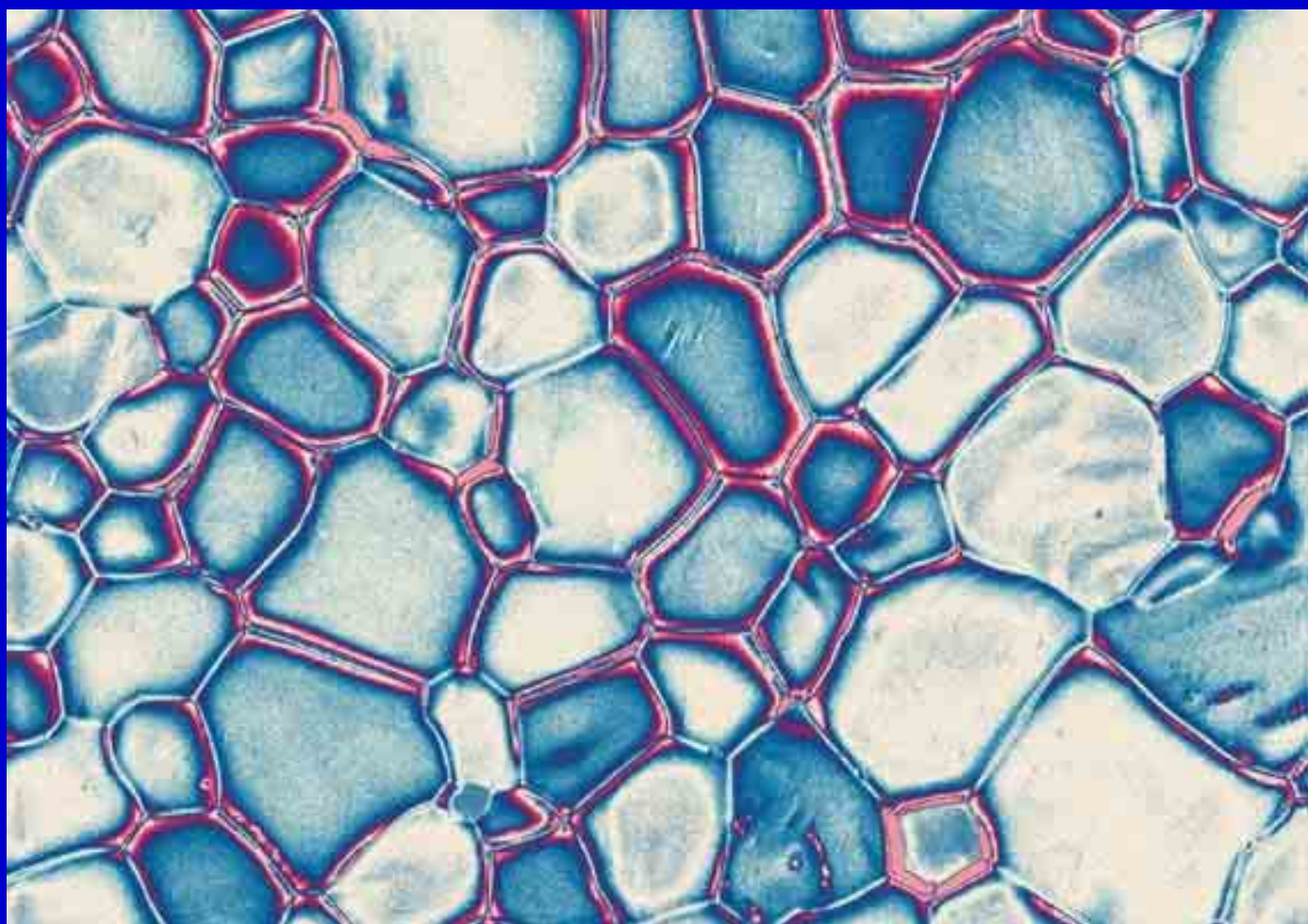


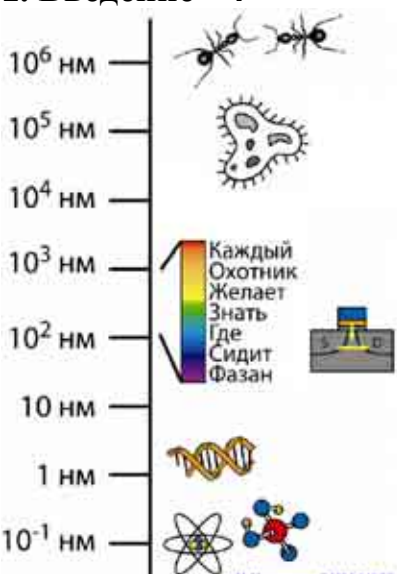
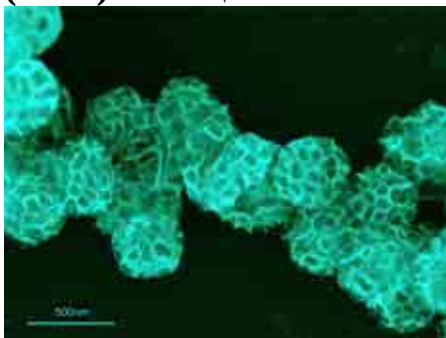
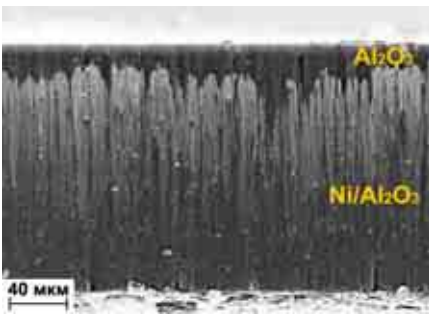
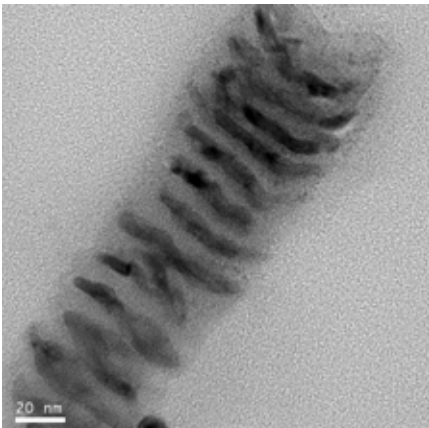
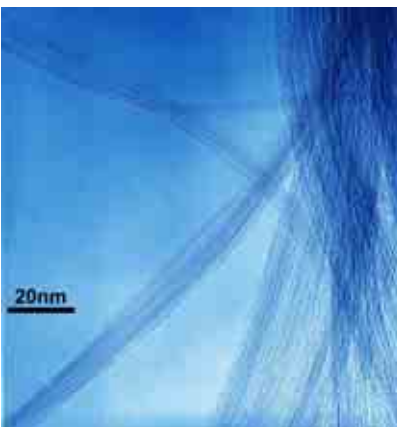
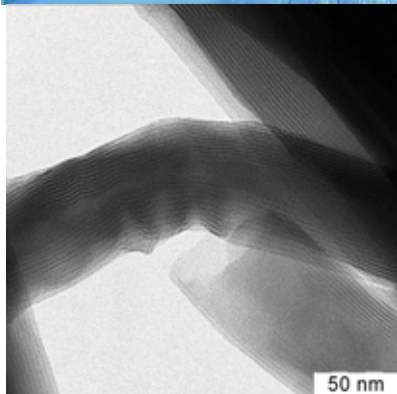
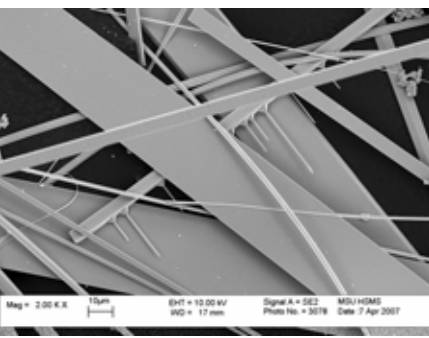
Микро- и наноструктурированные материалы



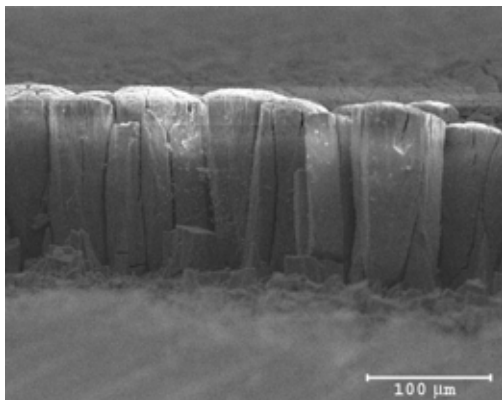
Фоторепортаж из «пятого измерения»
под ред. академика Ю.Д.Третьякова

Москва 2008

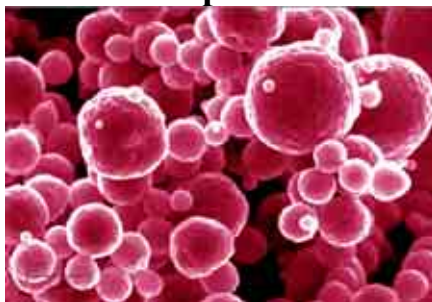
Содержание

1. Введение - 4  (Н.Колесник, ФНМ МГУ)	2. Удивительные (нано)частицы – 21  Слоистые двойные гидроксиды – 21 Квантовые точки – 24 Разнообразие наночастиц – 28 Фотонные кристаллы - 31	3. Пористые материалы – 40  Аэрогели - 40 Мезопористые материалы – 42 Анодное окисление алюминия – 45 
4. Нанотрубки - 51  	Нуль- и одномерные системы	5. Неорганические волокна – 61  Немного о химии «усов» - 61  Манганитные вискозы - 69 Гибкие электроды - 81 Базальт - 85

6. Тонкие пленки - 88



7. Нанокерамика – 94

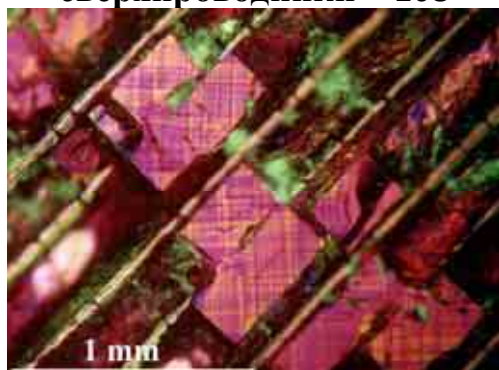


Манганиты для спинтроники - 94
Ферриты - 98

**8. Микро- и
нанокомпозиты - 105**



**9. Высокотемпературные
сверхпроводники – 108**



Магнитная левитация - 108
Самотекстурирование - 112
Сверхпроводящая керамическая
пена - 114
Токонесущие элементы на основе
ВТСП – 116
Из истории ВТСП (поэма) - 132

**Планарные системы,
ассоциаты
нанообъектов,
консолидированные
материалы и композиты**

**10. Биоматериалы –
136**

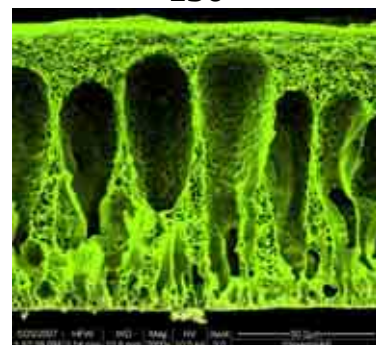


Рисунок из «молекул
жизни» - 136
Убийцы грязи - 142
Делаем киборга - 150

**11. Сканирующая зондовая
микроскопия – 155**



*«Совместный конкурс
НТ МДТ и ФНМ МГУ»*

12. ФНМ в лицах – 169



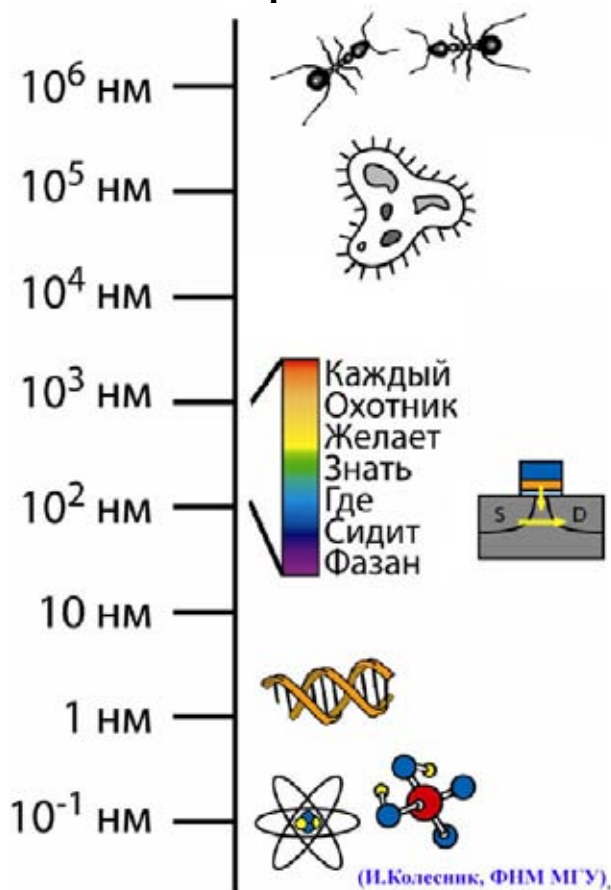
**13. Центр
коллективного
пользования - 178**



*«Технологии получения
новых
наноструктурированных
материалов и их
комплексное
исследование»*

1. ВВЕДЕНИЕ

Человеку, особенно неискушенному в «скучных» научных изысканиях, свойственно верить в чудеса и искать универсальные средства для достижения всех своих желаний. Сейчас как средство быстрого решения почти всех современных целей и вызовов, стоящих перед Человечеством, как своеобразная чудодейственная панацея, рассматриваются нанотехнологии. Оправдан ли этот эйфорический оптимизм и как можно воплотить нанотехнологические мечты в реальность?



Пространственная шкала
масштабов

Нанометр (сокращенно нм) – это одна миллиардная часть метра. Приставка «нано» пришла к нам из древней Греции, в переводе на русский язык она означает «гном» или «карлик»

(νανος). В латыни «нано» имеет значение «маленький», «крошечный». И действительно, один нанометр – это очень маленькая величина, увидеть невооруженным глазом объекты такого размера невозможно. Для сравнения заметим, что волосы человека растут со скоростью 10 нм в секунду, а толщина одного волоска составляет огромную величину – почти 100 тысяч нанометров или 100 микрон. Наноразмерный масштаб (Рисунок 1) используют для характеристики самых маленьких объектов, например, атомов и молекул. Размер атома кремния составляет 0.24 нм, а молекулы «фуллере» C₆₀ («футбольного мяча», состоящего из шестидесяти атомов углерода) – 0.75 нм. К представителям наномира также можно отнести кластеры, способные содержать до нескольких сотен атомов, и различного рода «наноструктуры», размер которых хотя бы в одном из измерений не превышает нескольких десятков нанометров. Нанометры являются привычными единицами для описания длины волн света. Например, видимый свет имеет длины волн в диапазоне от 400 до 700 нм. В нанометрах измеряют также размеры микроорганизмов, клеток и их частей, биомолекул. Вот лишь некоторые примеры:

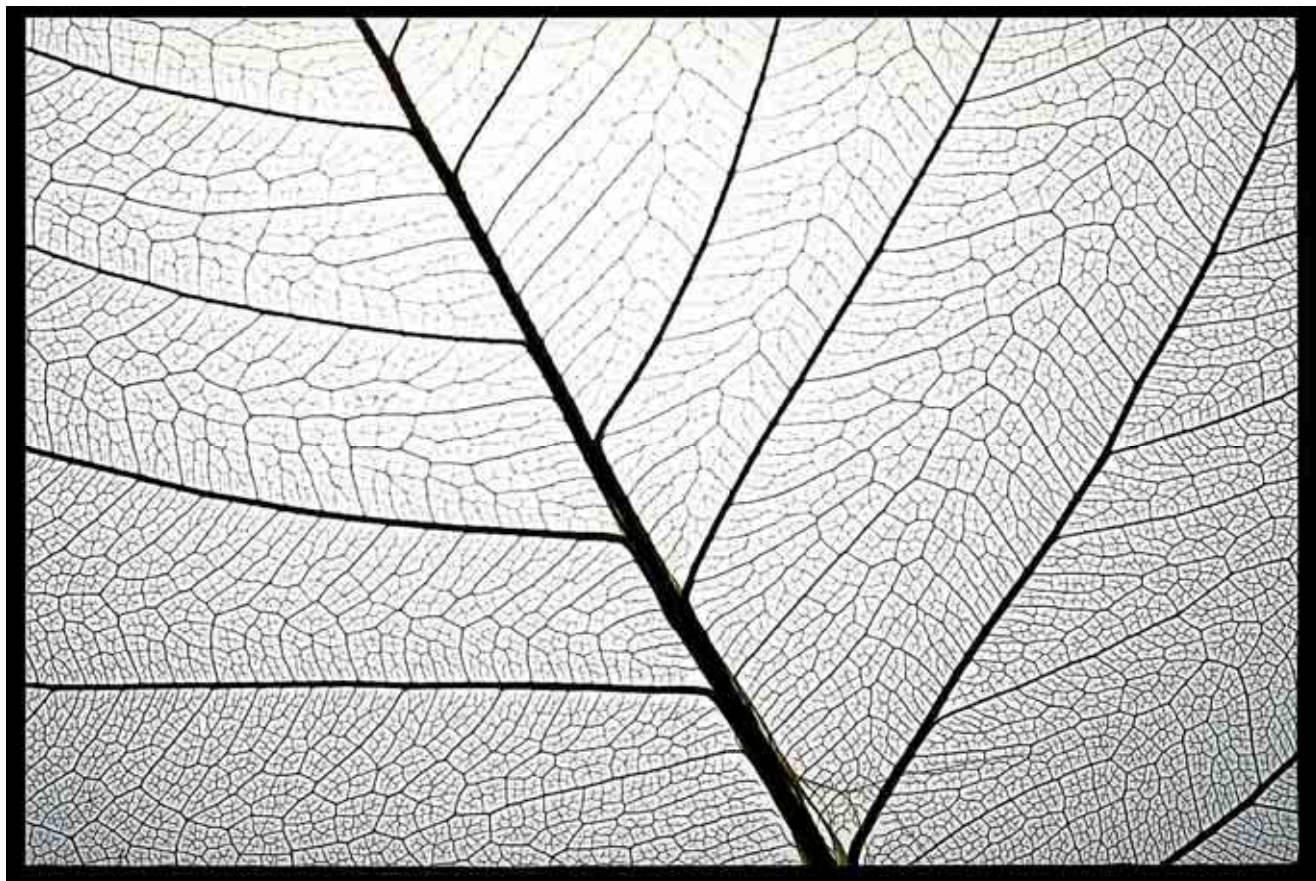
- Диаметр спирали ДНК человека – 2 нм;
- Длина одного витка ДНК – 3.4 нм;
- Молекула гемоглобина – 6.4 нм;
- Пиконановирусы – 20 нм;
- Молекула гемоцианина – 50 нм;
- Бактерии *Mycoplasma mycoides* 100-250 нм;
- Мимовирусы – 500 нм
- Эритроциты человека – 8000 нм (уже 8 микрон);



Факторы, определяющие функциональные свойства наноструктурированных материалов

«Нано» - лишь короткий, хотя и страшно важный, отрезок «пятого измерения», его принципиальная важность заключается в том, что на этом кусочке пространственной шкалы реализуются интереснейшие, практически важные химические и физические взаимодействия. В действительности любые объекты и материалы можно и нужно изучать на разных пространственных масштабах, особенности структуры и свойств материалов на которых (структурная иерархия) лишь в неразрывной совокупности предопределяют его конечные свойства, важные для фундаментальных исследований и, конечно, практики. Кроме макроуровня (объект в целом) и атомарного уровня

(определяющие, фундаментальные характеристики вещества), обычно выделяют масштабный уровень "микро" (характерный размер - микроны, то есть тысячные доли миллиметра), который задает так называемые "структурно-чувствительные" свойства материала, зависящие, например, от размера зерен керамики. Большую роль часто играет и субмикронный масштаб. Что касается "нано", IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry, Международный союз чистой и прикладной химии) установил, что если хотя бы по одному измерению размер объекта меньше 100 нм (0,1 мкм), то мы говорим о наносистеме - это и есть уровень наномасштабов.



Иерархичность структуры листа дерева (прожилки образуют дендрит).

Логичнее было бы определить, что "настоящее нано" начинается с момента появления наноэффектов - изменений физических свойств веществ, связанных с переходом к этим масштабам. Таким образом, в конечном счете, для создания наноматериалов оказывается важным не только их состав (определяющий основные свойства), размер ("модифицирующий" свойства), но и "размерность" (делающая частицы неоднородными) и упорядочение в системе (усиление, "интеграция" свойств в ансамбле нанообъектов). Это характерно для нанотехнологий - новое качество, как правило, получается только при правильно организованной структуре на более крупных масштабах, чем нано.

Таким образом, «**нанодиапазон**» – участок пространственной шкалы 1 – 100 нм, в котором реализуются основные взаимодействия в

наносистемах и который ограничивает сверху и снизу геометрические размеры **нанообъектов** по одному или нескольким измерениям. При этом принято говорить, что вещество находится в «наносостоянии», если проявляются свойства, отличные от химических, физических или биологических свойств макросостояния (объемного состояния) вещества. Объекты, все размеры которых меньше 1 нм, относятся к области деятельности того или иного *классического* раздела химии, физики и пр. Объекты, все размеры которых больше 100 нм, относятся к микро и макро-объектам и рассматриваются, в лучшем случае, как дисперсные системы, не проявляющие особенности наносостояния.

«**Нанотехнологии**» – совокупность химических, физических или искусственных биологических процессов, позволяющих

контролируемо оперировать с нанообъектами, формирующими те или иные материалы, устройства или технические системы. Особенностью нанотехнологий является широкое использование процессов самоорганизации, самосборки и темплатного синтеза, которые могут в сложно организованной системе привести к формированию необходимых упорядоченных структур (**наноструктур**), проявляющих требуемые практически важные (**функциональные**) свойства.

Наноматериалы (НМ) – продукты нанотехнологий, материалы, практически-важные (**функциональные**) свойства которых определяются химическим составом, структурой, размером, размерностью и упорядочением составляющих их фрагментов, размер которых принадлежит нанодиапазону. Получение наноматериалов с уникальными свойствами, как правило, основано на формировании тех или иных структур, причем часто – иерархических, полезные функции которых определяются не только наноуровнем, но также и другими уровнями структуры.

Возникновение нанотехнологий означает качественный скачок в философии получения практически важных веществ – создание невидимых простым глазом сложных устройств и систем, размеры которых находятся в диапазоне размеров надмолекулярных образований. "Обычная" химия работает с молекулами и атомами, в этом уже давно нет ничего необычного. "Обычная" промышленность работает с тоннами и кубометрами, к этому тоже все привыкли. Наноматериалы – продукт нанотехнологий – это нечто особое, что

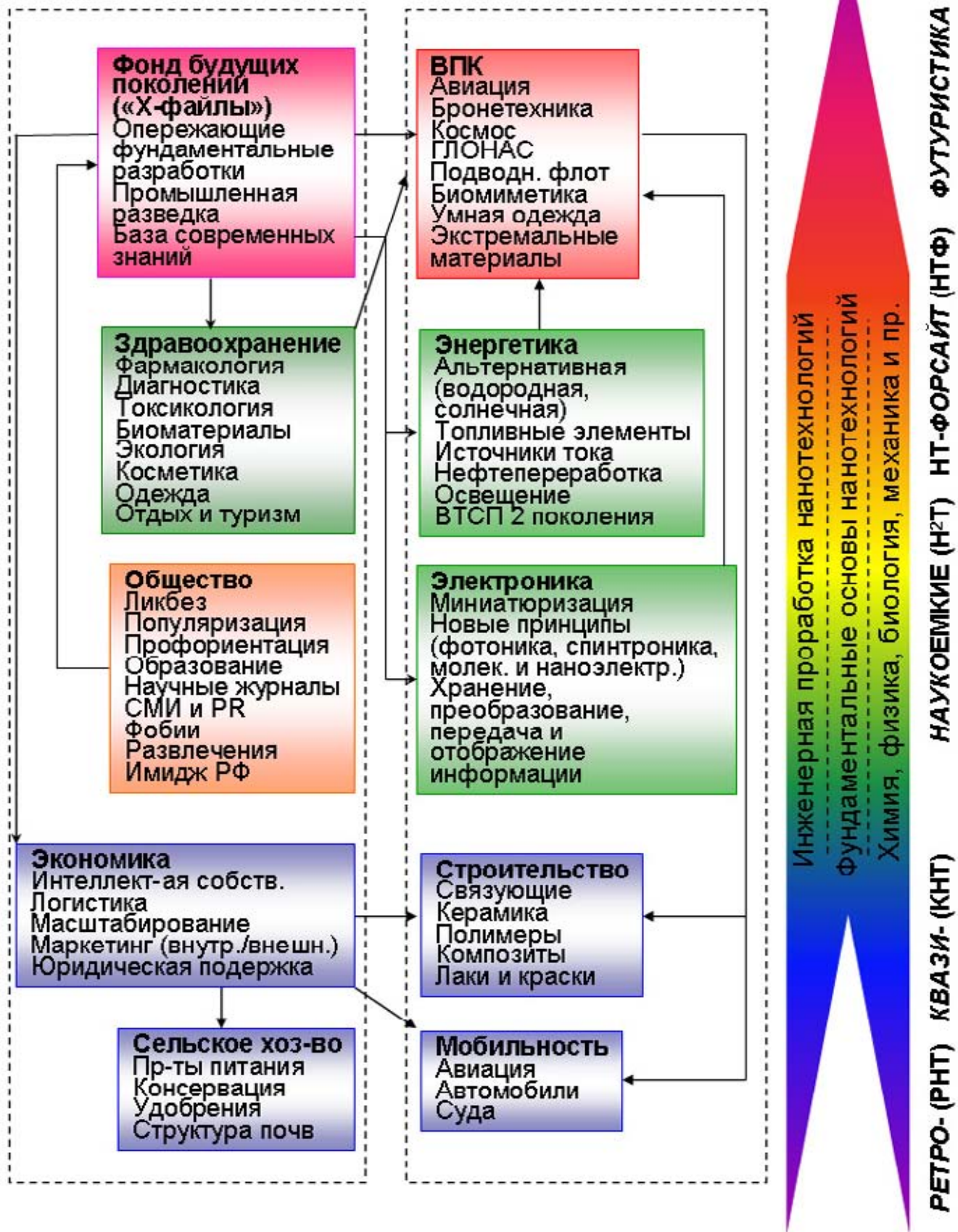
гораздо сложнее атомов и молекул, но как продукт высоких технологий не требует многотоннажного производства, поскольку даже один грамм такого "хайтековского" вещества способен решить множество проблем. Это – пример современной "гомеопатии", которая поставлена на вполне научную основу и глубоко продумана.

Наноматериалы – не один "универсальный" материал, это обширный класс множества различных материалов, объединяющий их различные семейства с практически интересными свойствами. Заблуждением является и то, что наноматериалы – это просто очень мелкие, "нано"частицы. На самом деле, многие наноматериалы являются не отдельными частицами, они могут представлять собой сложные микрообъекты, которые наноструктурированы на поверхности или в объеме. Такие наноструктуры можно рассматривать в качестве особого состояния вещества, так как свойства материалов, образованных с участием структурных элементов с наноразмерами, не идентичны свойствам объемного вещества.

Итак, наноматериалы характеризуются несколькими основными чертами, делающих их вне конкуренции по сравнению с другими веществами, находящими практическое использование в деятельности человека.

Во – первых, все наноматериалы действительно состоят из очень мелких фрагментов, которые нельзя увидеть невооруженным глазом. Это первый плюс – суперминиатюризация, приводящая к тому, что на единице площади можно разместить больше функциональных наноустройств,

Научные и социальные – Технические аспекты НТ



Нанотехнологии и общество

что жизненно важно, скажем, для информации до 10 Тиррабит на 1 нанoeлектроники или для достижения квадратный сантиметр. Кроме того, суперплотной магнитной записи ничтожный размер делает для

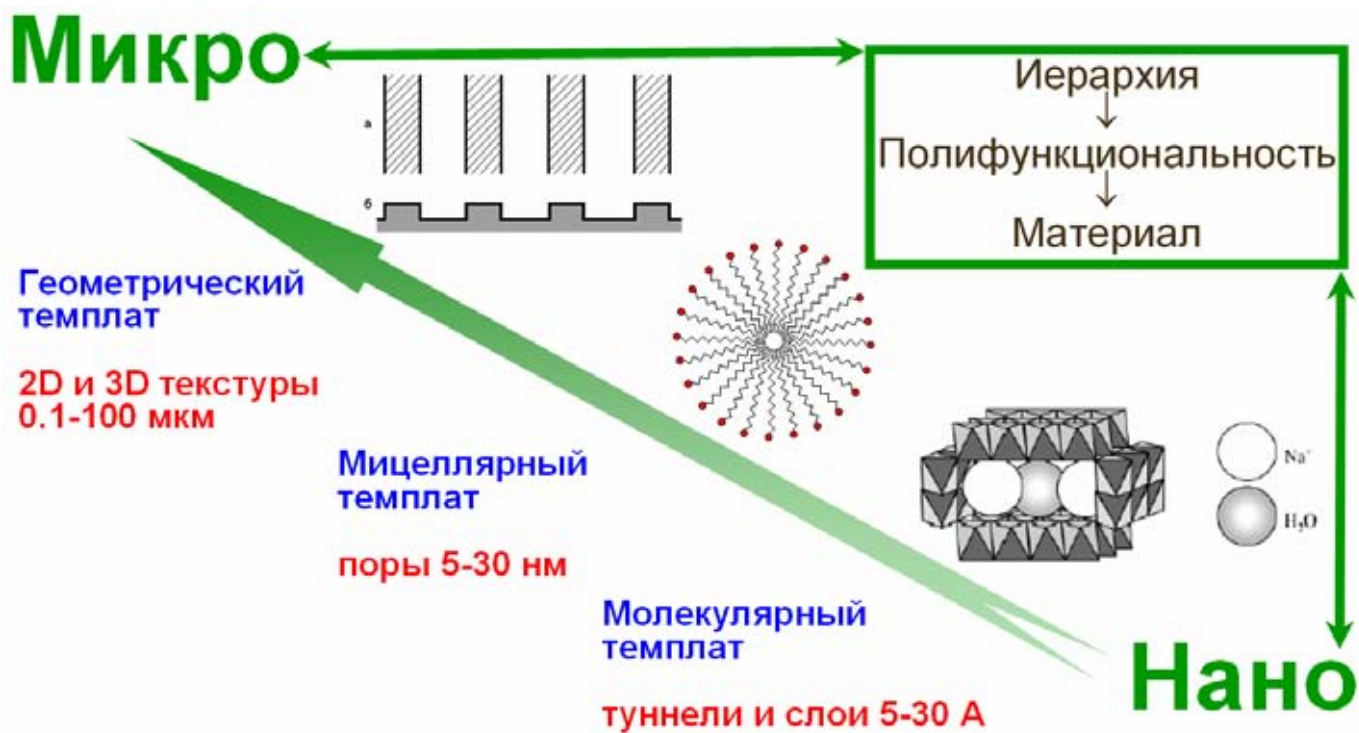
наноустройств доступным почти любые закоулки человеческого тела или части макромашин, в которые не проникнет ничто другое.

Во-вторых, наноматериалы обладают большой площадью поверхности, ускоряющей взаимодействие между ними и средой, в которую они помещены. Например, каталитически активные материалы позволяют в десятки тысячи и даже миллионы раз ускорить химические или биохимические реакции. Интересное применение - разложение воды для водородной энергетики на водород и кислород в присутствии наночастиц диоксида титана, который всем нам известен, как компонент титановых белил. Наночастицы также могут "таскать" за собой необходимые лекарства или ферменты, программируемо доставляя их к заранее выбранной цели, например, раковой опухоли, а также при гипертермии (дозированном перегреве опухоли вплоть до гибели раковых клеток среди окружающих их нормальных тканей).

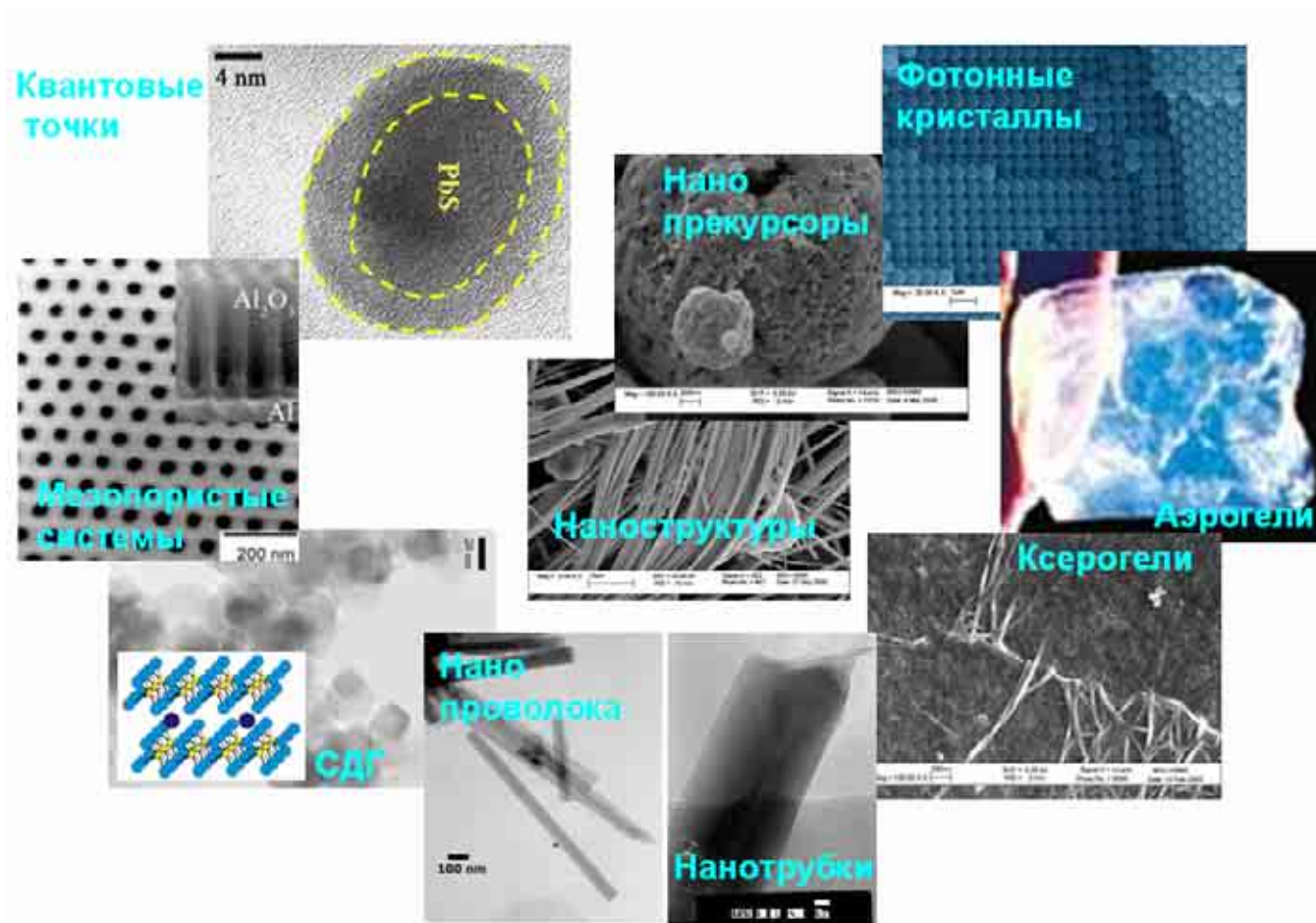
В - третьих, наноматериалы уникальны тем, что такое вещество находится в особом, "наноразмерном", состоянии. Изменения основных характеристик обусловлены не только малостью размеров, но и проявлением квантовомеханических эффектов при доминирующей роли поверхностей раздела. Эти эффекты наступают при таком критическом размере, который соизмерим с так называемым корреляционным радиусом того или иного физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов, фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике,

размерами магнитного домена или зародыша твердой фазы и др.). Характерной особенностью наночастиц является также отсутствие точечных дефектов. Это делает, в частности, полупроводниковые наночастицы ("квантовые точки" идеальными элементами совершенных энергосберегающих лазерных и светоизлучающих элементов. А индивидуальные углеродные нанотрубки обладают прочностью, в десятки раз превышающей прочность лучшей стали, при этом они во много раз выигрывают у стали и по своей удельной массе. Все эти признаки вполне объясняют тот факт, что даже грамм наноматериала может быть более эффективен, чем тонна обычного вещества, и что их производство - вопрос не количества, не тонн или километров, а качества человеческой мысли, "ноу-хау" (от английской know how - "знаю как").

Разработка новых методов получения наноматериалов является современным приоритетным направлением развития химии, физики и даже биологии. Актуальность исследований в этой области связана, прежде всего, с тем, что формирование нанообъектов происходит, как правило, в рамках специфических закономерностей, не исследовавшихся ранее в классических разделах химической науки. В частности, одним из основных принципов получения наноструктурированных материалов является самоорганизация в сложных открытых системах с иерархическими взаимодействиями на различных структурных уровнях или реализация управляемой самосборки из существующих в системе элементов - строительных блоков.



Использование темплатов как метод наноструктурирования.



Основные типы нано- и микроструктурированных материалов, рассмотренных в настоящем издании.

И в том, и в другом случае управляемый процесс формирования упорядоченных структур может быть реализован, например, за счет использования специально введенных темплатов – «шаблонов», способствующих формированию необходимых взаимодействий (из множества возможных) между элементами системы.

Естественным способом получения наноматериалов могут являться самосборка и самоорганизация. Организация (возникновение упорядочения) при самосборке контролируется, главным образом, конкуренцией различных сил взаимодействия, часто молекулярной природы, наподобие гидрофильных – гидрофобных взаимодействий, сил гравитации, Ван-дер-Ваальсовых или кулоновских взаимодействий.

Самосборка – процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие», как части целого, результирующую сложную структуру.

Самоорганизация может быть использована как механизм создания сложных «шаблонов», процессов и структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, что наблюдался в исходной системе, за счет многочисленных и многовариантных взаимодействий компонент на низких уровнях, на которых существуют свои, локальные, законы взаимодействия, отличные от коллективных законов поведения самой упорядочивающейся системы. Для процессов самоорганизации характерны различные по масштабу

энергий взаимодействия, а также существование ограничений степеней свободы системы на нескольких различных уровнях ее организации.

Явления образования упорядоченных структур и самоорганизации происходят обычно как отклик сложной системы на сильное внешнее воздействие. То, что в этом мире не бывает чудес (кстати, это одна из самых коротких формулировок второго закона термодинамики) – это следствие фундаментальных законов термодинамики, согласно которому беспорядок в изолированной системе стремится увеличиться. Иначе говоря, согласно этому закону, игрушки просто мечтают самопроизвольно оказаться под шкафом, под кроватью и в других непредназначенных для них местах. Они разложатся по коробкам в том случае, если система игрушек перестанет быть изолированной, и в нее начнет приток энергии извне в виде вашей кропотливой работы по уборке комнаты.

Этих законов никто не отменял и в наномире. Если Вы хотите упорядоченно «разложить» молекулы или наночастицы, последние наверняка не будут разделять Ваше желание. Впрочем, бывают ситуации, когда при определенных условиях микро- или нанообъекты вдруг перестают капризничать и *сами* начинают выстраиваться в виде упорядоченных структур. Противоречия с фундаментальными законами природы здесь нет – система в данном случае неизолированная, и на нанообъекты оказывается какое-то внешнее воздействие. Однако в отличие от упомянутых методов, данное воздействие направлено не на конкретную частицу, а на все сразу. Вам не нужно выстраивать требуемую

структуру вручную, помещая нанообъекты в требуемые точки пространства один за другим – создаваемые условия таковы, что нанообъекты делают это сами и одновременно.

Процессы, использующие создание таких особых условий, и называются процессами самосборки, уже сейчас они играют важнейшую роль во многих областях науки и техники.

Подобно атомарным ансамблям и макросферам сферические наночастицы способны спонтанно собираться в упорядоченные агрегаты (сверхрешетки).

Основными причинами такого «слипания» наночастиц являются различные слабые силы (электростатические и капиллярные взаимодействия, поверхностное натяжение), которые, в целом, стремятся уменьшить общую площадь поверхности наночастиц и, следовательно, их поверхностную энергию. Тип организации наночастиц и структура образующегося массива зависят от условий синтеза, диаметра частиц, природы поверхностно-активного вещества и даже от дисперсионной среды. В настоящее время известны, конечно, и примеры того, как с помощью различных методов самосборки удавалось получать полезные упорядоченные структуры из микрочастиц. Для создания особых условий, при которых в конкретной системе происходит самосборка, могут быть использованы гравитационное, электрическое или магнитное поле, капиллярные силы, игра на смачиваемости-несмачиваемости компонентов системы и другие приемы.

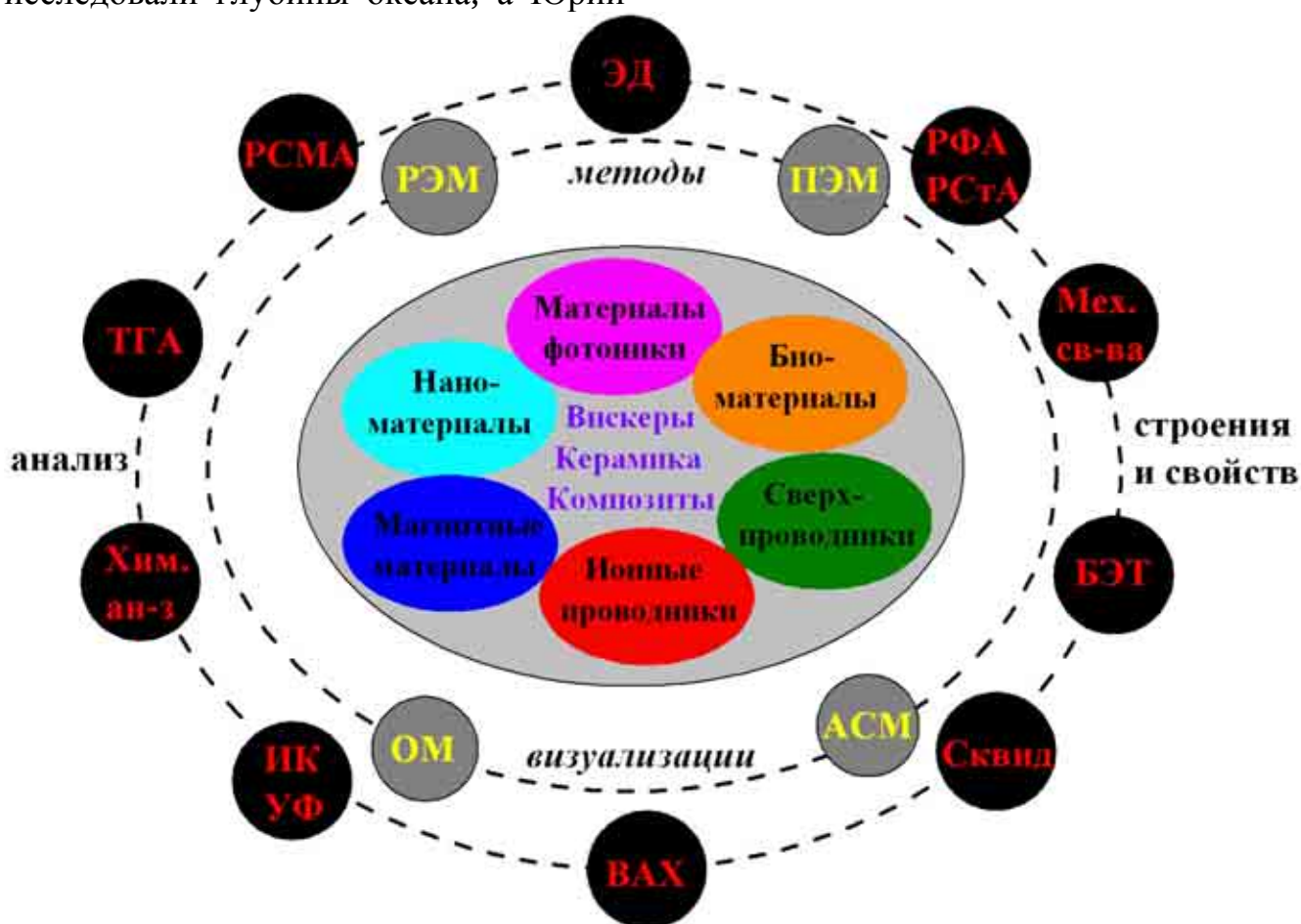
Приведенные примеры показывают, что нанотехнологии – чрезвычайно сложная,

высокопрофессиональная, междисциплинарная область, объединяющая на равных усилия дипломированных химиков, физиков, материаловедов, математиков, медиков, специалистов в области вычислительных методов и др. Лишь междисциплинарные коллективы способны обеспечить нанотехнологический прорыв. В области наноматериалов удивительным образом переплетены как глубоко фундаментальные научные основы, так и прорывные аспекты практического использования человеческих знаний. Развитие нанотехнологий (НТ) внесет большой вклад в формирование основных направлений успешного развития Российской Федерации в ближайшем и более отдаленном будущем. Нанотехнологии, являясь междисциплинарной и «прибороемкой» областью исследований, в отличие от обычных технологий принципиально отличаются повышенной "наукоемкостью" и затратностью, необходимостью интеллектуальной и экспертной деятельности, и поэтому в них резко снижена вероятность обычного пути решения проблем методом "проб и ошибок", который традиционно используется во многих прикладных разработках. Поэтому путь от лаборатории к nanoиндустрии, несомненно, является более сложным, чем при выходе на промышленное производство «обычных» продуктов.

Само возникновение нанотехнологий и исследование наноматериалов глубоко закономерно. Сначала были путешествия, великие географические открытия и новые торговые пути. Человек изучил сполна два измерения нашего пространства -

географические широту и долготу. Затем разнообразные капитаны Немо исследовали глубины океана, а Юрий

Гагарин вышел за рамки Земли - человек начал покорять Космос.



Комплексный подход к исследованию современных материалов. ОМ – оптическая микроскопия, РЭМ - растровая электронная микроскопия, ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия, АСМ - атомно-силовая микроскопия, РСМА - рентгеноспектральный микроанализ, РФА – рентгенофазовый анализ, РСТА - рентгеноструктурный анализ, ЭД - дифракция электронов, ИК – спектроскопия в инфракрасной области, УФ – спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой областях, ТГА – термический анализ, ВАХ – определение вольт-амперных характеристик, СКВИД – измерение магнитных свойств, БЭТ – определение площади поверхности.

Это, несомненно, дало чрезвычайно многое - и перспективы освоения новых горизонтов, и понимание процессов, происходящих на нашей Земле и вне ее, особенно в области освоения новых источников энергии. Людям покорились третье измерение. Потом люди задумались о времени и постепенно научились изучать как геологические и космические события, длящиеся миллиарды лет, так и быстротечные фемтосекундные процессы,

значительны более быстрые, чем, скажем, выстрел или удар молнии. Это было уже четвертое измерение, дающее ключ к пониманию того, как именно все ранее изученные процессы происходят в действительности. На рубеже 20 и 21 веков случилось, наконец, новое чудо - мы вплотную приблизились к покорению пятого измерения - Микромра, что и ознаменовалось возникновением нанотехнологий.

"Гагариным" микрокосмоса был изобретатель первой увеличительной линзы - Левенгук. В настоящий момент даже самые дорогие оптические микроскопы, увы, для визуализации нанообъектов неприемлемы из-за малого достижимого увеличения, которое должно составлять не тысячу крат (это предел оптических микроскопов), а сотни тысяч и миллионы раз. Так, типичные нанообъекты в сотни и тысячи раз меньше бактерий, которые наблюдал Левенгук. Они во столько же раз меньше нас с вами, во сколько раз человеческое тело меньше планеты Земля. Поэтому сейчас бороздить просторы микромира могут лишь те, кто обладает дорогим оборудованием - наисовременнейшими электронными и атомно-силовыми микроскопами, которые, в отличие от оптических микроскопов, стоят сотни тысяч и даже миллионы долларов. И даже этого мало - этим оборудованием нужно уметь профессионально пользоваться. В то же время, добиться стадии визуализации - необходимо, но совершенно недостаточно для принадлежности к исследователям наномира. Для продвижения в этом направлении необходимо сочетание новых идей, современного оборудования и поддержки академического сообщества, государства или крупных корпораций.

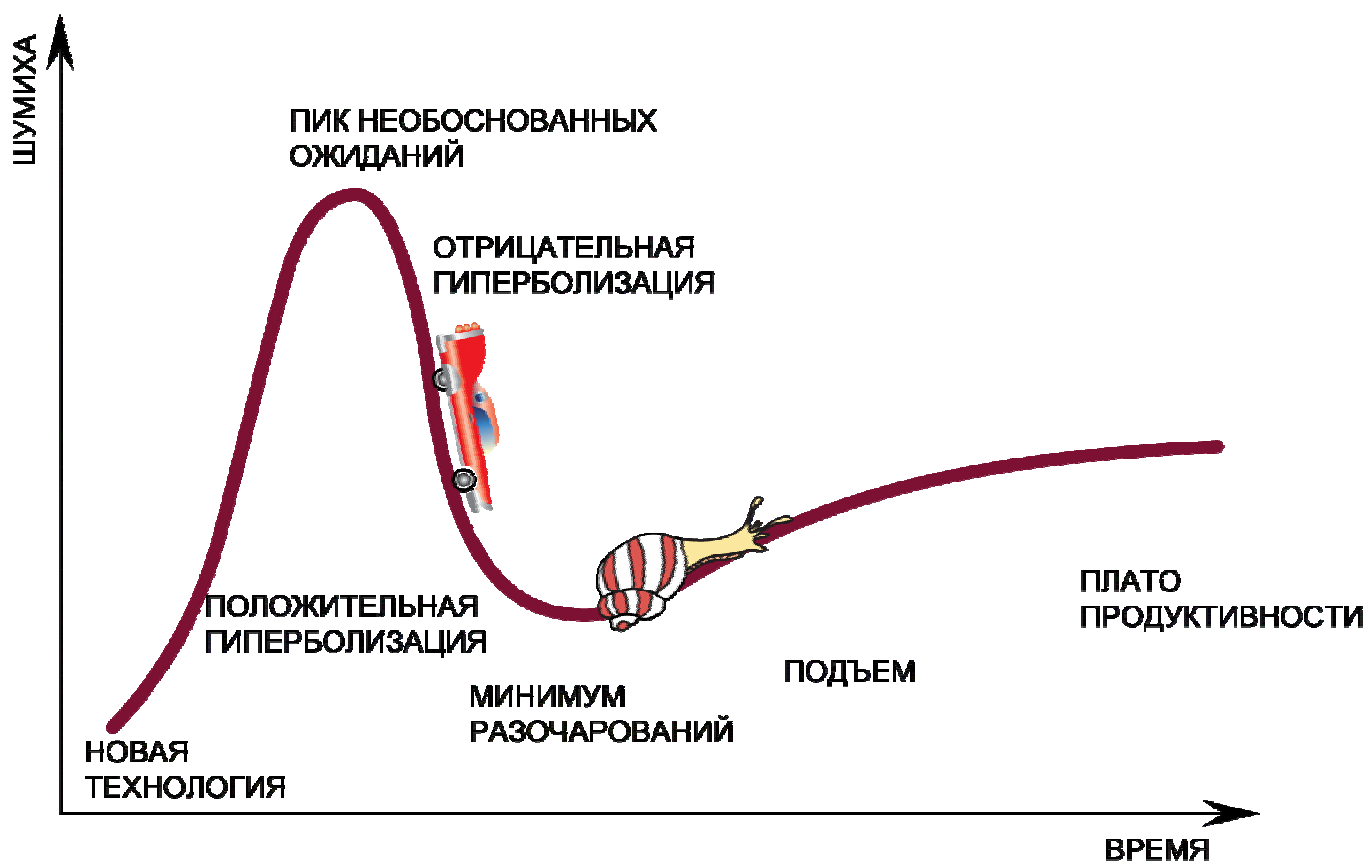
Нанотехнологии имеют различный смысл, значимость и наукоемкость в зависимости от их **практического приложения** к той или иной области человеческой деятельности. Иными словами, нанотехнологии применимы в различной степени практически во всех значимых областях, однако методы и целесообразность их применения, а также способы использования их

результатов могут кардинально различаться.

Исследование микро- и наномира современных материалов не только приносит глубокое эстетическое удовлетворение от созерцания его приоткрывшихся тайн, но и дает возможность существенно упростить путь их создания. Здесь собрана фотогалерея избранных микроструктур перспективных классов современных неорганических материалов и наноматериалов. В настоящее время в связи с бурным развитием технических возможностей, которые еще совсем недавно были не более, чем мечтой многих ученых, все большее значение приобретают различные методы визуализации микроструктуры материалов - как на уровне сотых и тысячных долей миллиметра (ОМ, РЭМ), так и на наноуровне - то есть на шкале размеров всего десятков или сотен атомов (АСМ, ПЭМ).

Красота, как известно, обманчива, поэтому в инструментальном плане исследования микроструктуры материала должны дополняться мощным комплексом других методов физико-химического анализа: состава (РСМА), структуры (РФА, РСтА, ЭД, ИКС, УФС) и свойств (ТГА, ВАХ, СКВИД, БЭТ и пр.).

Микроструктурные исследования, сколь бы эффектными они ни были, должны быть информативными в целом для исследования того или иного типа материалов, а не являться самоцелью. Анализ микроструктуры может играть также ключевую роль в понимании механизмов и контроле процессов формирования материалов с желаемыми характеристиками в силу существования фундаментальных корреляций типа «состав - структура-микроструктура - свойства».



Развитие реакции общества на новую технологию.

Отправной точкой развития нанотехнологий обычно считают легендарную лекцию Нобелевского лауреата Р. Фейнмана «Там внизу еще много места» («There's Plenty of Room at the Bottom»), прочитанной в Калифорнийском университете на рождественском вечере 29 декабря 1959 г., в которой он предлагал манипулировать отдельными атомами для создания очень малых объектов с необычными свойствами. Эта идея была реализована в дальнейшем благодаря созданию сканирующего туннельного микроскопа (Г. Биннинг, Г. Рорер, 1981 г.) и атомно-силового микроскопа (Цюрихское отделение IBM, 1986 г.). Однако многие фундаментальные исследования, без которых было бы немыслимо развитие современных нанотехнологий, проводились на протяжении десятилетий научными школами

академиков В.А. Каргина, П.А. Ребиндера, Б.В. Дерягина и Нобелевского лауреата Ж.И. Алферова. Было бы несправедливо замалчивать пионерские работы В.Б. Алесковского по развитию методов «химической сборки», т.е. послойного (layer-by-layer) синтеза, заложившие начало успешно функционирующей и сейчас Санкт-Петербургской научной школе (С.И. Кольцов, А.А. Малыгин, И.В. Мурин, В.М. Смирнов, В.П. Толстой). Несомненным для своего времени достижением является создание и практическое внедрение в атомную энергетику оригинальных технологий получения ультрадисперсных (нано-) порошков, выполненное группой советских ученых под руководством И.Д. Морохова (И.Д. Морохов, Л.И. Трусков, С.П. Чижик, Ультрадисперсные металлические среды. Атомиздат, Москва, 1977г.).

Примерно к тому же времени относятся фундаментальные исследования научной школы академика И.В. Тананаева, впервые предложившего дополнить классические диаграммы «структура-свойство» координатой дисперсности (Физико-химия ультрадисперсных систем. Под ред. И.В. Тананаева. Наука. Москва, 1987 г.), а также оригинальные исследования акад. И.И. Моисеева и М.Н. Варгафтика по созданию так называемых «гигантских кластеров» палладия, ядро которых насчитывает около 600 атомов металла. Следует также назвать научные группы, которые возглавляли Р.А. Андриевский, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко, Р.З. Валиев, С.П. Губин, Б.В. Дерягин, А.Л. Ивановский, Ю.А. Котов, И.В. Мелихов, И.И. Минкин, А.Д. Помогайло, А.И. Русанов, И.П. Суздалев, А.Ю. Цивадзе и многие другие. В 1996 г. М.А. Ананяном был создан институт нанотехнологий, а в 2001 г. – концерн «Наноиндустрия».

По целому ряду причин активность российских ученых в области нанотехнологий и наноматериалов равно как и в других научных направлениях значительно сократилась в последние десятилетия прошлого века. Парадокс заключается в том, что именно в этот период за рубежом, в первую очередь в США и в Японии, были сделаны важные открытия, включая создание объемных фотонных кристаллов с запрещенной оптической зоной (Яблонович, 1991 г.), синтез углеродных нанотрубок (Ижима, 1991 г.), а в дальнейшем и нанотрубок BN (Чопра, 1995 г.), MoS_2 и WS_2 (Тенне, 1995 г.), V_2O_5 (Ажайян, 1995 г.), TiO_2 (Хойер, 1996 г.). В этот же период были предприняты попытки создания

молекулярных переключателей и измерения электропроводимости отдельных молекул, продемонстрирован полевой транзистор на углеродной нанотрубке, продолжены исследования по сборке молекул на металлической поверхности.

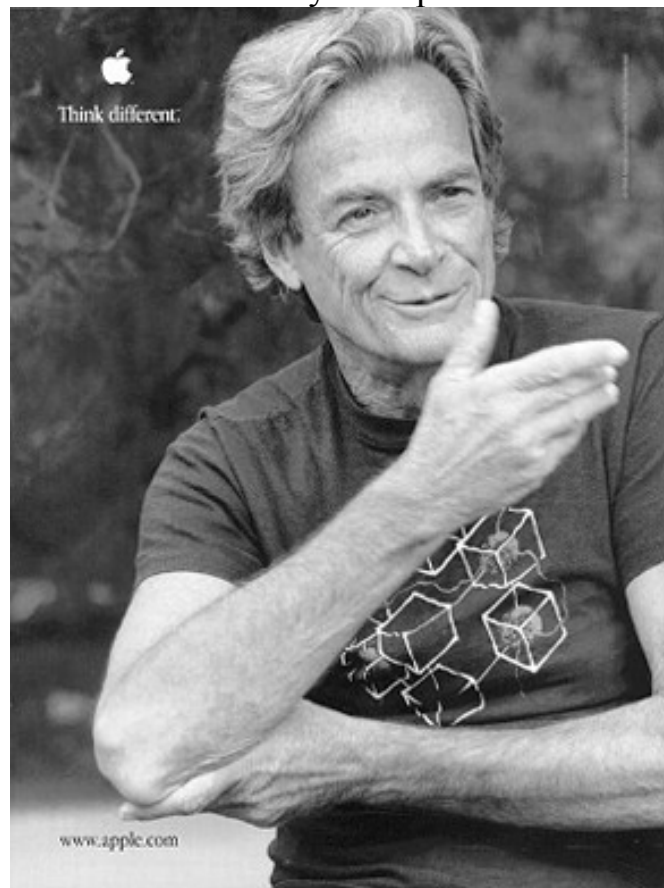
Акт об исследованиях и развитии нанотехнологий в XXI веке, подписанный президентом Бушем в 2003 г, предполагал фронтальное решение проблем нанотехнологии как в фундаментальном, так и в прикладном направлениях с выделением свыше тысячи направлений поиска, объединенных вокруг наноэлектроники, нанобиотехнологии, молекулярной электроники, наноэлектромеханики, наноэнергетики, оптоэлектроники, создания новых поколений функциональных и конструкционных наноматериалов, наноматериалов для медицины, машиностроения и робототехники, компьютерных технологий, экологии, авиации, систем безопасности и борьбы с терроризмом.

В общем случае цикл развития любой технологии (или идеи) начинается со значительного интереса, который возбуждается в обществе (в развитии нанотехнологий в США этому этапу соответствует появление Национальной Нанотехнологической Инициативы). Общественная реакция проходит через «пик» необоснованных ожиданий, на этом этапе большие деньги в основном получают организаторы различных рекламных компаний, конференций и издатели научно-популярной рекламной литературы. Однако затем происходит разочарование и резкое падение популярности. На следующем

этапе более или менее положительное отношение общества или хотя бы его части восстанавливается, и технология выходит на «плато продуктивности». На этом этапе большая часть спекуляций заканчивается, и начинается упорная и успешная работа профессионалов, которая действительно приводит к впечатляющим результатам. В настоящий момент общественная реакция находится на подъеме, и, очевидно, уже близка к «пику необоснованных ожиданий». Если общественные ожидания будут расти так же быстро, то неизбежное разочарование в радужных иллюзиях, ореолом которых окружены нанотехнологии, приведет к тому, что нанотехнологии надолго потеряют доверие людей. К сожалению, необходимо констатировать, что так как большая часть общества недостаточно образованна в научно-технической области, лишь немногие могут отличить действительно выдающиеся перспективы от преувеличений, делаемых в рекламных целях или от разного рода спекуляций.

Начнем с ученых, деятельность которых инициировало само появление нанонауки и нанотехнологии. И хотя термин «нанотехнологии» впервые появился в литературе с легкой руки японского инженера Н.Танагучи в 1974г., идеологические установки этой новой науки были впервые сформулированы, как отмечалось выше, выдающимся физиком-теоретиком, одним из активных участников атомного проекта, Нобелевским лауреатом Р.Фейнманом. Тем самым Р.Фейнман намного предвосхитил появление техники, позволявшей реально осуществлять процессы создания структур на

атомном уровне, названные им технологией «снизу – вверх».

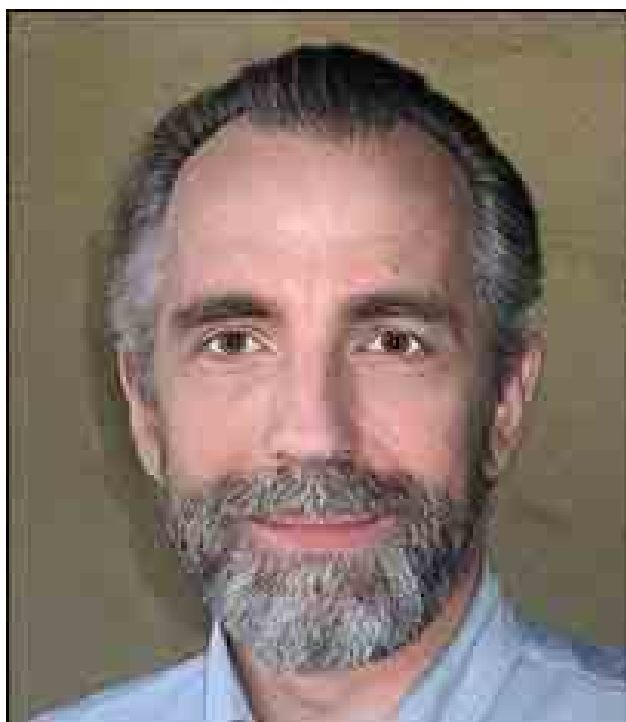


Ричард Фейнман, лауреат Нобелевской премии 1965 года в области физики.

Справедливости ради следует сказать, что инициатором процессов, породивших нанобум, стал не Р.Фейнман, известный хорошо лишь среди ученых, а Э.Дрекслер, автор скандально знаменитой книги «Машины созидания: наступление нанотехнологической эпохи», опубликованной в 1986г. и широко разрекламированной Б. Джоем в статье «Будущее не нуждается в нас». В книге Э. Дрекслера были показаны блестящие перспективы развития nanoиндустрии и, вместе с тем выдвинута идея т.н. «серой слизи», смертельно напугавшая общество.

И хотя позже (2004г.) Э.Дрекслер отказался от идеи ассемблеров, способных воспроизводить самих себя,

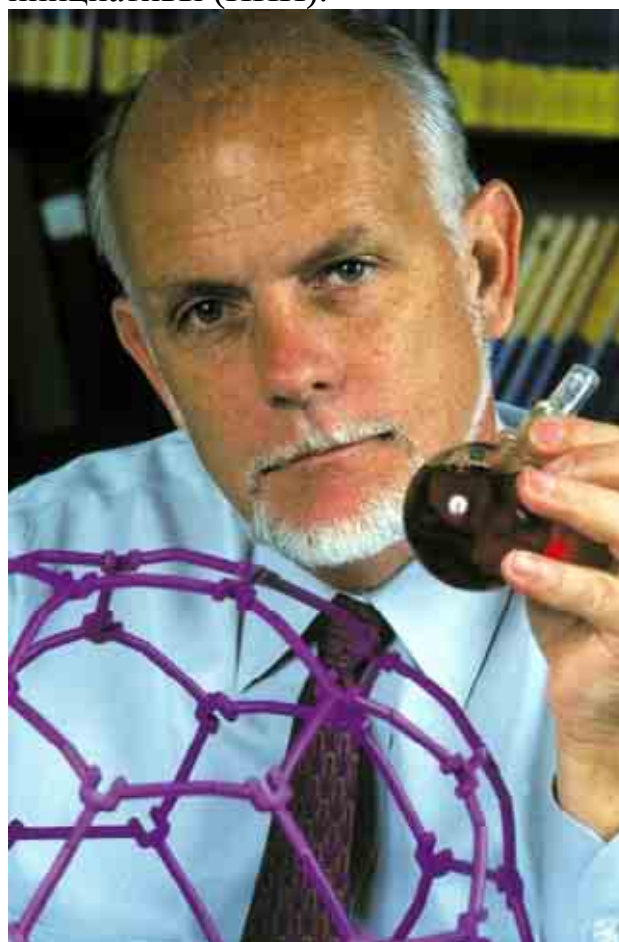
именно он и его довольно многочисленные последователи оказались ответственными за то, что в мире сейчас существуют два принципиально различных подхода к нанотехнологиям. Один, связанный с деятельностью промышленных корпораций, университетских и национальных лабораторий, базируется на достижениях химии, физики, материаловедения и ведет к революционному технологическому прорыву. Другой основан на представлениях научной фантастики о возможностях революционизировать человеческие способности благодаря развитию нанотехнологий, как на благо, так и во вред всем нам.



Эрик Дрекслер

Естественно, что последний подход оказывает значительно большее внимание на большинство людей, не имеющих специального научного или технического образования. И все же следует признать, что именно амбициозные идеи Э.Дрекслера о перспективности молекулярной

индустрии, основанной на процессах механической сборки наноструктур с уникальными свойствами, растиражированные его многочисленными последователями, привлекли внимание как бизнеса, так и влиятельных конгрессменов и советников президента США к нанотехнологиям и привели в конечном счете к появлению т.н. Национальной нанотехнологической инициативы (ННИ).



Ричард Смолли, лауреат Нобелевской премии как один из авторов открытия фуллеренов

Самыми активными и последовательными оппонентами Э.Дрекслера стали профессор Гарвардского университета Д.Уайдсайдс и Нобелевский лауреат Р.Смолли. Первый из них обратил внимание на то, что способные к саморазмножению бактерии имеют

размер от одного до трех микрон, но не нанометров. Это позволяет им иметь достаточно сложную молекулярную структуру, обеспечивающую возможность осуществления процессов обмена веществом и энергией с окружающей средой и запрограммированную способность воспроизводить самих себя.

Нанороботы же имеют слишком малый размер и относительно примитивную молекулярную структуру, недостаточную для осуществления функций самовоспроизводства. Конечно, возможна определенная аналогия нанороботов и вирусов, имеющих функцию саморазмножения, которая использует биологический код, записанный на биополимере, однако за всю историю Человечества «биологические аналоги нанороботов» не смогли (да и не могли принципиально) превратить Землю в «серую слизь».

Действенным средством избежать различных заблуждений, связанных с возникновением и развитием нанотехнологий, может служить развитие популяризации научных знаний и, главное, развитие образовательной системы, способной подготовить новое поколение талантливых специалистов в данной междисциплинарной и наукоемкой области. Этой цели служит, в том числе, и настоящая брошюра, в которой фотографии собраны в отдельные циклы, которым предшествуют короткие пояснения. В ряде случаев в конце пояснений приводятся фамилии авторов данного раздела, а также 1-2 публикации группы, где можно найти основные детали проведенной работы. Авторы образцов, фотографий и комментариев

к разделам: А.Г.Вересов, А.В.Гаршев, В.И.Путляев, Е.А.Гудилин, А.В.Лукашин, А.А.Елисеев, И.В.Колесник, А.С.Синицкий, В.В.Абрамова, А.Е.Чеканова, Д.М.Иткис, А.В.Григорьева, Д.В.Семененко, М.Г.Козлова, П.Е.Казин, Д.Д.Зайцев, Б.Р.Чурагулов, Ю.В.Коленько, В.К.Иванов, А.А.Шапоров, А.Н.Баранов, Р.Б.Васильев, О.Котова, А.Р.Кауль, К.С.Напольский, Н.А.Саполетова и другие.



Церемония награждения призеров конкурса «Наука-обществу-2005» (вверху): министр образования и науки А.А.Фурсенко и асп. ФНМ МГУ А.В.Григорьева–спецприз минобрнауки

Часть фотографий участвовала в конкурсе научной фотографии, ежегодно организуемом факультетом наук о материалах МГУ в рамках Фестивалей науки. Специальный раздел посвящен анализу данных сканирующей зондовой микроскопии, в котором приводятся фотографии – победители совместного конкурса компании НТ МДТ и портала «Нанометр» (www.nanometer.ru).



Синтез и анализ подавляющего большинства образцов проведен на ФНМ МГУ и Химфаке МГУ с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование», а также в сотрудничестве с исследователями SRL ISTECH (Япония), ACCESS e.V., INNOVENT e.V. (Германия), Университета Бохума (Германия). Более подробная информация о ЦКП приведена в конце брошюры.

