериалы и
нанотехнологии

А
П
С
2009
напо
13-15 ноября
НХ&М ЗВЕНИГОРОД



Программа конференции

13 ноября пятница

11:00 — 14:00	Заезд в пансионат «Университетский»
14:00 — 14:45	Обед
15:00 — 15:05	Открытие конференции д.х.н. Яшина Л.В. (Химический факультет МГУ)
15:05 — 15:50	к.х.н. Цирлин А.А. (Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Dresden, Germany) Микроскопические подходы к исследованию материалов для интеркаляции лития
15:50 — 16:35	д.х.н. Кузьмина Н.П. (Химический факультет МГУ) Координационные соединения РЗЭ и ЩЗЭ – прекурсоры функциональных материалов
16:35 — 17:00	перерыв
17:00 — 17:45	д.х.н. Яшина Л.В. (Химический факультет МГУ) Исследование наноматериалов методами электронной спектроскопии
17:45 — 18:30	к.х.н. Амеличев В.А. (Химический факультет МГУ) Комплексный рентгенографический анализ фазового состава и структуры тонких пленок
19:00 — 20:00	ужин

14 ноября суббота

9:00 — 10:00	завтрак
10:00 — 10:45	к.х.н. Шпанченко Р.В. (Химический факультет МГУ) Метод Ритвельда: уточняем структуру
10:45 — 11:30	д.х.н. Лысенко К.А. (ИНЭОС РАН) Прецизионные рентгенодифракционные исследования распределения электронной плотности для изучения особенностей межатомных взаимодействий в кристаллах
11:30 — 11:45	перерыв
11:45 – 12:30	д.х.н. Румянцева М.Н. (Химический факультет МГУ) Дизайн селективных материалов для газовых сенсоров
12:30 – 13:15	Dr. Пентин И.В. (Max-Planck Institute for Solid State Research, Stuttgart, Germany) Расчеты фазовых диаграмм из первых принципов
13:30 — 14:30	обед
14:45 — 15:30	к.х.н. Баранов А.Н. (Химический факультет МГУ) Синтез и свойства наноструктур на основе оксида цинка
15:45 — 18:30	стендовая сессия участников конференции
18.45 — 19:30	устная сессия в рамках конкурса по программе «У.М.Н.И.К.»
19:30 — 20:30	ужин

15 ноября воскресенье

9:00 — 10:00	завтрак
10:00 — 10:45	к.х.н. Дьяченко О.Г. (директор Центра трансфера технологий МГУ имени М.В.Ломоносова) Права на результаты интеллектуальной деятельности: кому они принадлежат и как ими можно распоряжаться
10:45 — 11:30	д.х.н. Казин П.Е. (Химический факультет МГУ) Магнитные методы в исследовании неорганических веществ и материалов
11:30 — 11:45	перерыв
11:45 – 12:45	Устные выступления победителей стендовой сессии (3 доклада 15 мин + 5 мин дискуссии). Награждение победителей устной сессии
13:15 — 14:15	обед
15:00	отъезд участников конференции

СОДЕРЖАНИЕ УСТНЫХ ВЫСТУПЛЕНИЙ

Web edition

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ

Цирлин А.А.

Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Dresden, Germany

Соединения, способные к обратимой интеркаляции лития, являются перспективными материалами для создания новых источников тока. Многие характеристики подобных материалов определяются кристаллической структурой вещества и могут быть эффективно исследованы на микроскопическом уровне. В лекции будут представлены известные на сегодняшний день подходы к определению редокс-потенциалов, изучению устойчивости фаз, формирующихся в ходе интеркаляции/деинтеркаляции, оценке параметров электронного и ионного транспорта. Все эти характеристики могут быть определены на основании расчётной информации об электронной структуре, дополненной результатами физических методов исследования. Микроскопические подходы помогают интерпретировать экспериментальные результаты, способны предсказывать характеристики литий-интеркалируемых материалов и выявлять взаимосвязь строения материала с его функциональными свойствами.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЗЭ И ЩЗЭ – ПРЕКУРСОРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кузьмина Н.П.

Химический факультет МГУ

Координационные металл-органические соединения играют важную роль в современном материаловедении. Целенаправленное сочетание в одной молекуле ионов металлов и органических лигандов позволяет изменять состав и строение координационных соединений (КС), в широких пределах варьировать их функциональные свойства и создавать на их основе новые материалы. Известны два основных варианта использования КС для решения задач материаловедения – создание материалов на основе КС, обладающих функциональными свойствами, и получение неорганических или гибридных материалов из КС. В обоих случаях КС являются прекурсорами материалов, поскольку недостаточно синтезировать соединение с функциональными свойствами, но необходимо превратить его в тонкопленочный или керамический материал, для чего следует выбрать способ, соответствующий составу и строению КС, или модифицировать свойства КС в

соответствии с требованиями метода получения материала.

Направленный синтез КС-прекурсоров должен проводиться с учетом требований, предъявляемых к нему как предшественнику конкретного материала, а также с учетом химической природы и комплексообразующей способности элементов, входящих в состав КС и материала. Исследования в этой области проводятся в лаборатории химии координационных соединений Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, и основной акцент в наших работах сделан на КС РЗЭ и ЩЗЭ как прекурсорах тонкопленочных материалов.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Яшина Л.В.

Химический факультет МГУ

Методы неdestructивного и распылительного анализа планарных наноструктур. Диагностируемые свойства планарных структур: толщина и последовательность слоев, состав слоя и его однородность, шероховатость поверхности и гетерограниц, диффузионное размытие. Рентгеновская фотоэлектронная (РФЭС) и оже-спектроскопия (ОЭС): анализ фона неупругого рассеяния (метод Тугарда), угловая зависимость фотоэмиссии и их интерпретация.

Распылительное профилирование высокого разрешения по глубине. Эффекты ионного распыления и их моделирование. Факторы, определяющие разрешение по глубине. Реконструкция профиля концентраций в наноструктурах с учетом экспериментального разрешения на основе моделей процессов распыления.

Исследование нанокompозитов с металлическими кластерами. Размерные эффекты в электронных спектрах (УФЭС, РФЭС, ОЭС, СХПЭЭ): изменение ППС и ее отражение в спектрах валентной зоны, положение остовных пиков, асимметрия остовных пиков, оже-параметр, плазмонные потери. Перспективы использования фотоэмиссии с возбуждением лазером на свободных электронах для исследования межкластерных взаимодействий (фемтосекундная РФЭ-спектроскопия).

Спектротомическая спектроскопия. Латеральное картирование состава поверхности и отдельных химических состояний атомов. Аналитические параметры, латеральное разрешение и факторы, на него влияющие. Особенности применения РФЭС, ОЭС, ВИМС для картирования. Способы повышения латерального разрешения. Применение синхротронного излучения. Трехмерные карты.

Методы исследования углеродных наноматериалов методами электронной

спектроскопии. Особенности спектров графита, графенов, фуллеренов, углеродных нанотрубок: электронное строение, спектральные параметры остовных пиков, плазмонные потери и их зависимость от структурного совершенства материала. Модификация электронных свойств. Функционализация УНТ биологически активными группами. Сопоставление с другими методами исследования: КР, рентгеновская дифракция, ПЭМ.

КОМПЛЕКСНЫЙ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК

Амеличев В.А.

Химический факультет МГУ

Анализ структуры тонких пленок обладает рядом специфических особенностей по сравнению с объемными материалами. Исследователя, работающего с тонкими пленками, как правило, интересуют несколько основных характеристик пленки: фазовый состав, параметры кристаллической решетки, взаимная ориентация пленки и подложки, кристаллическое совершенство пленки, наличие и величина остаточных напряжений, толщина и шероховатость поверхности, характер распределения нановключений.

Современные рентгеновские дифрактометры позволяют осуществлять комплексный анализ тонкопленочных образцов и получать ответы на все перечисленные выше вопросы. В данной лекции будет дан обзор современных методов анализа тонких пленок, основанных, в общем случае, на рассеянии рентгеновского излучения. Будет проведено сопоставление различных геометрий съемки дифракционного спектра, в том числе дифракции под малым углом падения, будут изложены основы построения полюсных фигур и карт обратного пространства, приведены примеры использования рентгеновской рефлектометрии для анализа толщин тонкопленочных гетероструктур, а также малоуглового рентгеновского рассеяния для исследования нановключений.

МЕТОД РИТВЕЛЬДА: УТОЧНЯЕМ СТРУКТУРУ

Шпанченко Р.В.

Химический факультет МГУ

Мы рассмотрим уточнение структуры методом Ритвельда, начиная с проверки правильности индцирования (Le-Bail) и заканчивая оценкой правильности полученных результатов; на что надо обращать внимание в процессе уточнения и что делать, если структура не уточняется.

ПРЕЦИЗИОННЫЕ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ

Лысенко К.А.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

В лекции будут рассмотрены основные особенности прецизионных рентгенодифракционных исследований монокристаллов (сбор данных, мультипольное уточнение, оценка точности параметров анизотропных смещений атомов, топологический анализ). Будут рассмотрены примеры использования данного подхода к решению кристаллохимических задач. Особое внимание будет уделено вопросам оценки энергии межатомных взаимодействий и области применения данного подхода. В качестве примеров будет рассмотрен широкий ряд молекулярных и ионных кристаллов.

ДИЗАЙН СЕЛЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Румянцева М.Н.

Химический факультет МГУ

e-mail: roum@inorg.chem.msu.ru

Нанокристаллические полупроводниковые оксиды металлов SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 широко используются при создании газовых сенсоров резистивного типа. Одним из основных недостатков этих материалов является их низкая селективность, что не позволяет выделить вклад данного типа молекул в интегральный сенсорный сигнал. Повышение селективности может быть достигнуто путем введения в высокодисперсную оксидную матрицу каталитических модификаторов –

металлов платиновой группы и оксидов переходных металлов, которые влияют на соотношение кислотных/основных центров на поверхности и на активность материала в окислительно/восстановительных реакциях с участием газовой фазы. В докладе представлены результаты исследования сложных оксидных систем на основе нанокристаллического SnO_2 , химически модифицированного каталитическими кластерами: CuO , NiO , Fe_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 а также оксидами платиновых металлов Pt , Pd , Ru . Сенсорные свойства сложных систем изучены по отношению к газам: NH_3 , H_2S , CO , NO_2 и различным органическим молекулам. Показано, что модифицированные материалы по своей чувствительности и селективности значительно превосходят чистый SnO_2 и представляют практический интерес для создания мультисенсорных приборов типа «электронный нос».

РАССЧЕТЫ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Пентин И.В., Schön J.C., Jansen M.

Max-Planck Institute for Solid State Research,

Heisenbergstr. 1 D-70569 Stuttgart, Germany

Фазовые диаграммы находят широкое применение в современном материаловедении. Как правило, фазовые диаграммы строят на основе экспериментальных данных. Однако, получение термодинамических данных, особенно в области низких температур является трудной экспериментальной задачей. В этом случае, теоретические расчеты фазовых диаграмм в области низких температур могут оказаться альтернативным методом.

Недавно, была предложена новая теоретическая методика, позволяющая строить фазовые диаграммы без привлечения экспериментальных данных. В основе этого подхода лежит концепция, что любое вещество может быть охарактеризовано энергетической поверхностью, задаваемой вектором координат и скоростей для всех атомов. Подобные многокомпонентные системы содержат массу локальных минимумов энергии, отвечающим всем возможным модификации вещества, поэтому нахождение данных минимумов является первым шагом к изучению и построению фазовых диаграмм [1,2]. Дальнейшая оптимизация кристаллических структур методами квантовой химии позволяет получить энергию и рассчитать энтальпию образования структуры. Анализируя полученные в результате оптимизации данные, можно сделать вывод о возможном существовании твердого раствора или упорядоченных фаз. Следующим теоретическим шагом является проверка термодинамической стабильности полученных фаз [3].

В качестве тестовых систем нами были выбраны квазибинарные системы галогенидов щелочных металлов. Для всех исследуемых систем был корректно предсказан вид фазовых диаграмм, причем для систем содержащих твердые растворы, результирующие критические параметры оказались в пределах допустимых ошибок имеющихся экспериментальных данных. Кроме того, для систем с простой эвтектикой удалось не только подтвердить существование всех термодинамически стабильных фаз известных из эксперимента, но и предсказать наличие ряда других еще необнаруженных кристаллических фаз [3-7]. Хорошее согласование теоретических и экспериментальных данных позволило экстраполировать данный подход на системы, для которых низкотемпературные области фазовых диаграмм мало изучены. Так, нашим следующим шагом стало исследование квазибинарных систем галогенидов лантана, для которых экспериментальные данные отсутствуют полностью. Было показано, что низкотемпературные части фазовых диаграмм содержат термодинамически стабильные фазы.

Литература

1. J. C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, **35**, 1286.
2. M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 3746.
3. J. C. Schön, I. V. Pentin, M. Jansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 1778.
4. I. V. Pentin, J. C. Schön, M. Jansen, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 124508.
5. J.C. Schön, I. Pentin, M. Jansen, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 3943.
6. J.C. Schön, I. Pentin and M. Jansen, *Solid State Science*, 2008, **10**, 363.
7. I. Pentin, J.C. Schön and M. Jansen, *J. Solid State Science*, 2008, **6**, 804.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА.

Баранов А.Н.

Химический факультет МГУ

Основные разделы выступления

Синтез наностержней и наноструктур на основе оксида цинка

Оптические, транспортные и магнитные свойства наноматериалов на основе оксида цинка

Перспективы применения - примеры использования полученных наноструктур в качестве сенсоров, фотодетекторов, светоизлучающих устройств и ячеек памяти

ПРАВА НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ: КОМУ ОНИ ПРИНАДЛЕЖАТ И КАК ИМИ МОЖНО РАСПОРЯЖАТЬСЯ

Дьяченко О.Г.

директор Центра трансфера технологий МГУ

В ходе лекции будут рассмотрены следующие вопросы:

- 1) что относится к результатам интеллектуальной деятельности (РИД), которым предоставляется правовая охрана;
- 2) объекты авторских и патентных прав;
- 3) кому принадлежат исключительные права на результаты интеллектуальной деятельности;
- 4) как можно распоряжаться исключительными правами на РИД;
- 5) служебное произведение и служебное изобретение – кому принадлежат права на РИД;
- 6) вы создали охраноспособный РИД – что делать дальше (практические рекомендации).

МАГНИТНЫЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Казин П.Е.

Химический факультет МГУ

В лекции рассматриваются статические магнитные методы исследования веществ и материалов, основанные на измерении намагниченности образцов в постоянных и переменных (низкочастотных) магнитных полях. Даются представления об основных магнитных характеристиках веществ. Обсуждается связь магнетизма с электронной структурой вещества. Рассматриваются различные типы магнитных веществ, включающих парамагнетики, ферромагнетики и сверхпроводники.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Web edition

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РОСТА ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НОВЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВЫХ ЛЕНТ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ (МОСVD)

Адаменков А. А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Лаборатория Химии Координационных Соединений Кафедры Неорганической Химии Химического Факультета.

Активно развивающаяся в настоящее время технология получения длинномерных проводов на основе ВТСП состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ основана на получении оксидных покрытий на текстурированных металлических лентах. В настоящее время в мире разработаны технологические подходы, позволяющие получать ВТСП-ленты длиной до нескольких сотен метров. Однако нередко для получения оксидных слоев используются физические методы осаждения, требующие высокого вакуума. Более доступным подходом, позволяющим получать плёнки высокого качества, является метод химического осаждения из паровой фазы металлорганических соединений (англ. МОСVD). Широкое применение в нём находят β -дикетонаты металлов, что связано с их способностью к сублимации при достаточно невысоких температурах (до 250°C). Большую техническую перспективу имеют дивалоилметанаты металлов (хелатные комплексы металлов с 2,2,6,6-тетраметилгептандионом-3,5), ввиду их доступности, а также химической и температурной устойчивости. Термодинамическая несовместимость металлического никеля с соединением $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ делает необходимым создание буферных слоев между металлической лентой и сверхпроводником.

Целью данной работы является исследование особенностей получения пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Также в работе исследовались особенности эпитаксиального роста буферного слоя манганита лантана.

В ходе работы были получены тонкие плёнки разного катионного состава вблизи фаз $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ и $LaMnO_3$. Эксперименты по осаждению проводили, варьируя состав исходной смеси при фиксированных условиях осаждения: $T=810^\circ\text{C}$, $p=5$ мбар, поток Ar 10 л/ч, поток O_2 2,5 л/ч, а также изменяя давление и потоки газов в смеси при фиксированном составе прекурсоров.

Пленки исследовались методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА). Рентгеновские спектры говорят о высокой степени ориентации полученных плёнок. Хорошо видимые под оптическим микроскопом различия поверхности плёнок разного катионного состава указывают на целесообразность использования этого метода для качественного анализа фазового состава (Рис. 1).

Полученные в результате работы тонкие пленки манганита лантана обладают высокой текстурой необходимой для синтеза тонких пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ высокого качества.



(а) (б) (в)

Рис. 1 Тонкие пленки вокруг стехиометрии $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ обогащенные (а) – медью, (б) – барием, (в) – иттрием.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОГО ТИПА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ СО СМЕНОЙ СПИНОВЫХ СОСТОЯНИЙ

Акбашев А.Р.^а

^а Факультет Наук о Материалах, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

В связи с тенденцией к миниатюризации электронных устройств в последние годы большую популярность приобрели материалы со свойствами мультиферроиков. Мультиферроики – это кристаллические твердые тела, в которых сосуществуют хотя бы два из трех типов упорядочений: магнитного, электрического и механического. Вследствие возможности намагничивания под действием электрического поля, и, наоборот, поляризации при воздействии магнитного поля (магнитоэлектрический эффект) такие материалы имеют перспективы применения не только в микроэлектронике и различных сенсорных устройствах, но и в спинтронике. В данной работе были получены тонкие пленки $\text{Bi}(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_3$ методом химического осаждения из паровой фазы летучих металлоорганических соединений (дипивалоилметанатов металлов) - MOCVD. Исследуется принципиальная возможность легирования перовскитной структуры BiFeO_3 кобальтом (III), и подбираются наилучшие $\text{P}(\text{O}_2)$ - T условия образования и стабилизации фазы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в тонкопленочном состоянии. До настоящих пор в литературе не было сообщений о частичном замещении иона Fe^{3+} в структуре BiFeO_3 ионом Co^{3+} , а перовскит состава BiCoO_3 не известен. Более того, при добавлении кобальта в стандартных условиях синтеза керамик и тонких пленок не образуется даже и BiFeO_3 . Нами впервые показано, что при понижении температуры синтеза материала (относительно температуры синтеза BiFeO_3) в тонких пленках на (001) SrTiO_3 происходит образование эпитаксиальной перовскитной фазы $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, при подавлении образования кобальтовой феррошпинели. По результаты измерений второй оптической гармоники и магнитооптической спектроскопии в пленке существует сегнетоэлектрической и ферромагнитное упорядочения при комнатной температуре, что с очевидностью является многообещающими результатами. Более того, нами впервые показано присутствие в мультиферроике ярко выраженного спинового перехода на ионах кобальта из низкоспинового в высокоспиновое состояние, что до настоящего времени наблюдалось лишь для кобальтитов РЗЭ.

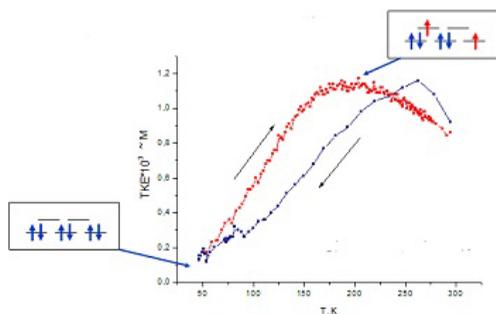


Рис. 1. Температурная зависимость значения экваториального эффекта Керра (пропорционального намагниченности образца M).

СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ НАНОТЕТРАПОДОВ CdTe

Бабынина А.В., Васильев Р.Б.

119992, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1, корп.3, МГУ им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к полупроводниковым наночастицам (квантовым точкам). Одним из частных случаев полупроводниковых наночастиц являются нанотетраподы – нанокристаллы, состоящие из ядра и четырех лучей (направленных под тетраэдрическим углом друг к другу). Указанные объекты представляют пример контроля формы наночастиц. Нанотетраподы CdTe благодаря 3D-структуре могут быть интересны для фотовольтаических элементов, поскольку представляют собой пример “антенны” для фотонов и позволяют контролировать процессы разделения носителей заряда. Другое потенциальное применение тетраподов – полупроводниковый транзистор на еденичном тетрапode. На настоящий момент были синтезированы тетраподы с размерами на нанометровом уровне для полупроводников A^2B^6 , включая такие как, ZnO, CdS, CdTe и CdSe.

Основная цель работы состояла в разработке условий синтеза коллоидных нанотетраподов CdTe, с использованием олеиновой кислоты в качестве стабилизатора; изучение влияния параметров синтеза (температура и концентрация прекурсоров) на морфологию и размеры получаемых нанокристаллов; исследование оптических свойств синтезированных тетраподов в зависимости от размеров. В работе использованы методы исследования: просвечивающая электронная микроскопия ПЭМ (морфология нанокристаллов), рентенофазовый анализ РФА (фазовый состав, размеры ОКР), спектроскопия поглощения и люминесценции (оптические свойства).

Синтез нанокристаллов был проведен из пересыщенного раствора в высококипящем неполярном растворителе. Было выбрано 2 температуры роста нанокристаллов 240°C и 300°C, соотношение катионного и анионного прекурсоров [Cd]:[Te] варьировалось в диапазоне 1:1 – 4:1. Используемый в работе метод позволил получить стабильные золи нанокристаллов в неполярных растворителях.

Результатами ПЭМ подтверждено образование тетраподов с нанометровым размером: длина луча составила в среднем 10 нм, толщина луча - около 3 нм. Дисперсия размеров наночастиц составила ~ 10÷15%. Показано влияние условий синтеза на морфологию наночастиц (образование тетраподов и сферических наночастиц). Для температуры синтеза 300°C при соотношении прекурсоров 1:1 частицы росли в форме тетраподов, при увеличении соотношения [Cd]:[Te] (2:1; 3:1; 4:1) росли сферические частицы с размером ядра 6 нм. Для температуры 240°C при всех концентрациях прекурсоров росли тетраподы.

РФА показал наличие индивидуальной фазы CdTe (модификация вюрцита). Рефлексы были значительно уширены из-за нанометрового размера частиц. Расчет размеров областей когерентного рассеяния находятся в хорошем согласии с результатами ПЭМ.

Были исследованы спектры поглощения и люминесценции нанотетраподов. В спектрах поглощения наблюдалось до пяти хорошо различимых экситонных полос поглощения, в то время как у сферических частиц разрешима одна. Нижняя по энергии экситонная полоса поглощения находилась в диапазоне 630 - 690 нм в зависимости от размеров. Пик люминесценции сдвинут относительно пика поглощения в низкоэнергетичную область спектра на величину порядка 50 мэВ (стоксов сдвиг).

ИССЛЕДОВАНИЯ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ SnO₂(Au; NiO) ПО ОТНОШЕНИЮ К NO₂

Бадалян С.М.

119991, Москва, Ленинский проспект, 31, ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова; 119991, Москва, Ленинские горы, 1, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Одним из способов увеличения сенсорной чувствительности нанокристаллического SnO₂ является его модификация различными каталитическими добавками, которые улучшают сенсорную активность матрицы к определенным токсичным газам. Данная работа посвящена изучению влияния каталитических добавок Au и NiO на механизм адсорбции NO₂ на поверхности SnO₂ и сенсорную чувствительность диоксида олова.

Нанокристаллический SnO₂ получен методом осаждения α-оловянной кислоты из раствора SnCl₄*5H₂O NH₄OH с дальнейшей сушкой и отжигом при 300°C. Наноконпозиты SnO₂(Au), SnO₂(NiO) и SnO₂(Au, NiO) получены методом пропитки отожженного SnO₂ растворами HAuCl_{4aq.} и/или Ni(NO₃)₂*6H₂O с последующим отжигом при 350°C.

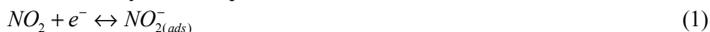
Состав и микроструктура образцов исследованы методами ЛМС, РФА, ПЭМ и низкотемпературной адсорбции N₂. Установлено, что золото находится в наноконпозитах в виде фазы Au⁰ с размерами частиц 1.5 – 150 нм, а никель – в виде аморфной или кристаллической фазы NiO с размерами частиц 6 – 10 нм. Размер кристаллитов SnO₂ не превышал 5 нм. Удельная площадь поверхности чистого и модифицированного SnO₂ составила 110 и 40 – 70 м²/г соответственно. Методом ЛМС установлено хорошее соответствие состава наноконпозитов с расчетным.

Исследования сенсорных свойств наноконпозитов по отношению к NO₂ проводились методом *in situ* измерения электропроводности толстых пленок образцов при циклическом изменении состава газовой фазы воздух/(воздух+NO₂) в диапазоне концентрации NO₂ 100 – 1000 ppb в температурном интервале 100 – 350°C.

Введение модификаторов Au и NiO в матрицу SnO₂ увеличивает сенсорную чувствительность материала по отношению к NO₂, причем введение золота смещает максимум сенсорного сигнала материала в область низких температур. Чувствительность образцов изменяется в следующем ряду:



Адсорбцию NO₂ на поверхности оксидного материала схематически можно представить следующим образом:



Анализ зависимости сенсорного сигнала от концентрации NO₂ в воздухе позволил предположить, что введение золота в матрицу SnO₂ не меняет механизм сенсорной чувствительности матрицы. В основном происходит адсорбция молекул NO₂ с образованием поверхностных нитрит-ионов (реакция 1). Введение никеля увеличивает вклад реакции диспропорционирования молекул NO₂ и образования поверхностных нитрат-ионов (реакции 2 – 4). Аналогичное влияние никеля сохраняется и в случае двойной модификации.

ВОДОРОД-СЕЛЕКТИВНЫЕ АСИММЕТРИЧНЫЕ МЕМБРАНЫ Pd/Al₂O₃

Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д.

119992, Россия, г. Москва, Ленинские горы 1-3

Постоянный рост потребления углеводородов в промышленности в условиях непрекращающегося сокращения их ресурсов является весьма важной проблемой, реальные масштабы которой будут оценены в ближайшее время. Сокращение ресурсов углеводородных энергоносителей вынуждает использовать их в более технологичных сферах промышленности и осуществлять поиски альтернативных источников энергии. Одним из наиболее перспективных направлений является водородная энергетика. В связи с этим создание водород-селективных мембран является довольно актуальной задачей, поскольку широкому использованию топливных элементов препятствуют не только трудности, связанные с получением, хранением и транспортировкой водорода, но и загрязнение водорода примесями монооксида углерода, отравляющего частицы платинового катализатора на аноде топливного элемента и сокращающего таким образом срок службы топливного элемента в целом. В качестве прототипа таких мембран могут выступать керамические мембраны, на поверхность которых нанесена тонкая пленка металлического палладия. К подложке должны предъявляться следующие требования: широкий диапазон рабочих температур, химическая инертность, механическая прочность, возможность получать мембраны с заданными значениями диаметра пор и распределением пор по размеру, низкая извилистость пор для достижения высоких значений газопроницаемости. Пленки пористого оксида алюминия, полученные анодным окислением обладают всеми вышеперечисленными свойствами, поэтому их использование в качестве подложек для асимметричных мембран представляется весьма перспективным.