Авторы выражают благодарность за поддержку проекту «Формирование системы инновационного образования в МГУ им. М.В.Ломоносова», Федеральной Целевой Научно-Технической Программе, Российскому Фонду Фундаментальных Исследований, а также газете «Поиск», компании НТ МДТ и «Микромаш», portalу «Нанометр» за предоставленные материалы.

Список литературы

1. David M. Berube "Nano-Hype: The Truth Behind the Nanotechnology Buzz",



Фотографический материал настоящей брошюры также использовался для подготовки заданий в рамках I и II Всероссийских олимпиад «Нанотехнологии-прорыв в будущее!» в 2007-2008 гг.

(New York, USA, Prometheus Books 2006, 521 pp.)

2. Ю.Д.Третьяков, Проблема развития нанотехнологий в России и зарубежом, Вестник РАН, н.1, т.77, 2007, сс.3-10.

3. K.Eric Drexler, Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology, Doubleday, 1988, [ISBN 0-385-19973-2](https://www.doubleday.com/products/engines-of-creation)

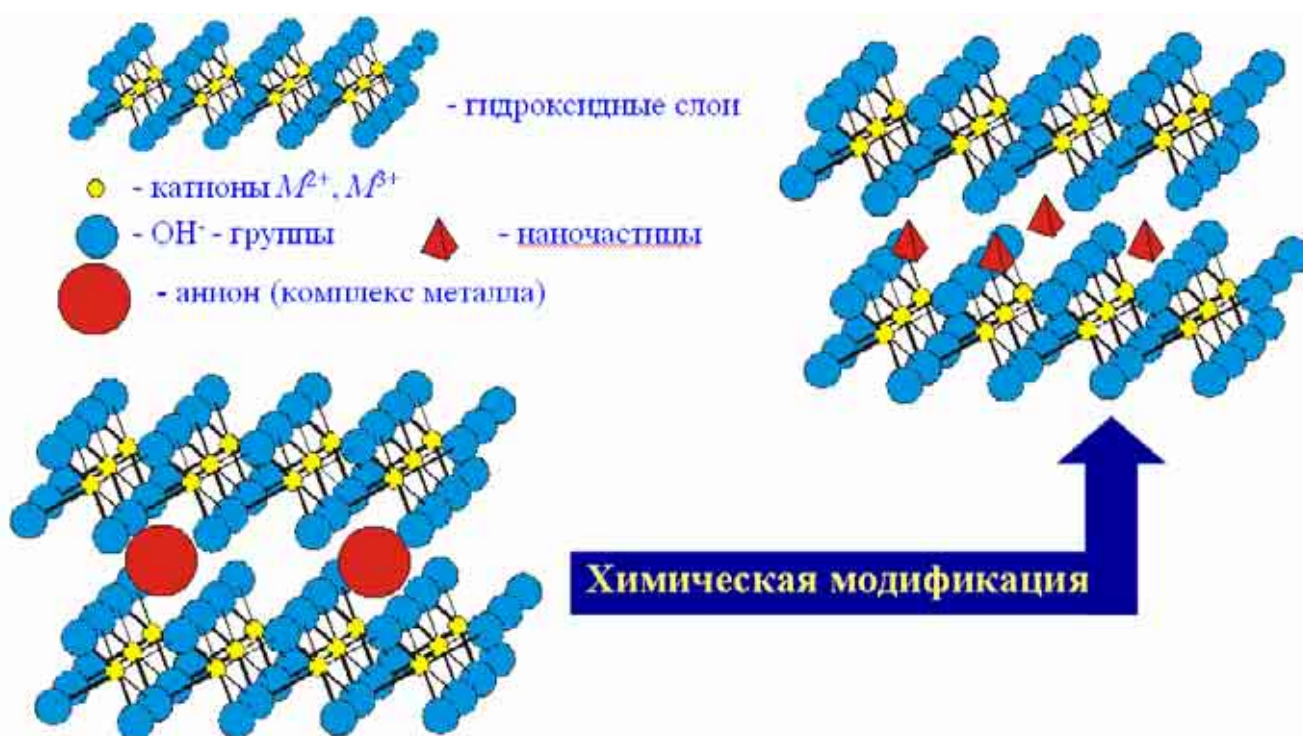
4. Международный журнал альтернативной энергетики и экологии, н.1, 2008.

2. УДИВИТЕЛЬНЫЕ (НАНО)ЧАСТИЦЫ

Слоистые двойные гидроксиды

Одной из самых интересных концепций получения нанокомпозитных материалов с заданными физико-химическими свойствами является использование двумерных твердофазных нанореакторов, что связано с химической модификацией замещенных слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Эти соединения по своей структуре похожи на природную глину и состоят из гидроксидных Mg и Al-содержащих слоев, которые

позволяют проводить формирование наночастиц в межслоевом пространстве. При этом реакционная зона ограничена гидроксидными слоями, что создает условия для синтеза нанофазы, сходные с условиями синтеза в двумерном нанореакторе. Наличие у СДГ целого ряда уникальных свойств открывает широкие возможности к дизайну нанокомпозитных материалов на их основе.

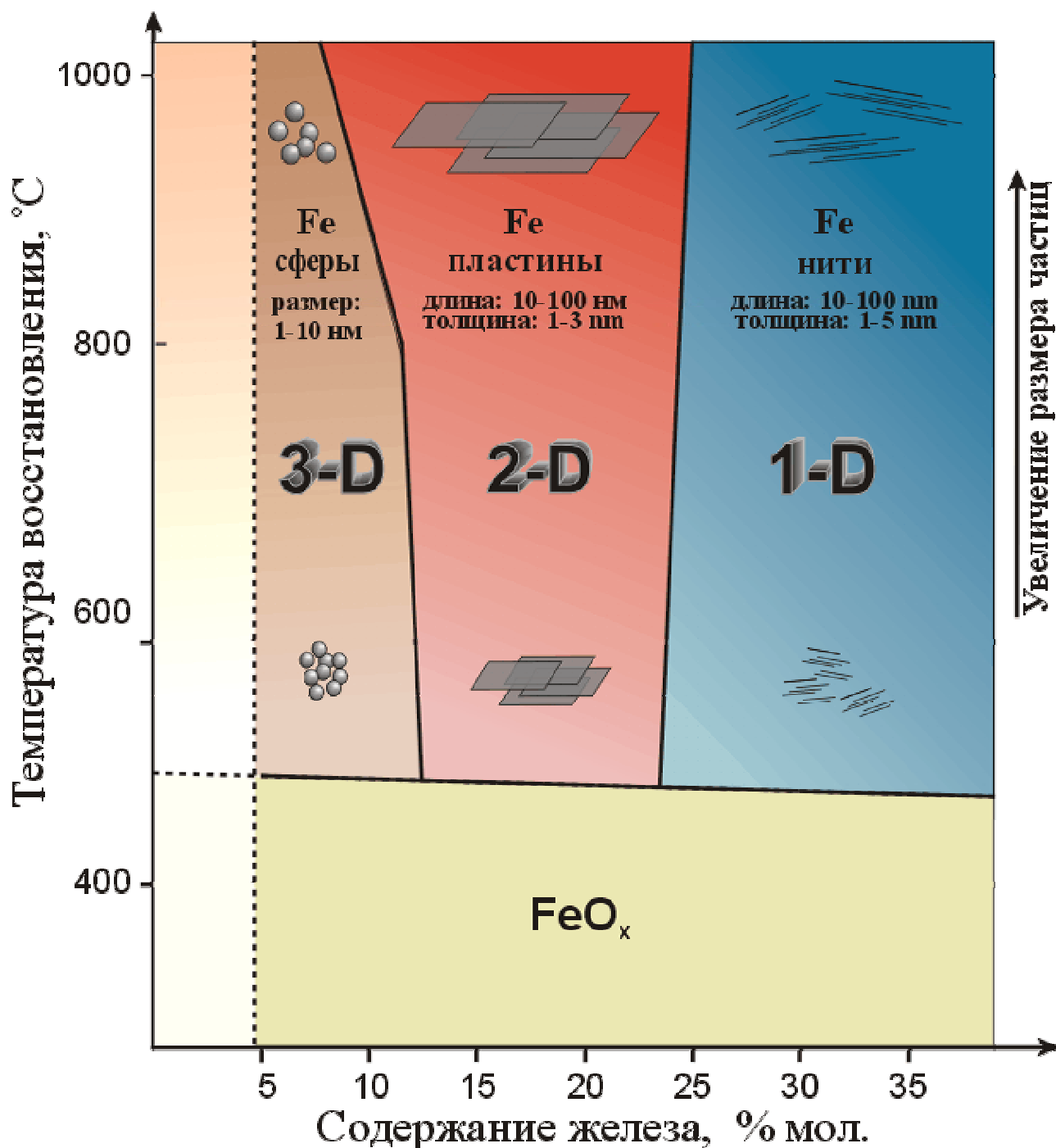


Структура слоистых двойных гидроксидов.

Так, была обнаружена возможность формирования магнитных нанокомпозитов на основе железа, кобальта и никеля, в которых наночастицы металла обладают заданной анизотропией. В зависимости от состава исходных анион-замещенных СДГ наблюдается формирование наночастиц металла различной размерности - от одномерных до трехмерных. Увеличение содержания комплекса в СДГ-матрице приводит к понижению размерности формирующихся наноструктур и к увеличению фактора анизотропии. В то же время температура восстановления практически не влияет на морфологию образующихся наночастиц: при повышении температуры увеличиваются лишь средние размеры наночастиц, а соотношение линейных размеров друг к другу изменяется незначительно.

Варьируя температуру восстановления, можно в достаточно широких пределах изменять размеры формирующихся наночастиц. Аналогичное поведение системы было также подтверждено на примере платиносодержащих СДГ, восстановление которых протекает при более низкой температуре, когда не происходит дегидратация СДГ-матрицы. В то же время, на примере получения наноструктур на основе оксидов железа была показана возможность управления фазовым составом и свойствами наночастиц в матрице с сохранением их морфологии в процессе синтеза.

На примере полупроводниковых нанокомпозитов (MS/Mg-Al-O , $\text{M}=\text{Pb}, \text{Zn}, \text{Cd}$) изучено влияние способа химической модификации анион-замещенных СДГ на свойства синтезируемых композитов.



Образование частиц различной морфологии в системе Mg-Al-Fe(edta)⁻.

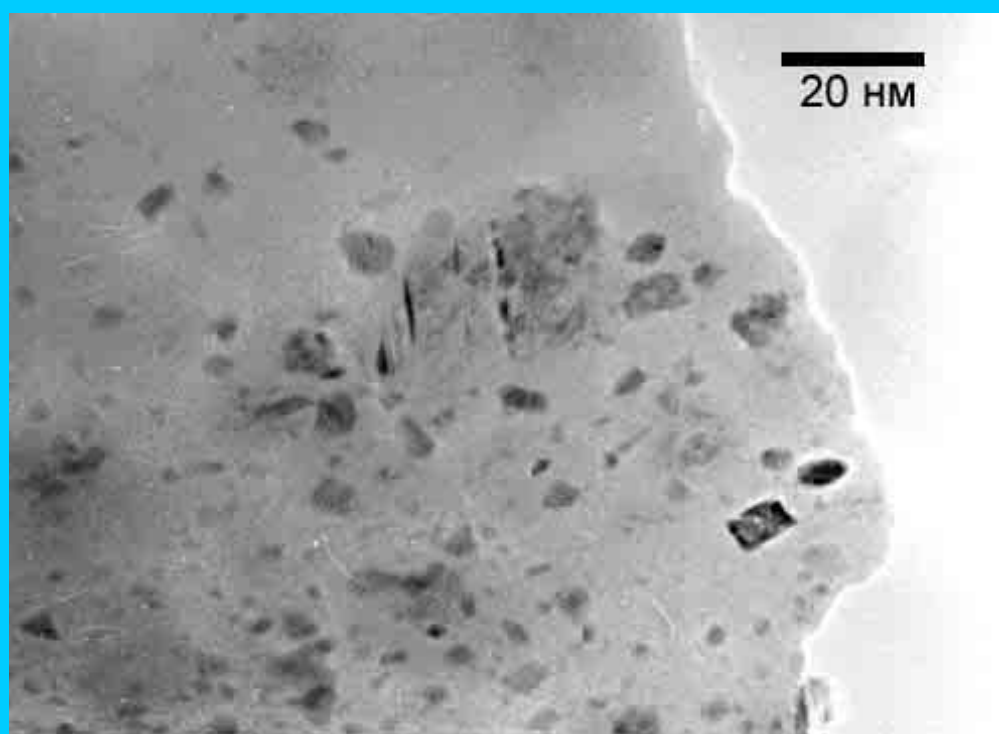
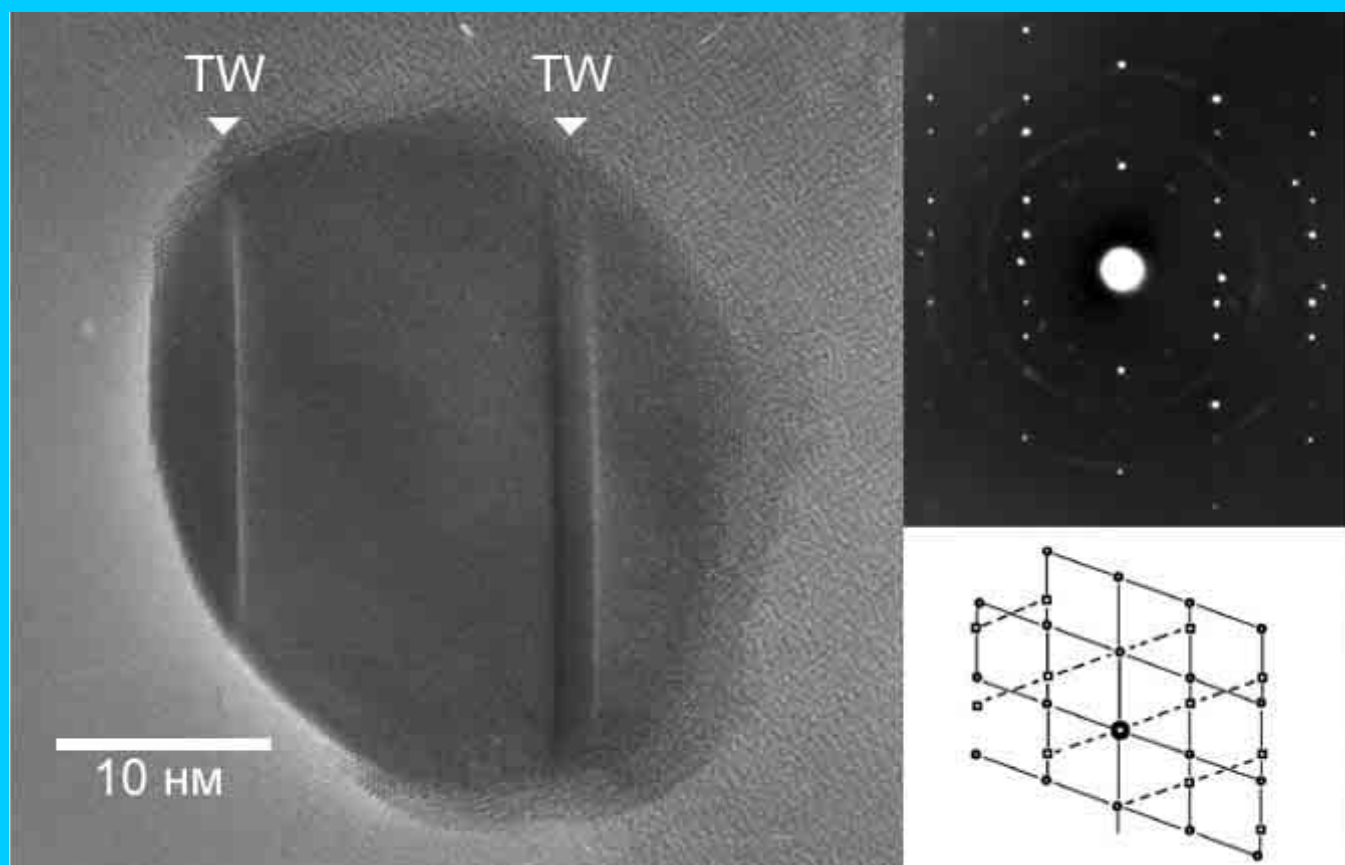
С помощью электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что при УФ-облучении СДГ с интеркалированным комплексом $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ происходит формирование наночастиц PbS в аморфной оболочке, в то время, как при термической модификации СДГ с интеркалированным тиосульфатным комплексом свинца формирование оболочки вокруг наночастиц PbS не наблюдается. Было показано, что в спектре поглощения нанокмпозитов с наночастицами в оболочке имеются дополнительные экситонные переходы, которые, как правило, не фиксируются в спектрах PbS. Кроме того, образцы, полученные действием УФ-излучения, характеризуются

интенсивностью люминесценции в видимой области.

Для нанокмпозитов PbS/СДГ впервые показана возможность синтеза наноструктур с использованием метода обратимой деструкции СДГ на отдельные гидроксидные слои. Этот метод позволяет значительно лучше контролировать морфологию коллоидных частиц на первом этапе синтеза, а их интеркаляция в СДГ предотвращает процесс агрегирования и защищает от внешних воздействий.

к.х.н. А.В.Лукашин,
к.х.н. А.А.Елисеев,
группа наноматериалов

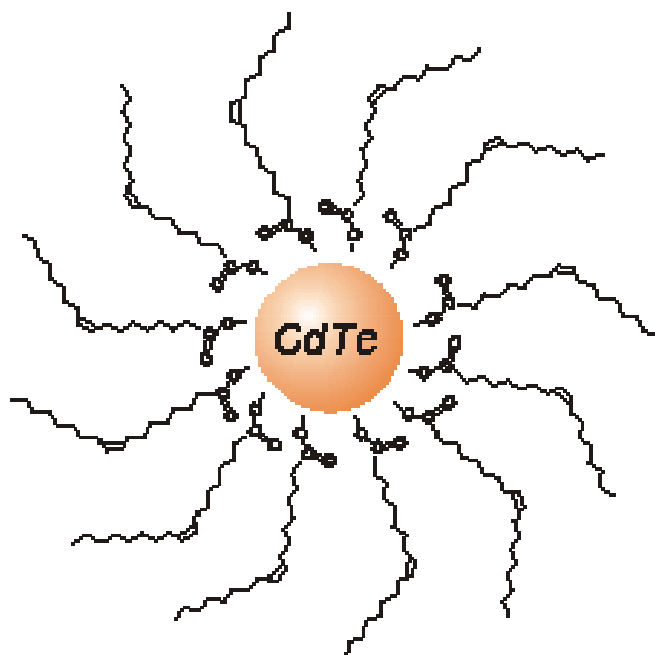
«Сиамские близнецы (nanotwins)». Редкий случай наличия двойникового дефекта в наночастице – квантовой точке полупроводника сульфида свинца. Наноккомпозит PbS/СДГ, полученный фотолизом при использовании ультрафиолетового света. Две темных полосы на фотографии – границы двойникового в нанокристалле. (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения и микродифракция)



Электронная микрофотография образца наноккомпозита PbS/СДГ, полученного методом обратимой реструктуризации СДГ.

Квантовые точки

Мир полон слухов о квантовых точках. Для них пророчат множество применений – от новых лазерных устройств до маркеров раковых клеток. Квантовые точки существуют на самом деле и являются одним из важнейших классов наноматериалов. Так, стабилизированные нанокристаллы полупроводников (CdSe, CdTe, CdS, PbSe, PbTe) представляют собой так называемые *коллоидные квантовые точки*.



Схематическое изображение коллоидной квантовой точки.

В таких системах неорганическое полупроводниковое ядро покрыто “шубой” из длинноцепочечного стабилизатора, что обеспечивает отсутствие агрегации и возможность образования коллоидных золей в неполярных растворителях. Размер нанокристаллов находится в диапазоне 2-8 нм, в зависимости от материала и условий получения. В отсутствии растворителя (при высушивании капли золя) формируется плотноупакованная система нанокристаллов. В промежутке между нанокристаллами как раз находятся “шубы” из олеиновой кислоты, которые прозрачны для электронного пучка. В то же время само ядро обладает упорядоченной кристаллической структурой и может давать дифракцию электронного пучка.

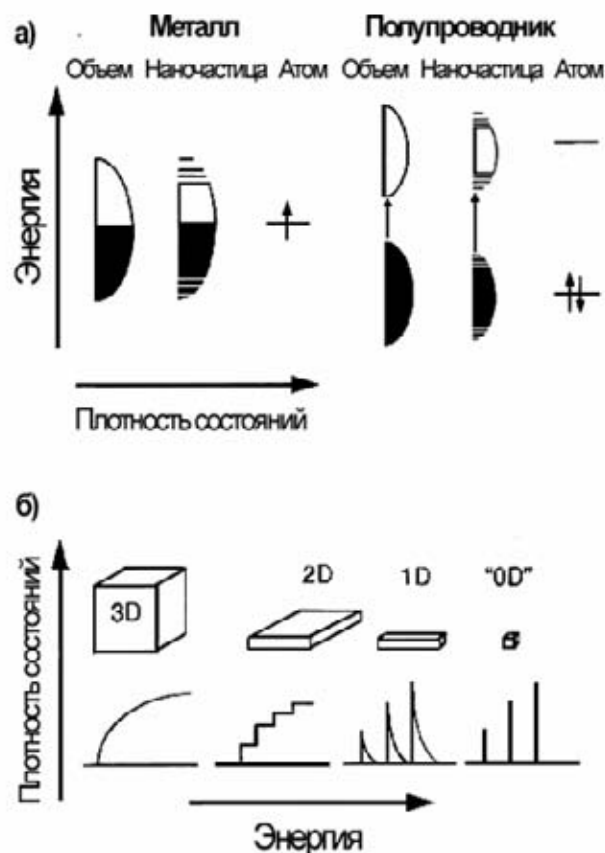


Схема энергетических уровней для объемного полупроводника и нанокристалла.

Огромный интерес к квантовым точкам вызван дискретным характером энергетического спектра электронов, что отличает их от объемных полупроводников с непрерывным спектром носителей заряда. Этот эффект возникает по причине пространственного ограничения движения носителей заряда в квантовой точке в 3-х измерениях. Появление дискретных уровней приводит к изменению таких фундаментальных свойств вещества, как длина волны люминесценции и поглощения. Возможность управления зонной структурой и, таким образом, контроля оптических свойств при варьировании размера нанокристалла позволяет создать на их основе новые люминесцентные материалы, лазеры с перестраиваемой длиной волны, биологические метки и различные оптоэлектронные системы, включая светодиоды, плоские светоизлучающие панели, солнечные батареи. Визуально люминесценция образцов золей квантовых точек полупроводника CdSe с разным диаметром приводит к получению практически всего видимого спектра излучения на одном и том же веществе.

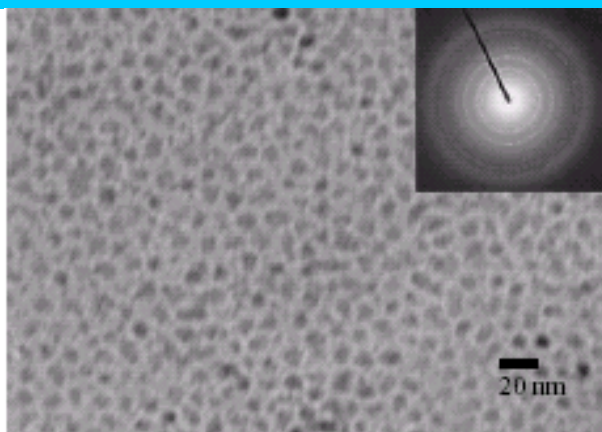
Важно отметить, что люминесцентные свойства не ограничиваются только видимым диапазоном. Можно, например, получить люминесценцию также и в ультрафиолетовой или инфракрасной областях спектра, что делает такие материалы необычайно привлекательными для практических приложений.

к.х.н. Р.Б.Васильев,
лаборатория диагностики
неорганических материалов

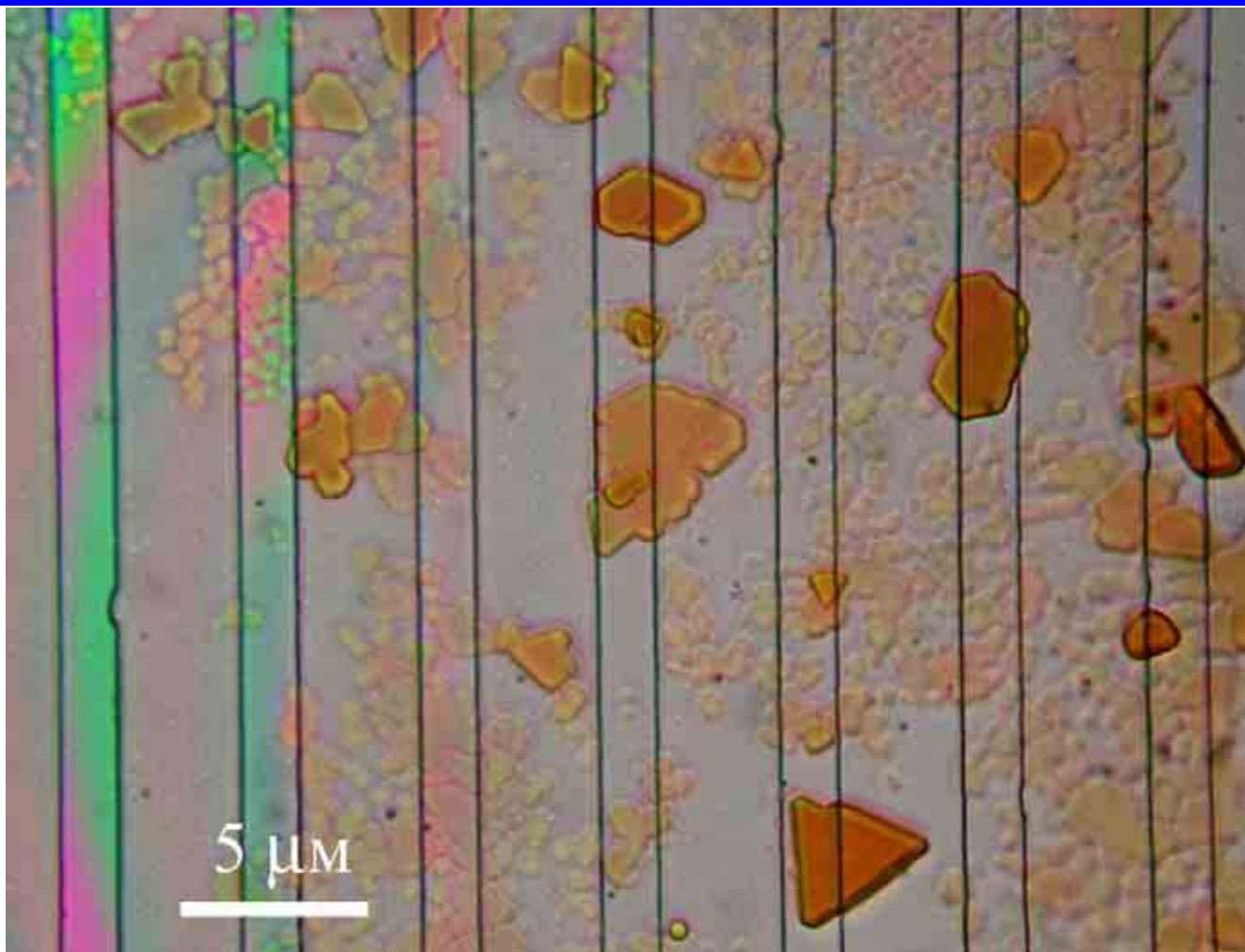
R.B.Vasiliev, S G Dorofeev, D N Dirin, D A Belov, T A Kuznetsova, Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid, Mend. Comm., 2004, 14 (4), 169-171.

Г.А.Шандрюк, А.В.Ребров, Р.Б.Васильев, С.Г.Дорофеев, А.С.Мерекалов, А.М.Гаськов, Р.В.Тальрозе. Стабилизация наночастиц селенида кадмия в жидкокристаллическом полимере. Высокомолекулярные соединения, серия Б, 2005, 47(10), с.1879-1881.

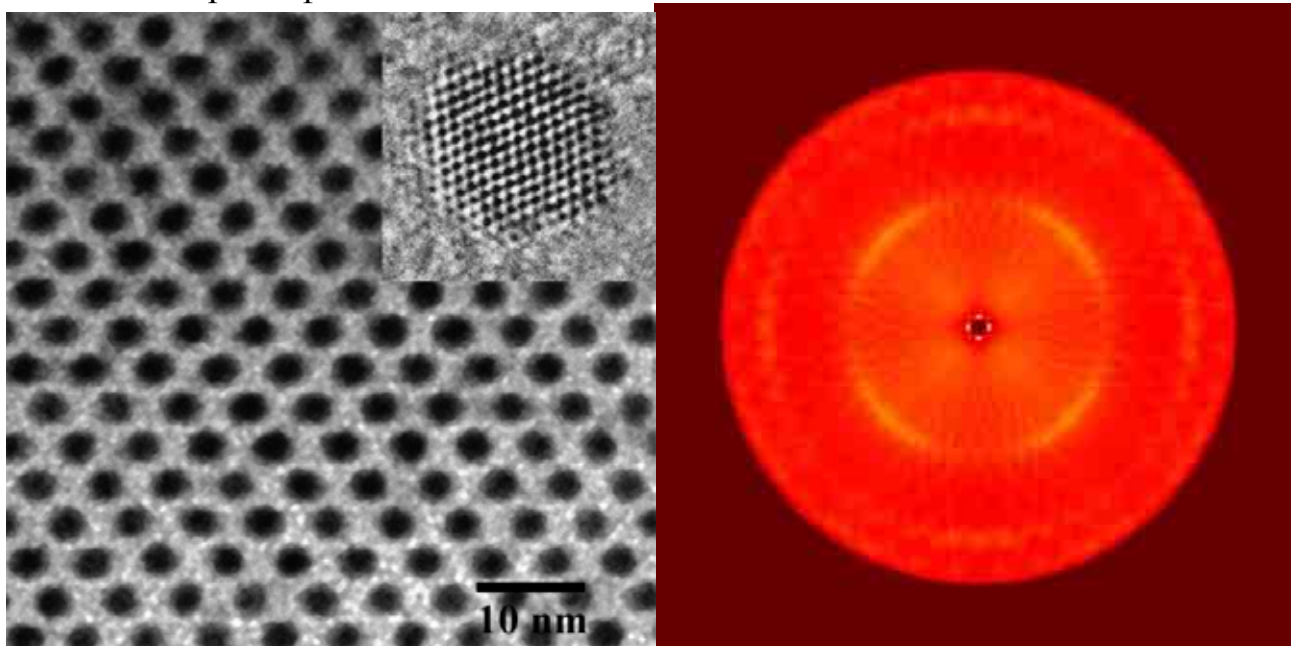
«Нанорадуга». Фотография образцов коллоидных квантовых точек на основе CdSe. Золь CdSe без подсветки (вверху) и его люминесценция под действием ультрафиолета (внизу). Различия в цветности обусловлены различиями в размере наночастиц (так называемый «голубой сдвиг») (*макросъемка*)



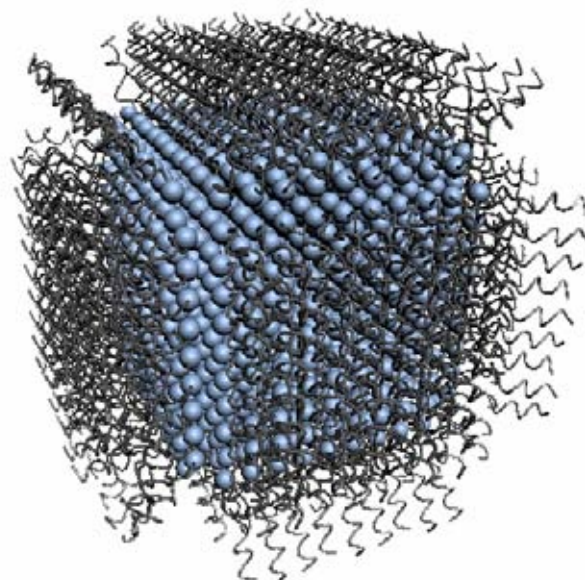
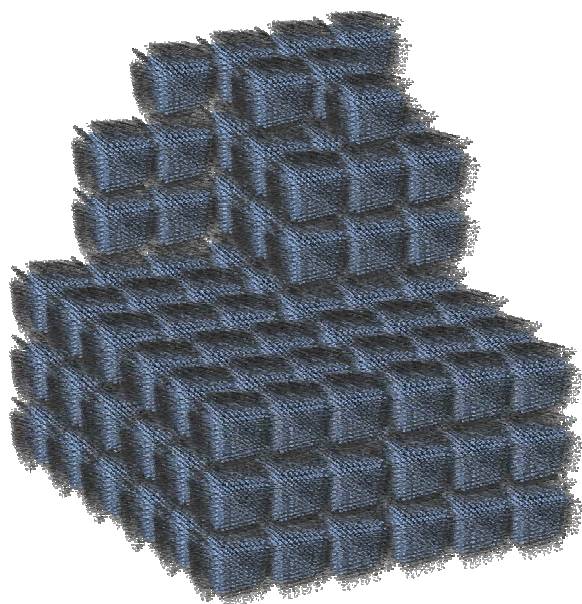
Микрофотография высушенной капли золя нанокристаллов PbSe (*просвечивающая электронная микроскопия и микродифракция*)



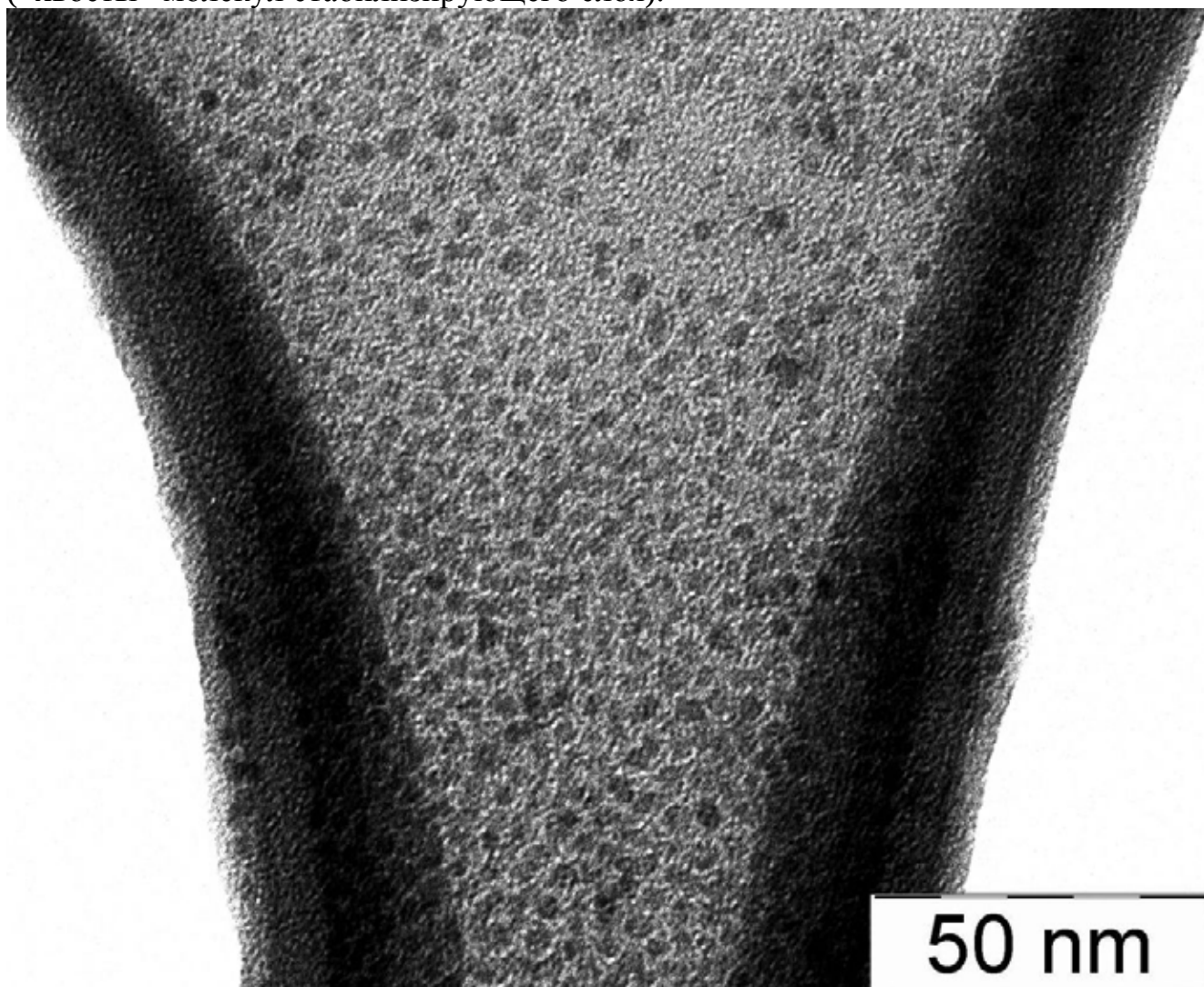
Графотекстурирование коллоидных кристаллов, формирующихся из моноразмерных квантовых точек, на поверхности кремния с искусственным полосчатым рельефом.



Сверхрешетка (просвечивающая электронная микроскопия) и картина дифракции для коллоидного кристалла.

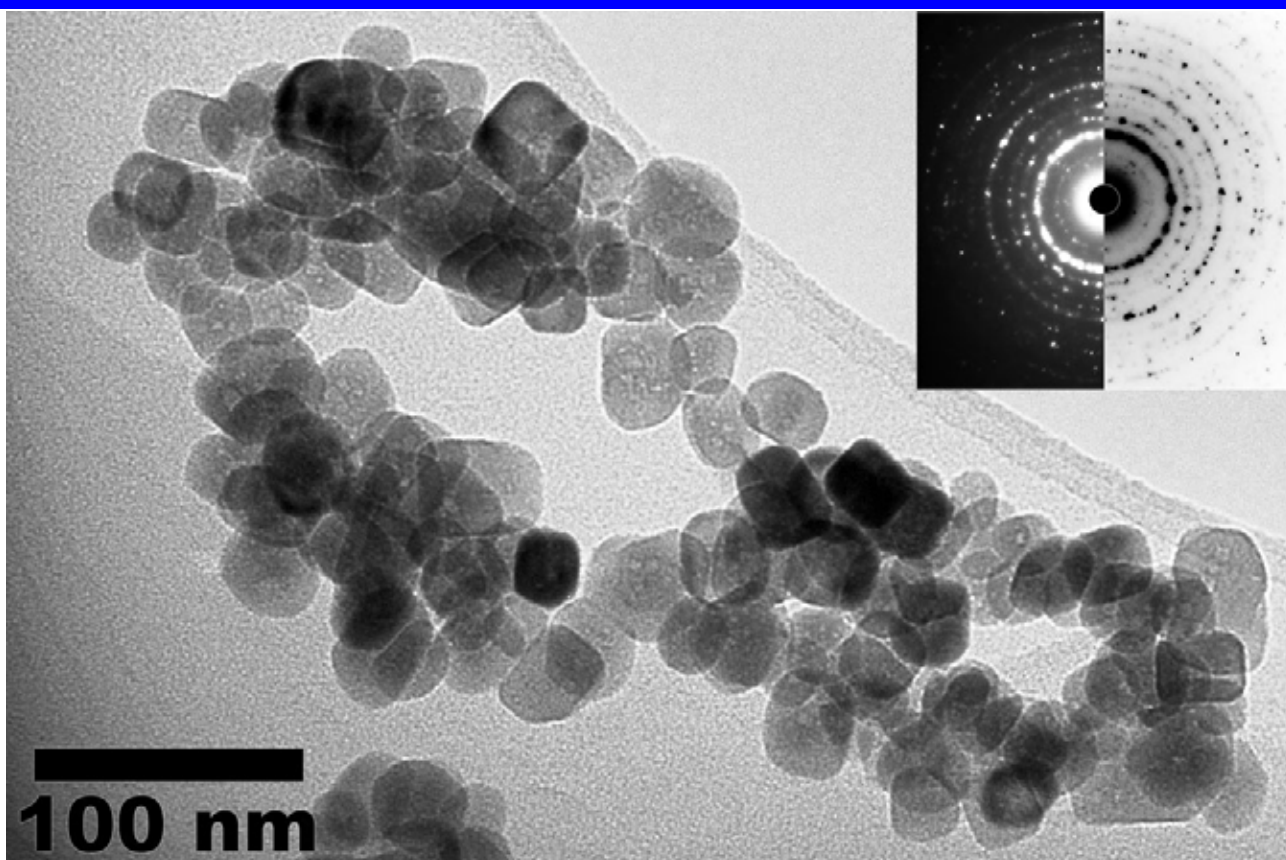


Модель строения коллоидного кристалла и отдельного строительного «блока» («хвосты» молекул стабилизирующего слоя).

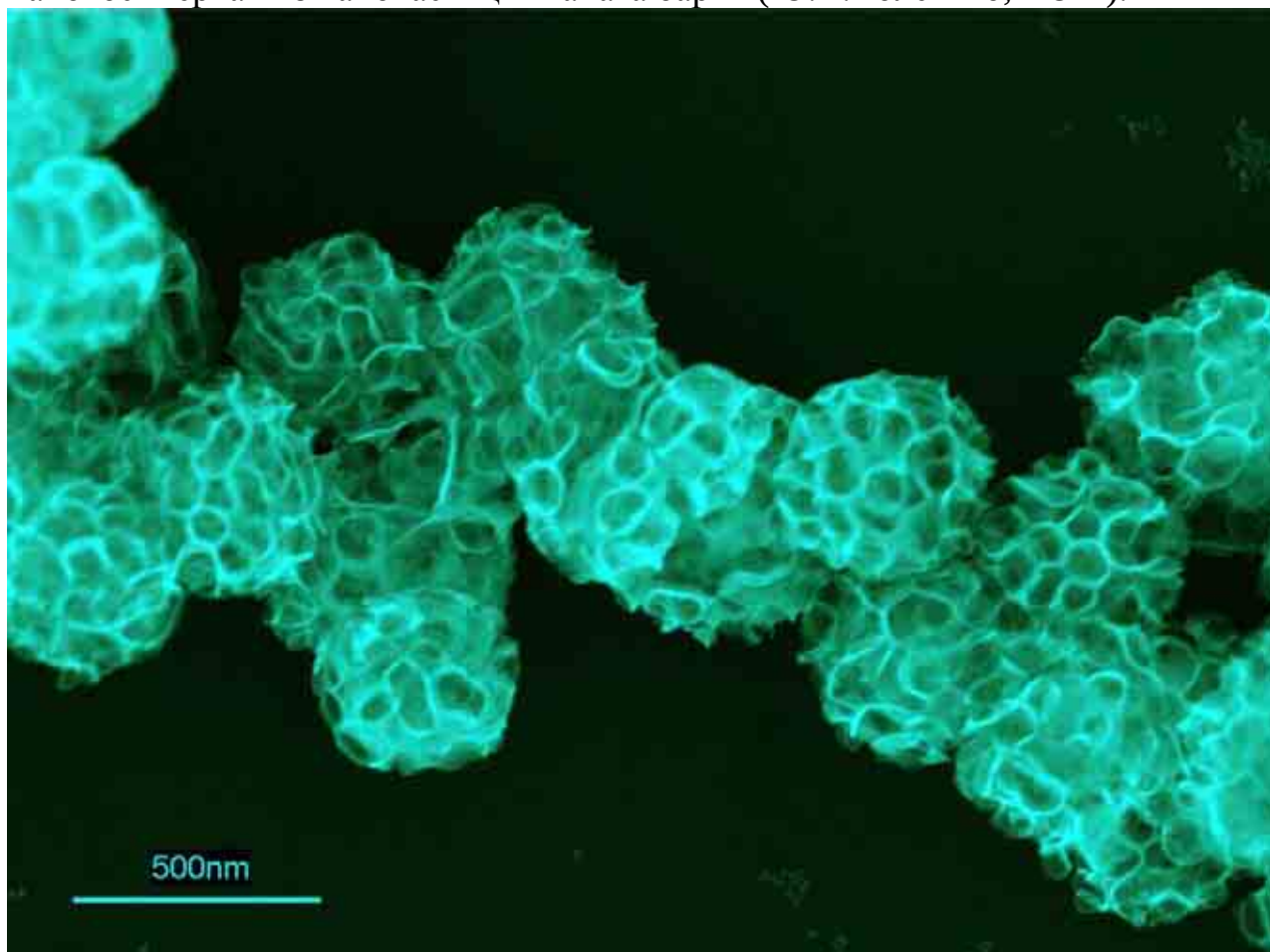


Монодисперсные бездефектные квантовые точки оксида цинка, люминесцирующие в УФ-диапазоне, на графитовой подложке в поле просвечивающего электронного микроскопа.

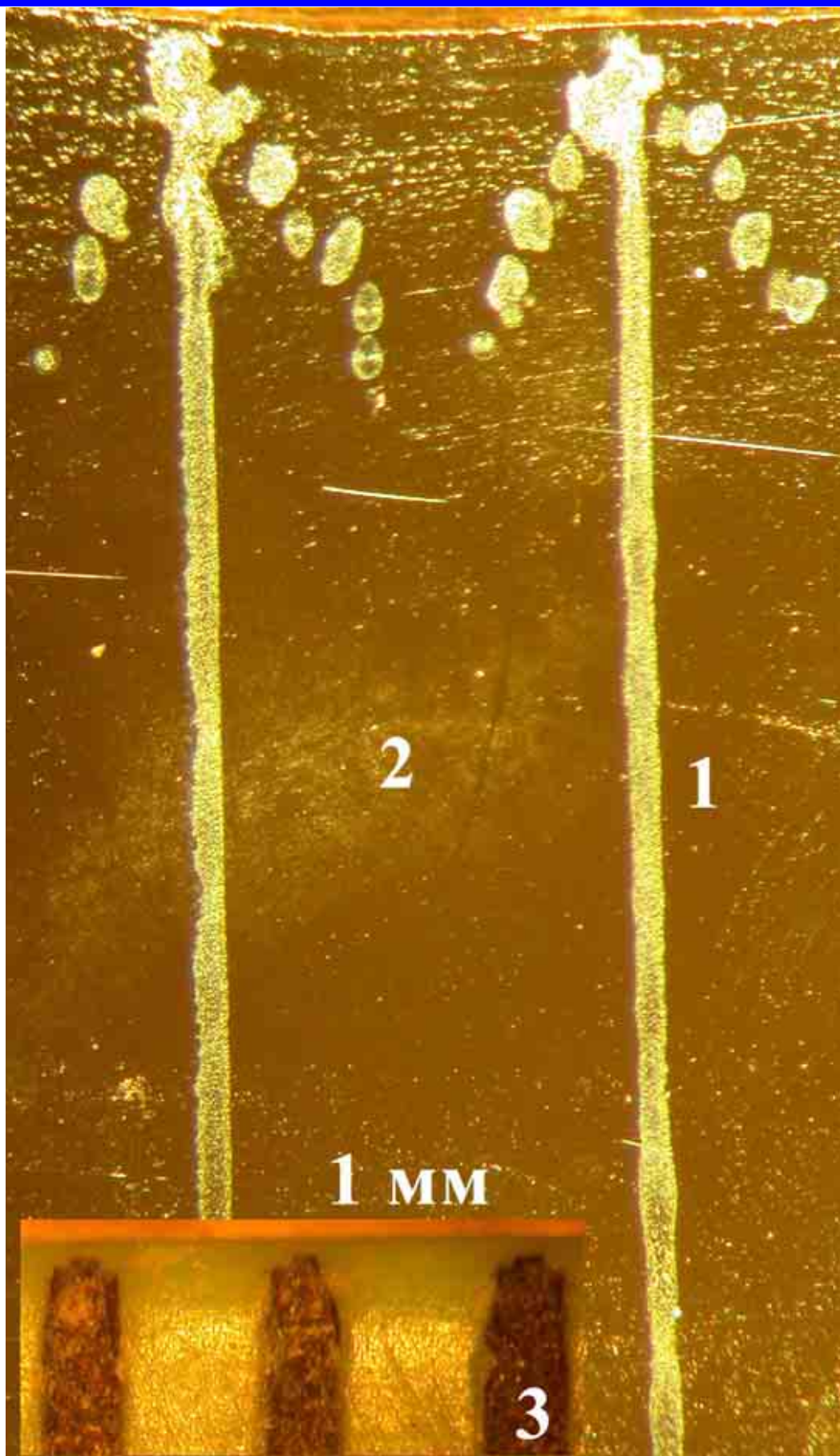
Разнообразие наночастиц



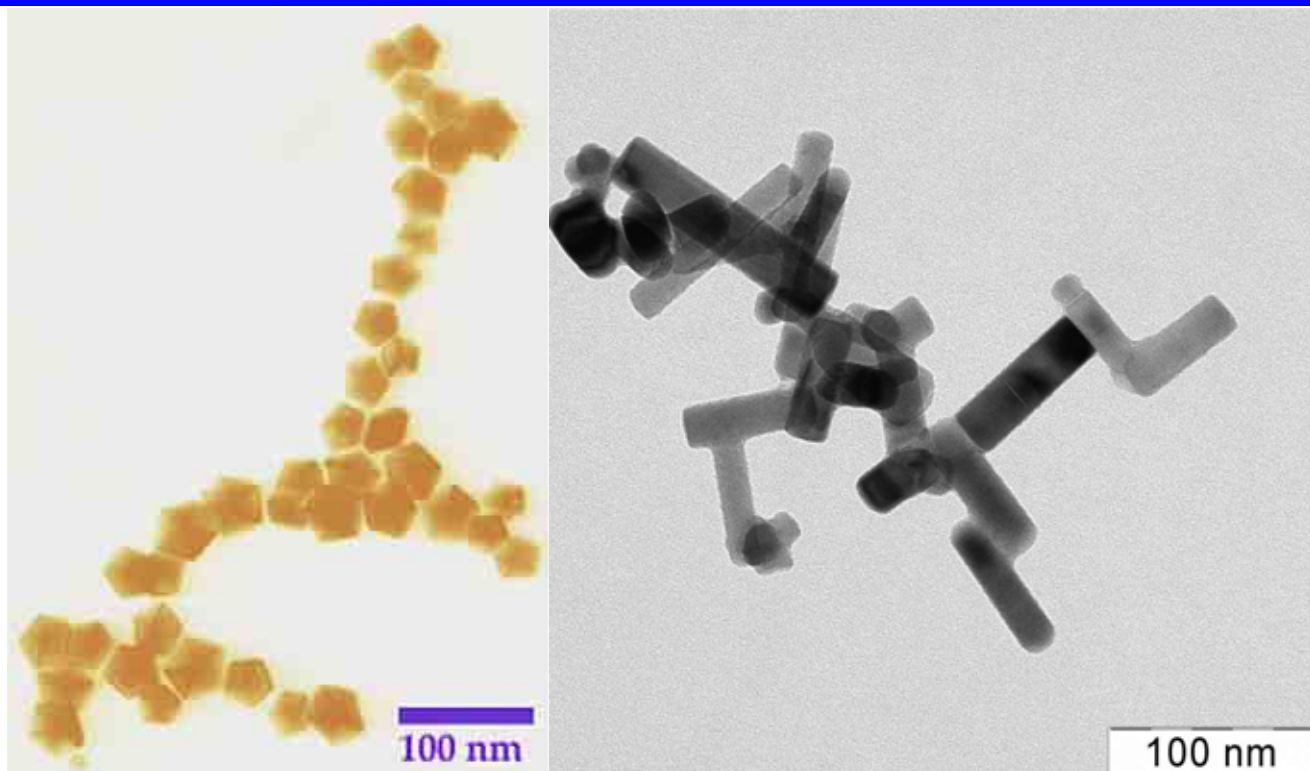
«Нановосьмерка» из наночастиц титаната бария (Ю.В.Коленко, ПЭМ).



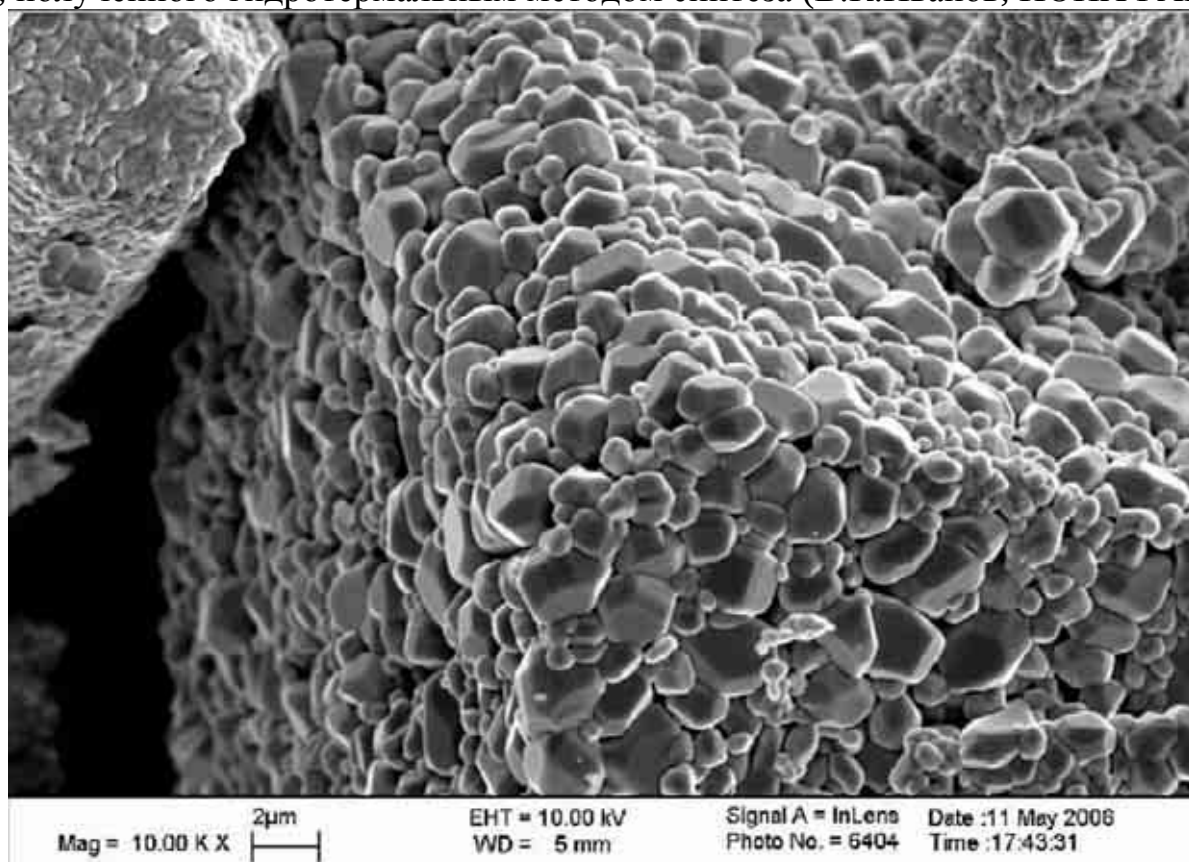
Гирлянда платиновых наноплатинок (А.В.Рыженков, РЭМ).



Микроструктура, напечатанная суспензией электропроводящих наночастиц $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ на кремниевой подложке с помощью струйного принтера (Д.М.Иткис, Д.А.Семененко, ФНМ МГУ).



Жираф – декадент (В.В.Китаев) – ассоциат ограниченных наночастиц металлического серебра (слева) и «наноробот» - агрегирующие нанокристаллиты диоксида циркония, полученного гидротермальным методом синтеза (В.К.Иванов, ИОНХ РАН).



Сложная структурная организация кристаллитов оксида вольфрама (VI), полученных в результате термического разложения солей изополивольфрамовых кислот. Кристаллоподобная форма агрегата субмикронных частиц WO_3 - результат проявления "эффекта топохимической памяти"

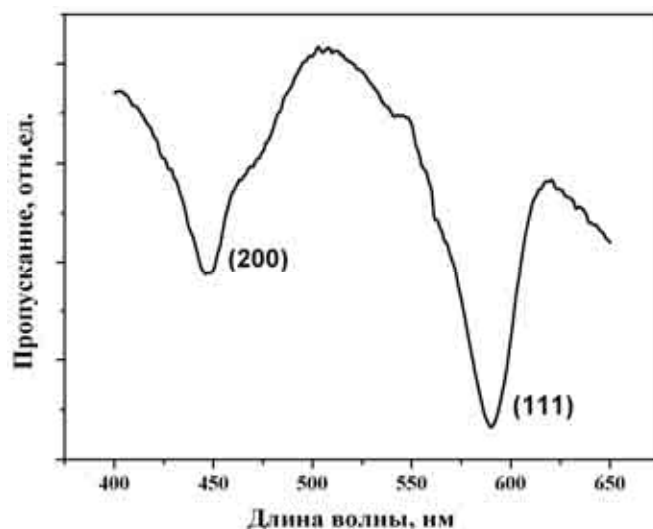
Фотонные кристаллы

Бурный прогресс в микроэлектронике и грандиозные проекты развития информационных технологий в последнее время все ближе сталкиваются с проблемой существования фундаментальных ограничений быстродействия полупроводниковых устройств. В связи с этим все большее число исследований посвящается разработке принципиальных основ альтернативных полупроводниковой электронике областей – микроэлектронике сверхпроводников, спинтронике и фотонике.

Основой многих устройств фотоники могут служить фотонные кристаллы – пространственно упорядоченные системы со строго периодической модуляцией диэлектрической проницаемости (строго периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн излучений в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах). Указанная периодичность, по аналогии с электронной зонной структурой в регулярной кристаллической решетке, обуславливает возникновение фотонной запрещенной зоны – спектральной области, в пределах которой распространение света в фотонном кристалле подавлено во всех (полная фотонная запрещенная зона) или в некоторых избранных направлениях (будучи прозрачными для широкого спектра электромагнитного излучения, фотонные кристаллы не пропускают свет с длиной волны, сравнимой с периодом структуры фотонного кристалла). Наличие фотонной запрещенной зоны обуславливает эффект локализации света, что позволяет осуществлять контроль спонтанного излучения внутри фотонного кристалла и открывает путь к созданию низкопороговых лазерных излучателей для видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Кроме того, использование фотонных кристаллов при конструировании телекоммуникационных систем может привести к снижению коэффициента затухания в оптических волокнах и созданию не имеющих аналогов сверхбыстрых, полностью оптических, переключателей потоков информации.

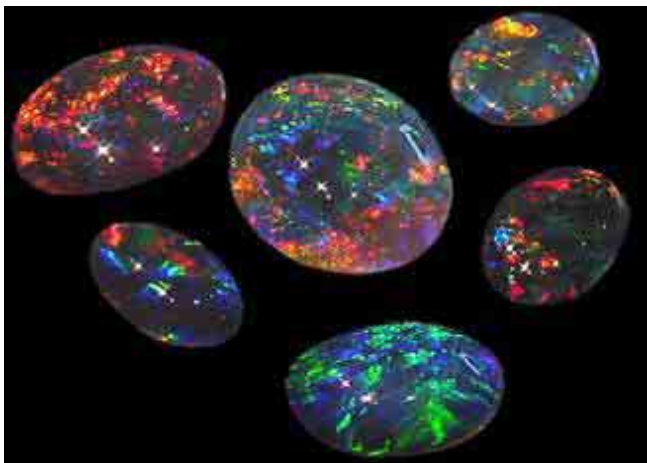
Разработка этого направления началась в 1987 году и очень быстро стала модной для многих ведущих лабораторий мира. В настоящее время число публикаций по проблеме фотонных кристаллов (в их числе многочисленные статьи в журналах Nature, Science, Advanced Materials и др.) ежегодно удваивается. В последние годы создаются специализированные представительные международные конференции, целиком посвященные этой тематике. Лаборатории ведущих компаний и университетов мира (IBM, NEC, Sandia National Laboratories, MIT, и др.) в течение последних 10 лет прикладывают серьезные усилия для

изготовления фотонных кристаллов с оптическим контрастом и структурой, удовлетворяющих достижению полной фотонной запрещенной зоны в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Однако, используя даже самые современные и дорогостоящие методы субмикронной электронной литографии и анизотропного ионного травления, к настоящему моменту удалось искусственно изготовить фотонные кристаллы с толщиной менее 10 структурных ячеек.



Оптический спектр фотонного кристалла. Минимумы на спектре пропускания соответствуют фотонным запрещенным зонам в различных направлениях.

Для получения необходимых фотонно-кристаллических свойств, весьма перспективными считаются самопроизвольно формирующиеся синтетические опалы и материалы на их основе. Видимым проявлением существования фотонных запрещенных зон является иризация опалов, образованных монодисперсными микросферами $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ диаметром 150-900 нм, упакованными в кубическую гранцентрированную решетку. Важность разработки данного направления связана с отсутствием фундаментальных ограничений на размеры образцов и возможностью контролируемого изменения их оптических свойств. В настоящее время наибольший интерес представляют фотонные кристаллы, для которых запрещенная зона лежит в видимой (400 – 700 нм) или в ближней инфракрасной (1 – 1.5 мкм) областях. Создание трехмерного фотонного кристалла с запрещенной зоной в указанном выше интервале длин волн остается на протяжении последних десяти лет одной из главных задач материаловедения.



Фотография природных опалов

С точки зрения материаловедения, опаловые матрицы представляют собой материалы, получение которых основано на принципах самосборки, в ряде случаев – на процессах самоорганизации в сложных системах с многоуровневыми взаимодействиями между составляющими ее объектами – коллоидными частицами. Для фотонных кристаллов принципиально важен тщательный контроль как физико-химических, геометрических и диэлектрических характеристик материала «строительных блоков» (самособирающихся коллоидных частиц), так и разработка новых методик их получения, обеспечивающих существенное сокращение времени синтеза, минимальное содержание различного рода дефектов, в том числе границ блоков мозаики, а также дающих возможность легкой модификации свойств, в частности, возможность создания полифункциональных фотонных кристаллов за счет кросс-корреляции оптических, магнитных, электрических и др. характеристик полученного материала. Являясь в определенной степени аналогом обычных кристаллов, фотонные кристаллы чрезвычайно интересны и с методической точки зрения как модель формирования упорядоченных структур на основе плотнейших шаровых упаковок, в которых могут проявляться и легко визуализироваться аналоги точечных и протяженных дефектов, характерных для твердых тел с «атомарным» строением. Для практического использования бездефектные области в фотонном кристалле

должны превышать 1000 мкм^2 . Поэтому проблема упорядочения сферических частиц является одной из важнейших при создании фотонных кристаллов. В настоящее время различными исследователями предложен целый ряд методов “сборки” фотонных кристаллов из коллоидных микрочастиц, такие как естественная седиментация, центрифугирование, электрофорез, упорядочение частиц на равномерно вращающейся подложке под действием центростремительных сил и ряд других. Сферические кварцевые микрочастицы на искусственно созданном рельефе рассматриваются в качестве “опаловых чипов” (opal chips) – элементов для оптических интегральных схем на основе фотоники.

В лаборатории неорганического материаловедения Химического Факультета МГУ проводятся систематические исследования по разработке новых подходов к получению совершенных фотонных кристаллов в виде объемных и пленочных образцов с улучшенными оптическими характеристиками. В качестве объектов исследования в настоящей работе были выбраны фотонные кристаллы на основе микросфер диоксида кремния и полистирола, а также материалы на их основе.

асп. А.С.Синицкий,

ст. В.В.Абрамова,

группа функциональных материалов

E.Yablonovich. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics // Phys. Rev. Lett., 58 (1987) 2059.

A.S.Sinitskii, A.V.Knot'ko, Yu.D.Tretyakov. Silica photonic crystals: synthesis and optical properties. Solid State Ionics, Vol. 172, 2004, p. 477-479.

A.S.Sinitskii, S.O.Klimonsky, A.V.Garshev, A.E.Primenko, Yu.D.Tretyakov. Synthesis and microstructure of silica photonic crystals., Mend. Comm., Vol. 14, 2004, p. 165-167.

A.S.Sinitskii, A.V. Knot'ko, Yu.D. Tretyakov. Synthesis of Photonic Crystals via Self-Assembly of Monodisperse Colloidal Microspheres. Inorg. Mater., Vol. 41, 2005, No. 11, p. 1001-1007.

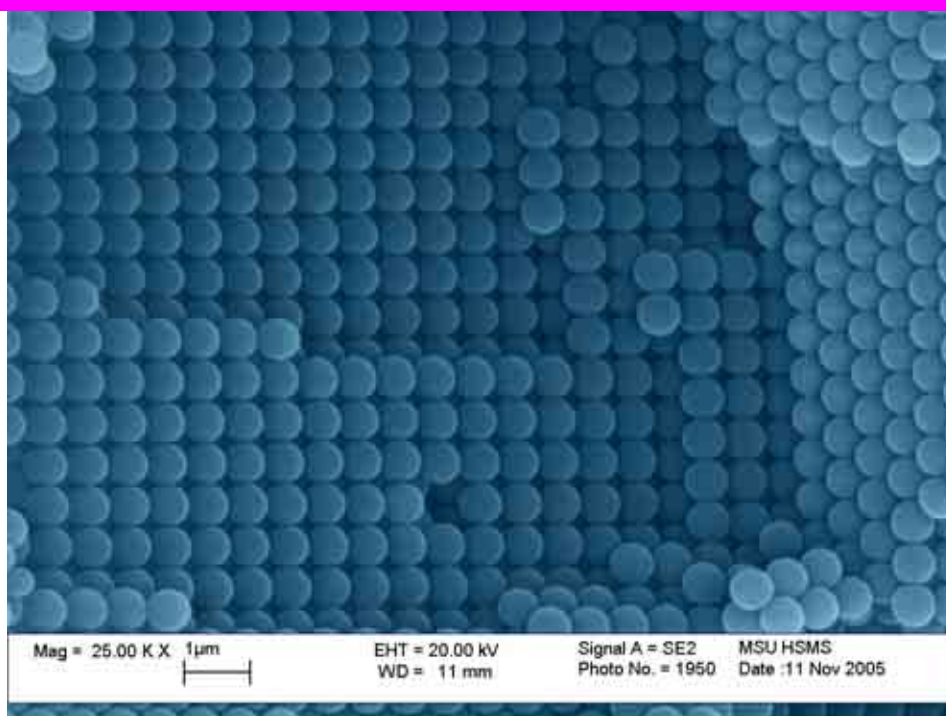
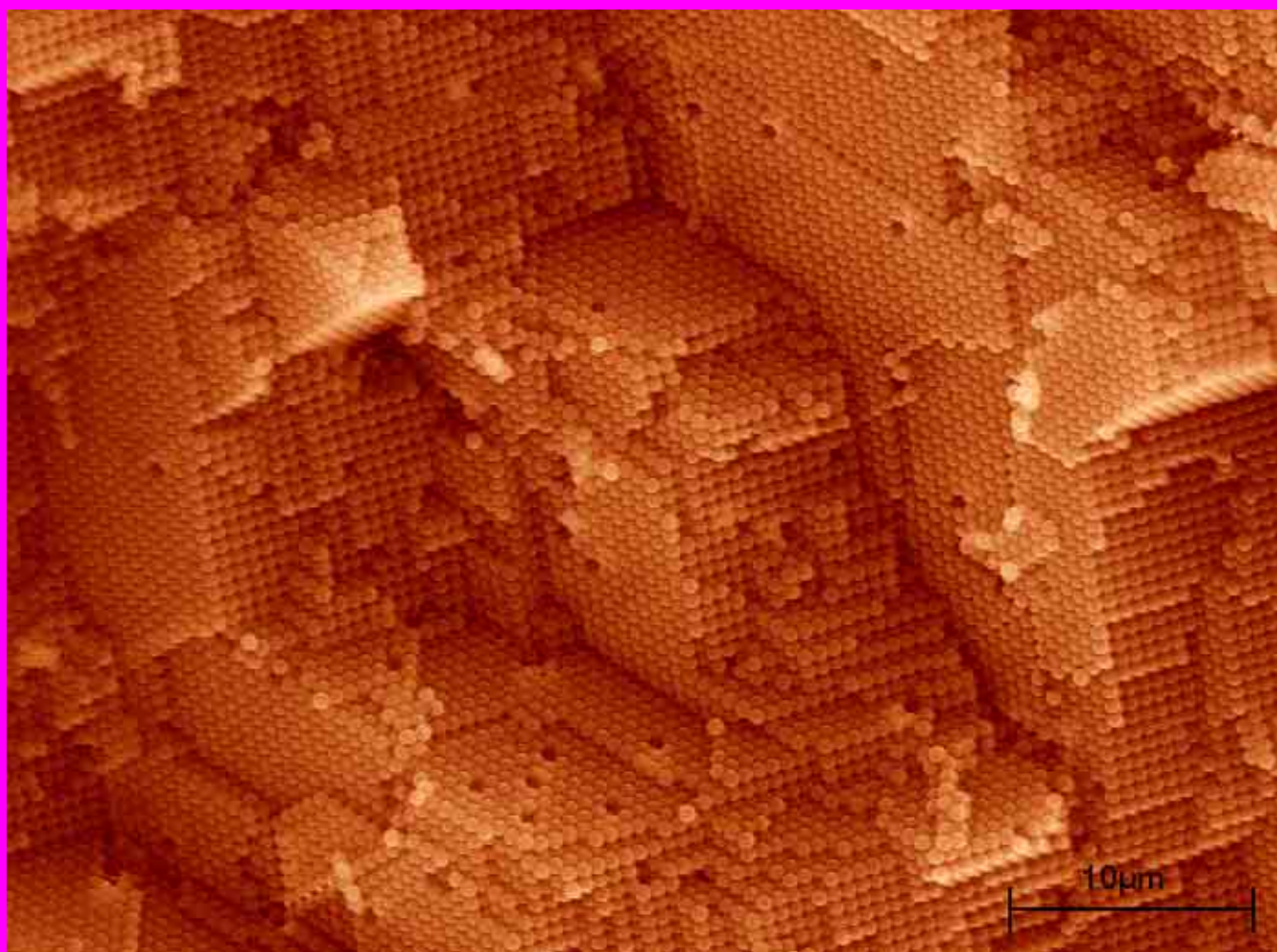
«Опалы из пробирки». Искусственные опалы - аналоги одних из наиболее популярных полудрагоценных камней, основные месторождения которых находятся в Австралии. Характерная для опалов необычная игра света делает этот камень непохожим ни на один другой. На фотографии изображены опалы, синтезированные в лаборатории неорганического материаловедения Химического факультета МГУ. Хорошо видна характерная для опалов специфическая игра света – под определенным углом съемки образцы интенсивно отражают красный свет.