В работе были синтезированы мембраны анодного оксида алюминия окислением металлического алюминия по методике «hard anodization» в 0,3М растворе H₂C₂O₄ в смеси 4:1 H₂O:C₂H₅OH при напряжении 150V и температуре -14°C. Травление барьерного слоя осуществлялось в 5%-ной H₃PO₄. Затем проводилось термическое напыление палладия. Кроме того, в поры некоторых полученных асимметричных мембран было дополнительно произведено электрохимическое осаждение частиц палладия из электролита 0,05M PdCl₂+0,5M HCl при потенциале 0,1В (х.с.э.).

В рамках работы было проведено исследование газопроницаемости и идеального фактора разделения полученных образцов. В качестве модельных газов использовались H₂ и CO₂. Было установлено, что при низких температурах фактор разделения полученных мембран с толщиной напыленного палладиевого слоя 150 нм является достаточно низким (4,6 при температуре 25°C), что связано с наличием дефектов в палладиевом слое и высоким вкладом Кнудсеновского потока в проницаемость мембраны (при 25°C для водорода – 13,75 м³/(м²·атм·час), для углекислого газа – 3 м³/(м²·атм·час)). С ростом температуры происходит спекание частиц палладия, находящихся на поверхности мембраны, что приводит к увеличению фактора разделения (17,5 при температуре 450°C) и уменьшению проницаемости (при 450°C для водорода – 9,8 м³/(м²·атм·час), для углекислого газа – 0,56 м³/(м²·атм·час)). Следует отметить, что уменьшение проницаемости для углекислого газа происходит значительно быстрее, чем для водорода, поскольку в перенос водорода через поры вносят вклад два механизма: растворения-диффузии (возрастает ~exp(-1/T)) и кнудсеновская диффузия (уменьшается ~T^{-0.5}). Кроме того, увеличение толщины напыленного слоя палладия до 250 нм также увеличивает фактор разделения (при 25°C - 15,6, при 450°C – 28,2) и снижает величину проницаемости мембраны (при 25°C для водорода – 5,8 м³/(м²·атм·час), для углекислого газа – 0,37 м³/(м²·атм·час), при 450°C для водорода – 7,3 м³/(м²·атм·час), для углекислого газа – 0,26 м³/(м²·атм·час)). Вероятно, в этом случае основным механизмом переноса водорода через поры является механизм растворения-диффузии, чему способствует меньшее количество дефектов в напыленном слое палладия.

НОВЫЕ СЛОЖНЫЕ ОКИДЫ ГАЛЛИЯ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ $\text{Sr}_2\text{Ga}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_5$, $0.5 \leq x \leq 1$.

Чернов С.В.

Институт Проблем Химической физики РАН, Московская область, Черноголовка

Со времени открытия высокой кислород-ионной проводимости в допированном Y_2O_3 диоксиде циркония (YSZ), во всем мире стремительно растет количество работ в области твердых анионных электролитов. В последние 15 лет одним из наиболее изучаемых сложных оксидов является сложный перовскитоподный оксид галлия $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Mg})\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM). Он обладает рядом достоинств по сравнению с YSZ: более высокой проводимостью при более низкой температуре. Но, в то же время, у этого материала наблюдается ряд недостатков. По этой причине, не прекращаются поиск новых сложных оксидов галлия с высокой кислород-ионной проводимостью. Целями данной работы были синтез и исследование новых сложных оксидов скандия и галлия $\text{Sr}_2\text{Ga}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_5$ ($0.5 \leq x \leq 1$).

Соединение $\text{Sr}_2\text{Ga}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_5$ ($x = 0.5$) было получено с использованием акриламидного синтеза на воздухе при 1300°C в течение 30 часов. Полученный оксид был охарактеризован при помощи рентгеновской и электронной дифракции, катионный состав – локальным рентгеноспектральным анализом. Показано, что синтезированный оксид кристаллизуется в кубической перовскитной ячейке $a = 3.9817(4)$ Å. Из данных высокотемпературной рентгенографии следует, что коэффициент термического расширения (КТР) $\text{Sr}_2\text{Ga}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_5$ составляет $11.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в температурном интервале $400\text{--}900^\circ\text{C}$.

Соединение $\text{Sr}_2\text{GaScO}_5$ ($x = 1$) было получено с использованием цитратного метода синтеза на воздухе при 1200°C в течение 15 часов. Полученный оксид был охарактеризован при помощи рентгеновской дифракции. Данное соединение кристаллизуется в структурном типе браунмиллерита, пространственная группа $Ibm2$ с параметрами $a = 5.91048(5)$, $b = 15.1594(1)$, $c = 5.70926(4)$. Структура полученного оксида была уточнена по порошковым данным с использованием метода Ритвельда ($\chi^2 = 2.843$, $R_F^2 = 0.0363$, $R_{wp} = 0.0391$, $R_p = 0.0288$).

Было проведено допирование полученного оксида ZrO_2 . Установлено, что при содержании $3\% \leq \text{Zr} \leq 8\%$ наблюдается переход сложного оксида из фазы со структурой браунмиллерита в фазу с кубической перовскитоподобной структурой.

Измерения проводимости данных соединений проводилось с использованием метода импедансной спектроскопии. Наибольшее значение величины проводимости достигается для $\text{Sr}_2\text{Ga}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_5$ $6.6 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$ при 950°C (Рис 1).

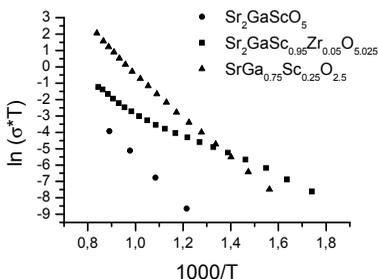


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости для исследованных соединений

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ГЕРМАНИЯ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Селезнев Р.В., Данилов Д.Н.

*Вятский государственный гуманитарный университет
610002, Россия, г. Киров, ул. Красноармейская, д. 26*

Изучение наночастиц и наноматериалов на основе германия, а также его соединений, началось сравнительно недавно. Соединения германия используются для получения сферических наночастиц (Ge, внедренный в Al или In), нанотрубок (эпитаксиальная гетероструктура $\text{Ge}_{0,4}\text{Si}_{0,6}$), нанокристаллических магниточувствительных пленок ($\text{Fe}_x\text{Ge}_{1-x}$). В качестве компонентов композитных наноматериалов активно используется GeO_2 . Так, на основе композита $\text{GeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ получены нанонити и нанопровода, а из композита $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ – нанонити и перспективные электрические и магнитные материалы [1].

Метод получения наночастиц GeO_2 основан на проведении реакции в суспензиях на основе органических растворителей и является весьма сложным и трудоемким. В данной работе рассматривается возможность получения наноструктур GeO_2 более простым методом – окислением поверхности германия на воздухе.

Цель данной работы – исследование поверхностной реакции окисления германия на нано- и микроуровне методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

Активное окисление германия начинается при 500°C , но образование наноструктур GeO_2 может происходить и при более низких температурах, т.к. уже при 25°C на поверхности существует хемосорбированный монослой кислорода [2]. Поэтому изучение реакции окисления проводили в широком интервале температур $25\text{-}800^\circ\text{C}$.

Использовали металлический германий с электронной проводимостью, очищенный зонной плавкой. Германий полировали до зеркального блеска с помощью пасты ГОИ и на мокром тонкодисперсном порошке Cr_2O_3 , промывали ацетоном, высушивали. Окисление образцов германия вели на воздухе с помощью сухожарового шкафа SNOL 58/350 и муфельной печи SNOL 6,7/1300 при температурах $200\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.

Получение сканов поверхности проводили на сканирующих зондовых микроскопах NanoEducator, Solver P47 (NT-MDT) и SFM 10.0 (Пьезон, г. Саратов) методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме. Обработку результатов проводили в программах «NT-MDT», «Nova» и «SPMComplex».

Исследование рельефа поверхности металлического германия и германия, окисленного при различных температурах показало, что заметное на нано- и микроуровне окисление начинается при температуре 500°C . GeO_2 растёт в виде пятен, высота которых меняется от $20\text{-}30$ нм при 500°C до $2\text{-}4$ мкм при 800°C . При температурах менее 500°C реакция практически не идёт, хотя с увеличением температуры шероховатость поверхности возрастает: 200°C – $2\text{-}3$ нм; 300°C – $3\text{-}5$ нм; 400°C – 10 нм – что может указывать на образование очень тонких гладких оксидных слоев. В интервале температур $500\text{-}600^\circ\text{C}$ идёт резкое увеличение размера оксидных пятен, высота которых меняется от $20\text{-}30$ до 500 нм. Поэтому именно этот интервал температур является наиболее перспективным для получения наноструктур GeO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального Агентства по образованию, конкурс НК-346П.

Литература

1. Ping C. Method for preparing silicon germanium oxide composite nano-line. CN101186302 (A), 28.05.2008.
2. Law J.T., Meigs P.S. // Electrochem. Soc., 1957. – Vol.104, No. 3, p. 154-159.

DYNAMIC OXIDATION: A NOVEL APPROACH TO PRODUCE ANALYTICALLY PURE CARBON NANOTUBES.

Nikolay Dementev[‡], Sebastian Osswald[‡], Yury Gogotsi[‡], and Eric Borguet[‡]

[‡]Department of Chemistry, Temple University, Philadelphia, PA 19122

[‡]Department of Materials Science and Engineering and A. J. Drexel Nanotechnology Institute, Drexel University, Philadelphia, PA 19104

The outstanding mechanical and electronic properties of carbon nanotubes make them promising materials for use in different areas of nanotechnology. However, the presence of impurities in as-produced nanotubes has been a major obstacle toward their industrial scale applications. Amorphous and graphitic carbon, and catalytic metal particles are the major impurities in raw carbon nanotubes. Isothermal oxidation of as-produced carbon nanotubes, followed by acid treatment, is the most commonly used purification strategy. The thermal oxidation step eliminates carbonaceous impurities and the acid treatment decreases the metal content. Unfortunately, most of the existing oxidation procedures either do not destroy all carbonaceous impurities or partially destroy carbon nanotubes as well. Here we report on a modified purification protocol via dynamic oxidation of as-produced single-walled carbon nanotubes (SWCNT). In the new procedure, carbon nanotubes are exposed to a wide range of temperatures during the heating ramp. Results of the purification of arc-produced and laser vaporization grown SWCNT using dynamic oxidation are presented here. Purity analysis of dynamically oxidized samples by UV-VIS-NIR and Raman spectroscopy, as well as transmission electron microscopy, explicitly demonstrate that dynamic oxidation enables obtaining undamaged carbon nanotubes almost free of carbonaceous impurities.

DETERMINING THE TYPE AND CONCENTRATION OF OXYGEN-CONTAINING FUNCTIONALITIES ON THE SURFACE OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES BY COVALENT FLUORESCENCE LABELING.

Nikolay Dementev, Xue Feng and Eric Borguet

Department of Chemistry, Temple University, Philadelphia, PA 19122

Nearly all applications of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs), from nanoelectronics to composites, require knowledge of the type and concentration of functionalities on the surface of the material. None of the methods, conventionally used to characterize SWCNTs, such as Raman spectroscopy, IR spectroscopy, UV-VIS-NIR spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy, provide selectivity in identification together with sensitivity in quantification. Fluorescence Labeling of Surface Species (FLOSS) to identify and quantify oxygen containing functionalities on SWCNTs provides a solution that we report here. High selectivity of covalent attachment combined with sensitivity of the fluorescence measurements, allowed us reliably determine concentrations of aldehyde (together with ketone), alcohol, and carboxylic functional groups on as-produced and acid treated SWCNTs. The detection limit is as low as $\sim 0.5\%$ at (1 in every 200 carbon atoms).

Web editing

ПОЛУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Дубов А.Л.^а, Гольдт А.Е.^а, Соркина Т.А.^б

^аФакультет Наук о Материалах МГУ им. М.В.Ломоносова, 119992, г. Москва, Ленинские горы, лаб. корп. Б

^бХимический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, 119992, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-2.

В настоящее время магнитные наночастицы относят к одному из перспективных и интересных классов материалов. Возможной областью их использования является биомедицинское применение: адресная доставка лекарств, магнитная гипертермия, магнитно-резонансная томография, разделение физиологически-активных веществ и т.д. Наиболее удобной формой является стабильная водная суспензия.

Несмотря на большое количество существующих экспериментальных методов, позволяющих получить магнитные наночастицы и суспензии на их основе с заданными физико-химическими свойствами, до сих пор не решены вопросы по предотвращению агрегации наночастиц, хранению их в высокодисперсном состоянии в течение длительного времени, а также подбору наиболее удобных биосовместимых стабилизаторов.

В настоящей работе были предприняты попытки по решению этих проблем с помощью получения магнитных наночастиц в инертной водорастворимой матрице и использования гуминовых веществ (ГВ) в качестве стабилизаторов, которые дают возможность осуществлять дальнейшую модификацию поверхности частиц: связывать их с биомолекулами, лекарственными препаратами и т.д.

С использованием метода пиролиза аэрозолей были получены соляные гранулы с размером ~ 1 мкм, содержащие в своём составе наночастицы магнитной фазы размером ~ 5 нм (композит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - NaCl). В результате проделанной работы было установлено, что образование низкотемпературной модификации оксида $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в виде ансамблей слабоагрегированных наночастиц происходит в температурном диапазоне от 600 до 700 °С.

Для предотвращения агрегации наночастиц после их перевода из солевой матрицы в водную среду применялись растворы различных ГВ, которые содержат в своём составе большое количество различных функциональных групп и являются поверхностно активными веществами, благодаря чему возможно получение на их основе суспензий, стабильных в течение длительного времени. Диспергирование композита в раствор ГВ проводилось с применением двух подходов: разрушения микросфер с использованием помола в планетарной мельнице и ультразвуковой обработки суспензий магнитных частиц. В работе показана эффективность использования ГВ, как стабилизаторов для магнитных наночастиц.

Для полного анализа образцов нами применялся комплекс аналитических методик, таких как мессбауэровская спектроскопия, просвечивающая и сканирующая микроскопия, магнитные измерения, метод динамического светорассеяния, измерение ζ -потенциала, определение концентрации Fe^{3+} в стабильных суспензиях и анализ цитотоксичности полученного препарата.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТА

Филиппов Я.Ю.^а, Ковалёва Е.С.^а, Путляев В.И.^{а,б}

^а19991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах

^б19991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3, химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова

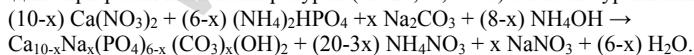
В настоящее время остро стоит проблема замены костной ткани, утерянной вследствие различных факторов (болезни, раковые опухоли, операции, травмы и др.). Оптимальным, широко используемым в клинической практике материалом считается синтетический гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП). Такой материал обладает рядом недостатков: низкой скоростью биорезорбции, слабым стимулирующим воздействием на рост новой костной ткани (остеоиндукцией).

Одним из известных способов повышения резорбируемости и остеоиндукции является переход к химическому модифицированию гидроксиапатита. Известно, что в качестве изоморфных примесей в кристаллическую решетку ГАП могут входить различные катионы и анионы. По медико-биологическим причинам круг возможных допантов ограничен. С кристаллохимической точки зрения замена катиона или аниона эффективна для изменения энергии решетки кристалла и кислотно-основных свойств поверхности.

Перспективным считается материал на основе карбонатсодержащего гидроксиапатита $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ (КГА), который более точно воспроизводит состав костной ткани по сравнению с немодифицированным ГАП и обладает повышенной биорезорбцией вследствие микроискажений, возникающих при вхождении карбонат-иона в структуру апатита. Использование приема частичного замещения фосфатных групп в структуре гидроксиапатита позволяет увеличить растворимость биоматериала с целью получения биорезорбируемых имплантатов.

Задача работы: синтез Са-На-карбонатапатита, исследование взаимосвязи: содержание CO_3^{2-} - микроструктура – растворимость.

Синтез карбонатгидроксиапатита производился по стандартной жидкофазной методике при различных температурах ($T=20,40,60^\circ\text{C}$) согласно уравнениям:



Было показано, что в результате образуется КГА смешанного А-Б типа (замещение на карбонатные группы происходит как в позиции ОН-групп – А-тип, так и в позиции PO_4^{3-} - Б- тип): $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-2y}(\text{CO}_3)_y$. Была установлена зависимость содержания CO_3^{2-} групп от условий синтеза, а также исследована растворимость полученных образцов в трис-буфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 09-03-01078а, 10-03-01159, 10-03-90421-Укр_а, и госконтракта П 403.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА НА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Котовщиков Ю.Н., Фролов Д.Д., Фёдорова А.А., Морозов И.В.

119991 Москва, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

Металлоксидные катализаторы часто используются в промышленности в качестве так называемых катализаторов дожига. Для лучшего понимания механизма действия катализаторов в процессе окисления полезно изучение характера кислородного обмена с их участием.

Для исследования нами были приготовлены катализаторы со структурой шпинели, содержащие Cu, Co и Mn в мольном соотношении 1:2:2 соответственно как в индивидуальном виде методом совместного разложения нитратов указанных металлов, так и на носителях $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 пропиткой носителя по влагоёмкости с последующим отжигом. Образцы были исследованы методом РФА с последующей идентификацией рентгенограмм по порошковому банку данных PCPDFWIN. Кроме того, были измерены удельные площади поверхности образцов методом БЭТ, определен элементный состав методом рентгеноспектрального микроанализа и изучена морфология поверхности методом электронной микроскопии.

Для исследования изотопного обмена кислорода использовалась установка, показанная на рисунке 1. Катализатор помещали в реактор 5 и пропускали через него при нагревании газовую смесь, содержащую Ar, $^{16}\text{O}_2$ и $^{18}\text{O}_2$. Концентрации кислородных изотопов в смеси определяли с помощью масс-спектрометра МИ-1201 по ионным токам 32, 34 и 36. После окончания эксперимента рассчитывались содержания изотопов кислорода в смеси в каждый момент времени и делались выводы о температуре начала и характере обмена (гомомолекулярный, частично гетеромолекулярный, гетеромолекулярный) [1].

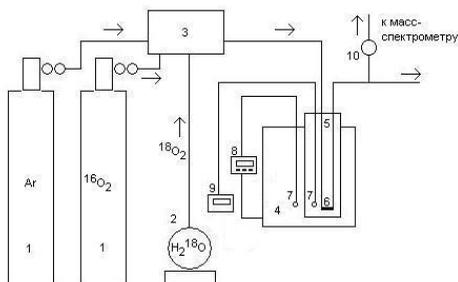


Рис. 1. Принципиальная схема установки для изучения кислородного обмена. 1 – баллоны, 2 – электролизёр, 3 – формирова́тель газовых потоков, 4 – печь, 5 – реактор, 6 – катализатор, 7 – термомпары, 8 – управляющий контроллер, 9 – термодатчик, 10 – вентиль тонкой регулировки. Стрелками показано направление движения газов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-01166).

Литература

1. Борсков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1988. С. 179-183.

НАНОКЕРАМИЧЕСКИЕ БИФАЗНЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ - ГИДРОКСИАПАТИТ

М.А. Гольдберг¹, В.В. Смирнов¹, Н.С. Сергеева², И.К. Свиридова², С.А. Ахмедова²,
И.В. Фадеева¹, Л.И. Шворнева¹, Т.В. Шибаева¹, С.М. Баринов¹

1. Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, e-mail: naiv.super@gmail.com
2. ФГУ «Московский научно-исследовательский онкологический институт им. П.А. Герцена Росмедтехнологий», Москва, e-mail: prognos.06@mail.ru

С появлением биоактивных материалов на основе фосфатов кальция был достигнут значительный прогресс в инженерии костной ткани [1]. При этом широко применяемые на сегодняшний день гидроксиапатит (ГА) и карбонат-замещенный гидроксиапатит обладают недостаточно высокой скоростью биорезорбции, что может приводить к торможению процесса регенерации костной ткани. Получение нанокерамических бифазных материалов на основе ГА и более растворимого карбоната кальция (КК) позволит приблизить кинетику биорезорбции материала к кинетике образования костной ткани *de novo*[2,3].

В данной работе был проведен синтез ряда порошков на основе системы КК ГА, определены их фазовый состав, морфология, площадь удельной поверхности и содержание карбонатных групп в бифазных материалах. При спекании порошков КК ГА была получена керамика с субмикронной структурой и механической прочностью до 77МПа. При проведении эксперимента *in vitro* на модели фибробластов человека (МТТ – тест) было установлено, что материалы не токсичны для клеток, поддерживают адгезию, распластывание и пролиферацию фибробластов человека.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-08-00224а и контрактом № ОК-39 Московским научно-исследовательским онкологическим институтом им. П.А. Герцена Росздрава.

Литература

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М: Наука. 2005
2. Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Т.3. Ленинград: Наука. 1969.
3. Lei Cui, Bo Liu, Guangpeng Liu, Wenjie Zhang, Lian Cen, Jian Sun, Shuo Yin, Wei Liu, Yilin Cao Repair of cranial bone defects with adipose derived stem cells and coral scaffold in a canine model *Biomaterials* 28 (2007) 5477–5486

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БИНАРНЫХ ОКСИДОВ VO_x/MgO ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАННЫХ ПОКРЫТИЙ

Ильина Е. В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5*

Получение и применение новых наноструктурированных материалов и катализаторов из неорганических веществ является перспективным направлением в современной химической науке. Результаты исследований показывают, что именно размер первичной частицы оксидов оказывает решающее влияние на их адсорбционные, химические и каталитические свойства.

Нами была впервые использована аэрогельная методика для получения бинарных оксидов VO_x/MgO , которая включала в себя совместный гидролиз V- и Mg-органических предшественников с последующей сушкой в сверхкритических условиях. Предложенная схема синтеза [1] позволяет формировать устойчивый гель в широком диапазоне концентраций ванадия, что в итоге дает возможность получить равномерное распределение ванадия в структуре гидроксида магния с высокой удельной поверхностью (до $1200 \text{ м}^2/\text{г}$). После дегидратации была получена оксидная система VO_x/MgO с размером первичных частиц около 5 нм. Структурный анализ показал, что атомы ванадия внедряются в решетку нанокристаллов MgO , что приводит к искажению исходной кубической симметрии в орторомбическую.

Также было установлено, что полученные аэрогельные образцы VO_x/MgO показывают наилучшие результаты в реакции окислительного дегидрирования пропана (ОДП) [2] среди всех предложенных в литературе систем. В то же время, активность аэрогельных катализаторов сопоставима с результатами, полученными при использовании каталитически активных мембранных систем, выполняющих функцию регулятора концентрации кислорода, подводимого к неподвижной подложке катализатора. [3]. В настоящее время использование мембранных реакторов представляется одним из эффективных способов повышения селективности реакции ОДП [2]. Данный подход позволяет резко повысить селективность и, соответственно, выход продукта за счет минимизирования вклада побочных процессов глубокого окисления пропилена. Нанесение каталитического слоя на мембрану позволяет совместить возможности катализатора и распределительную функцию мембраны.

В дальнейшей работе мы предполагаем увеличить селективность и выход пропилена в реакции ОДП при совместном использовании достоинств наноструктурированных оксидных катализаторов и возможностей мембранных технологий. Планируется разработать методику нанесения активного слоя (представляющего собой наноструктурированную оксидную систему VO_x/MgO на поверхность мембран с использованием аэрогельного способа и испытать активность опытных образцов.

Литература

1. Е. В. Ильина, И. В. Мишаков, А. А. Ведягин, Неорган. матер. 2009, **45** (11), 1353.
2. Mishakov, E. V. Ilyina, A. F. Bedilo, A. A. Vedyagin, React. Catal. Lett. 2009, **97**, 355.
3. Alfonso, M. Menendez, J. Santamaria Catal. Today 2000, **56**, 247.

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ PtNP/CNT

Ольга Юрьевна Иваньшина, Мария Петровна Кочугаева

119991, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3, химический факультет МГУ им. Ломоносова.

Одним из основных направлений решения встающих в настоящее время сырьевых и экологических проблем может быть переход на электрохимический способ преобразования энергии, осуществляющийся в топливных элементах (ТЭ). В качестве катализатора, активирующего как процесс ионизации водорода на аноде, так и взаимодействие протонов, перенесённых через мембрану, с кислородом на катоде, используют, чаще всего, наноразмерную платину, нанесённую на графит или активированные сажи. Перспективно использование в качестве носителя катализатора углеродных нанотрубок (CNT). Целью исследований является разработка условий синтеза нанокomпозитов с заданной структурой – 1.8-2.2 нм частицы Pt, равномерно распределённые на CNT.

Химический процесс нанесения нанокристаллической Pt (PtNP) на CNT включает:

- а) активацию или функционализацию поверхности CNT;
- б) взаимодействие CNT с прекурсором, содержащим Pt;
- в) восстановление Pt.

В настоящей работе Pt наносилась на конические многослойные CNT (\varnothing ~40 нм), окисленные обработкой HNO_3 . В качестве прекурсора Pt использовался раствор H_2PtCl_6 . В работе варьировались следующие условия:

- а) восстановитель ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$, NaBH_4);
- б) pH раствора при восстановлении;
- в) наличие полимерного вещества (поливинилпирролидона) в качестве ПАВ и для увеличения вязкости раствора.

Полученные образцы исследовались методами термогравиметрического анализа (ТГА) и рентгенофазового анализа (РФА). Также были проведены исследования каталитической активности. Показано, что во всех случаях образцы содержат 35-40 % Pt со средним размером частиц, колеблющемся от 4,6 до 7,3 нм. Наличие ПАВ приводит к уменьшению размера частиц.

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КУПРАТОВ

*Калужских М.С., Мазо Г.Н., Истомин С.Я., Антипов Е.В.
МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

Сложные оксиды переходных металлов с перовскитоподобной структурой привлекают внимание исследователей как потенциальные катодные материалы для твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Основными требованиями, предъявляемыми к таким материалам, является высокое значение общей электропроводности (> 10 См/см) в интервале рабочих температур 800-1000 °С, и близость значений коэффициента термического расширения (КТР) материала и электролита. Для наиболее часто используемых электролитов, например, для YSZ (ZrO_2 допированный 8 мол.% Y_2O_3) КТР составляет $10,5 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$, а для GDC ($Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{1,95}$) - $12,5 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$. Среди ранее исследованных сложных оксидов высокими значениями электронной проводимости обладают купраты $La_{1-x}Sr_xCuO_{2.5-3}$ со структурой аниондефицитного перовскита (270 См/см при 800°С [1]), и перовскитоподобные купраты, относящиеся к ряду фаз Раддлеса – Поппера, такие как $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-8}$ и $La_{2-x}Sr_{1+x}Cu_2O_{6+\delta}$ (100 См/см при 800 °С [2] и 25-30 См/см при 800 °С [3], соответственно). Однако данные о термомеханических свойствах перовскитоподобных купратов редкоземельных элементов в литературе немногочисленны.

В данной работе проведено систематическое исследование допированных стронцием купратов редкоземельных элементов состава $Ln_{2-x}Sr_xCuO_{4-8}$ ($Ln = Pr, Sm; 0 \leq x \leq 1$), $La_{0,9}Ln_{0,9}Sr_{0,2}CuO_{4-8}$ ($Ln = Sm, Pr$) и $La_{2-x}Sr_{1+x}Cu_2O_{6-8}$ ($Ln = Pr, Sm; 0,7 \leq x \leq 0,9$). Все купраты синтезированы керамическим методом. Однофазность полученных образцов подтверждена данными рентгенофазового анализа. Йодометрическим титрованием определена средняя степень окисления меди и стехиометрия по кислороду. Термомеханические свойства керамических материалов изучали с использованием dilatометра Netzsch TMA 402; измерения проводили в воздухе в температурном интервале 30-1000 °С при скорости нагревания 5°/мин. Изменение кристаллической структуры соединений при нагревании изучали также при помощи высокотемпературного рентгенофазового анализа на дифрактометре D8-Advance Bruker в температурном интервале 25 - 850°С. Электропроводящие свойства полученных плотноспеченных образцов исследовали четырёхконтактным методом в температурном интервале 30 – 950 °С на электрохимическом интерфейсе Solartron SI 1287. Показано, что свойства (электропроводность и КТР) исследованных купратов зависят от их структуры и типа редкоземельного катиона. Замещение La на Sm или Pr приводит к снижению величины КТР с $16 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$ (для $LaSrCuO_{4-8}$ и $La_2SrCu_2O_{6+\delta}$) до $12-13 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$. Следует отметить, что электропроводность купратов празеодима во всём исследованном интервале температур выше электропроводности купратов самария, относящихся к одному структурному типу. Наиболее перспективным соединением для использования в качестве катода ТОТЭ является $Pr_2CuO_{4,04}$, так как значения его электропроводности и КТР в наилучшей степени отвечают требованиям, предъявляемым к катодным материалам.