Необычная игра света, характерная для опалов, имеет дифракционную природу. Однако дифракцию света на образцах опалов удастся наблюдать лишь в редких случаях на наиболее совершенных образцах. На рисунке справа представлена фотография эксперимента по визуализации дифракционной картины лазерного излучения, проведенного совместно сотрудниками каф. неорг. химии Химфака и каф. физики полимеров Физфака МГУ.



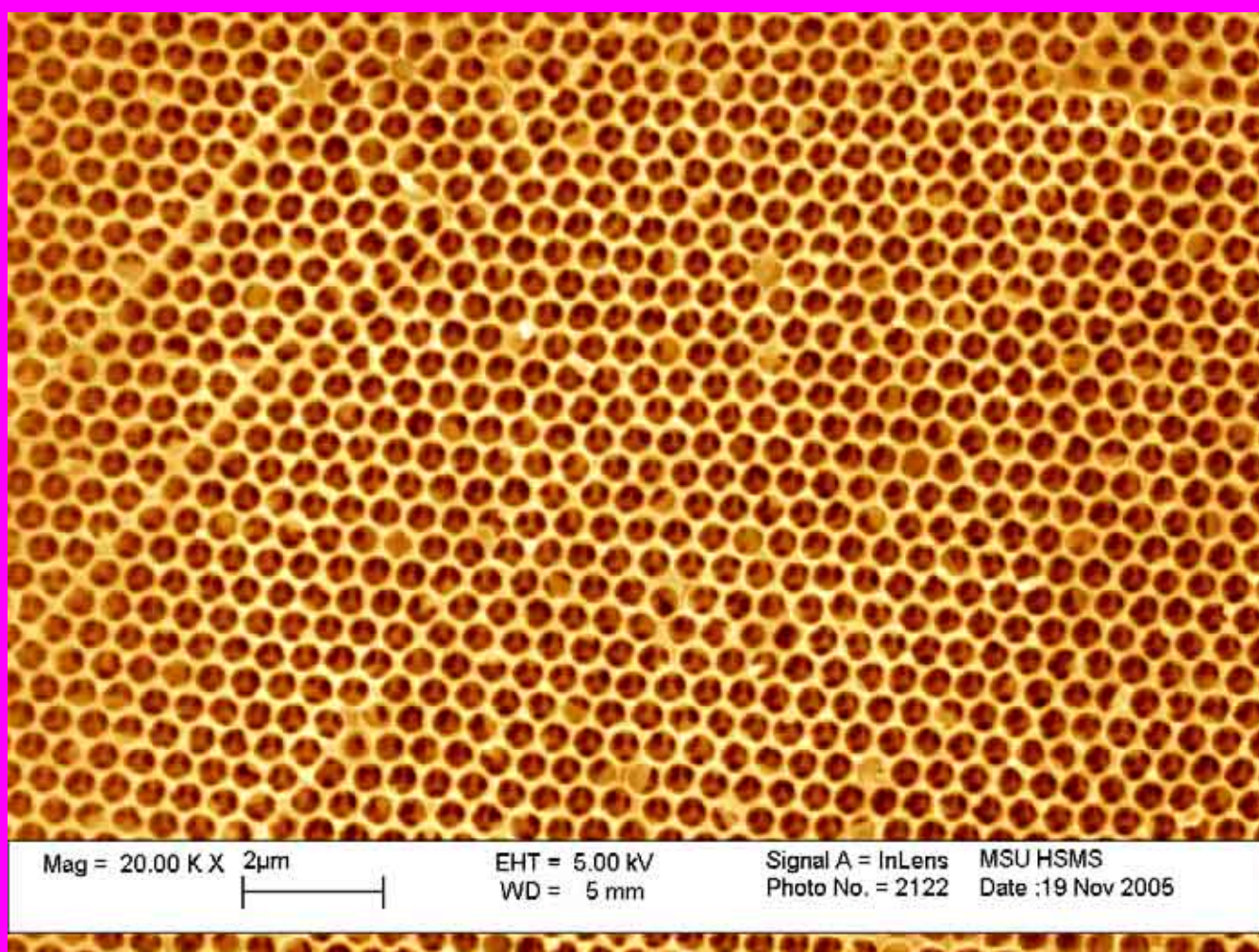
«Нанодом». Внутренняя поверхность фотонного кристалла на основе сферических микрочастиц полистирола (*цифровая сканирующая электронная микроскопия*).



Микрофотография фотонного кристалла на основе сферических микрочастиц полистирола при большом увеличении. Кубическое упорядочение микросфер обуславливает наилучшие оптические свойства материала.

Ключевое требование к фотонным кристаллам – это периодичность структуры на нано(микро)уровне, которая обуславливает уникальные дифракционные свойства этих материалов. Практическое использование фотонных кристаллов должно привести к значительному повышению эффективности светодиодов и лазеров, созданию новых типов световых волноводов, оптических переключателей и фильтров с перспективой создания устройств цифровой вычислительной техники на основе фотонных элементов. На микрофотографии хорошо видны внутренние плоскости фотонного кристалла как с кубическим, так и гексагональным упорядочением. В «нанодоме» хорошо видны «наноокна» – незанятые позиции (вакансии) в упаковке микросфер.

«Наносоты». Инвертированные опаловые матрицы, полученные с использованием золь-гель метода и полимерного темплата. Несмотря на внешнее сходство, данные структуры были созданы вовсе не «нанопчелами», а сотрудниками МГУ им. М.В. Ломоносова (сканирующая электронная микроскопия).

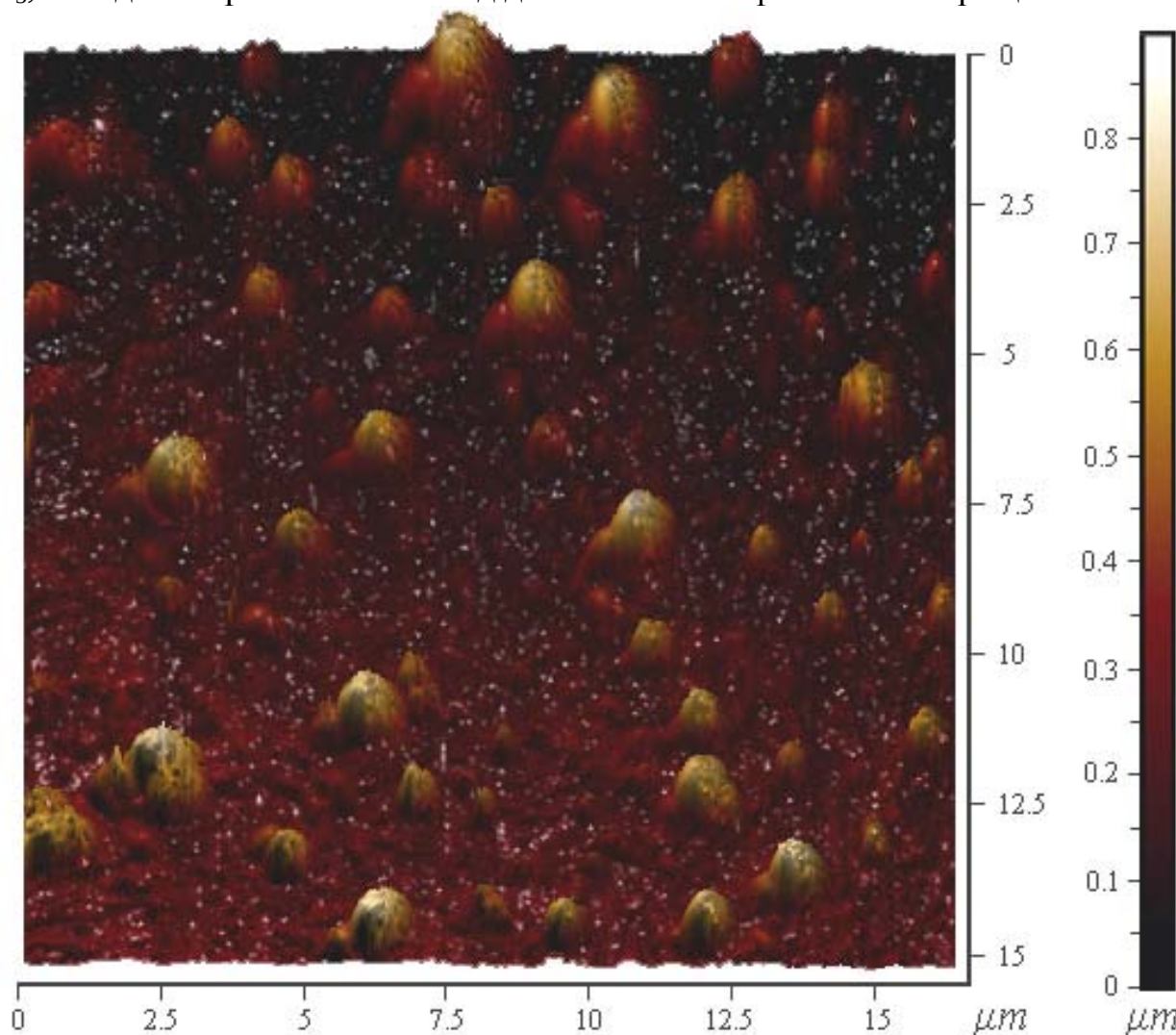


(Материал стенок «наносот» – SiO_2)

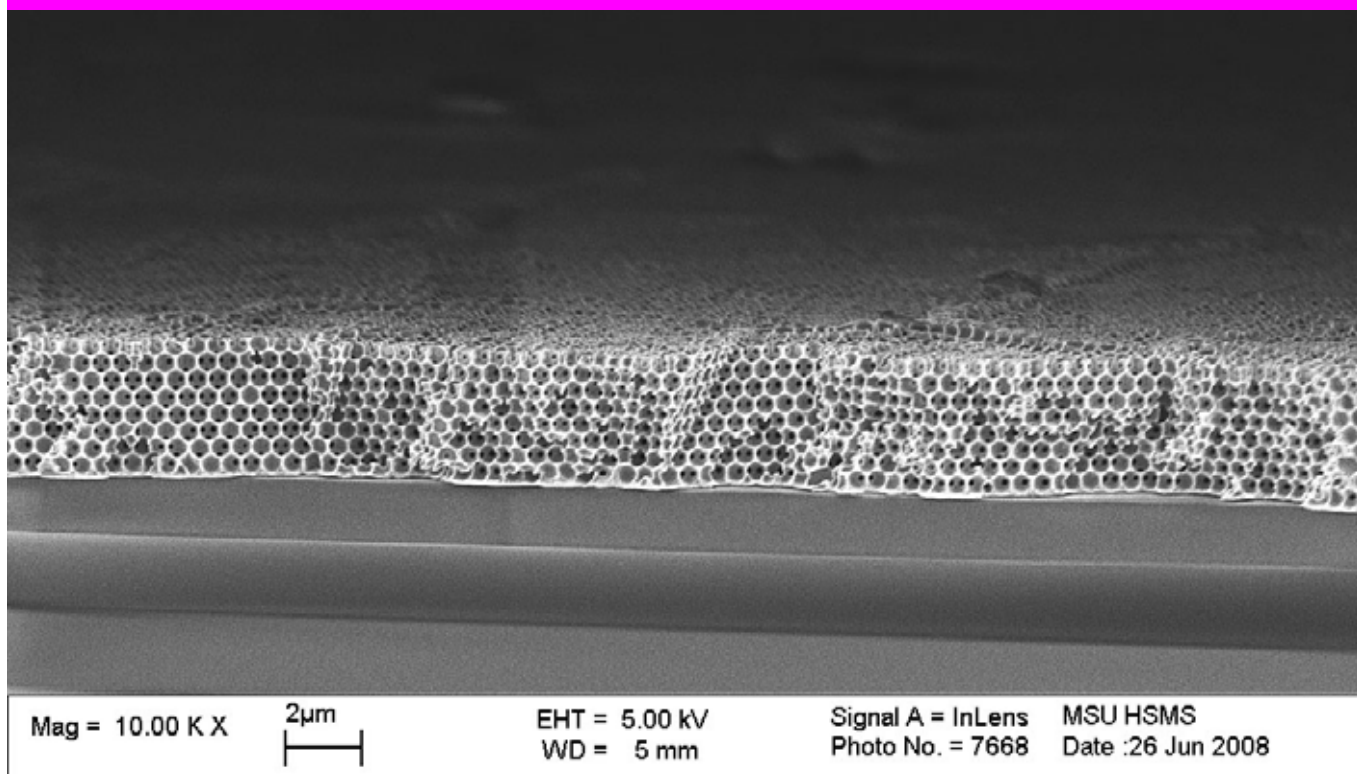
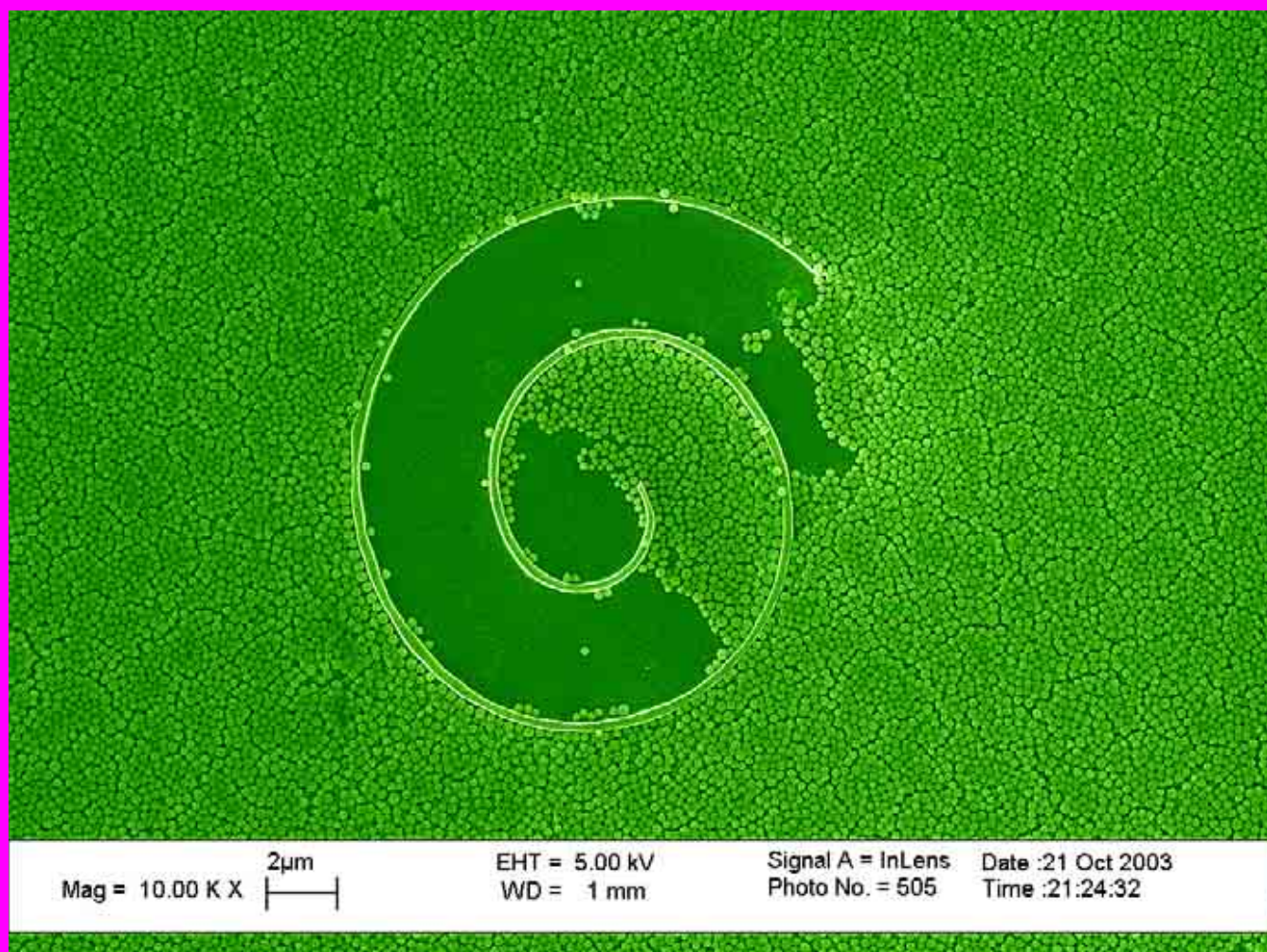
Материалы с системой упорядоченных нанопор были открыты только в середине 90х годов прошлого века и в настоящее время являются объектами интенсивного изучения исследователей из ведущих лабораторий мира. Структуры, изображенные на микрофотографиях, были синтезированы в результате многостадийного химического процесса: наносборки полимерных сферических

частиц, пропитки пустот полученного материала веществом и удалением полимерной матрицы путем термической обработки.

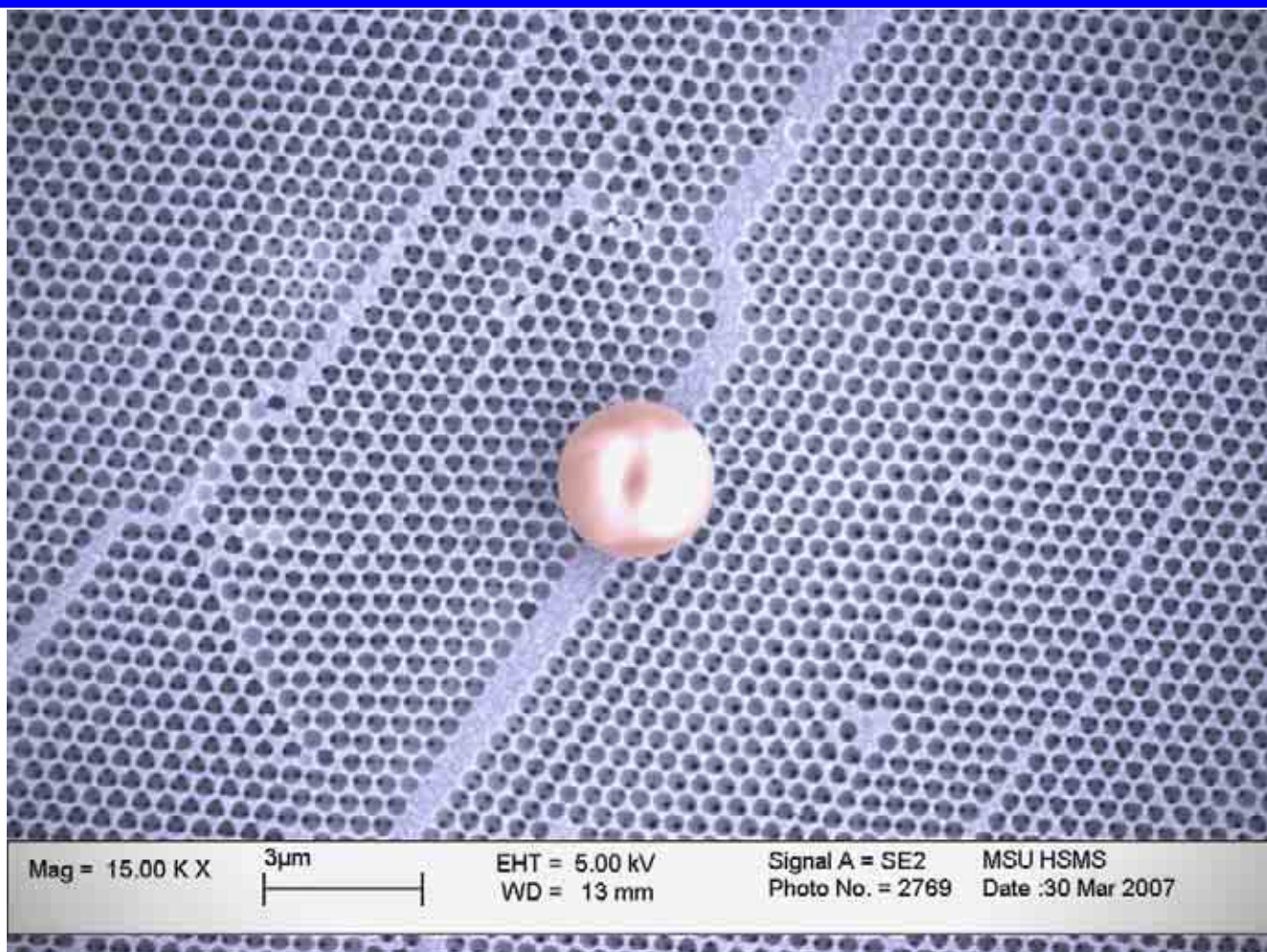
«Синяя бронза». Поверхность электрохромного покрытия на основе гидратированного оксида вольфрама (VI) $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (атомно-силовая микроскопия). Как известно, бронза – древнейший из известных людям сплавов меди и олова, обладающий ... бронзовым цветом. «Вольфрамовые бронзы» $\text{H}_x\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ – соединения переменного состава, цвет которых можно легко варьировать в пределах от белого к темно-синему под действием электрического тока (электрохромизм). Фотонный кристалл, полученный из нанодисперсного WO_3 , обладает переключаемой под действием тока фотонной запрещенной зоной.



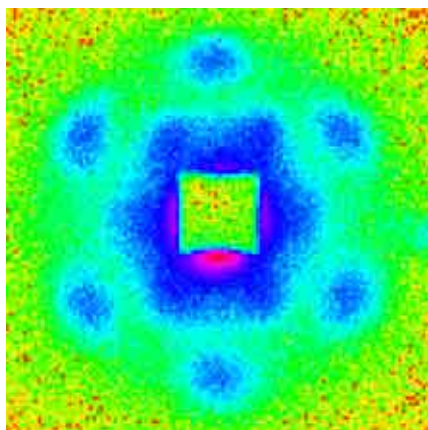
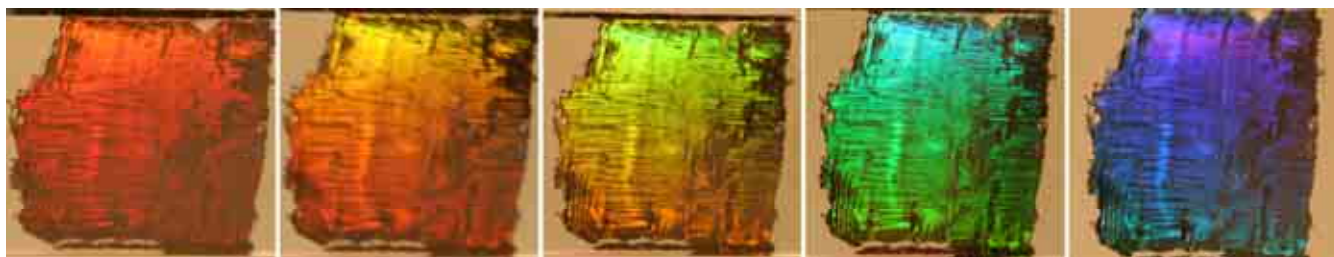
«Улитка на газоне микрошариков». Микросферы и спираль на атомно-гладкой поверхности кремния, полученная методом фотолитографии (диаметр спиральки – 5 микрон, толщина стенок – около 100 нанометров) (сканирующая электронная микроскопия). Поверхность кремния покрыта монодисперсными сферическими частицами диоксида кремния. Данная структура получена в результате модельного эксперимента по распределению микрочастиц на поверхности с хиральным рельефом.



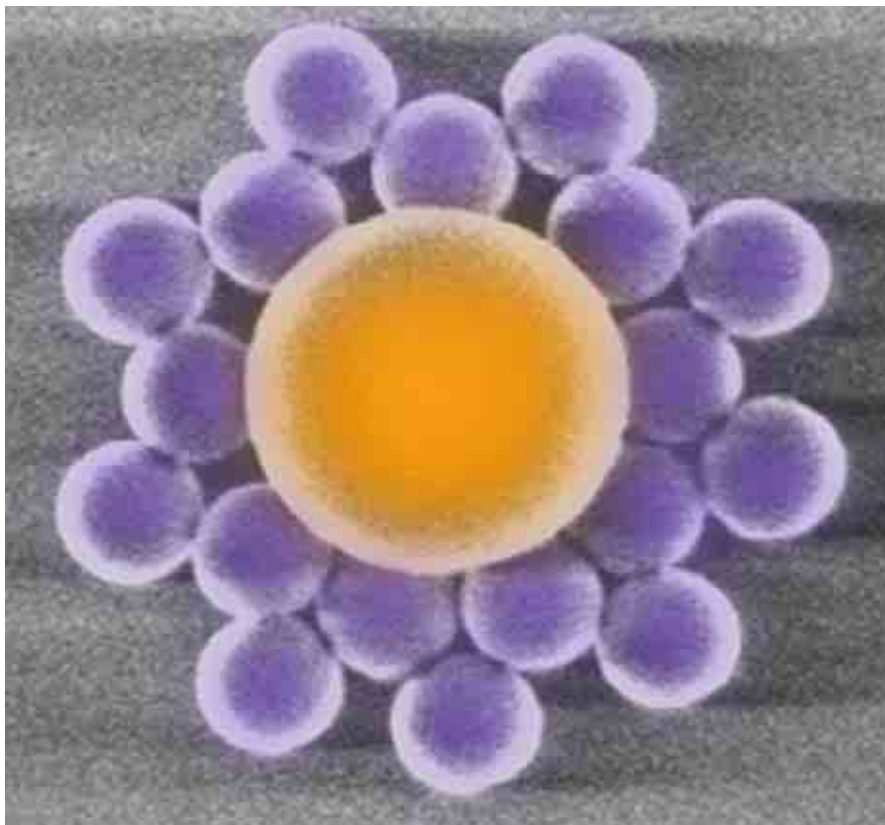
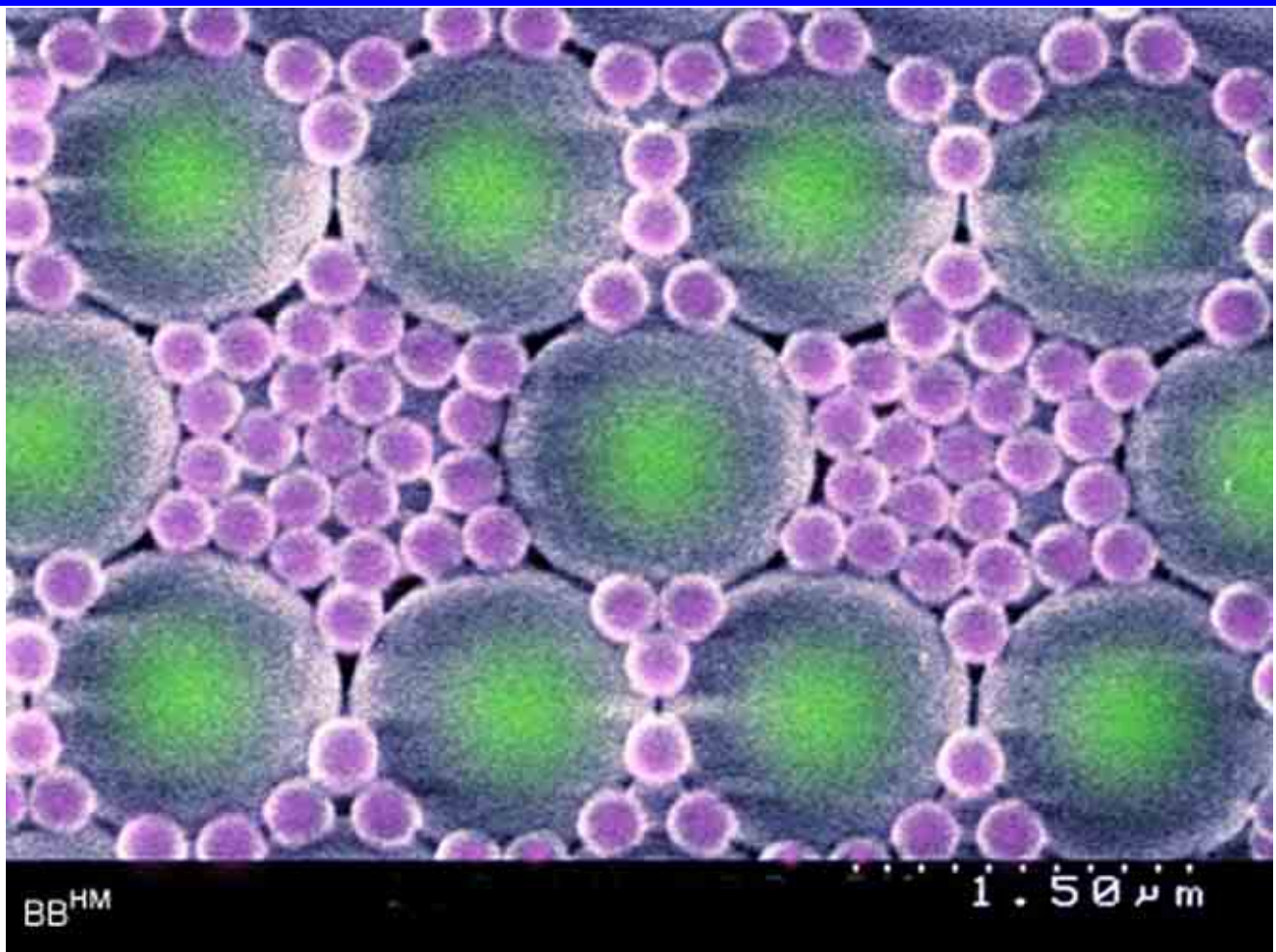
Поперечное сечение металлического фотонного кристалла на поверхности электропроводящего стекла (ITO).



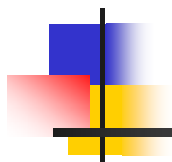
Микрофотография металлического (Ni) инвертированного фотонного кристалла. Образование частицы правильной формы ("жемчужины") на поверхности фотонного кристалла связано со сферической диффузией электроактивных частиц к растущему зародышу в процессе электрокристаллизации металла.



Ирризация магнитного фотонного кристалла при различных углах падения белого света (вверху) и дифракционная картина (слева) с упорядоченных участков.



«Фотонные цветы».
Бинарная коллоидная система, полученная при самоорганизации монодисперсных бинарных дисперсий, подвергнутых усушке на плоской поверхности. Все частицы - диоксид кремния: большая - 750 нм, маленькие - ~ 280 нм. Изображение РЭМ окрашено для лучшего восприятия.



3. ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Аэрогели

Размеры блоков	20*20*3см
Диаметр сферических гранул	3-5 мм
Плотность	0,03 - 0,30г/см ³
Пористость	80 - 99%
Объем пор	4 – 14 см ³ /г
Удельная поверхность	400 - 900м ² /г
Средний размер частиц	4 - 6нм

Оптические характеристики

Показатели преломления	от 1,006 до 1,060
Длина рассеяния при $\lambda = 400$ нм	от 40 до 60мм
Длина поглощения при $\lambda = 400$ нм	более 400см

Области применения и назначения

Теплоизоляторы, газовые фильтры, в черенковских детекторах для регистрации заряженных частиц высоких энергий, в промышленности в качестве промежуточного продукта синтеза, носителей катализаторов, высокоомогенных стекол, стекловолокон



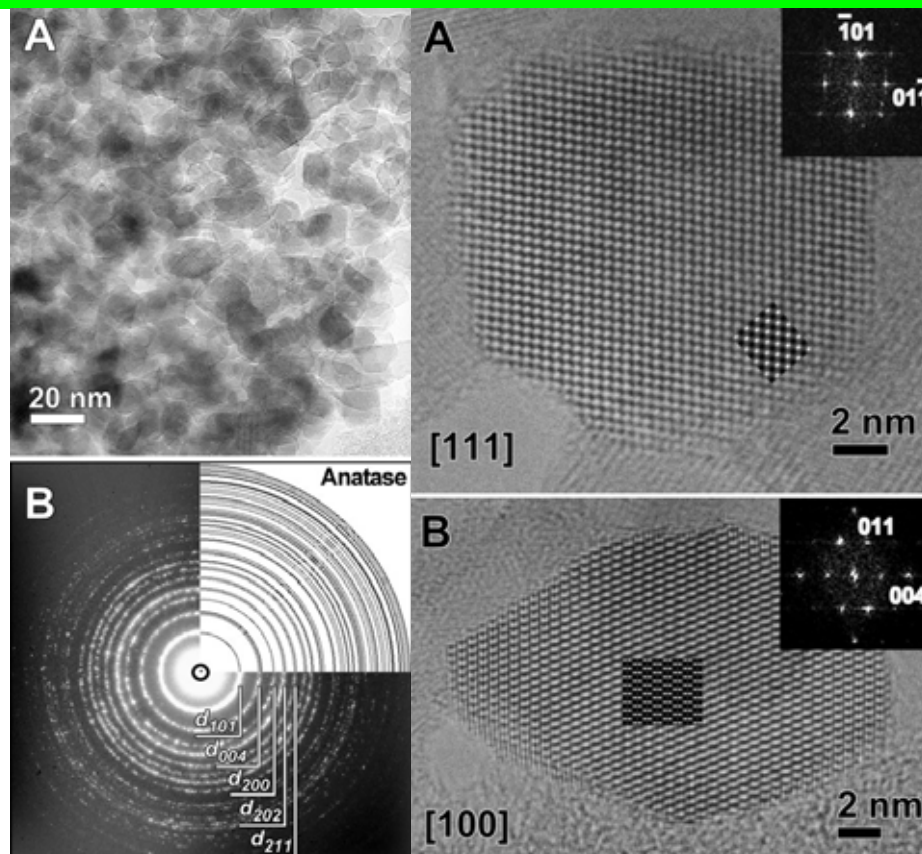
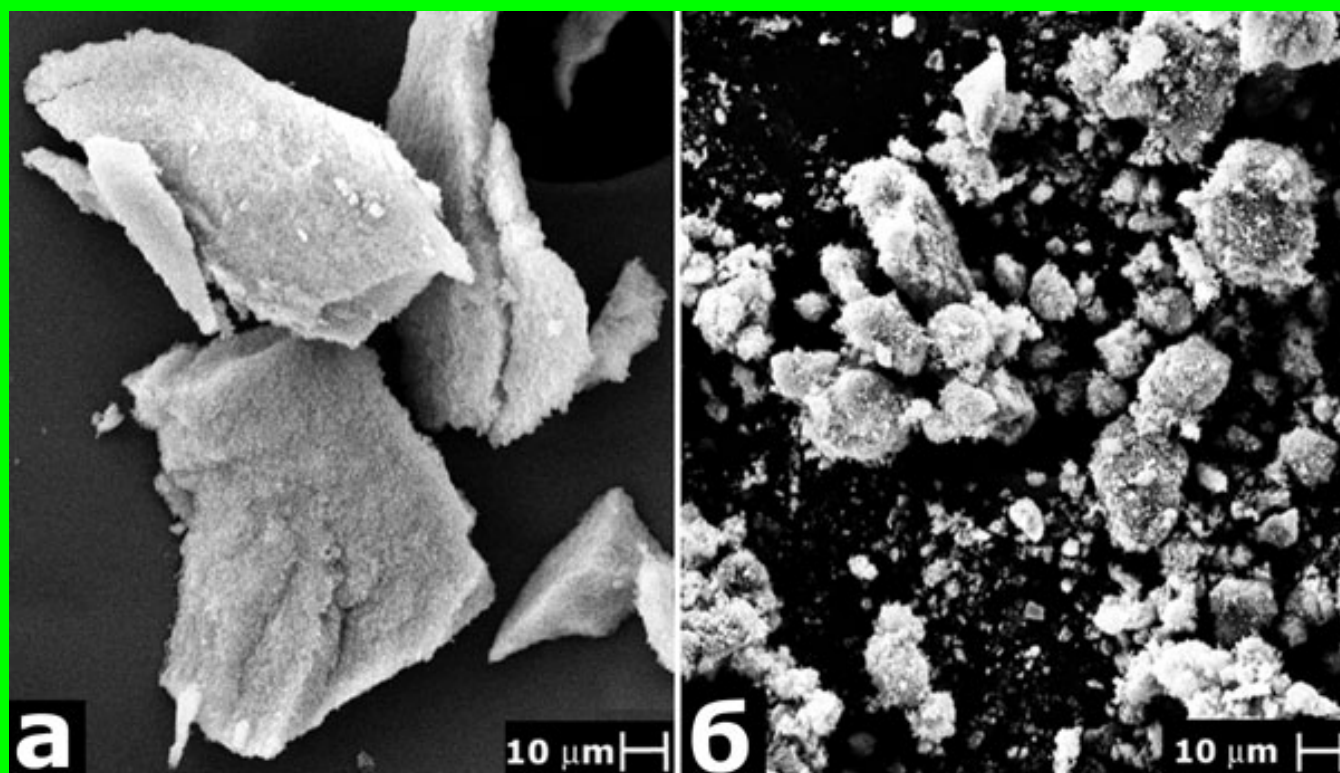
Гель – аморфный, некристаллический материал, состоящий из трехмерной сетки атомов и достаточно прочных ковалентных (обычно полярных) связей между ними, а также молекул растворителя, «застывших» в пустотах геля. Если такой гель поместить в автоклав и подобрать условия (температуру и давление) так, чтобы была достигнута на фазовой диаграмме так называемая критическая точка растворителя, содержащегося в геле, то растворитель не сможет больше быть ни жидкостью, ни газом, а точнее, будет как бы и тем, и другим. В таком состоянии он легко покидает пустоты геля и оставляет, соответственно, прочный каркас геля пустым. В геле теперь структурные пустоты не содержат растворителя и он на 98-99% состоит из пор и толькo на 1 - 2% - из материальной субстанции. Этот оригинальный прием, называемый сверхкритической сушкой, нередко совмещают с заменой растворителя в геле. Например, углекислый газ при очень мягких условиях можно перевести в жидкое состояние, в котором он замещает в структуре геля воду, а после перевода CO₂ в сверхкритическое состояние (опять-таки, при гораздо более мягких условиях по сравнению с критической точкой воды) происходит его удаление из объема геля. При этом практически сохраняется объем и форма исходного «мокрого» геля, и поэтому такой материал (аэрогель) является рекордсменом среди самых легких материалов. Его плотность достигает всего 0.3-0.03 г/см³, он во много раз легче пуха и при этом характеризуется вполне приличными

прочностными характеристиками. Аэрогели, будучи внешне похожи на «лунный камень» из-за рассеяния света на микроскопических неоднородностях, являются одним из самых удивительных примеров неупорядоченных пористых материалов, размер пор в которых сопоставим с размером структурных полостей в гелях. Аэрогели (например, из SiO₂ или TiO₂) являются отличными теплоизоляторами, поскольку они не только могут выдерживать нагрев до 800-900⁰С, но и проводят тепло так же плохо, как и воздух, из которого в основном и состоят (лишь немного лучше вакуума - пустоты). На картинке сверху показано, как нежный цветок – роза – спасается от жара газовой горелки за счет достаточно тонкой прослойки аэрогеля, расположенной между лепестками и пламенем. Кроме того, аэрогели можно использовать в качестве фильтров, сорбентов, носителей катализаторов, из них можно сделать особые сорта стекла и оптическое стекловолокно.

Проф. Б.Р.Чурагулов,
группа гидротермального синтеза

Yu.V. Kolen'ko, A.V. Garshev, B.R. Churagulov, S. Boujday, P. Portes, C. Colbeau-Justin. Photocatalytic activity of sol-gel derived titania converted into nanocrystalline powders by supercritical drying. J.Photochem.Photobiol. A: Chemistry, 2005, V. 172, P. 19-26.

«Застывший воздух». Микрофотографии образца аэрогелей TiO_2 (анатаза), синтезированных золь-гель методом с последующей сверхкритической сушкой. (а)- сразу после получения, без отжига; (б) – после отжига при 550°C на воздухе (сканирующая электронная микроскопия).



Слева - микрофотография композитного аэрогеля $5\%\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ (просвечивающая электронная микроскопия), на вставке представлено дифракционное изображение, полученное расчетным методом. Справа – изображение просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения вдоль плоскостей $[111]$

Мезопористые материалы

Жидкокристаллические матрицы-темплаты

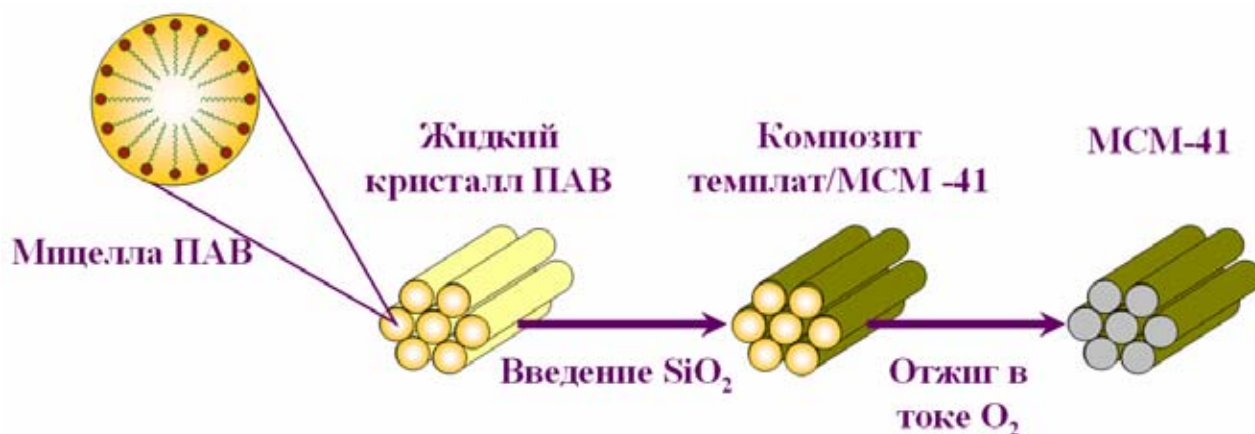
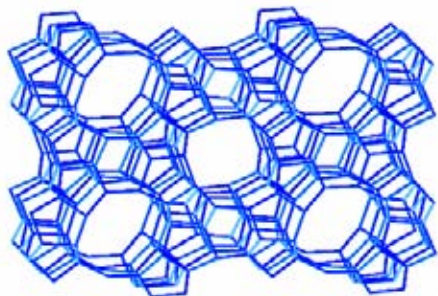


Схема получения мезопористого диоксида кремния с использованием жидкокристаллического темплата

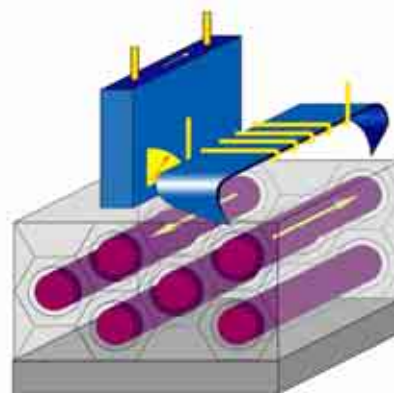
Одно из важнейших направлений современного материаловедения связано с проблемами получения наноструктур с заданными характеристиками и созданием функциональных наноматериалов на их основе. Интерес к наночастицам и наноструктурам прежде всего связан с тем, что они обладают характеристиками, которые не присущи объемным материалам, например, специфическими оптическими или магнитными свойствами, высокой каталитической активностью.



Две стратегии получения пористых систем – путем создания структур с туннелями в кристаллической решетке (цеолит, вверху, каналы 5-50 Å) и создание пор за счет темплатного синтеза (мезопористые оксиды, внизу, поры 5-50 нм).

Использование наносистем в качестве материалов сильно затруднено ввиду метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии. Для решения этой проблемы широко применяется подход, связанный с получением композитных наноматериалов, то есть частиц, заключенных в химически инертную матрицу.

Во многих случаях в качестве таких матриц используют различные пористые материалы, размер полостей которых лежит в нанометровом диапазоне. В эти поры можно вводить различные соединения, а затем, после химической модификации получать частицы искомого материала, размер и форма которых повторяют форму полостей матрицы, а ее стенки предотвращают их агрегацию и защищают от воздействий внешней среды. Этот подход позволяет синтезировать наночастицы самых различных химических соединений: металлов и сплавов, оксидов и халькогенидов.



Система перпендикулярной записи информации

С точки зрения уникальных физических свойств особенно привлекательны наночастицы, обладающие анизотропной формой. Использование нанореакторов

открывает широкие возможности для их синтеза и контроля морфологии: в слоистых матрицах можно получать двумерные наночастицы, а в матрицах с вытянутыми порами – одномерные. При этом можно также достичь ряда практически - важных характеристик:

- варьируемый размер пор (1-100 нм),
- однородность распределения пор по размеру,
- упорядоченность пор,
- создание анизотропных систем,
- изолированность каналов-пор,
- решение проблемы агрегации и химической изоляции наночастиц.

Преимущества использования жидкокристаллических темплатов, формирующихся в системе ПАВ-вода в определенном диапазоне температур и концентраций, связаны с формированием упорядоченной системы однородных по размеру пор с контролируемым диаметром. Гидролиз алкоколятов с последующим отжигом приводит к формированию реплики жидкого кристалла в оксидной матрице, которая тем самым становится мезопористой. Мезопористый диоксид кремния, обладающий упорядоченной гексагональной структурой открытых цилиндрических пор, диаметр которых можно варьировать от 2 до 50 нм, является одной из перспективных матриц для получения одномерных наночастиц. Мезопористый диоксид кремния с диаметром пор от 2,1 до 3,7 нм был

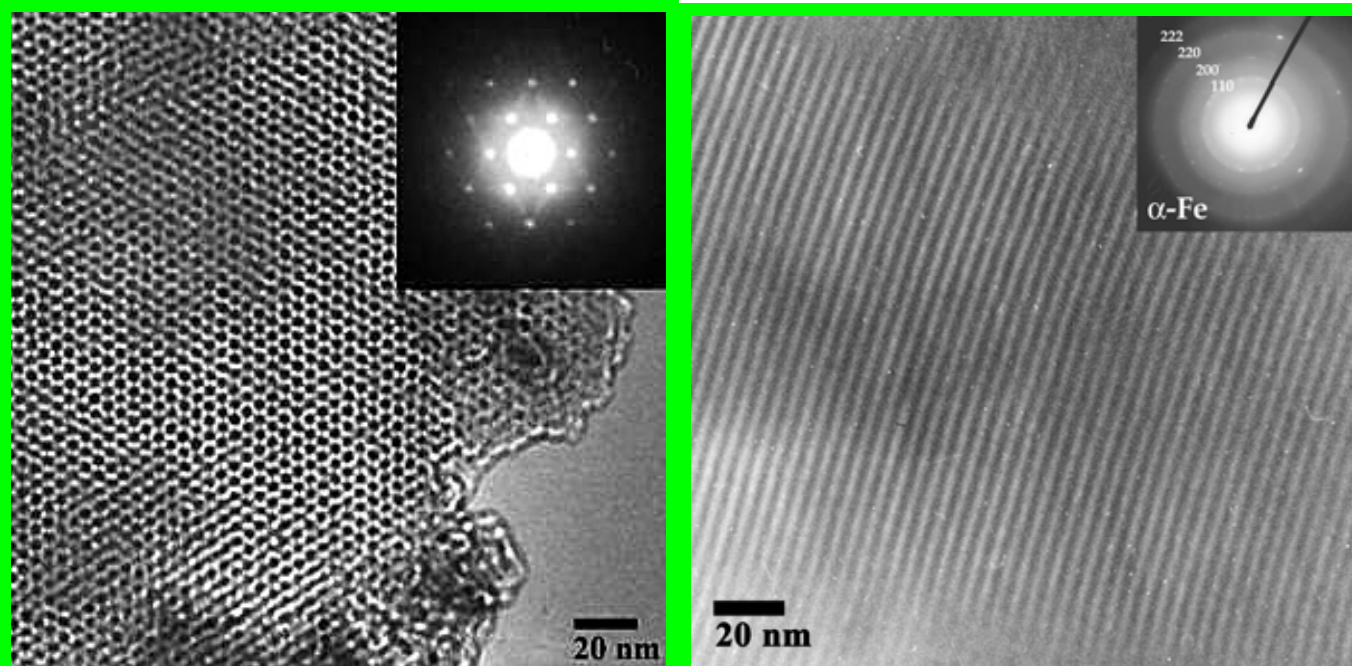
использован для получения нанонитей железа, обладающих ферромагнитными свойствами при комнатной температуре.

Следует отметить, что при уменьшении размеров частиц ферромагнетика при достижении определенной критической точки происходит переход в суперпарамагнитное состояние, в котором магнитные моменты частиц разупорядочиваются из-за тепловых флуктуаций. Для сферических частиц железа этот размер составляет около 5 нм. Однако если наночастицы имеют нитевидную форму, происходит фиксация магнитного момента вдоль длинной оси частицы и магнитноупорядоченное состояние может сохраняться, если эти наночастицы закреплены в системе упорядоченных пор (система перпендикулярной записи информации).

**асп. И.В.Колесник,
к.х.н. А.А.Елисеев,
к.х.н. А.В.Лукашин,
группа наноматериалов**

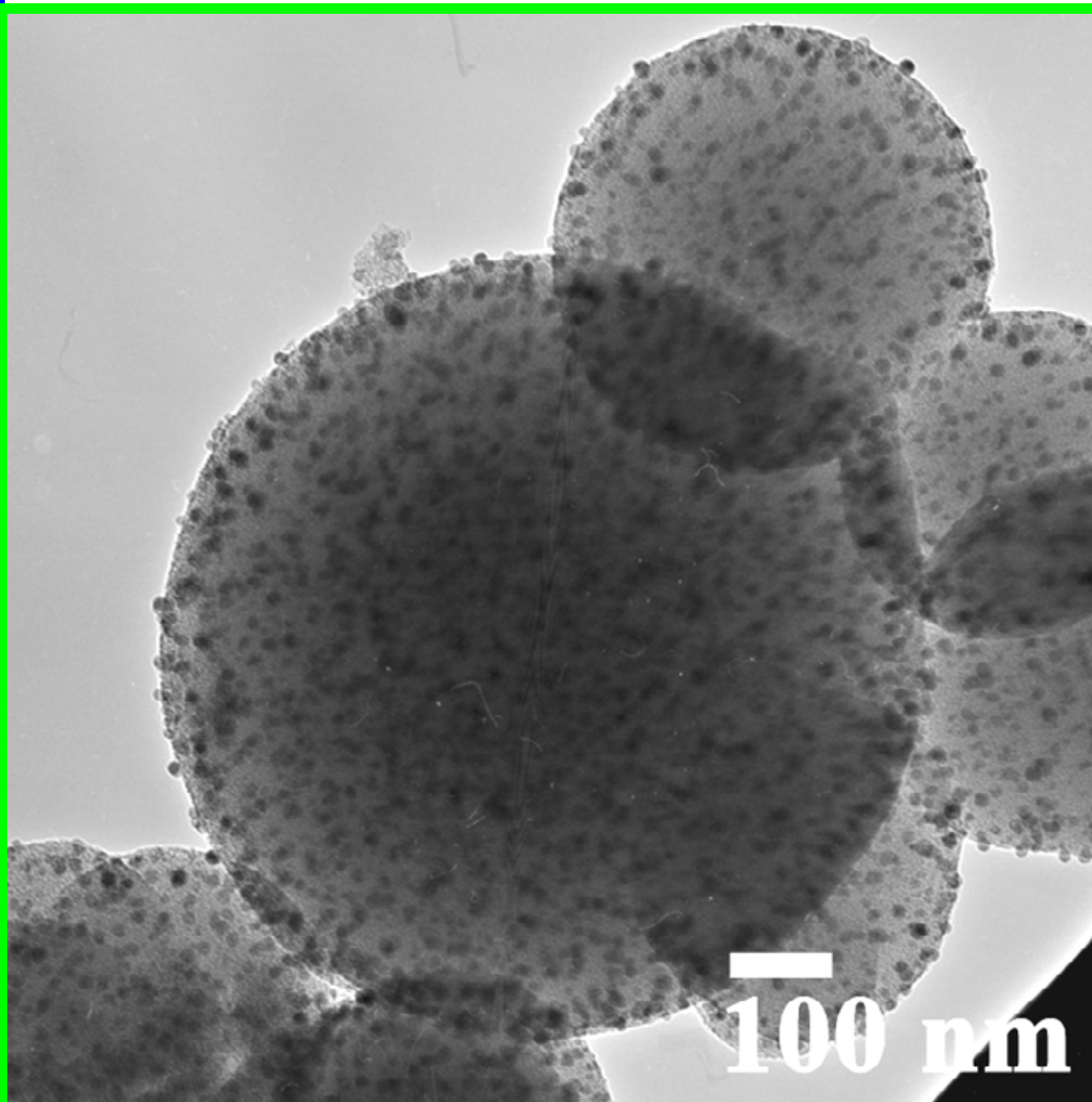
A.A. Eliseev, I.V. Kolesnik, A.V. Lukashin, Y.D. Tretyakov. Mesoporous systems for the preparation of ordered magnetic nanowire arrays. Adv. Eng. Mater., 2005, v.7, N4, pp. 213-217.

«Винчестер 22 века». Наноккомпозит «мезопористый диоксид кремния – железо». Ферромагнитные нанонити образуются внутри пор при пропитке матрицы карбонилем железа с последующей фотохимической, а затем и термической обработкой в атмосфере водорода (вид с «торцов» пор мезопористой матрицы SiO_2 - слева, вид вдоль продольного сечения мезопор - справа) (просвечивающая электронная микроскопия).



Нами был получен мезопористый диоксид кремния с квазиупорядоченной гексагональной решеткой пор варьируемого диаметра от 3 до 7 нм. В таком ансамбле одномерных нанореакторов достигнута высокая степень заполнения пор анизотропными наночастицами железа с температурой блокировки выше комнатной, то есть фактически ферромагнитной нанопроволокой. Систематический контроль условий получения привел к рекордным для данного класса материалов значениям коэрцитивной силы и намагниченности насыщения, делающих полученные образцы носителем информации нового поколения со сверхвысокой плотностью записи.

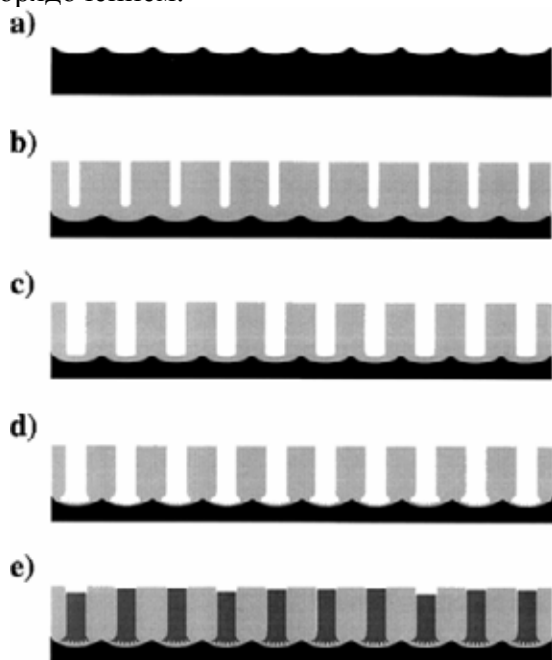
«Морской наноеж». Каталитически активный наноккомпозит «алюмосиликат – серебро». Микрофотография наноккомпозита «алюмосиликат-серебро». (*просвечивающая электронная микроскопия*)



Мезопористые алюмосиликаты, имеющие аналогичную мезопористую структуру, можно получить, если часть атомов кремния в аморфном SiO_2 , из которого состоят стенки пор, заместить на атомы алюминия. Получающаяся при этом матрица будет обладать отрицательным зарядом, скомпенсированным протонами, находящимися в порах, и аналогично цеолитам проявлять ионообменные свойства. Благодаря этому протоны можно заменить на катионы какого-либо металла, а затем после восстановления получить наночастицы этого металла. В чистой силикатной матрице и при низком содержании алюминия в матрице происходит формирование нитевидных частиц серебра в порах; при росте же соотношения $\text{Si}:\text{Al}$ наночастицы серебра образуются на поверхности алюмосиликата, по-видимому, из-за увеличения количества кислотных центров и миграции атомов серебра по ним.

Анодное окисление алюминия

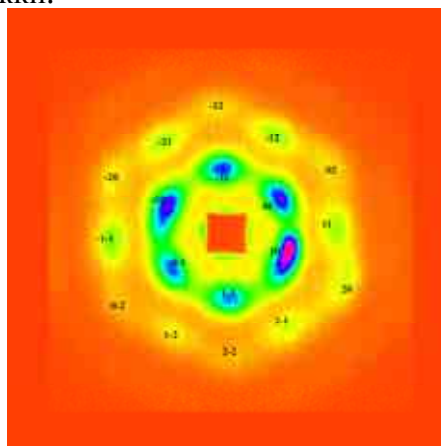
Другой интересной матрицей для получения одномерных наночастиц является пористый оксид алюминия, образующийся при анодном окислении Al в ряде электролитов. Этот материал имеет систему цилиндрических пор, располагающихся параллельно друг другу перпендикулярно плоскости пленки, причем при соблюдении определенных условий массивы этих пор могут обладать гексагональным упорядочением.



Основные стадии формирования магнитных нанокмполитов на основе мезопористого оксида алюминия: (а) формирование «шероховатой» поверхности, (б) анодное окисление в жестких условиях, (с-д) варьирование условий, растравливание пор, (е) заполнение пор металлом / оксидом.

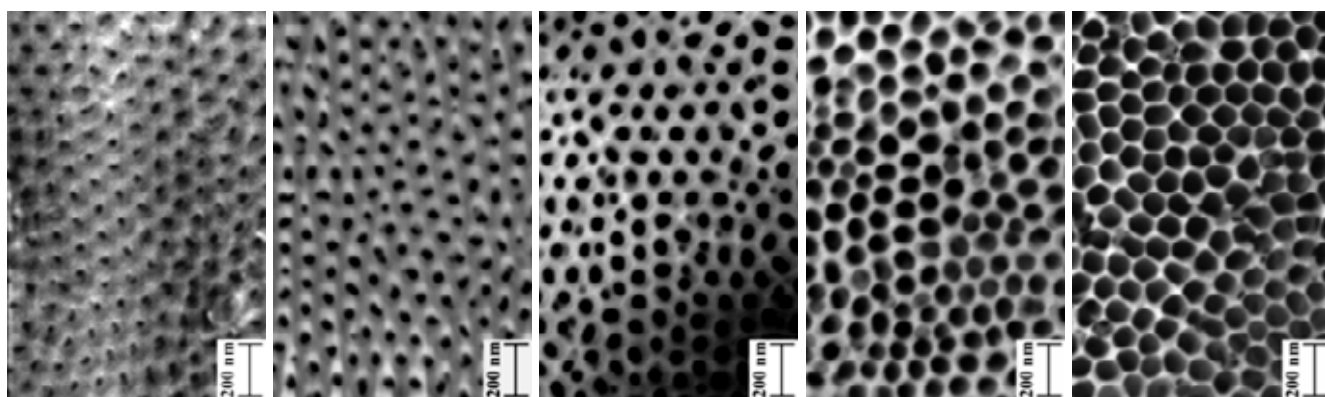
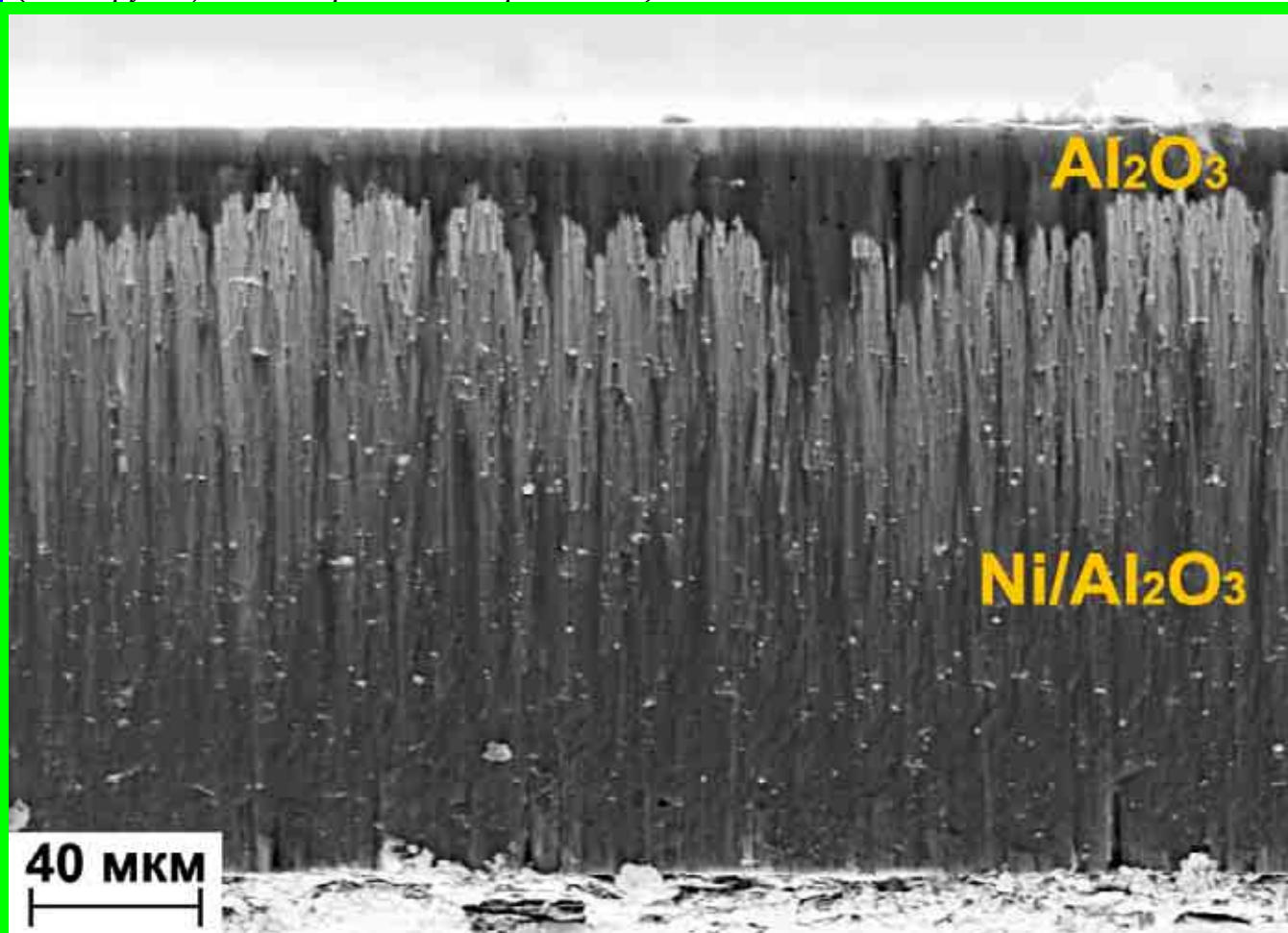
Мезопористый оксид алюминия, полученный анодным окислением алюминия, уникален тем, что в процессе его получения можно контролировать основные микроструктурные параметры: расстояние между центрами соседних пор зависит от электролита и напряженности тока на электродах в ходе окисления, протяженность пор (толщина слоя) зависит от времени травления, а диаметр пор можно увеличивать путем дополнительного растравливания.

Одним из методов получения магнитных нанокмполитов в матрице оксида алюминия является электрохимическое осаждение в поры магнитных металлов, например, никеля. При этом, в отличие от пленок мезопористого диоксида кремния, магнитные наночастицы располагаются в матрице не параллельно, а перпендикулярно поверхности подложки. Такой образом, становится возможным контролировать количество осажденного металла, варьировать длину получаемых частиц, а также их ориентацию относительно подложки.

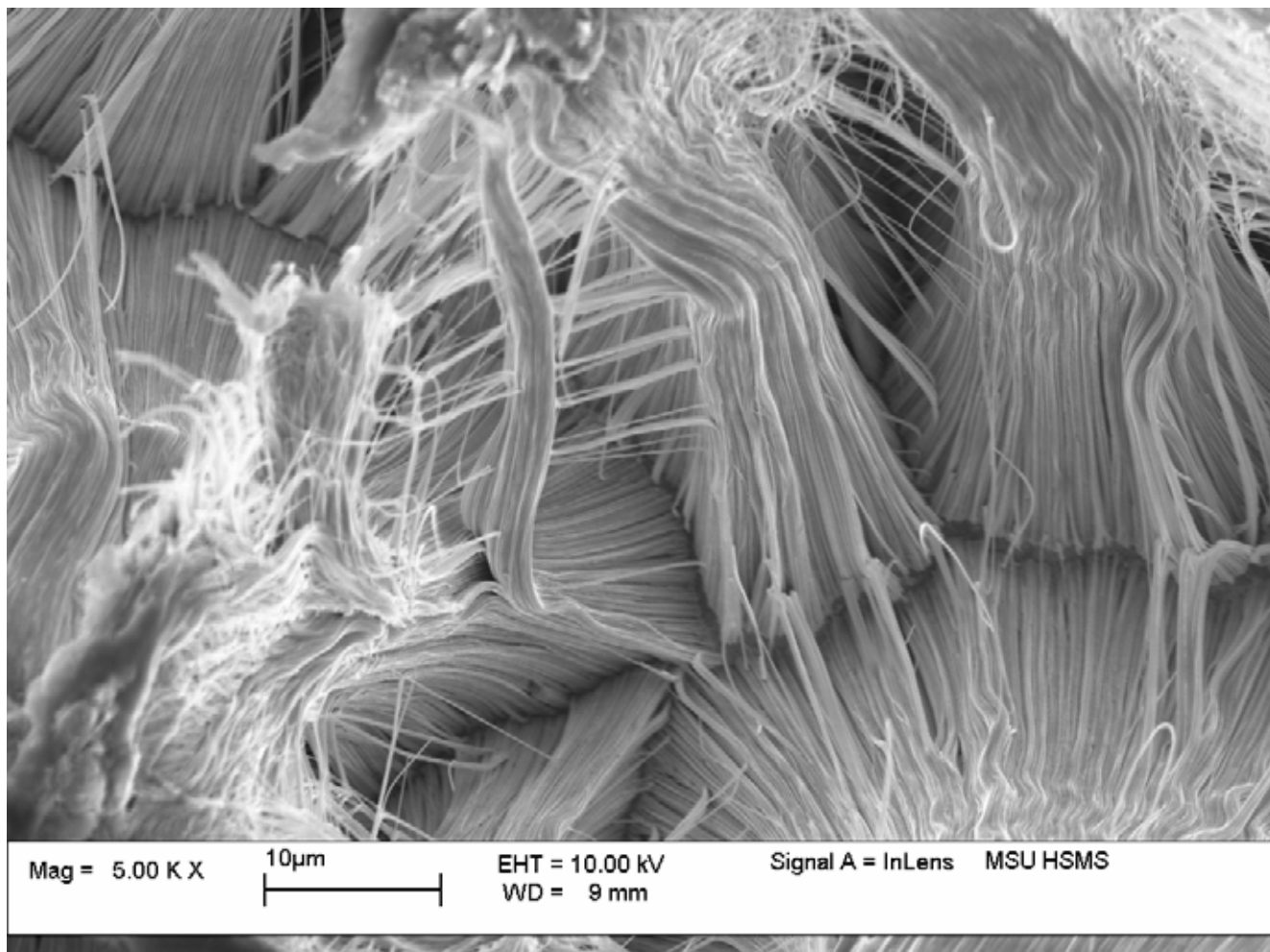


асп. К.В.Напольский,
к.х.н. А.А.Елисеев,
к.х.н. А.В.Лукашин,
группа наноматериалов

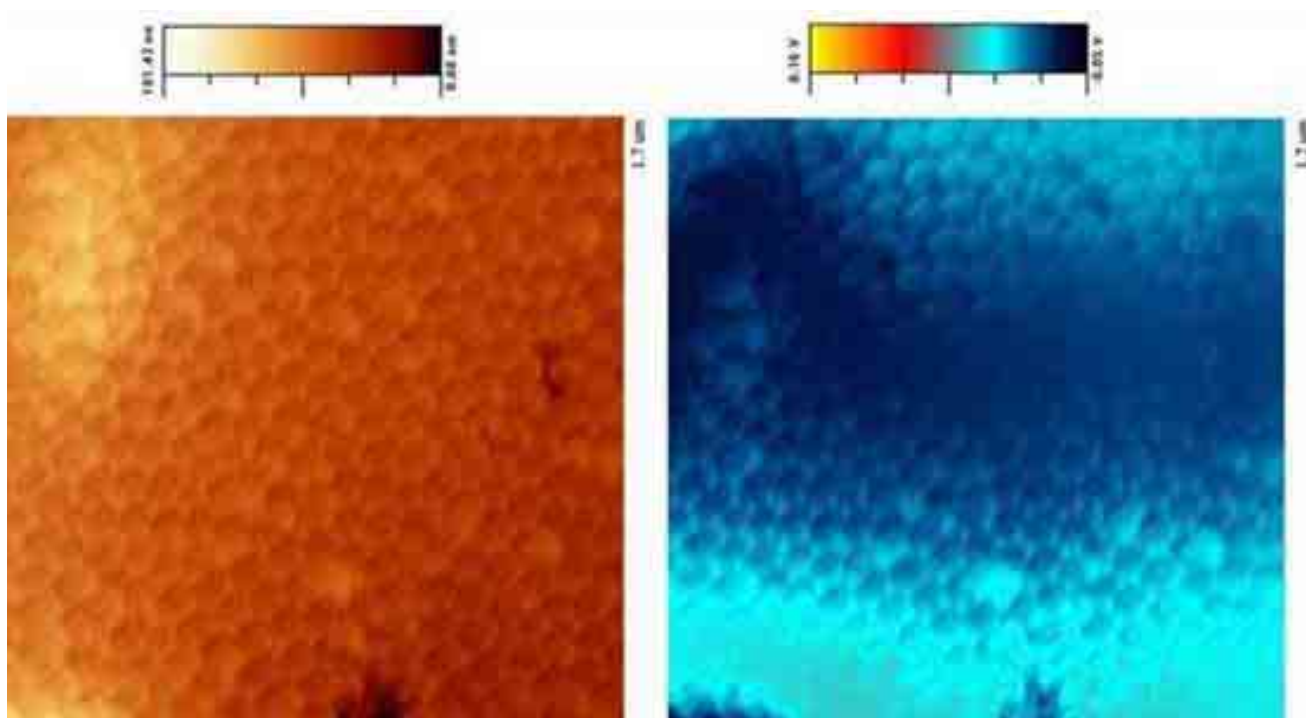
«Металлический лес». Поперечное сечение магнитного нанокompозита «мезопористый Al_2O_3 -Ni». В матрице анодированного алюминия (мезопористого оксида алюминия) электрохимическим осаждением выращены нанонити металлического никеля, практически полностью заполнившие поры (сканирующая электронная микроскопия).