Литература

1. Zahid M., Arul Raj I., Fisher W., Tietz F. and Serra Alfaro J.M., Solid State Ionics 2006, **177**, 3205.
2. Mazo G.N., Savvin S.N., Mychka E.V., Dobrovolskii Yu.A. and Leonova L.S., Russ. J. Electrochem. 2005, **41**, 448.
3. Mazo G.N., Kaluzhskikh M.S., Savvin S.N., Leonova L.S., Lyskov N.V. and Dobrovolskii Yu.A., Russ. J. Electrochem. 2009, **45**, 450.

ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПИРАЛЕВИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Камнев В.В., Калинин Д.П.

400131, г. Волгоград, пр. им. В.И. Ленина 28
Волгоградский государственный технический университет

Аналогично соединениям включения на основе графита [1], следует ожидать, что вполне возможны соединения многослойных нанотрубок или спиралевидных в поперечном сечении «углеродных наносвитков» (carbon nanoscrolls [2]) с атомами щелочных металлов (ЩМ). Нами рассмотрена модель углеродного наносвитка (УНС) состава $C_{324}H_{88}$ с поперечным сечением в виде спирали из двух оборотов, содержащая три гексагона (шестичленных углеродных кольца) вдоль оси свитка. Концевые атомы углерода замыкались атомами водорода. Расстояние между слоями ΔR выбиралось примерно таким же, как в соответствующих соединениях включения графита ($3,7\text{\AA}$ в структурах с литием и $5,4\text{\AA}$ в структурах с натрием или калием [1]). Расчет выполнялся в рамках схемы теории функционала плотности с обменно-корреляционным потенциалом Пердью-Бурке-Эрнзерхофа в базисе валентных орбиталей типа STO-3G с эффективным остовным потенциалом для атомов натрия и калия.

Получено:

1) перенос электронной плотности с атомов ЩМ на поверхность УНС возрастает в ряду Li, Na, K (соответственно 0,25, 0,66 и 0,84e в пересчете на один атом внедрения);

2) энергетически более выгодны структуры с распаренными электронами (с максимальной мультиплетностью);

3) внедрение атомов ЩМ сопровождается выигрышем энергии (5,5, 3,0 и 2,0 эВ в пересчете на один атом для Li, Na и K соответственно);

4) в изолированной УНС зона занятых состояний разделена от зоны вакантных состояний энергетической областью запрещенных состояний (ОЗС) $\Delta\epsilon_g$ (0,44 эВ для УНС с $\Delta R=3,7\text{\AA}$ и 0,31 эВ для УНС с $\Delta R=5,4\text{\AA}$);

5) при внедрении в УНС атомов ЩМ уровни энергии неспаренных электронов, поставляемых этими атомами, в зависимости от числа внедренных атомов и типа атома ЩМ могут оказаться как в ОЗС, так и вблизи границ этой области, отвечающей изолированному УНС.

Литература

1. Ю. А. Дядин, *Соросовский образовательный журнал* 2000, 6, 10, 43-49.
2. Xu Xie, Long Ju, Xiaofeng Feng, *Nano Letters* 2009, 9, 7, 2565-2570.

ВЛИЯНИЕ Pd НА ХЕМОСОРБЦИЮ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО SnO₂

Казин А.П., Бадалян С. М.

Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова
119991 Москва, Ленинские горы дом 1, строение 3

Нанокристаллический SnO₂ широко применяется в качестве основного материала при создании сенсоров на токсичные газы-восстановители (H₂S, NH₃, CO и H₂ [1]) и газы-окислители (O₂, NO₂ [2]). В данной работе изучалось взаимодействие SnO₂ с O₂ [3] и влияние допанта Pd на это взаимодействие [4].

Методом осаждения α-оловянной кислоты из раствора SnCl₄·H₂O, с дальнейшей сушкой и отжигом при 300°C в течение 24 ч, был синтезирован нанокристаллический SnO₂. Образец с массовым содержанием 0.1 % Pd был получен методом пропитки SnO₂ спиртовым раствором Pd(acac)₂. Порошки исследовались методами РФА, БЭТ, ЛМС, ТПВ-H₂. Методом РФА Pd-содержащие фазы не обнаружены, что может быть обусловлено его низким содержанием Pd в материале. Удельная площадь поверхности нанокристаллического SnO₂, уменьшается при введении Pd (109 и 60 м²/г соответственно).

Изучение взаимодействия образцов с кислородом проводилось путем *in situ* измерения электропроводности толстых пленок при изменении состава атмосферы эксперимента с Ag на воздух «0». Измерения проводились в температурном интервале T = 200 – 350°C, скорость потока газа составляла 100 мл/мин. В потоке воздуха сопротивления пленок увеличивалось вследствие адсорбции кислорода с образованием атомарных и молекулярных хемосорбированных ионов O_{2(ads)}⁻, O_(ads)⁻, O_(ads)²⁻. В результате этого процесса поверхность оксидного материала обедняется электронами: O_{2(gas)} ↔ O_{2(ads)}, O_{2(ads)} + e⁻ ↔ O_{2(ads)}⁻, O_{2(ads)} ↔ 2O_(ads), O_(ads) + e⁻ ↔ O_(ads)⁻. Принимая в расчет энергии активаций данных реакций и результаты измерений электропроводности пленок, был сделан вывод о различии лимитирующей стадии адсорбции O₂ на поверхности материалов. В случае модифицированного палладием образца общая скорость реакции лимитируется диссоциацией молекулярного иона кислорода O_{2(ads)}⁻, а преобладающей формой хемосорбированного кислорода является атомарный ион O_(ads)⁻. На немодифицированном образце SnO₂ процесс диссоциации практически не реализуется, преобладающей формой хемосорбированного кислорода является молекулярный ион O_{2(ads)}⁻.

Количество хемосорбированного кислорода на поверхности материалов, оцененное методом ТПВ H₂, также уменьшается при модификации SnO₂ палладием. Данный факт объясняется увеличением доли O_(ads)⁻ формы кислорода на поверхности материала SnO₂(Pd).

1 G. Korotchenkov, V. Brynzari, S. Dmitriev. Kinetic characteristics of SnO₂ thin films gas sensors for environmental monitoring. // Chemical Microsensors and Applications. 1998. V. 3539. P. 196 – 204.

2 P.Ivanov, E. Llobet, F. Blanco, A. Vergara, X. Vilanova, I. Garcia, C. Cane, X. Correig. On the effects of the materials and noble metal additives to NO₂ detection. // Sensors and Actuators B. 2006. V. 118. P. 311 – 317.

3 O.V. Safonova, M.N. Rumyantseva, M. Labeau and A.M Gaskov. Effect of doping metals on the kinetics of interaction of SnO₂ thin films with oxygen. // J. Mater. Chem. 1998. V. 8(7). P. 1577-1581

4 J.W. Gardner A diffusion-reaction model of electrical conduction in tin oxide gas sensor. // Semicond. Sci. Technol. 1989. V. 4. P. 345-350.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ КЛАТРАТА-I В СИСТЕМЕ Sn-In-As-I.

Кельм Е.А.^{а,б}, Шевельков А.В.^б

^аМосковская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В. Ломоносова.

^бМосковский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Клатратами называют соединения, имеющие особенную трёхмерную структуру: каркас хозяина, в полостях которого находятся частицы (атомы, молекулы или ионы) гостя. Атомы гостя необходимы для стабилизации каркаса и не могут покинуть её без разрушения этой структуры. В силу такого строения полупроводниковые клатраты являются перспективными материалами для создания устройств термоэлектрического охлаждения и генерации тока.

В наших предыдущих работах в системе Sn-In-As-I было обнаружено существование твердого раствора состава $\text{Sn}_{20,5-0,69x}\text{In}_x\text{As}_{22-0,05x}\text{I}_8$ $x=0,10,7$ со структурой типа клатрата-I [1]. Целью данной работы является разработка методик синтеза и выращивания монокристаллов этого твердого раствора, исследование особенностей его кристаллической структуры и измерение термоэлектрических свойств.

В данной работе установлено влияние выбора прекурсоров на чистоту клатратных фаз, а именно: при синтезе клатратов из элементов (Sn, In, As) на поверхности расплава олова и индия образуются либо промежуточные соединения, либо клатрат, что затрудняет достижение равновесия в системе. При использовании в качестве источников Sn и In предварительно синтезированных арсенидов SnAs и InAs удается избежать образования жидкой фазы (расплава металлов) в реакции, что улучшает предварительную гомогенизацию смеси и способствует ускорению достижения равновесия в системе.

Методом химического транспорта получены кубические кристаллы различных составов данного твердого раствора размером до 5x5x5 мм, пригодные для термоэлектрических измерений, и гораздо меньшие по размеру монокристаллы пригодные для рентгеноструктурного анализа. В качестве прекурсоров использовались SnAs, InAs, SnI₄. Иодид олова брали в небольшом избытке (5% по массе), так как он одновременно является и прекурсором, и транспортным агентом.

Проведен рентгеноструктурный анализ 4-х монокристаллов, составов которых подтвержден методом EDX. Совокупностью данных РФА по порошку, данных РСА и Мессбауэровской спектроскопии показано, что с увеличением содержания индия в твердом растворе дважды происходят тонкие структурные изменения в рамках структурного типа клатрата-I.

В работе также обсуждены результаты предварительных измерений термоэлектрических свойств исследуемого твердого раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 09-03-12296

Литература:

1. Кельм Е.А., Шевельков А.В. // Основные тенденции развития химии в начале XXI века, сборник тезисов. Санкт-Петербург, апрель 2009, стр. 161.

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БУФЕРНЫХ СЛОЕВ CeO₂ МЕТОДОМ MO CSD ДЛЯ ВТСП КАБЕЛЕЙ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ

Харченко А.В., Ибрагимов С.А., Макаревич А.М., Мартынова И.А., Королев В.В.

119991, Ленинские горы, дом 1, строение 3, Химический факультет МГУ

ВТСП кабели второго поколения обладают большим потенциалом для применения. Уже созданы первые опытные экземпляры, передающие ток без потерь. Проблема сегодняшнего времени состоит в разработке наиболее дешевой технологии их крупномасштабного получения.

Кабель представляет собой слоистую структуру, состоящую из основы, никелевой ленты, одного или нескольких буферных слоев, собственно высокотемпературного сверхпроводника и защитного слоя. Данная работа нацелена на получение буферных слоев CeO₂. Выбранный метод осаждения – металл-органическое химическое осаждение из раствора (MO CSD). Он имеет ряд преимуществ по сравнению с высоковакуумными методами, среди которых высокая скорость осаждения лент, дешевизна прекурсоров и установки для нанесения. На осаждение пленок из растворов влияние оказывают множество факторов. Это и свойства самого раствора – состав, растворитель, концентрация, вязкость, и условия осаждения – температура, скорость движения ленты. Подбор температурного режима обработки пленки имеет большое значение. На этой стадии происходит удаление растворителя и органической части прекурсора, возможно растрескивание, образование пор или отслоение пленки от поверхности подложки. Фазаобразующий отжиг протекает при высоких температурах в инертной или восстановительной атмосфере. Таким образом, к прекурсорам в методе химического осаждения из растворов предъявляются следующие обязательные требования:

- легкость получения и доступность;
- высокая растворимость и гомогенность раствора;
- способность образовывать сплошные тонкие пленки;
- превращение в оксид при достаточно низких температурах.

В качестве прекурсоров опробованы разнолигандные комплексы состава CeL₃Q_n, где L⁻ – RCOO⁻ и (CH₃)₃CCOO⁻, Q – H₂NC₂H₄OH, а также было проверено влияние легирующих добавок ионов редкоземельных элементов: La³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺. Все вещества были охарактеризованы методами масс-спектрометрии с «мягким» способом ионизации (электрораспыление и лазерная десорбция-ионизация с участием матрицы), ПМР спектроскопией и термическим анализом. Состав растворителя подбирался из условия наилучшего нанесения раствора на никелевые ленты, для чего дополнительно измерены и сопоставлены углы смачивания смесей xH₂NC₂H₄OH : yDiglyme : zC₂H₅OH.

Контроль качества пленок CeO₂ определяли методами сканирующей электронной микроскопии в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом, рентгеновской дифракцией (θ-2θ и полюсные фигуры), дифракцией обратноотраженных электронов.

В результате проделанной работы разработан новый экспрессный, дешевый и эффективный метод синтеза текстурированных буферных слоев оксида церия, удовлетворяющих всем требованиям для получения качественных ВТСП кабелей второго поколения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№8470; 08-03-01012)

ЗАПОЛНЕНИЕ КАНАЛОВ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ГАЛОГЕНИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Харламова М.В.^а, Елисеев А.А.^а, Киселев Н.А.^б, Лукашин А.В.^а, Третьяков Ю.Д.^а

^а119992 Москва, Ленинские горы, Факультет наук о материалах МГУ

^б119333 Москва, Ленинский проспект 59, Институт кристаллографии РАН

В настоящее время научная общественность проявляет большой интерес к одностенным углеродным нанотрубкам (ОСНТ), который обусловлен их уникальными физическими свойствами (высокий фактор анизотропии, электрическая проводимость), зависящими от диаметра и хиральности нанотрубок, и необычным механическим поведением (высокие значения модуля Юнга и предела прочности на разрыв). ОСНТ обладают четко выраженной атомной структурой, сверхмалым диаметром (от 0,4 нм) и максимальным среди всех известных структур параметром анизотропии, что делает их исключительно привлекательными в качестве темплата для формирования одномерных нанокристаллов во внутренних каналах нанотрубок. Этот подход позволяет управлять электронной структурой ОСНТ путем внедрения в внутренний канал ОСНТ металлических или полупроводниковых материалов.

Целью данной работы являлась оптимизация метода получения наноструктур на основе одностенных углеродных нанотрубок путем заполнения их внутренних каналов одномерными кристаллами галогенидов серебра, железа, никеля и кобальта и исследование влияния химической природы внедряемых наночастиц на электронную структуру одностенных углеродных нанотрубок.

Синтез наноструктур “одномерный кристалл-ОСНТ” был реализован путем капиллярного заполнения внутренних каналов одностенных углеродных нанотрубок расплавами выбранных соединений с последующим медленным охлаждением для достижения лучшей кристаллизации наночастиц в каналах ОСНТ. Полученные наноконкомпозиты были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), капиллярной конденсации азота при 77 К, рентгеновской абсорбционной спектроскопии, спектроскопии оптического поглощения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеноспектрального микроанализа.

По данным ПЭМ высокого разрешения, заполнение нанотрубок расплавами солей приводит к формированию одномерных кристаллов во внутренних каналах ОСНТ. Методами спектроскопии КР и спектроскопии оптического поглощения было установлено влияние вводимых в каналы ОСНТ наночастиц на электронную структуру нанотрубок. Показано, что взаимодействие между внедренными соединениями и стенками ОСНТ определяется химической природой вводимых материалов. На основании сравнительного анализа спектров КР наноконкомпозитов установлено, что координация стенок нанотрубок с образованными наночастицами осуществляется через атомы металла. Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии установлено появление примесного уровня в энергетическом спектре углеродных нанотрубок после их заполнения, что свидетельствует о возникновении химического связывания между нанотрубкой и внедренным нанокристаллом. При этом, согласно данным РФЭС, в полученных наноконкомпозитах происходит перенос заряда со стенок ОСНТ на нанокристаллы.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №06-02-16998 и №09-02-01278).

НОВЫЕ КЛАТРАТЫ НА ОСНОВЕ ГЕРМАНИЯ

Кирсанова М. А., Шевельков А. В.

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр.3, химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова

Клатратами называют соединения со структурой, представляющей собой ковалентно связанный каркас, в полостях которого располагаются изолированные атомы гостя. Существует 9 типов клатратов, различающихся типом пустот и способом их упаковки. В отдельную группу выделяют полупроводниковые клатраты, каркас которых образован элементами 14 группы – Si, Ge, Sn. В зависимости от знака заряда на каркасе их подразделяют на катионные и анионные. О катионных клатратах на основе германия имеется мало литературных данных, поэтому их изучение представляет особый интерес.

В данной работе описана структура новых соединений, полученных в системе Ge-P-Te. Соединения $\text{Ge}_{31,2}\text{P}_{14,8}\text{Te}_{6,7}$ (1) и $\text{Ge}_{32,6}\text{P}_{13,4}\text{Te}_{7,7}$ (2) являются производными от структурного типа клатрата-I с общей формулой $\text{G}_2^{\text{I}}\text{G}_6^{\text{II}}[\text{E}_{46}]$. Они кристаллизуются в кубической сингонии в пространственной группе Fm-3 с параметром $a=20,636(2)$ Å и $a=20,704(4)$ Å, соответственно. Большинство соединений типа клатрата-I кристаллизуются в группе Pm-3n. В случае германиевых соединений образуется сверхструктура обычного клатрата с переходом к более высокой симметрии и увеличением объема элементарной ячейки в восемь раз. Это связано с упорядоченным чередованием трех- и четырехкоординированных атомов каркаса (Ge и P). В обеих структурах позиции гостя заселены не полностью, причем в соединении (1) все атомы теллура в больших полостях соединены с каркасом. В структуре (2) только часть таких гостевых атомов связана с каркасом вследствие смешанной заселенности позиций германия. Таким образом, в этом соединении наблюдается чередование изолированных и связанных с каркасом атомов теллура в больших пустотах.

Использование серы в качестве транспортного агента привело к образованию других структурных типов. Так, получен клатрат-III с идеализированной формулой $[\text{E}_{172}]\text{G}_{10}^{\text{I}}\text{G}_{16}^{\text{II}}\text{G}_4^{\text{III}}$. Соединение $[\text{Ge}_{172-x}\text{P}_x]\text{Te}_{21,51(4)}$ ($x \approx 44$) кристаллизуется в тетрагональной сингонии в группе $\text{P}4_2/\text{mnm}$ с параметрами $a=19,950(2)$ Å и $c=10,440(3)$ Å. Точный состав установить пока не удалось, но результаты рентгеноструктурного анализа указывают на возможность вхождения серы в позиции G^{I} совместно с теллуrom. Согласно данным EDX, содержание серы в структуре может составлять приблизительно 1,5 ат. %.

С участием серы получен новый тип клатрата. $\text{Ge}_{79,2}\text{P}_{29,5}\text{S}_{18}\text{Te}_6$ кристаллизуется в тригональной сингонии в пространственной группе R-3m с параметрами $a=17,120(3)$ Å и $c=10,608(2)$ Å. В отличие от перечисленных выше типов, в этом клатрате присутствует всего один тип полиэдров, 24-вершинные тетракайдекаэдры, которые заполняют пространство не полностью. Они связаны между собой атомами серы, которая, таким образом, является двухкоординированной и несет на себе формально нулевой заряд, согласно схеме Цинтля. Таким образом, атомы серы могут не только в незначительном количестве входить в позиции гостя, как в клатрате-III, но и принимать участие в построении каркаса. Такая особенность серы предоставляет возможность получения новых клатратных типов, в том числе в принципиально новых системах.

ЭФФЕКТ БЫСТРОЙ РЕЗОНАНСНОЙ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ В НАНОКОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdTe

Кочергинская Полина Борисовна

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о Материалах

Структуры, собранные из наночастиц, могут найти применение в ряде областей, таких как фотонные материалы, современная функциональная керамика, биоматериалы, электроника и сенсорика. На сегодняшний день существует несколько подходов к сборке двух- и трехмерных микро- и наноархитектур из наночастиц, обладающих уникальными свойствами. Особый интерес вызывают исследования, связанные с методами так называемой прямой печати функциональных наноструктурированных ансамблей. Одним из наиболее быстрых, эффективных и при этом дешевых методов прямой печати является струйная печать. Продвижение технологии струйной микропечати вплотную связано с разработкой функциональных «чернил». Одним из важных требований, предъявляемых к функциональным чернилам, является возможность эффективной фиксации компонентов чернил на подложке, осуществляемой при помощи различных подходов. В рамках первого подхода фиксация чернил происходит за счет затвердевания полимерной матрицы, добавляемой к суспензии наночастиц. Другой метод основан на использовании специальных связующих бифункциональных молекул, обеспечивающих ковалентное связывание между частицами и подложкой. Для заряженных частиц при помощи полиэлектролитов может быть осуществлена контролируемая послойная сборка.

В данной работе была изучена возможность создания люминесцентных чернил на основе квантовых точек CdTe, которые могли бы найти применение в разработке перспективных биосенсоров и биочипов. В ходе работы была разработана методика двухстадийного синтеза водных суспензий полупроводниковых нанокристаллов теллурида кадмия. На первой стадии при взаимодействии между перхлоратом кадмия и теллуридоводородом в присутствии стабилизатора (тиогликолевой кислоты или цистамина) был получен прекурсор. На второй стадии прекурсор кипятили, в результате чего происходило образование и рост квантовых точек (КТ) CdTe. Очистку синтезированных образцов от избытка перхлората кадмия и других реагентов проводили при помощи диализа, что позволило снизить содержание кадмия в образцах и увеличить квантовый выход люминесценции нанокристаллов почти в 5 раз. В работе было показано, что используемая методика позволяет получать частицы с контролируемым размером в интервале от 2,5 до 3,5 нм. Максимум люминесценции этих кристаллов лежит в диапазоне от 520 до 600 нм.

В рамках данной работы нанокристаллы CdTe фиксировали на кремниевых и стеклянных подложках двумя способами: при помощи добавления поливинилового спирта к исходным суспензиям и высушивания субстратов после нанесения КТ, а также с применением послойной сборки на полиэлектролитах (поли(диаллилдиметиламмоний хлорид для отрицательно заряженных и поли(4-стирол сульфат натрия) для положительно заряженных КТ CdTe). В результате работы были получены структуры, состоящие из одного, двух, трех и четырех слоев квантовых точек CdTe, что подтверждается данными оптической спектроскопии пропускания. С помощью люминесцентной спектроскопии был зарегистрирован эффект быстрой резонансной передачи энергии в многослойных структурах, состоящих из чередующихся слоев нанокристаллов различного размера.

ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СО СТРУКТУРОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОГО СДВИГА В СИСТЕМЕ $\text{Pb}-(\text{Ba},\text{Sr})-\text{Bi}-\text{Fe}-(\text{Sn},\text{Zr})-\text{O}$

О.Е. Корнейчик, М.Г. Розова, Е.В. Антипов

Химический факультет МГУ, Ленинские Горы, Москва, 119899

Изучение соединений, относящихся к классу ферроиков, для которых характерно совмещение сегнетоэлектрических и магнитных свойств в рамках одной структуры, является чрезвычайно перспективным направлением развития современного неорганического синтеза. Возможность контролировать магнитные свойства вещества электрическим полем, и наоборот, оказывается ключевой для создания современных высокоплотных носителей информации и высокочувствительных сенсоров. Традиционно подобная задача решается путем создания композитной структуры, поскольку лишь чередование структурных элементов с соответствующими характеристиками в нужной пропорции позволяет получать требуемые свойства структуры в целом.

Перовскитоподобные фазы интересны тем, что допускают разнообразные структурные модификации, связанные с варьированием кислородной стехиометрии и катионного состава. Это позволяет синтезировать соединения, сочетающие структурные блоки двух разных типов, благодаря чему можно предположить существование гомологических рядов на основе такого сочетания.

Для исследования была выбрана система $\text{Pb}-(\text{Ba},\text{Sr})-\text{Bi}-\text{Fe}-(\text{Sn},\text{Zr})-\text{O}$. Синтезированы образцы третьего и четвертого гомологов составов $\text{Pb}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{SnO}_{13}$ и $\text{Pb}_4\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{Sn}_2\text{O}_{16}$, соответственно. Твердофазный синтез проводился в интервале температур 800-980 °С в течение 80 часов с промежуточным перетиранием. Фазовый состав образцов контролировался методом РФА. Параметры элементарных ячеек соединений: для $\text{Pb}_3\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{SnO}_{13}$ $a = 5.7768(8) \text{ \AA}$, $b = 4.0229(6) \text{ \AA}$, $c = 26.877(3) \text{ \AA}$; для $\text{Pb}_4\text{Ba}_2\text{Fe}_4\text{Sn}_2\text{O}_{16}$ $a = 5.7781(11) \text{ \AA}$, $b = 4.0480(6) \text{ \AA}$, $c = 32.675(7) \text{ \AA}$. Структура соединений является производной от структуры $\text{PbBaFe}_2\text{O}_5$ с дополнительными перовскитными слоями состава $(\text{Pb},\text{Ba})(\text{Fe},\text{Sn})\text{O}_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 07-03-00664

Литература

1. *Joke Hadermann, Artem M. Abakumov, Solid State Sciences, 2008, 10, 382*

РЕЗОРБИРУЕМЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ

¹Корнейчук С.А., ²Сафронова Т.В., ¹Путляев В.И.

¹Факультет наук о материалах, МГУ им. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991

²Химический факультет, МГУ им. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991

В настоящее время в медицинском материаловедении необходим широкий выбор резорбируемых материалов для костных имплантатов. Сейчас широко применяются материалы, содержащие в качестве резорбируемой фазы трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ). В качестве альтернативных резорбируемых фаз рассматриваются пирофосфат кальция (ПФК), полифосфаты кальция, фосфатные стекла, карбонат кальция. ряд статей был посвящен получению композиционных материалов, содержащих ренанит (двойной фосфат натрия кальция, NaCaPO_4). Для получения двойных фосфатов кальция щелочного металла требуется взаимодействие при высокой температуре фосфата кальция и соединения щелочного металла. Двойные фосфаты кальция и щелочного металла являются аналогами ТКФ, обладающими более высокой растворимостью благодаря замещению иона Ca^{2+} на ион с большим радиусом и/или меньшим зарядом.

Целью данной работы является создание резорбируемого композиционного керамического материала на основе пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и двойных фосфатов кальция и щелочного металла.

Исходные порошки синтезировали по реакции из 0,5М растворов прекурсоров (1): $2\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{X}_4\text{P}_2\text{O}_7 = \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\downarrow + 4\text{XCH}_3\text{COO}$, где $\text{X}=\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$ (1)
Образцы обжигали методом термических выдержек при температурах 600-1100°C. Сопутствующий продукт реакции $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ при нагревании разлагается полностью (2), KCH_3COO и NaCH_3COO разлагаются до карбонатов (2). Двойные фосфаты KCaPO_4 и $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ образуются по реакциям (4-5) после 700°C.

$\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} = \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (110-120°C) (2),

$2\text{XCH}_3\text{COO} = \text{X}_2\text{CO}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{CO}\uparrow$ (300-400°C) (3),

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{KCaPO}_4 + \text{CO}_2\uparrow$ (4),

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7 + \text{CO}_2\uparrow$ (5)

Таким образом, была получена керамика на основе пирофосфата кальция и двойных фосфатов кальция и щелочного металла $\text{KCaPO}_4/\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$.

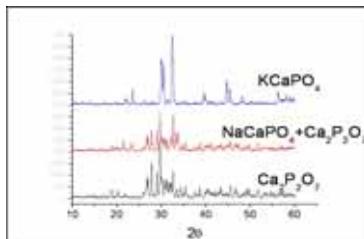


Рис. 1. Данные РФА для керамики после обжига на 800°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №07-08-0567 и № 09-03-01078 и Госконтракта П1403.