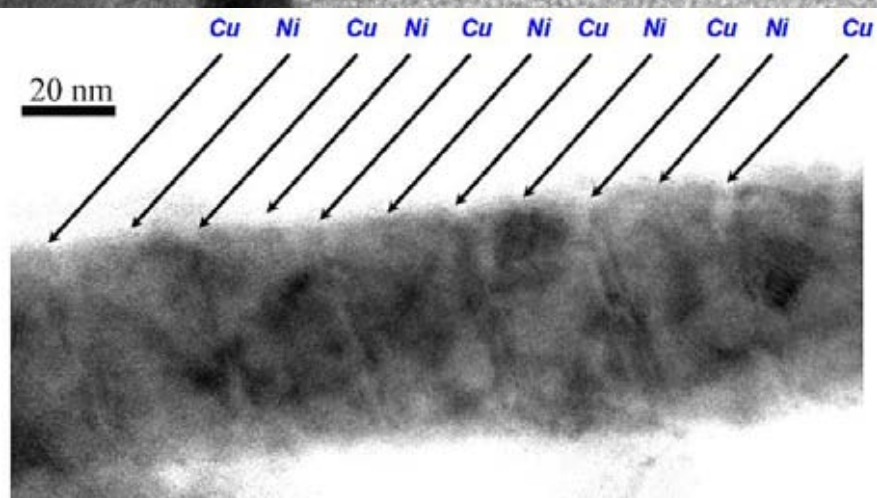
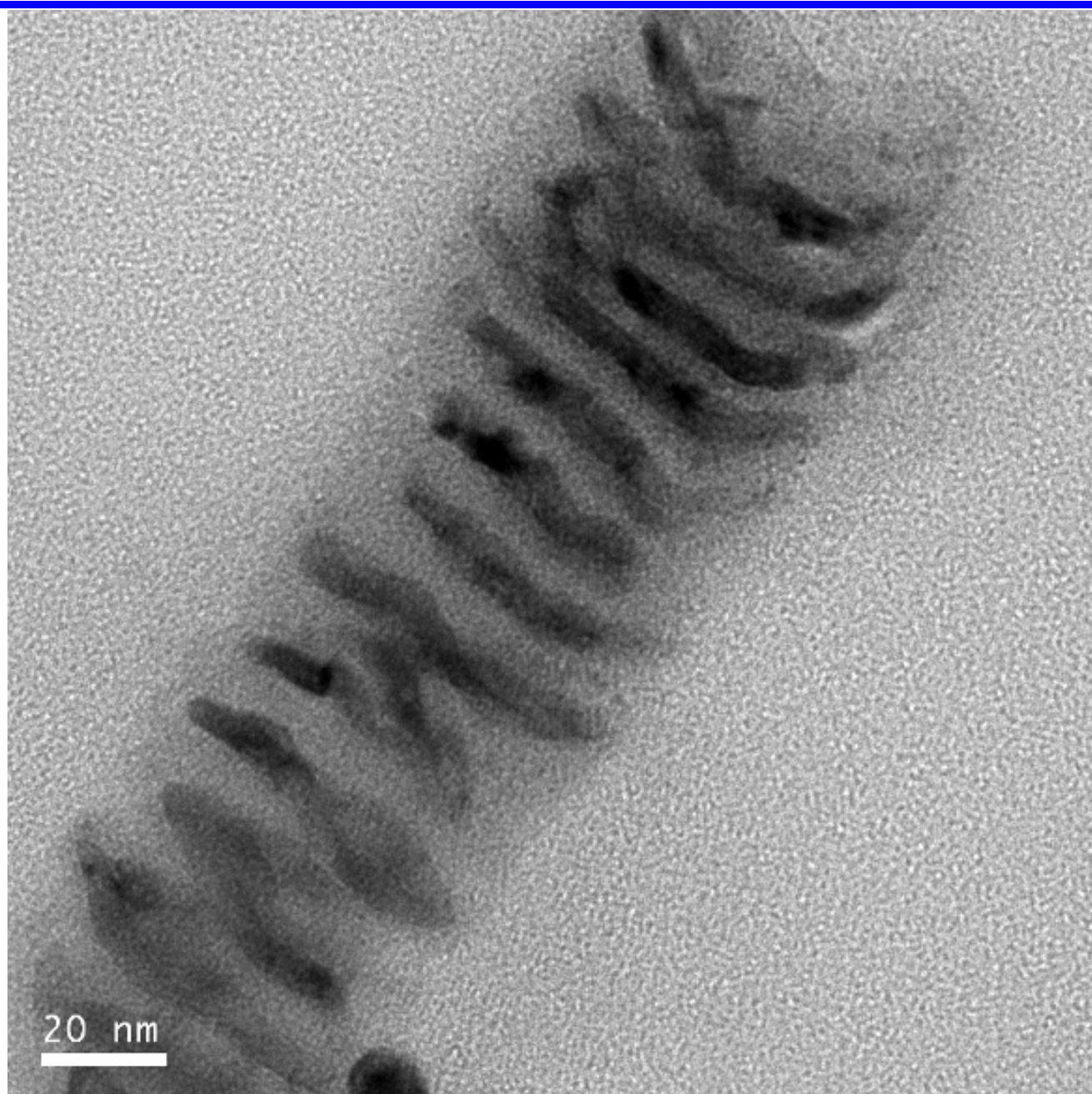
Вид «сверху» пленки мезопористого оксида алюминия с искусственно варьируемым диаметром пор, который определяется условиями анодного окисления (характером поверхности подложки, температурой, напряжением и током в цепи, концентрацией электролита и вспомогательных агентов, продолжительностью процесса, использованием процедуры химического травления и т.д.). В результате средний диаметр пор можно контролируемо варьировать с целью изменения характеристик конечного нанокompозита.



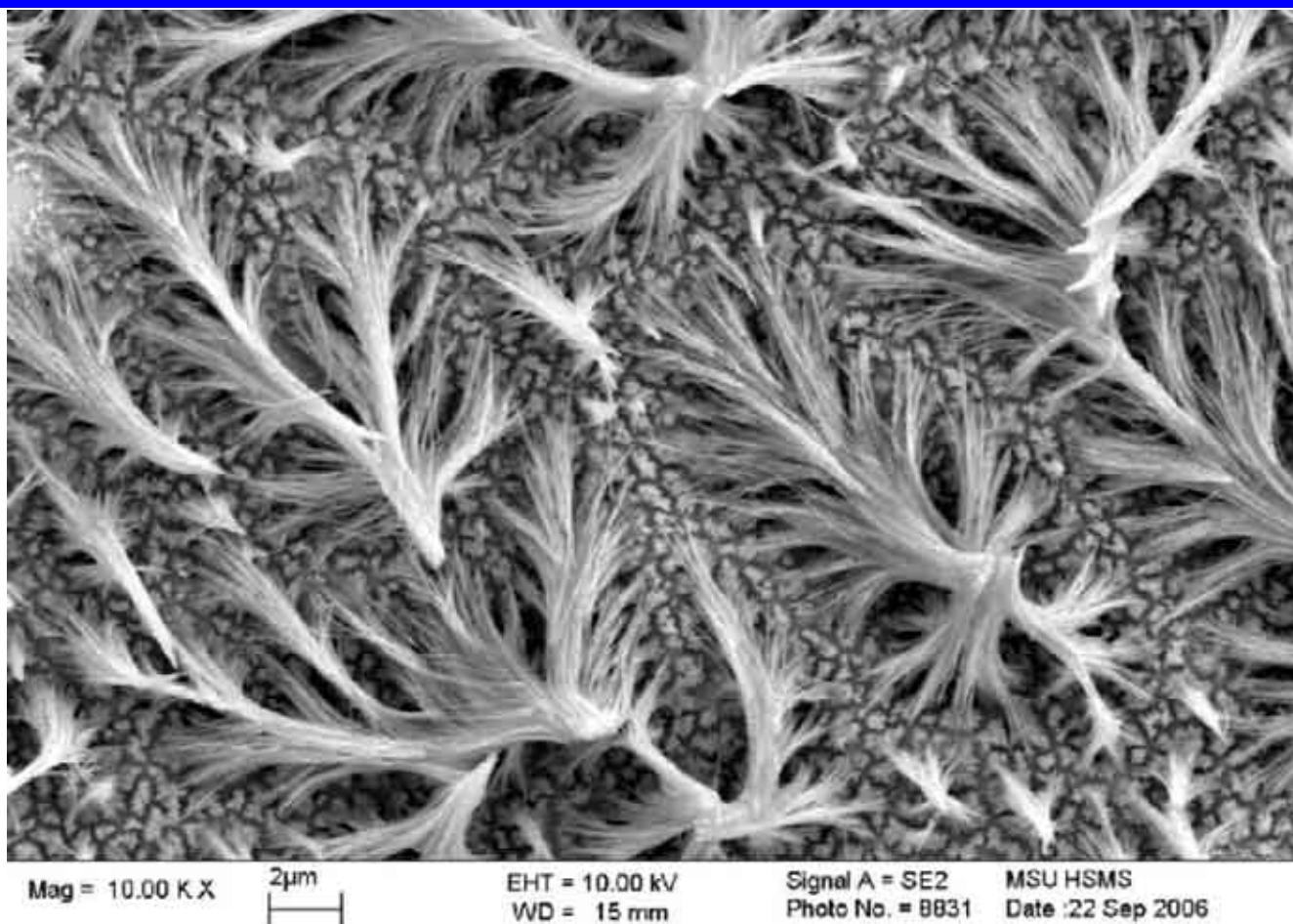
Нити металлического никеля после химического растворения матрицы мезопористого алюминия.



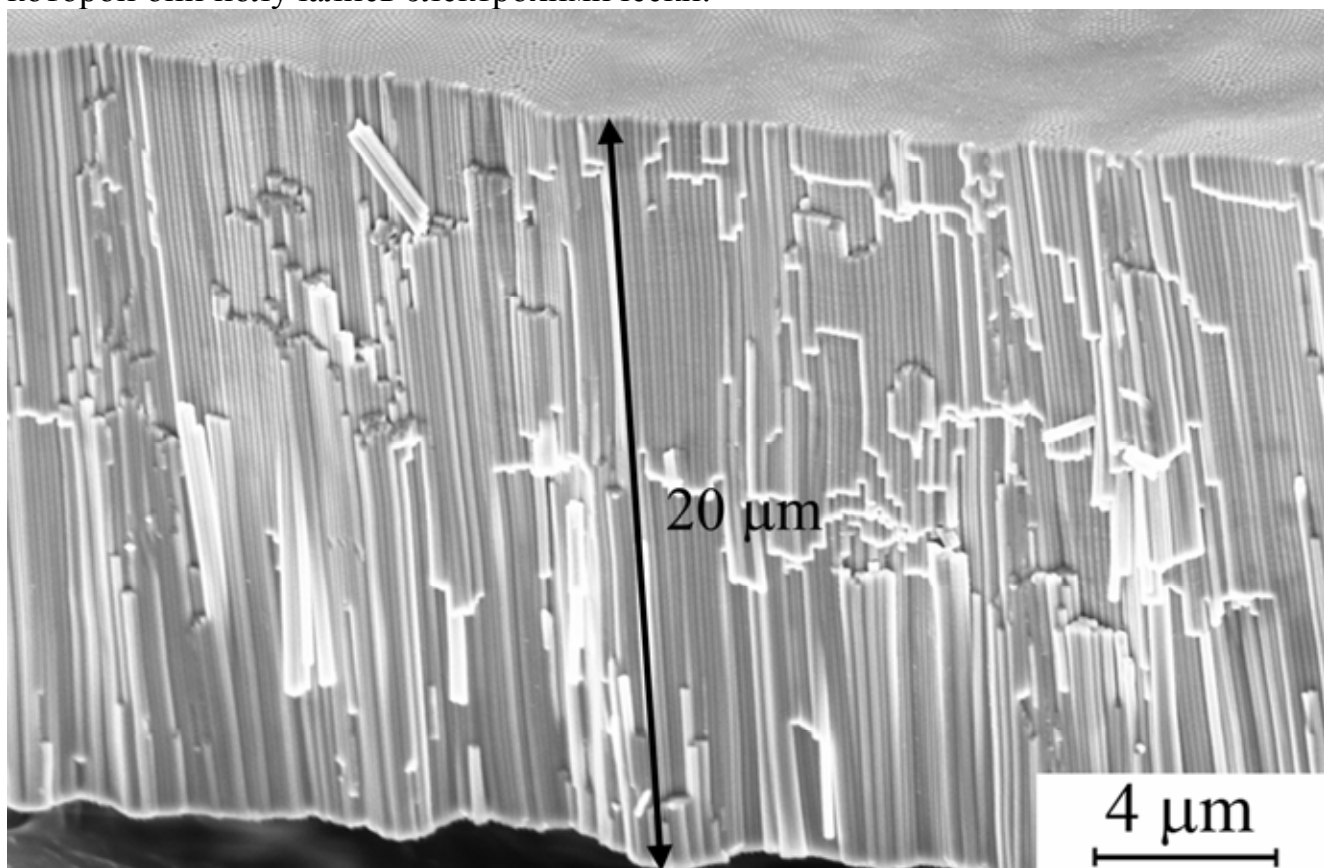
Магнитные свойства нанокompозита «мезопористый оксид алюминия - никель» по данным магнитной атомно-силовой микроскопии.



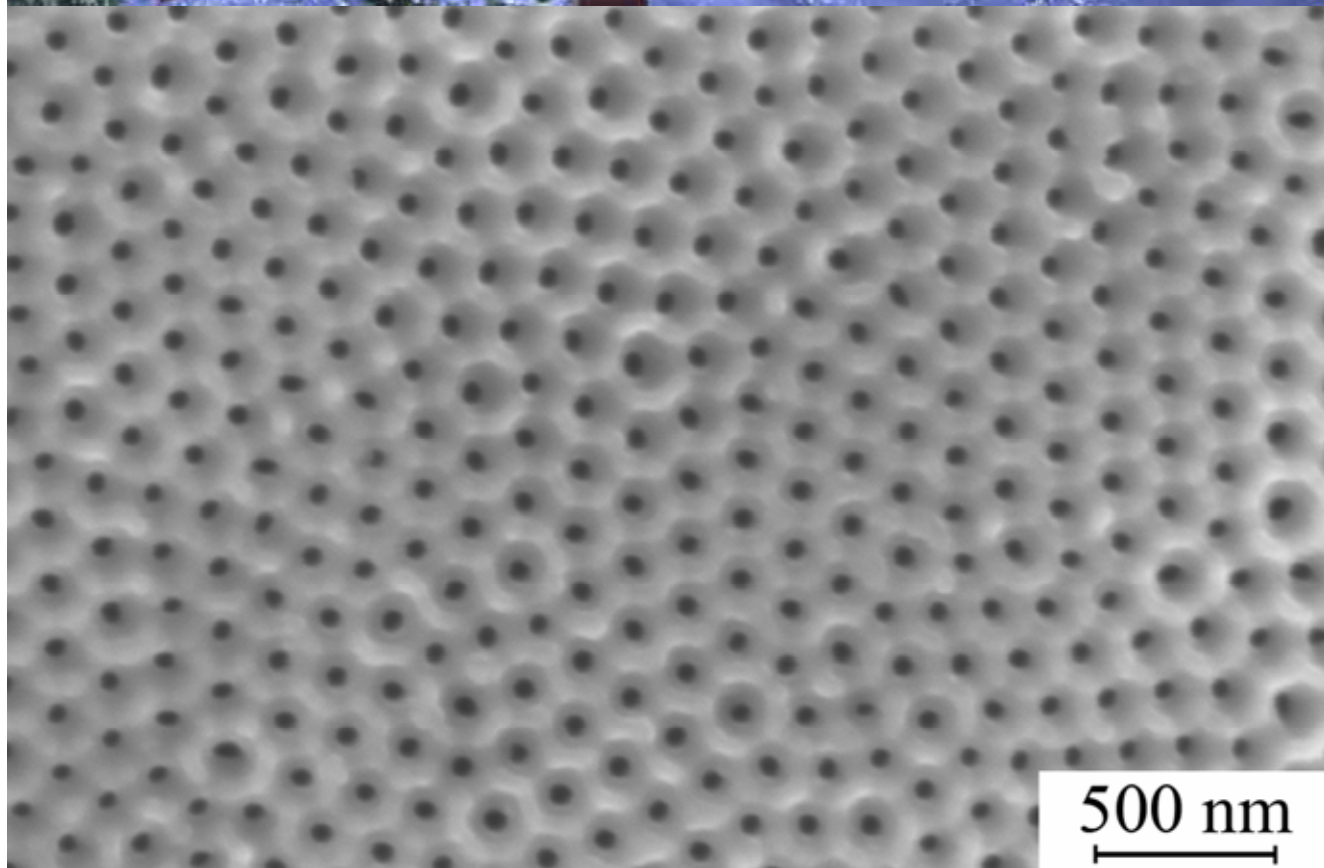
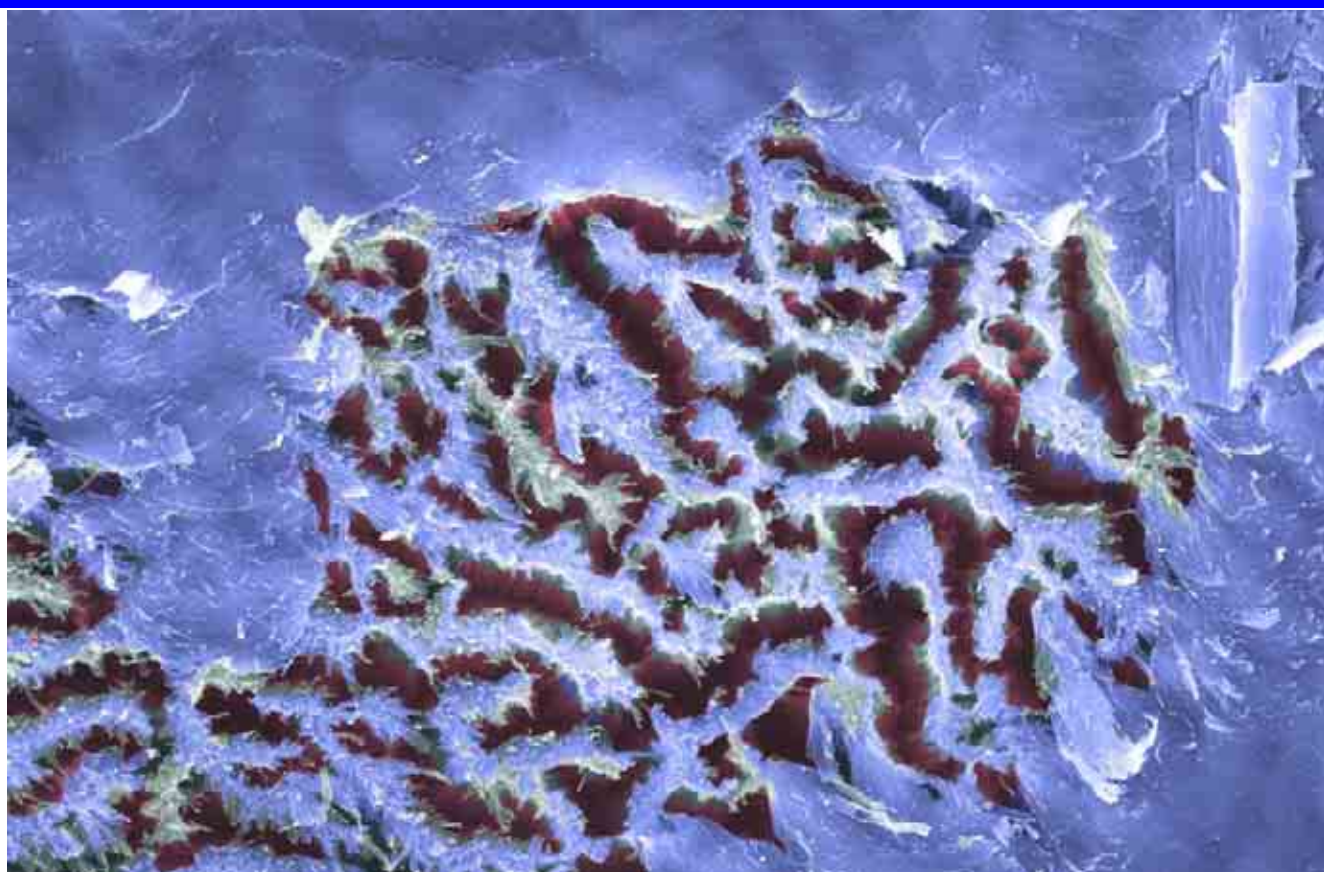
Нанопроволока с чередующимися слоями медь-никель, полученная электрохимическим осаждением в поры анодированного алюминия с последующим растворением матрицы – темплата.



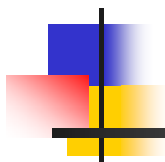
Металлические нанопроволоки после растворения пористой оксидной матрицы, в которой они получались электрохимически.



Пористый диоксид титана, полученный анодированием (поперечный скол пленки)

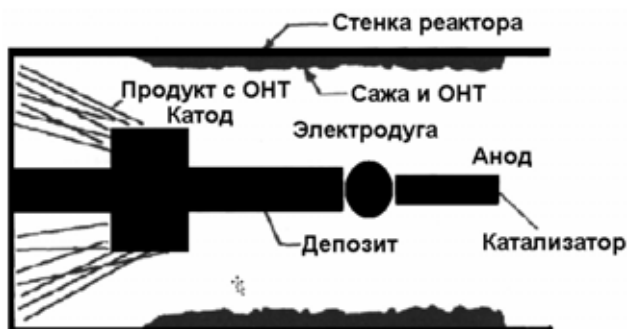


Пористый диоксид титана, полученный анодированием (вид сверху)



4. НАНОТРУБКИ

Одним из важнейших типов наноматериалов являются нанотрубки (нанотубулены). Самые распространенные и изученные углеродные нанотрубки были открыты в лабораториях компании NEC (Япония) при распылении графита в электрической дуге.

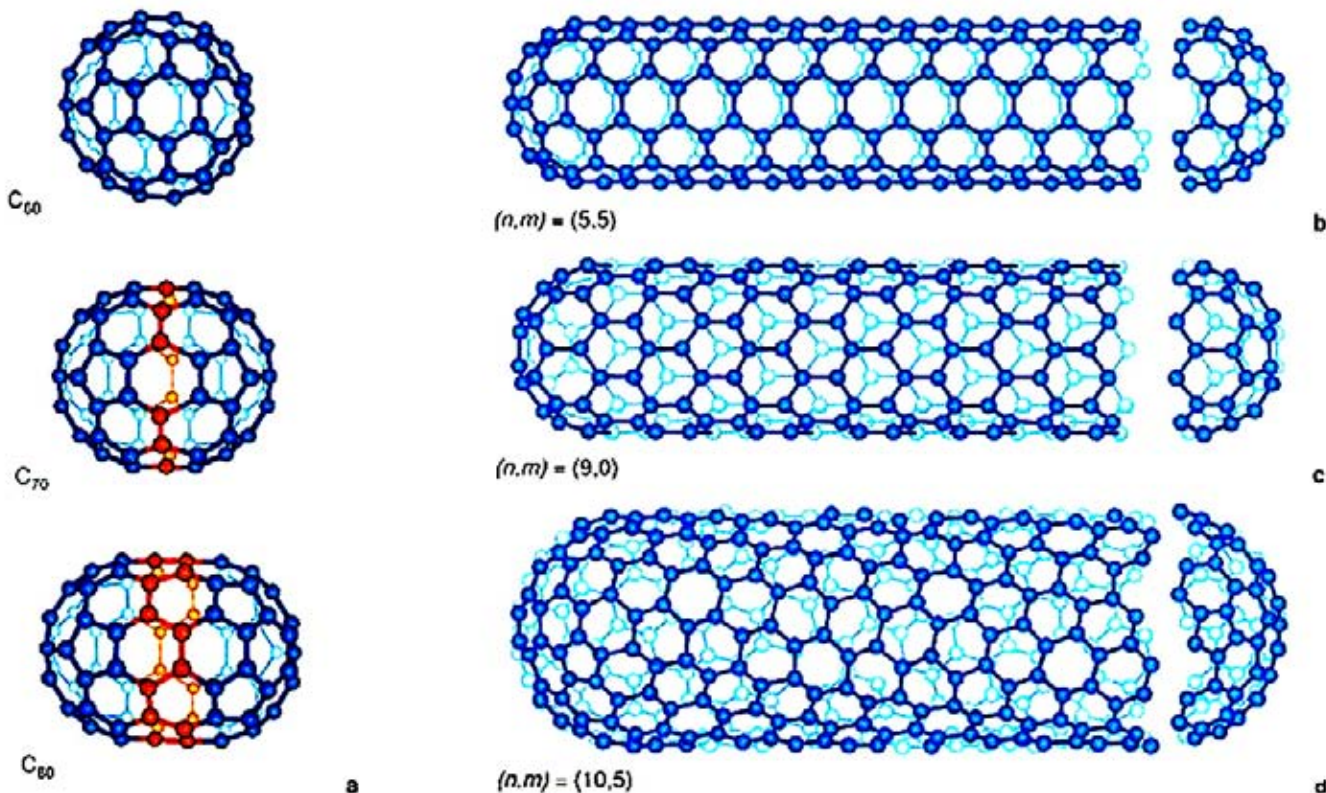


Классическая методика получения углеродных нанотрубок

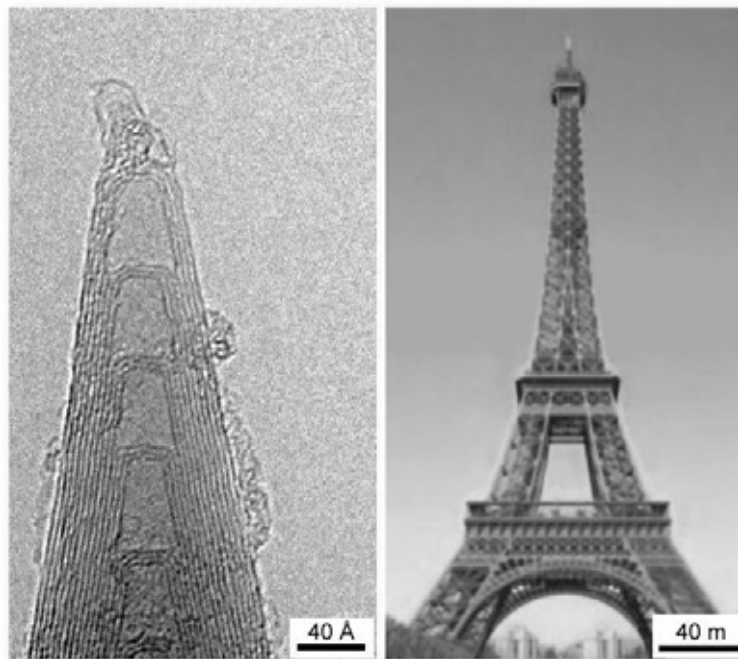
При этом с помощью электронной микроскопии были обнаружены нити с диаметром несколько нанометров, а их длина составляла от одного до нескольких микрон. Нанотрубки в 50–100 тыс. раз тоньше человеческого волоса. Нанотрубки состояли из одного или нескольких слоев, каждый из которых представлял собой гексагональную сетку графита. Концы трубок были закрыты полусферическими крышечками,

составленными из шестиугольников и пятиугольников. Открытие нанотрубок вызвало большой интерес у исследователей, занимающихся созданием материалов с необычными свойствами.

Около 20 лет назад вышел в свет роман известного американского писателя-фантаста Артура Кларка «Фонтаны рая», где был описан «космический лифт» – устройство, которое связывает прочным кабелем космический корабль, находящийся на геостационарной орбите, с поверхностью Земли и помогает доставлять на орбиту грузы. Материалом фантастического подъемника служило не существовавшее до сих пор алмазоподобное волокно. В настоящее время ясно, что наиболее вероятный кандидат на роль материала для такого сверхдлинного и сверхпрочного кабеля – это бездефектные однослойные нанотрубки. «Нанокабель» от Земли до Луны из одиночной трубки можно было бы намотать на катушку размером с маковое зернышко. По своей прочности нанотрубки превосходят сталь в 50–100 раз при в шесть раз меньшей плотности. Трубки являются не только прочными, но и гибкими, напоминая по своему поведению жесткие резиновые трубки. Нить диаметром 1 мм, состоящая из нанотрубок, могла бы выдержать груз в 20 т, что в несколько сотен миллиардов раз больше ее собственной массы.



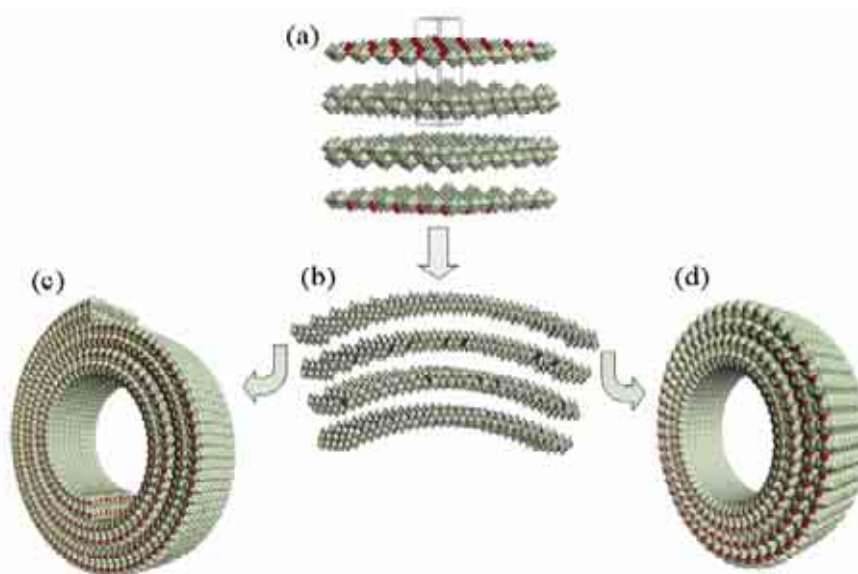
Общепринятые модели строения нанотрубок и фуллеренов



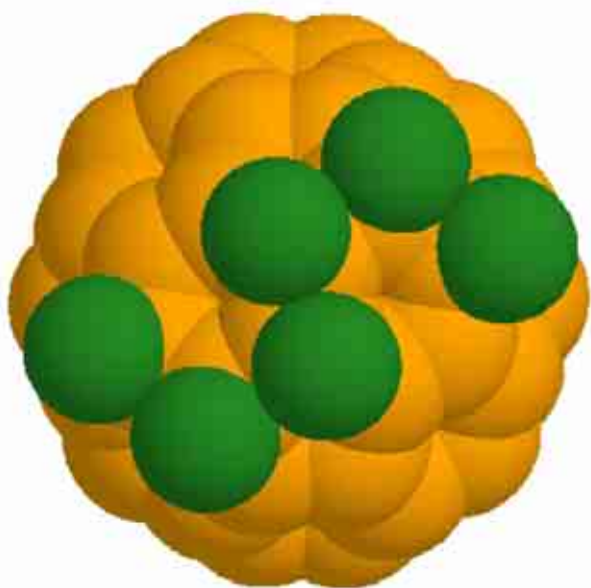
Сравнение размеров многостенных нанотрубок и Эйфелевой башни

Нанотрубки – идеальный материал для безопасного хранения газов во внутренних полостях. На 500 км пробега автомобиля требуется всего около 3 кг H_2 ; заполнять «бензобак» с нанотрубками можно было бы стационарно под давлением, а извлекать топливо – небольшим подогреванием «бензобака». Сrostки нанотрубок удается заполнять литием, получая материал для одного из электродов высокотоковых литиевых источников тока. Второй электрод может быть изготовлен из фторированных нанотрубок. Малый размер нанотрубок, их высокая прочность и гибкость, сочетающиеся с электропроводностью, могут привести к созданию «щупов» туннельного микроскопа. Углеродные нанотрубки в зависимости от их строения (или деформации) могут иметь

свойства либо металла, либо полупроводника. Мечта о молекулярной электронике начала осуществляться, когда удалось использовать нанотрубки для создания полевого транзистора – основного элемента электронных схем. Диод – устройство с p-p-переходом – можно сделать, просто соединив между собой две нанотрубки различной геометрии. С использованием нанотрубок изготовлены новые элементы для компьютеров. Эти элементы обеспечивают снижение размеров устройств по сравнению с кремниевыми на несколько порядков. Нанотрубки вскоре станут работать как эмиттеры электронов. «Лес» нанотрубок идеально подходит в качестве материала полевого катода плоских дисплеев.



Нанотубулярная форма V_2O_5 после гидротермальной обработки с поверхностно-активным веществом.



Структура галоген-замещенного фуллера (одна из моделей, предложенная магистрантами и аспирантами ФНМ МГУ в рамках выполнения работ по исследованию структуры, термодинамических свойств и биологической активности фуллеренов)

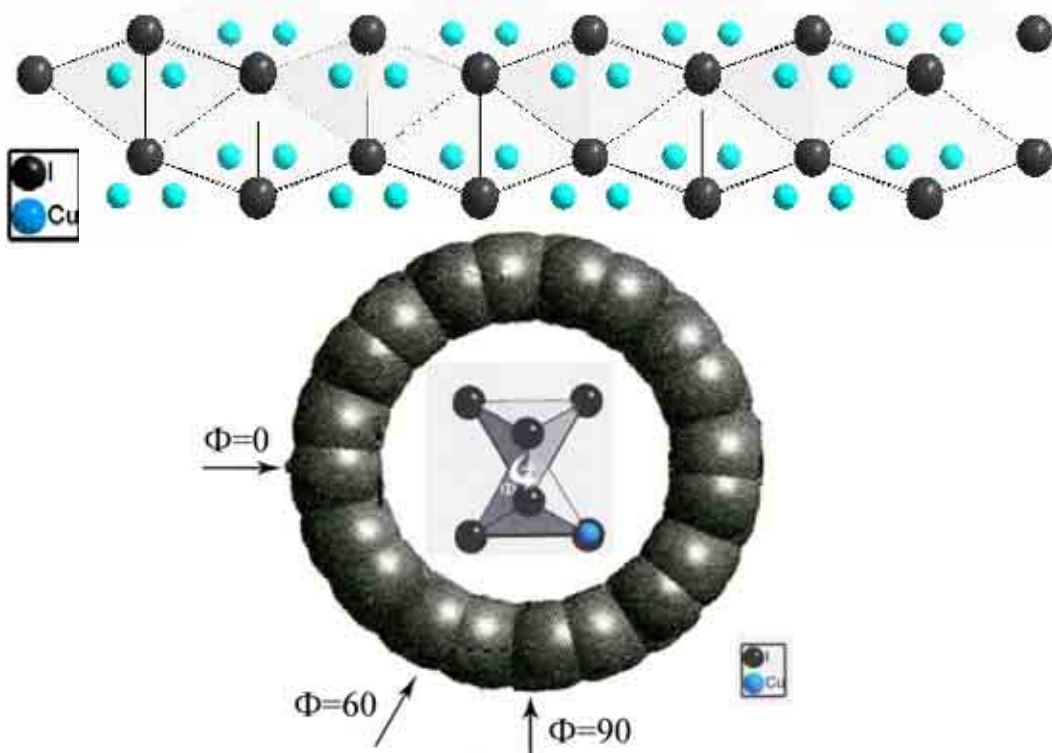
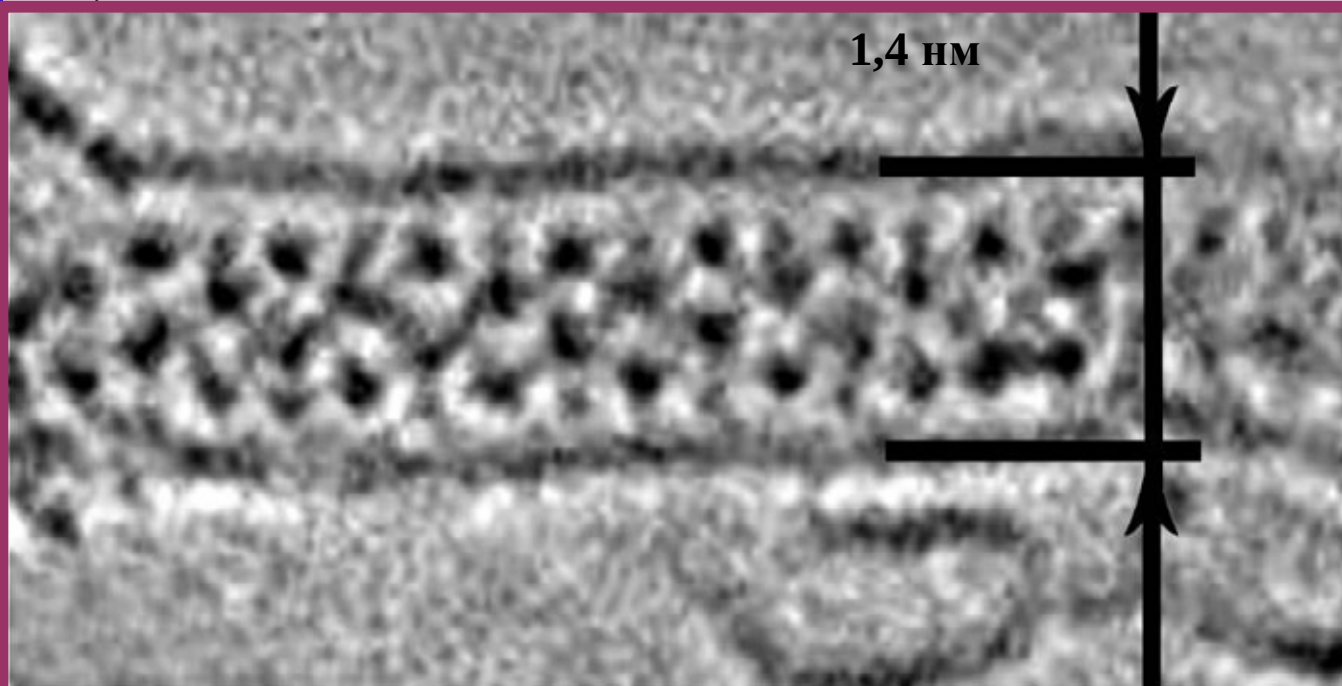
В последнее время все больший интерес вызывают исследования нанотубулярных структур на основе оксидов 3d-элементов, в частности, на основе оксида ванадия – уникального вещества, одного из немногих неорганических оксидов, образующих лиотропные жидкокристаллические системы, в которых палачковидные частицы имеют высокую степень упорядочения вдоль аксиальной оси. При высыхании такого коллоидного раствора образуются ксерогели с частично упорядоченной слоистой структурой, которые уже сейчас находят широкое применение в различных областях науки и техники. В последние годы большой интерес проявляется к гибридным материалам на основе оксида ванадия в связи с их потенциальным применением в качестве каталитических, сенсорных и электрохимических систем. Одними из наиболее перспективных производных оксидов ванадия (V) и (IV) являются нанотрубки – гибридные неорганогенноорганические материалы, содержащие

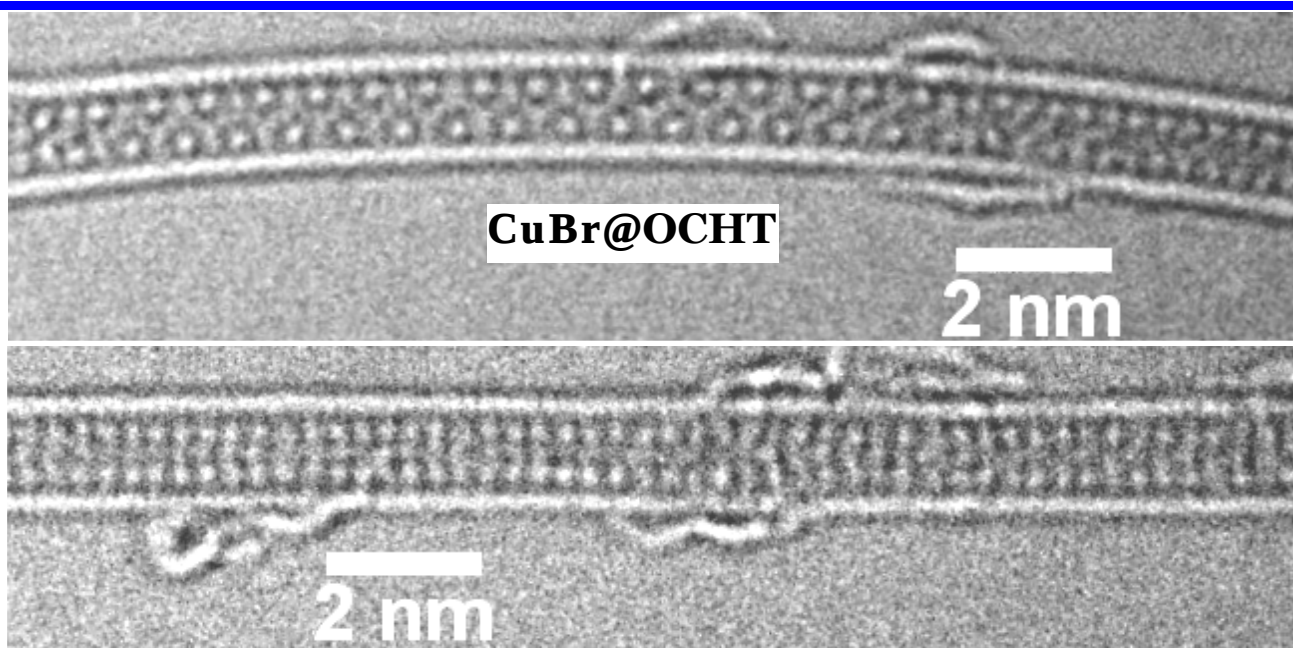
молекулярный темплат. Их исследование привело к развитию нового направления химии материалов на основе оксидов ванадия и существенному повышению интереса к этой системе. Основные работы в этом направлении связаны с попытками интеркаляции в структуру ванадий-кислородных нанотрубок различных органических производных, в том числе проводящих полимеров, а также неорганических катионов с целью разработки прототипов вторичных источников тока нового поколения, обладающих рекордной удельной емкостью. Нанотрубки оксида ванадия всегда являются многостенными, что связано с особенностью процесса их формирования. Например, продукт гидротермальной обработки смеси оксида ванадия с длинноцепочечным амином представляет собой скрученные V – O – слои, которые очень часто остаются незамкнутыми. Форма сечений таких образований асимметрична, расстояния между соседними слоями могут достаточно сильно варьироваться, обычно увеличиваясь от внутренней к внешней стенке. Модели строения стенок VO_x -нанотрубок представляют их как два слоя тетрагональных пирамид VO_5 , ориентированных вершинами в противоположные стороны, которые соединены между собой тетраэдрами VO_4 . Все доступные на сегодняшний день типы нанотрубок VO_x сочетают в себе как концентрически замкнутые, так и закручивающиеся наподобие свитка элементы. Одиночный слой образует внутреннюю часть трубки, тогда как внешняя поверхность обычно переходит в завиток из двух слоев, между которыми находятся молекулы органических веществ.

д.х.н. Е.А.Гудилин,
асп. А.В.Григорьева,
ст. Д.М.Иткис,
группа функциональных материалов
асп. М.В.Чернышева,
к.х.н. А.А.Елисеев,
группа наноматериалов

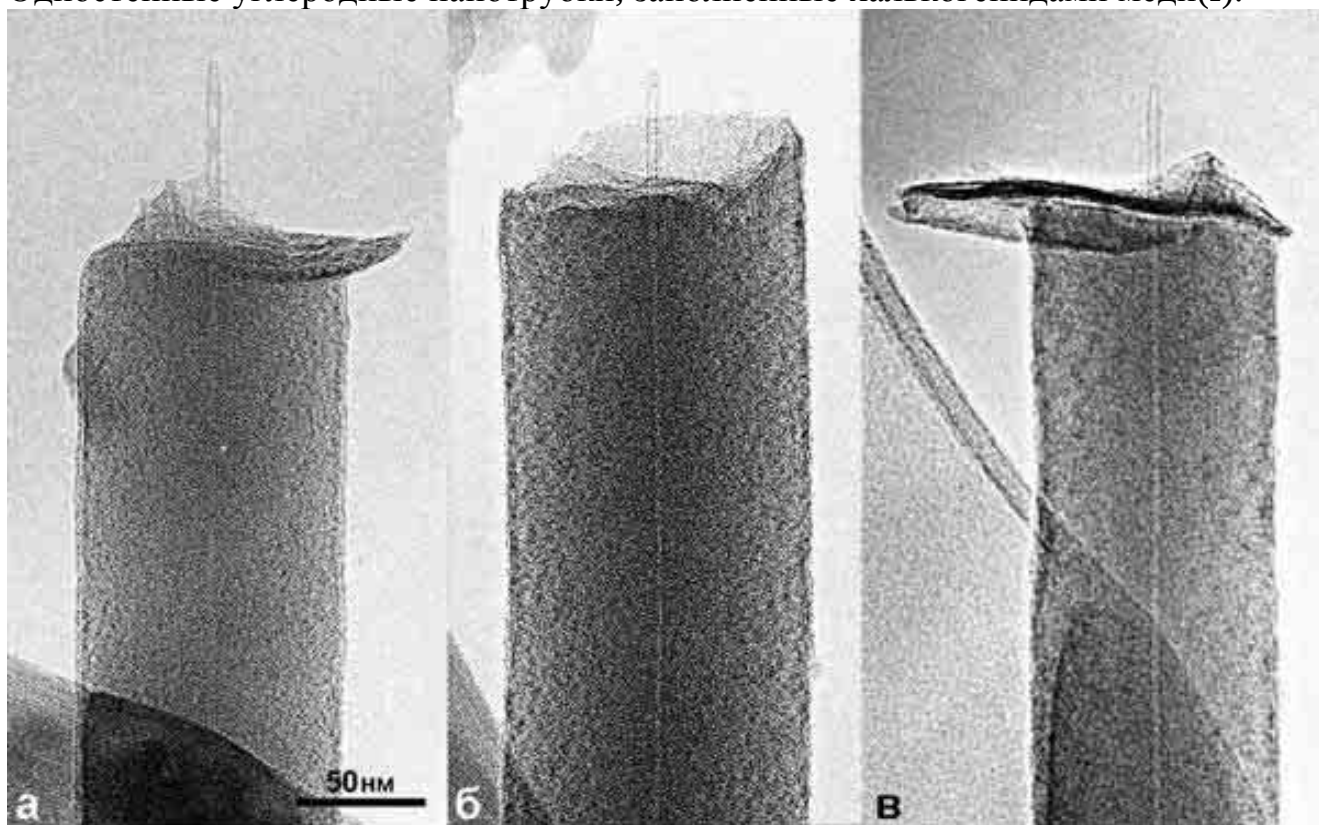
Д.В.Перышков, А.В.Григорьева,
 Д.А.Семенов, Е.А.Гудилин, В.В.Волков,
 К.А.Дембо, Ю.Д.Третьяков, Влияние
 предистории получения на упорядочение
 структурных элементов ксерогелей
 пентоксида ванадия, ДАН, 2006, т.406, н.1,
 с.9-13.

«Прокрустово ложе». Микрофотография одностенной углеродной нанотрубки, заполненной «нанокристаллом» CuI, и гипотетическая модель структуры одномерного нанокристалла CuI при $\Phi=0^\circ$ (просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения). Синтез нанотрубок выполнен А.В. Крестининым (ИПХФ РАН); синтез нанокompозита осуществлен М.В. Чернышевой, А.А. Елисеевым и А.В. Лукашиным (ФНМ МГУ), изображение получено Н.А. Киселевым (ИК РАН) и J.L. Hutchison (University of Oxford) на приборе JEM 3000EX в Оксфорде; модель разработана Р.М. Закалюкиным (ИК РАН)..

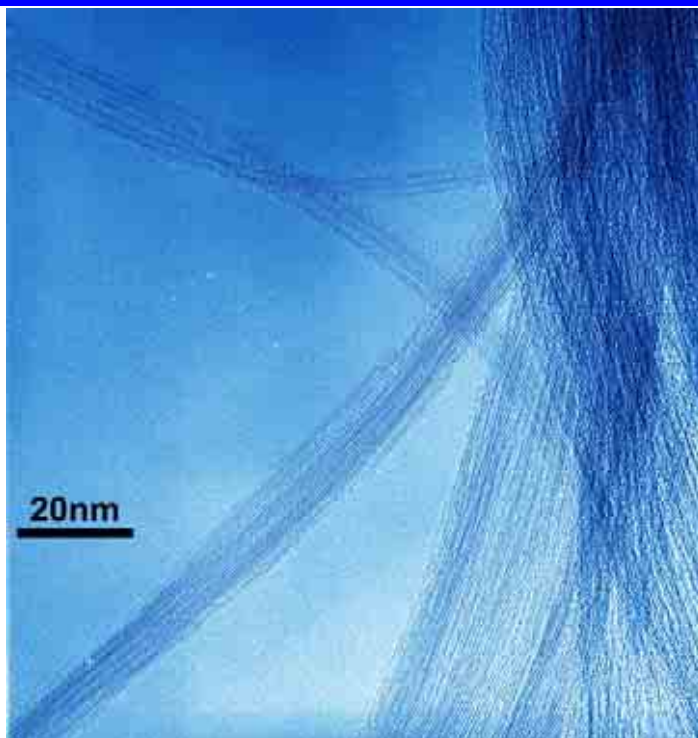




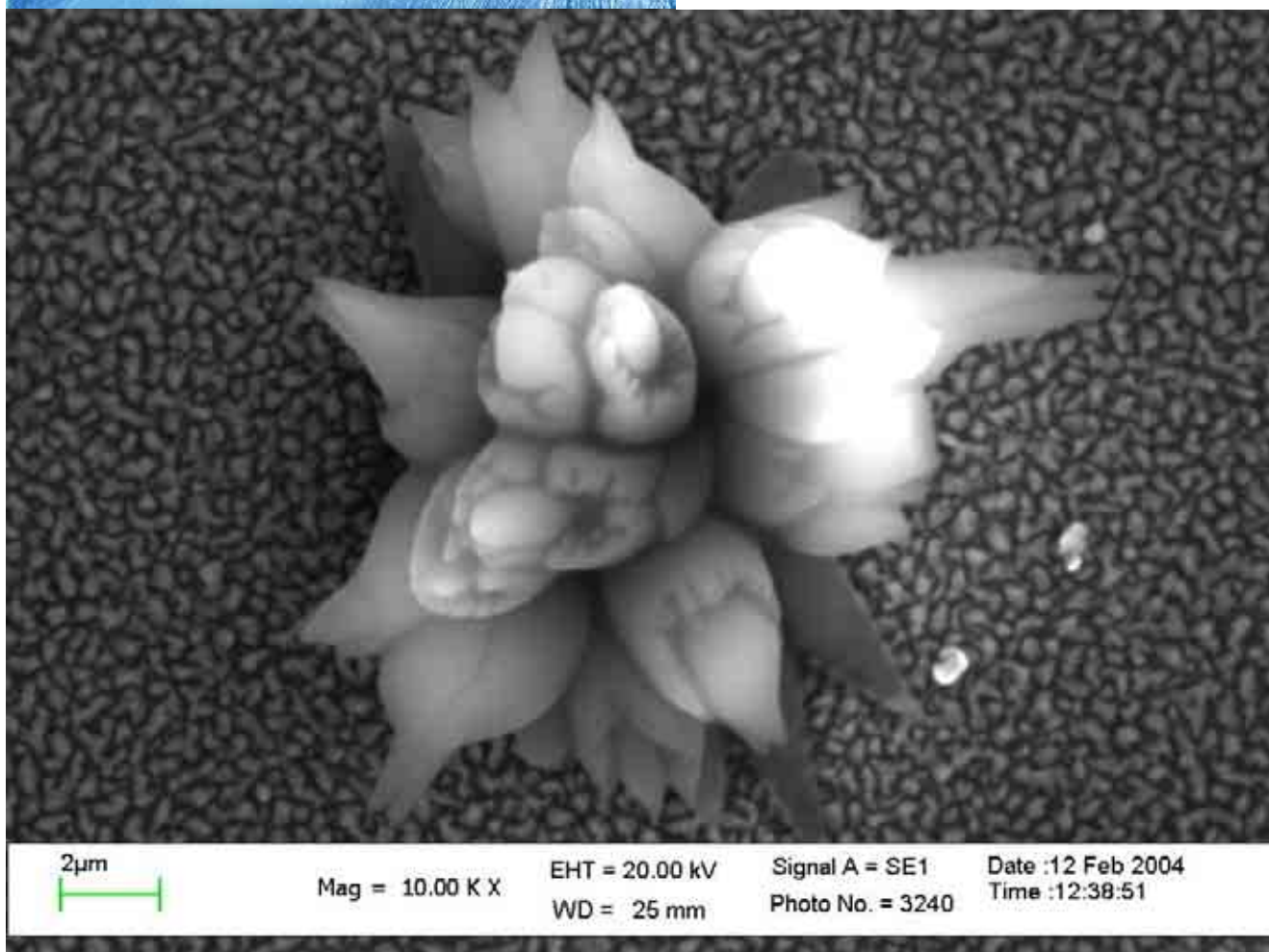
Одностенные углеродные нанотрубки, заполненные халькогенидами меди(I).



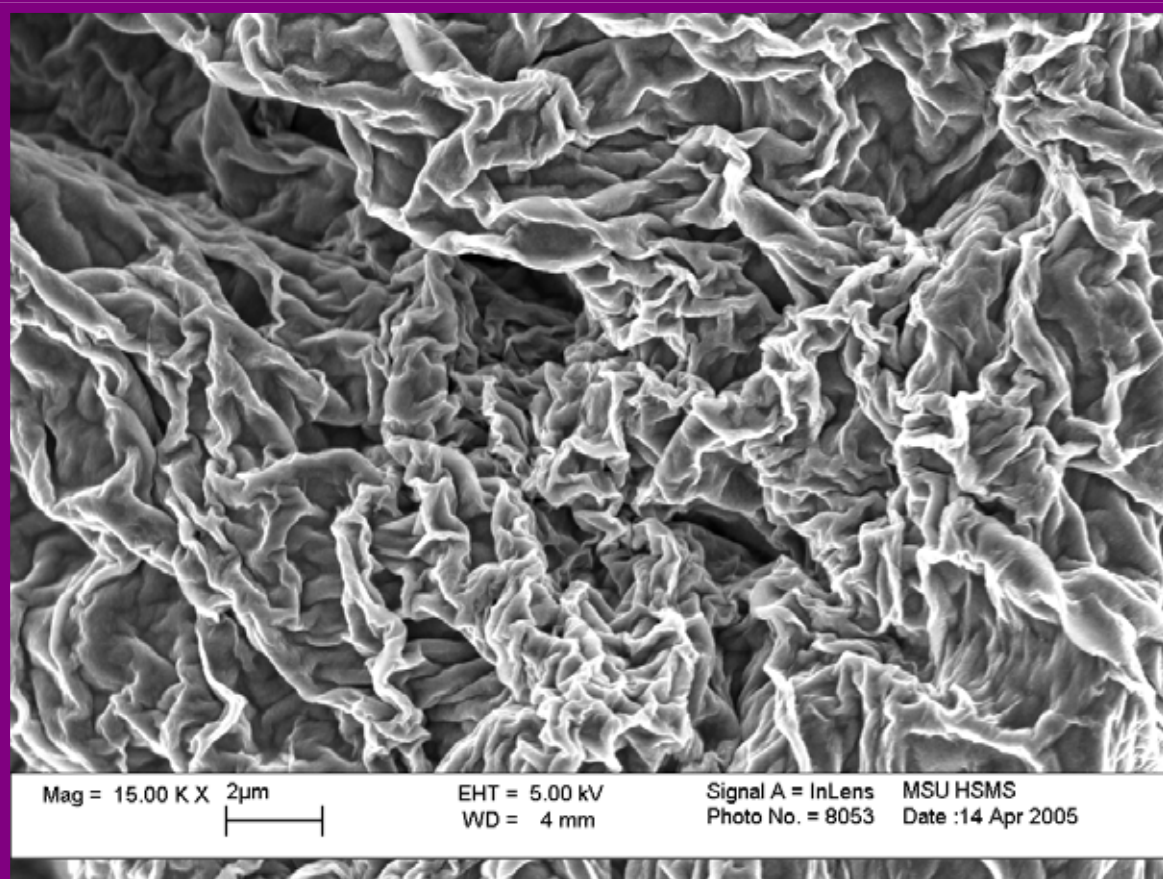
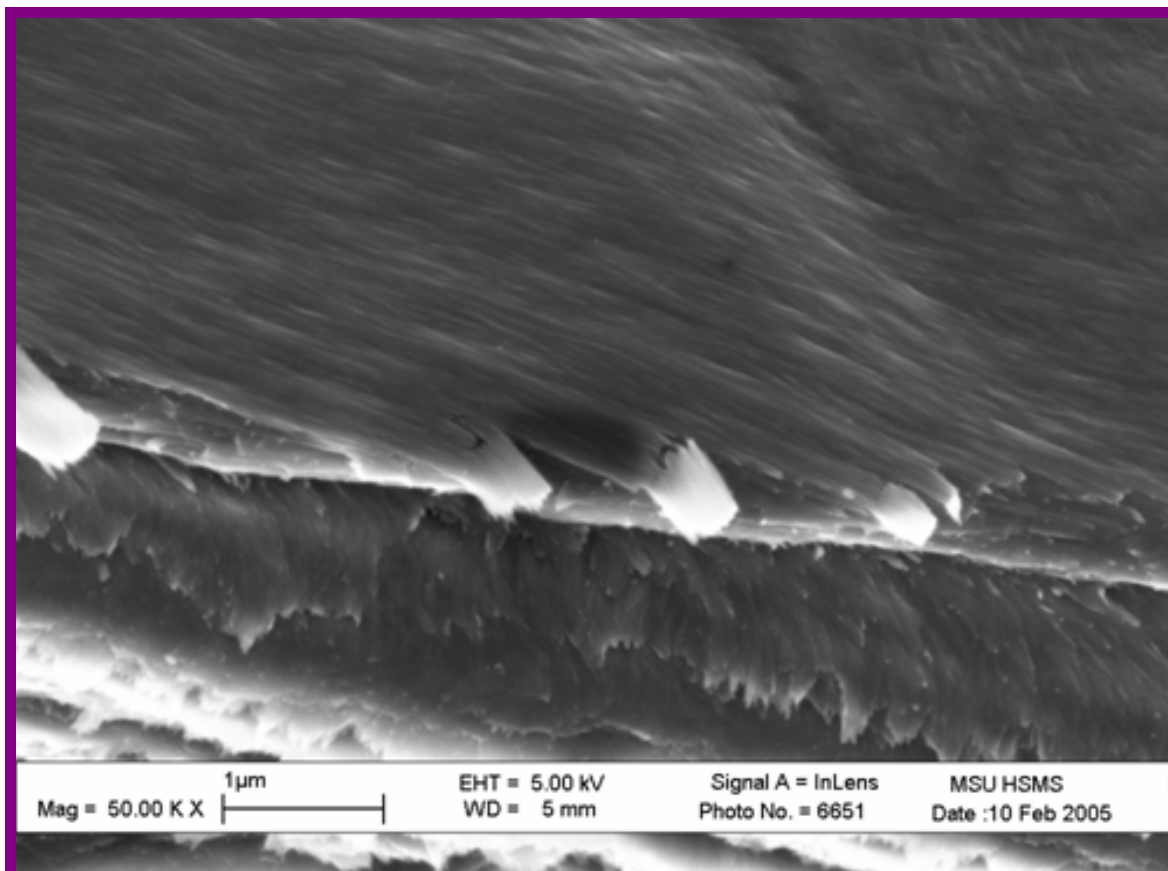
Углеродная нанотрубка в аморфной углеродной оболочке, диаметр внутреннего канала ОСНТ в оболочке ~ 2 нм; размер оболочки можно варьировать; длина нанотрубок может достигать 0,1 мм; не агрегированы в пучки возможно создание проводящих ОСНТ в изолирующей или в проводящей оболочке.



Пучок одностенных углеродных нанотрубок в поле просвечивающего электронного микроскопа. (слева)
 На поверхности двухслойных пленок олово - фуллерит, полученных методом вакуумного термического напыления, под действием сжимающих напряжений появляются фуллеритовые кристаллы, по внешнему виду напоминающие цветы. Хотя длина отдельных лепестков может достигать 10 мкм, их толщина составляет всего 20-40 нм (внизу, автор Л.Б.Баран).

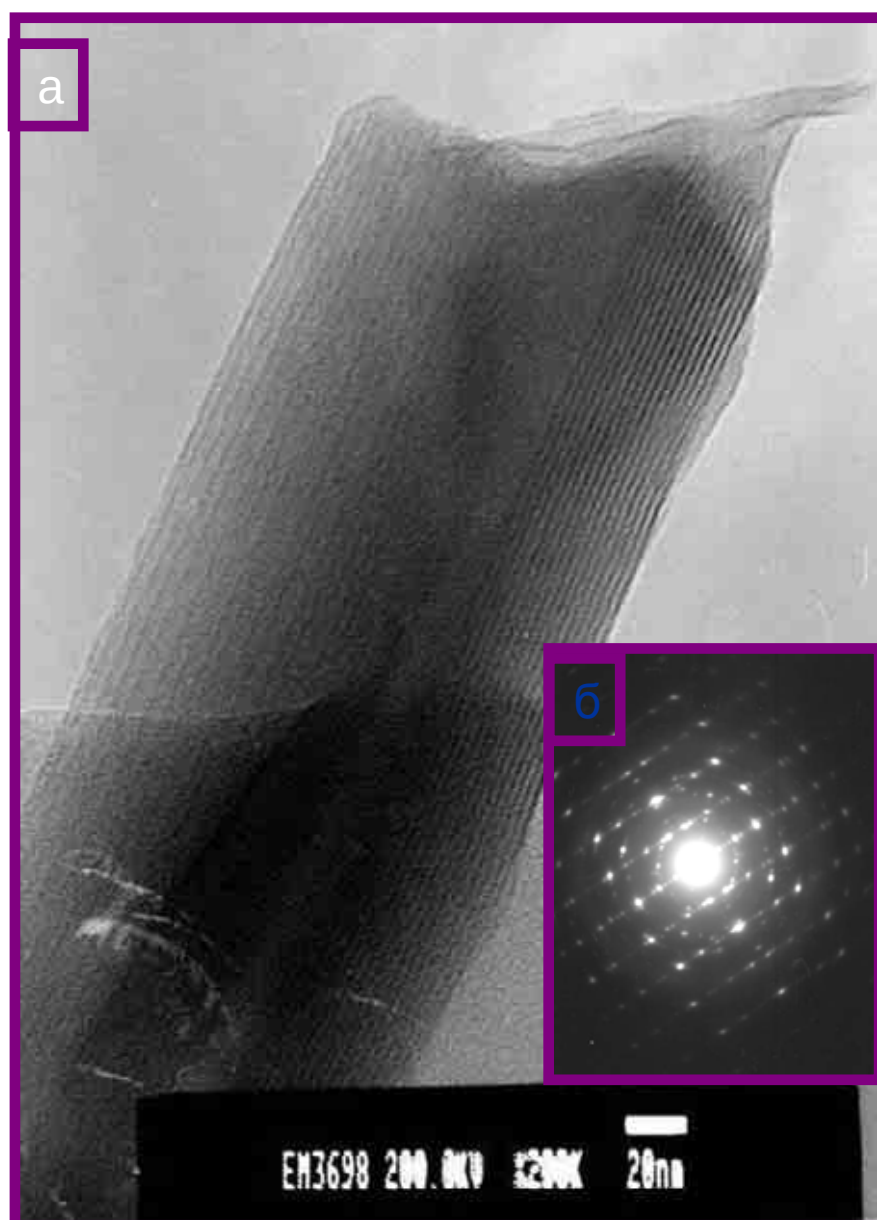


«Мумия жидкого кристалла». Микроструктура пленки ксерогеля пентоксида ванадия, синтезированного пропусканием водного раствора метаванадата аммония через катион-обменную смолу в Н-форме (вверху), гидролизом эфира ванадила $\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$ (внизу) и высушиванием при комнатной температуре.

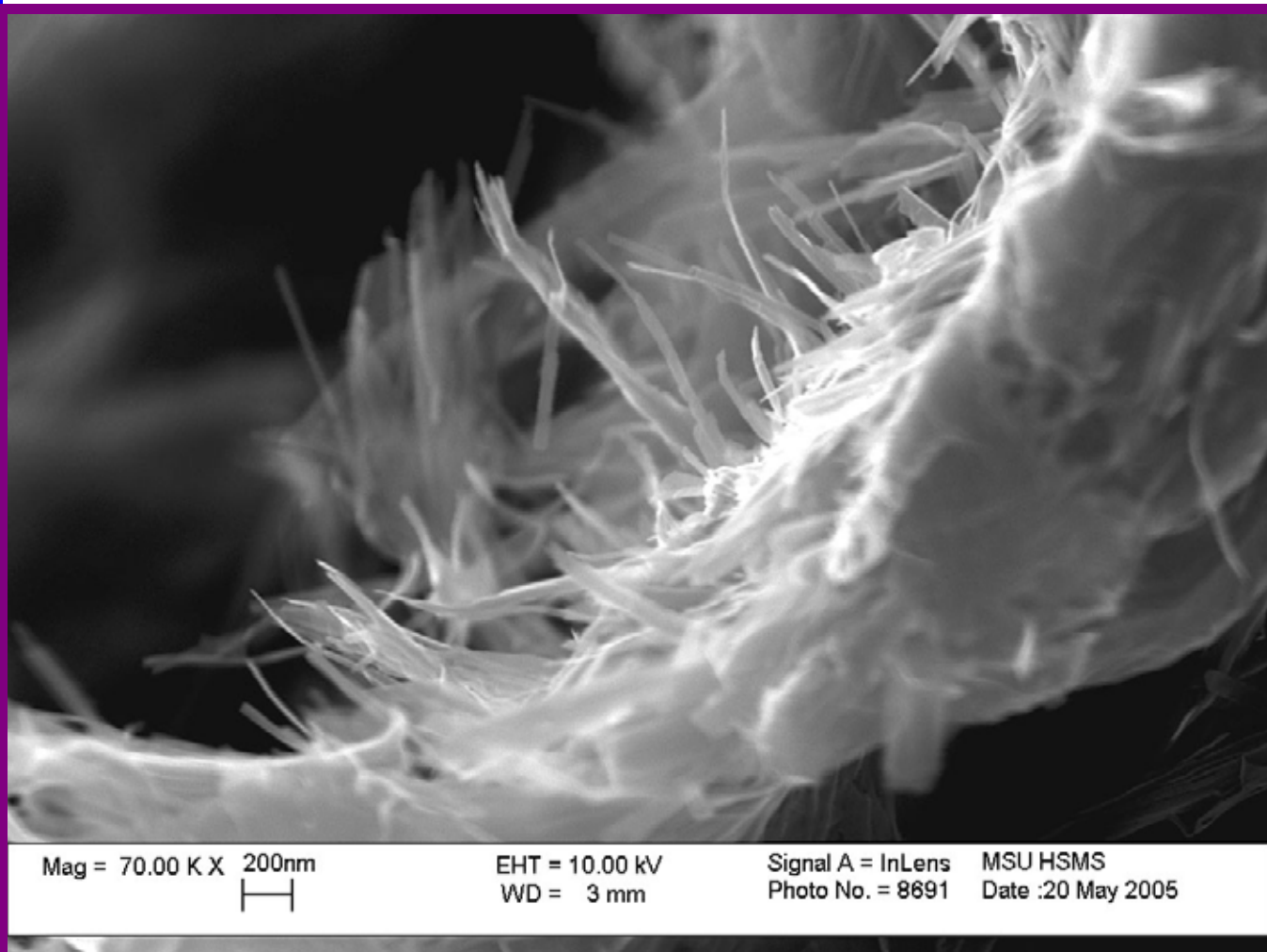


Высокая степень упорядочения в пленках, полученных конденсацией в водных растворах, связана с тем, что при подкислении растворов ванадий становится шестикоординированным, при этом одна из молекул воды находится напротив короткой двойной связи $V=O$. Вследствие этого рост цепей происходит преимущественно в плоскости эквивалентных ОН-групп. На поверхности пленок видны частично упорядоченные удлинённые, сильно анизотропные частицы, близкие по размерам “лентам” геля оксида ванадия. Механизм гидролиза алкоксидов ванадия(V) связан с образованием разветвленной «сети», состоящей из олигомеров оксида ванадия с большим количеством алкоксидных групп. Такие пленки образованы хаотически перепутанными нитевидными частицами.