ПОЛУЧЕНИЕ БУФЕРНЫХ СЛЕЮВ CeO_2 ДЛЯ ВТСП КАБЕЛЕЙ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ

Королёв В.В., Харченко А.В., Ибрагимов С.А., Макаревич А.М.

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, МГУ, д. 1, стр. 3.

В настоящее время интенсивно развиваются технологии высокотемпературных сверхпроводящих (ВТСП) материалов второго поколения (протяженные сверхпроводники). Они представляют собой сложные эпитаксиальные гетероструктуры на протяженных металлических подложках (лентах) из никелевых сплавов и состоят из металлической подложки, буферных, сверхпроводящего и защитного слоев.

Для ВТСП-материалов второго поколения особое значение приобретает проблема создания простого, удобного и дешевого метода синтеза, позволяющего воспроизводимо получать протяженные функциональные слои высокого качества. Наиболее перспективными являются методы, основанные на химическом осаждении из растворов (ChemicalSolutionDeposition, CSD). Основными преимуществами такого подхода являются легкость введения различных компонентов в раствор, являющийся прекурсором, и возможность осаждения функциональных слоев без использования пониженного давления, что позволит снизить конечную стоимость длинномерных лент сверхпроводников. Однако успешное развитие этого метода возможно лишь при наличии таких исходных соединений, которые образуют устойчивые растворы и пленки на поверхности никелевых лент и легко разлагаются с образованием нужного материала.

Тонкие пленки оксида церия хорошо себя зарекомендовали как буферные слои. Основной задачей работы является поиск новых прекурсоров для получения эпитаксиальных буферных слоев CeO_2 методом CSD, а также получение этих слоев.

Поиск проведен среди разнолигандных комплексов пивалата церия (III) с полиглиамами, гликолями (диглим, тетраглим, диэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль), а также аминспиртами (моноэтаноламин). Опробованы различные методики синтеза этих комплексов. Полученные продукты охарактеризованы методами электроспрей масс-спектропии, ИК-спектропии, элементного анализа, термогравиметрии. На основании данных о разнолигандном комплексобразовании церия с указанными лигандами предложены и успешно использованы новые прекурсоры для осаждения тонких пленок оксида церия, а также пленок CeO_2 , легированных La, Sm, Gd. Состав и качество полученных пленок охарактеризованы методами ЛРА, АСМ, РЭМ, РФА.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 080301012).

ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ВОЛНОВЫХ ПАКЕТОВ ИНДУЦИРОВАННАЯ ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Костюкевич Юрий Иродионович

119991 Москва ул. Косыгина 4. Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова

В данной работе рассматривается динамика электронно-колебательных волновых пакетов для молекулы с известными основным и двумя квазипересекающимися возбужденными состояниями. Молекула облучается двумя фемтосекундными лазерными импульсами, один из которых, называемый «накачивающим» обеспечивает переход из основного в первое возбужденное состояние. Второй «зондирующий» импульс обеспечивает переход между возбужденными состояниями. Важная особенность фемтосекундных импульсов состоит в их возможности когерентно возбуждать несколько колебательных состояний.

При облучении лазером малой мощности нашей системы к гамильтониану добавляется возмущение, связанное с взаимодействием напряженности поля лазера и дипольного момента системы $\hat{V} = -(\vec{E}(t), \vec{D})$. Мы моделировали заселенность электронно-колебательных состояний решая уравнения временной теории возмущений используя программный пакет Mathematica 7.

В качестве потенциальных кривых электронных состояний были выбраны потенциалы Морзе, имеющие общий вид

$$U(x) = A(e^{-2\alpha(x-a)} - 2e^{-\alpha(x-a)}).$$

В экспериментах используется следующий вид фазовой модуляции электрического поля лазера

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \cos\left(\omega_0 t + \frac{\gamma t^2}{2} + \delta\right).$$

Преобразование Фурье дает

$$E(\omega) \sim e^{\frac{i}{2}\beta(\omega-\omega_0)^2 - i\delta},$$

где $\beta = \frac{4\gamma\tau^4}{4 + \gamma^2\tau^4}$ называется спектральным чирпом, именно эта величина обычно

измеряется в экспериментах. Физический смысл варьирования спектрального чирпа состоит в изменении относительной задержки спектральных компонент импульса.

В работе была изучена зависимость динамики волновых пакетов от параметров накачивающего и связывающего импульсов. Была доказана возможность управления каналами химических реакций. Также найдено, что зависимость заселенности второго возбужденного состояния от частот накачивающего и связывающего импульсов является осциллирующей функцией. Мы предполагаем, что по частоте этих осцилляций, возможно сделать вывод о частоте колебаний пакета в первом возбужденном состоянии.

Литература

1. 1. Ландау Л., Лифшиц Е. Теоретическая физика. Том 3. Квантовая механика — М.: Главная редакция технико-теоретической литературы, 1989.

СЕЛЕКТИВНЫЕ СЕНСОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО SnO₂

Кривецкий В.В.^а, Бадялян С.М.^а, Понзони А.^б, Кодини Э.^б, Румянцева М.Н.^а, Гаськов А.М.^а

^аХимический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

^бИнститут общей и неорганической химии им. Курнакова РАН, Москва, Россия

^сФакультет химии и физики Университета Брешиа, Брешиа, Италия

Несмотря на широкое применение SnO₂ в качестве материала для газовых сенсоров, его низкая селективность остается серьезным недостатком. Причиной этого является большое количество различных активных центров на поверхности нанокристаллического SnO₂, принимающих участие во взаимодействии с газовой фазой. Тем не менее, сенсорные характеристики диоксида олова, в том числе и селективность, можно существенно улучшить с помощью модификации поверхности. В настоящей работе представлен сравнительный анализ сенсорных свойств нанокристаллического диоксида олова, модифицированного оксидами переходных металлов, обладающими каталитическими свойствами в реакциях окисления или изменяющими соотношение кислотных/основных центров на поверхности SnO₂.

Образцы модифицированного нанокристаллического диоксида олова SnO₂ – M_nO_m (M_nO_m = Au, PdO, RuO₂, NiO, CuO, Fe₂O₃, La₂O₃, V₂O₅, MoO₃, Sb₂O₅) получены методом пропитки геля α-оловянной кислоты солями соответствующих металлов с последующей термической обработкой. Фазовый состав и параметры микроструктуры материалов изучены методами РФА, ПЭМ ВР, низкотемпературной адсорбции азота.

Для изучения сенсорных характеристик материалы в виде пасты наносили на диэлектрическую подложку с платиновым нагревателем и контактами для измерения электропроводности. Величина сенсорного сигнала материалов определена по отношению к газам CO (40 ppm), NH₃ (30 ppm), ацетона (130 ppm), NO₂ (3 ppm), H₂S (2 ppm) в воздухе с относительной влажностью 30% в диапазоне рабочих температур сенсоров 200–450 °С.

Анализ полученных данных показал (рис. 1), что химическая природа модификатора оказывает значительное влияние на сенсорные характеристики нанокристаллического SnO₂. Эти эффекты могут быть обусловлены как специфическими химическими процессами, протекающими на вновь созданных активных центрах на поверхности SnO₂, так и электронными эффектами, связанными с искривлением зонной структуры полупроводника и изменением количества свободных носителей заряда в приповерхностной области кристаллитов диоксида олова. Полученные материалы представляют интерес для использования в газоанализаторах типа «электронный нос».

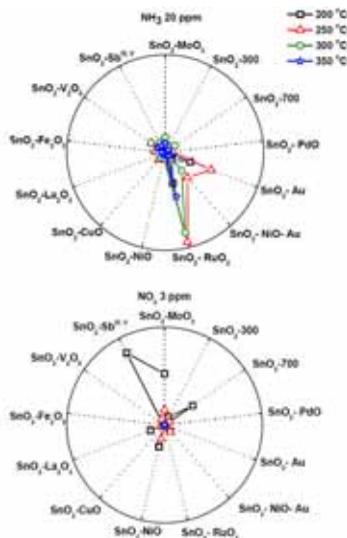


Рис. 1. Сенсорный сигнал SnO₂ – M_nO_m по отношению к различным газам.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕЛЕКТИВНЫХ СЛОЕВ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ И НАНОВОЛОКОН ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Кривошапкина Е. Ф.

Республика Коми, г. Сыктывкар, ул Первомайская, д. 48

Ужесточение требований, предъявляемых к охране окружающей среды, выдвигает в качестве приоритетного направления создание новых систем очистки. В этом плане использование мембранных технологий имеет целый ряд преимуществ. Создание соответствующих новым требованиям мембранных фильтров требует формирования новых подходов и материалов, обладающих оригинальными свойствами.

Целью работы является разработка методов синтеза селективных слоев керамических и композиционных мембран для тонкой фильтрации на основе наночастиц и нановолокон оксида алюминия.

Разработан способ получения наноразмерных (5 – 20 нм) частиц оксида алюминия золь-гель способом с добавлением полимеров [1, 2]. Обжиг полимерных пленок, содержащих наночастицы оксида алюминия, приводит к образованию селективного слоя керамической мембраны на основе наночастиц оксида алюминия.

Разработан способ получения алюмооксидного нановолокна с диаметром 50 – 150 нм (Рис. 1). Первичные органо-неорганические волокна формируются в системе «наночастицы оксида алюминия – органическая матрица» в результате процесса ее самоорганизации. Поперечные размеры органо-неорганического волокна 1 – 3 мкм, длина 2 – 8 см. Нановолокна получают обжигом первичных волокон.

Синтез селективных слоев на основе наночастиц и нановолокон оксида алюминия на микропористых керамических подложках позволит получить мембраны с ультра- и нанофильтрационными свойствами. Разработанный метод позволяет получать селективные слои при относительно больших скоростях обжига, что уменьшает себестоимость конечного продукта. Керамические мембраны с селективным слоем на основе наночастиц и нановолокон могут успешно применяться для отделения крупных органических молекул, коллоидных частиц, бактерий и вирусов.

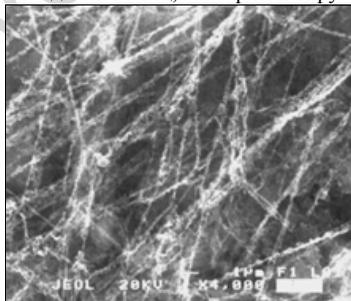


Рис. 1. Микрофотографии нановолокон оксида алюминия (СЭМ)

Литература

1. А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд, *Наночастицы металлов в полимерах* 2000, 672.
2. А. Ф. Николаев, Г. И. Охрименко, *Водорастворимые полимеры* 1979, 144.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА

Кушниц С.Е.^а, Гордеева К.С.^а, Трусов Л.А.^а, Казин П.Е.^б, Третьяков Ю.Д.^{а,б}

^аМосковский государственный университет, Факультет наук о материалах, Воробьевы горы, МГУ, 1-73, Москва, Россия, 119991

^бМосковский государственный университет, Химический факультет, Воробьевы горы, МГУ, 1-3, Москва, Россия, 119991

Материалы на основе гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ являются магнитотвердыми и широко используются в промышленности для создания постоянных магнитов и в качестве высокочастотных устройств, а также перспективны для магнитной записи высокой плотности. Гексаферрит стронция характеризуется высокой термической и химической стабильностью и относительно низкой стоимостью. Особый интерес представляет синтез однодоменных частиц гексаферрита, имеющих размеры в субмикронном диапазоне. Подобные частицы могут характеризоваться как повышенными значениями коэрцитивной силы, так и проявляют суперпарамагнитное поведение при уменьшении их размеров до нескольких нанометров. Для достижения высокой плотности магнитной записи информации необходимы частицы гексаферрита минимального размера, обладающие достаточной коэрцитивной силой (более 3000 Э). Удобным методом синтеза однодоменных частиц гексаферритов является стеклокерамический метод, при котором стекло подвергается термической обработке.

Целью данной работы являлась разработка стеклокерамического метода синтеза высококоэрцитивных частиц гексаферрита стронция с минимально возможным размером.

Синтезировали стёкла следующих номинальных составов: $14\text{SrO} \times 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 12\text{B}_2\text{O}_3$ и $(1+n)\text{SrO} \times 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \times n\text{B}_2\text{O}_3$, где n принимало значения 6, 10, 12, 16 и 24. Получение стёкол осуществляли путём быстрой закалки оксидного расплава между вращающимися стальными вальками. Синтезированные стёкла подвергли термической обработке при температурах 550 – 950 °С.

Изучение процессов кристаллизации, проходящих при отжиге стекла проводили на стекле состава $14\text{SrO} \times 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 12\text{B}_2\text{O}_3$. Стекло подвергли дифференциально-термическому анализу (ДТА), который показал наличие эндотермического процесса при 535 °С, соответствующего температуре стеклования, и три экзотермических пика. Для определения процессов, соответствующих выявленным экзотермическим эффектам, образцы стекла отжигали в том же режиме, что и при проведении ДТА.

В интервале температур 580 – 630 °С происходит медленное формирование суперпарамагнитных наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. В интервале 630 – 680 °С происходит резкая кристаллизация частиц гексаферрита, обладающих высокой коэрцитивной силой. До температуры 740 °С преобладает процесс зародышеобразования, и кристаллизуются наночастицы гексаферрита (диаметр < 100 нм). При более высоких температурах средний размер частиц скачком увеличивается в результате рекристаллизации.

В образцах серии $(1+n)\text{SrO} \times 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \times n\text{B}_2\text{O}_3$ также наблюдается рост коэрцитивной силы с повышением температуры отжига. В зависимости от состава коэрцитивная сила образцов достигает значений 4900 - 6300 Э при температуре отжига 900 °С.

Путём растворения стеклокерамики состава $14\text{SrO} \times 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 12\text{B}_2\text{O}_3$ в разбавленной уксусной кислоте были выделены наночастицы гексаферрита обладающие коэрцитивной силой до 3900 Э и субмикронные частицы гексаферрита с коэрцитивной силой до 6000 Э.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ФОТОННО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Саполетова Н.А., Напольский К.С., Горожанкин Д.Ф., Елисеев А.А.

Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Ленинские горы, Москва

Фотонные кристаллы в настоящее время привлекают большое число исследователей в областях физики конденсированных сред, оптики и материаловедения. Фотонные кристаллы – это материалы, структура которых характеризуется строго периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длиной волны света. Такие структуры обладают оптической запрещенной зоной, возникновение которой является следствием брэгговского отражения электромагнитных волн на периодическом возмущении профиля диэлектрической проницаемости. Одним из способов создания периодической модуляции диэлектрической проницаемости является получение коллоидных кристаллов на основе монодисперсных микросфер, которые при определенных условиях образуют плотнейшую шаровую упаковку. В последнее время получили распространение инвертированные фотонные кристаллы, которые получают заполнением пустот синтетических ФК требуемым веществом с последующим удалением матрицы. Эти структуры позволяют получить больший контраст диэлектрических проницаемостей, что необходимо для получения полной запрещенной зоны.

В рамках данной работы была оптимизирована методика получения фотонных кристаллов и инвертированных структур на их основе. На первом этапе работы был разработан новый метод получения ФК на основе полистирольных микросфер на проводящих подложках, представляющий собой вертикальное осаждение микросфер при наложении внешнего электрического поля. На основании результатов трехмерной реконструкции обратного пространства показано, что формируемые на катоде покрытия из отрицательно заряженных полистирольных микросфер характеризуются преимущественно ГЦК структурой, тогда как пленки, образующиеся на аноде, представляют собой случайную гексагональную плотнейшую упаковку микросфер.

Полученные пленки ФК на проводящих подложках были использованы в качестве матриц для синтеза инвертированных структур путем электрокристаллизации металлов (Ni, Co, Pd) в пустотах коллоидных кристаллов из полистирольных микросфер с последующим растворением матрицы в толуоле. Следует отметить, что использованный подход позволяет добиться наиболее полного заполнения пустот ФК требуемым веществом, что не достижимо при использовании стандартных методов пропитки. Хроноамперометрические кривые, получаемые в процессе заполнения пустот ФК, содержат информацию, как о структуре исходной матрицы, так и о самом процессе заполнения. Также была показана возможность прецизионного контроля толщины получаемых при электроосаждении инвертированных структур.

Установлено, что оптические свойства металлических инвертированных фотонных кристаллов чрезвычайно чувствительны к однородности пленок по толщине и морфологии поверхности, при этом свет проникает лишь в два верхних слоя структуры. При этом лишь оптимальное сочетание материала подложки, метода получения коллоидного кристалла и условий электрокристаллизации позволяет синтезировать образцы постоянной толщины с воспроизводимыми оптическими характеристиками.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ $R_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$ (Eu, Sm; $x=0-0.5$) С ПЕРЕХОДОМ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК

Кузьмова Т.Г.

119991, Москва, Ленинские горы, Московский Государственный Университет
имени М.В.Ломоносова, Факультет Наук о Материалах)

Соединения $R_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$ ($R=P3\bar{9}$) обладают резким 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 использования в качестве датчиков давления.

Ранее было установлено, что перовскиты $R_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$ оказываются неустойчивыми для $P3\bar{9}$ малого ионного радиуса в условиях стандартного керамического синтеза. Устойчивость к диссоциации с выделением кислорода падает с уменьшением ионного радиуса R^{3+} .

Работа посвящена синтезу соединений $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ (Eu, Sm; $x=0-0.5$) в керамическом и тонкопленочном виде.

Разработаны методики получения керамики и порошков $R_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$ при $x=0-0.5$ для $R=Eu, Sm$. Проведены рентгенографическое исследование структуры и границ области устойчивости твердых растворов. Выполнены измерения электрических свойств керамических образцов зависимости от температуры методом 4-х зондового измерения электрического сопротивления на основе криостата замкнутого цикла до 15К. Проведены измерения зависимости магнитной восприимчивости от температуры и рассчитан вклад в намагниченность ионов Co^{3+} для твердых растворов $Eu_{1-x}Ca_xCoO_3$.

Кроме того, в работе предложена методика MOCVD-синтеза эпитаксиальных пленок $R_{1-x}Ca_xCoO_{3-z}$ на подложках $LaAlO_3$ в ориентации (001). Получение эпитаксиальных пленок таких твердых растворов осуществлено с использованием подхода, основанного на эффекте эпитаксиальной стабилизации фаз на монокристаллических подложках с когерентной структурой.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ И ГИДРОТЕРМАЛЬНО-МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДАМИ

Лебедев В.А.,¹ Шапоров А.С.,² Иванов В.К.,² Чурагулов Б.Р.³

¹ Москва, МГУ им. М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах

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

³ Москва, МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

Для практического применения нанокристаллического оксида цинка в большинстве случаев необходимо получить упорядоченный массив наностержней ZnO на проводящей поверхности. В данной работе использовались прозрачные подложки с проводящей поверхностью на основе смешанного оксида индия и олова (ITO). Кроме того, оксид цинка может быть использован в качестве эффективного фотокатализатора. Для исследования фотокаталитических свойств были синтезированы порошки оксида цинка гидротермальным и гидротермально-микроволновым методом.

По результатам предварительных исследований было установлено, что для успешного получения упорядоченного массива наностержней оксида цинка необходимо использовать заранее подготовленные подложки. Подготовка подложек осуществлялась следующим образом: на вращающуюся подложку по каплям наносился раствор, содержащий цинк. После нанесения раствора подложка высушивалась и отжигалась при 400°C в течение 4 часов.

Гидротермальный синтез наноструктур оксида цинка проводился при температурах от 110 до 170°C с использованием смеси растворов уротропина и нитрата цинка при равных концентрациях реагентов. Длительность синтеза варьировалась от полутора часов до суток. Температура, при которой проводился гидротермально-микроволновой синтез, составляла ~120°C, а длительность – от 15 минут до 2 часов.

Подготовленные подложки исследовались при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ) и микроскопии сопротивления растекания. Было установлено, что предложенная методика подготовки подложек позволяет получить зародыши, равномерно распределённые по поверхности подложки. Исследования сопротивления растекания показали наличие монослоя зародышей оксида цинка на подложке.

При помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и АСМ обнаружено, что из зародышей на поверхности подложки в ходе синтеза образуются ориентированные наностержни оксида цинка.

Была установлена взаимосвязь между изменением концентрации цинка в смеси и плотностью распределения наностержней по поверхности подложки. Важно отметить, что при проведении гидротермально-микроволнового синтеза поперечный размер наностержней составлял ~50 нм, при этом поперечный размер наностержней, полученных гидротермальным методом – 100-200 нм.

Исследования фотокаталитической активности неориентированного оксида цинка в модельной реакции фотодеградации метилового оранжевого в водных растворах показали высокую (вплоть до 4,7 %/мин) скорость разложения красителя. Важно отметить, что в тех же условиях скорость разложения метилового оранжевого препаратом TiO₂ Degussa P25 составляет 3,8 %/мин.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 07-03-00654.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В СОСТАВАХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТНЫХ ОКСОГАЛОГЕНИДОВ ВИСМУТА

Д.Н. Лебедев^а, Д.О. Чаркин^б

^а Факультет наук о материалах и ^б Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1

Слоистые перовскиты – один из интенсивно исследуемых классов неорганических материалов, обладающий совокупностью уникальных физико-химических свойств [1]. Сложность состава и условий синтеза остро ставит вопрос о новых подходах к синтезу и методах априорной оценки существования и свойств. Для точных формулировок эмпирических правил, на которых основаны эти подходы, требуются систематизированные экспериментальные данные по наиболее перспективным семействам. В качестве таких выбраны твердые растворы на основе сегнетоэлектрика γ - Bi_2WO_6 , структура которого соответствует последовательности слоев $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{WO}_4]$ (**1**) и соединений с производными структурами (тип **2** – $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{W}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4][\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{X}]$, тип **3** – $[\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{W}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_4][\text{Bi}_2\text{O}_2][\text{Q}_{0.6}\text{X}_2]$; М – переходный металл, X – галоген, Q – щелочной металл) [2]. Систематически исследованы возможности изо- и гетеровалентного замещения в разные кристаллографические позиции этих структур.

Было выявлено, что замещение Mo^{VI} на W^{VI} в структурах **1**, **2** и **3** при температуре 750°C протекает приблизительно в одной степени (около 70%). Малая чувствительность процента замещения к типу структуры на наш взгляд объясняется практически одинаковым составом окружения перовскитных слоев.

Исследование замещения Bi^{3+} на Ln^{3+} показало, что максимальная его степень очень чувствительна к размеру ионов Ln^{3+} и к составу флюоритного $[(\text{Bi}, \text{Ln}, \text{Pb})_2\text{O}_2]$ и перовскитного $[(\text{Nb}, \text{W})\text{O}_4]$ слоев, но практически не зависит от состава галогенных или металл-галогенных слоев. Наименьшая растворимость La^{3+} (не более 2 – 3%) наблюдается для самого Bi_2WO_6 и $\text{PbBi}_3\text{WO}_8\text{Cl}$, максимальная – для $\text{Bi}_4\text{Nb}_8\text{O}_8\text{Cl}$ и $\text{Bi}_4\text{Nb}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_8\text{Cl}_2$ (около 35% для кристаллографической позиции, эквивалентной Bi в Bi_2WO_6). Для твердого раствора $\text{Pb}_x\text{Bi}_{4-x-y}\text{La}_y\text{Nb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_8\text{Cl}$ растворимость La^{3+} (y) закономерно убывает с ростом x . Вне границ этого раствора образуется смесь $\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{WO}_6$ и PbBiO_2Cl , которые не образуют структуры срастания, что мы объясняем слишком большим различием в параметрах субъчеек этих соединений. Более сложная структура оказывается неустойчивой при возможности распада на менее напряженные нейтральные фрагменты (критерий геометрической совместимости многослойных фрагментов). Проявлением того же критерия является невозможность замещения Bi^{3+} на Pb^{2+} в структуре типа **2**. В этой структуре металл-галогенидные слои сильно напряжены, а введение Pb^{2+} делает возможным распад структуры на более простые, электронейтральные и заметно менее напряженные фрагменты.

Замещение Bi^{3+} на катионы ЦЗМ, характерное для Ауривиллиуса с более широкими перовскитными слоями, оказывается невозможным в структурах типа **2** и **3**, что, на наш взгляд, объясняется критерием химической совместимости слоев: преимущественно образуются вольфраматы щелочноземельных катионов, которые, по-видимому, термодинамически наиболее устойчивы в исследуемых системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-01064a)

Литература

1. С.А.Р. de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M. Scott, J.F. Scott. *Nature (London)* 1995, **374**, 627.
2. D.O. Charkin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. Vol. 53, No. 13 (Suppl.), pp. 1977–1996.

СИНТЕЗ ОКСИДОВ $Zr_xCe_{1-x}O_2-SiO_2$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА КАК СТРУКТУРООБРАЗУЮЩЕГО ВЕЩЕСТВА.

Лебедев Л.Г., Котовицков Ю.Н., Фёдорова А.А., Морозов И.В., Кнотько А.В.

119991 Москва, Ленинские горы, 1, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Синтез новых носителей для гетерогенных катализаторов – одна из важнейших технологических задач. Для получения носителей с большими значениями удельной поверхности и развитой системой пор можно использовать структурообразующие вещества, например циклодекстрины. Наиболее доступным из них является β -циклодекстрин (β -CD), представляющий собой циклический олигосахарид, который включает в себя семь 1,4-гликозидных связей.

В данной работе для получения образцов $Zr_xCe_{1-x}O_2-SiO_2$ были использованы следующие реагенты: $Ce(OC_2H_4OCH_3)_4$ (или $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), $Zr(OC_2H_4OCH_3)_4$ (или $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) и тетраэтоксисилан (TEOS). $Ce(OC_2H_4OCH_3)_4$ был получен при пропускании осушенного NH_3 через раствор $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ в $MeOC_2H_4OH$ [1]. Образование метилцеллозольвата церия косвенно доказано методом ИК-спектроскопии. $Zr(OC_2H_4OCH_3)_4$ получен при электролитическом растворении металлического Zr в $MeOC_2H_4OH$ [1].

Образцы $Zr_xCe_{1-x}O_2-SiO_2$ получены при добавлении к предварительно прогидролизованному TEOS (в 0,1M растворе HCl) раствора β -CD и мочевины (мочевину использовали для повышения растворимости β -CD в воде) и неорганических солей или метилцеллозольватов Ce и Zr по каплям при интенсивном перемешивании, причем введение метилцеллозольватов осуществлялось по прошествии 1-2 дней от введения раствора β -CD и мочевины. Кроме того, был получен образец $Zr_xCe_{1-x}O_2$, исходя только из метилцеллозольватов Ce и Zr. После двух недель старения гели были высушены при 130°C (24 ч), разложены при 500°C и прокалены при 600°C (2 ч).

Все полученные оксиды $Zr_xCe_{1-x}O_2-SiO_2$ имеют сходные рентгенограммы, содержащие линии твердого раствора $Zr_xCe_{1-x}O_2$, а также линии SiO_2 . На рентгенограмме $Zr_xCe_{1-x}O_2$ также присутствуют линии твердого раствора $Zr_xCe_{1-x}O_2$, однако интенсивность линий значительно выше, чем свидетельствует о большей закристаллизованности образца. По полученным рентгенограммам с использованием формулы Дебая-Шерера был определен средний размер кристаллитов: для $Zr_xCe_{1-x}O_2-SiO_2$ диаметр около 20 Å, а для $Zr_xCe_{1-x}O_2$ – около 40 Å.

Методом рентгеноспектрального микроанализа определен состав поверхности образцов. Диапазон значений содержания Ce и Zr для образцов, полученных из неорганических солей, оказался более узким, чем для образцов, полученных из метилцеллозольватов церия и циркония. Это можно объяснить тем, что скорость гидролиза алкоколятов Ce и Zr значительно отличается друг от друга и от скорости гидролиза TEOS, следовательно, в процессе гидролиза образуется неравномерная смесь оксидов. Этот факт подтверждается более равномерным распределением Ce и Zr в образце, полученном при добавлении $Ce(OC_2H_4OCH_3)_4$ к смеси $TEOS+HCl+\beta$ -CD+мочевина на день позже, чем $Zr(OC_2H_4OCH_3)_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-01166-а).

Литература

1. N.Ya. Turova et al. The Chemistry of Metal Alkoxides. Kluwer academic publishers. 2001. 398 p.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНИЗОТРОПНЫХ НАНОСТРУКТУР ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ В ПЛЕНКАХ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Лукацкая М.Р., Напольский К.С.

Факультет Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991

В настоящее время одномерные наноструктуры, такие как нанотрубки, нанонити, а также цепочечные структуры из наночастиц привлекают внимание исследователей как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Одним из многообещающих подходов для получения нитевидных наночастиц является синтез наноструктур в матрицах, обладающих системой одномерных пор одинакового размера. В качестве такой матрицы в данной работе был выбран пористый оксид алюминия, получаемый анодным окислением металла. Варьирование условий синтеза позволяет получать пористые пленки с различным диаметром и протяженностью каналов, а также расстоянием между соседними порами.

Хорошо зарекомендовавшим себя способом получения нанонитей металлов в пористом Al_2O_3 является электроосаждение, которое позволяет добиться наиболее полного заполнения пор внедряемым веществом. Однако данный подход имеет свои ограничения, в частности, в случае синтеза протяженных наноструктур: 1) применим в основном для получения нанонитей простых веществ с металлическим типом проводимости, реже используется для синтеза полупроводников; 2) синтез фаз сложного состава (например, оксидов, селенидов, сульфидов, ферритов и т.д.) либо невозможен, либо сопряжен со значительными экспериментальными трудностями.

Целью настоящей работы является разработка простого и универсального способа получения ансамблей наночастиц, основанного на фильтрации коллоидных растворов через пленки пористого Al_2O_3 с последующей температурной обработкой нанокompозита. Данный подход по сравнению с электроосаждением позволяет значительно расширить круг получаемых материалов. Апробацию методики проводили с использованием коллоидного раствора $SrFe_{12}O_{19}$.

Морфологию пористых пленок, а также равномерность внедрения коллоидных частиц в мембраны изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). По данным РЭМ в полученных образцах достигается равномерное заполнения пор внедряемым веществом, а так же отсутствие частиц на поверхности образца. Измерения магнитных характеристик нанокompозитов показали высокие значения коэрцитивной силы и анизотропию свойств во внешнем магнитном поле. Так, при направлении поля параллельно порам значение коэрцитивной силы составляет 6150 Э, а при перпендикулярной ориентации магнитного поля относительно пор - 4800 Э. При этом коэрцитивная сила для порошка, полученного высушиванием коллоидного раствора, лежит между вышеуказанными значениями и составляет 5600 Э. Однако анализ намагниченностей насыщения порошка $SrFe_{12}O_{19}$, и нанокompозита свидетельствует о низком (~5 %) содержании частиц. Для увеличения степени заполнения был предложен и успешно реализован подход, связанный с использованием мембран Al_2O_3 с переменным диаметром пор. Показано, что искусственно созданный тонкий слой с порами, диаметр которых не превышает средний размер частиц, позволяет в несколько раз увеличить содержание внедряемой фазы в нанокompозите.

В заключении отметим, что разрабатываемый метод может быть успешно применен для синтеза широкого круга материалов различного функционального назначения, в частности для синтеза магнитных и оптических материалов сложного состава.

ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ЛИТИЯ В СЛОЖНЫЕ ФОСФАТЫ НИОБИЯ

Мадуар С.Р., Гаврилов А.Н.

Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ,

Синтез новых электродных материалов для литиевых химических источников остаётся актуальной проблемой, обусловленной всевозрастающими потребностями в легких, компактных и недорогих источниках энергии для современной портативной электронной техники. Целью данной работы являлось исследование электрохимических свойств сложных фосфатов ниобия $Nb_{18}P_{2.5}O_{50}$ и Nb_9PO_{25} . Эти соединения обладают каркасной структурой и содержат «каналы» для внедрения лития.

Сложные фосфаты $Nb_{18}P_{2.5}O_{50}$ и Nb_9PO_{25} были синтезированы твердофазным синтезом и охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА). Параметры элементарных ячеек полученных соединений находятся в хорошем согласии с данными приведенными в литературе [1].

При химической интеркаляции лития наблюдались заметные изменения на дифрактограммах исследуемых соединений, а также изменялась их окраска (от голубого ($Nb_{18}P_{2.5}O_{50}$) и белого (Nb_9PO_{25}) до иссиня-черного). Увеличение объёма элементарных ячеек ($\Delta V \sim 30-50 \text{ \AA}^3$) свидетельствует о восстановлении ниобия, связанном с внедрением лития.

Результаты химической интеркаляции лития согласуются с данными электрохимических измерений, проведенными методом циклической вольтамперометрии для фосфата ниобия $Nb_{18}P_{2.5}O_{50}$. При изменении потенциала в интервале 1.5-3,6 В емкость электродного материала составила 179 мА·ч/г, что соответствует внедрению ~ 16 атомов лития в структуру.

Литература

1. J. Xu, C. Chen, K.V. Ramanujachry, and M. Greenblatt, *Inorg. Chem.* 1994, **33**, 267-270.
2. S. Patoux, M. Dolle, G. Rousse, and C. Masqueliera, *Electrochem. Soc.* 2002, **149**, A391-A400.

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПИННИНГА И УВЕЛИЧЕНИЯ КРИТИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ТОКА

Маркелов Антон Викторович, Захаров Александр Александрович

119991, Москва, Ленинские горы, МГУ, Факультет Наук о Материалах

Создание длинномерных сверхпроводящих кабелей с высоким значением транспортного тока является одним из наиболее актуальных направлений исследований в области сверхпроводящих материалов. Увеличение толщины сверхпроводящего слоя не приводит к желаемому увеличению тока, протекающего через поперечное сечение плёнки. Это связано с релаксацией микронапряжений на интерфейсе плёнка-подложка и уменьшению концентрации дислокаций, являющихся эффективными центрами пиннинга. Кроме того, с ростом толщины наблюдается общая деградация морфологии плёнки. Добавление новых интерфейсов в слой сверхпроводника может привести к увеличению концентрации протяжённых дефектов и поддержанию постоянного уровня критической плотности тока даже для толстых плёнок. Данный подход может быть реализован с помощью слоистых композитных структур на основе сверхпроводников различного состава.

Данная работа посвящена изучению гетероструктур на основе ВТСП типа $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (где $R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}$). Все сверхпроводящие плёнки были получены методом МОСVD (химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических прекурсоров). В качестве подложек были использованы как монокристаллические SrTiO_3 , так и металлические текстурированные ленты с нанесёнными буферными подслоями. Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового и рентгеноспектрального микроанализа. Функциональные свойства плёнок определялись по данным термических зависимостей сопротивления и комплексной магнитной восприимчивости.

В качестве исходных модельных образцов были получены индивидуальные плёнки сверхпроводников на монокристаллических подложках. Эти образцы хорошо текстурированы и имеют температуру сверхпроводящего перехода около 87 – 90 К. Для анализа влияния параметров архитектуры гетероструктур на сверхпроводящие характеристики были синтезированы несколько серий образцов различной толщины и содержащих различное число слоёв $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Также была получена серия плёнок, представляющих собой твёрдые растворы на основе исследуемых сложных купратов. Внедрение дополнительных слоёв не привело к заметному изменению резистивных свойств по сравнению с модельными образцами той же толщины. Эти данные наряду с данными рентгенофазового анализа свидетельствуют о достаточно высоком качестве дополнительных сверхпроводящих слоёв. Этот вывод также подтверждается магнитными измерениями критической плотности тока в собственном поле.

СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА АЭРОЗОЛЕЙ

Маркелова М.Н., Кушниц А.Е.

119991, Москва, Ленинские горы, МГУ, Факультет наук о материалах

Магнитные субмикронные и нано- порошки с температурой Кюри (T_c) в районе 43-45°C привлекают несомненный интерес материаловедов и медиков в связи с их возможным применением в лечении онкологических заболеваний. Так, известно, что раковые клетки более чувствительны к нагреву до 43-45°C, чем здоровые клетки, поэтому широко развиваются методы гипертермии (искусственного разогрева опухолей), приводящие к гибели раковых клеток и возможному стимулированию иммунных клеток. Кроме того, гипертермия позволяет устранить привыкание организма к химиопрепаратам и уменьшить их дозы. Магнитные порошки с $T_c \approx 43-45^\circ\text{C}$ нашли свое применение в методе локальной магнитной гипертермии, т.к. при помещении ферромагнетиков в переменное магнитное поле происходит разогрев частиц и их окружения до T_c (за счет гистерезисных потерь) и автоматическое поддержание данной температуры.

В рамках данной работы для применения в методе локальной магнитной гипертермии предлагаются твердые растворы манганита лантана, допированного серебром $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ (LAMO), как материалы с $T_c = 40-49^\circ\text{C}$. В манганитах такого состава температуру Кюри можно варьировать несколькими путями: изменяя дефицит лантана (x), уровень допирования серебром (y) и среднюю степень окисления марганца (δ).

Ранее были исследованы магнитные свойства порошков LAMO, синтезированных методом химической гомогенизации из раствора (так называемый «бумажный» синтез) [1]. Однако получение неагрегированных высокодисперсных порошков данным методом представляется сложной задачей, поэтому в данной работе предлагается проводить синтез LAMO методом пиролиза аэрозолей. Данный метод позволяет получать высокодисперсные порошки с частицами сферической формы, что является преимуществом, т.к. не приводит к травмированию живых клеток.

В работе показано, что на размер и на распределение по размерам получаемых порошков в методе пиролиза аэрозолей наибольшее влияние вносят концентрация исходных растворов, скорость потока газа-носителя, а также применение химических добавок (например, NH_4NO_3). Кроме того, показано, что на T_c и на температуру стабилизации в магнитном поле вносят большое влияние и другие факторы. К примеру, показано, что длительность окисления, необходимого для получения T_c в районе 43°C, увеличивает T_c , что, видимо, связано с уплотнением частиц при недолгих временах окисления, а более длительные окислительные отжиги приводят к спеканию частиц друг к другу, что подтверждено методом сканирующей электронной микроскопии. Данную гипотезу подтвердили эксперименты по нагреву суспензии порошков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №07-03-01019 и HFSP RGP47/2007.

Литература

1. Горбенко О.Ю., Маркелова М.Н., Мельников О.В., Кауль А.Р., Ацаркин В.А., Демидов В.В., Мефёд А.Е., Рой Э.Дж., Одинцов Б.М., *Доклады Академии Наук*, 2009, 424, 1, 1-4

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ БАЗАЛЬТОВОГО ВОЛОКА ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ЕГО КОРРОЗИЕСТОЙКОСТИ

Меледин Александр Александрович

*119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах*

Основной интерес к производству базальтовых материалов обусловлен их уникальными химическими (стойкость в агрессивных средах) и механическими (высокие значения модуля упругости, твердость, износостойкость) характеристиками. Исследования материалов на основе базальтов и процессов их получения составляют существенный сегмент фундаментальной и прикладной науки в промышленно-развитых странах. Для стран ЕС это обусловлено еще и директивой 97/69/ЕС (от 1997 г.) Еврокомиссии, регламентирующей производство и контроль минеральных волокон, а также запретом эксплуатации асбестосодержащих изделий.

Одно из перспективных направлений использования базальтовых стекол – армирующая волокнистая фаза в современных строительных композитах типа стеклофибробетонов, фибробетонов и наполненных асфальтобетонов. Другой аспект применения базальтовых волокон – теплоизолирующие материалы, работающие в широком интервале температур (стенные панели в строительстве, теплоизолирующие короба паропроводов на АЭС, и т.п.). Основная проблема, возникающая при эксплуатации подобных материалов – низкая долговечность стекла, работающего в агрессивной химической среде (сильнощелочных цементных растворах, газовой фазе с высоким химическим потенциалом кислорода), что вызывает необходимость разработки физико-химических методов ингибирования процессов коррозии, сопряженных с кристаллизацией, окислением и/или гидролизом базальтовых стекловолокон, и композиционных материалов на их основе.

Изучение нанокompозитов, образующихся при окислении базальтового стекла либо химической модификации его поверхности, интересно с точки зрения влияния их на процессы разрушения волокон, которые могут существенно отрицательно влиять на армирующие характеристики волокон.

В настоящей работе определяются оптимальные условия термической и химической обработки стекловолокна, включающие в себя следующие задачи: химическая и термическая модификация стекловолокна, изучение изоионной точки, исследование распределения элементов в модифицированном образце, а также проведение механических испытаний отдельного волокна и стеклофибробетона.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 07-03-00822, программ №№ 6 и 9 ОХНМ РАН, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ Y_2O_3 В ПЛЕНКЕ $YBa_2Cu_3O_7$ (123) НА ФОРМИРОВАНИЕ a -ОРИЕНТАЦИИ 123 И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА

Мойзых М.Е., Чендев В.Ю., Бойцова О.В., Амеличев В.А.

МГУ им М.В. Ломоносова, Химический факультет

Одним из направлений работ в области ВТСП II поколения является повышение критической плотности тока в тонких пленках сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_7$ (123). Для достижения высоких величин критического тока важно, чтобы 123-фаза однородно росла вдоль кристаллографической оси c , перпендикулярной поверхности подложки (c -ориентации), поскольку рост примесной фазы вдоль оси a (a -ориентации) снижает токонесущую способность [1]. В то же время наличие в пленке наноразмерных включений позволяет заметно повысить критический ток.

Пленки $YBa_2Cu_3O_7$ были получены методом МOCVD при температуре подложки 830-890 °С и $p(O_2) = 0.5$ мбар. Установлено соответствие между образованием частиц Y_2O_3 в объеме пленки сверхпроводника и формированием a -ориентации фазы 123 на поверхности пленки. Фазовый состав пленки и ее поверхности устанавливался методами рентгеновского анализа (θ -2 θ , χ -, ϕ -сканирование, съемка под скользящим углом 0.3°). Показано, что при отсутствии Y_2O_3 в пленке сверхпроводника наблюдается большая склонность к образованию a -123, нежели для пленок, в которых частицы Y_2O_3 присутствуют (рис. 1, слева). С помощью электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что Y_2O_3 формируется в матрице 123 в виде ориентированных частиц размером менее 20 нм, равномерно распределенных по объему пленки.

Измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости пленок 123 показали, что образование a -ориентации снижает критический ток, но практически не меняет критическую температуру фазового перехода в сверхпроводящее состояние (87-88 К), а с увеличением доли Y_2O_3 критический ток возрастает (рис. 1, справа).

Таким образом, можно утверждать, что одним из механизмов повышения критического тока пленок 123 при введении наночастиц Y_2O_3 является препятствие росту фазы ВТСП в a -ориентации.

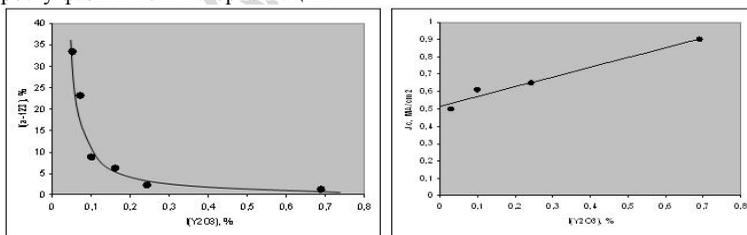


Рис. 1. Слева: относительная интенсивность (200) рефлекса a -ориентации 123 в зависимости от относительной интенсивности (400) рефлекса Y_2O_3 . Справа: зависимость плотности критического тока от относительной интенсивности (400) рефлекса Y_2O_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 07-03-92115 и 09-08-00774

Литература

1. T.A. Campbell, T.J. Haugan, I. Maartense, J. Murphy, L. Brunke and P.N. Barnes, *Physica C* 2005, **423**, 1.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4 ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ БИМОЛЕКУЛ

О.В. Мудрикова, Л.С. Солдатова, О.О. Бабич, Н.С. Величкович

*Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 650056, г. Кемерово,
б-р Строителей, 47*

Одним из наиболее перспективных направлений современной науки является нанотехнология, в частности нанобиотехнология. Одна из важнейших проблем нанобиотехнологии – это селективное воздействие на генетический материал клетки. Повышенный интерес исследователей к нанообъектам объясняется обнаружением у них новых физических и химических свойств и способностью взаимодействовать с биообъектами [1].

Настоящая работа направлена на использование наночастиц Fe_3O_4 для иммобилизации биомолекул с последующим применением в различных областях биотехнологии. Объектом исследований являлись наночастицы Fe_3O_4 , полученные методом Массарта [2]. В качестве иммобилизуемого препарата изучалась ДНК фага λ . Для ковалентного присоединения биомолекул к нанокомпозитному материалу использовали модифицированную карбодиимидную методику с N-циклогексил-N'-(п-диметиламино)циклогексил) карбодиимидом. Эффективность иммобилизации оценивалась путем флуоресцентной регистрации накопления ДНК.

Известна методика карбодиимидной активации поверхности наночастиц Fe_3O_4 , инкапсулированных в золотую оболочку. К покрытой золотом поверхности присоединяют карбоксильные группы, способные взаимодействовать с карбодиимидом, что дает возможность последующей иммобилизации биологических веществ. В предлагаемом способе химической иммобилизации нами вместо наночастиц, покрытых золотом, исследованы частицы Fe_3O_4 с высокой плотностью карбоксильных групп на поверхности, полученные с использованием многоатомных спиртов.

Предлагаемая нетрудоёмкая, доступная, высокоэффективная методика модификации наночастиц для выделения биообъектов позволяет снизить затраты на используемые материалы. Показано, что поверхностно-модифицированные наночастицы характеризуются повышенной ёмкостью связывания биологических веществ по сравнению с аналогами, наблюдается эффект увеличения степени выделения ДНК на 10%. Разработанная технология модификации наночастиц позволяет выделять олигонуклеотиды с выходом 85,0%. Выделенная ДНК (РНК) является чистой и может быть использована в любых молекулярно-биологических манипуляциях, включая процедуры клонирования, секвенирование, ПЦР, рестрикционный анализ и т.д. Предложенный способ ковалентного связывания позволяет автоматизировать процесс целенаправленного выделения любых биологических веществ (в том числе, белков, клеток) из раствора за короткий промежуток времени при максимальной степени извлечения из раствора, что позволяет использовать их в молекулярной биологии, генной инженерии и пищевой промышленности.

Работа выполнена в рамках аналитической ведомственной целевой программы №2.1.2./3566 «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» на 2009 г.

Литература

1. А.Г. Першина, Бюллетень сибирской медицины 2008, 2, 70-78.
2. H. Gu, K. Xu, C. Xu, J. of the American Chemical Society Chem. Commun 2006, 16, 941-949.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЛАНТАНА НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТА ВИСМУТА

В.В. Мурашева^а, Е.А. Фортальнова^{а,б}, М.Г. Сафроненко^а, Т.В. Самлюкова^а, Л. И. Андрианова^а, В.В. Курилкин^а, Н.У. Венковский^а, Е.Д. Политова^б

^аРоссийский университет дружбы народов, ул. Орджоникидзе, д. 3, 117198, Москва, Россия

^бНаучно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, ул. Воронцово поле, д. 10, 105064, Москва, Россия

Кислородпроводящие оксиды на основе ванадата висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$ интенсивно исследуют в связи с перспективами их использования в различных устройствах получения чистого кислорода из воздуха [1-3].

В данной работе изучены фазообразование и фазовые переходы твердых растворов $(\text{Bi}_{1-z}\text{La}_z)_4(\text{V}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_2\text{O}_{11-\delta}$ (I) и $(\text{Bi}_{1-y}\text{La}_y)_4(\text{V}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})_2\text{O}_{11-\delta}$ (II) ($z, y < 0.20$, $\Delta y = 0.02$), структура которых относится к фазам Ауривиллиуса $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$.

Керамические образцы получены методом твердофазного синтеза из оксидов Bi_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , La_2O_3 , и ZrO_2 при температурах 500-800°C, с промежуточными перешихтовками. Суммарное время отжига составило ~ 40 ч.

Фазовый состав и структуру керамик изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3М, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и ИК-спектроскопии. Фазовые переходы изучали с использованием методов дифференциального термического анализа (ДТА) (МОН Q-1500D), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (SDT Q-600) и диэлектрической спектроскопии (Agilent 4284 A) в интервале температур от 25°C до 700°C и диапазоне частот 100 Гц – 1 МГц.

Установлено формирование монофазных твердых растворов при всех значениях z в системе I и при $y < 0.08$ в системе II. При комнатной температуре твердые растворы с $z < 0.06$ и $y = 0$ имеют моноклинную симметрию (α -фаза), а составы с $z \geq 0.06$ и $y \geq 0.02$ – ромбическую (β -фаза). При концентрации дальнейшем увеличении значений z и y при $z, y > 0.1$ симметрия решетки меняется на тетрагональную (γ '-фаза) при $z, y > 0.1$. В области стабильности γ -фазы параметры решетки меняются слабо[4].

Согласно данным ДТА/ДСК обратимые фазовые переходы Iго рода $\alpha \leftrightarrow \beta$, $\beta \leftrightarrow \gamma$ и $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ регистрируются в режимах нагрева-охлаждения. Данные диэлектрической спектроскопии подтверждают данные ДТА/ДСК - в области температур фазовых переходов $\alpha \leftrightarrow \beta$, $\beta \leftrightarrow \gamma$ и $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ выявлены аномалии диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и электропроводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-00133)

Литература:

1. I. Abrahams, F. Krok, *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 3351.
2. G. Mairesse, P. Roussel, R.N. Vannier et al., *Solid State Sciences* 2003, 5, 851.
3. K. R. Kendall, C. Navas, J. K. Thomas, H.-C. zur Loye, *Chem. Mater.* 1996, 8, 642.
4. Е.Д. Политова, Е.А. Фортальнова, Г.М. Калева, А.В. Мосунов, Л.И. Андропова, С.А. Андропова, М.Г. Сафроненко, Н.У. Венковский, *Физика твердого тела* 2009, 51, 1364.

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ КОБАЛЬТА ДЛЯ КАТОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Напольский Ф.С.^а, Истомин С.Я.^б, Галева А.В.^в

^а Факультет наук о материалах, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова;

^б Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова;

^в Физический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Сложные оксиды 3d-металлов с перовскитоподобной структурой обладают целым рядом полезных для практического применения физических и химических свойств. В частности, сложные оксиды кобальта благодаря наличию кислородных вакансий в структуре, высокой каталитической активности в процессе восстановления кислорода и достаточной химической стабильности могут быть использованы в качестве катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Целью настоящей работы являлся синтез, изучение кристаллической структуры, а также высокотемпературной электропроводности и термомеханических свойств сложных кобальтсодержащих оксидов с перовскитоподобной структурой. Объектом исследования были выбраны соединения $Sr_{0.75-x}Ca_xY_{0.25}Co_{0.25}Mn_{0.75}O_{3-\delta}$, где $x = 0 - 0.75$. Образцы были синтезированы твердофазным методом с последующим отжигом при 1173К в течение 24 часов, после чего прессовались в таблетки и отжигались при 1573К в течение 48 часов.

По данным рентгенофазового анализа соединения с $x = 0 - 0.7$ являются однофазными и кристаллизуются в пространственной группе Pnma с параметрами элементарной ячейки $a \approx \sqrt{2} \cdot a_{пер}$, $b \approx 2 \cdot a_{пер}$, $c \approx \sqrt{2} \cdot a_{пер}$, где $a_{пер}$ – значение параметра элементарной ячейки идеального перовскита. Выбор пространственной группы $Sr_{0.75-x}Ca_xY_{0.25}Co_{0.25}Mn_{0.75}O_{3-\delta}$ был подтвержден данными электронной дифракции. Для образца $x = 0.75$ на рентгенограмме наблюдается присутствие примесной фазы $Sr_2(Mn,Co)O_4$.

Для проверки пригодности полученных в данной работе соединений были проведены измерения коэффициентов термического расширения, а также высокотемпературных транспортных свойств. Зависимость относительного удлинения образцов от температуры (25-1000°C) имеет нелинейный характер для всех составов. При этом термогравиметрические исследования выявили отсутствие значимой потери образцами кислорода в этом температурном интервале. Исследования высокотемпературной кристаллической структуры $Sr_{0.05}Ca_{0.7}Y_{0.25}Co_{0.25}Mn_{0.75}O_{3-\delta}$ показали отсутствие фазовых переходов в исследуемом интервале температур.

По данным измерения температурной зависимости сопротивления следует, что полученные соединения обладают полупроводниковым типом проводимости и изменяется от $\sim 10^{-2}$ Омсм при температуре 1173К до $\sim 10^7$ Омсм при 4.2К. Высокотемпературная электропроводность на постоянном токе была проанализирована в рамках механизма поляронного переноса. Энергия активации возрастает от 340 meV до 430 meV с увеличением содержания кальция от $x = 0$ до $x = 0.6$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 08-03-00919.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ Au/TiO₂ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Овчинников А.В., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д.

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3, химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова

Наночастицы золота на оксидных носителях являются перспективными катализаторами в таких реакциях, как окислительная конверсия монооксида углерода и эпоксирирование пропилена. Критическими факторами, определяющими активность катализаторов, являются размер наночастиц золота (оптимальный размер 3-5 нм) и сильное взаимодействие частиц металла с оксидным носителем. Наиболее подходящим методом получения таких катализаторов является осаждение золота на носитель в водной суспензии при контролируемом pH раствора и температуре. В качестве золотосодержащего прекурсора как правило используют H₂AuCl₄ [1]. Такой подход позволяет получать высокодисперсные частицы золота. Однако присутствие остаточных ионов хлора в таких катализаторах приводит к их низкой стабильности в условиях реакции и при хранении, так как они способствуют агрегации и росту больших частиц золота [2]. В связи с этим в данной работе был предложен и успешно реализован подход, позволяющий повысить стабильность золотосодержащих катализаторов. Он заключается в использовании прекурсора, не содержащего хлора (комплекс [Au(NH₃)₃OH](NO₃)₂) и мезопористого носителя – оксида титана с диаметром пор 5 нм.

Мезопористый оксид титана был получен гидролизом изопропилата титана в присутствии неионного ПАВ Pluronic® P123 с последующим отжигом. Для осаждения золота были использованы комплексы H₂AuCl₄ и [Au(NH₃)₃OH](NO₃)₂. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота при 77 К, элементного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. Кроме того, активные центры, присутствующие в образце в условиях реакции, были исследованы при помощи ИК-спектроскопии диффузного отражения. Каталитические свойства образцов были протестированы в реакции окисления СО.

Данные просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что в случае использования в качестве прекурсора H₂AuCl₄ удается получить наночастицы золота диаметром 3-7 нм, а при осаждении из [Au(NH₃)₃OH](NO₃)₂ в образце присутствуют очень маленькие частицы золота (1-2 нм) наряду с небольшим количеством достаточно крупных (8-10 нм). Использование классического подхода, связанного с осаждением золота из растворов H₂AuCl₄ при контроле pH и температуры, позволяет получить катализаторы окисления СО, проявляющие активность уже при комнатной температуре. Следует также отметить, что золото, нанесенное на мезопористый носитель, обладает более высокой активностью, чем золото на непористом оксиде титана.