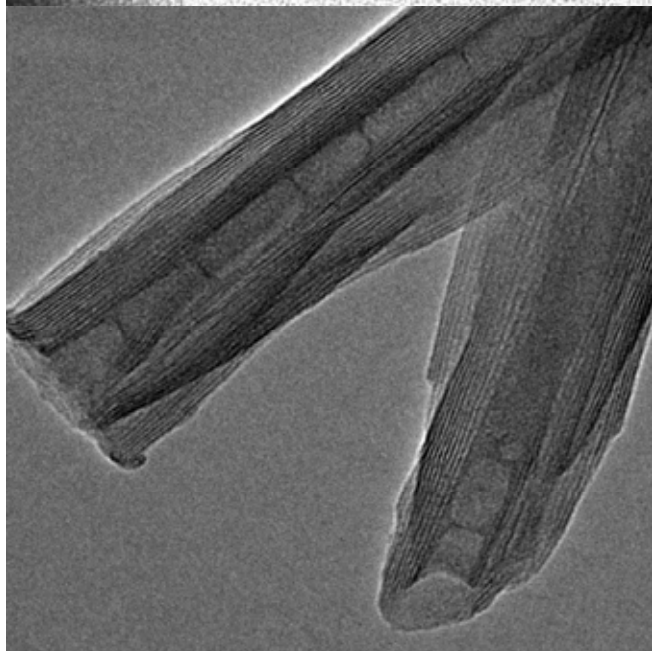
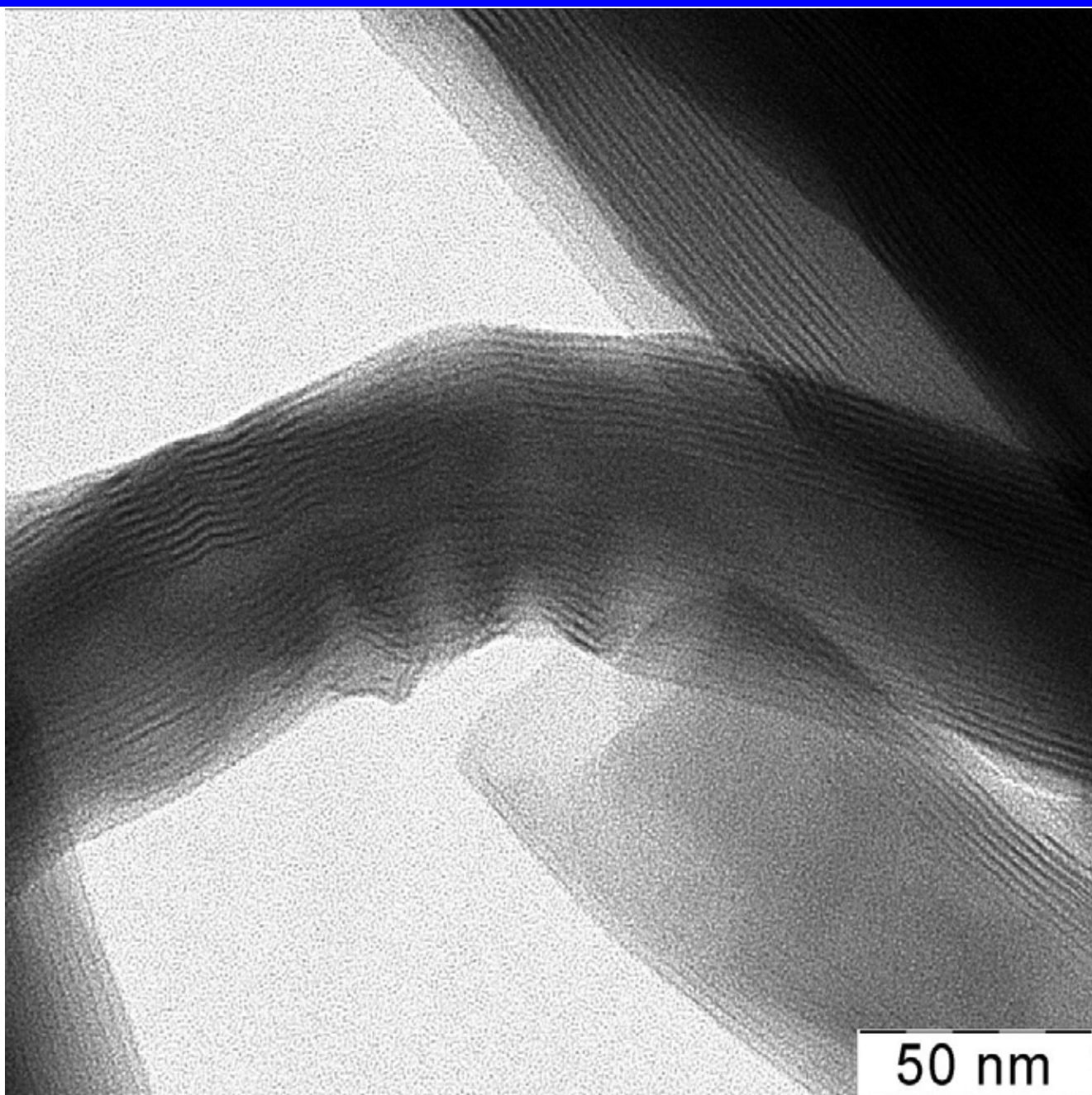
«Нанотрубчатые лапы ванадий - оксидной сороконожки». Исследование нанотрубок оксида ванадия (ВНТ) с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На микрофотографиях ПЭМ ВНТ видна слоистая структура. Темным линиям соответствуют V–O –слои, светлым – межслоевые пространства. В центре нанотрубки имеется узкая полость диаметром около 25 нм.



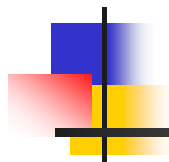
«Правая» сторона стенки трубки на микрофотографии образована слоями, расположенными на одинаковых расстояниях, соответствующих 2 – 3 нм. Противоположная стенка ВНТ (на рисунке слева) образована слоями V-O, расстояния между которыми в несколько раз больше, чем в первом случае. Толщина «правой» стенки нанотрубки составляет около 400 нм.



Отдельные ВНТ образуют агрегаты («жгуты») большого диаметра. Геометрические размеры (длина, толщина), структура (количество слоев, межплоскостные расстояния, толщина стенок и внутренний диаметр) отдельных ВНТ в такой связке могут быть различны, что связано со сложной природой взаимодействий при гидротермальном синтезе.



Многослойные нанотрубки смешанного оксида ванадия (IV-V), полученного гидротермальной обработкой в присутствии поверхностно - активного вещества (гексадециламина): изогнутая нанотрубка (вверху) и нанотрубка с перемычками после термообработки в области средних температур (слева).



5. НЕОГРАНИЧЕННЫЕ ВОЛОКНА

Немного о химии «усов»

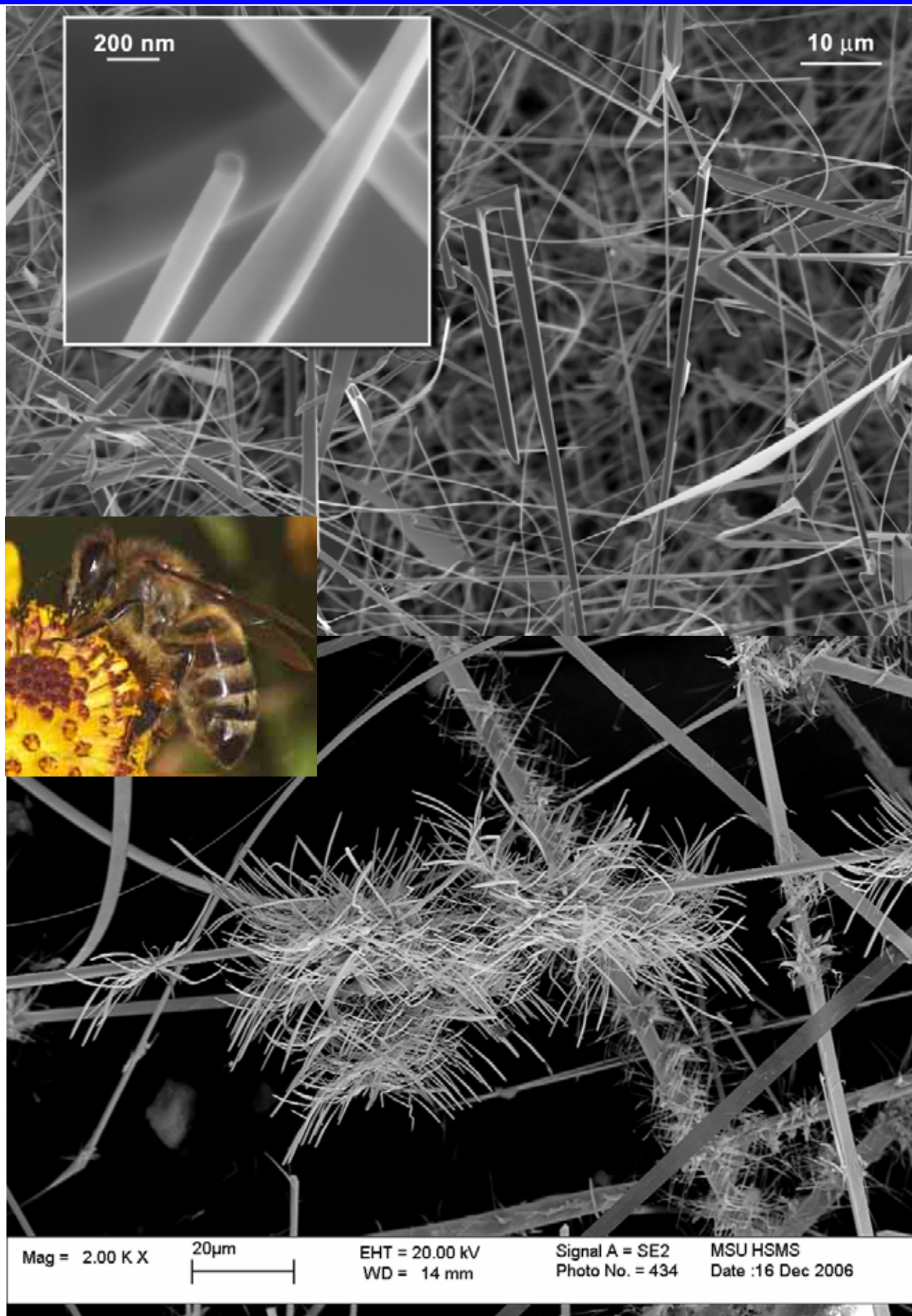
Вискеры (от англ. whisker – волос, шерсть; «усы», неорганические волокна) – это нитевидные кристаллы с диаметром от 1 до 10 мкм и отношением длины к диаметру >1000 . С точки зрения как фундаментальной науки, так и практики вискеры являются одним из наиболее перспективных кристаллических материалов с уникальным комплексом свойств. Они, как правило, имеют совершенное, почти идеальное бездислокационное строение, что исключает обычные механизмы пластической деформации и приближает их прочность к теоретическому для данного вещества порогу. Вискеры в десятки и даже сотни раз прочнее обычных кристаллов, они обладают поразительной гибкостью, коррозионной стойкостью и кристаллографической анизотропией свойств. Получение «усов» сверхчистых металлов и алмаза, нитевидных кристаллов кремния или сверхпроводящих вискеров $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ стало классикой современной химии функциональных материалов. Подобная необычная форма кристаллов интересна не только с точки зрения исследования механизма ее образования, но и из-за своих специфических физико-химических характеристик, что делает весьма актуальными любые новые исследования в этой области. Представляя собой одномерную кристаллическую систему, вискеры могут найти широкий диапазон применений – от упрочняющих волокон до устройств наноэлектроники.

Несмотря на то, что нитевидные кристаллы известны более полувека, вискеры технически используются достаточно однобоко – в основном, как армирующие волокна. Подавляющее большинство из них применяется исключительно для создания конструкционных композитных материалов с улучшенными механическими свойствами (углеродные волокна, SiC , Al_2O_3), при этом объемы производства достигают значительных величин. В последнее время развивается направление, связанное с практическим использованием классических кремниевых вискеров в качестве острий для атомно – силовой, магнито – силовой микроскопии и АСМ для биологических применений. Во всем мире наблюдается бум в создании одно и двухкомпонентных вискеров

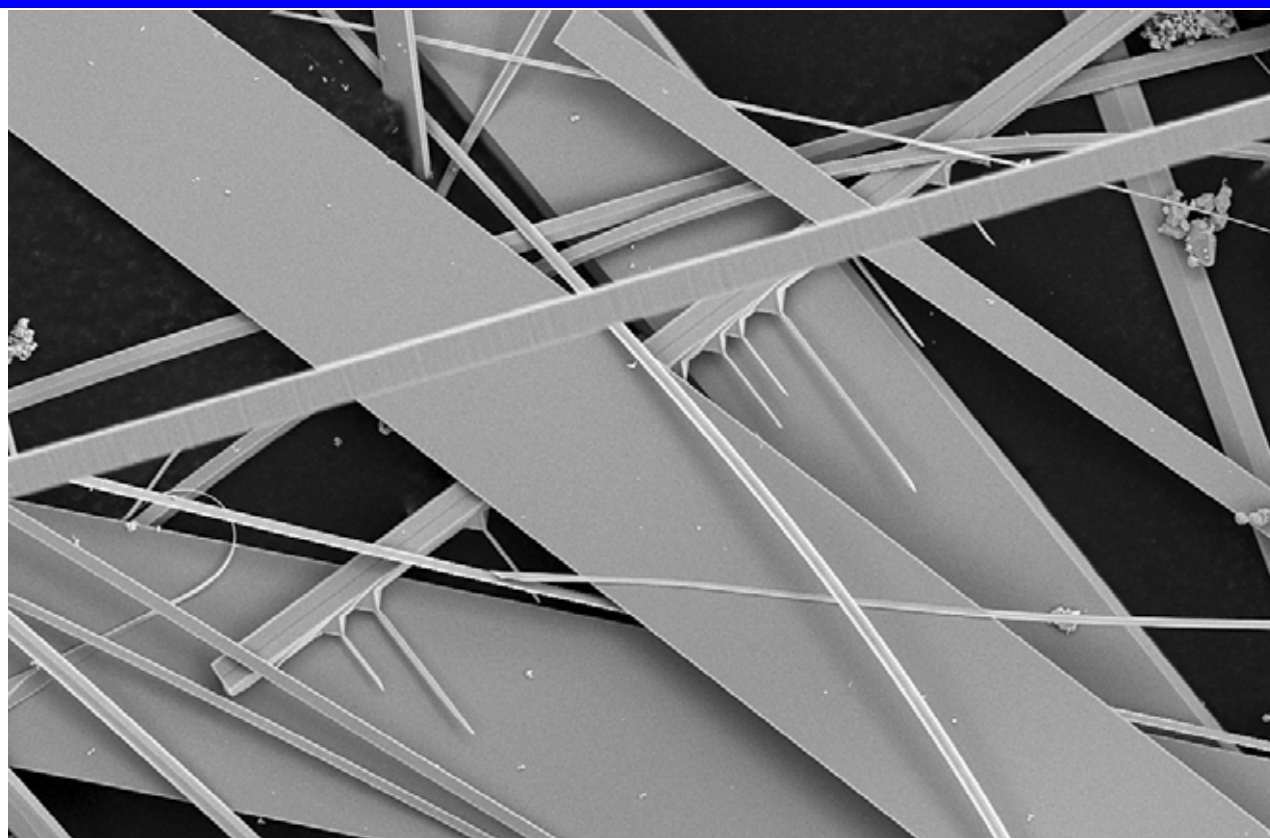
$\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ с полупроводниковыми свойствами (GaN , ZnO , InSb). Несомненная перспективность этого направления связана с развитием химии и физики наносистем, поскольку упорядоченный ансамбль таких нановискеров может рассматриваться в качестве системы с уникальными оптическими свойствами, в которых проявляются квантовые эффекты («квантовые точки», «квантовые нити», в ряде случаев такие системы рассматриваются в контексте дизайна «фотонных кристаллов»).

В то же время до сих пор не существовало воспроизводимых и относительно дешевых способов получения вискеров с желаемыми функциональными характеристиками – нелинейными магнитными и / или электрическими свойствами, а также суперионной проводимостью, что, вообще говоря, явилось бы чрезвычайно важным шагом в области создания принципиально новых типов кристаллических материалов. В большинстве случаев это связано с тем, что на данный момент не существует универсальной методики выращивания «усов» химически сложного состава.

Прогресс в микроэлектронике, медицине и экологии во многом определяется уровнем разработок в области суперионных проводников. Вискеры, при наличии у них особой кристаллической структуры, обуславливающей смешанную электронно-ионную проводимость, возможность интеркаляции – деинтеркаляции и высокой подвижности ионов во внутренних открытых полостях структуры (межслоевое пространство, туннели и пр.), могут быть использованы для создания электродных и мембранных материалов нового поколения в силу уникального сочетания выдающихся механических свойств и суперионной проводимости. К достоинствам потенциальных электродов из нитевидных кристаллов относятся также возможность легкого придания желаемой формы и дешевизна. В целом, совокупности указанных требований удовлетворяют гибкие тканевые электроды, полученные из неорганических волокон с туннельной или слоистой структурой, состоящие из элементов, легко изменяющих свою степень окисления (в частности, оксидов d-элементов).



Вискеры SnO₂, растущие по механизму ПЖК $2\text{SnO} = \text{SnO}_2 + \text{Sn}$ (ФНМ МГУ). Пчела символизирует наличие сенсорных свойств у этих неорганических «усиков» по отношению к токсичным газам.



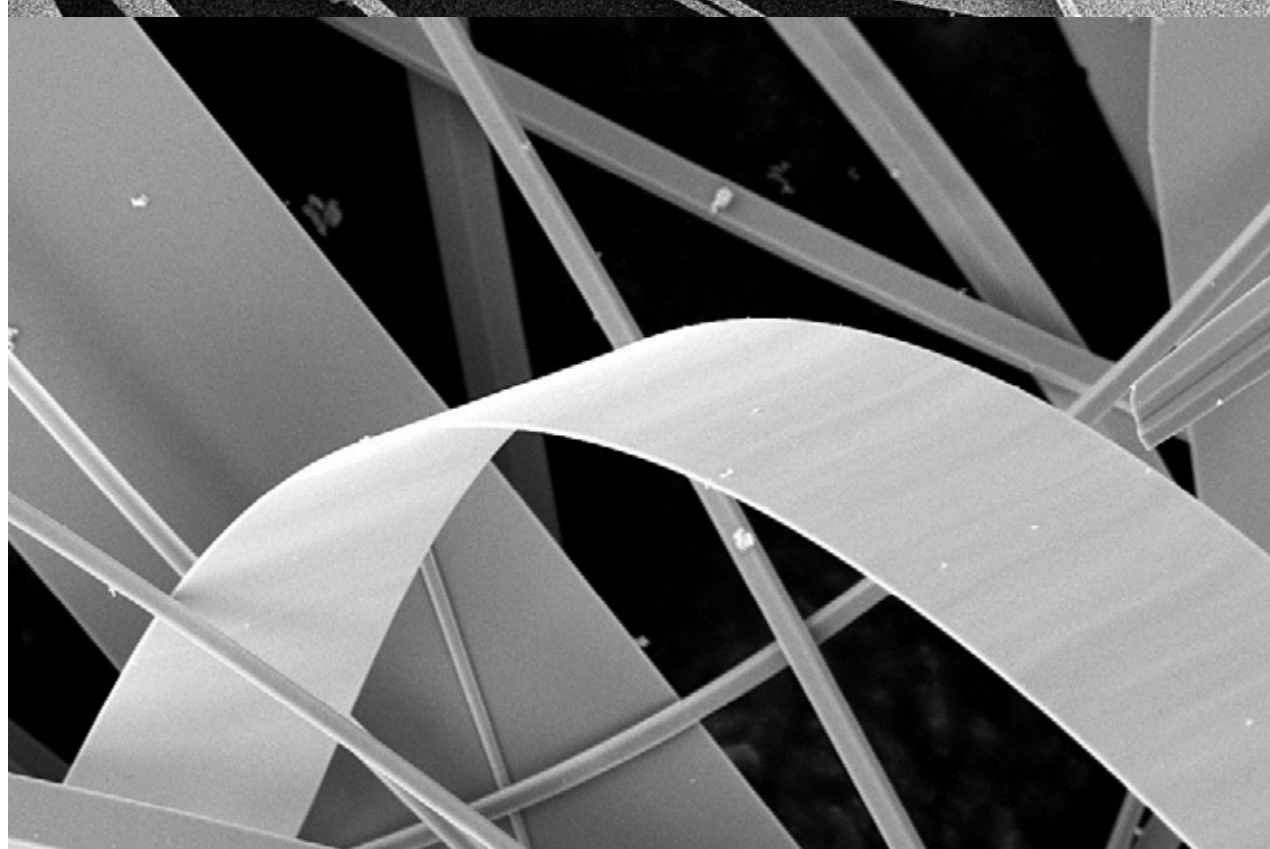
Mag = 2.00 K X

10μm

EHT = 10.00 kV
WD = 17 mm

Signal A = SE2
Photo No. = 3078

MSU HSMS
Date :7 Apr 2007



Mag = 5.00 K X

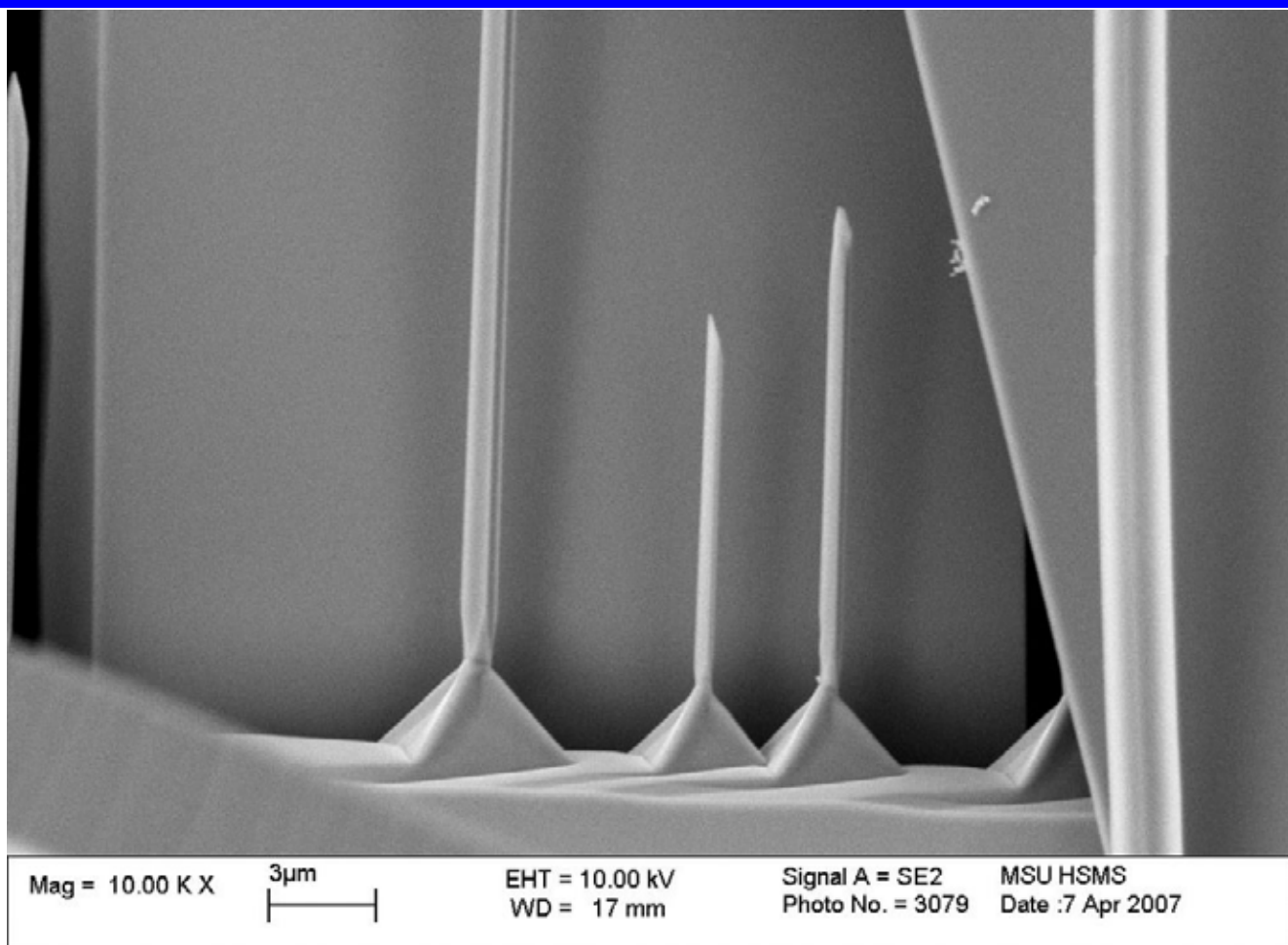
10μm

EHT = 10.00 kV
WD = 17 mm

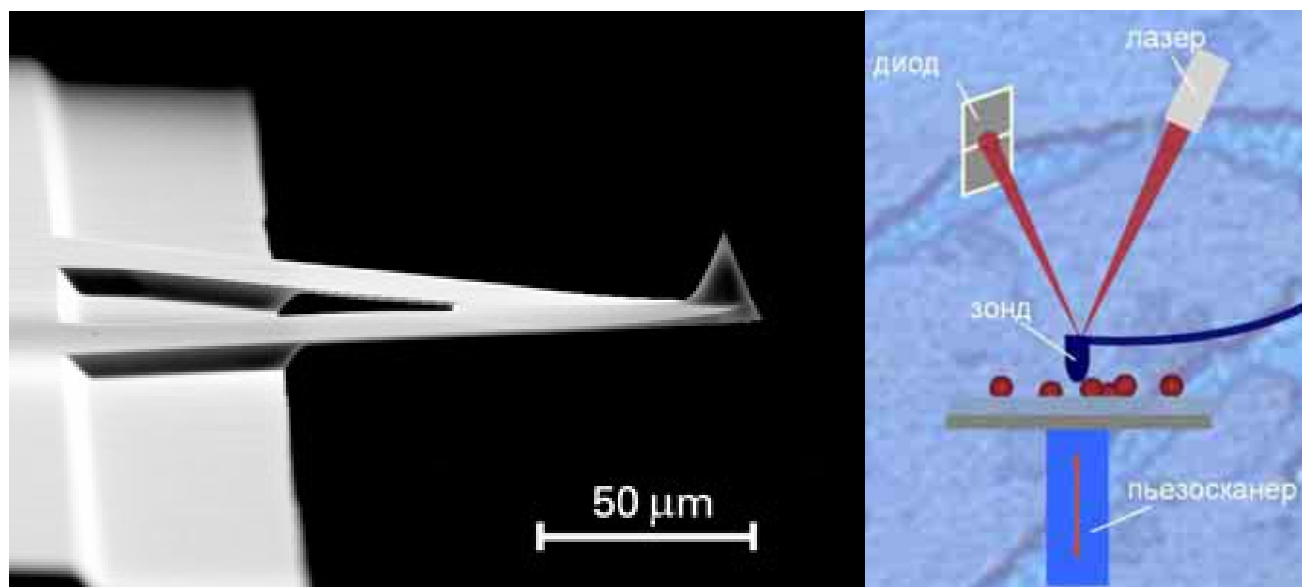
Signal A = SE2
Photo No. = 3082

MSU HSMS
Date :7 Apr 2007

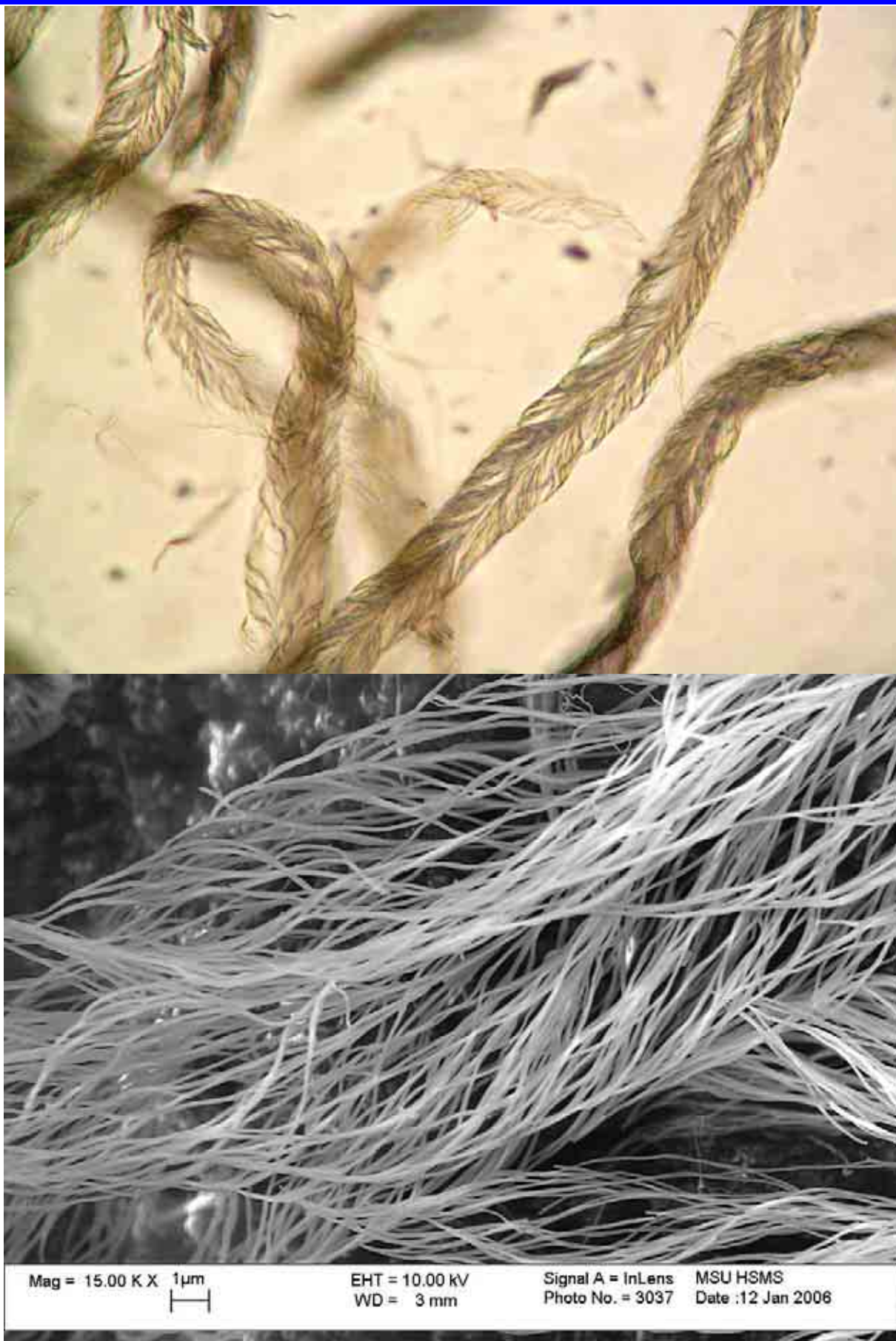
Ленты диоксида олова, полученные по методике газофазного осаждения.



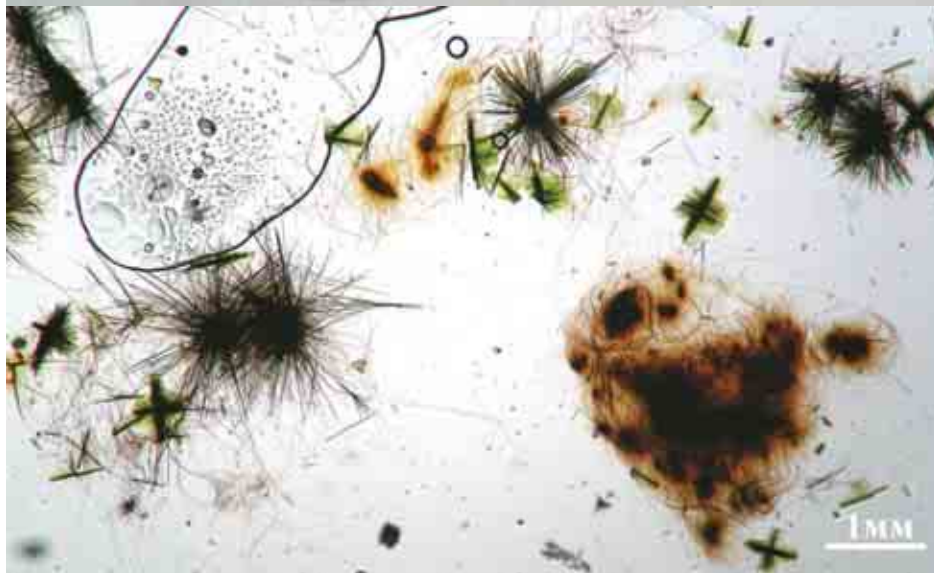
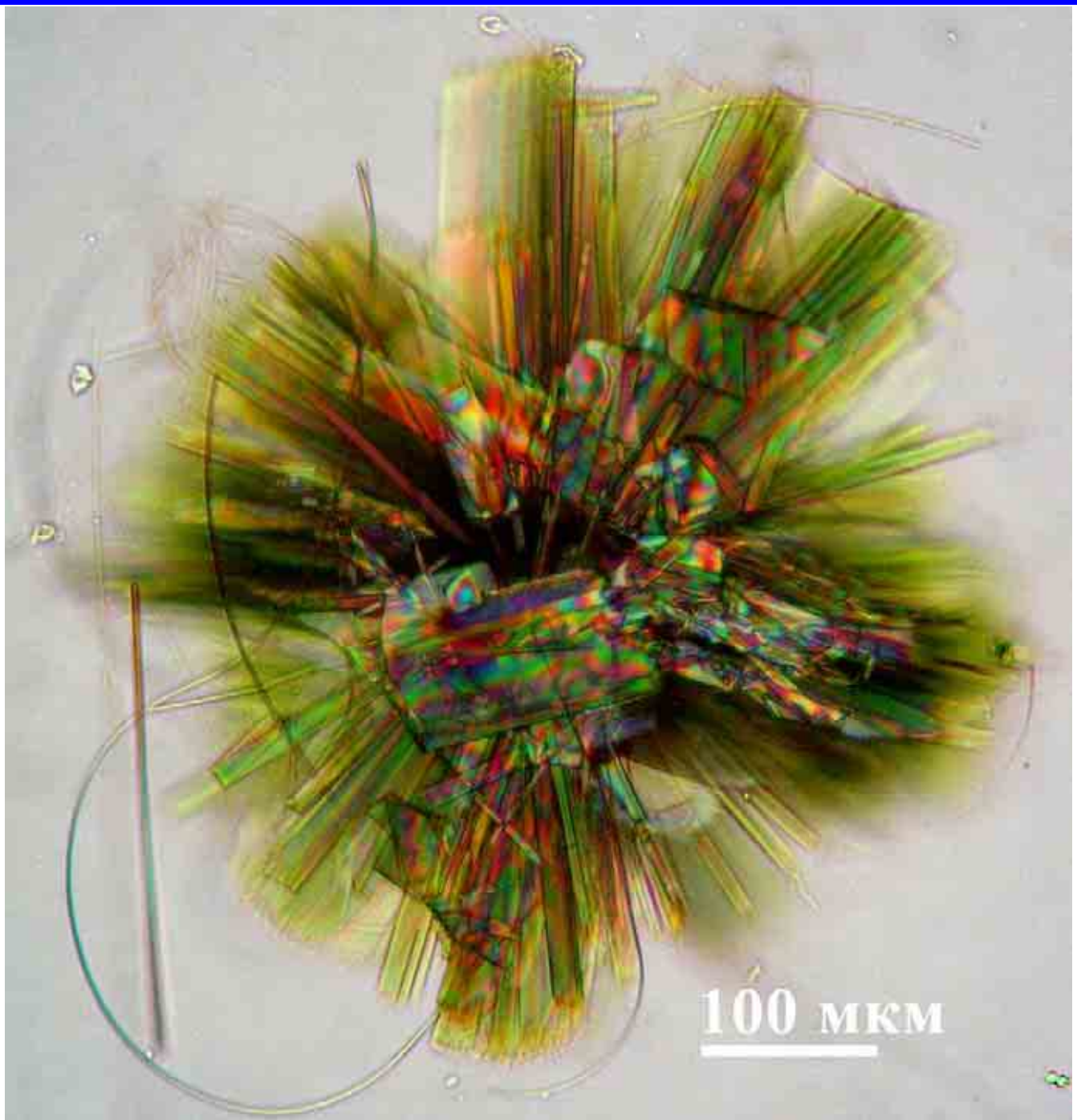
Участки поверхности «ленты» диоксида олова, на которых формируются необычные ростовые пирамидки, приводящие к формированию «усов» - нитевидных кристаллов – растущих перпендикулярно поверхности исходной ленты или кристаллита (увеличенное изображение).



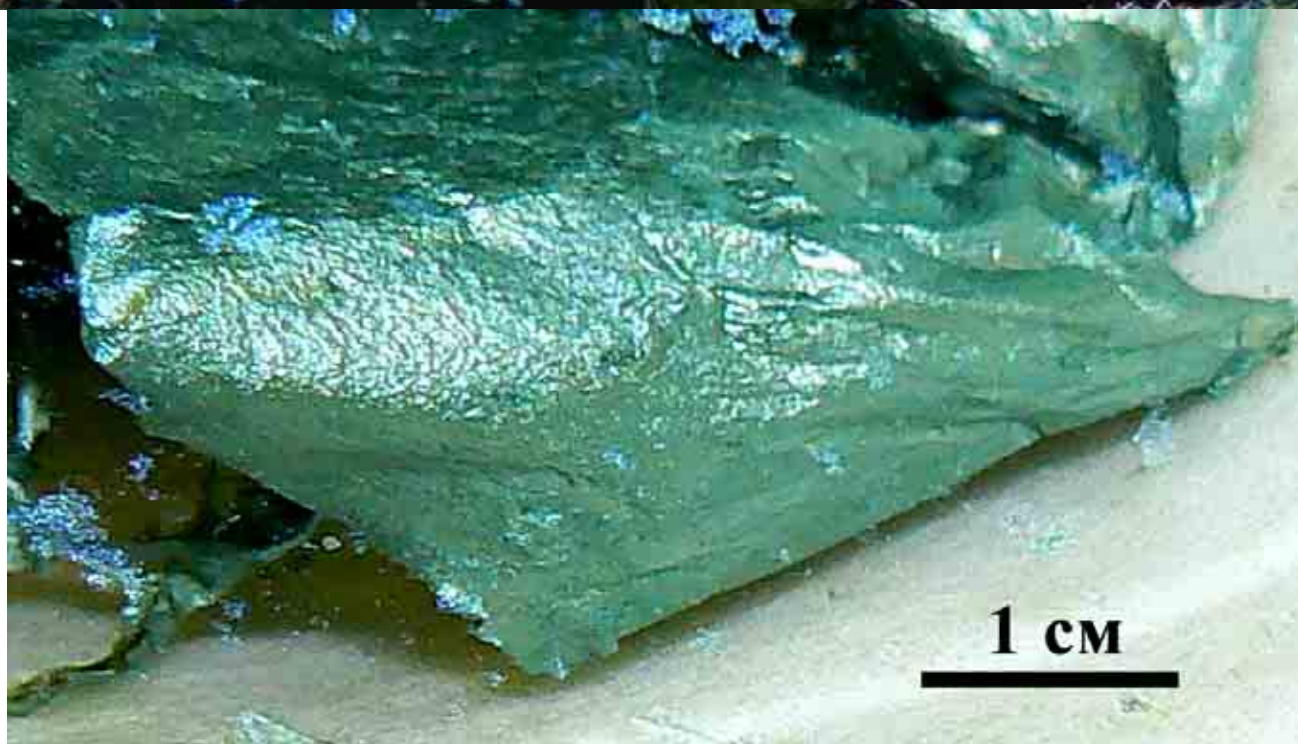
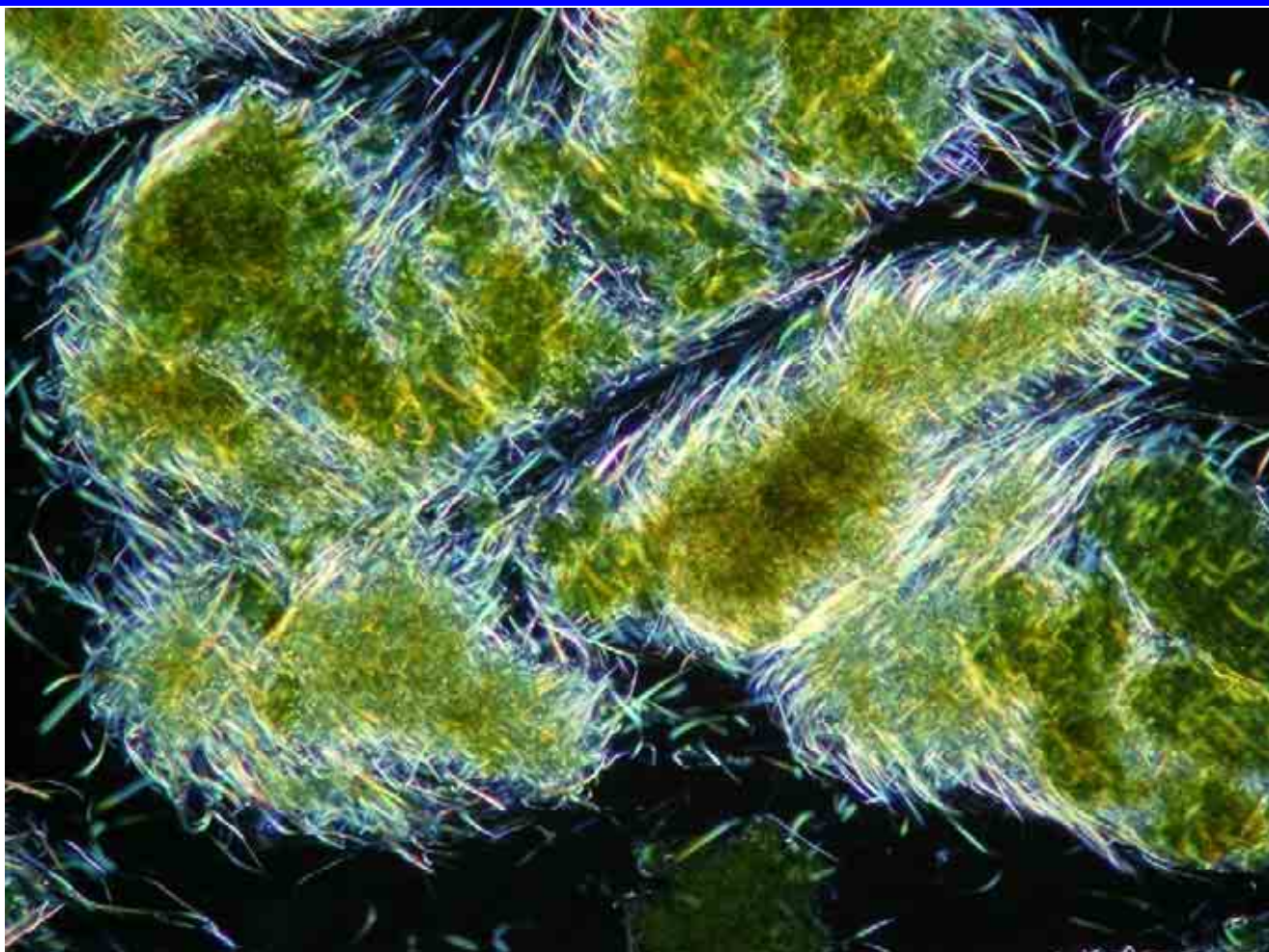
Внешний вид кантилевера для Атомно-Силовой-Микроскопии (литературные данные), для производства которых используют вискры полупроводников (преимущественно кремния).



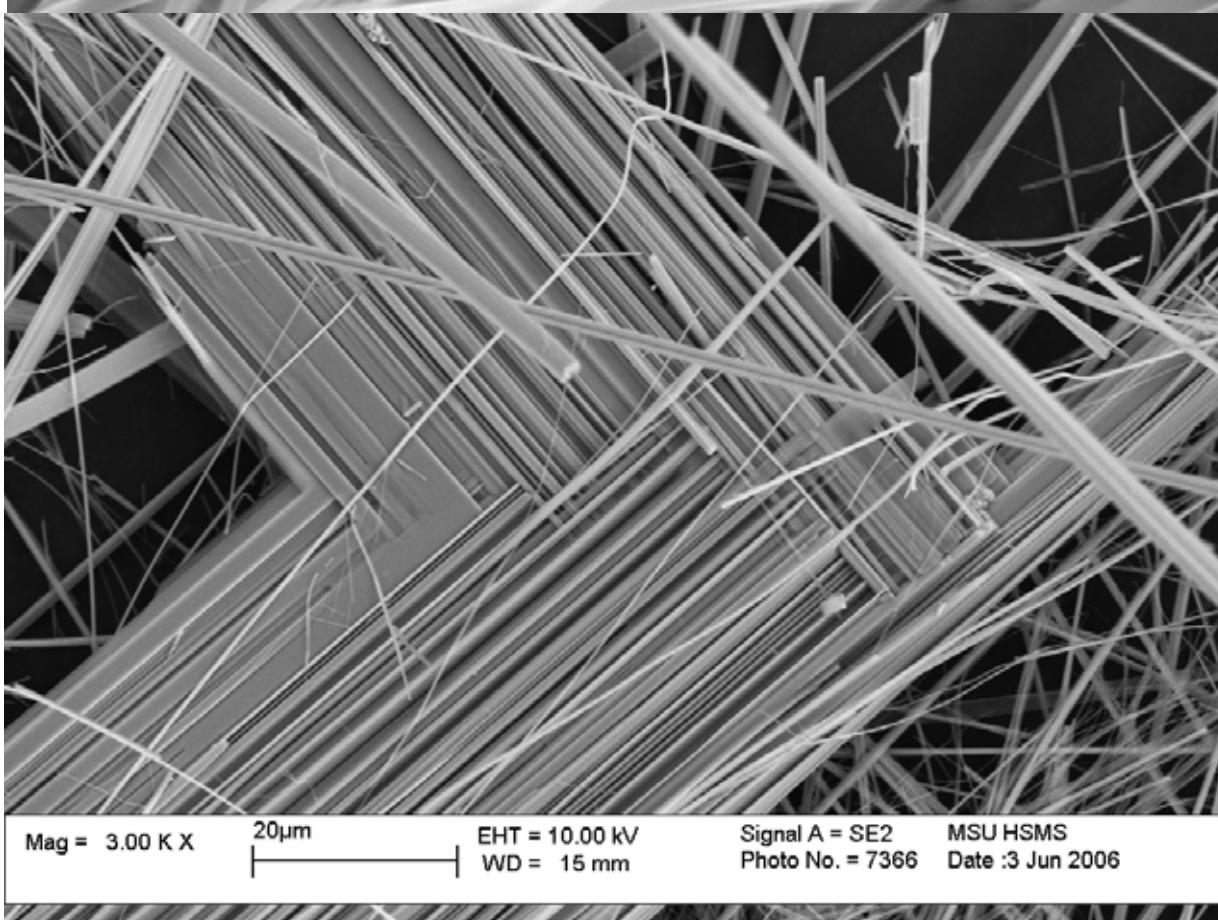
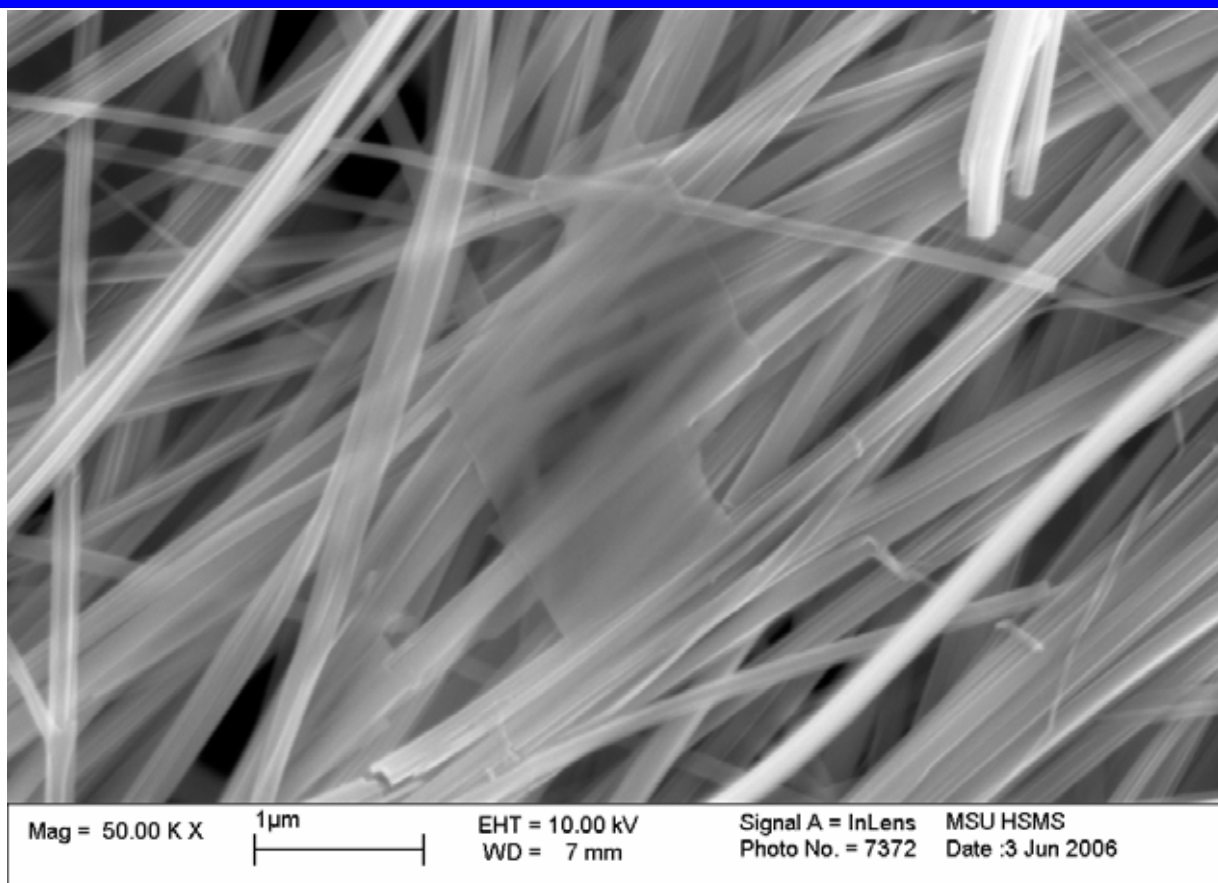
«Перьевидные» вискеры SiO_2 , растущие по механизму ПЖК за счет реакции $2\text{SiO} = \text{SiO}_2 + \text{Si}$ (лаб. неорг. матер. Химфака МГУ, оптическая (вверху) и электронная микроскопия (внизу))



«Морская
живность»: друзы
ленточных
кристаллов
гидратированного
оксида ванадия (V),
формирующихся в
процессе
гидротермальной
обработки.



Сложный оксид ванадия $\text{Ba}_{0.4}\text{V}_3\text{O}_8(\text{VO})_{0.4} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 0.6$) с туннельной голландито-подобной структурой, синтезированный гидротермальным методом (вверху). Внизу – электропроводящая «бумага» из высохших переплетенных кристаллов, которая может, в частности, использоваться в качестве катодного материала в химических источниках тока.



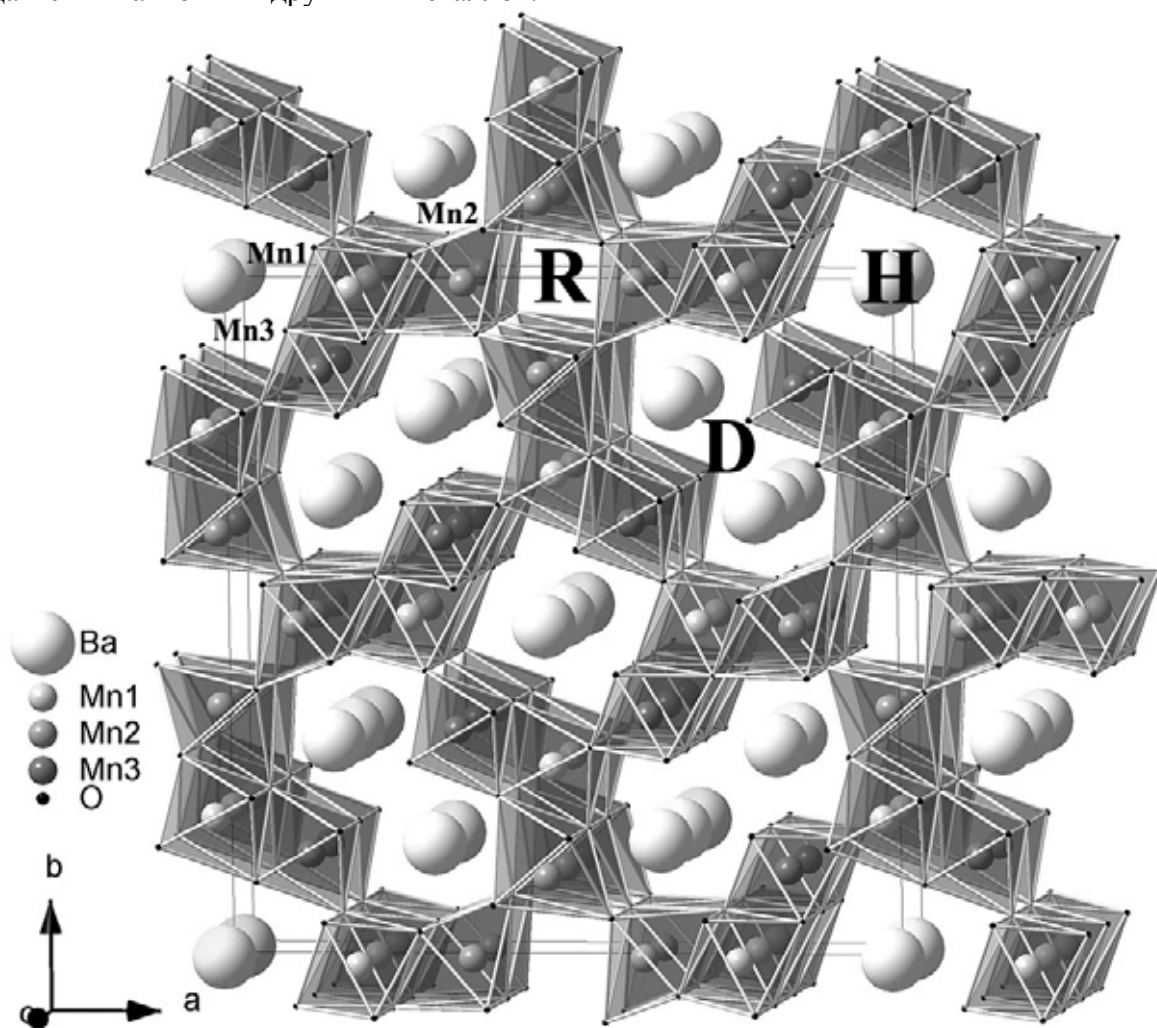
«Ленточные» вискеры $\text{BaV}_9\text{O}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, полученные при гидротермальной обработке барий-замещенного ксерогеля пентоксида ванадия (ФНМ МГУ).

Манганитные вис커еры

Уникальной формой, которую можно сравнить с ватой, мехом или войлоком, обладают кристаллы каркасных фаз голландита $Ba_{2-x}Mn_{8-y}O_{16}$ и $Ba_6Mn_{24}O_{48}$, полученные изотермическим испарением расплава хлоридного флюса (KCl, NaCl).

Оригинальная кристаллическая структура выращенных вискероов манганитов сама по себе заслуживает внимания. Каркас, состоящий из сочлененных различным образом структурных блоков – октаэдров MnO_6 , образует туннели, в которых могут размещаться катионы других металлов.

$Ba_6Mn_{24}O_{48}$ характеризуется наличием трех типов туннелей. Первый – квадратные голландитоподобные туннели с Ba^{2+} , второй – свободные рутилоподобные туннели, третий – туннели сложной формы, размещающие два ряда катионов бария. Бариевая подрешетка частично разупорядочена и при переходе от туннеля к туннелю положение катионов бария может изменяться. Потенциал возможностей, скрытых в такой кристаллической структуре и в таких кристаллах огромен.



Кристаллическая структура фазы $Ba_6Mn_{24}O_{48}$

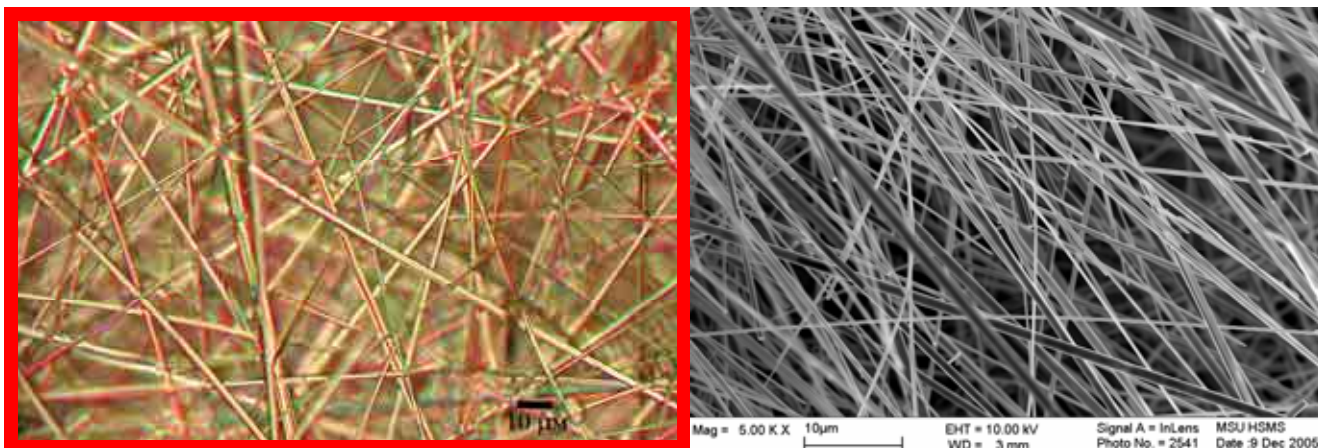
Ионный проводник, катализатор, шуп в атомно-силовой микроскопии, неорганический сорбент, матрица для захоронения радиоактивных отходов – это только часть того, на что могут быть способны полученные волокна.

соиск. Е.А.Померанцева,
д.х.н. Е.А.Гудилин,
ст. В.В.Кривецкий,
группа функциональных материалов

Ph.Boullay, M.Hervieu, B.Raveau, *J. Solid State Chem.* **132**, 1997, 239-248.

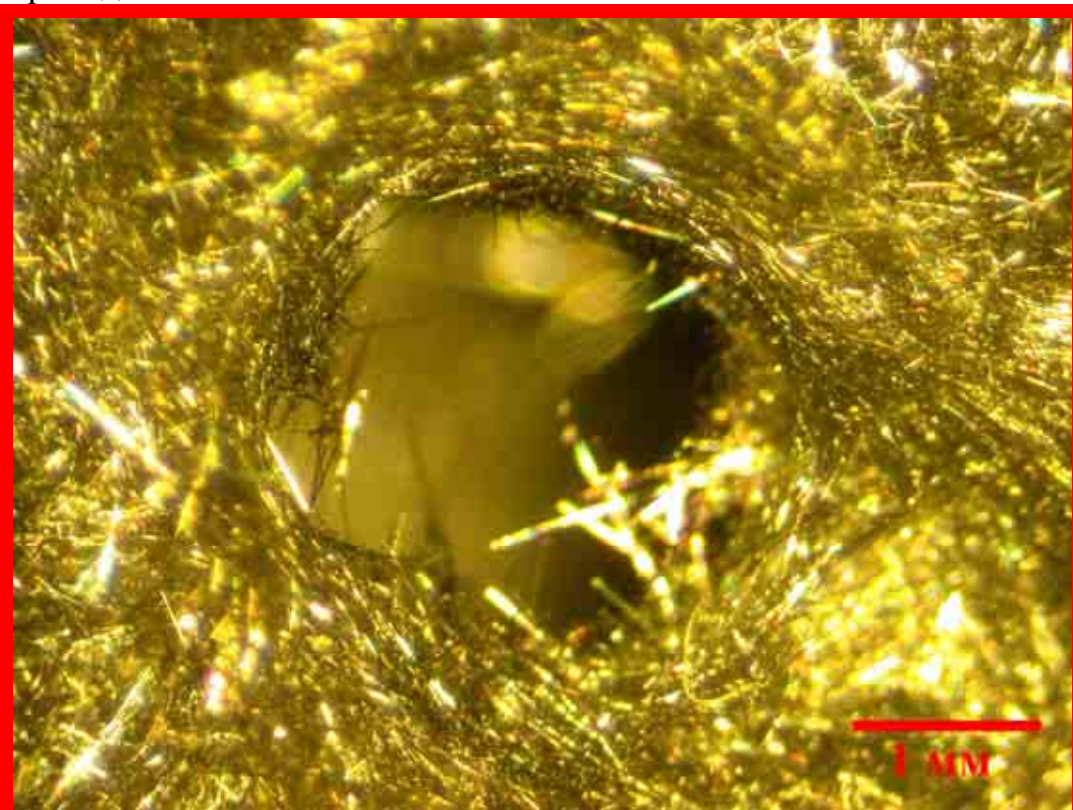
Е.А.Гудилин, Е.А.Померанцева,
V.V.Krivetsky, D.M.Itkis, J.Hester,
Yu.D.Tretyakov, A simple method of growth and
lithiation of $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ whiskers, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15.

«Беспозвоночное магматического периода». Друза нитевидных кристаллов - вискеро́в манганита $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ с необычной туннельной кристаллической структурой, образовавшихся на коричнево-красных кристаллитах гаусманита Mn_3O_4 при высокотемпературной обработке (950°C , воздух, расплав KCl-BaCl_2). Присутствие изогнутых вискеро́в говорит об их необычайной гибкости, недоступной объемным неорганическим кристаллам.



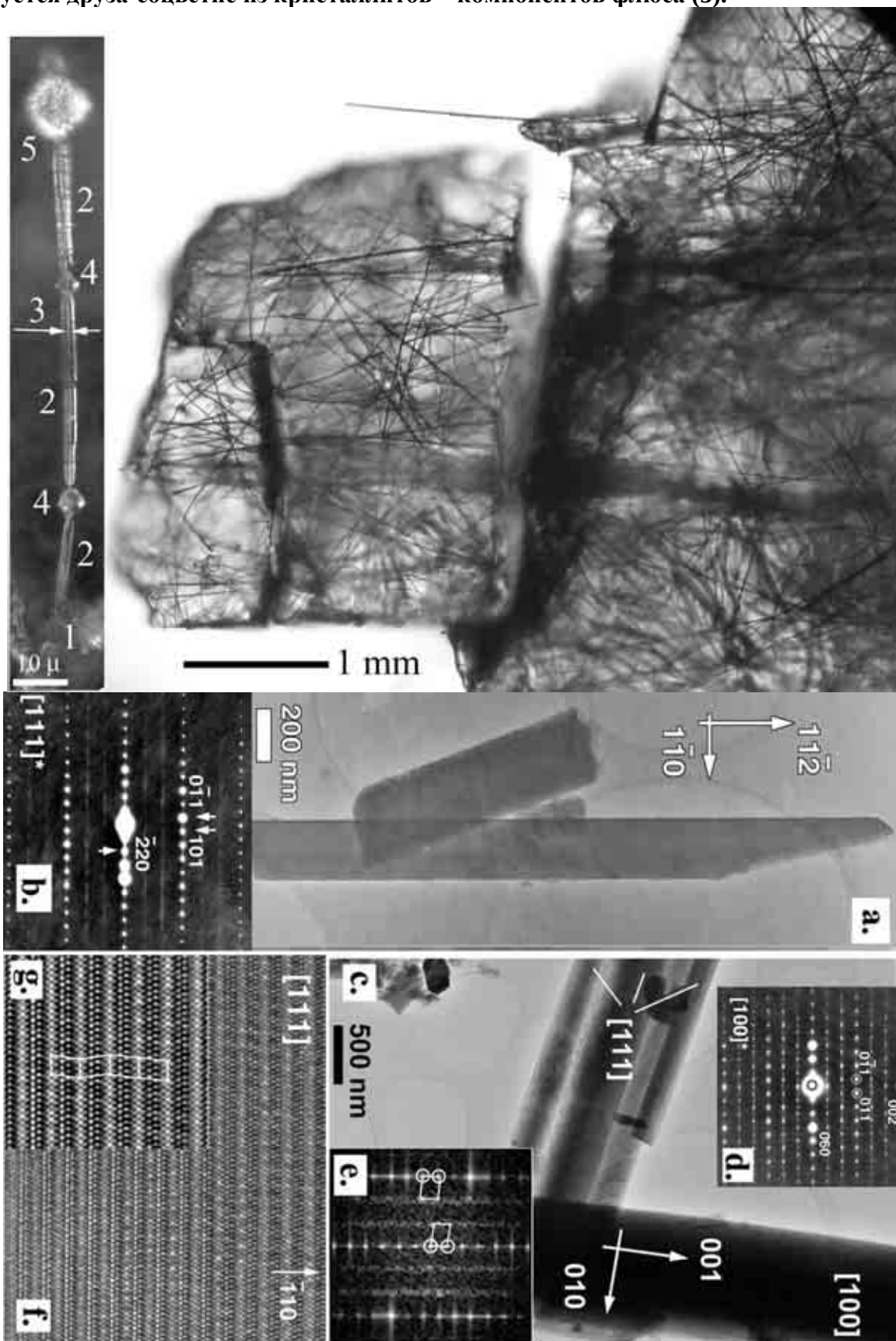
«Монокристаллическая ткань мироздания». Внешний вид «войлока» из манганитных вискеро́в $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, которые потенциально рассматриваются в качестве одномерных (супер)ионных проводников. (оптическая микроскопия). Справа - данные растровой электронной микроскопии.

«Волокнистая турбулентность». Слой нитевидных кристаллов манганита $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, образовавшихся на поверхности расплава KCl при высокотемпературной обработке (950°C , воздух). (оптическая микроскопия). На фотографии изображена пора (канал), через которую происходило испарение хлорида калия. Фактически речь идет о самопроизвольном образовании ткани, состоящей из неорганических волокон, обладающих свойством одномерной ионной проводимости.



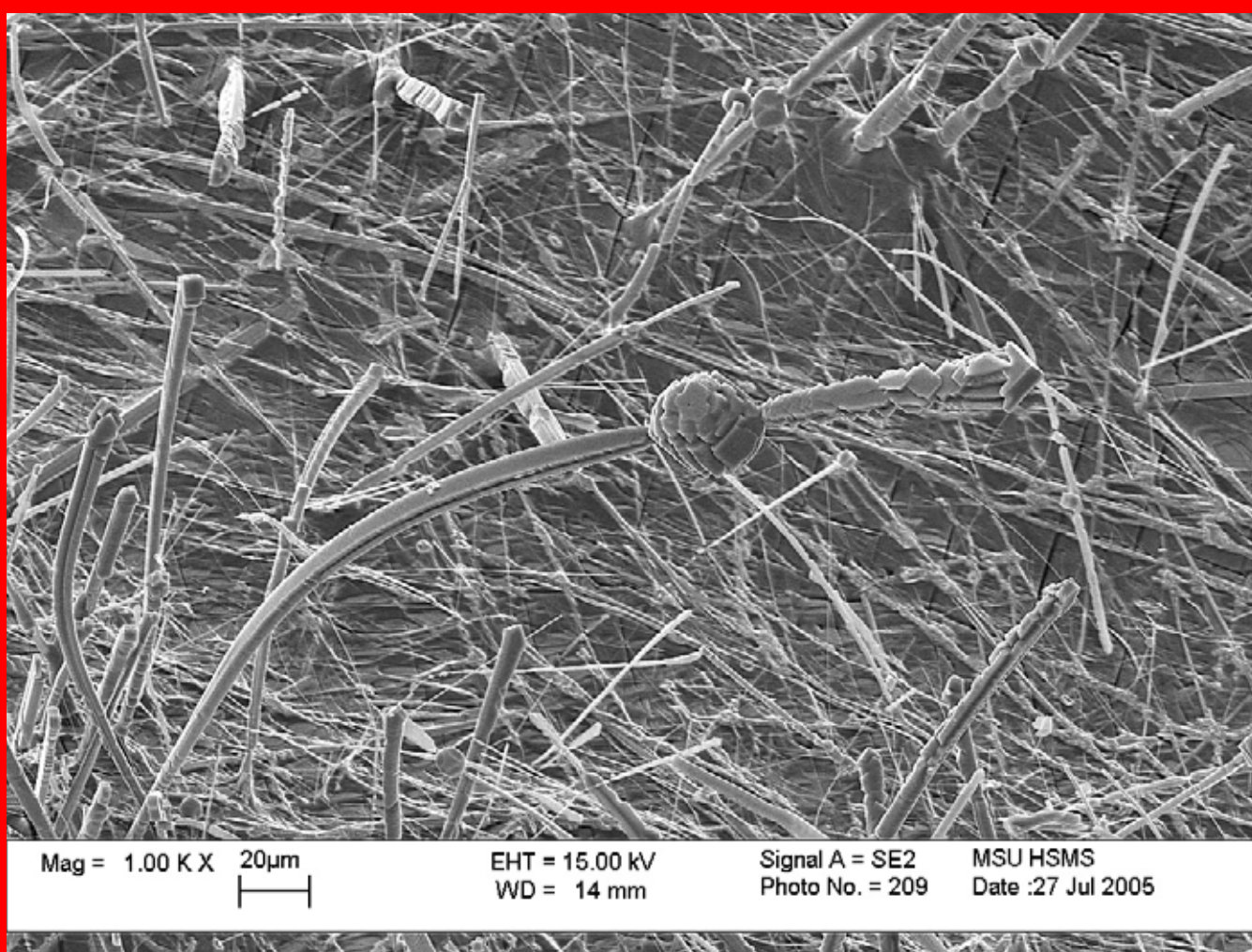
«Крыло фантастической стрекозы». Тонкие нитевидные кристаллы фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, извлеченные из хлоридного флюса (воздух, 950°C , продолжительность эксперимента 25 часов). (оптическая микроскопия). «Прожилки» образованы манганитными вискерами, а разноцветные «перепонки» - тонкой пленкой затвердевшего хлоридного расплава, радужный цвет которого возникает из-за интерференции света (подобно окраске мыльного пузыря).