Литература

1. M. Haruta, *Cattech* 2002, **6**, 102
2. J.M.C. Soares, M. Hall, M. Cristofolini, M. Bowker, *Catalysis Letters* 2006, **109**, 103

НОВЫЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЗЭ(III) С ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНОМ И О-ДОНОРНЫМИ БИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Плешков Д.Н., Елисеева С.В., Котова О.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Воробьевы горы, д.1, стр. 3

В основе создания функциональных материалов лежит установление взаимосвязи между их составом, строением и свойствами. Одним из способов варьирования свойств координационных соединений (КС) РЗЭ является прием разнолигандного комплексообразования, эффективность которого продемонстрирована на примере различных классов координационных соединений.

Объектами исследования в данной работе выбраны комплексы гексафторацетилацетонатов РЗЭ(III) с нейтральными бидентатными О-донорными лигандами, Q: 1,4-диацетилбензолом (acbz), 1,4-диацетоксибензолом (acetbz), 1,4-диметилтерефталатом (dmtph), 2,2'-дипиридил-N,N'-диоксидом (diprox), $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{Q})]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{\text{III}}, \text{Gd}^{\text{III}}, \text{Tb}^{\text{III}}, \text{Lu}^{\text{III}}, \text{Hfha}$ – гексафторацетилацетон). Несмотря на то, что строение РЛК $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ с лигандами различной природы и дентатности широко изучено, отсутствуют данные о строении и свойствах таких соединений с мостиковыми нейтральными О-донорными бидентатными лигандами.

В работе подобрана методика синтеза выбранных соединений, проведена характеристика их состава различными физико-химическими методами. Масс-спектры всех $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{Q})]$, полученные методом лазерной десорбции/ионизации, содержат ионы РЛК общей формулы $[\text{Ln}_x(\text{hfa})_y(\text{Q})_z]^+$. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{acbz})]$, $[\text{Gd}(\text{hfa})_3(\text{acbz})]$ и $[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{acbz})]$ изоструктурны и кристаллизуются в триклинной сингонии, а $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dmtph})]$ – в моноклинной. Кроме того, впервые для систем $\text{Ln}(\text{hfa})_3$, показана возможность использования мостиковой функции нейтральных О-донорных лигандов (Q) для образования РЛК полимерного строения, $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{acbz})]_n$ и $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{dmtph})]_n$. Для выявления роли разнолигандного комплексообразования в изменении оптических свойств соединений (i) оценены энергии триплетных уровней нейтральных лигандов по спектрам фосфоресценции комплексов $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{Q}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$, (ii) проведено сопоставление величин квантового выхода, времен жизни возбужденных уровней (при 77 и 298 К) для $\text{Ln}(\text{hfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{Q})$ ($\text{Ln} = \text{Eu}^{\text{III}}, \text{Tb}^{\text{III}}$). По результатам термического анализа в атмосфере азота $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{Q})]$ устойчивы до ~170–210°C. Масс-спектрометрия электронного удара, эксперименты по вакуумной сублимации и термический анализ показали возможность конгруэнтной сублимации комплексов $\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{Q})$ ($\text{Q} = \text{acetbz}, \text{dmtph}, \text{diprox}$). Были получены тонкие пленки этих соединений методом термического напыления в вакууме, изучена их морфология и проведено сравнение люминесцентных свойств РЛК в порошке и тонкой пленке.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00850а.

ПЛЕНКИ ПОЛИ-3,4-ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА С ВКЛЮЧЕНИЯМИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Позуляйченко Н.А.^а, Толстопятова Е.Г.^а, Малев В.В.^а, Кондратьев В.В.^а

*Санкт-Петербургский государственный Университет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26*

В последние годы получили развитие исследования нанокомпозитных материалов на основе проводящих полимеров с включениями дисперсных металлических частиц. Наиболее широко исследуются композитные материалы с включениями частиц благородных металлов, таких как платина, золото, палладий и другие, которые часто являются катализаторами реакций окисления различных органических соединений, реакций восстановления ионов водорода, молекулярного кислорода, перекиси водорода и других веществ. Такие системы привлекают к себе внимание для создания проводящих пористых материалов с объемно-распределенными металлами-катализаторами ряда важных электрохимических реакций.

Нами изучены процессы формирования золото-содержащих композитных пленок на основе поли-3,4-этилендиокситиофена. Ультрадисперсные частицы металлического золота были получены за счет окислительно-восстановительного взаимодействия хлоридных комплексов золота(III) с восстановленными фрагментами полимера. Показано, что используемый бестоковый способ осаждения золота позволяет получать объемно-распределенные осадки дисперсного золота, количество которого можно варьировать при изменении концентрации ионов золота в растворе и времени экспозиции восстановленной пленки в растворе. Включение металлического золота в пленки полимера было подтверждено при исследовании образцов методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа и просвечивающей электронной микроскопии.

Методом кварцевой микрогравиметрии проведена количественная оценка загрузки частиц металлического золота в ходе его химического осаждения в полимерную пленку. Показано, что масса включенного в пленку золота пропорциональна времени синтеза и исходной концентрации ионов золота(III) в растворе.

В докладе приводятся также результаты исследований морфологии пленок методом просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что размер частиц золота зависит от времени экспозиции пленки в растворе хлорида золота(III). Установлено, что при экспозиции пленки в растворе, содержащем $5 \cdot 10^{-3} \text{M H AuCl}_4$ в течение 30, 60 и 120 секунд, средний размер частиц золота составил 30-40, 50-70 и 300-350 нм, соответственно. Квази-сферические частицы золота достаточно равномерно распределены в пленке полимера. Наряду с наночастицами наблюдается формирование более крупных агломератов частиц.

Проведено исследование электрокаталитических свойств композитных пленок PEDOT/Au в отношении реакций окисления допамина, аскорбиновой кислоты и перекиси водорода в растворах фосфатного буфера.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 07-03-00-662 и МК № 802.2008.3.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО КРАСНОГО КАТОДОЛЮМИНОФОРА $K_2Y(MoO_4)(PO_4):VO_4, Eu$

Пухкая В.В.^а, Рюмин М.А.^б, Комиссарова Л.Н.^в

^а Факультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

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

^в Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Настоящее исследование посвящено изучению новых композиций на основе молибдат-фосфата калия-иттрия, допированного европием, с частичным замещением фосфатного аниона на ванадатный с целью создания новых люминофоров.

Для синтеза композиций состава $K_2Y_{1-x}Eu_x(MoO_4)(PO_4)_{1-y}(VO_4)_y$ были исследованы твердофазный и золь-гель методы метод Оптимальный режим отжига при твердофазном синтезе: 700-750°C в течение 48 часов. В случае золь-гель метода синтез выполняется при такой же температуре, но конечный продукт высокого качества кристаллизуется значительно быстрее, и его образование завершается через 2 часа. Варьирование содержания VO_4^{3-} -групп в исходной смеси реагентов позволило установить, что максимальная концентрация ванадат-аниона не может превышать 10 мол. %. В состав более сложных композиций с участием европия его вводили в количестве 0,5, 1, 2 и 3 мол.%. В результате однофазные образцы составов $K_2Y_{1-x}Eu_x(MoO_4)(PO_4)_{0,9}(VO_4)_{0,1}$ ($x=0,005, 0,01, 0,02, 0,03$) были получены двумя одинаково эффективными методами синтеза.

Изученные композиции состава $K_2Y_{1-x}Eu_x(MoO_4)(PO_4)_{0,9}(VO_4)_{0,1}$ по данным рентгенофазового анализа изоструктурны между собой. Они изоструктурны $K_2Y(MoO_4)(PO_4)$ и другим молибдат-фосфатам калия-РЗЭ.

Как и ожидалось, твердые растворы сложных фосфатов могут поглощать воду в заметных количествах. Структура образцов не изменяется в процессе поглощения воды.

Частичное замещение фосфат-аниона на ванадат-анион не только увеличивает интенсивность люминесценции в целом, но и относительную интенсивность перехода ${}^5D_0-{}^7F_2$. Рост общей интенсивности можно объяснить непосредственным присутствием VO_4^{3-} -аниона, так как в этом случае энергия излучения передается от редкоземельного элемента матрицы (Y) не сразу центрам люминесценции, как это происходит в фосфатах РЗЭ, а через ванадат-анионы, что гораздо более эффективно. Помимо роста интенсивности переходов с уровня 5D_0 в композициях $K_2Y_{1-x}Eu_x(MoO_4)(PO_4)_{0,9}(VO_4)_{0,1}$ наблюдаются менее вероятные переходы с уровня 5D_1 : ${}^5D_1-{}^7F_1$ и ${}^5D_1-{}^7F_2$. Это может свидетельствовать об эффективной передаче энергии центрам люминесценции. В то же время с увеличением содержания ионов Eu^{3+} падает общая интенсивность люминесценции. Это указывает на наличие концентрационного тушения в композициях $K_2Y_{1-x}Eu_x(MoO_4)(PO_4)_{0,9}(VO_4)_{0,1}$. Анализ времен жизни в возбужденном состоянии показал, что эта характеристика практически одинакова для всех образцов и составляет ~1 мс.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФ-235/09.

КАЛИБРОВОЧНЫЕ РЕШЕТКИ НА ОСНОВЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ СТРУКТУР ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

И.В. Росляков, К.С. Напольский

Факультет Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991

Для калибровки электронных микроскопов и сканирующих зондовых микроскопов используют «калибровочные решетки» с четко заданной и известной периодичностью. В настоящее время такие тестовые образцы получают фотолитографией, что накладывает существенные ограничения на минимальный период структуры. Использование излучения другого типа, например, фокусированных ионных или электронных пучков, приводит к экспоненциальному росту себестоимости калибровочных решеток при уменьшении периода их структуры.

В настоящей работе предлагается использовать пленки анодированного оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор в качестве калибровочных решеток с нанометровым периодом повторяемости, а также тест-объектов для атомно-силовой микроскопии.

Анодный Al_2O_3 представляет собой рентгеноаморфное твердое вещество. Структура пленок анодного оксида алюминия может быть представлена как система упорядоченных пор с плотнейшей гексагональной упаковкой, для которых характерно чрезвычайно узкое распределение по размерам. При этом поры располагаются перпендикулярно поверхности подложки, а их диаметр D_p , равно как и расстояние между соседними порами D_{int} , можно варьировать в широких пределах ($D_p = 3 - 160$ нм; $D_{int} = 5 - 500$ нм) [1]. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии структура пленок анодного оксида алюминия состоит из доменов – областей с идеальной гексагональной упаковкой каналов. Средний размер доменов зависит от условий анодирования и может превышать несколько микрон. Благодаря уникальной пористой структуре пленки анодированного Al_2O_3 могут выступать в качестве субмикронных аналогов литографических калибровочных решеток (рис. 1). При этом процесс самоупорядочения не имеет физических ограничений на период получаемой структуры, который удается контролируемо варьировать с помощью напряжения анодирования. Процесс получения «калибровочных решеток» на основе анодного Al_2O_3 легко масштабируется от лабораторного синтеза до промышленного производства и не имеет ограничений на геометрические размеры изготавливаемой пленки. Ещё одной важной особенностью процессов самоупорядочения является чрезвычайно низкая себестоимость изготавливаемой продукции.

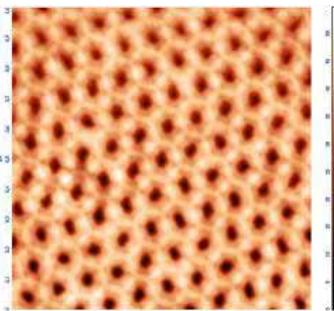


Рис. 1. АСМ изображения поверхности калибровочной решетки на основе пористого оксида алюминия.

Литература

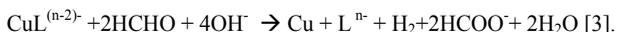
1. Lee W., Ji R., Osele U., Nielsch K. Nature Materials, vol. 5, 2006, pp. 741–747.

ОПТИМИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТВОРА ДЛЯ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОГО ОСАЖДЕНИЯ МЕДИ.

Сафонов Сергей Владимирович, Тумкин Илья Игоревич.

Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет, Россия, 198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26.

Лазерно-индуцированное осаждение металла из раствора (LCLD) – это метод, основанный на протекающей в локальном объеме раствора в фокусе луча лазера химической реакции восстановления металла, приводящей к осаждению последнего на поверхности диэлектрической подложки [1,2]. Применяемая в данном процессе реакция



(L^{n-} - условное обозначение одного или нескольких лигандов комплексообразователя)

Под воздействием лазерного излучения оказывается возможным проводить осаждение в виде тонкой дорожки металла (8-100 мкм в ширину) вдоль направления сканирования подложки сфокусированным лазерным лучом.

Данная методика активно разрабатывается в качестве альтернативной технологии нанесения микрорисунка проводников на миниатюризованные устройства электронной микрокоммутиации, может иметь ряд других перспективных применений в области нанотехнологий.

Целью данной работы являлось оценка влияния состава раствора на осаждение меди и морфологию металлических дорожек и подбор оптимального состава.

Проводившиеся ранее [1,2] исследования в данной области обозначили основные проблемы LCLD: плохая морфология и негативное влияние образующихся пузырьков водорода на осаждение медных дорожек. С целью сведения к минимуму негативного влияния пузырьков водорода и получения непрерывных, однородных по морфологии дорожек меди на поверхности диэлектрика произведен эксперимент по применению в качестве источника ионов меди растворов с различными концентрациями комплекса меди, использованию комплексообразователей с различными константами нестойкости, введению в раствор компонента с низким потенциалом гидрирования.

По результатам эксперимента можно сделать следующие выводы:

- Увеличение прочности комплекса $\text{CuL}^{(n-2)}$ приводит к значительному замедлению реакции в объеме раствора, осаждению меди исключительно в зоне лазерной активации.
- Изменение концентрации соли меди оказывает влияние на лазерное осаждение. Это позволяет управляемо варьировать физические параметры и морфологию проводников.
- Введение реагента с низким потенциалом гидрирования приводит к значительному улучшению морфологии металлических дорожек,

Основными результатами данной работы являются применение нового для данной методики комплексообразователя – трилона Б, введение добавки, помогающей частично нейтрализовать влияние пузырьков водорода - парабензохинона, что позволило воспроизводимо осаждать непрерывные дорожки длиной 5 мм и шириной 10-15 мкм с хорошей морфологией осадка

Литература

1. А. А. Manshina, A. V. Povolotskiy, T.Y. Ivanova, Y.S. Tver'yanovich Appl. Phys. A 89, 755–759 (2007)
2. А. Manshina, A. Povolotskiy, T. Ivanova, A. Kurochkin, Yu. Tver'yanovich, D. Kim, M. Kim, and S.C. Kwon, Laser Phys. Lett. 4, No. 3, 242–246 (2007)
3. М.Капица «Химическая металлизация диэлектрика». Технологии в электронной промышленности, № 6, сс. 35-39 (2005).

НАНЕСЕНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ЦЗЭ МЕТОДОМ МОСVD В УСЛОВИЯХ ПИРОГИДРОЛИЗА

^aЦукин А.Е., ^бМакаревич А.М., ^бМаркелов А.В., ^аСамойленков С.В.

^аХимический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

^бФакультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

Фториды ЦЗЭ со структурой флюорита обладают уникальными физико-химическими свойствами и находят широкое применение в оптической промышленности и микроэлектронике. В настоящее время весьма перспективным направлением является использование фторидов ЦЗЭ в качестве буферных слоев в технологии изготовления ВТСП-кабелей 2 поколения. Для изготовления токонесущих слоев ВТСП в ориентированном состоянии в настоящее время используются текстурированные ленты из никелевых сплавов, которые обладают существенным недостатком – малой устойчивостью к окислению при температурах выше 400°C. Поэтому актуальной задачей является разработка методов нанесения защитных эпитаксиальных пленок фторидов ЦЗЭ на такие ленты при низких температурах в неокисляющих условиях. Для решения этой проблемы в данной работе предложено использовать метод МОСVD (Metal-organic chemical vapor deposition) с парами воды, где процесс термораспада молекул прекурсора и рост пленки происходят в условиях пирогидролита.

В качестве прекурсоров использовали разнолигандные комплексы $\text{Ca}(\text{hfa})_2(\text{diglyme})(\text{H}_2\text{O})$ (Hhfa = гексафторацетилацетон) и $\text{M}(\text{hfa})_2(\text{tetraglyme})$ ($\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$), обладающие высокой летучестью и устойчивостью при хранении. Наличие фтора в молекулах прекурсоров позволяет использовать их в одноисточниковом варианте МОСVD, что значительно упрощает конструкцию установки и технологию нанесения пленок.

Для исследования процесса роста эпитаксиальных пленок на монокристаллических подложках использовали оптический метод, суть которого заключается в пропускании лазерного пучка через пленку непосредственно в процессе осаждения и измерения интенсивности отраженного от подложки луча. Проведенные эксперименты позволили установить кинетические особенности роста в зависимости от условий осаждения, а также продемонстрировали существенное влияние паров воды на процесс нанесения пленок. Показано, что введение паров воды в систему приводит к значительному увеличению скорости осаждения (почти в 10 раз) и снижению энергии активации процесса более чем на 100 кДж/моль.

Получены эпитаксиальные пленки CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 на монокристаллических подложках $(001)\text{SrTiO}_3$, $\text{R-Al}_2\text{O}_3$ и (001) -ориентированных никелевых лентах при температуре осаждения ~400°C. Для анализа пленок использовали методы РФА, РСМА, СЭМ, АСМ, ДОЭ и спектроскопию резерфордского обратного рассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №07-03-01048.

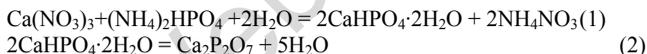
Применение пирофосфата кальция для получения керамических биоматериалов

Шехирев М.А.^а, Сафронова Т.В.^б, Путляев В.И.^а

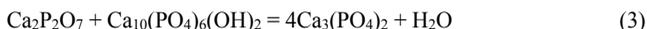
^аФакультет Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова
^бХимический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Неотъемлемой частью передовых исследований в области материаловедения, биологии и медицины является разработка биоматериалов на основе фосфатов кальция. Современные методики лечения требуют от биоматериалов быстрого растворения в организме и замещения имплантанта костной тканью (биорезорбируемость). Чистый гидроксипатит (ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), активно используемый ранее, является биорезистивным материалом, т.е. он сопротивляется растворению в организме при имплантации, поэтому в настоящий момент многие исследования направлены на изучение других, более резорбируемы фосфатов кальция как в качестве однофазных материалов, так и в виде композитов. Среди наиболее изученных и широко применяемых резорбируемых можно отметить материалы на основе трехкальциевого фосфата (ТКФ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), и на основе биостекол. Пирофосфат кальция (ПФК, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), а также керамические композиционные материалы, содержащие ПФК, в качестве биоматериала в литературе рассмотрены недостаточно.

Целью данной работы являлось получение керамических однофазных и композиционных материалов на основе ПФК. ПФК получали термической обработкой синтезированных (реакция 1) порошков брусшита ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или монетита (CaHPO_4) в соответствии с реакцией (2), поэтому одной из задач работы было изучение влияния условий синтеза из растворов (1) и условий проведения реакции (2) на размеры частиц брусшита, монетита и ПФК. Выявлено, что для уменьшения размера частиц ПФК необходимо использовать синтез брусшита из концентрированных растворов ($[\text{Ca}^{2+}] = 2\text{M}$) и быстрое нагревание до температуры 600 °С.



Композиционные материалы получали из смесей ГАП/ПФК. При термообработке данных смесей протекает твердофазная реакция (3) с образованием трехкальциевого фосфата. В связи с этим второй задачей являлось изучение термического поведения смеси ГАП/ПФК и выявление закономерностей протекания твердофазной реакции (2) в интервале температур 700 – 800 °С.



Третьей задачей работы явилось исследование микроструктуры получаемых керамических материалов и композитов, а также влияние способа получения порошка ПФК на микроструктуру материала. Выявлено бимодальное распределение зерен по размерам в композиционном материале на основе ПФК/ТКФ. Увеличение размера частиц ПФК в исходной смеси приводит к уменьшению плотности прессовок и, как следствие, к увеличению пористости получаемого композита.

Таким образом, определены условия подготовки порошка пирофосфата кальция, пригодного для изготовления резорбируемых двух- (ПФК/ТКФ) и трехфазных (ПФК/ТКФ/ГАП) композиционных материалов. Получена резорбируемая керамика на основе ТКФ с размером зерна не превышающим 300 нм.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИМИ КАРКАСАМИ

Шестимерова Т.А., Кирсанова М.А., Шевельков А.В.

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

Наиболее интересными с точки зрения фундаментального изучения и последующего практического применения являются соединения, сочетающие в себе сразу несколько функциональных свойств. К таким веществам относятся и соединения каркасного типа, отдельные свойства которых обуславливаются каркасом, а другие — анионом или катионом, который располагается в пустотах данного каркаса.

Атомы серебра склонны к реализации различных, в том числе высоких координационных чисел, обладают способностью к образованию прочных связей с атомами халькогенов и галогенов и относительно менее прочных с атомами кислорода. В связи с этим возможно получение соединений, каркас хозяина которых построен из атомов серебра и галогена или халькогена, а гостями являются различные оксоанионы. Длины связей между атомами серебра каркаса и атомами кислорода гостевого аниона существенно больше длины нормальной ковалентной связи Ag-O. В работе проводится сравнение структур пяти соединений, три из которых были исследованы нами ранее^{1,2}. Все эти соединения имеют различное строение. Так, в соединении $[Ag_4I]PO_4$ тетраэдрические анионы PO_4^{3-} расположены внутри трехмерного каркаса, в котором присутствуют два типа связей: Ag-Ag и Ag-I. Замена галогена на халькоген в каркасе приводит к образованию соединений $[Ag_5Se]PO_4$ и $[Ag_5Te]PO_4$, обладающих слоистой структурой нового типа. Переход от трехзарядного аниона PO_4^{3-} к двухзарядному SO_4^{2-} также приводит к изменению геометрии каркаса. Так, соединения $[Ag_4Te]SO_4$ и $[Ag_8S_3]SO_4$ содержат трехмерные каркасы. В каркасе $[Ag_4Te]SO_4$ можно выделить кластеры Ag_4 , связанные между собой атомами теллура. При использовании в качестве гостя искаженного тетраэдрического аниона VO_4^{3-} , который значительно больше PO_4^{3-} и SO_4^{2-} , образуется соединение $[Ag_9I_3](VO_4)_2$, в котором сильно разупорядоченные слои чередуются с упорядоченными.

В работе обсуждаются ионная проводимость и термическая устойчивость полученных соединений, а также возможность использования ИК и КР спектроскопии в качестве дополнительного метода исследования кристаллической структуры.

Литература

1. Oleneva O.S., Kirsanova M.A., Shestimerova T.A., Abramchuk N.S., Davliatshin D.I., Bykov M.A., Dikarev E.V., Shevelkov A.V., *J. Solid State Chem.* 2008, **181**, 37-44.
2. O. S. Oleneva, T. A. Shestimerova, A. S. Mitiaev, M. A. Bykov, D. I. Davliatshin, A. V. Shevelkov, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2009, **635**, 732-736.

ИЗУЧЕНИЕ ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СРЕДЫ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ

Шурно Н.А.

научный руководитель – д.физ.-мат.н. Каманина Н.В. nvkamanina@mail.ru

^a Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, 119034, Санкт-Петербург,

^b Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, 197101, Санкт-Петербург, ^c Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, 197376, Россия

Темпы развития науки и техники в последние годы обуславливают крайне высокие требования к свойствам и параметрам среды, на основе которых работают современные устройства. Действительно, задачи в дисплейной технике, устройствах модуляции и оптических переключателях всё больше усложняются, и возникает необходимость в том, чтобы, активная матричная среда, удовлетворяла современным требованиям. Например, жидкие кристаллы (ЖК) - обладали высокой чувствительностью, и, что очень важно, быстротой переключения молекул под действием внешнего возбуждающего воздействия. Однако большая инерционность широко-используемой нематической мезофазы является существенным недостатком. В данной работе обсуждается влияние комплексов на основе квантовых точек (КТ), а также фуллеренсодержащих комплексов, на динамические свойства нематической ЖК-среды.

Результаты исследований, которые проводились в лаборатории ФГУП НПК «ГОИ им.С.И. Вавилова» по изучению влияния нанобъектов на временные характеристики ЖК-среды, показывают, что время включения и время выключения существенно сокращаются с введением фуллеренсодержащих комплексов [1, 2, 3, 4]. Результаты данной работы показывают, что введение КТ на основе CdSe/ZnS также приводит к ускорению разворота ЖК-молекул. Для системы на основе комплекса с КТ CdSe/ZnS времена включений и выключений находились на уровне 0,5 мс (традиционные времена переключения при толщине ЖК-слоя 4мкм в 10 раз меньше).

Новое исследование по введению КТ расширяет класс нанобъектов вводимых в ЖК, значительно ускоряет разворот молекул в нематической матрице. Результаты работы позволяет по-новому взглянуть на свойства ЖК-мезофазы, поскольку, не исключено, что на их основе можно в дальнейшем расширить область применения ЖК, например, использовать излучающие особенности КТ для исследования биообъектов.

Литература

1. N.V. Kamanina, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2001, **3** (5), 321.
2. N.V. Kamanina, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2002, **4** (5), 571.
3. Н.В. Каманина, *УФН*, 2005, **175** (4), 445.
4. N.A. Shurpo, N.V. Kamanina, S.V. Serov, A.V. Shmidt, H.L. Margaryan, *Diamond Relat.Mater.*, 2009, **18** (5-8), 931

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МИКРОСФЕР ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЛИЗА В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Смирнов Е.А.¹, Челпанов В.И.¹, Гариев А.В.¹

¹19991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах

Материалы, изготовленные из различных структурных модификаций диоксида титана, находят применение при создании фотонных кристаллов, в катализе и, в частности, в фотокатализе, а также в газовой и жидкостной хроматографии. В случае высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) наиболее важным являются следующие параметры материала: монодисперсность, активность поверхности, сферичность микрочастиц. В настоящее время наиболее часто в ВЭЖХ применяются материалы на основе микросфер диоксида кремния и полимеров, однако они имеют некоторые ограничения по условиям эксплуатации. В таких условиях их место могут занять материалы на основе TiO_2 и ZrO_2 . Создание воспроизводимых методик получения микросфер TiO_2 с узким распределением частиц по размерам и средним размером от 1 до 7 мкм, а также изучение свойств таких микросфер является актуальной задачей материаловедения.

В представленной работе, в процессе контролируемого гидролиза солей $\text{Ti}(\text{OR})_4$ (где R = i-Pr, n-Bu) при различных концентрациях получили порошки, состоящие из микросфер TiO_2 диаметром 700-800 нм и 1,5-3 мкм. Данные просвечивающей электронной микроскопии и оценки ОКР по уширению рентгеновских максимумов на рентгенограммах свидетельствуют о том, что микросферы состоят из наночастиц размером до 10 нм. С целью получения микросфер с кристаллической поверхностью, проводили термическую и гидротермальную обработки полученного материала. В процессе указанных типов обработки, по данным МДС и РЭМ, происходит увеличение размеров наночастиц, образующих микросферы, но не происходит агломерации микросфер. Данные проведенного исследования исходного материала в колонках ВЭЖХ показали, что число теоретических тарелок для различных изомеров нитроанилина варьируется от 200 до 900 м^{-1} .

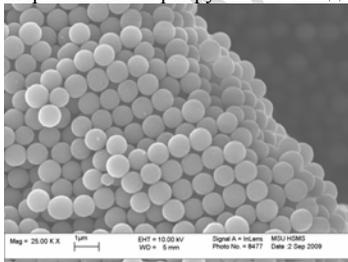


Рис. 1. Микросферы диоксида титана.

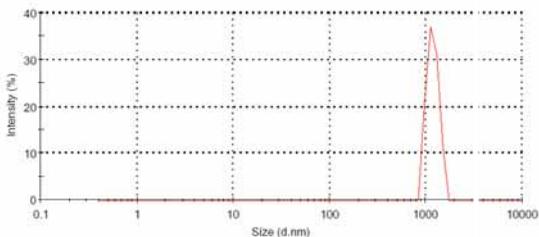


Рис. 2. Распределение размеров микросфер по данным динамического светорассеяния.

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ИОННАЯ
ПРОВОДИМОСТЬ $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ ($\text{Э}=\text{P},\text{V}$), $\text{AgBaSc}(\text{VO}_4)_2$ И ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$**

Соловьев О.И., Комиссарова Л.Н.

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет

Соединения $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$, $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{AgBaSc}(\text{VO}_4)_2$ и твердые растворы состава $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x = 0,75, 1,5, 2,25$) получали твердофазным методом при 900°C с использованием стехиометрических количеств исходных компонентов: Sc_2O_3 , AgNO_3 , V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и BaCO_3 . Определение фазового состава промежуточных и конечных продуктов синтеза выполняли методом РФА. Модели кристаллических структур соединений уточняли методом Ритвельда. Термические свойства образцов исследовали методом ДТА, их результаты представлены в ниже:

Состав	$\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$	$\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$			$\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (лит.)
		$x=0,75$	$x=1,5$	$x=2,25$	
Эффект 1, $^\circ\text{C}^{(1)}$	372/300	353/345	-	-	-93
Эффект 2, $^\circ\text{C}^{(1)}$	753/-	533/-	360/250	326/310	30
Плавление, $^\circ\text{C}$	960	-	-	-	1100

1) Нагревание/охлаждение

Двойной ванадат $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ кристаллизуется в структурном типе NASICON (пр. гр. R-3с, Z=6) с параметрами элементарных ячеек: $a=9.411(1)\text{Å}$, $c=22.794(1)\text{Å}$, для твердых растворов: $a=9.307(1)\text{Å}$, $c=22.748(1)\text{Å}$ ($x=0,75$), $a=9.201(1)\text{Å}$, $c=22.701(1)\text{Å}$ ($x=1,5$), $a=9.093(1)\text{Å}$, $c=22.652(1)\text{Å}$ ($x=2,25$), а для двойного фосфата $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$: $a=8.986(1)\text{Å}$, $c=22.605(1)\text{Å}$. Известно существование двух полиморфных переходов: низкотемпературная модификация $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ переходит в сверхструктурную, а затем в суперионное состояние. Это позволяет предположить схожую природу структурных переходов у $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ и полученных твердых растворов, а также соотнести тепловые эффекты с этими переходами. Соединение $\text{AgBaSc}(\text{VO}_4)_2$ кристаллизуется в гексагональной сингонии (пр. гр. P-3m1, Z=1) с параметрами $a=5.546(1)$, $c=7.286(1)$.

Керамики на основе соединений $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$, $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ обладают удельной проводимостью и энергией активации, соразмерной со значениями для монокристаллов $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Их удельная проводимость достигает $10^{-2}-10^{-3}$ См/см (25°C) и 10^{-1} См/см (500°C). Энергия активации переноса заряда равна 0,16 и 0,18 эВ, соответственно. Значение удельной проводимости образца $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ сопоставим с литиевыми аналогами. Он перспективен в качестве ионного проводника. Проводимость керамики из твердого раствора $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$ ($x=0,75$) существенно ниже, 10^{-2} См/см при 500°C . На кривой зависимости её удельной проводимости от обратной температуры наблюдается скачок при 400°C , соответствующий фазовому переходу второго рода и согласуется с данными термического анализа. Это также подтверждает гипотезу о существовании и природе полиморфизма двойного ванадата $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$. Керамика из тройного ванадата $\text{AgBaSc}(\text{VO}_4)_2$ обладает относительно низкой проводимостью, не более $10^{-5}-10^{-6}$ См/см в интервале $20-300^\circ\text{C}$. После этого наблюдается резкий рост проводимости до 10^{-4} См/см при 500° , что соответствует фазовому переходу. Энергия активации переноса заряда до перехода равна 0,64 эВ, а после перехода – 0,50 эВ.

Таким образом, нами были синтезированы соединения $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$, $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{AgBaSc}(\text{VO}_4)_2$, а также твердые растворы $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_{3-x}(\text{PO}_4)_x$, изучена зависимость температур фазовых переходов от состава. Изготовлены керамики ряда образцов и изучена их ионная проводимость в интервале $20-500^\circ\text{C}$. Показано, что двойной ванадат $\text{Ag}_3\text{Sc}_2(\text{VO}_4)_3$ перспективен в качестве ионного проводника.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ – ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ МОСVD ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА (K,Na)_nNbO₃

Цымбаренко Д.М.^а, Корсаков И.Е.^б

^а19991, Москва, Ленинские горы, МГУ, Факультет наук о материалах

^б19991, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет

В работе исследуются разнолигандные комплексы K и Na с β-дикетонат-анионами (ацетилацетонат, дипивалоилметанат) и нейтральными лигандами 1,10-фенантролином и 2,2'-бипиридилом. Такие комплексы представляют интерес в качестве исходных летучих соединений для МОСVD получения тонких пленок перспективных оксидных материалов (K_{1-x}Na_xNbO₃, La_{1-x}K_xMnO₃). Возможность образования таких комплексов нами изучена теоретически, а затем подтверждена масс-спектрометрией растворов. Предсказанные вещества синтезированы, исследована их летучесть.

Проведенные квантово-химические расчеты (B3LYP/6-31G*) показали, что образование разнолигандных комплексов M(β-dik)Q_n (здесь и далее M = Na, K; β-dik = acac⁻, thd⁻; Q = phen, bipy) энергетически выгодно для n = 1-3. Причем ΔE присоединения Q к Na(β-dik) на ~30 кДж/моль выше, чем к K(β-dik). Кроме того, ΔE присоединения phen на ~30 кДж/моль выше, чем bipy, вследствие отталкивания электронных пар на атомах азота последнего.

1) M(β-dik) + phen → M(β-dik)(phen) ΔE = -75 (M=K), -100 (M=Na) кДж/моль

2) M(β-dik) + bipy → M(β-dik)(bipy) ΔE = -42 (M=K), -70 (M=Na) кДж/моль

По результатам расчета, гипотетические молекулы M(β-dik)Q имеют плоское строение, а атом металла имеет низкое КЧ=4. Мы рассмотрели два возможных варианта повышения его КЧ: димеризацию (КЧ=5) и присоединение второго нейтрального лиганда (КЧ=6). Расчет показал, что оба варианта энергетически выгодны:

3) M(β-dik)(phen) → ½ [M(β-dik)(phen)]₂ ΔE = -36 (M=K), -36 (M=Na) кДж/моль

4) M(β-dik)(phen) + phen → M(β-dik)(phen)₂ ΔE = -45 (M=K), -35 (M=Na) кДж/моль

В молекулах [M(β-dik)(phen)]₂ димеризация осуществляется за счет координации металлом одного из атомов кислорода β-дикетонат-аниона соседней молекулы. В случае M(β-dik)(phen) реакции 3 и 4 имеют близкие ΔE и могут конкурировать. При переходе к M(β-dik)(bipy) низкое оценочное значение энергии присоединения второго bipy должно приводить к доминированию процесса димеризации.

Экспериментальное изучение образования комплексов в растворе провели методом электроспрэй масс-спектрометрии (API ESMS). Для этого были исследованы реакционные смеси состава M:β-dik:Q= 1:1:0 и 1:1:4 в изопропанол.

Обнаружено, что в отсутствие phen-лиганда растворы β-дикетонатов содержат олигомерные комплексы [M(β-dik)]_m (m = 2-8). Добавление phen-лиганда приводит к образованию в растворе только моно- и димерных молекул. Причем в растворах M(β-dik)(phen)_n присутствуют как мономерные (M(β-dik)(phen)₂ и M(β-dik)(phen)₃) так и димерные [M(β-dik)(phen)]₂ молекулы, в то время как в растворах M(β-dik)(bipy)_n, как и было предсказано, обнаружены только димерные молекулы [M(β-dik)(bipy)]₂

Синтезированы и выделены три разнолигандных комплекса, которые количественно переходят в газовую фазу до 320°C ([K(thd)(phen)]₂, [Na(thd)(phen)]₂, [Na(thd)(bipy)]₂). Только [Na(thd)(phen)]₂ сублимирует конгруэнтно, [Na(thd)(bipy)]₂ – с отщеплением bipy, а ([K(thd)(phen)]₂ – с постепенным изменением состава пара.

Предложенный на основании расчетов комплекс [K(thd)(phen)]₂ успешно использован в качестве прекурсора для МОСVD осаждения пленок KNbO₃.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №07-03-01136).

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O-SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Усовиц О.В., Гордеева К.С., Трусов Л. А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д.

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

Гексаферриты М-типа нашли широкое применение в качестве материала для постоянных магнитов и высокочастотных приборов и в перспективе могут быть использованы в устройствах хранения информации с высокой плотностью записи. Гексаферриты характеризуются высокой магнитной анизотропией, химической и термической стабильностью, а также относительно низкой стоимостью, что делает их привлекательными материалами для использования в промышленности.

Одним из способов получения частиц гексаферрита стронция является кристаллизация стеклообразного оксидного прекурсора в результате его термообработки. Этот метод позволяет получать неагрегированные частицы гексаферритов с размерами от единиц до сотен нанометров. В свою очередь, размер частиц определяет магнитные свойства материала - он может обладать как высокой коэрцитивной силой, так и проявлять суперпарамагнитное поведение, характеризующееся отсутствием гистерезиса. Путем вариации состава исходного стекла и условий термообработки удается влиять на процессы кристаллизации. Особый интерес представляет кристаллизация гексаферрита из легкоплавких оксидных стекол.

В настоящей работе были изучены микроморфология и магнитные свойства стеклокерамических композитов, полученных при кристаллизации стекол составов $n\text{Na}_2\text{O-9SrO-6Fe}_2\text{O}_3\text{-8B}_2\text{O}_3$ ($n = 1, 4$).

Исходные стекла получали методом закалки расплава между вращающимися стальными валами. По данным рентгенофазового анализа, стекла являются рентгеноаморфными, а кристаллические фазы появляются в образцах после отжига выше $550\text{ }^\circ\text{C}$ и $650\text{ }^\circ\text{C}$ для составов с $n = 1$ и 4 , соответственно. Для образца стеклокерамики с $n=4$ сначала наблюдается кристаллическая фаза $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, а после $750\text{ }^\circ\text{C}$ также образуется SrB_2O_4 . Для состава с $n=1$ образуются фазы SrB_2O_4 и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

У образцов обоих составов наблюдается резкий скачок как коэрцитивной силы, так и намагниченности от $500\text{ }^\circ\text{C}$ до $550\text{ }^\circ\text{C}$ ($n=4$) и от $600\text{ }^\circ\text{C}$ до $650\text{ }^\circ\text{C}$ ($n=1$).

Для образца стеклокерамики с $n=4$ значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы растут с увеличением температуры отжига до $25.3\text{ } \text{э.м.е./г}$ и $5950\text{ } \text{Э}$ соответственно. Для стеклокерамики ($n=1$) коэрцитивная сила проходит через максимум $6200\text{ } \text{Э}$ при температуре отжига $790\text{ }^\circ\text{C}$, а далее незначительно снижается. Намагниченность насыщения данного состава не превышает значение $23\text{ } \text{э.м.е./г}$.

По данным РЭМ средний размер частиц растет с увеличением температуры термообработки и достигает 380 нм и 240 нм для $n=1$ и $n=4$, соответственно.

В стекле состава с $n=4$ при температуре отжига $480\text{ }^\circ\text{C}$ формируются суперпарамагнитные наночастицы. При комнатной температуре, как и при 100 К гистерезис отсутствует. При 5 К образец обладает коэрцитивной силой $600\text{ } \text{Э}$, т.е. при понижении температуры наблюдается переход из суперпарамагнитного в ферромагнитное состояние. Температура блокировки была определена путем магнитных измерений в переменном поле, а также в режиме ZFC-FC (zero field cooling – field cooling). Она составила около 40 К .

СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК НЕЛЕТУЧИХ КАРБОКСИЛАТОВ ТЕРБИЯ МЕТОДОМ РЕАКЦИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

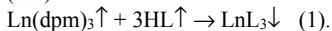
Уточникова В.В.^а, Котова О.В.^а, Самойленков С.В.^б, Кузьмина Н.П.^б

^аФакультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова

^бХимический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова

Создание органических светоизлучающих диодов (ОСИД) является важной задачей материаловедения. В качестве материалов эмиссионного слоя особый интерес представляют координационные соединения (КС) РЗЭ (III) с органическими лигандами, так как многие из них химически и термически стабильны и спектры их люминесценции содержат узкие пики. Однако для создания ОСИД необходимы соединения, которые не только обладают хорошими люминесцентными характеристиками, но и образуют качественные пленки. Известно, что пленки лучшего качества получают из газовой фазы, однако многие ярко люминесцирующие КС РЗЭ нелетучи, что заставляет искать новые пути газофазного получения их тонких пленок.

Для газофазного осаждения пленок нелетучих КС нами предложено использовать реакционное осаждение. В основе этого метода лежит обменная реакция между летучим дивалоилметанатами РЗЭ $(Ln(dpm)_3)$ и лигандами в протонированной форме (HL):



Ранее была показана принципиальная возможность реакций такого типа для различных классов КС РЗЭ и были установлены основные закономерности их протекания: (1) реакция протекает через образование разнолигандного комплекса (РЛК) типа $Ln(dpm)_x(L)_{3-x}$, который затем разлагается до LnL_3 ; (2) для протекания реакции необходимо, чтобы соотношение давлений паров реагентов $p(HL):p(Ln(dpm)_3) \geq 3:1$ и (3) температура реакционной зоны должна обеспечивать преодоление энергетического барьера реакции, но не превышать температуры стабильности исходных реагентов и продукта реакции.

С целью превращения продукта такого газофазного синтеза в тонкопленочный материал был сконструирован усовершенствованный реактор с тремя температурными зонами и потоком газа носителя. Оптимизация состава, морфологии и толщины пленок проводилась на примере $Tb(bz)_3$ (Hbz = бензойная кислота), и были определены следующие закономерности образования тонких гладких пленок выбранного состава: (1) для образования гладких пленок необходимо наличие десятикратного по давлению пара избытка кислоты; (2) для удаления примеси РЛК и сглаживания поверхности необходима дополнительная термообработка нанесенной пленки и (3) толщину пленок легко можно варьировать при изменении количеств исходных реагентов и потока газаносителя.

Подобранные условия позволили получать гладкие пленки со среднеквадратичной шероховатостью ~2 нм. Универсальность предложенного подхода была продемонстрирована при осаждении пленок $Tb(pobz)_3$ ($Hprobz$ = о-феноксibenзойная кислота). При этом были получены пленки со среднеквадратичной шероховатостью 4 нм.

Литература

1. Котова О.В., Уточникова В.В., Елисеева С.В., Самойленков С.В., Кузьмина Н.П., *Коорд. Хим.*, **2007**, 6, 1
2. Уточникова В.В., Котова О.В., Кузьмина Н.П., *Вестн. Моск. Ун-та*, **2007**, 4, 277
3. Уточникова В.В., Щукина Е.М., Котова О.В., Кузьмина Н.П., *ЖНХ*, **2008**, 12, 1
4. O. Kotova, V. Utochnikova, S. Samoilenkov, N. Kuzmina, *ECS Transactions*, **2009**, 25, 8

МАГНЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ

Васильев А.В.

119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах

Известно, что материалом для производства магнитной части пластин винчестеров является сплав CoPtCrB [1], а в качестве чувствительного материала считывающей головки используют тонкопленочные GMR сенсоры. Однако такие сенсоры относительно дороги и имеют чувствительность, не позволяющую далее увеличивать плотность записи без риска потери данных.

Путем решения проблемы недостаточной магнеточувствительности GMR сенсоров может быть применение композитов на основе манганита La-Sr . Манганит обладает собственным магнетосопротивлением [2], а на границах раздела частиц манганита наблюдается туннельное магнетосопротивление [3]. При этом величину магнетосопротивления можно увеличить за счет контроля толщины диэлектрической прослойки между проводящими ферромагнитными частицами. Не в последнюю очередь на величину магнетосопротивления влияет размер частиц манганита [4]. Так можно варьировать зависимость магнетосопротивления от приложенного магнитного поля в композите в широком интервале величин, изменяя размер кристаллитов. В ряде работ исследовали процессы формирования манганита при кристаллизации оксидного стекла, с целью получения магнеторезистивных композитов [5].

Показано, что намагниченность образцов закономерно увеличивается с содержанием манганита лантана-стронция, однако в области составов с содержанием немагнитной фазы в интервале 0,86-1 мольных долей наблюдается уменьшение величин (при этом составы становятся диэлектриками).

Магнеторезистивные измерения показали что композиты с высоким содержанием LSMO обладают высоким относительным отрицательным магнетосопротивлением при комнатной температуре, достигая значений до 6,2% при 1000 Э и магнеточувствительностью не менее $3 \cdot 10^{-2}$ % на Э.

Зависимость магнетосопротивления в композитах при 77 К есть функция состава и условий термообработки. Показано что с уменьшением содержания LSMO увеличивается вклад туннельного эффекта вплоть до точки перколяции, достигая значений 17% в полях до 2000 Э.

Литература

1. United States Patent 6187408
2. Y. Tokura, Y. Tomioka, *JMMM* 1999, **200**, 1-23
3. J. Ozeki, T. Ohsawa, H. Itoh, *Journal of the Magnetics Society of Japan* 2005 Vol. 29, No. 3 pp.286-291
4. О.Ю. Горбенко, А.А. Босак. *Сенсор*, 2002, № 2, с. 28-44
5. С.Е. Кушнир, А.В. Васильев, Д.Д. Зайцев, П.Е. Казин, Ю.Д. Третьяков, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования 2008, **1**, 15-19

НОВЫЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ $\text{Sr}(\text{Mo},\text{M})\text{O}_3$, $\text{M}=\text{Ga}$ И Sc

Вишнякова В.В., Истомин С.Я., Антипов, Е.В

Химический факультет МГУ, Ленинские Горы, Москва, 119899

Твердоокисдные топливные элементы (ТОТЭ) рассматриваются в настоящий момент в качестве одного из альтернативных традиционным источников энергии. Благодаря использованию высоких рабочих температур (700-1000°C), ТОТЭ не требуют применения дорогих катализаторов на основе металлов платиновой группы. В качестве основных материалов компонентов ТОТЭ в настоящий момент используются $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ (LSM) (катод), $(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_2$ (YSZ) (электролит) и кермет Ni-YSZ в качестве анода. Кермет Ni-YSZ имеет следующие основные недостатки. Во-первых, высокая чувствительность к чистоте используемого водорода, в частности, к присутствию серосодержащих примесей. Во-вторых, присутствующий в кермете никель катализирует образование углерода на аноде поверхности анода, что приводит к существенному ухудшению характеристик ТОТЭ при использовании углеродсодержащего топлива. Поэтому в мире проводятся активные исследования по поиску новых однофазных анодных материалов. Недавнее открытие инертных по отношению к сере анодов на основе $\text{Sr}_2\text{MoMgO}_6$ и $\text{Sr}_2\text{MnMgO}_6$ открывает перспективные возможности поиска новых материалов на основе молибденсодержащих перовскитов [1].

Таким образом, целью настоящей работы является синтез новых перовскитоподобных молибденсодержащих оксидов $\text{Sr}(\text{Mo},\text{M})\text{O}_3$, $\text{M}=\text{Ga}$ и Sc , изучение их кристаллической структуры и физических свойств.

Проводился синтез соединений на основе молибдена с общей формулой $\text{SrMo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($x=0.2-0.35$, $\text{M}=\text{Ga}$, Sc). Синтез $\text{Sr}(\text{Mo},\text{M})\text{O}_3$ проводили двумя способами: синтезом в токе Ar/H_2 и синтезом в запаянных и вакуумированных ампулах. Исходные вещества - SrCO_3 , MoO_3 , M_2O_3 ($\text{M}=\text{Ga}$, Sc) – в случае синтеза в токе Ar/H_2 смешивали в стехиометрическом соотношении, перетирали и проводили отжиг при температурах 1100-1350°C в течение 24-72 часов. При синтезе в запаянных и вакуумированных ампулах в качестве исходных веществ использовали Sr_3MoO_6 , Mo , MoO_3 , Ga_2O_3 , отжиг проводили при температурах 600-1100 и 1150°C в течение 6, 40-48 часов. Однофазный образец, содержащий новую фазу $\text{SrMo}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$ со структурой кубического перовскита ($a = 3.9459(3) \text{ \AA}$), был получен при 1200°C в токе Ar/H_2 для состава $x=0.3$. В случае Sc-содержащих оксидов $\text{SrMo}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_3$, однофазный образец ($a = 3.9789(3) \text{ \AA}$) образуется для состава $x=0.2$ при температуре 1350°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 08-03-00919.

Литература

1. Y. H. Huang, R. I. Dass, Z. L. Xing, J. B. Goodenough, *Science* 2006, **312**, 254.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ GaTe КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Волыхов Андрей Александрович

119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 73, факультет наук о материалах МГУ

Полупроводники A^3B^6 , такие, как InSe, GaSe, GaS и GaTe, привлекают большое внимание в последние годы в связи с их оптическими и электрическими свойствами, а также анизотропией свойств, а именно сильным различием свойств в направлении слоя и в направлении, перпендикулярном слоям. Среди этих соединений, обычно обладающих гексагональной симметрией слоёв, теллурид галлия выделяется низкосимметричной структурой слоя (пространственная группа GaTe – $C2/m$).

Процессы на границе раздела «поверхность полупроводника – газовая фаза» имеют большое значение при изготовлении и эксплуатации различных полупроводниковых устройств, а также при получении различных гетероструктур. В настоящей работе экспериментально изучено взаимодействие поверхности (10-2) монотеллурида галлия с кислородом воздуха.

Поверхность монокристаллов GaTe, выращенных по методу Бриджмена, исследовалась методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на лабораторном спектрометре Kratos Ultra DLD с использованием монохроматического излучения $Al K_{\alpha}$ при временах экспозиции на воздухе от 1 до 56 суток. Установлено, что при окислении образуются вторые компоненты в спектра остовных уровней: галлия – с химсдвигом, соответствующим Ga_2O_3 , теллура – TeO_2 . Процесс окисления атомов галлия протекает быстрее: при экспозиции 1 сутки окисленные компоненты присутствуют только в спектрах галлия, при последующих экспозициях доля окисленной компоненты в спектрах галлия превышает аналогичную величину в спектрах теллура (с близкой кинетической энергией электронов) в 6-7 раз. Кроме того, наблюдается изменение соотношения интенсивностей пиков Ga/Te при окислении: происходит обогащение поверхности галлием (в 1.7 раза при наибольшей экспозиции).

Методом атомно-силовой микроскопии получены изображения поверхности GaTe на ранней стадии окисления после кратковременного пребывания на воздухе. Обнаружено, что на поверхности вблизи ступеней скола образуются ориентированные островки линейных размеров около 100 нм и высотой около 5 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 08-03-00991-а).

РАСЧЕТ ВАХ МЕТОДОМ ФУНКЦИЙ ГРИНА ДЛЯ ДВУХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Янюшкина Н.Н.^а, Белоненко М.Б.^б, Лебедев Н.Г.^а

^а 400062, г. Волгоград, пр-т Университетский 100, Волгоградский государственный университет

^б 400048, г. Волгоград, ул. Южно-украинская 2, Волгоградский институт бизнеса

Рассматривался туннельный контакт – две нанотрубки разделенные потенциальным барьером, так что область между ними оказывается классически запрещенной. На практике в качестве потенциального барьера обычно используется тонкий слой диэлектрика.

Исследовался процесс туннелирования электронов между углеродными нанотрубками. Получено выражение для туннельного тока методом функций Грина. В результате численного решения была построена вольт-амперная характеристика для туннельного контакта из двух неметаллических УНТ (углеродная нанотрубка) типа zig-zag.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 08-02-00663.

Литература

1. Л.С. Левитов, А.В. Шитов. Задачи по теоретической физике с решениями и методическими указаниями. Функции Грина. Диаграммная техника. Москва, 2000. – 360 с.
2. М.Б. Белоненко, С.Ю. Глазов, Н.Г. Лебедев, Н.Е. Мещерякова. Двумерные нелинейные электромагнитные волны в массиве углеродных нанотрубок // *ФТТ*, 2009, т.51, вып.8, С. 1657-1662.

СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ SnO₂, ДОПИРОВАННЫХ Sb, С НАНЕСЕННЫМ Pd

А.А. Жукова^а, М.Н. Румянцева^а, А.М. Гаськов^а

^а 119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ им.М.В.Ломоносова, Химический факультет

Нитевидные (квази-одномерные, 1D) кристаллы полупроводников (трубки, ленты, нити, волокна) в настоящее время представляют исключительный интерес связи с их применением в качестве активных элементов микро и нано оптоэлектронных преобразователей: лазеров, фотоприемников, солнечных батарей. Наибольший прогресс достигнут в разработке и применении 1D кристаллов оксидных полупроводников для химических газовых сенсоров.

Нитевидные кристаллы (НК) SnO₂ и SnO₂(Sb) были выращены из пара, без заправки в трубчатой печи в потоке газовой смеси аргон-кислород при постоянной температуре испарения. Сурьму вводили в процессе роста [1]. Содержание Sb в исходной шихте составляло 9 ат. %.

Палладий наносили пропиткой НК раствором ацетилацетоната Pd с концентрацией $1.12 \cdot 10^{-3}$ М, с последующим отжигом при 255 °С в течение суток. Были приготовлены образцы, содержащие 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 масс. % Pd.

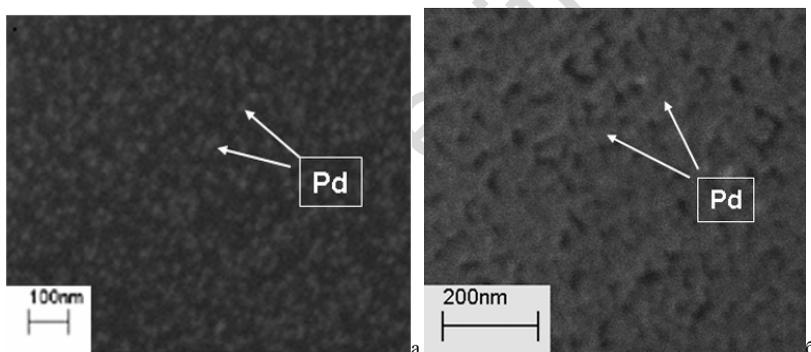


Рис. 1. Микрофотография кристаллов SnO₂ (Sb) с нанесенным Pd а) 0.5 масс% Pd б) 2 масс % Pd

Морфология, микроструктура и фазовый состав определены методами СЭМ, ПЭМ, РФА. Образцы являются монокристаллическими и содержат одну фазу (SnO₂, касситерит). Доказано, что рост кристаллов происходит по механизму ПЖК. Содержание палладия определено методом EDX.

Сенсорные свойства толстых пленок НК с разным содержанием палладия изучены по отношению к 10 – 150 ppm CO в воздухе при T = 50 – 300 °С. Нитевидные кристаллы чувствительны к изменению концентрации CO. Сенсорная чувствительность по отношению к CO растет при увеличении концентрации Pd до 0.5 масс % по сравнению с чистыми НК SnO₂(Sb). Дальнейшее увеличение концентрации Pd приводит к уменьшению сенсорного сигнала.