Рост колоний нитевидных кристаллов происходит внутри поверхностного слоя хлоридного расплава. После охлаждения и кристаллизации расплава манганитные нитевидные кристаллы буквально пронизывают сформировавшиеся при охлаждении прозрачные кристаллы соли – хлорида. Часто образуются своеобразные «цветы», состоящие из вискера (1), покрытого слоем хлоридного флюса (2), у которого на вершине образуется друза-соцветие из кристаллитов – компонентов флюса (5).



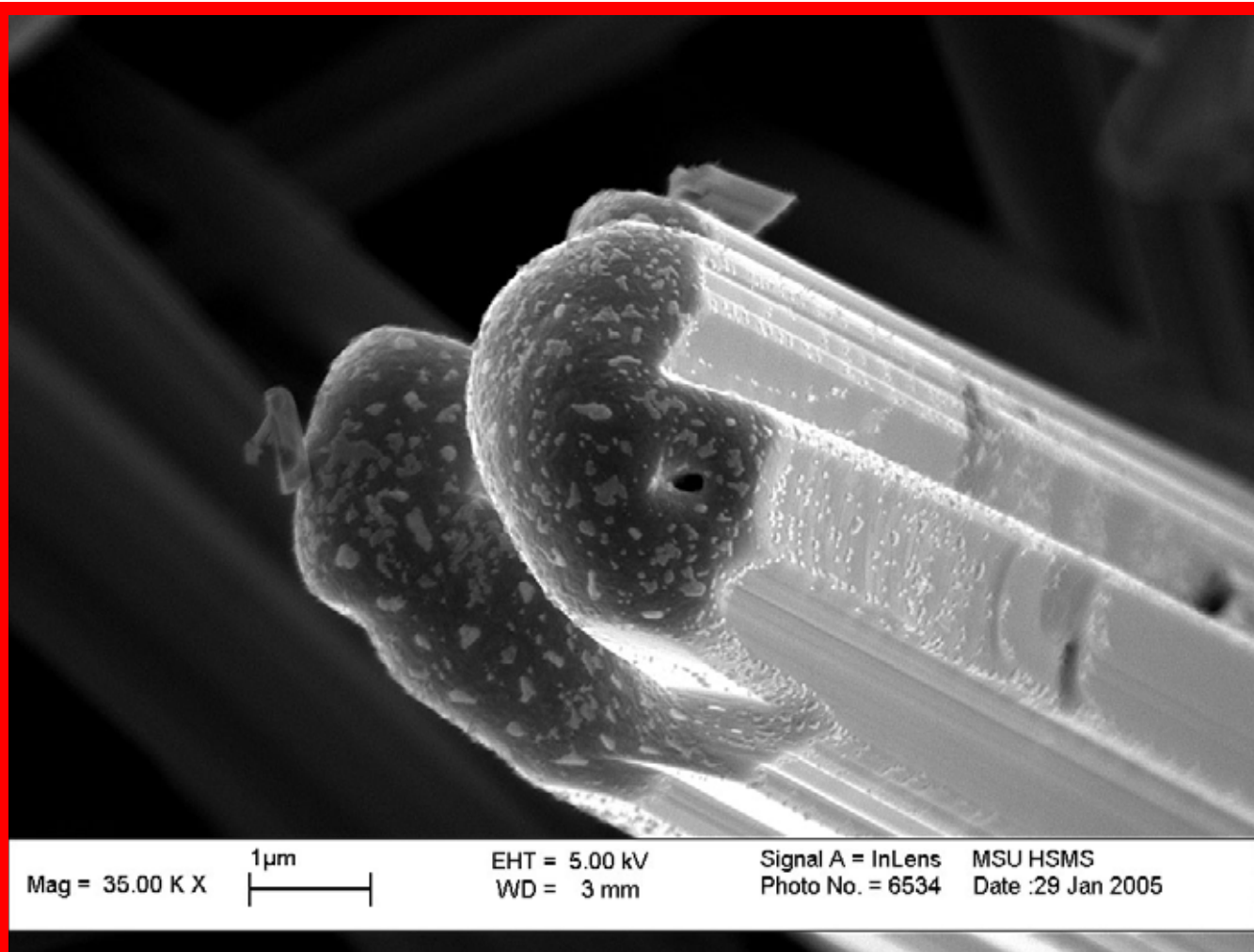
Данные просвечивающей электронной микроскопии, выявляющие преимущественное направление роста вискеро (O. Lebedev, G. Van Tendeloo, Бельгия).

«Указатели микрокосмоса». Минеральные волокна $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ в капсуле из хлоридного флюса. (цифровая сканирующая электронная микроскопия) Фантазмагорические миниатюрные стрелки и остальные необычные фигуры роста обусловлены конденсацией хлорида калия из паровой фазы на нитевидные кристаллы манганита. Толщина вискеро́в – около микрона (внутри чехла из хлорида калия), толщина шубы – 3-5 микрон. Конденсация паров хлорида калия приводит к самопроизвольному формированию структуры, состоящей из поликристаллической оболочки и ансамбля более крупных ориентированно сросшихся кристаллитов KCl, рост которых происходит вдоль поверхностной диагонали вблизи вершин вискеро́в, что и обуславливает форму «стрелки».



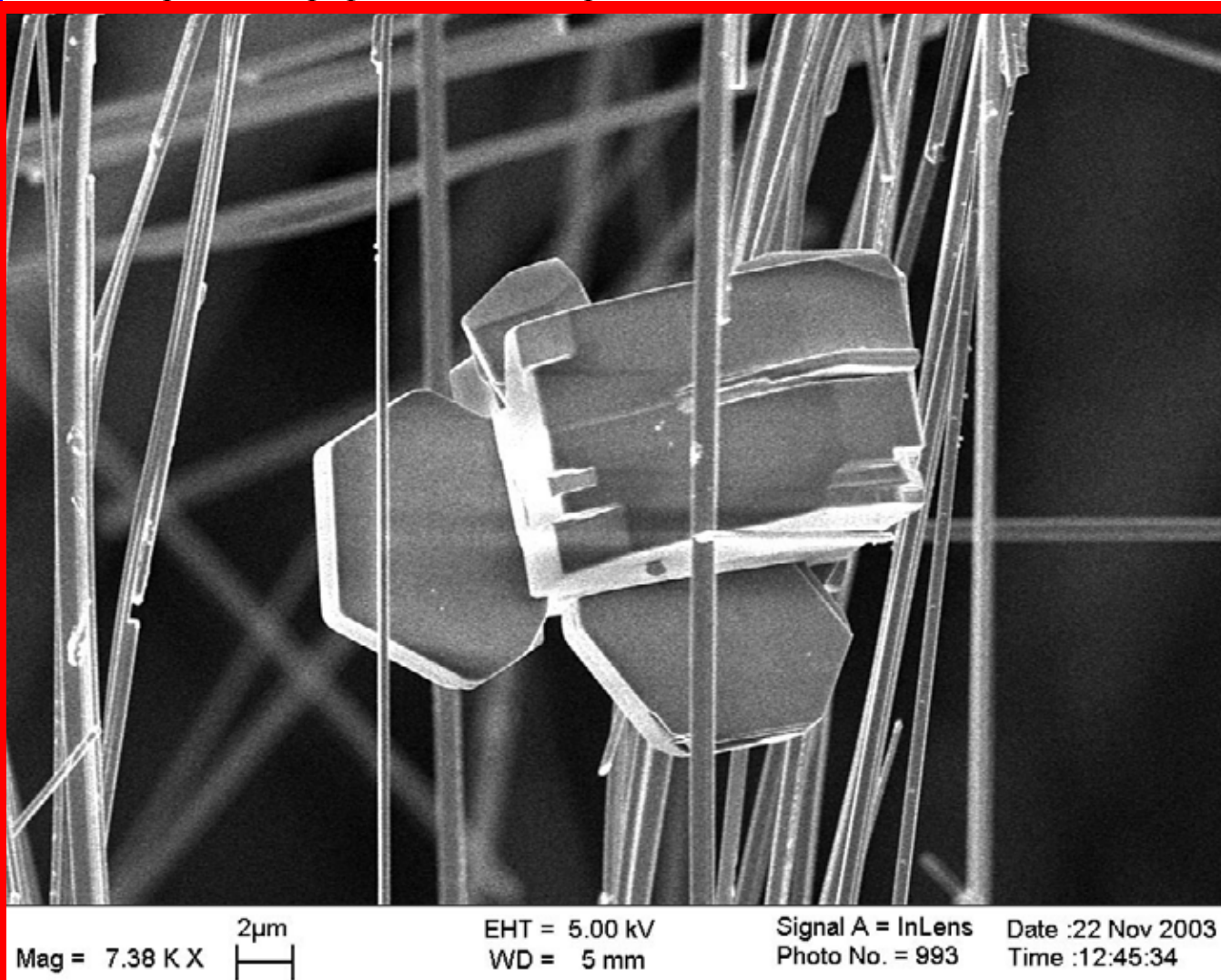
Предполагаемый механизм роста вискеро́в.

“Кристалл из капли”. Рост вискеро́в по механизму пар-жидкость кристалл (фаза $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$). (цифровая растровая электронная микроскопия) Показан торец кристалла, который выглядит оплавленным, но на самом деле является местом, где расположена капля расплава, в которой растворяется ростовой компонент, переносящийся через газовую фазу. В дальнейшем (уже в трансформированном виде) ростовой компонент осаждается из жидкого раствора-капли на растущий кристалл. Таким образом, капля расплава работает как своеобразный «катализатор» и ее диаметр предопределяет диаметр всего кристалла: вискер растет за счет «перекачки» ростового вещества из газовой фазы, «высасывая» его через узкое «окошко» жидкой капли, при этом капля работает как насос или «шлюз».



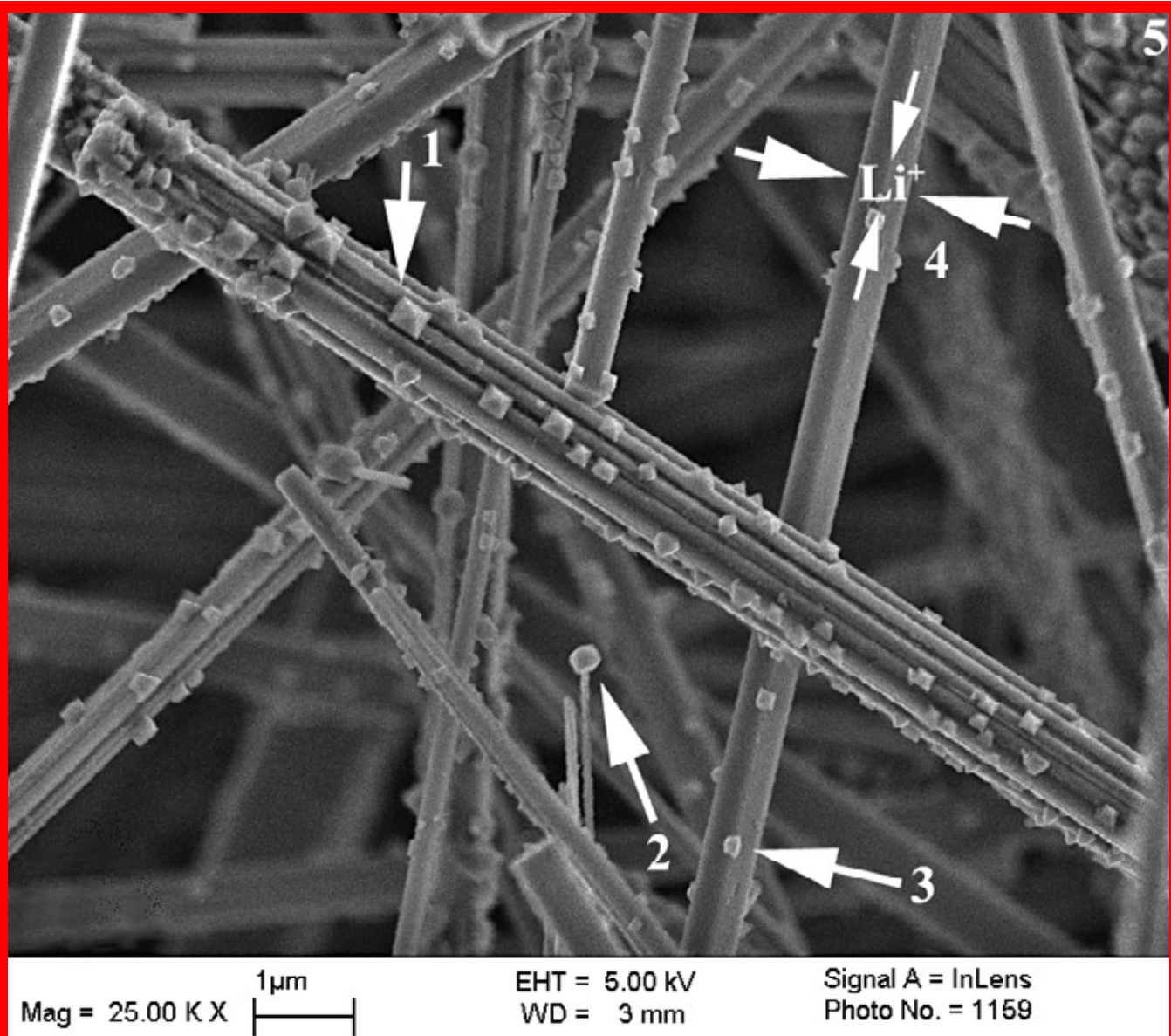
«Монокристаллическая трава». Манганитные вискеры состава $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ с пластинчатыми кристаллитами литий-содержащей шпинельной фазы, полученные методом изотермического испарения хлоридных флюсов. (цифровая растровая электронная микроскопия). В качестве флюса использовалась смесь хлорида калия и хлорида лития, которые выдерживались при температурах 900-950⁰С при $p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм. в течение недели до полного испарения хлоридов. В присутствии хлорида лития происходит конкурентное образование пластинчатых кристаллов шпинели и нитевидных кристаллов каркасного манганита, при этом растущие нитевидные кристаллы выталкивают кристаллы шпинели вверх. Обе фазы – шпинельная и голландитная – обладают

суперионной проводимостью по литию, однако вискеры обладают существенно более высокими деформационно-прочностными характеристиками, а также высокой кристаллографической анизотропией.

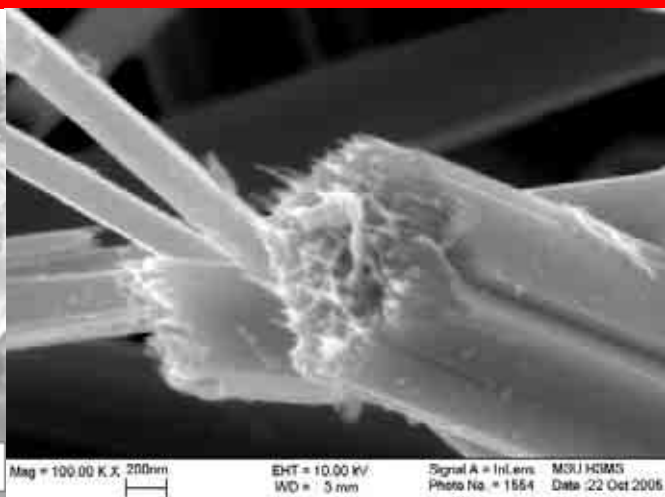
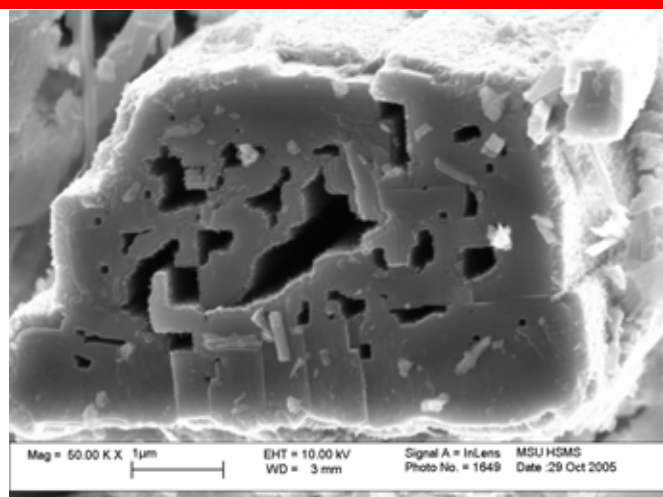
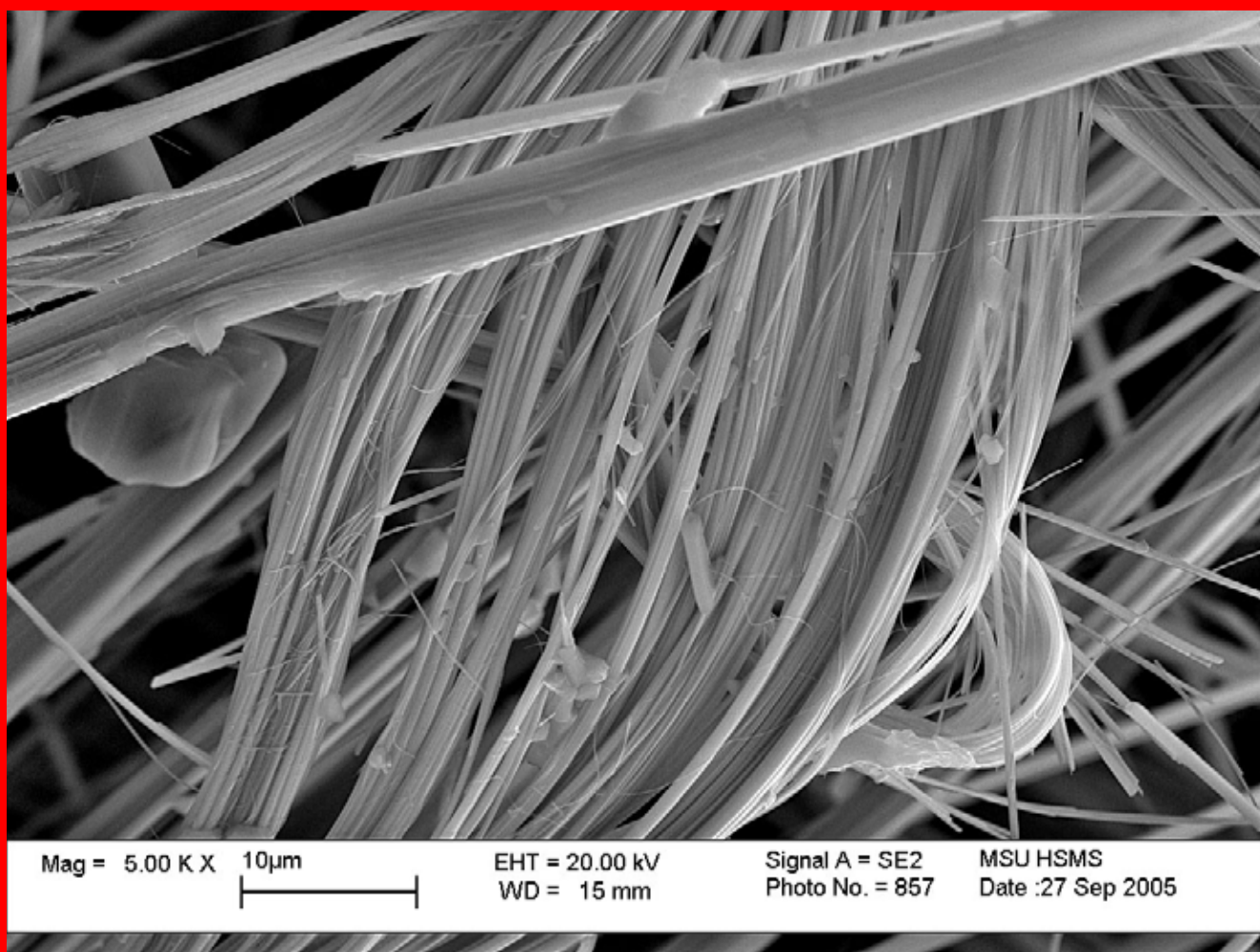


«Шпинельная тля». «Графозпитаксия» литий-марганцевой шпинели (октаэдрические кристаллиты) на псевдомонокристаллических вискерах одномерных суперионных проводников с композитной туннельной структурой $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$. (цифровая сканирующая электронная микроскопия) Нитевидные кристаллы манганита выдерживались в «расплаве» нитрата лития при 300°C . При этом за счет ионного обмена часть ионов бария переходила в расплав, а вместо них в кристаллическую структуру вискероов входило эквивалентное количество ионов лития, обеспечивающих ионную проводимость по Li^+ . Одновременно протекала химическая реакция, связанная с частичным растворением вещества нитевидных кристаллов в расплаве. Это явление приводило к травлению поверхности вискероов и выявило их псевдомонокристаллическую структуру – каждый вискер представляет собой «пучок» параллельно сросшихся (наслоившихся друг на друга) тонких вискероов. Образование октаэдрических кристаллов шпинели на поверхности вискероов происходит из-за того, что диффузионные потоки максимальны на границе раздела «вискер – расплав», поэтому поверхность вискероов обогащена максимальным количеством ионов лития. Небольшой размер ионов лития и

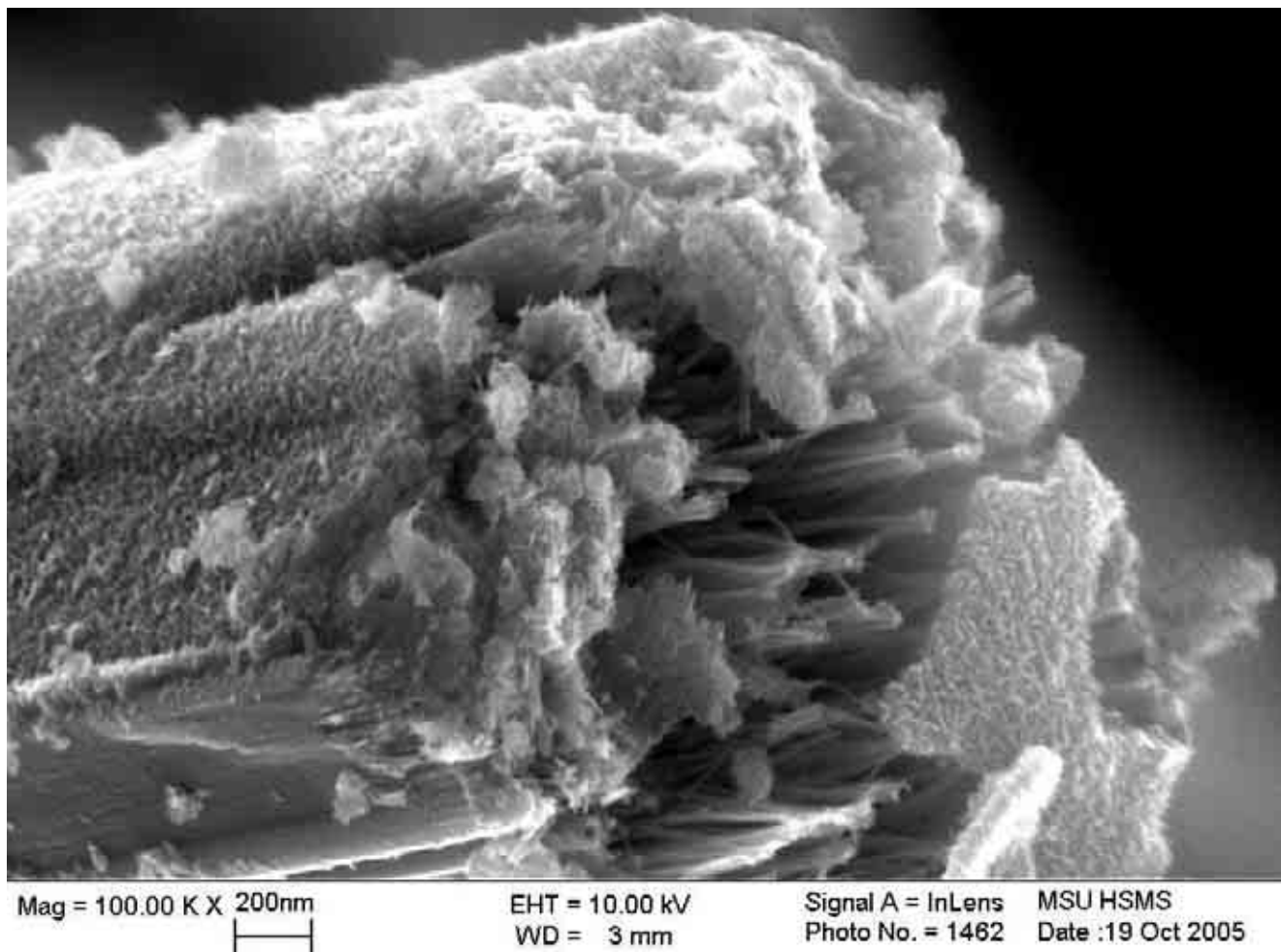
аномально высокое отношение заряд / радиус для Li^+ приводит к деформации окружающих полиэдров MnO_6 в фазе $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ таким образом, что «рыхлая» туннельная структура этой фазы с внедренными ионами лития становится нестабильной и, в конечном итоге, формируется фаза литий-содержащей шпинели с более «компактной» элементарной ячейкой («тля»). За счет гетерогенного зародышеобразования кристаллы шпинели образуются именно на поверхности нитевидных кристаллов, при этом они ориентированы вдоль канавок травления. Наблюдение «естественного» эффекта графоэпитаксии на микроуровне – упорядочение ансамбля кристаллитов на полосчатом рельефе поверхности нитевидных кристаллов, возникшем из-за травления расплавом закономерно сросшихся нитевидных псевдомонокристаллов, имеющих внутреннюю микрокристаллическую структуру. Название «тля» связано с тем, что шпинельные кристаллы – «паразиты» ведут себя как «живые», ориентируясь сами собой на поверхности вискеро́в, при этом они питаются материалом вискеро́в, высасывая из них все «соки» (компоненты для роста) и, в конечном итоге, разрушая их.



«Протонные суперструны». Нитевидные кристаллы состава $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ с замещением части тяжелых катионов на протоны. (цифровая растровая электронная микроскопия) Впервые наблюдавшееся расщепление вискеров на очень тонкие нити и их изгиб, который просто невозможен для обычных, объемных кристаллов, обусловлены существенными изменениями параметров решетки и возникновением огромных внутренних напряжений при обмене больших катионов Ba^{2+} на маленькие протоны. Подобные расщепленные и гибкие вискеры в «протонированной форме» могут использоваться как каталитически-активные и ионно-обменные системы.



Расщепление отдельных кристаллов манганитов с туннельной структурой при кислотной обработке (показан торец кристалла).



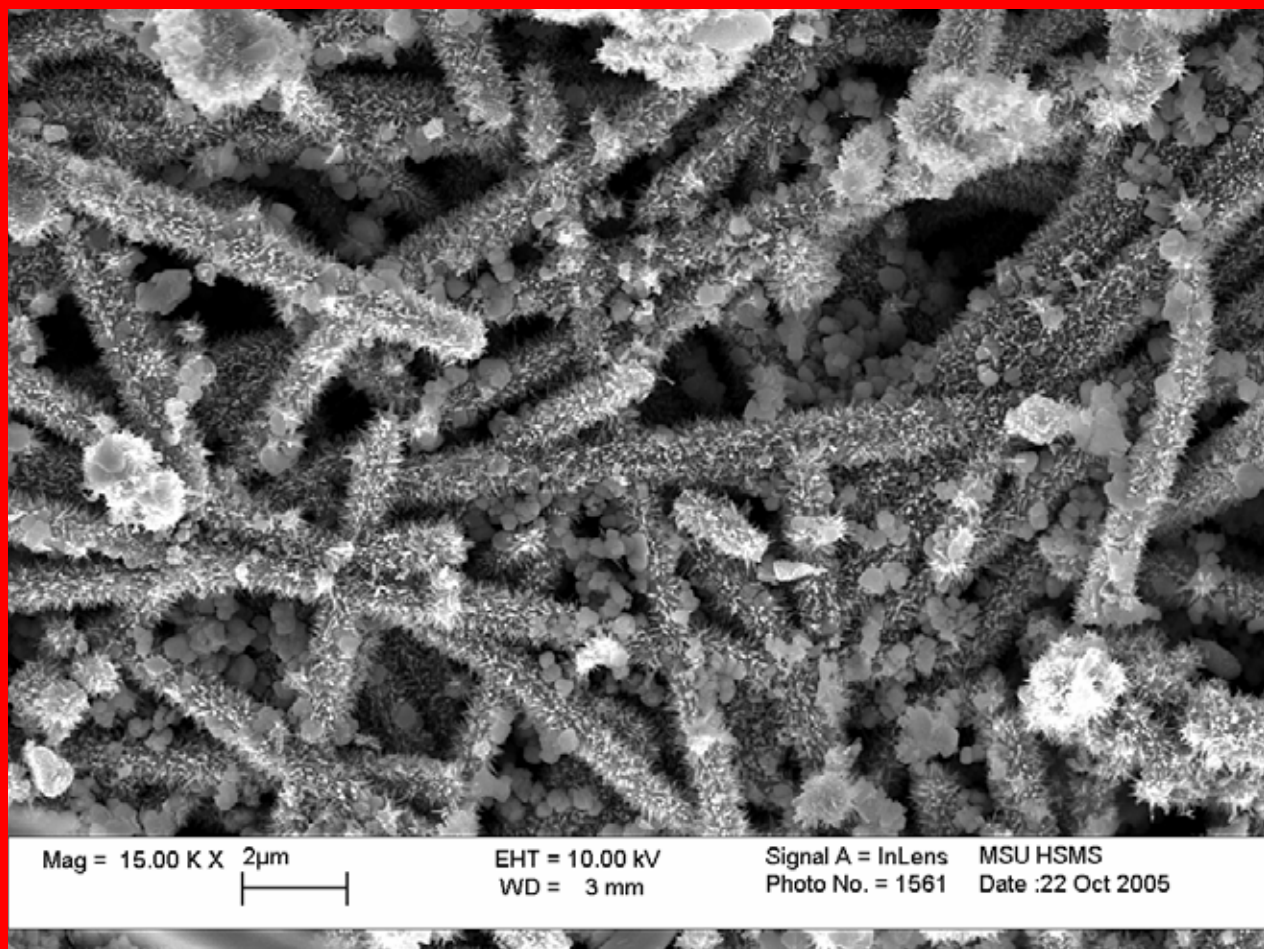
«Нанокactusы и гусеницы». Поверхностно – декорированные нитевидные кристаллы при различных увеличениях. (*цифровая растровая электронная микроскопия*) Вискеры являются редким представителем нитевидных кристаллов многокомпонентных фаз, обладающих уникальной туннельной структурой, интересной с точки зрения реализации одномерной суперионной проводимости и каталитических свойств. На поверхности вискеро́в с толщиной 0.1-1.0 микрон выращен сплошной слой («шуба») из нанокристаллитов $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, который позволяет значительно увеличить общую площадь поверхности, обеспечив тем самым большую каталитическую активность, а также механическое и химическое сопряжение вискеро́в с компонентами электрохимических устройств.

а. «Неорганические гусеницы» (общий вид, ув. 15 тыс. раз).

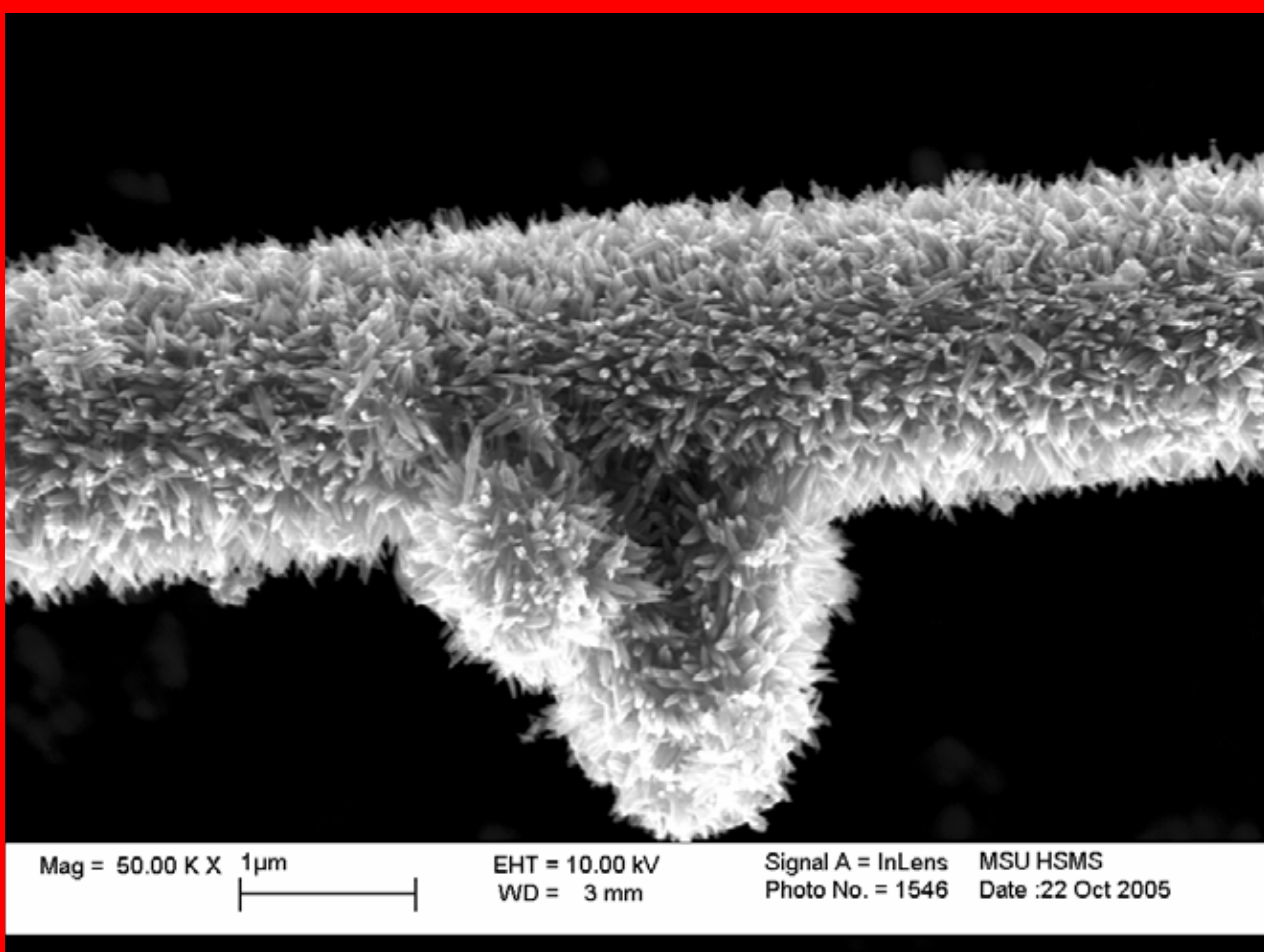
б. «Мохнатый вискер» (отдельный вискер с выростом, ув. 50 тыс. раз).

в. «Нанокристаллический кактус» (друза-«цветок» нанокристаллов на поверхности вискера, разрешение близко к максимально возможному для сканирующих микроскопов, ув. 350 тыс. раз!).

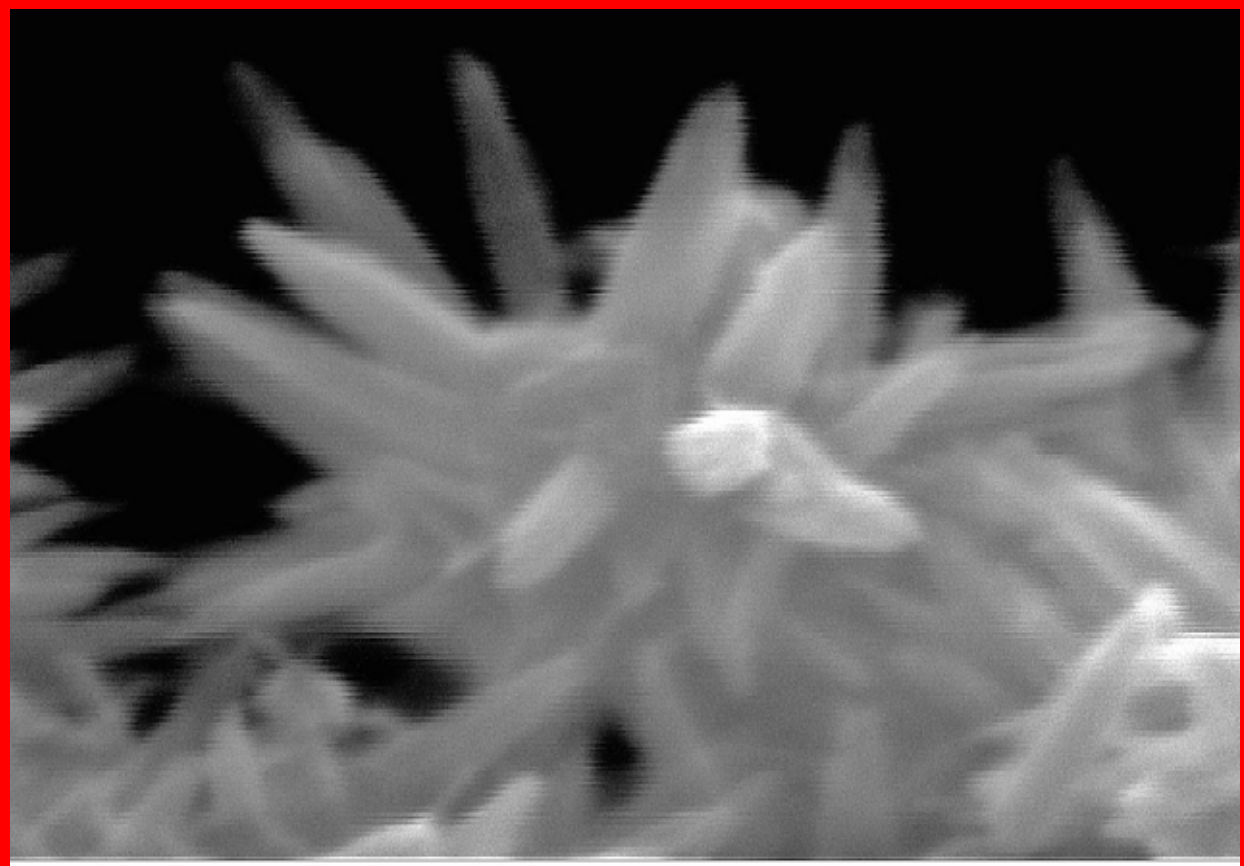
г. «Инопланетянин микромира» (другой вискер, видна структура сrostка – псевдомонокристаллического вискера, а также толщина поверхностного слоя нанокристаллитов).



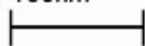
a.



b.



Mag = 350.00 K X 100nm

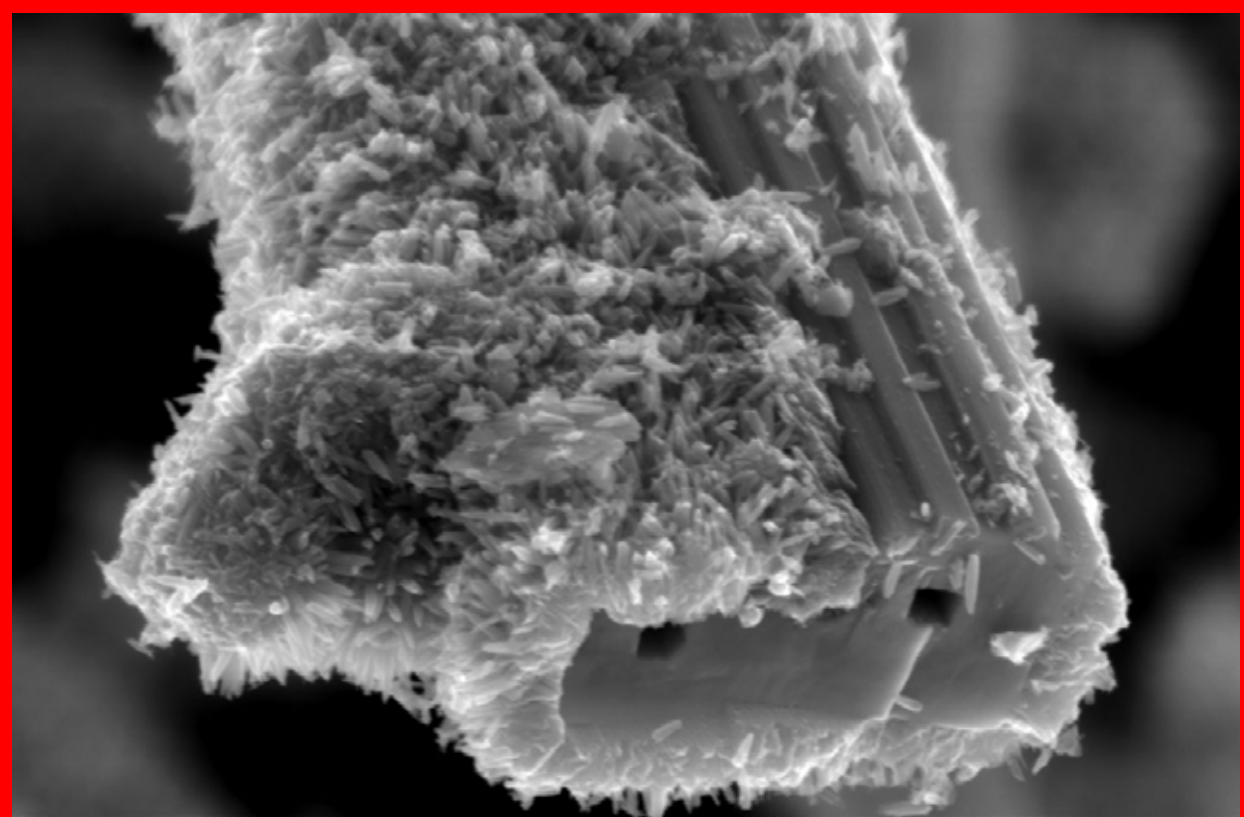


EHT = 10.00 kV
WD = 3 mm

Signal A = InLens
Photo No. = 1548

MSU HSMS
Date :22 Oct 2005

B.



Mag = 60.00 K X 1μm

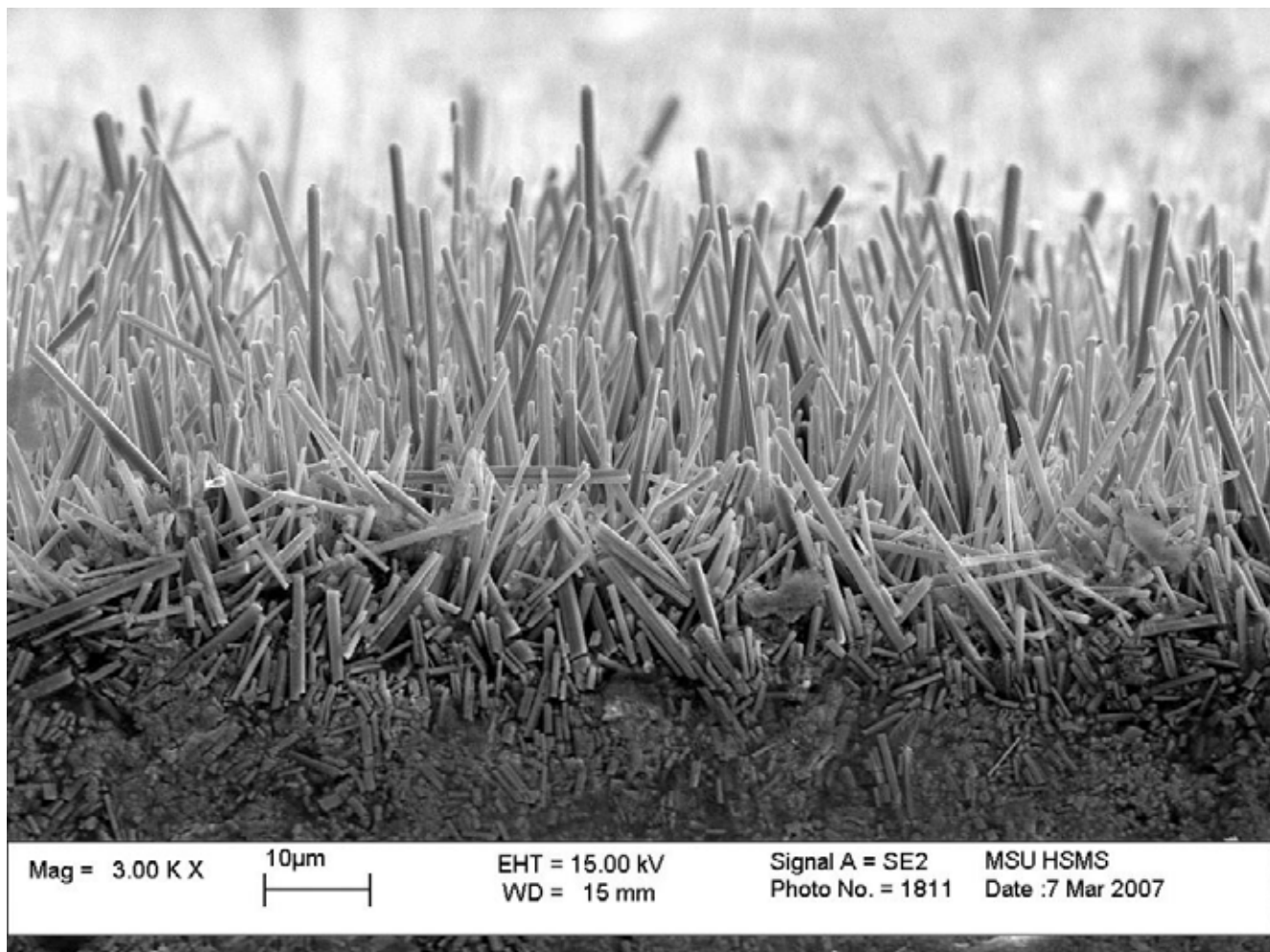


EHT = 10.00 kV
WD = 3 mm

Signal A = InLens
Photo No. = 1563

MSU HSMS
Date :22 Oct 2005

C.



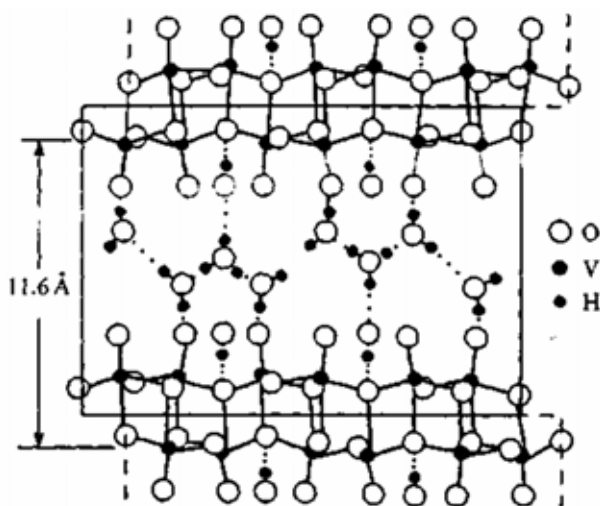
«Камыш» из взаимно ориентированных нитевидных кристаллов манганитов, образующихся на поверхности таблетки спрессованных реагентов на границе раздела хлоридного флюса и окислительной газовой среды.

Гибкие электроды



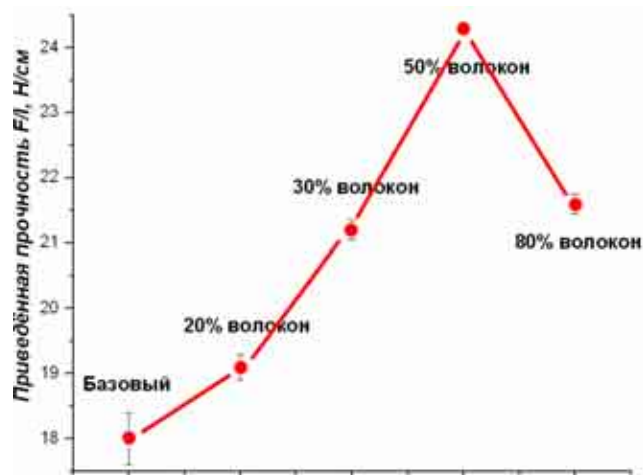
Гибкий электродный материал на основе композита $V_2O_5 - Ba_6Mn_{24}O_{48}$

Гидратированный пентоксид ванадия представляет собой редкий пример неорганических лиотропных жидких кристаллов. При высушивании в условиях естественной влажности геля пентоксида ванадия образуется ксерогель, который обладает слоистой структурой и проявляет прекрасные интеркаляционные и электрохимические характеристики, связанные с возможностью изменения степени окисления ванадия.



Структура ксерогеля V_2O_5

На основе такого ксерогеля нами впервые был создан гибкий катодный материал - композит для миниатюрных пленочных аккумуляторов, механические и электрохимические свойства которого были существенно улучшены за счет введения нанотрубок оксида ванадия и армирования ион-проводящими нитевидными кристаллами манганитов, не представляющими «электрохимического балласта».

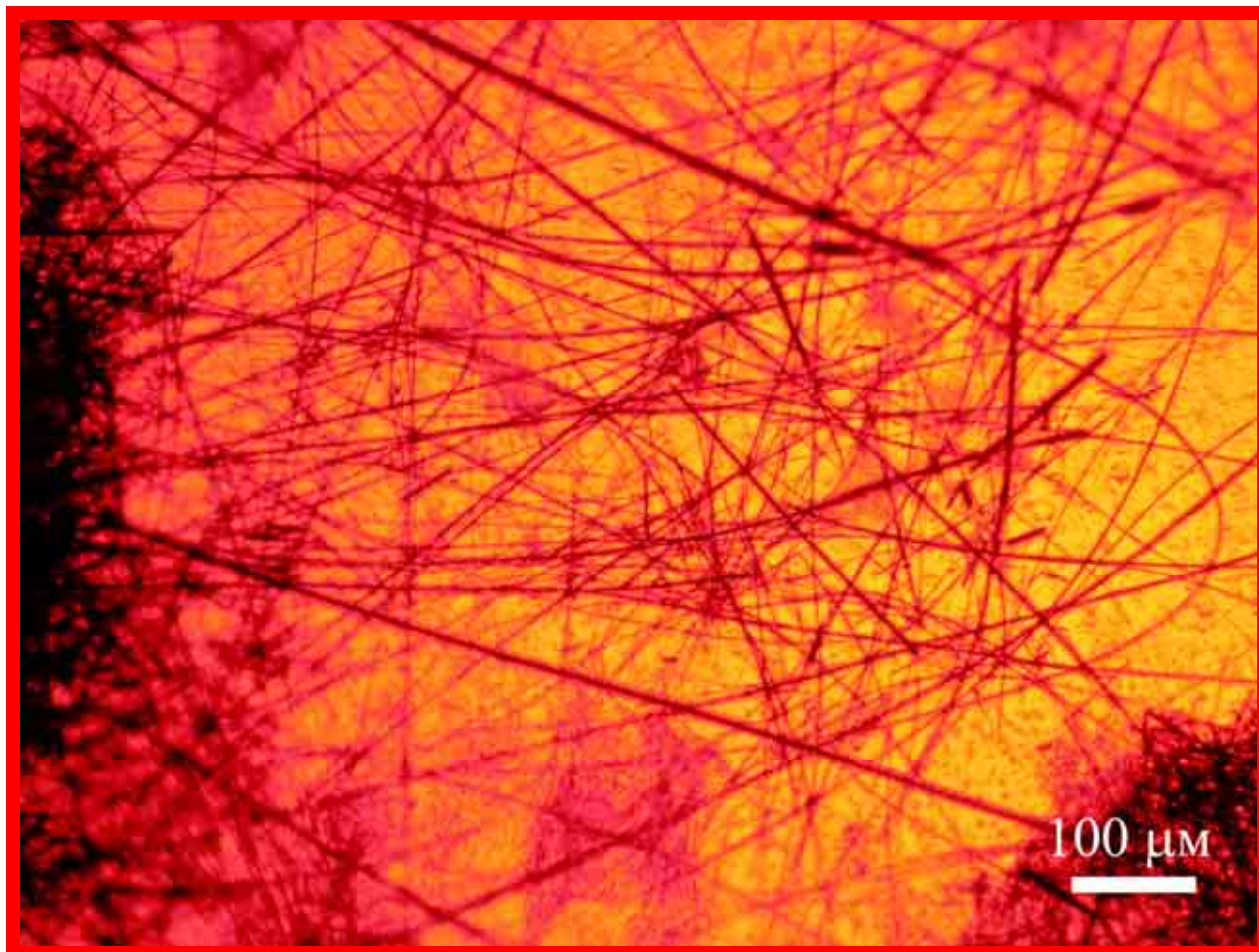


Механические свойства армированного ксерогеля V_2O_5

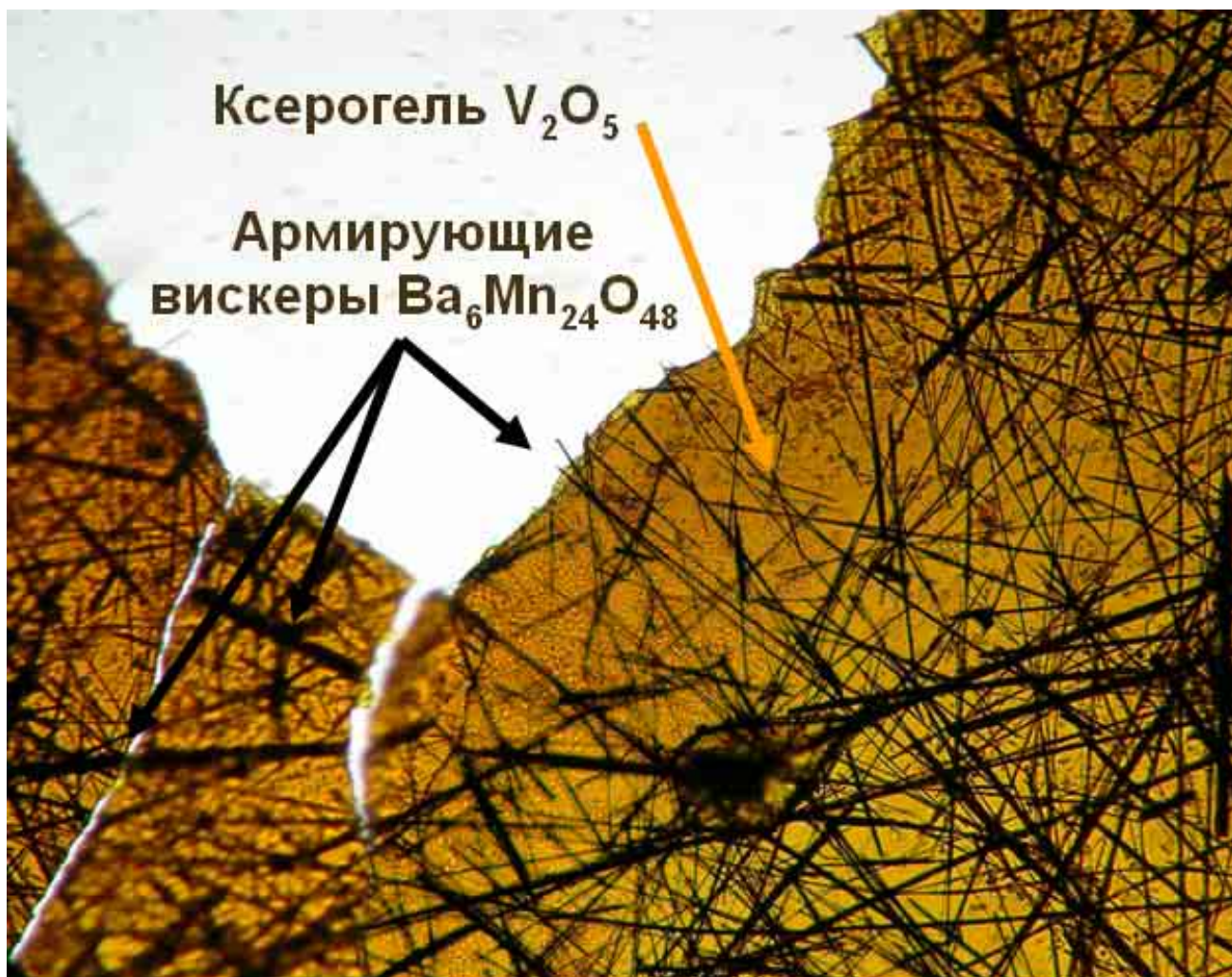
Создание гибких электродных материалов в рамках направления микропечатной электроники было бы невозможно без оригинальной методики получения путем изотермического испарения хлоридных флюсов уникальных нитевидных кристаллов манганитов со структурными туннелями сложной формы, обуславливающими ионную проводимость. Формирование такой необычной структуры происходит за счет темплатного эффекта ионов бария, обладающих большим ионным радиусом. При этом эта фаза впервые была получена в форме вискероов, обладающих рекордными механическими характеристиками и удобными для практического использования.

**д.х.н. Е.А.Гудилин,
ст. Д.В.Семененко,
группа функциональных материалов**

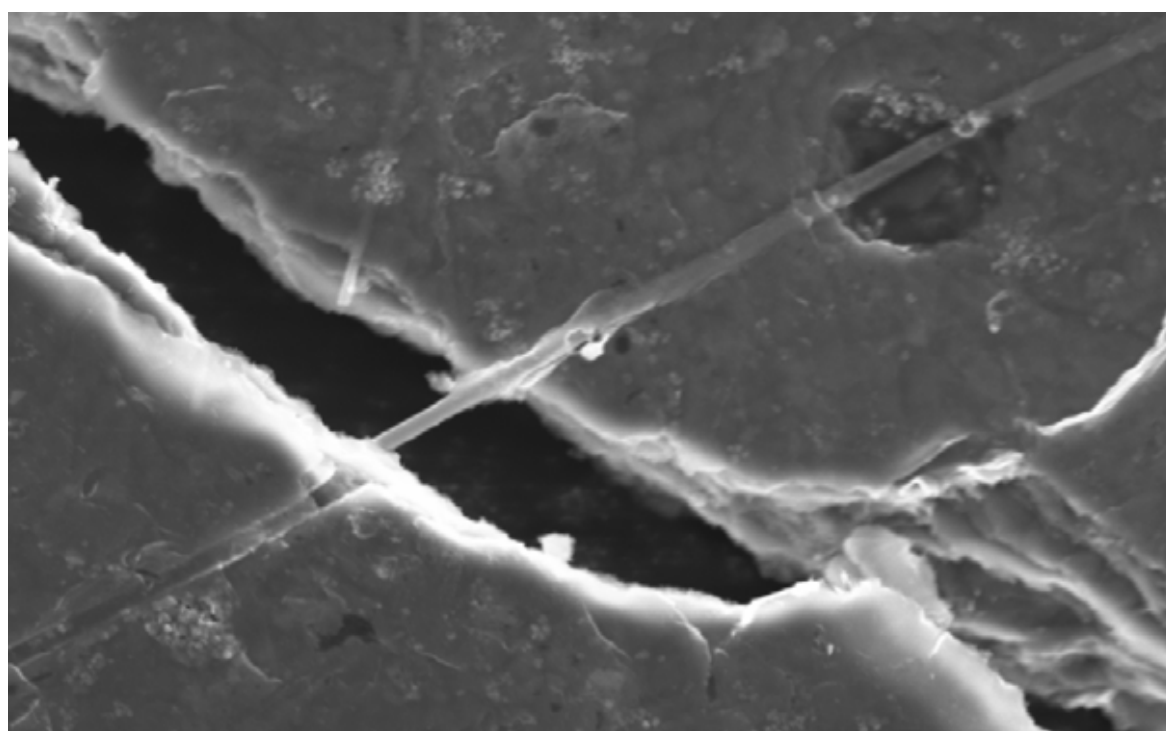
«Электропроводящий кисель». Электроактивные армирующие волокна вискеров фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ в матрице из электропроводящего ксерогеля гидратированного оксида ванадия (V) как прототип нового поколения электродных материалов. (*оптическая микроскопия*). Возникновение ареола вокруг темных нитей манганита связано с рассеянием света на границе ксерогель (красно-желтый фон) - вискер. Впервые сделана попытка получить гибкий электродный материал для литий-ионных аккумуляторов путем использования ксерогеля гидратированного оксида ванадия (V) с частично упорядоченной (слоистой) структурой, механические свойства которого модифицированы за счет введения армирующих волокон манганита.



Композитная нить на основе полимера и нитевидных кристаллов.



Внешний вид катодного материала с небольшим содержанием вискероов.



Поведение вискероов при разрушении композитного материала.

Базальт

Штапельное и непрерывное волокно, получаемое плавлением базальтовых пород, можно без преувеличения назвать теплозвукоизоляционным материалом XXI века, годовая потребность России в котором оценивается в 1 млн. тонн. Мировое производство минерального волокна превышает 5 млн. тонн в год, в России сегодня производится менее 10 % от этой величины. Стеклообразные материалы на основе базальтовых волокон применяются как заменитель асбестосодержащих изделий, эксплуатация которых запрещена в странах ЕС в связи с высокой канцерогенностью асбеста и директивой Еврокомиссии 97/69/ЕС (от 1997 г.), основывающейся на более жестких экологических нормах в производстве и контроле искусственных минеральных волокон.

Интерес к базальтовым материалам обусловлен еще и их уникальными химическими (стойкость в агрессивных средах) и механическими (высокие значения модуля упругости, твердость, износостойкость) характеристиками. В настоящее время наиболее перспективными являются следующие области применения базальт содержащих материалов: базальтовые волокна как звукоизоляторы, наполнитель в композитах (стекло-фиброцемент), заменитель канцерогенных хризотил - асбестов; стеклокерамика с повышенной износостойкостью; массивные оболочки для инкапсуляции ядерных отходов.

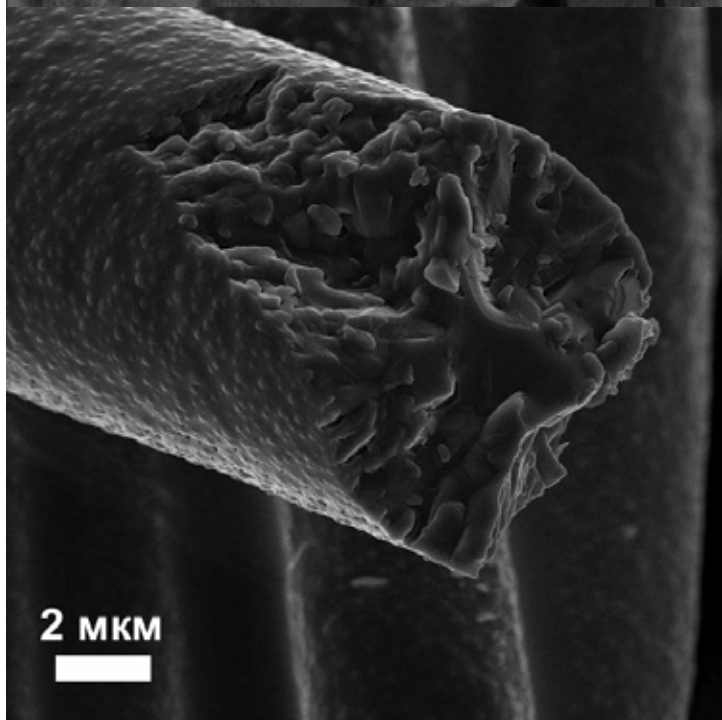
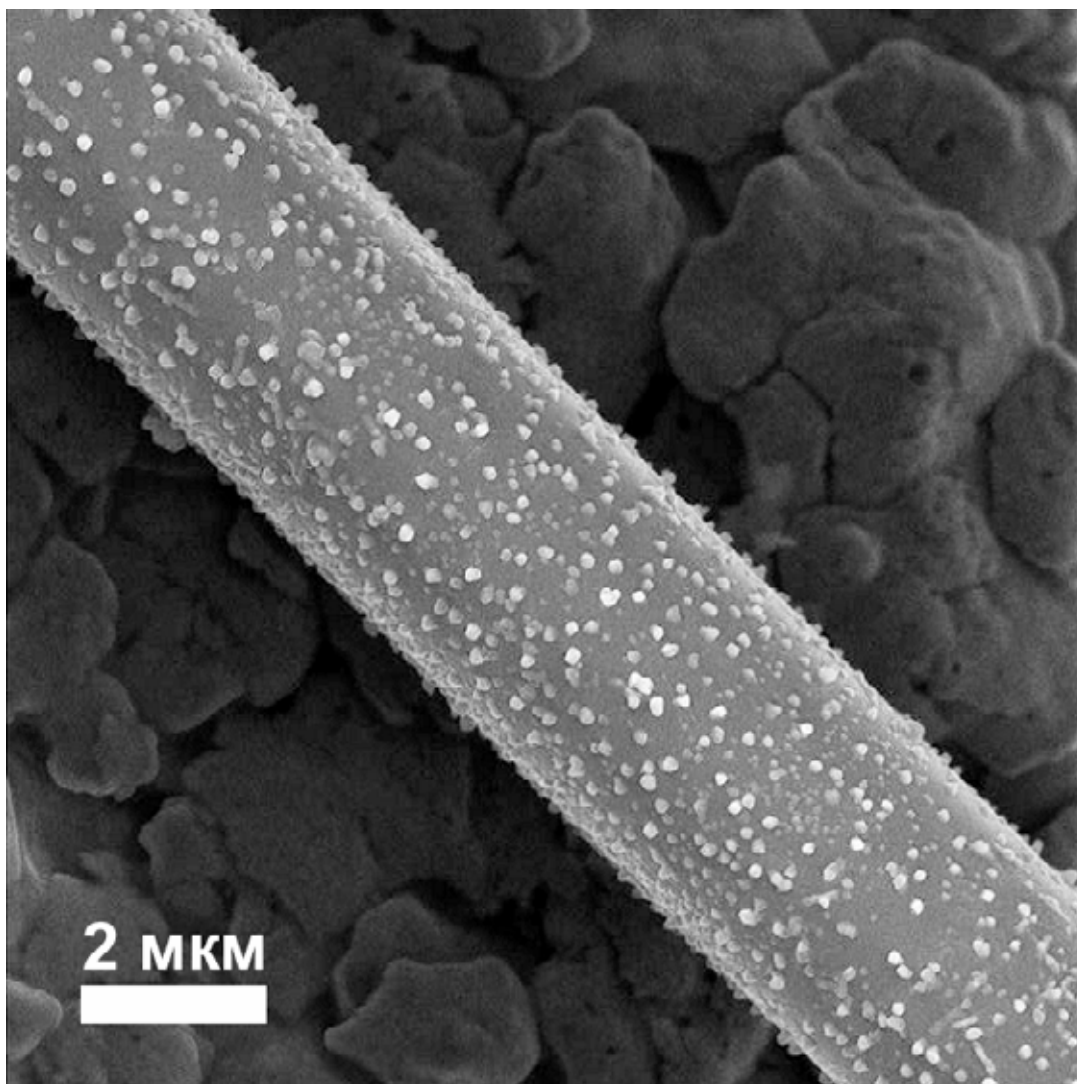
Применение базальтсодержащих материалов невозможно без их всестороннего исследования начиная с процессов получения и заканчивая коррозионной стойкостью материалов в различных средах. Теплоизолирующее назначение базальтоволокнистых материалов предполагает их работу в условиях теплосмен. Циклические термические напряжения приводят к распространению микротрещин и усталостному разрушению волокон - "осыпанию". Одна из причин этого явления - термоупругая деформация материала в градиенте температур, другая - в окислительной коррозии волокон, которая вызвана окислением ионов Fe^{2+} , входящих в состав базальтового стекла, до состояния Fe^{3+} , кислотная функция которого начинает

конкурировать с каркасообразующими элементами (кремний, алюминий). Это приводит к образованию выделений железосодержащих фаз и разрушению волокна. Очевидно, избежать окисления базальтовых стекол невозможно. Есть, однако, основания предполагать, что кинетика окислительной коррозии, т.е. скорость процесса и режим его протекания (внутри или на поверхности волокна), может существенным образом зависеть от характера распределения железа в стеклообразной матрице. В зависимости от состава исходного природного сырья (магматические породы группы габбро-базальта) и технологических параметров диспергирования базальтового расплава могут быть получены волокнистые материалы с различной микроморфологией и типом неоднородностей, вызванных распределением железа и его частичным окислением на стадии охлаждения расплава. Это, в свою очередь, предопределяет эксплуатационные характеристики волокна и, главным образом его долговечность. С этой точки зрения исследование коррозионной стойкости базальтоволокнистых материалов от различных производителей, а также полупродуктов производств, является исключительно важной задачей. В некоторых случаях эксплуатации важна еще и гидrolитическая стойкость материалов. Так присутствие базальтсодержащих материалов во влажной и горячей атмосфере может приводить к потере до 50% массы волокон в течение 3-5 месяцев эксплуатации. Применение материалов в таких условиях рентабельно только в случае использования специальных защитных покрытий.

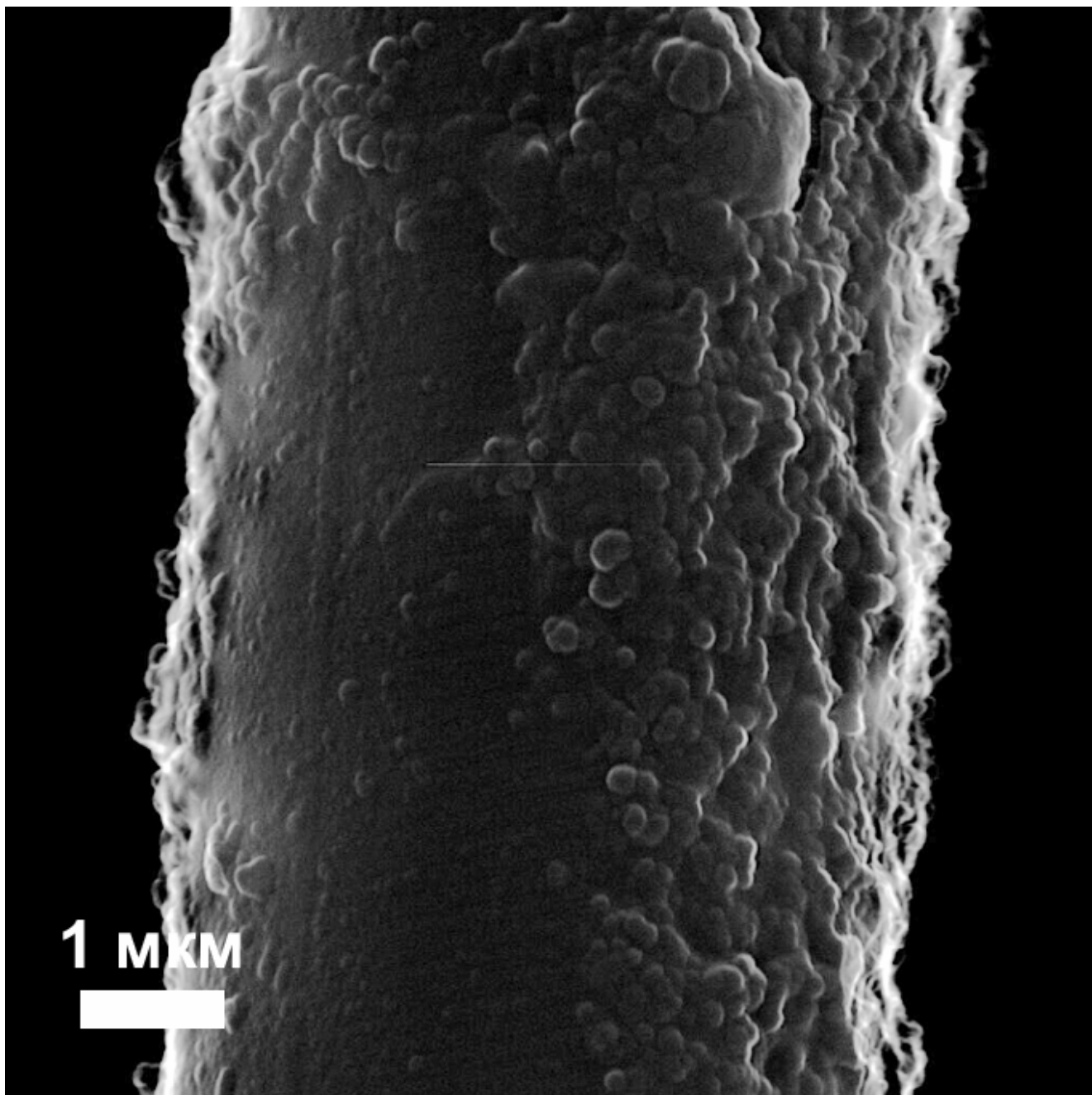
**к.х.н. А.В. Гаршев,
к.х.н. А.В. Кнотько,
доц.В.И. Путляев,
группа электронной микроскопии**

А.В. Гаршев, А.В. Кнотько, М.Н. Пулькин, А.Н. Земцов, Е.Н. Граменицкий, В.К. Иванов, В.И. Путляев, Ю.Д. Третьяков. Окислительная коррозия базальтового волокна. Коррозия: материалы, защита, 2005, N7, с.33-39

«Эрозия и деградация». Морфология стеклянных (базальтовых) волокон после агрессивного термического и химического воздействия. (цифровая сканирующая электронная микроскопия).



Микроморфология волокон, отожженных при 600 °С в течение 6 ч.



Волокна после гидролиза (3 ч), хорошо виден плотный слой кремниевого геля с характерной морфологией.



6. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

В последнее время в связи с развитием водородной энергетики, а также повсеместным распространением топливных ячеек, непосредственно преобразующих химическую энергию сгорания реагентов (например, метана или метанола) в электрическую энергию, огромную роль начинают играть материалы со смешанной ионно-электронной проводимостью. Одна из важных проблем, решение которой связано с развитием новых источников энергии, заключается в создании асимметричных кислород - проводящих мембран на основе кобальтитов, галлатов и др. Концепция создания такой мембраны заключается в нанесении на газопроницаемую механически прочную пористую подложку газоплотного пленочного покрытия, «химически» разделяющего поток газов и дающего чистый кислород.

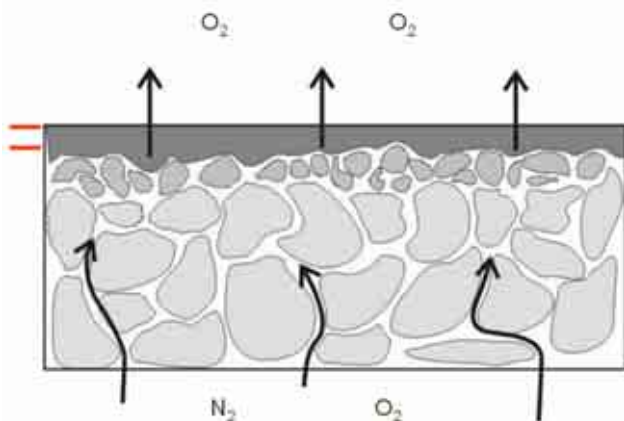
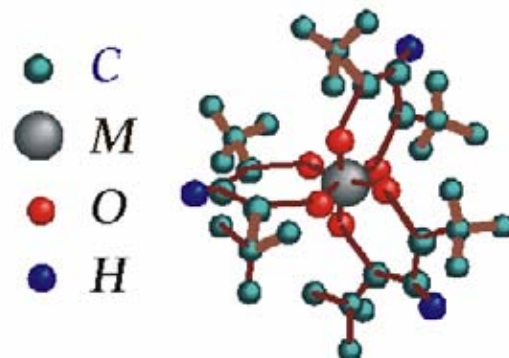


Схема асимметричной мембраны

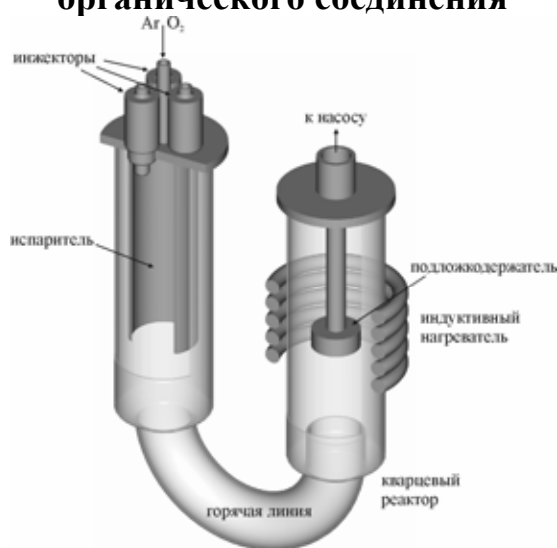
Для создания и эксплуатации такой мембраны требуются высокие уровни ионной и электронной (дырочной) проводимости в материале, химическая устойчивость смешанного проводника в рабочих газовых атмосферах и градиенте p_{O_2} , высокая плотность ион-проводящего слоя, высокая газопроницаемость пористой подложки, близкие КТР пленки и подложки, отсутствие химических взаимодействий на границе пленка / подложка, высокая скорость реакции обмена на низкокислородной границе смешанного проводника и подложки.

Ключевую роль в создании мембраны играет технология осаждения тонких пленок из газовой фазы с использованием летучих металл-органических соединений (МОВСД). Так, например, в условиях осаждения $T_{осажд} = 500-750^\circ\text{C}$, $P = 2-10$ мбар, $p(O_2) = 1-5$ мбар, $\tau = 0.5-2$ часа удастся получить пленку перспективного смешанного проводника в системе Ba-Sr-Co-Fe-O: $[2\text{Sr}(\text{thd})_2] \cdot \text{Hthd} + \text{Ba}(\text{thd})_2 \cdot 2\text{Phen} + \text{Fe}(\text{thd})_3 + \text{Co}(\text{thd})_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x} + \text{CO}/\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Для этого пары предварительно синтезированных металл-органических соединений, в том числе смешанно-лигандных комплексов, или

их аддуктов с растворителями смешивают с инертным газом — носителем, содержащим необходимое количество кислорода (окислителя). При нагревании паров в районе расположения подложки происходит разложение смеси с образованием тонкого оксидного слоя продукта.



Структура типичного металл-органического соединения

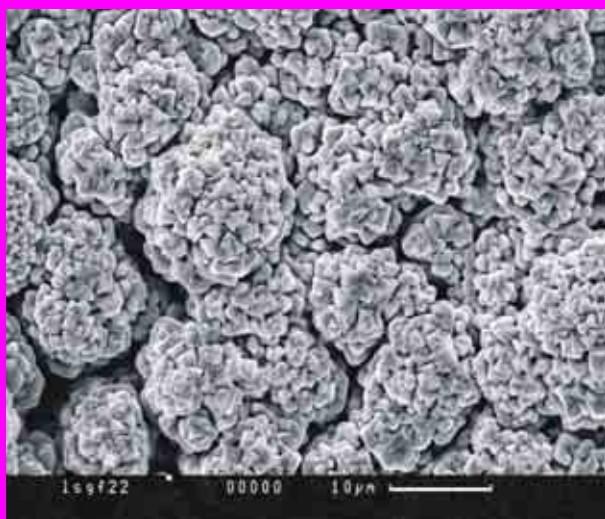
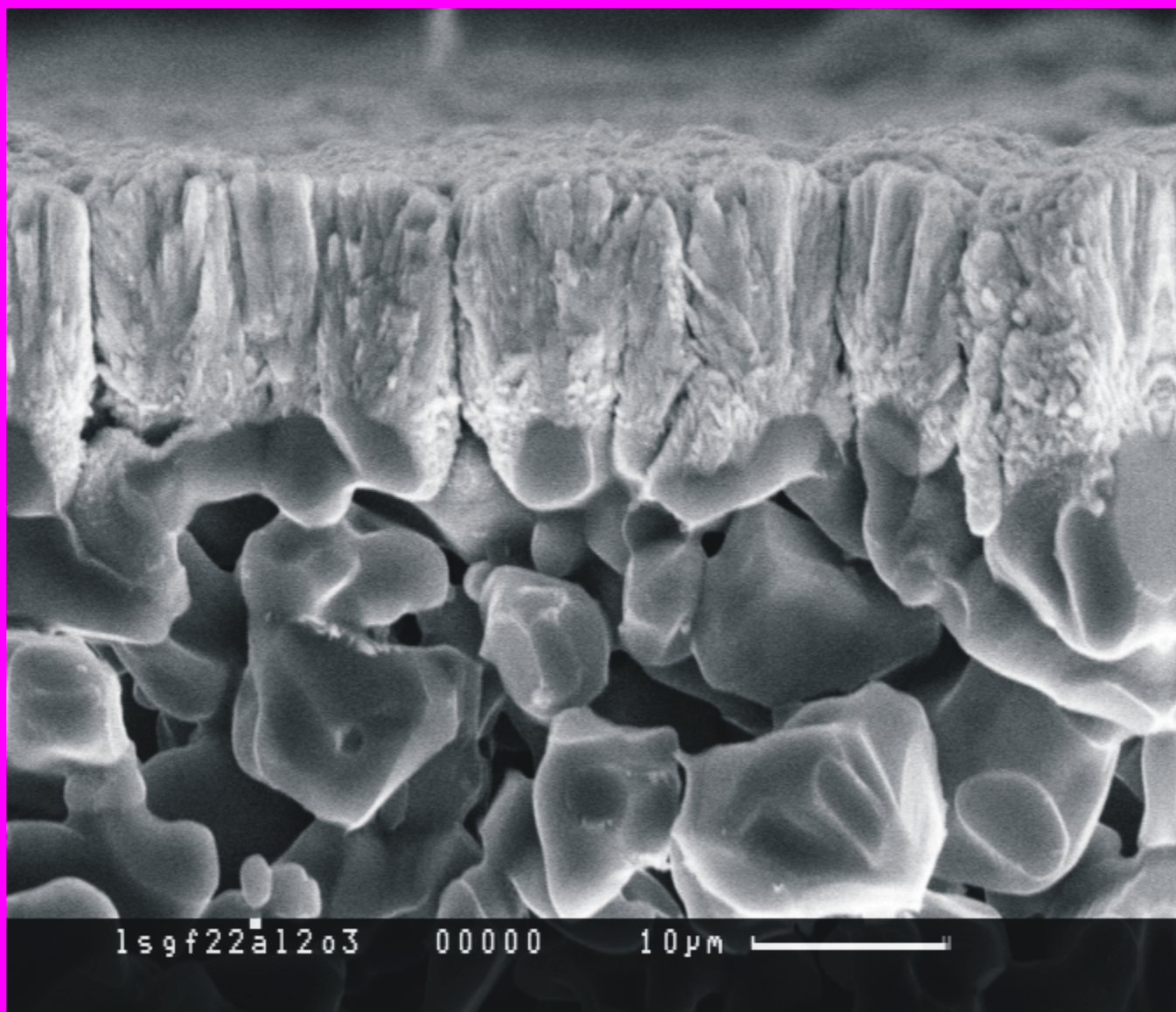


Типичная схема установки для получения тонких пленок методом МОВСД.

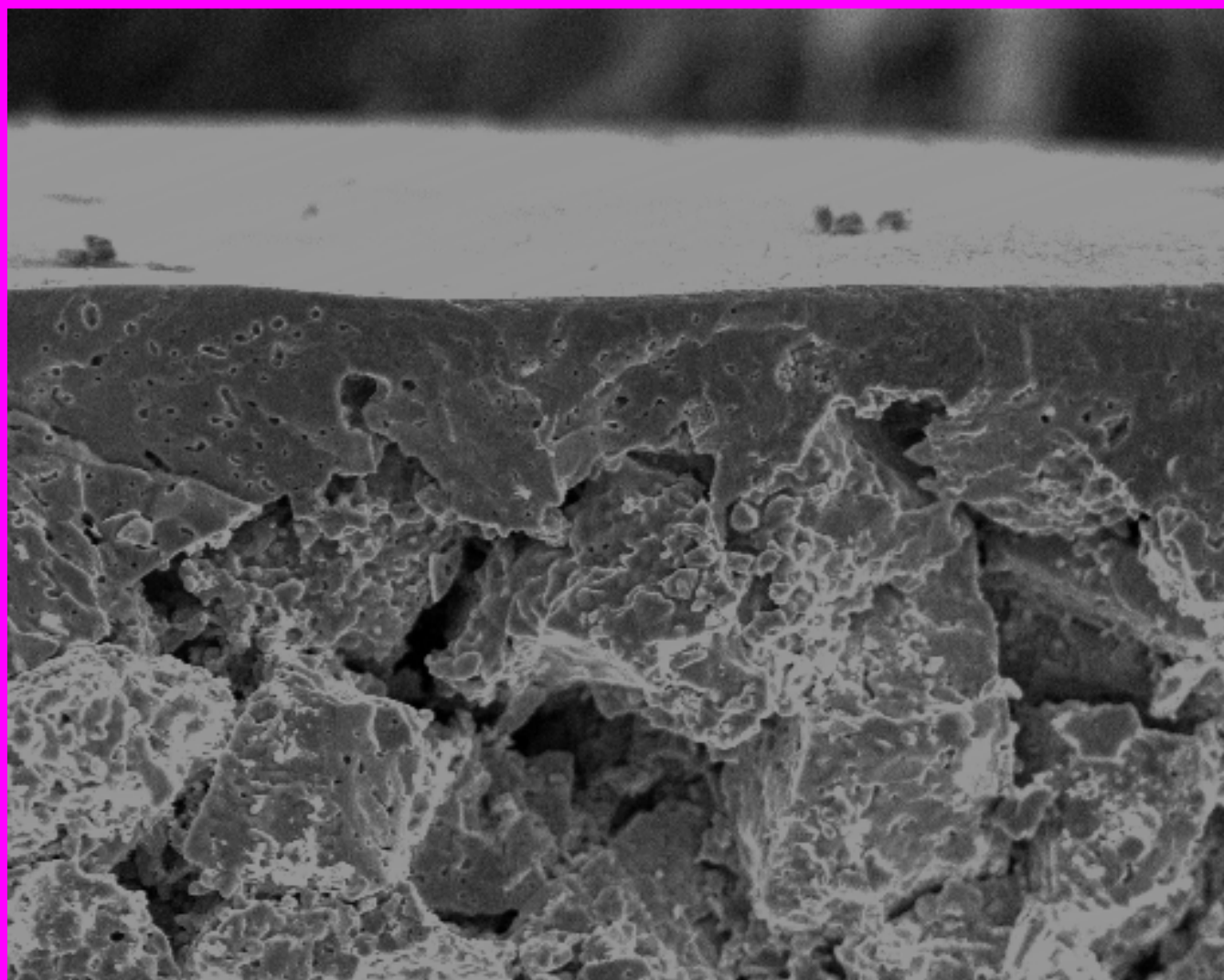
Альтернативным способом получения асимметричной мембраны является уплотнение пористой оксидной трубки, полученной шликерным литьем, за счет обработки поверхности лазерным пучком.

Проф., д.х.н. А.Р.Кауль,
д.х.н. О.Ю.Горбенко,
асп. Г.А.Досовицкий,
к.х.н. Р.Ю.Мутдинов,
асп. А.В.Бледнов,
к.х.н. М.А.Новожилов,
лаб. химии координационных соединений

«Волшебный фильтр». Строение асимметрической мембраны на микроуровне на примере осаждения $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Fe})\text{O}_3$ методом MOCVD, поперечное сечение мембраны. Видна пористая керамическая подложка (внизу) и колончатая микроструктура пленки (верхний слой). (сканирующая электронная микроскопия).

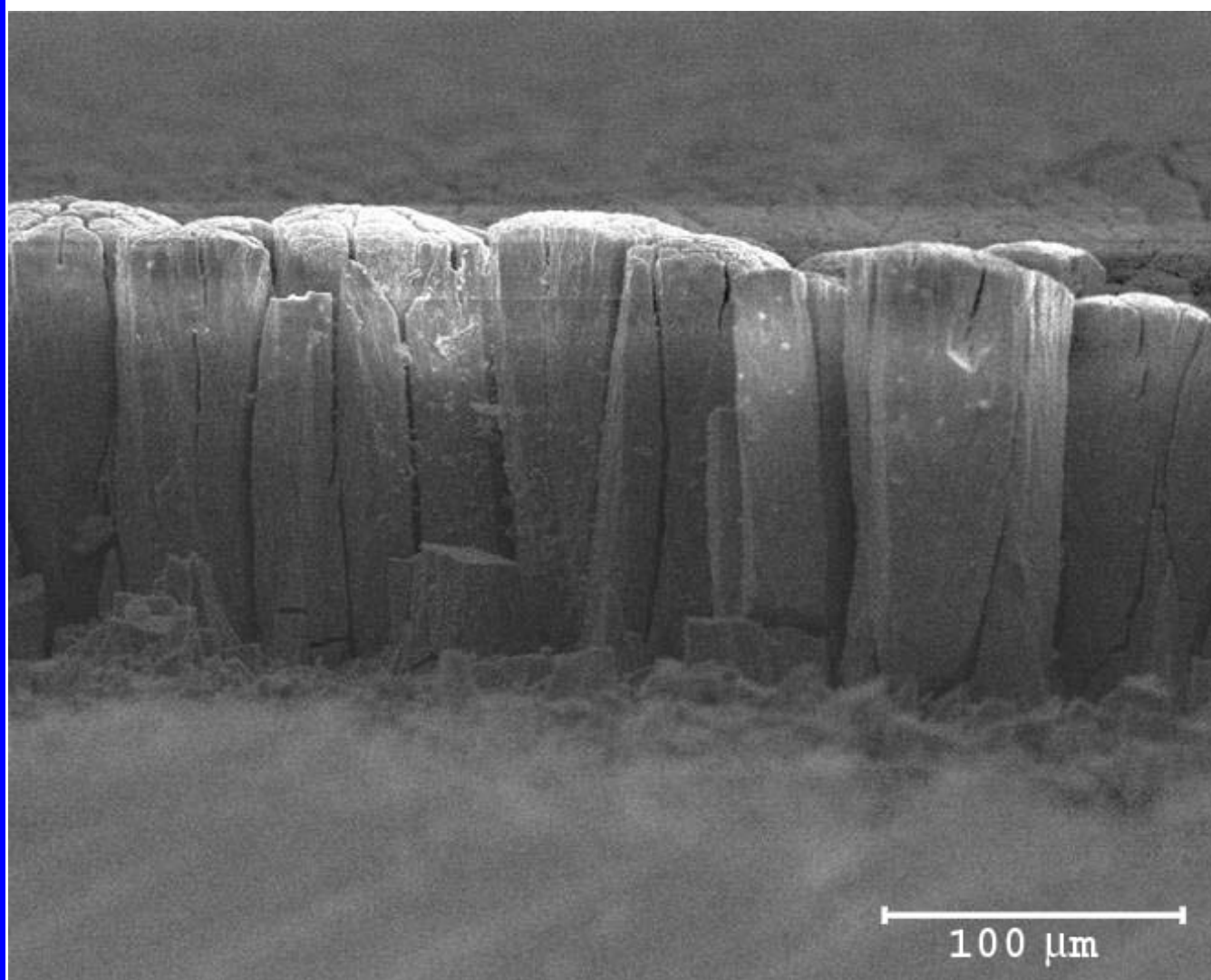
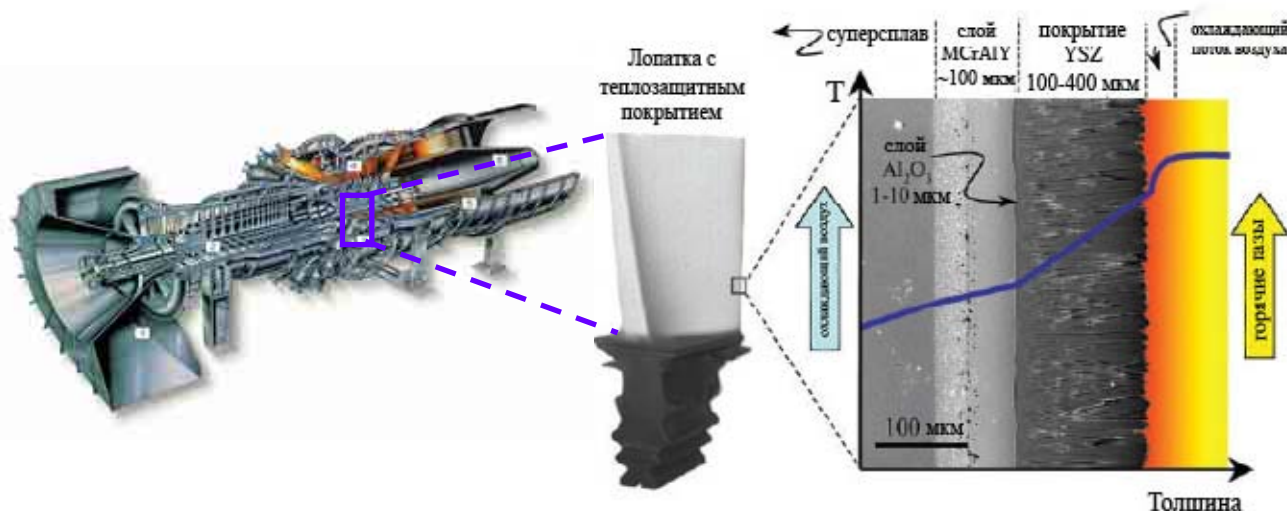


Вид сверху



Альтернативная технология — тонкостенную керамическую трубку («папиросная бумага»), полученную шликерным литьем и магнитно-импульсным прессованием с последующей термообработкой (слева) подвергают поверхностному плавлению и кристаллизации пучком лазера для получения химически и физически совместимого с материалом трубки поверхностного слоя — газоплотной пленки (верхняя фотография).

Использование технологии MOCVD для создания теплозащитных (барьерных) покрытий на лопатках турбин турбореактивных двигателей.



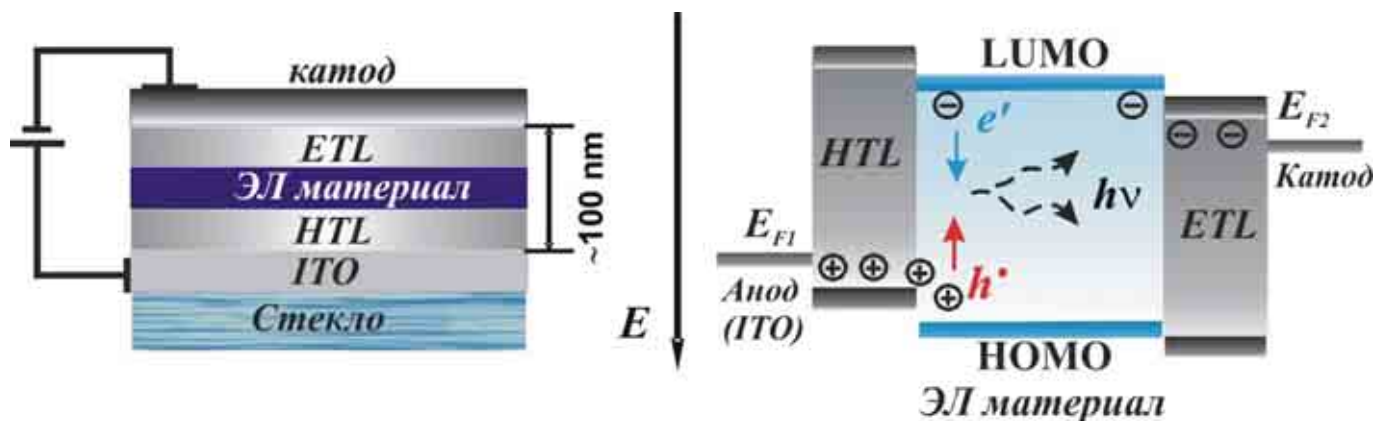
Поперечный срез образца из никелевого суперсплава с теплозащитным покрытием ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 . На изображении видна колончатая микроморфология покрытия, обеспечивающая его высокие эксплуатационные характеристики.

Координационные соединения – материалы для создания органических электролюминесцентных устройств (OLED)

Развитие и усовершенствование современных осветительных устройств связано с созданием новых, современных материалов и технологий. В последние годы заметный прогресс был достигнут в области органических тонкопленочных свето-эмиссионных диодов (Organic Light Emitting

Diode, OLED), поскольку они обладают рядом преимуществ по сравнению с уже использующимися дисплеями на основе электронно-лучевых трубок (Cathode Ray Tube, CRT) и жидких кристаллов (Liquid Crystal Display, LCD).

OLED представляет собой “сэндвичевую структуру” толщиной ~100 нм и обычно состоит, помимо электродов, из слоев материалов с электронной (Electron Transport Layer, ETL), дырочной (Hole Transport Layer, HTL) проводимостью и электролюминесцентного (ЭЛ) материала.



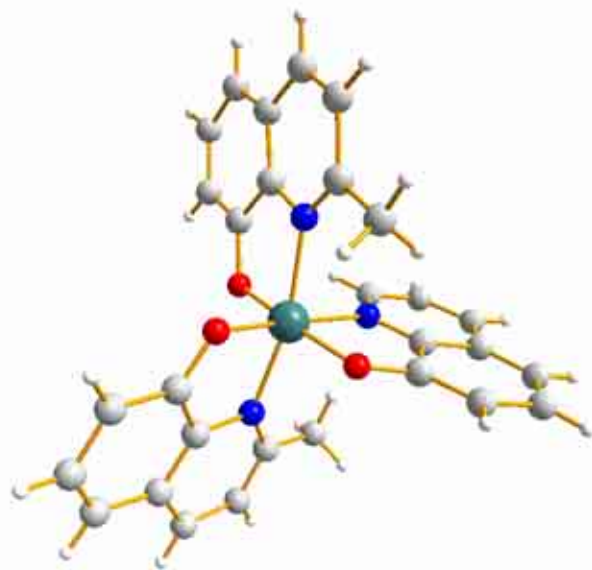
Структура OLED

Свечение OLED возникает при пропускании электрического тока сквозь структуру устройства (электролюминесценция). Транспорт электронов происходит через нижнюю свободную молекулярную орбиталь (LUMO) вещества ЭЛ материала, которая аналогична зоне проводимости (E_c) в полупроводниковых материалах; транспорт дырок – через высшую занятую молекулярную орбиталь (HOMO), сходную с валентной зоной (E_v) в полупроводниках. Эффективность транспорта электронов и дырок определяется подвижностью обоих зарядовых потоков в слое ЭЛ материала, которая, в свою очередь, оказывает влияние на квантовую эффективность OLED. Достаточно часто оказывается трудным подобрать материалы электродов с работами выхода, соответствующим значениям HOMO и LUMO ЭЛ материала, что не позволяет получить OLED с высокой квантовой эффективностью люминесценции и временем жизни. У большинства же подходящих в качестве активного слоя веществ сильно отличаются подвижности электронов и дырок, что приводит к дисбалансу электронного и дырочного токов, и, как следствие, квантовая эффективность OLED оказывается низкой. Для устранения проблем, возникающих при создании однослойных OLED, структура устройства может быть дополнена введением ETL и HTL.

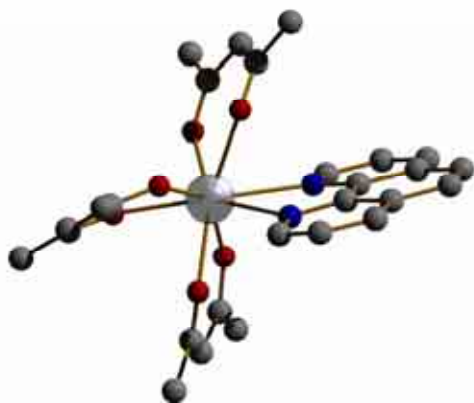
Преимущество использования мониторов на основе технологии OLED по сравнению с

мониторами, используемыми в настоящее время, состоит в том, что они обладают высокой яркостью (>100000 Кд/м²), контрастностью (1:1000), имеют широкий угол обзора ($>170^\circ$), высокую эффективность электролюминесценции (>22 Лм/В), низкое рабочее напряжение (≤ 5 В), малое время отклика (≤ 1 мсек), кроме того, такие мониторы стабильно работают в широком интервале температур ($-20 \div 100^\circ\text{C}$), тонкие, легкие, прочные и удобные. Усовершенствованию технических характеристик OLED способствует не только модернизация технологий их создания, но и использование новых ЭЛ молекулярных материалов, проявляющих высокую эффективность люминесценции, термическую и химическую стабильность. Явление электролюминесценции описано для соединений различных классов. Для органических материалов ЭЛ известна с 1962 года, когда она впервые была продемонстрирована в работе М. Pope на кристаллах антрацена. Однако настоящий “бум” в области создания OLED на основе органических соединений начался в 1987 году с момента создания С.В. Tang и С.А. VanSlyke многослойного устройства на основе комплекса алюминия с 8-гидроксихинолином (AlQ_3). Яркость этого устройства составляла 1000 Кд/м² при величине приложенного напряжения – 10 В, а квантовая эффективность – 1% фотон/электрон (т. е. происходит испускание одного фотона в результате инжекции 100 электронов).

В настоящее время металл-органические координационные соединения (КС) можно считать одним из наиболее перспективных классов соединений, которые могут быть использованы как ЭЛ материалы в структуре OLED.



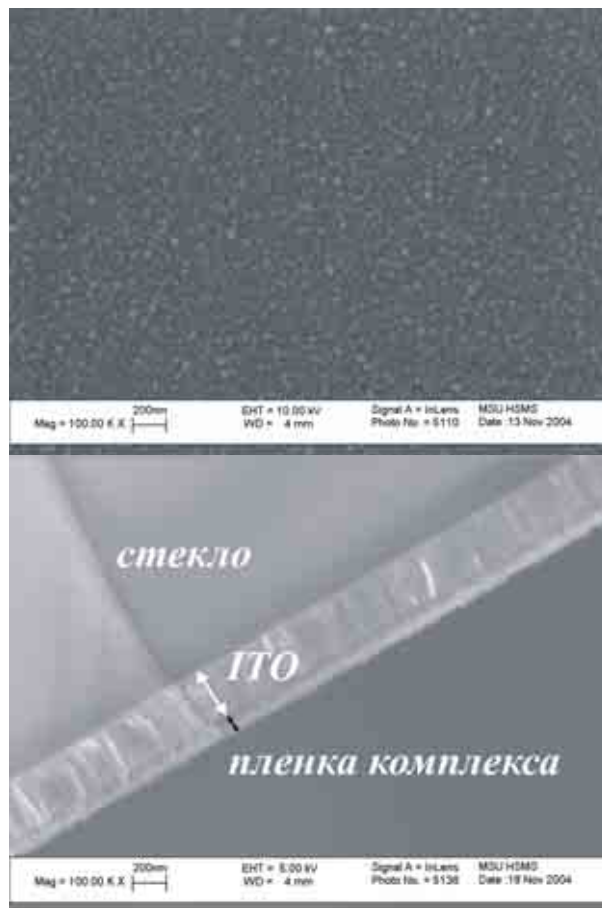
AlQ_3



$\text{Tb}(\text{acac})_3\text{Phen}$

Примеры кристаллических структур КС – ЭЛ материалов

Для получения тонких пленок материалов слоев, входящих в структуру OLED, используют методы осаждения из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition, CVD) в случае летучих соединений, или центрифугирования раствора комплекса на подложку для нелетучих соединений. Одной из важных характеристик OLED является время жизни, которое зависит от рабочего напряжения и качества покрытия материалов слоев, входящих в структуру устройства. К качеству поверхности тонкопленочных материалов предъявляют следующие требования: сплошность, отсутствие кристаллических включений и гладкость.



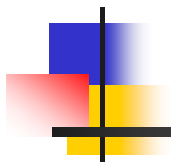
Пленка ЭЛ материала. Микрофотография пленки разнолигандного комплекса тербия – $\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{ТОРО})_2$ (HSal – салициловая кислота, ТОРО – три(н-октил)фосфиноксид), полученной методом центрифугирования на подложке стекло/ITO, толщина пленки ~70 нм, источник зеленого света.

асп. ФНМ МГУ О.В. Котова,
асп. Химфака МГУ С.В. Елисеева,
д.х.н. Н.П. Кузьмина,
лаборатория химии
координационных соединений
(Химический факультет МГУ)

Литература

S.Eliseeva, O.Kotova, O.Mirzov, K.Anikin, L.Lepnev, E.Perevedentseva, A.Vitukhnovsky, N.Kuzmina, Electroluminescent properties of the mixed-ligand complex of terbium salicylate with triphenylphosphine oxide // Synthetic Metals. 2004. V. 141. № 3. p. 225-230.

Н.П.Кузьмина, С.В.Елисеева Фото- и электролюминесцентные свойства координационных соединений РЗЭ(III) // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 1. с. 80-96.



7. НАНОКЕРАМИКА

Манганиты для спинтроники*

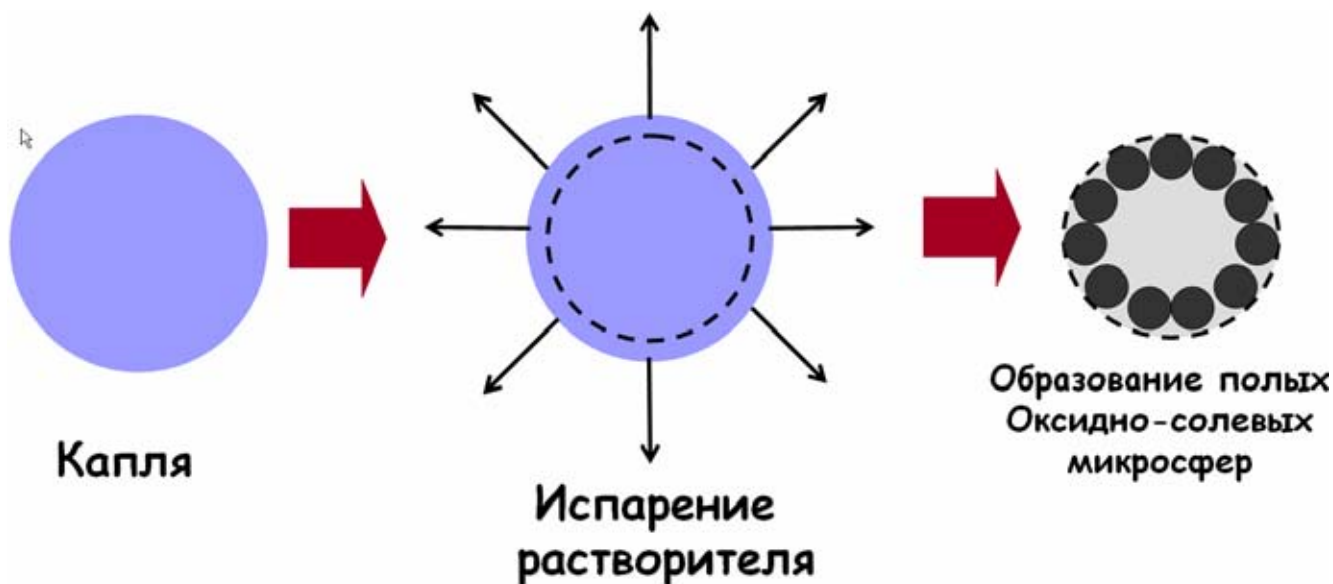
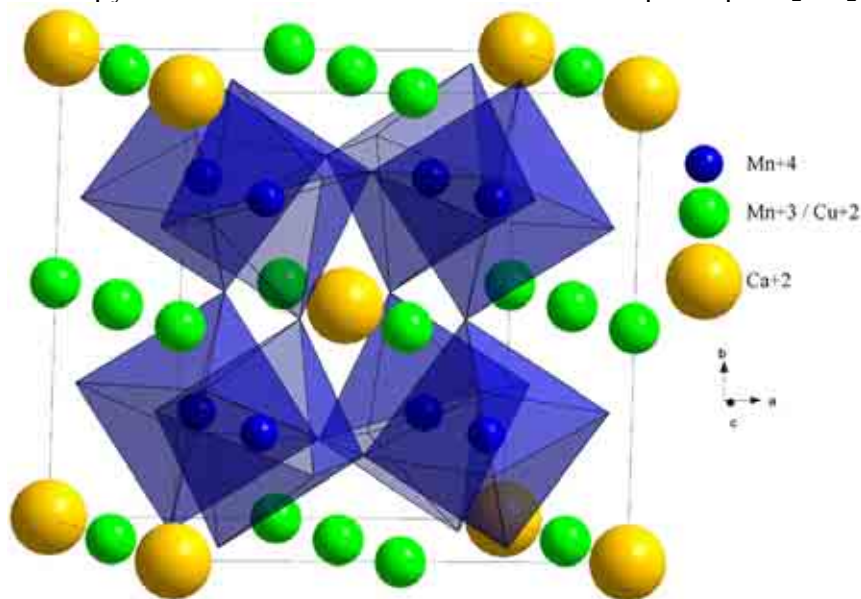


Схема получения оксидных наноструктурированных прекурсоров методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей

Открытие эффекта колоссального магнетосопротивления (КМС), то есть существенного изменения электрического сопротивления в магнитном поле, повлекло за собой стремительный поиск и изучение обладающих им материалов в связи с возможностью их применения в устройствах нового поколения для считывания и хранения информации, в сенсорах магнитного поля. Эффект КМС обнаружен в семействе

манганитов с общей формулой $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (Ln – РЗЭ, A – щелочной или щелочно-земельный элемент) со структурой перовскита. Для этого класса материалов основным механизмом переноса заряда является механизм двойного обмена Mn^{3+} -O- Mn^{4+} . Обнаружены и другие семейства материалов, обладающих эффектом КМС: $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$, халькогениды на основе хрома, семейство пирохлора $\text{Ti}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ и др.



Структура манганитов семейства $\text{Ca}(\text{Mn,Cu})_7\text{O}_{12}$

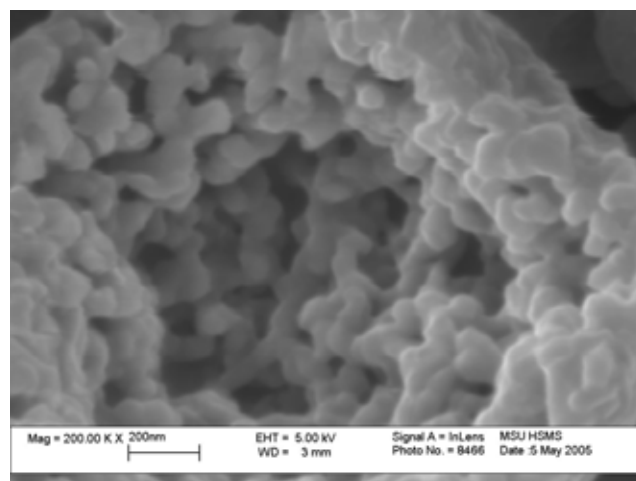
Одним из недавних успехов в области изучения КМС материалов было открытие

нового семейства манганитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ обладающего рядом преимуществ по

сравнению с ранее изученными системами: для этого семейства характерна большая чувствительность к слабым магнитным полям и лучшая температурная стабильность эффекта, что, несомненно, жизненно важно для будущих практических применений. Твердый раствор $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ относится к соединениям со структурой двойного искаженного перовскита $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. Эта интересная структура может быть представлена в виде каркаса, состоящего из искаженных октаэдров BO_6 , в котором размещаются катионы А и А'. 12-ти координированная позиция А занята катионами Ca^{2+} , а в позиции А' с координацией 4+4+4 находятся Ян-Теллеровские катионы Mn^{3+} и Cu^{2+} . В октаэдрах BO_6 расположены катионы Mn^{3+} и Mn^{4+} .

Одним из удачных методов получения таких манганитных материалов является пиролиз ультразвукового аэрозоля – разложение «тумана», полученного с помощью ультразвука из солевого раствора, в горячей зоне печи с образованием субмикронных частиц сложных оксидов. После испарения растворителя и пиролиза нитратов в ограниченном объеме ультрадисперсных капель ультразвукового аэрозоля раствора солей металлов формируются наноструктурированные прекурсоры в виде полых микросфер с оболочкой из наночастиц сложных оксидов размером 30-100 нм. Этот сугубо неравновесный процесс протекает всего за несколько секунд, поэтому полученные прекурсоры исключительно химически активны, реагируя с образованием однофазных образцов многокомпонентных функциональных материалов в таких «мягких» условиях, которые недостижимы для других методов синтеза. Важнейшим следствием использования нанопрекурсоров является формирование

наноструктурированной керамики, в данном случае – для купроманганитов со структурой двойного искаженного перовскита, которые демонстрируют гигантское магнетосопротивление, то есть существенное падение электросопротивления в магнитном поле. Именно для данной системы «ажурная» микроструктура керамики предпочтительна, поскольку формируются множественные перешейки между зернами, в которых происходит туннелирование спин-поляризованных носителей заряда. В результате оптимизации микроструктуры нам удалось добиться рекордного для данной системы значения магнетосопротивления, в 2-2.5 раза превышающего литературные данные, что приближает прогнозируемое использование КМС-манганитов в спинтронике.



Наноструктурированный оксидный прекурсор, полученный методом пиролиза оксидных аэрозолей

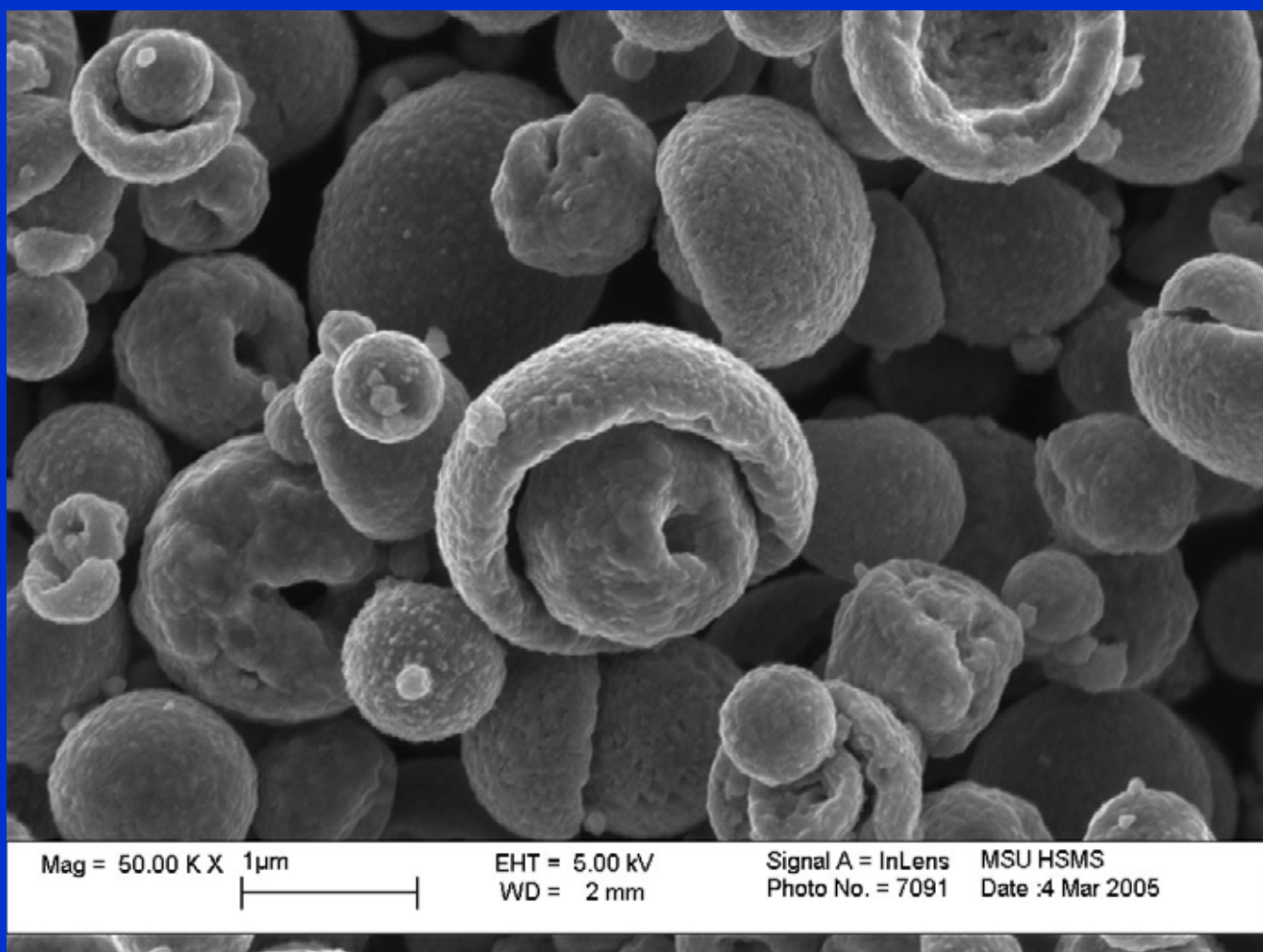
**д.х.н. Е.А.Гудилин,
асп. А.Е.Чеканова,
к.ф.-м.н. О.С.Волкова
группа функциональных материалов**

Z. Zeng, M.Greenblatt, J.E. Sunstrom, M.Croft, S.Khalid // *J. Solid State Chem.* v.147, pp. 185-198 (1999).

E.A.Pomerantseva, D.M.Itkis, E.A.Goodilin, J.G.Noudem, M.V.Lobanov, M.Greenblatt, Y.D.Tretyakov, Homogeneity field and magnetoresistance of the $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Cu})_7\text{O}_{12}$ solid solution prepared in oxygen, *J.Mater.Chem.*, 2004, v.14, pp.1150 – 1156

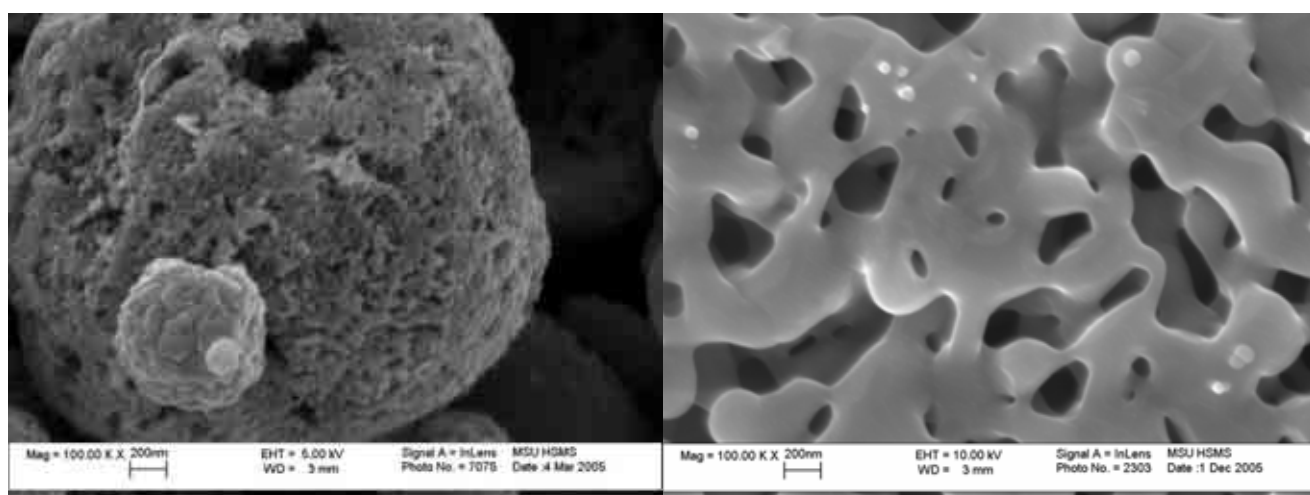
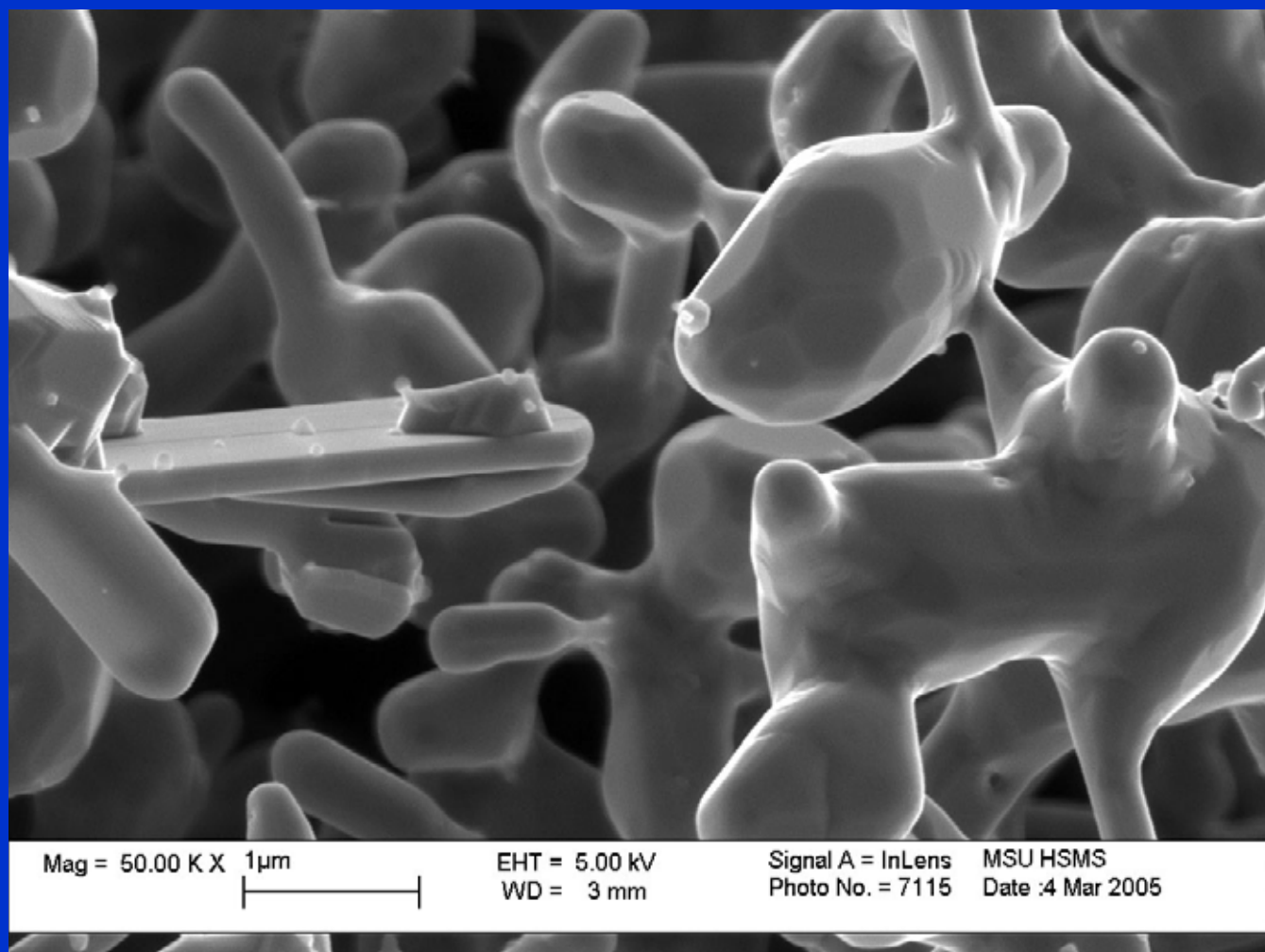
O.S.Volkova, E.A.Goodilin, A.E.Chekanova, A.G.Veresov, A.V.Knot'ko, A.N.Vasiliev, Y.D.Tretyakov, Magnetoresistive “necked-grain” $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ ceramics prepared by ultrasonic aerosol spray pyrolysis, *Mend.Comm.*, 2005, n.5, pp.131-133.

«Аэрозольные грибочки». Полые деформированные микросферы, являющиеся продуктом пиролиза ультразвукового аэрозоля («тумана»), состоявшего из микрокапель раствора нитратов кальция, марганца и меди с размерами 1-5 микрон. Микросферы образуются за счет испарения воды из капель при прохождении «тумана» через горячую зону (850-950⁰С) в течение 2-5 секунд. (*цифровая растровая электронная микроскопия*). Метод привел к получению высокодисперсных, реакционноспособных порошков для получения сложных перовскитоподобных манганитов, обладающих эффектом отрицательного колоссального магнетосопротивления.



«Нервные узлы спинтроники». Образование протяженных пространственных перешейков между микросферами соединения $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$, полученными пиролизом ультразвукового «тумана» при температуре горячей зоны печи 950⁰С. (*цифровая растровая электронная микроскопия*). Огранка зерен-«клубней» и формирование плоских кристаллитов обусловлены участием в процессах ре-кристаллизации следов жидких фаз, небольшие затвердевшие капли которых видны на кристаллите-«подставке» слева. Микросферы при рекристаллизации разрушаются, поскольку высокодисперсные системы неустойчивы и стараются уменьшить свою поверхностную энергию за счет сокращения площади поверхности путем агрегации. Формирование перешейков приводит к усилению туннельного

магнетосопротивления. Подобные системы можно использовать в перспективе для дизайна устройств спинтроники – потенциального аналога электроники, в котором в качестве основного фактора рассматривается не заряд, а спин электрона.

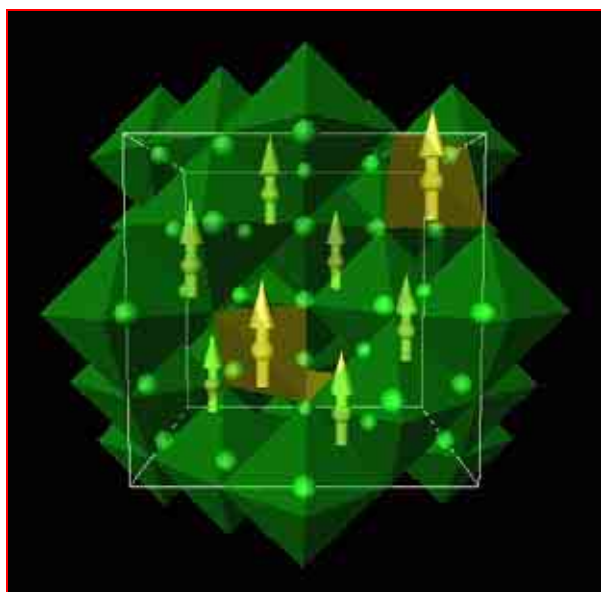


Полая микросфера («апельсиновая корка»), состоящая из наночастиц оксидов кальция, меди и марганца, полученная из нитратного раствора в результате пиролиза аэрозоля при 750⁰С (слева). «Ажурная» микроструктура керамики, полученная после спекания полых частиц-микросфер (справа).

Ферриты

Использование ферритов – сложных оксидов железа – многообразно. В последнее время все большее внимание уделяется использованию магнитных наночастиц на их основе для биомедицинских целей, для этого разрабатываются новые методики получения магнитных жидкостей.

Процесс получения магнитной жидкости состоит из двух основных стадий: получения магнитных частиц коллоидных размеров и стабилизации их в жидкой среде. Основная особенность этого процесса состоит в том, что обе стадии совмещены во времени с целью предотвращения агрегации частиц.



Кристаллическая структура Fe_3O_4 (шпинель)

Магнетит, используемый в качестве дисперсной фазы в магнитных жидкостях, в отличие от многих других металлов и их соединений для человеческого организма практически безвреден. Поэтому, если было бы возможно подобрать соответствующую жидкую основу, которая не будет отторгаться организмом, то, по всей вероятности, удалось бы получить магнитную жидкость, пригодную для разного рода медицинских процедур. К настоящему времени были проведены достаточно широкие серии лабораторных исследований в этом направлении.

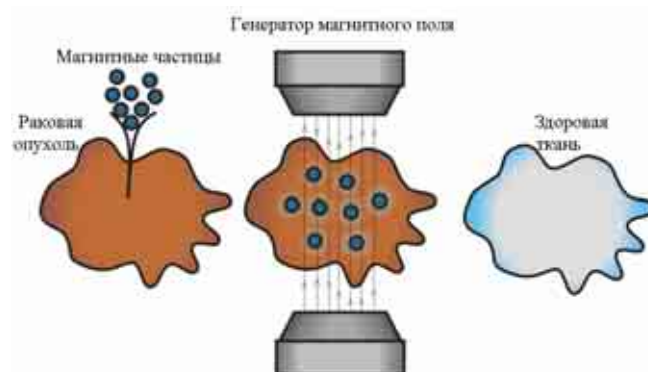
Так, метод гипертермии основан на магнитоуправляемой локализации в зоне опухоли магнитных наночастиц с заданной температурой магнитного перехода (температурой Кюри) и последующем нагреве этих частиц (и ткани опухоли) с помощью переменного магнитного поля до строго запрограммированной температуры ($\sim 45^\circ\text{C}$). Нагрев происходит за счет магнетокалорического эффекта – изменения температуры магнетика при адиабатическом

изменении напряжённости магнитного поля, в котором находится магнетик.



Подопытная белая мышь для испытаний эффекта лечения раковых заболеваний с использованием гипертермии

Доставка лекарственных веществ к поражённому участку также может осуществляться с помощью магнитной жидкости. Транспорт лекарственных веществ по сосудистому руслу может проходить с помощью высокодисперсных фосфолипидных везикул – липосом. Концентрирование липосом со стабилизированными коллоидными магнитными частицами в злокачественных клетках под действием внешнего магнитного поля может обеспечить доставку противоопухолевых лекарств к поражённому органу.



Использование гипертермии для лечения раковых опухолей

Применение концентрированной магнитной жидкости в качестве рентгеноконтрастного препарата основано на поглощении рентгеновских лучей твёрдыми магнитными частицами.

Ещё одно направление использования высокодисперсных магнитомягких материалов – разработка магнитосорбентов, позволяющих повысить эффективность разделения смесей за счёт магнитной сепарации.

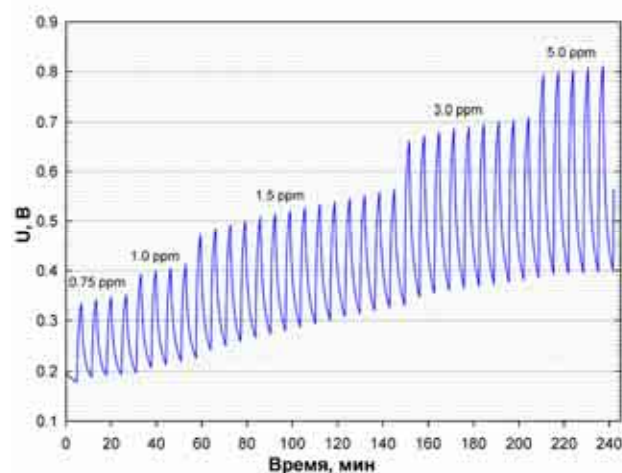
Сложные оксиды железа могут также выступать в роли химических сенсоров. Методом пиролиза аэрозоля на ФНМ МГУ совместно с лабораторией диагностики неорганических материалов Химического факультета МГУ (проф. А.М.Гаськов) был получен образец феррита цинка с микроструктурой, аналогичной приводившейся выше. Порошок феррита цинка смешивали с терпентином и полученную пасту наносили тонким слоем на чип – тонкую керамическую полоску, на которую с противоположной стороны был нанесен проводящий слой нагревателя. К полоске были припаяны платиновые проволочки – для электронагрева полоски и подачи измерительного тока на наносимую пленку сенсора. После высыхания пасты через чип пропустили электрический ток, для того чтобы произошел нагрев и прилипание пасты с образованием сплошной пленки.



Увеличенное изображение чипа-сенсора

Приготовленный таким образом сенсор поместили в реактор, через который пропускали периодически (каждые 3 минуты) либо ток чистого воздуха, либо смесь воздуха и инертного газа, содержащего примесь сероводорода. При температуре до 200°C не

наблюдалось никакого отклика от сенсора. При температуре 300°C при введении в газ-носитель примеси сероводорода падение напряжения на измерительных контактах резко увеличивалось, после прекращения введения примеси H_2S падение напряжения быстро уменьшалось.



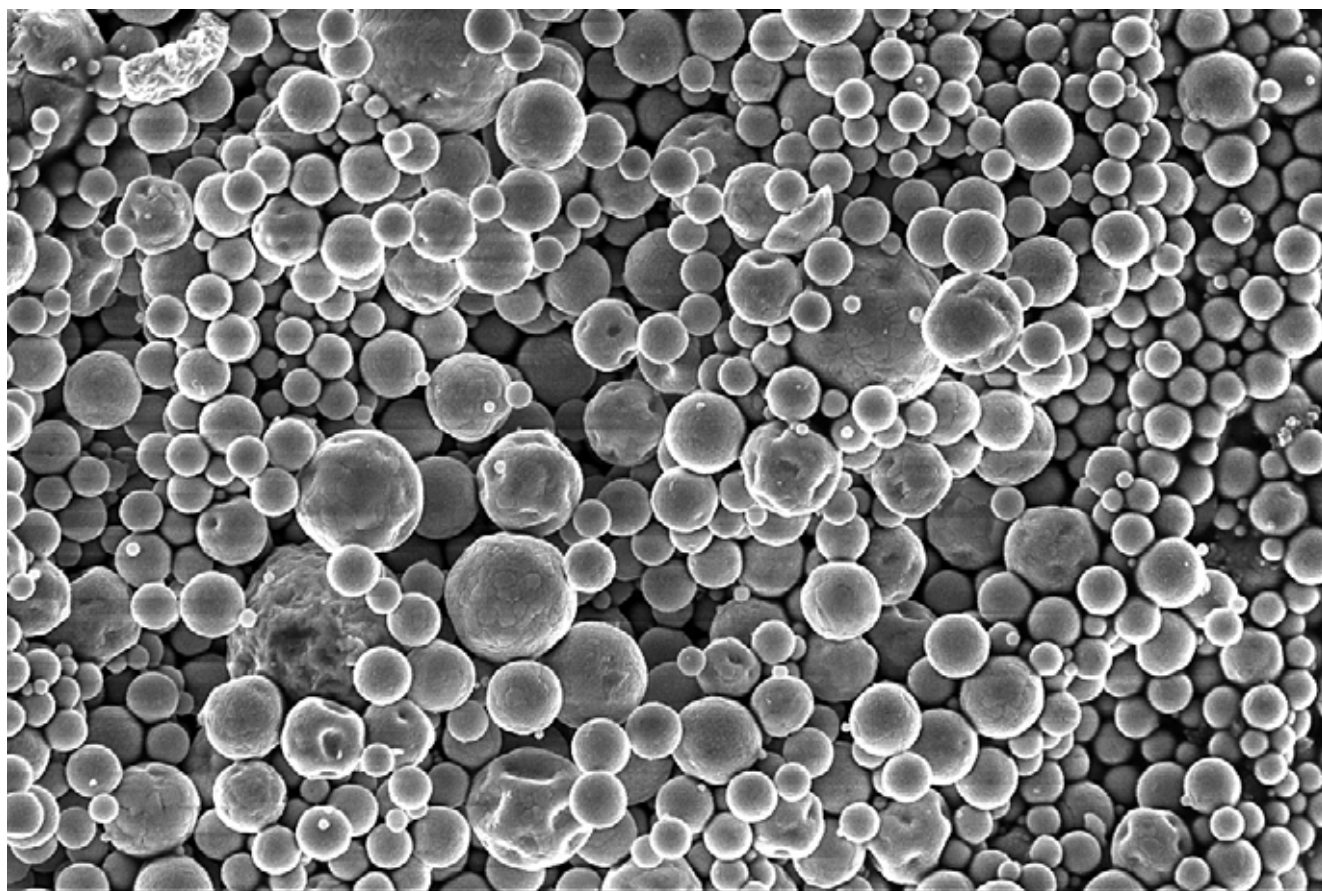
Поведение феррита цинка в атмосферах с различным содержанием сероводорода

Полученный сенсор обладает высокой чувствительностью по отношению к сероводороду и может определять его в концентрации ниже 1 ppm. Четко прослеживается концентрационная зависимость сигнала сенсора, что после проведения соответствующей калибровки позволяет количественно определять концентрацию сероводорода в воздухе.

асп. Е.А.Чеканова,
ст. О.С.Петрова,
к.х.н. Е.А.Еремина,
д.х.н. Е.А.Гудилин,
группа функциональных материалов

А.Р.Кауль,
О.Ю.Горбенко,
М.Н.Попова,
О.В.Мельников,
лаб. химии координационных соединений

«Соляные капсулы». Полые деформированные микросферы, являющиеся продуктом разложения водно-хлоридно-нитратного аэрозоля солей в горячей зоне реактора и содержащие в матрице хлорида натрия магнитные наночастицы оксида железа (*сканирующая электронная микроскопия*).