Литература

1) А.А. Zhukova, M.N. Rumyantseva, A.M. Abakumov, J. Arbiol, L. Calvo, A.M. Gaskov, Influence of antimony doping on structure and conductivity of tin oxide whiskers. // Thin Solid Films, 2009, DOI:10.1016/j.tsf.2009.02.150

ПРИРОДА ЦЕНТРОВ ЗАРОДЫШЕЙ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Р.И. Ибрагимова^а, С.А. Кубышкин^б, Н.В. Воробьев-Десятовский^а, С.Ф. Гребенников^б

^а ЗАО «Полиметалл Инжиниринг», Санкт-Петербург, Россия, 198216, пр. Народного Ополчения, 2

^б СПбГУТД, Санкт-Петербург, Россия, 191186, ул. Большая Морская, 18

Наночастицы золота на поверхности активированного углеродного материала (АУМ) получали путем термического разложения адсорбированного из раствора дицианоауратного комплексного аниона. Удельная поверхность АУМ составляла 1200 м²/г, а концентрация Na[Au(CN)₂] в АУМ - 23 мг/г. Для объяснения природы центров зародышей наночастиц Au необходимо рассмотреть механизм прочного закрепления его аниона на поверхности АУМ.

РФЭ спектроскопический анализ состояния металлов на поверхности АУМ показал, что атомы золота в составе цианидных комплексов находятся степени окисления +1 и в некоторых случаях, в незначительных количествах +3. Появление незначительного количества Au в степени окисления +3, при адсорбции из растворов содержащих только Na[Au(CN)₂], можно объяснить частичным окислением дицианоауратного аниона. Для окисления его центрального атома необходим сильный окислитель. Таким окислителем могут служить продукты диспропорционирования супероксидного анион-радикала O₂^{•-}: HO₂^{*}, ¹O₂(¹Δ_g), H₂O₂ и OH^{*}. Появление частиц O₂^{•-} и OH^{*} в системе АУМ- H₂O-O₂ на воздухе доказано экспериментально. Их образование мы связываем с тем, что на развитой поверхности АУМ имеются валентно-ненасыщенные карбеноподобные атомы углерода (=C:). Их взаимодействие с одной стороны с водой и растворенным в ней кислородом приводит к образованию частиц, обладающих выраженными окислительными свойствами. С другой стороны, эти атомы представляют собой сорбционные центры. Последние могут вступать в конкурентную координацию с одним из цианидных лигандов в составе линейного аниона [Au(CN)₂]⁻, создавая адсорбционный центр =C:AuCN.

Образующиеся в результате радикальных реакций адсорбционные центры =C:AuCN являются своеобразными «якорями», на которые, благодаря ауофильным взаимодействиям ∙∙Au(I)∙∙Au(I)∙∙Au(I)∙∙ нанизываются анионы [Au(CN)₂]⁻, образуя цепочки. Образование цепочек ∙∙Au(I)∙∙Au(I)∙∙ на поверхности АУМ подтверждают данные EXAFS спектроскопии. Эти цепочки стабилизируются за счет электростатических взаимодействий с адсорбированными на поверхности АУ катионами металлов. Их длина в значительной степени определяет сорбционную емкость АУ по отношению к аниону [Au(CN)₂]⁻.

Исследования по термическому разложению кристаллического Na[Au(CN)₂] показали, что это соединение разлагается, начиная с температуры 462 °С, с восстановлением золота до металлического состояния. При этом золото представляет собой либо сфероподобные образования, либо плоские кристаллы. Напротив, термическое разложение адсорбированного на АУМ Na[Au(CN)₂] происходит при температуре 270-300 °С. При этом, Au⁰ выделяется в виде правильных кубоктаэдров (координационное число = 12) с размером частиц от 10 до 500 нм. Понижение температуры разложения адсорбированного аниона [Au(CN)₂]⁻ по сравнению с температурой разложения кристаллического дицианоаурата натрия на наш взгляд можно объяснить уменьшением расстояния связи ∙∙Au(I)∙∙Au(I)∙∙ в адсорбированном состоянии.

Центрами же образования зародышей кристаллов золота, при его термическом восстановлении из адсорбированных анионов [Au(CN)₂]⁻ на поверхности АУ по нашему мнению являются центры адсорбции данных анионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (ГК № 02.740.11.0271).

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ НОВЫХ ФОСФАТОВ МЕДИ И ЦЕЗИЯ

А.П. Чернятьева, С.В. Кривовичев

*Санкт-Петербургский Государственный Университет, 199034, Санкт-Петербург,
Университетская наб., 7/9 nastya@crystalspb.com*

На монокристаллах полученных твердофазным методом соединений ортофосфатов и диортофосфатов выполнены рентгеноструктурные эксперименты и расшифрованы их структуры.

α -CsCuPO₄ (1) соединение кристаллизуется в ромбической сингонии пространственной группы *Cmcm*, $a = 7.0177(1)$, $b = 6.8495(1)$, $c = 22.138(5)$ (Å), $R_1 = 0.116$ для 782 независимых отражении с $I > 2\sigma$. Кристаллическая структура построена из слоев $[\text{CuPO}_4]_{\infty}^{-}$, между которыми расположены катионы цезия.

Соединение **β -CsCuPO₄ (2)** кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственной группы *Pm2₁n*, $a = 5.3362(9)$, $b = 8.872(2)$, $c = 8.9268(1)$ (Å), $R_1 = 0.095$ для 1191 независимых отражений с $I > 2\sigma$. Кристаллическую структуру (2) составляет каркас $[\text{CuPO}_4]_{\infty}^{-}$, образованный объединением тетраэдров $[\text{PO}_4]$, связанных между собой через атомы Cu^{+} и входящих в него атомов Cs^{+} .

Исследования условий образования и строения соединений с элементами щелочных металлов проводятся во многих странах мира. Это связано первую очередь с поиском наиболее устойчивых матриц для захоронения радиоактивных отходов, а также продуктов распада нестабильных ядер – радиоактивных изотопов цезия, стронция. Помимо прикладного значения эти исследования носят также научный характер: в ходе их проведения устанавливается взаимосвязь состава и строения этих соединений, исследуются кристаллохимические закономерности.

В связи с этим для расширения знаний о фазо- и структурообразовании в системе $\text{A}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{P}_2\text{O}_5$, где А – щелочные металлы, ними были синтезированы представители этого ряда **α -CsCuPO₄ (1)**, **β -CsCuPO₄ (2)**. Для проведения рентгеноструктурного эксперимента были отобраны монокристаллы. Эксперимент выполняли на дифрактометре STOE IPDS II, оснащенный плоским детектором типа Image Plate. Параметры элементарной ячейки и матрица ориентации определялась по отражениям и уточнялась по всему массиву. Уточнение поглощения проводилось в программе SHELEX-97.

Ранее были опубликованы результаты экспериментов исследований кристаллического строения фаз подобного состава, в которых вместо цезия были натрий, калий или рубидий (Effenberger, H. 1984), (Henry, et. al. 2000), (Quarton, M.; Kolsi, A. W. 1983), (Quarton, M.; Kolsi, A. W. 2002). В соответствии с химическим составом, данным монокристалльной рентгенографии и результатам расшифровки кристаллических структур, наши соединения не имеют аналогов среди известных природных и синтетических соединений.

Работа выполнена при поддержке программы «Научные и непедагогические кадры инновационной России» (гос. контракт 02.740.11.0326)

Литература

1. Effenberger, H. *Zeitschrift fuer Kristallographie*. **1984**, 168, 113-119
2. Henry, P. F.; Hughes, R. W.; Ward, S. C.; Weller, M. T. *Chemical Commun.*, **2000**, 2000, 1959-1960
3. Sheldrick G. M. *SHELXTL v. 6.12, Structure Determination Software*. **2000**
4. Quarton, M.; Kolsi, A. W. *Acta Crystallogr. C*. **1983**, 39, 664-667
5. Quarton, M.; Kolsi, A. W. *Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw*, **2002**, 1, 1-123

**РАБОТЫ, ПРИНИМАЮЩИЕ УЧАСТИЕ В КОНКУРСЕ ПО
ПРОГРАММЕ «Участник молодежного научно-инновационного
конкурса» («У.М.Н.И.К.»).**

1	Акбашев Андрей Рамирович	Факультет наук о материалах МГУ	Получение и исследование нового типа мультиферроиков со сменой спиновых состояний
2	Бабынина Анастасия Владимировна	Факультет наук о материалах МГУ	Синтез коллоидных тетраподов CdTe
3	Булдаков Дмитрий Алексеевич	Факультет наук о материалах МГУ	Асимметричные водородселективные мембраны Pd/Al ₂ O ₃
4	Гольдберг Маргарита Александровна	ИМЕТ РАН	Нанокерамические бифазные биоматериалы на основе системы карбонат кальция π гидроксипатит
5	Ильина Екатерина Владимировна	Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН	Получение нанокристаллических бинарных оксидов VO _x /MgO для каталитических мембранных покрытий
6	Калужских Максим Сергеевич	Химический Факультет МГУ	Термомеханические и электрохимические свойства перовскитоподобных купратов
7	Казин Алексей Павлович	Химический факультет, МГУ	Влияние Pd на хемосорбцию кислорода на поверхности нанокристаллического SnO ₂
8	Харченко Андрей Васильевич	Факультет наук о материалах МГУ	Получение функциональных буферных слоев CeO ₂ методом MO CSD для ВТСП кабелей второго поколения
9	Харламова Марианна Вячеславовна	Факультет наук о материалах МГУ	Заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок галогенидами переходных металлов
10	Кочергинская Полина Борисовна	Факультет наук о материалах МГУ	Эффект быстрой резонансной передачи энергии в наноконпозитах на основе квантовых точек CdTe
11	Корнейчук Светлана Александровна	Факультет наук о материалах МГУ	Резорбируемые керамические материалы на основе пирофосфата кальция
12	Костюкевич Юрий Иродионович	Институт химической физики им. Н.Н. Семенова	Динамика электронно-колебательных волновых пакетов индуцированная фемтосекундными лазерными импульсами
13	Кривецкий Валерий Владимирович	Химический факультет, МГУ	Селективные сенсорные материалы на основе модифицированного SnO ₂
14	Лукацкая Мария Романовна	Факультет наук о материалах МГУ	Синтез и свойства анизотропных наноструктур гексаферрита стронция в пленках пористого оксида алюминия

15	Маркелов Антон Викторович	Факультет наук о материалах МГУ	Сверхпроводящие гетероструктуры для повышения пиннинга и увеличения критической плотности тока
16	Меледин Александр Александрович	Факультет наук о материалах МГУ	Модификация поверхностного слоя базальтового волокна для увеличения его коррозионности
17	Мойзыш Михаил Евгеньевич	Химический факультет, МГУ	Влияние частиц Y_2O_3 в пленке $YBa_2Cu_3O_7$ (123) на формирование а-ориентации 123 и сверхпроводящие свойства
18	Мудрикова Ольга Викторовна	Кемеровский технологический институт пищевой промышленности	Применение поверхностно-модифицированных наночастиц Fe_3O_4 для иммобилизации биомолекул
19	Росляков Илья Владимирович	Факультет наук о материалах МГУ	Калибровочные решетки на основе самоорганизующихся структур пористого оксида алюминия
20	Сафонов Сергей Владимирович	Санкт-Петербургский Государственный Университет, химический факультет	Оптимизация химического состава раствора для лазерно-индуцированного осаждения меди
21	Шехирев Михаил Алексеевич	Факультет наук о материалах МГУ	Применение пирофосфата кальция для получения керамических биоматериалов
22	Шурпо Наталия Александровна	Факультет Фотоники и Оптоинформатики Санкт-Петербургский Государственный Университет Информационных Технологий, Механики и Оптики	Изучение временных параметров жидкокристаллической среды с квантовыми точками
23	Смирнов Евгений Алексеевич	Факультет наук о материалах МГУ	Изучение свойств микросфер диоксида титана, полученных в процессе гидролиза в неводных растворителях
24	Соловьев Олег Игоревич	Химический факультет, МГУ	Синтез, структура, термические свойства и ионная проводимость $Ag_3Sc_2(EO_4)_3$ ($E=P, V$), $AgBaSc(VO_4)_2$ И твердых растворов $Ag_3Sc_2(VO_4)_{3-x}(PO_4)_x$
25	Уточникова Валентина Владимировна	Факультет наук о материалах МГУ	Синтез тонких пленок нелетучих карбоксилатов тербия методом реакционного осаждения из газовой фазы
26	Чернятьева Анастасия Петровна	Геологический факультет СПбГУ	Синтез и кристаллохимия новых фосфатов меди и цезия

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ КОНФЕРЕНЦИИ

Конференция проводится в пансионате «УНИВЕРСИТЕТСКИЙ» МГУ им. М.В. Ломоносова, расположенного по адресу: Московская область, Одинцовский р-н, г. Звенигород п.о. Елочка, дер. Волково



Проезд на автомобиле

Минское шоссе: на 62 км в районе Кубинки направо, далее проездом через Старый Городок, Никольское, Троицкое и Рязань до дер. Волково.

Новорижское шоссе: на 48 км поворот направо на Звенигород. В Звенигороде по мосту пересечь Москва-реку, на первом перекрестке направо и далее проездом через Шихово, Луцино и Гигирево.

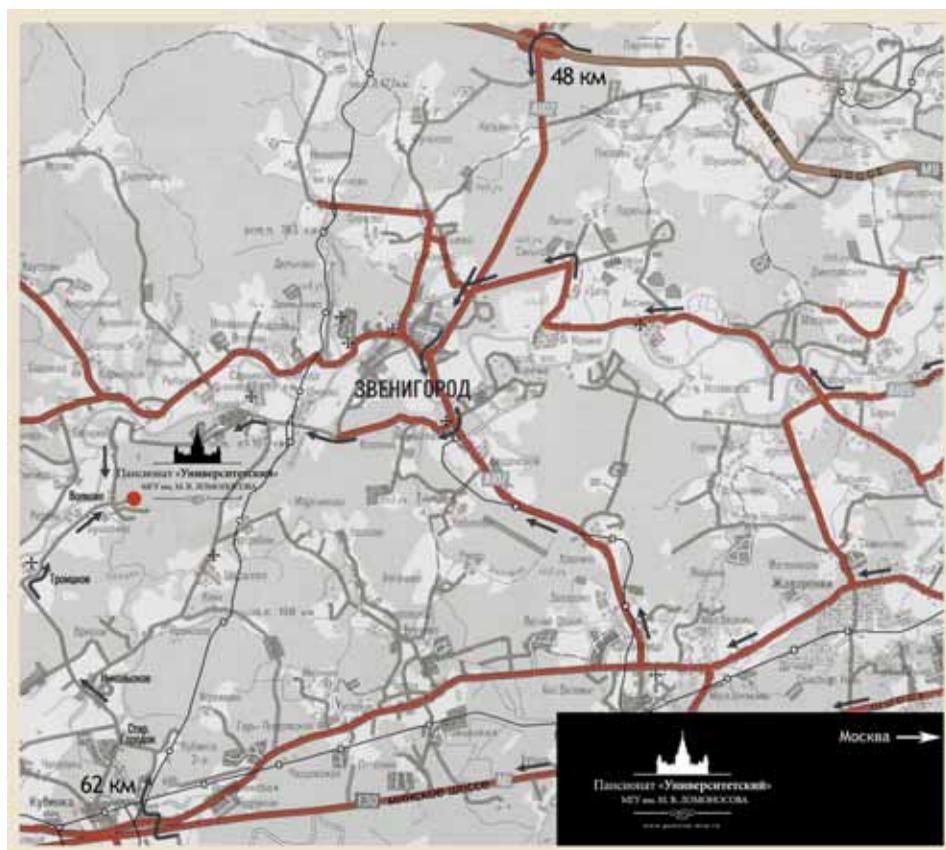
Рублево-Успенское шоссе: на 20 км поворот направо на Николину Гору, затем по указателям до Звенигорода. Далее до дер. Волково проездом через Шихово, Луцино и Гигирево.

Можайское шоссе: проездом через Одинцово до поста ГАИ в Малых Вязьмах. Затем направо на Звенигород. После ж/д станции Звенигород первый поворот налево, далее 19 км прямо до дер. Волково.

Проезд на общественном транспорте

От Белорусского вокзала до ж/д станции Звенигород. Далее на автобусе №24 до дер. Волково. Затем от кафе "Чайхана" пешком по указателю "Университетский".

СХЕМА ПРОЕЗДА В ПАНСИОНАТ «УНИВЕРСИТЕТСКИЙ»



РАСПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОПОЕЗДОВ ПО НАПРАВЛЕНИЮ МОСКВА — ЗВЕНИГОРОД^{*}

Москва Смоленская	Звенигород	Режим движения	Станция отправления	Станция назначения
05:11	06:28	ежедневно	Москва Смоленская ^{**}	Звенигород
06:17	07:32	ежедневно	Москва Смоленская	Звенигород
07:24	08:40	ежедневно	Дубна	Звенигород
08:28	09:45	ежедневно	Вербилки	Звенигород
09:31	10:51	ежедневно	Дмитров	Звенигород
10:32	11:53	ежедневно	Москва Смоленская	Звенигород
12:00	13:21	по выходным	Москва Смоленская	Звенигород
13:15	14:34	ежедневно	Москва Смоленская	Звенигород
14:35	15:56	ежедневно	Дмитров	Звенигород
16:08	17:29	ежедневно	Москва Смоленская	Звенигород
17:29	18:49	ежедневно	Красный Строитель	Звенигород
18:39	19:58	ежедневно	Москва Смоленская	Звенигород
20:13	21:34	ежедневно	Лобня	Звенигород
21:29	22:49	ежедневно	Москва Смоленская	Звенигород
22:00	23:20	ежедневно	Подольск	Звенигород
22:44	00:04	по рабочим	Москва Смоленская	Звенигород
22:46	00:06	по выходным	Москва Смоленская	Звенигород

^{*} Информация с сайта <http://www.tutu.ru>

^{**} Белорусский вокзал

РАСПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОПОЕЗДОВ ПО НАПРАВЛЕНИЮ ЗВЕНИГОРОД —МОСКВА

Звенигород	Москва Смоленская	Режим движения	Станция отправления	Станция назначения
04:17	05:36	ежедневно	Звенигород	Москва Смоленская
04:54	06:16	по выходным	Звенигород	Москва Смоленская
04:54	06:16	по рабочим	Звенигород	Щербинка
05:44	07:08	ежедневно	Звенигород	Подольск
06:43	07:55	ежедневно	Звенигород	Москва Смоленская
07:52	09:10	ежедневно	Звенигород	Москва Смоленская
08:55	10:14	ежедневно	Звенигород	Лобня
10:08	11:30	по выходным	Звенигород	Дубна
10:08	11:30	по рабочим	Звенигород	Москва Савеловская
11:08	12:30	ежедневно	Звенигород	Москва Савеловская
12:35	13:55	по выходным	Звенигород	Москва Смоленская
13:48	15:10	ежедневно	Звенигород	Красный Строитель
14:59	16:18	ежедневно	Звенигород	Москва Смоленская
16:22	17:44	ежедневно	Звенигород	Дмитров
17:53	19:10	ежедневно	Звенигород	Икша
19:10	20:28	ежедневно	Звенигород	Москва Савеловская
20:37	21:56	ежедневно	Звенигород	Москва Смоленская
22:03	23:22	ежедневно	Звенигород	Москва Смоленская

АВТОРСКИЙ ИНДЕКС

Адаменков А. А.	9	Калужских М.С.	24
Акбашев А.Р.	10	Камнев В.В.	25
Амеличев В.А.	3, 49	Кельм Е.А.	27
Андрианова Л. И.	51	Кирсанова М. А.	30, 61
Антипов Е.В.	24, 32, 69	Киселев Н.А.	29
Ахмедова С.А.	21	Кнотько А.В.	43
Бабынина А.В.	11	Ковалёва Е.С.	19
Бабич О.О.	50	Колесник И.В.	53
Бадалян С.М.	12, 26, 36	Комини Э.	36
Баранов А.Н.	6	Комиссарова Л.Н.	56, 64
Баринов С.М.	21	Кондратьев В.В.	55
Белоненко М.Б.	71	Корнейчик О.Е.	32
Бойцова О.В.	49	Корнейчук С.А.	33
Булдаков Д.А.	13	Королев В.В.	28, 34
Васильев А.В.	68	Корсаков И.Е.	65
Васильев Р.Б.	11	Костюкевич Ю.И.	35
Величкович Н.С.	50	Котова О.В.	54, 67
Венсковский Н.У.	51	Котовщиков Ю.Н.	20, 43
Вишнякова В.В.	69	Кочергинская П.Б.	31
Вольхов А.А.	70	Кочугаева М.П.	23
Воробьев-Десятковский Н.В.	73	Кривецкий В.В.	36
Гаврилов А.Н.	45	Кривовичев С.В.	74
Галеева А.В.	52	Кривошапкина Е. Ф.	37
Гаськов А.М.	36, 72	Кубышкин С.А.	73
Гаршев А.В.	63	Кузьмина Н.П.	1, 67
Гольдберг М.А.	21	Кузьмова Т.Г.	40
Гольдт А.Е.	18	Курилкин В.В.	51
Гордеева К.С.	38, 66	Кушнир С.Е.	38, 47
Горожанкин Д.Ф.	39	Лебедев В.А.	41
Гребенников С.Ф.	73	Лебедев Д.Н.	42
Данилов Д.Н.	15	Лебедев Л.Г.	43
Дубов А.Л.	18	Лебедев Н.Г.	71
Дьяченко О.Г.	7	Лукацкая М.Р.	44
Елисеев А.А.	13, 29, 39, 53	Лукашин А.В.	13, 29, 53
Елисеева С.В.	54	Лысенко К.А.	4
Жукова А.А.	72	Мадуар С.Р.	45
Захаров А.А.	46	Мазо Г.Н.	24
Ибрагимов С.А.	28, 34	Макаревич А.М.	28, 34, 59
Ибрагимова Р.И.	73	Малев В.В.	55
Иванов В.К.	41	Маркелов А.В.	46, 59
Иваньшина О.Ю.	23	Маркелова М.Н.	47
Ильина Е. В.	22	Мартынова И.А.	28
Истомин С.Я.	24, 52, 69	Меледин А.А.	48
Казин А.П.	26	Мойзых М.Е.	49
Казин П.Е.	7, 38, 66	Морозов И.В.	20, 43
Калинкин Д.П.	25	Мудрикова О.В.	50
		Мурашева В.В.	51
		Напольский К.С.	39, 44, 57
		Напольский Ф.С.	52
		Овчинников А.В.	53

Пентин И.В.	5	Харламова М.В.	29
Петухов Д.И.	13	Харченко А.В.	28, 34
Плешков Д.Н.	54	Цирлин А.А.	1
Погуляйченко Н.А.	55	Цымбаренко Д.М.	65
Политова Е.Д.	51	Чаркин Д.О.	42
Понзони А.	36	Челпанов В.И.	63
Путляев В.И.	19, 33, 60	Чендев В.Ю.	49
Пухкая В.В.	56	Чернов С.В.	14
Розова М.Г.	32	Чернятьева А.П.	74
Росляков И.В.	57	Чурагулов Б.Р.	41
Румянцева М.Н.	4, 36, 72	Шапорев А.С.	41
Рюмин М.А.	56	Шворнева Л.И.	21
Самлюкова Т.В.	51	Шевельков А.В.	27, 30, 61
Самойленков С.В.	59, 67	Шестимерова Т.А.	61
Саполетова Н.А.	39	Шехириев М.А.	60
Сафонов С.В.	58	Шиббаева Т.В.	21
Сафроненко М.Г.	51	Шпанченко Р.В.	4
Сафронова Т.В.	33, 60	Шурпо Н.А.	62
Свиридова И.К.	21	Щукин А.Е.	59
Селезнев Р.В.	15	Янюшкина Н.Н.	71
Сергеева Н.С.	21	Яшина Л.В.	2
Смирнов В.В.	21	Borguet E.	16, 17
Смирнов Е.А.	63	Dementev N	16, 17
Солдатова Л.С.	50	Feng X.	17
Соловьев О.И.	64	Gogotsi Yu.	16
Соркина Т.А.	18	Jansen M.	5
Толстопятова Е.Г.	55	Osswald S.	16
Третьяков Ю.Д.	13, 29, 38, 53, 66	Schön J.C.	5
Трусов Л.А.	38, 66		
Тумкин И.И.	58		
Усович О.В.	66		
Уточникова В.В.	67		
Фадеева И.В.	21		
Фёдорова А.А.	20, 43		
Филиппов Я.Ю.	19		
Фортальнова Е.А.	51		
Фролов Д.Д.	20		

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ
МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
им. М.В.ЛОМОНОСОВА
ПРОВОДИТ НАБОР В МАГИСТРАТУРУ, АСПИРАНТУРУ И ДОКТОРАНТУРУ

Вас интересуют нанотехнологии и наноматериалы, у Вас есть желание решать нестандартные задачи, освоить сложные фундаментальные дисциплины и заниматься новым интересным направлением. Мы приглашаем Вас использовать образовательные ресурсы Факультета наук о материалах МГУ для продолжения образования в области наук о материалах.

ФНМ, существующий с 1991 года под патронажем Ректора МГУ – это уникальный факультет Московского университета, в основе которого лежит принцип междисциплинарности, наиболее полно отвечающий современным тенденциям развития естественно-научного образования. ФНМ проводит подготовку материаловедов-исследователей с фундаментальным образованием. На сегодняшний день ФНМ является одним из активных российских научных центров, занимающихся исследованиями в области наноматериалов и нанотехнологий. С 2007 г. исследования в этой области определены Президентом РФ как *"Приоритетные направления развития науки, технологий и техники РФ"*.

Перед факультетом наук о материалах стоит сложная задача по отбору наиболее подготовленных лиц, желающих обучаться или работать не просто в области химии, или физики, или математики и механики, а способных освоить "сплав" этих наук. Научная работа составляет важнейшую часть учебного плана и является одним из приоритетов при подготовке материаловедов-исследователей. На Факультете наук о материалах проводятся передовые междисциплинарные исследования, направленные на получение новых классов функциональных материалов: наноматериалы, биоматериалы, керамика, полупроводники, сверхпроводники и др.

Мы приглашаем Вас поступать в магистратуру, аспирантуру и докторантуру Факультета наук о материалах.

Бакалавриат ФНМ: число бюджетных мест 25, направление химия, физика и механика материалов.

Магистратура ФНМ: число бюджетных мест 25, направление химия. Специализация в области химии материалов.

Аспирантура ФНМ: число бюджетных мест 12. Возможность выполнения диссертации в области химии, физики, а также механики материалов.

Всю дополнительную информацию Вы можете получить на официальном сайте ФНМ www.fnm.msu.ru, (разделы: Аспирантура и Абитуриентам).

По вопросам поступления в магистратуру обращайтесь к ответственному секретарю приемной комиссии ФНМ Васильеву Роману Борисовичу, тел (495)939-5471, e-mail: romvas@inorg.chem.msu.ru. По вопросам поступления в аспирантуру и докторантуру обращайтесь к заведующей аспирантурой и докторантурой ФНМ Шаталовой Татьяне Борисовне, тел. (495)939-3974, e-mail: shatalova@inorg.chem.msu.ru.

Координаты ФНМ: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские Горы, МГУ, Лабораторный корпус Б, Приемная комиссия, ком.237, тел. (495) 939-5074 (во время приема документов), Учебная часть, ком. 214, тел. (495) 939-4551.

Желаем успехов и ждем Вас на нашем факультете!

С уважением

Приемная комиссия Факультета наук о материалах

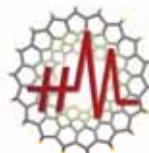


IV Всероссийская олимпиада по нанотехнологиям

для школьников
студентов
аспирантов
молодых учёных

**Регистрация на официальном
Интернет-сайте Олимпиады**

www.nanometer.ru



Нанометр
Нанотехнологическое
Сообщество
www.nanometer.ru