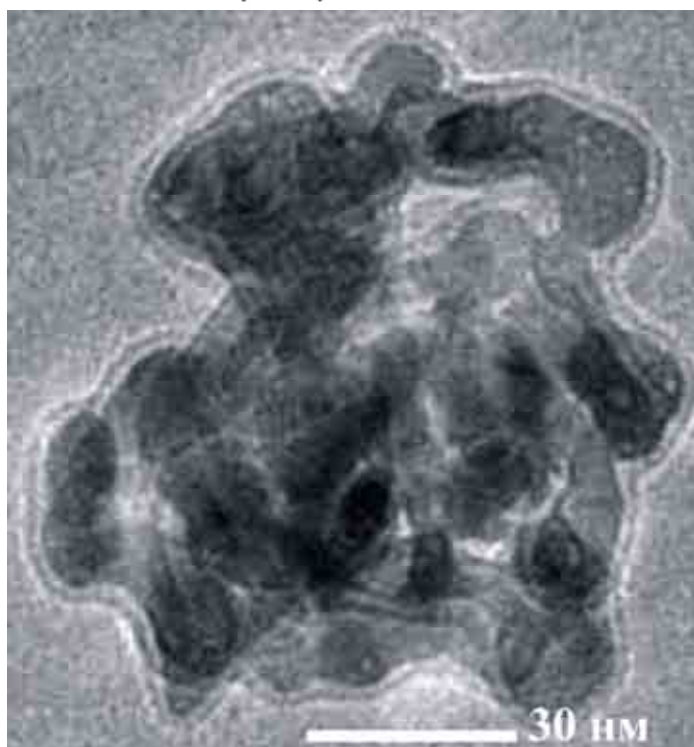


Mag = 20.00 K X 1 μ m

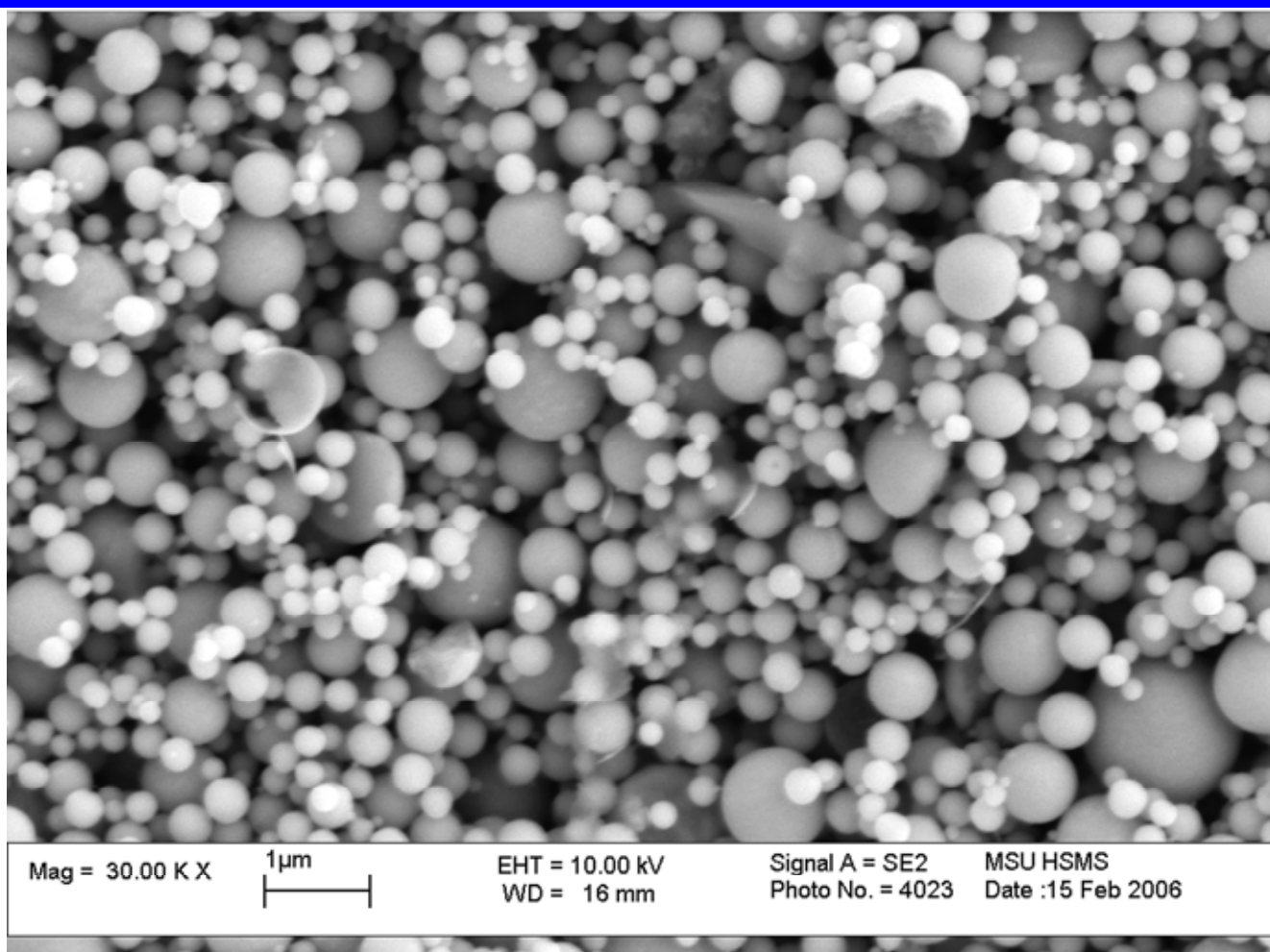
EHT = 5.00 kV
WD = 3 mm

Signal A = InLens
Photo No. = 1704

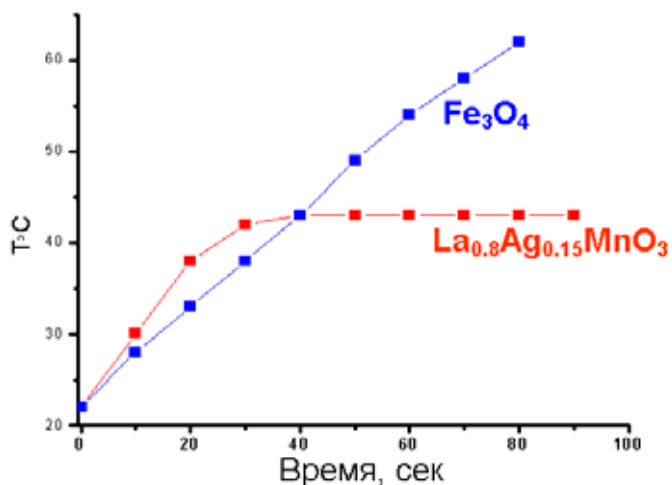
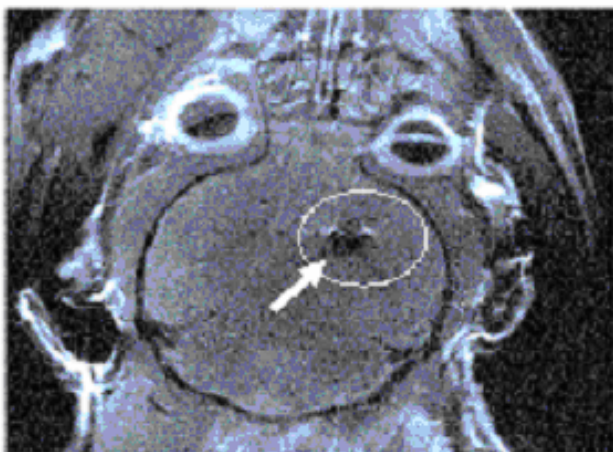
MSU HSMS
Date :27 Oct 2005



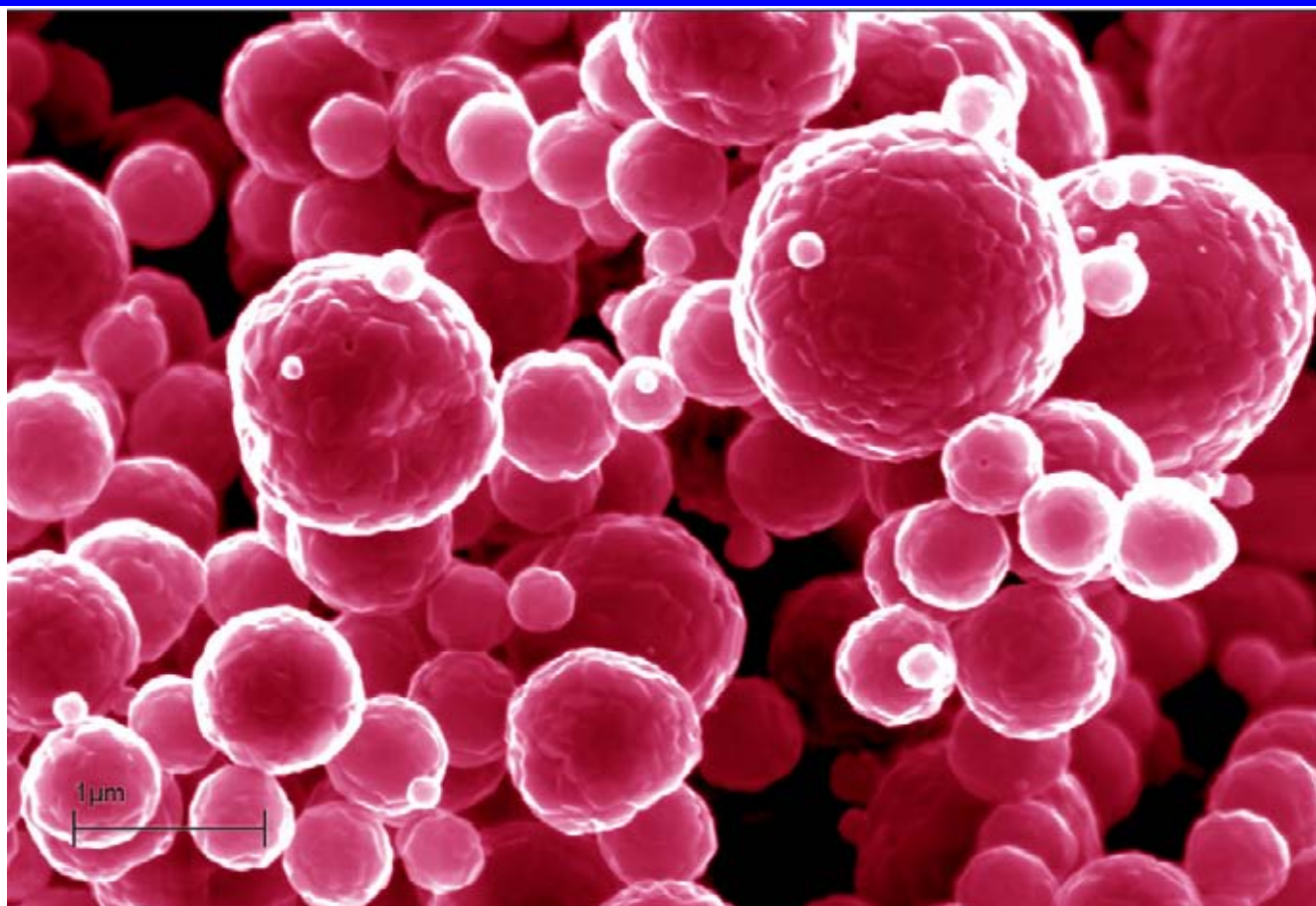
Наночастицы оксида железа,
извлеченные из соляной
капсулы при растворении в
воде



Сферические микрочастицы $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$, полученные пиролизом аэрозолей разбавленного водного раствора солей.



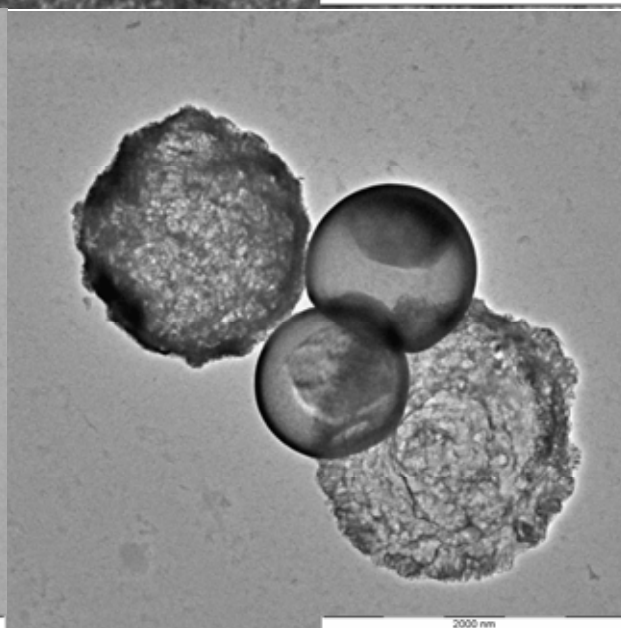
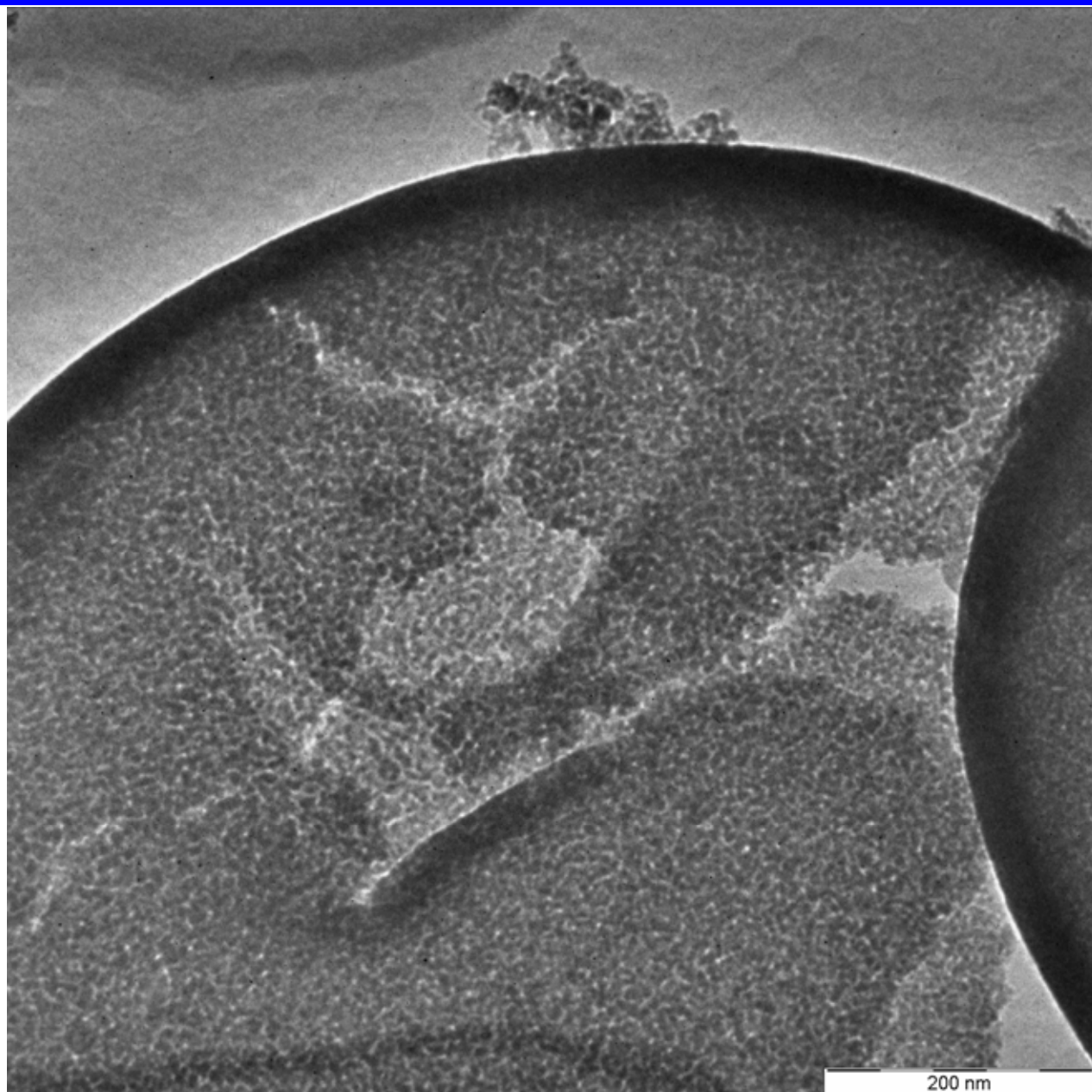
Снимок головного мозга мыши с введенными частицами $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$ (магнитно-резонансная томография, слева), измерение магнитокалорического эффекта (повышение температуры образцов в переменном магнитном поле $H=0,8\text{Тл}$, частота- 100кГц) для частиц фазы $\text{La}_{0.8}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$; для сравнения показано поведение наночастиц оксида железа в аналогичных условиях (справа).



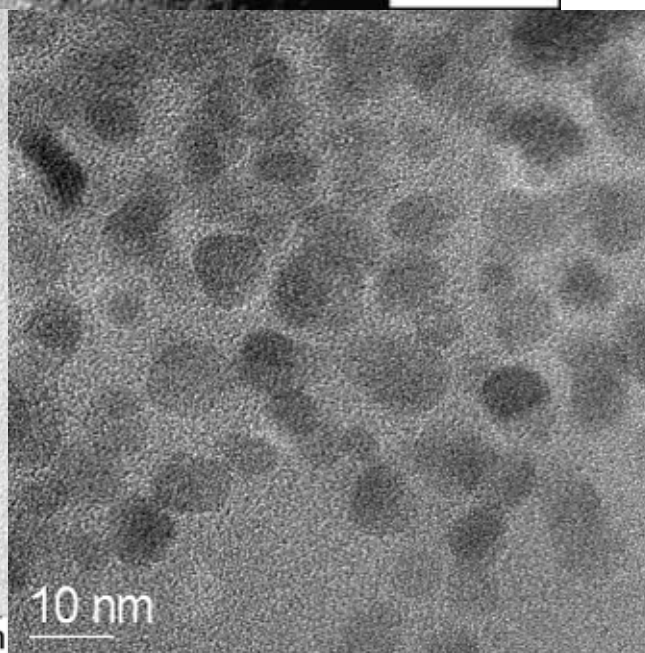
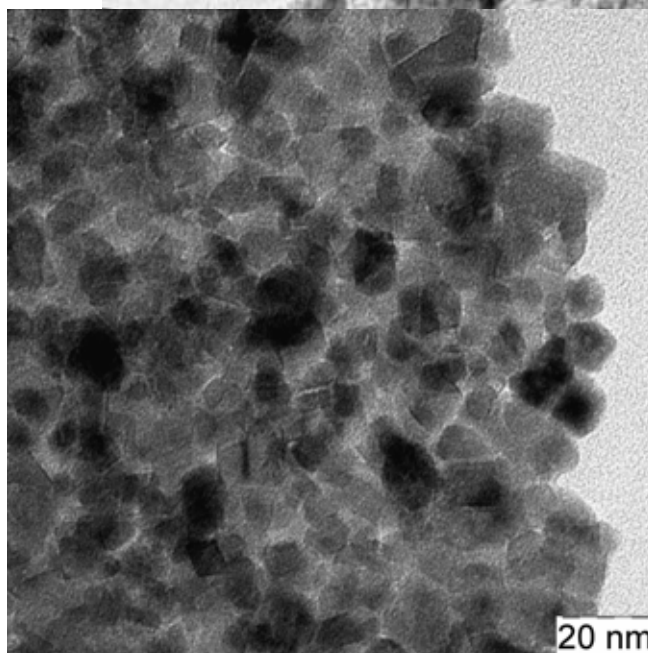
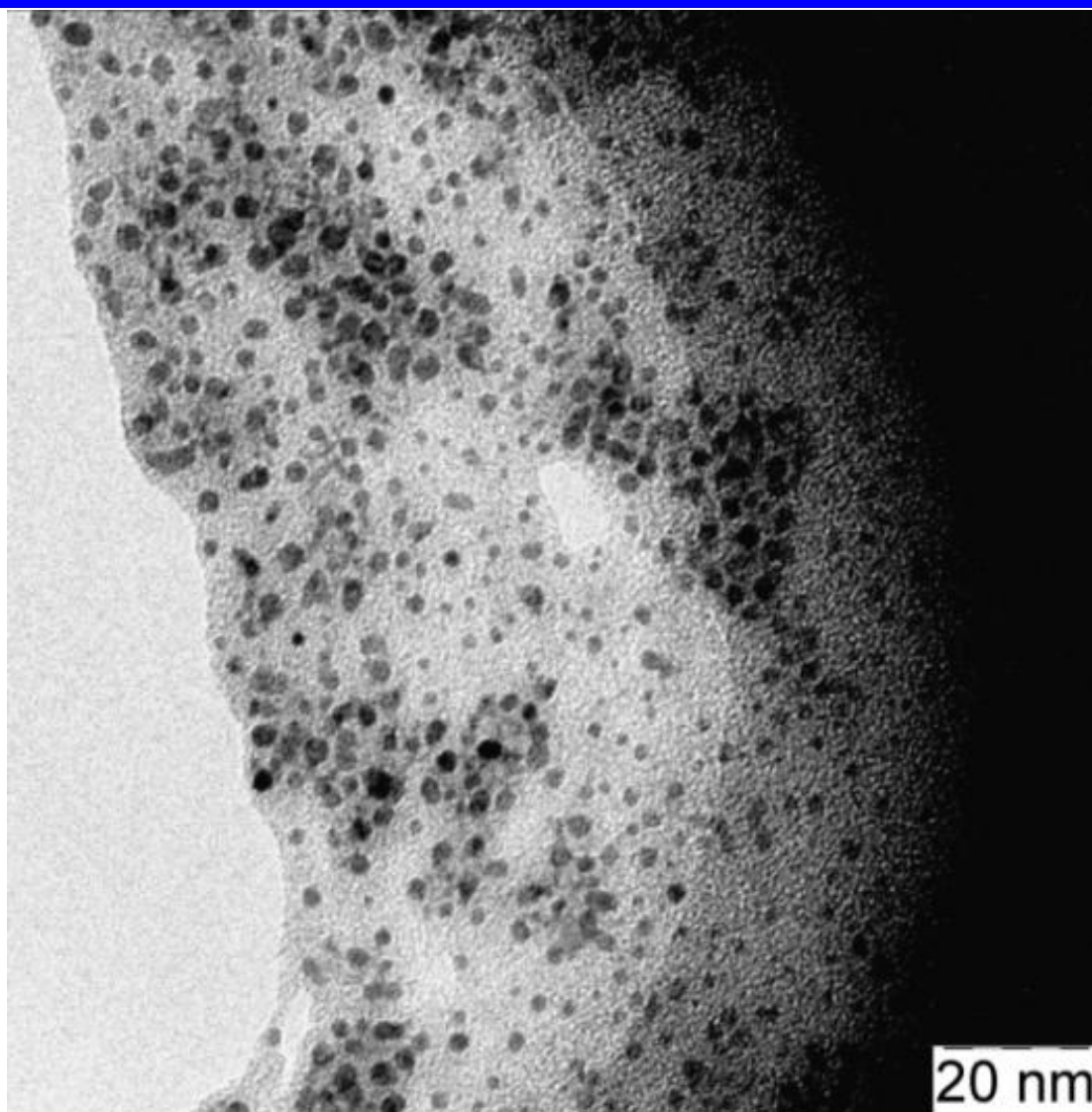
«Наномалина» - оксидный продукт пиролиза ультразвуковых аэрозолей нитратных растворов солей 3d – элементов.



Нетоксичная стабильная суспензия магнитных наночастиц после растворения «соляных капсул» в воде.



Строение оболочек полых «соляных капсул», содержащих магнитные наночастицы оксида железа (III).

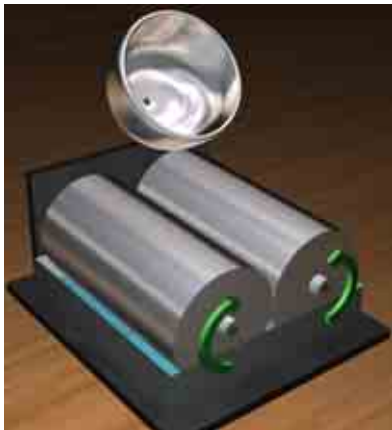


Сферические магнитные наночастицы оксида железа (III) в оболочке из олеиновой кислоты (справа), нанокристаллические частицы, полученные с использованием микроэмульсий (слева) и в результате стабилизации наночастиц гуминовыми веществами (вверху). Все фотографии получены с помощью ПЭМ.



8. МИКРО- И НАНОКОМПОЗИТЫ

Гексаферриты М-типа перспективны для производства постоянных магнитов и микроволновых резонаторов, а также для разработки носителей информации со сверхвысокой плотностью записи. Такие материалы должны обладать высокой коэрцитивной силой (H_c), а также характеризоваться субмикронным или нанометровым размером кристаллитов.



Установка для закалки расплава

Высокотемпературные сверхпроводники системы $\text{Bi}-(\text{Pb})-\text{Sr}-\text{Ca}-\text{Cu}-\text{O}$, являются перспективными материалами для создания компактных электромоторов, сверхсильных магнитов, устройств на магнитной подвеске. Для подобных устройств необходимы материалы, характеризующиеся высокими величинами плотности критического тока (J_c).

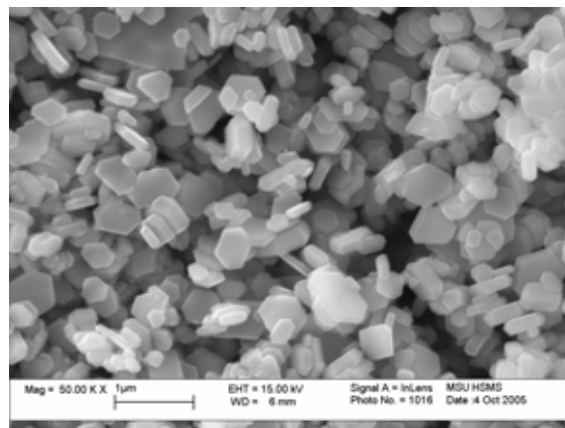
Решением этих проблем является создание композиционных материалов, структурированных на субмикронном уровне. Ферромагнитный материал должен представлять собой совокупность высокодисперсных частиц гексаферрита, находящихся в немагнитной матрице. В свою очередь сверхпроводящий композит должен состоять из сверхпроводящей матрицы, в которой распределены частицы дисперсной фазы.

Для синтеза композитов на основе гексаферритов в данной работе в качестве промежуточного материала использовали оксидные стекла. После изучения процессов кристаллизации стекол различного химического состава при их термической обработке были идентифицированы кристаллизующиеся фазы и определены условия образования фазы гексаферрита. Установлена взаимосвязь морфологии частиц магнитной фазы с составом исходного стекла и параметрами термического воздействия, что позволило эффективно контролировать размер, форму и магнитные свойства частиц гексаферрита стронция в композите. Получены композиты, содержащие монокристаллические частицы гексаферрита стронция пластинчатой

формы (со средним диаметром изменяющимся от 50 нм до 1.2 мкм и с отношением диаметра к толщине от 1.4 до 5.5), частицы, имеющие форму усеченных параллельно основанию гексагональных бипирамид и частицы - сростки пластинчатых кристаллов.

В процессе кристаллизации стекла состава $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+12\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ под действием микроволнового нагрева впервые наблюдалось образование композита с упорядоченным расположением частиц гексаферрита в боратной матрице. Дальнейшая оптимизация условий термообработки позволила получить образцы материалов на основе гексаферрита стронция, легированного алюминием, с рекордной для ферритов коэрцитивной силой 10150 Э.

Разработаны методы синтеза композитов на основе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ сверхпроводника, содержащие субмикронные частицы химически совместимых оксидных фаз. Показано, что наличие дисперсной фазы способствует эффективному пиннингу магнитных вихрей и приводит к улучшению сверхпроводящих характеристик материала.



Порошок, состоящий из монокристаллических частиц гексаферрита стронция, легированного алюминием. Получен растворением в разбавленной соляной кислоте стеклокерамического композита, характеризующегося рекордной коэрцитивной силой. Перспективный материал для изготовления постоянных магнитов.

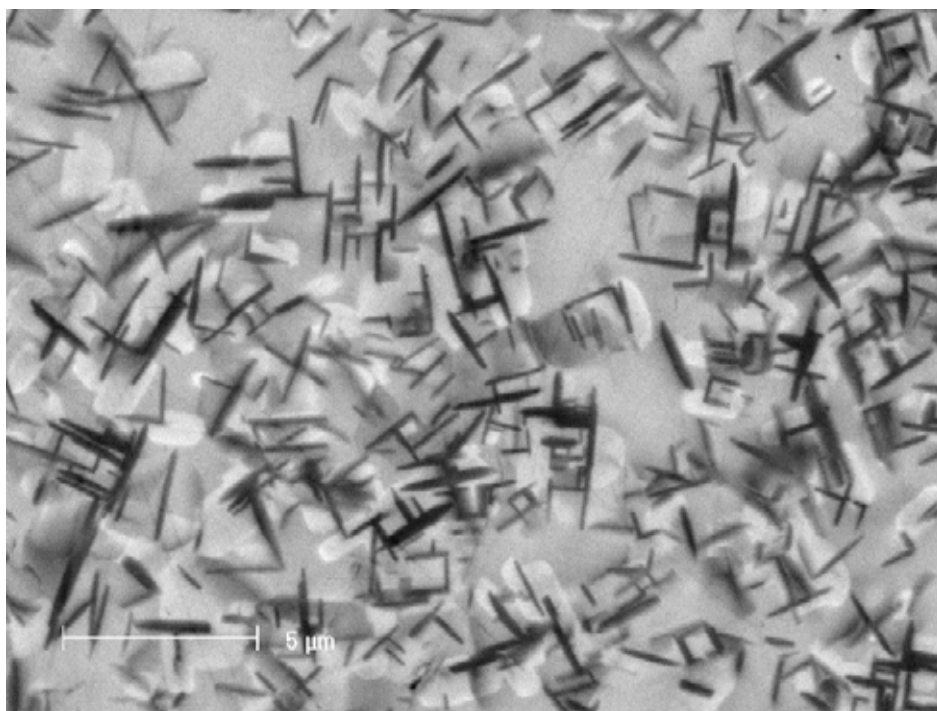
**д.х.н. П.Е. Казин,
к.х.н. Д.Д. Зайцев,
ст. Л.А. Трусов,
ст. Е.А. Гравчикова,
ст. С.Е. Кушнир,
группа магнетохимии**

D.D. Zaitsev, P.E. Kazin, Yu.D. Tretyakov, M. Jansen. Synthesis and magnetic properties of glass-ceramic composites $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}-\text{SrSiO}_3$. JMMM. 2005. v. 292, p. 59-64

«Зародыши». Промежуточные состояния расплава в ходе синтеза сверхпроводящих композитов на основе фазы $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. (сканирующая электронная микроскопия)

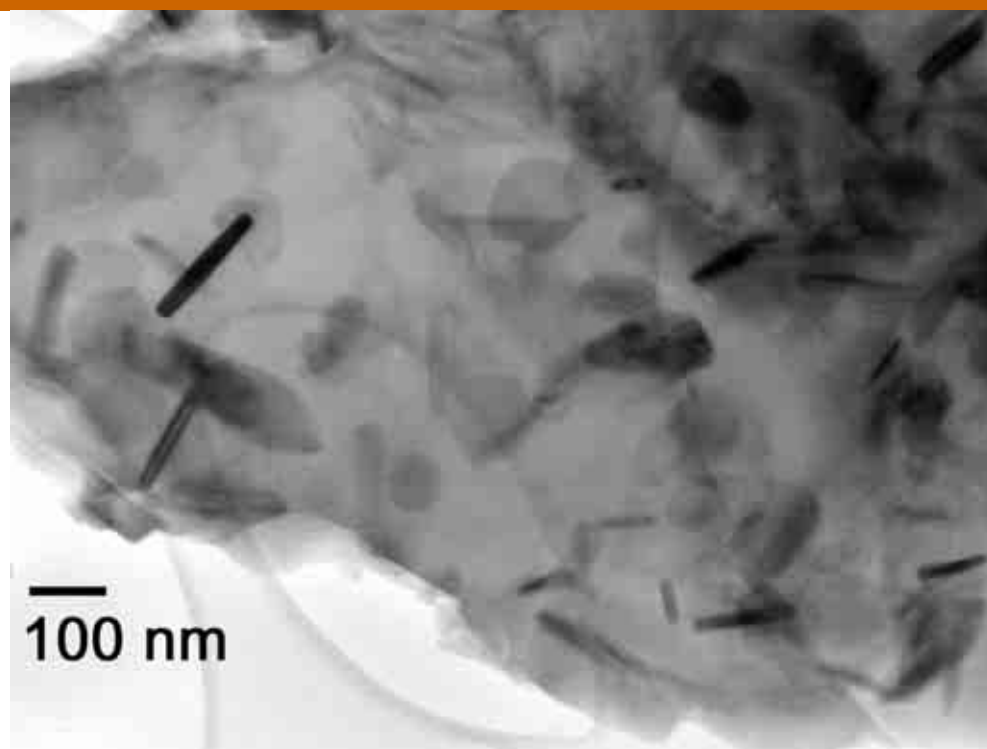
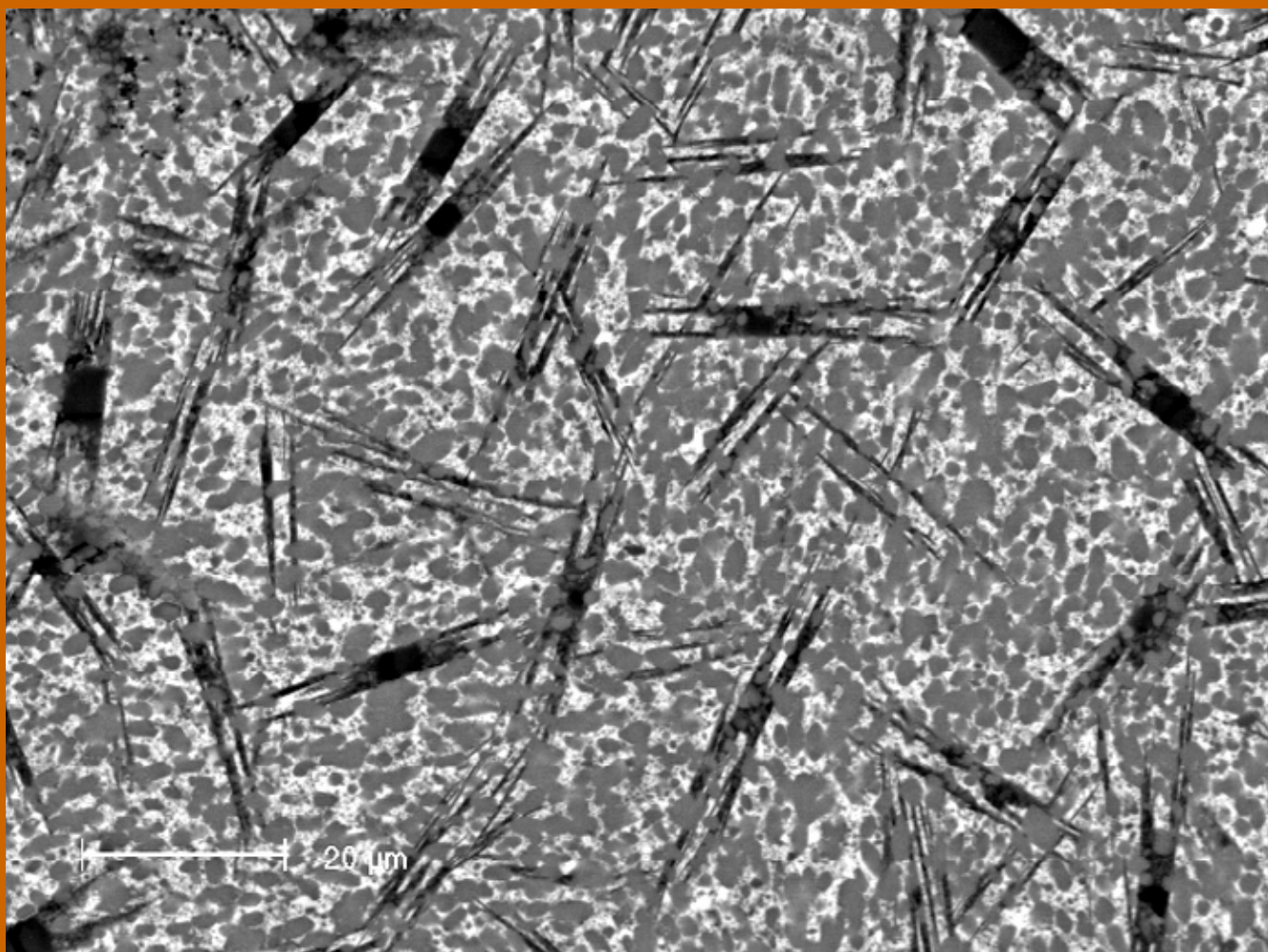


Закалка расплава с высокой температуры в стеклообразное состояние.

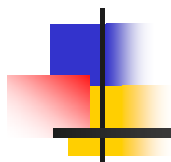


Кристаллизация
расплава
(расстекловывание
аморфной матрицы).

Магнитный субмикрокомпозит на основе гексаферрита стронция. Получен из стекла системы $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при его термической обработке. Характеризуется высокими значениями коэрцитивной силы, перспективен для изготовления постоянных магнитов.



Магнитный нанокompозит на основе гексаферрита стронция, перспективный для создания носителей информации с высокой плотностью записи. Однодоменные частицы гексаферрита стронция находятся в матрице силиката стронция.



9. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

Магнитная левитация

14 октября 1899 г. герой романа Г. Уэллса “Первые люди на Луне” изобрел кейворит — вещество, непроницаемое для гравитации: он сплавил несколько различных металлов с некоторыми другими химическими элементами и в течение недели поддерживал смесь в жидком состоянии, а затем дал ей медленно остыть. Реакция заканчивалась при температуре 60° по Фаренгейту (15.6°C). Чудо-вещество удавалось приготовить только с примесью... гелия. К сожалению, по фабуле романа, точный рецепт навсегда утерян.

В своих фантазиях Уэллс ушел не так уж далеко. В 1911 г. Г. Камерлинг-Оннес открыл сверхпроводимость ртути, охладив ее жидким гелием до температуры 4.2 К. Как выяснилось позже, полная потеря электрического сопротивления при переходе в сверхпроводящее состояние не единственное необычное свойство такого вещества. В 1933 г. В. Мейснер и Р. Оксенфельд экспериментально установили, что сверхпроводник полностью вытесняет магнитное поле из своего объема (если индукция поля не превышает критического значения). “Абсолютный” диамагнетизм сверхпроводящего состояния означает, в частности, возможность свободного парения магнита над чашей из сверхпроводника. А это уже и есть “левитация”, о которой мечтал писатель, правда, магнитная, а не гравитационная. В 1945 г. такой опыт блестяще осуществил В. К. Аркадьев.

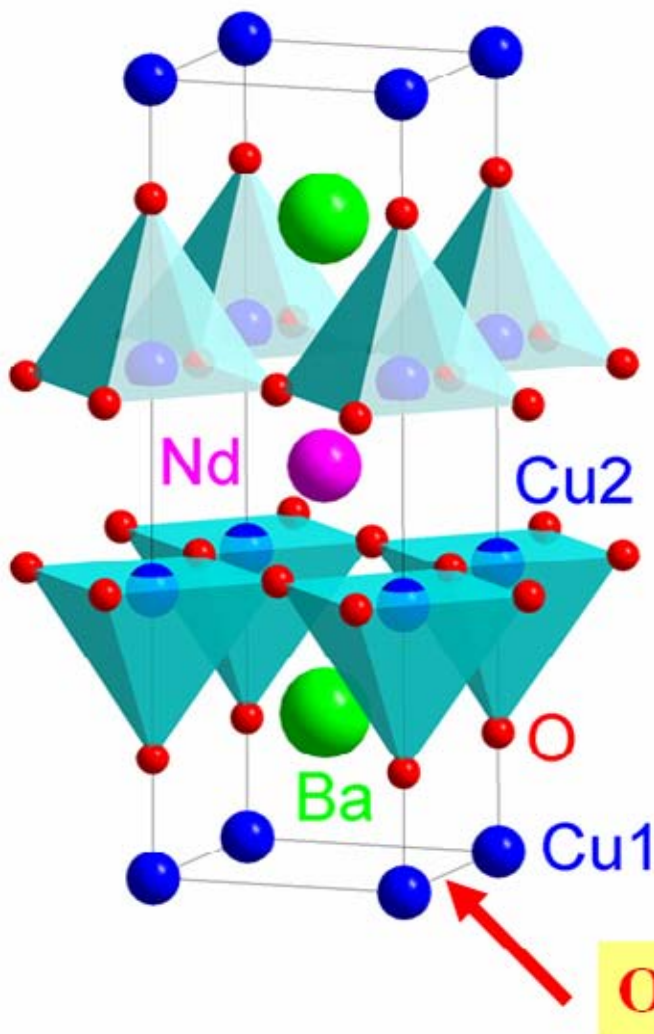
И все бы хорошо, если бы не слишком уж низкие — гелиевые — температуры. Практическое использование вожденной “левитации” на основе сверхпроводников из металлов и их простых сплавов (максимальная температура перехода 23 К) оставалось долгое время лишь дорогостоящей экзотикой. Но вот в сентябре 1986 г. появляется научное сообщение Г. Беднорца и А. Мюллера о том, что в керамических образцах на основе Ba—La—Cu—O возможна высокотемпературная сверхпроводимость. Несмотря на осторожный тон публикации, на указание лишь большой вероятности перехода образцов в сверхпроводящее состояние при температурах 30—35 К, несмотря на скепсис большинства физиков по поводу открытия, оно все же состоялось и было отмечено Нобелевской премией в рекордно короткий срок — через год! Пошел отсчет новой эры — высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП).

Вскоре стало ясно, что именно ВТСП-материалы могут быть принципиально использованы (наяву, а не в фантастическом романе!) во множестве технологических

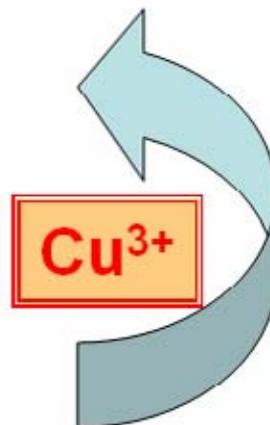
новшеств XXI в. — от “левитирующих” поездов на магнитной подушке и подшипников без трения до медицинских томографов, позволяющих контролировать биотоки человеческого мозга. Уэллс опередил своим “открытием” эпоху на 87 лет, однако точность его предсказания поразительна. Даже сам процесс приготовления “кейворита” практически полностью воспроизводит технологию реальной крупнокристаллической сверхпроводящей керамики, составляющей основу современных ВТСП-материалов: кристаллизацию продукта также ведут из расплава примерно в течение недели, а для завершения процесса используется химическая реакция окисления при относительно низких температурах. Без такой обработки материал не становится сверхпроводником и не способен “левитировать” в магнитном поле. Однако во всем этом нет никакой мистики и основная задача исследователей, в том числе и авторов статьи, состояла в том, чтобы понять и научиться безотказно управлять сложными процессами, которые ведут к созданию перспективных для практического применения ВТСП-материалов.

Наиболее многообещающий способ приготовления современных “кейворитов” (а ВТСП-керамик с различной структурой и свойствами создано теперь несколько десятков) родился на стыке химии, физики и материаловедения. Секрет заключается не столько в получении ВТСП-вещества, сколько в создании на его основе определенного материала. Этот секрет (как и множество других, утерянных тайн) мог быть известен в глубокой древности. По преданию, саркофаг легендарного мусульманского пророка Магомеда висел в воздухе, не падая на землю. В память об этой легенде магнитная “левитация” получила мрачноватое название “гроб Магомеда”.

В 1996 г. в Токио, в Международном центре сверхпроводимости была продемонстрирована магнитная левитация человека. “Подопытным кроликом” стал 142-килограммовый борец сумо (национального японского вида борьбы), а впоследствии — и все желающие, включая авторов настоящей фотографии. Борец левитировал, стоя на магнитном диске, который плавал над ВТСП-пьедесталом, охлажденным кипящим жидким азотом (–196°C). Зазор между диском и тумбой был совсем не мал — около 1 см. Это, конечно, потрясающий успех! Даже ребенок мог заставить вращаться левитирующего гиганта, и только незаметное глазу сопротивление воздуха в конце концов тормозило его свободное вращение.



**Кислород-дефицитные
перовскитоподобные фазы
с широкими областями
катионной и анионной
гомогенности и структурно-
чувствительными свойствами**



Кристаллическая структура РЗЭ-бариевых ВТСП-купратов.

Обычные ВТСП-материалы, получаемые методом твердофазного синтеза, представляют собой керамику, в которой микроскопические кристаллиты ВТСП-фазы разориентированы в пространстве друг относительно друга и слабо связаны между собой (“сверхпроводящее стекло”). Прокру от такого материала для “левитации” мало, поскольку в нем очень невысока плотность критического тока, а значит, мало и магнитное поле, удерживающее “левитирующий” магнит. Сверхпроводящие блоки, над которыми висел в воздухе чемпион страны восходящего солнца, имели сложную микроструктуру. Исследователь, вооруженный микроскопом, мог бы обнаружить много очень интересных и совсем не случайных особенностей при различных увеличениях: макро-, мезо- и микроуровни структуры.

Во-первых, шестиугольные блоки-таблетки, из которых был сделан ВТСП-пьедестал, состояли из крупнокристаллических доменов, причем каждый из них представлял собой пачку гигантских (0.1—1 см) пластинчатых кристаллитов — листочков, эпитаксиально (в одной кристаллографической ориентации) сросшихся параллельно друг другу. Во-вторых, материал был

композитом, в сверхпроводящей матрице которого равномерно распределены нанодисперсные включения несверхпроводящих частиц. Границы таких включений служили центрами пиннинга магнитного потока, частично проникающего в образец при приближении магнита. В результате сверхпроводимость материала сохранялась, а значит, в тонком поверхностном слое образца протекал ток, магнитное поле которого экранировало (совсем как в фантастическом кейворите) поле внешнее. Именно это позволило облеечь ВТСП-материал в продуманную форму и полностью реализовать потенциал физического явления, которое демонстрируют ВТСП-фазы при высоких температурах. Такой материал может спокойно висеть над и под магнитом, а также от малейшего толчка вращаться в воздухе в любом положении, презирая силу всемирного тяготения.

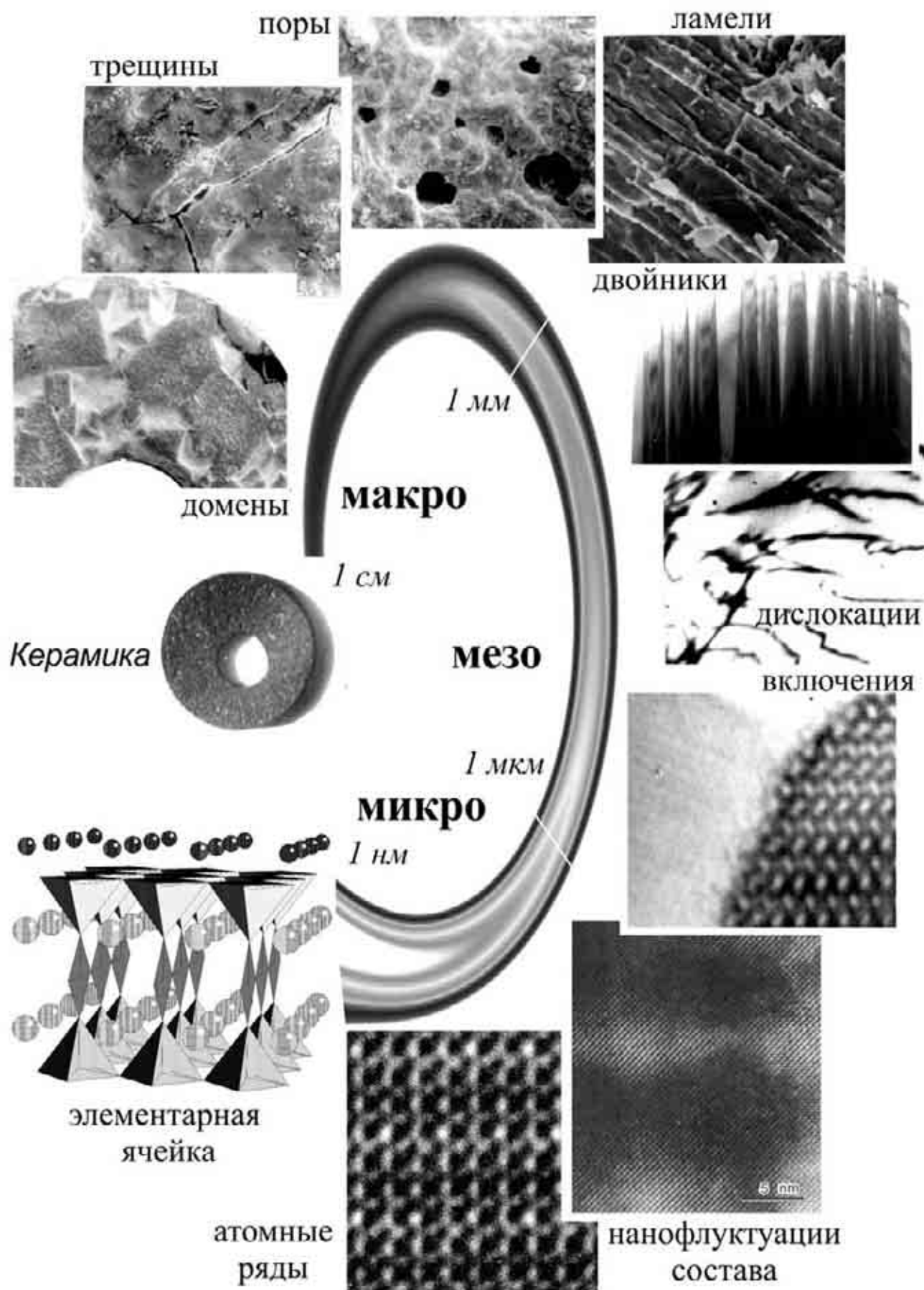
Каким же способом создана такая многоуровневая, сложная “архитектоника” материала? Почти единственный путь получения микроструктуры — кристаллизация расплава, так как в нем скорость диффузии компонентов гораздо выше, чем в твердом теле. Кроме того, из-за относительно малой вязкости расплава

возможна “подстройка” формирующихся анизотропных кристаллитов друг относительно друга, как совпадающих частей мозаики. Все это вместе и создает предпосылки для образования оптимальной микроструктуры ВТСП-материала. Ансамбли псевдомонокристаллических доменов, размер которых может достигать 0.5 – 5 см, являются основным мотивом микроструктуры в случае крупнокристаллической ВТСП-керамики, полученной из расплава. Каждый домен является агрегатом ламелей (5-50 нм) фазы $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$. Пластины ориентированы параллельно друг другу и разделены малоугловыми границами, что делает их проницаемыми для протекания тока. Микроструктура ВТСП-керамики, текстурированной с использованием расплавных методов, характеризуется существованием различных типов протяженных дефектов, таких как двойниковые границы, высокодисперсные включения несверхпроводящих фаз, дислокации, микро- и макротрещины, связанные с высокой хрупкостью фаз $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$. Таким образом, реальная структура ВТСП-керамики, полученной из расплава, может быть рассмотрена как система с ярко выраженными «коллективными» сверхпроводящими свойствами, являющимися результатом специфических механизмов кристаллизации. Псевдомонокристаллические домены образуют макроскопические агрегаты, через которые потенциально могут протекать большие токи, поскольку микроструктурно они представляют собой систему с чистыми сверхпроводящими границами и дуоснотекстурированными кристаллитами. Большое количество дефектов способствует образованию системы эффективных центров пиннинга.

Прошло более пяти лет с момента, когда в семействе купратных сверхпроводников, содержащих РЗЭ, заявил о себе новый лидер – Nd123. Его не открывали заново, просто он сам приоткрыл новые грани своих возможностей. Казалось бы, изменение ионного радиуса РЗЭ всего на 10% (в сравнении с классическим ВТСП – Y123) не способно внести радикальных изменений в характеристики. Однако, только не в случае Nd123. Технически основное преимущество Nd123 – в наличии аномального пик-эффекта, состоящего в значительном усилении внутризеренных токов за счет образования эффективных центров пиннинга, начинающих работать при температуре жидкого азота в полях порядка единиц Тесла. А именно этот диапазон полей представляет

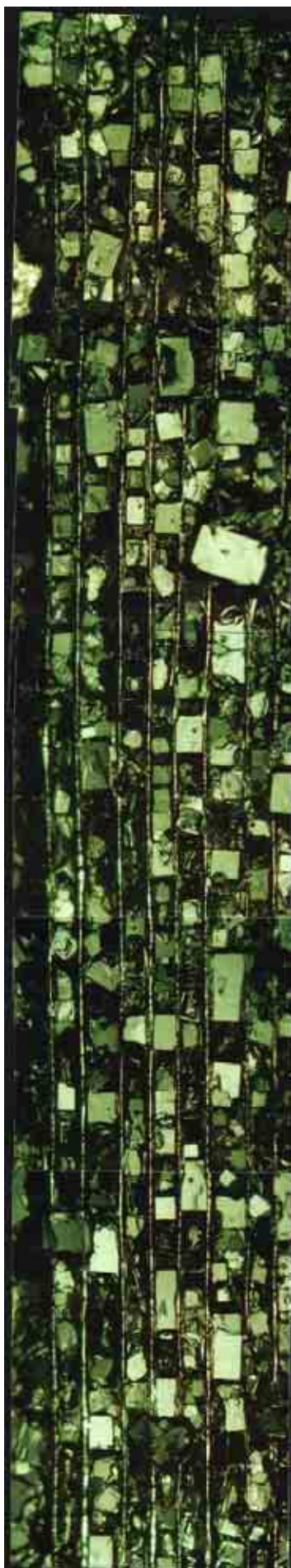
интерес для многих возможных технических применений ВТСП (маглевые, маховики-аккумуляторы электрической энергии и т.д.). Это обстоятельство одновременно с успехом в разработке воспроизводимой лабораторной технологии получения Nd123 всколыхнуло новую волну интереса к ВТСП как практически значимого материала. Отчасти, интерес был подогрев японскими исследователями, которые имеют патент именно на этот ВТСП состав и способ его получения (OCMG - Oxygen-Controlled-Melt-Growth). Известно, что предыдущий лидер, Y123, опутан американскими патентами. Отсюда - специфический коммерческий интерес японцев именно к неодимовому составу. Тем не менее, факт остается фактом – только на Nd123 удалось к настоящему времени химическими методами добиться результатов, сопоставимых по эффекту с воздействием громоздких, дорогих и труднодоступных методов физического формирования центров пиннинга (например, путем облучения нейтронами или ионной бомбардировкой). Даже давно витавшая в воздухе «химическая» идея создания дефектов структуры путем введения в Y123 оксида урана и последующего внутреннего облучения сверхпроводящей матрицы при его распаде оказалась неэффективна без последующего облучения нейтронами. Дополнительными преимуществами фазы Nd123 являются также ее более высокая химическая стабильность и более высокая скорость кристаллизации (при незначительном - по сравнению с иттрием - увеличением стоимости РЗЭ).

Новые центры пиннинга в Nd123 формируются в процессе расслаивания пересыщенного твердого раствора. На первых этапах этого процесса в сверхпроводящей матрице возникают нанофлуктуации состава, так называемые химические «волны» отношения концентраций Nd/Ba без образования гетерогенных границ. В результате в основной сверхпроводящей матрице образуются гомогенно распределенные когерентно сросшиеся с ней участки твердых растворов с иным химическим составом. Такие участки обладают достаточной протяженностью и могут выступать во внешнем магнитном поле как эффективные центры пиннинга. При ненулевом магнитном поле сверхпроводимость в них резко подавляется, вызывая пик-эффект. Благодаря этим новым типам пиннинга линия необратимости в образцах Nd123 смещается в магнитные поля выше 8Тл при 77К (рекордное значение для сверхпроводников R123-типа).



Сверхпроводник второго рода + малая длина когерентности (0.2 нм, «слабые связи») + анизотропия = центры пиннинга (несовершенства) + чистые межзеренные границы + взаимная ориентация зерен (двуосное текстурирование)
Реальная (иерархическая) структура ВТСП-керамики.

Самотекстурирование



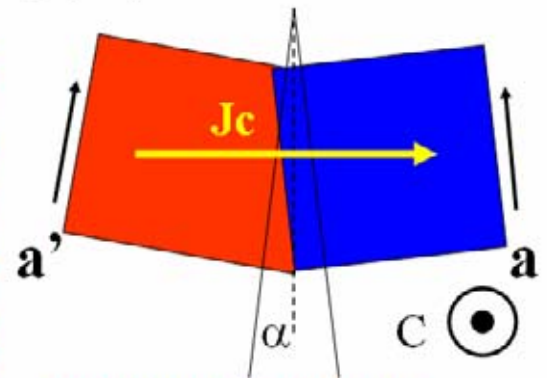
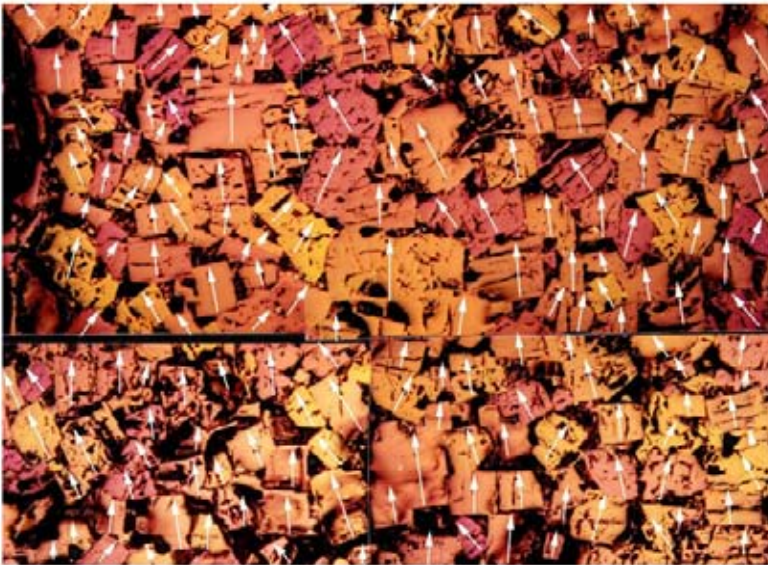
Серебряная лента с искусственным (полосчатым) рельефом поверхности, двусно-текстурирующим кристаллы ВТСП фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Наряду с обычными методами получения крупнокристаллической керамики, наиболее перспективными выглядят последние разработки, позволяющие получать ВТСП-материалы сложной формы и (или) в виде толсто пленочных покрытий. К этим методам относится, в первую очередь, метод пропитки высокотемпературным купратным расплавом ткани, состоящей из волокон оксида иттрия, или керамической «пены», приготовленной с использованием порошка Y_2BaCuO_5 , органической связки и полимерной матрицы, то есть при помощи современной керамической технологии, известной и для других систем. При охлаждении системы « Y_2BaCuO_5 -расплав» несверхпроводящие оксиды превращаются в сверхпроводящий РЗЭ-бариевый купрат за счет реакции с расплавом. Введение ориентированных затравок инициирует направленную кристаллизацию сверхпроводящей фазы с сохранением геометрических особенностей формы образца, что приводит к сверхпроводнику сложной формы в виде ткани, пены и т.д.

Основной сложностью создания сверхпроводящих материалов является высокая анизотропия физических свойств этих материалов. Например, в случае иттрий-бариевого сверхпроводящего купрата разориентация кристаллитов лишь на 5-10 градусов может привести к падению транспортного критического тока (основной технически важный параметр для большинства практических применений ВТСП) не просто в несколько раз, а на порядки величины. В результате для практического использования сверхпроводящих материалов требуется технически сложная процедура создания двусно- текстурированных слоев, а для некоторых применений - еще и на гибких длинномерных подложках. Естественный компромисс между высоким удельным и абсолютным значением тока достигается в толстых ВТСП пленках. Важно найти подходящий способ текстурирования - создания одной и той же ориентации кристаллитов в поликристаллическом теле.

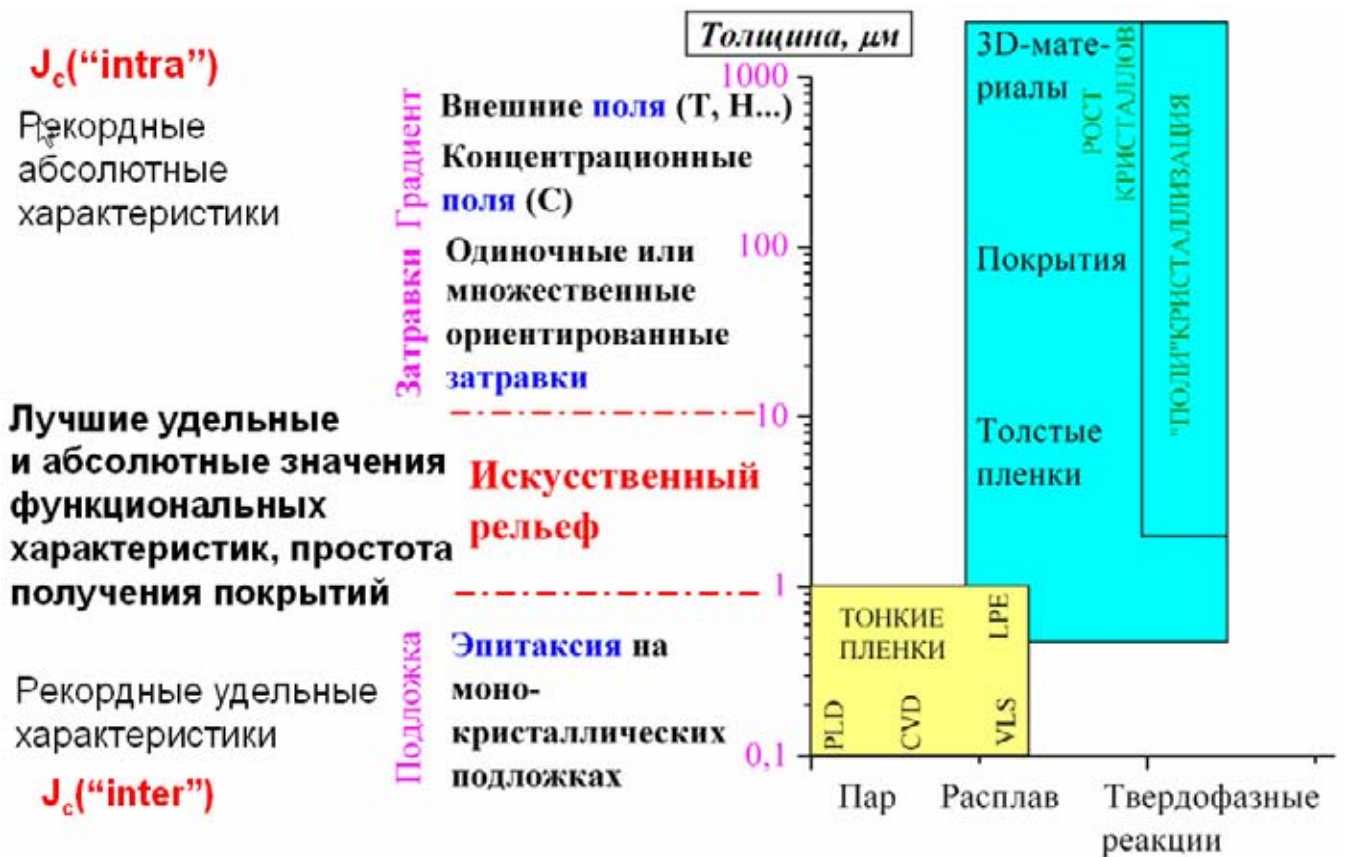
Уникальным является прием направленной кристаллизации РЗЭ-бариевых купратов на металлической подложке в искусственно созданном градиенте концентрации РЗЭ. Использование концентрационных градиентов является эффективным способом контроля ориентации кристаллитов в толстых пленках в силу большой величины локально создающихся пересыщений (переохлаждений) системы. Такая лента на всем ее протяжении может состоять из слоя эмульсионно- или аэрозольно-осажденной фазы Y_2BaCuO_5 , которая впоследствии пропитывается расплавом. Вдоль основного слоя при этом располагается затравочная полоса из поликристаллического порошка фазы

-взаимная ориентация ансамбля кристаллитов в полукристаллическом функциональном материале (максимум интегрированных свойств, баланс внутрикристаллитных свойств и межкристаллитных границ)



Критично: двустороннее текстурирование («сильные связи» для повышения $J_c(B)$)
Разориентации в 10^0 – падение тока 10-100 раз

Структурно-чувствительные свойства ВТСП.



Способы текстурирования функциональных материалов

$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ и, с противоположной стороны, - полоса фазы $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$, усиливающая концентрационный градиент и предотвращающая образование ВТСП-фазы в прилегающей к ней области. При охлаждении системы после пропитки расплавом около затравочной полосы начинают образовываться кристаллиты ВТСП-фазы, имеющие, как и затравки, произвольные начальные ориентацию и направление роста. В процессе роста таких кристаллитов выживает наиболее быстро растущее направление и тем самым происходит геометрическая селекция кристаллитов. Как результат, пространственное развитие всего ансамбля кристаллитов после переходной зоны происходит согласованно, в одном и том же направлении. Экспериментальное подтверждение эффективности приема текстурирования толстых пленок с использованием концентрационного градиента открывает широкие перспективы для создания новых технологий создания текстурированных слоев функциональных материалов.

Наиболее популярный в настоящее время метод эпитаксии эффективен лишь для тонких ($\sim 1\text{мкм}$) пленок при использовании дорогих монокристаллических подложек. Кроме того, методы осаждения тонких пленок сами по себе достаточно дороги и трудоемки. Создать альтернативную технологию удалось совместными усилиями ACCESS (Центр по исследованию процессов кристаллизации в космическом пространстве (Аахен, Германия)) и химического факультета МГУ. Для текстурирования толстых ($\sim 50\text{--}100\text{мкм}$) пленок использовали гибридный подход – ориентирующее влияние подложки и формирование крупных зерен из расплава. Оригинальность методики в том, что соответствующий симметричный рельеф, повторяющий симметрию (канавки или квадратная насечка) и типичный размер ($0.1\text{--}1\text{мм}$) кристаллизующейся фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ формировали искусственно на поверхности ленточной подложки из достаточно дешевого промышленного поликристаллического

нетекстурированного серебра. Создание такого поверхностного рельефа обеспечивало взаимную ориентацию в плоскости (ab) до 90% растущих из расплава кристаллитов.

В основе метода лежит целый ряд физико-химических явлений: специфические аспекты смачивания, поверхностного натяжения и мениска, гетерогенного зародышеобразования, перераспределения компонентов расплава; капиллярные эффекты; эффекты кристаллизационного давления; топографическое влияние стенок элементов рельефа. Процесс достаточно универсален и позволяет текстурировать совершенно различные материалы на практически произвольных подложках. При детальной и тщательной проработке он может привести к полному текстурированию материала поликристаллического слоя в соответствии с симметрией расположения искусственных элементов рельефа.

Это явление называют по-разному: «графоэпитаксия», «графотекстурирование», флюидная самосборка, микрореплики, однако, вероятно, недалек тот день, когда подобные наукоемкие «гибридные» технологии начнут приносить свои практические дивиденды. А пока «самосборка» представляет собой перспективную область исследований для специалистов самого различного профиля.

Литература

1. E.A. Goodilin, E.S. Reddy, J.G. Noudem, M. Tarka, G.J. Schmitz, Texture formation in melt-solidified $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ thick films by artificial surface reliefs, J. Cryst. Growth, 2002, v. 241, pp. 512–534
2. E.I. Givargizov, Artificial epitaxy (graphoepitaxy), // ch. 21 in: Handbook of Crystal Growth, part 3b, ed. D.T.J. Hurle, Thin films and epitaxy, // Elsevier, Amsterdam, 1994, pp. 941–995.
3. H.O. Jacobs, A.R. Tao, A. Schwartz, D.H. Gracias, G.M. Whitesides, Fabrication of a Cylindrical Display by Patterned Assembly, SCIENCE, V.296, pp.323–325

Сверхпроводящая керамическая пена

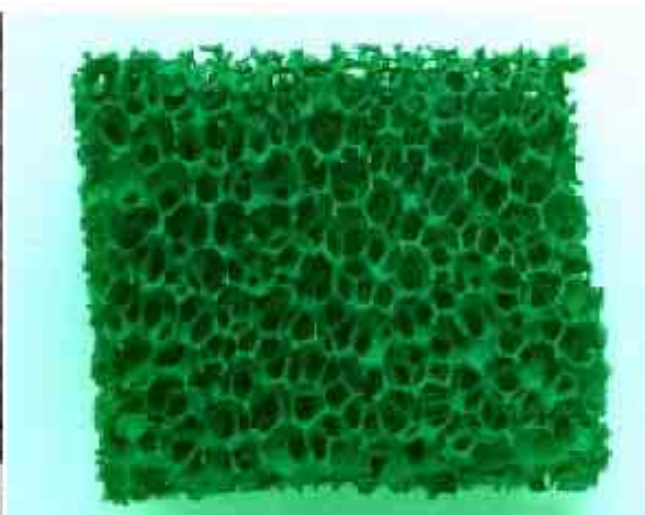
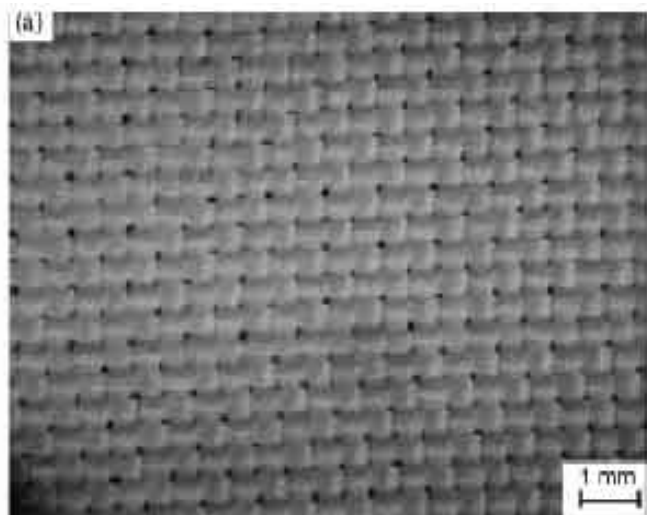
Принцип «где тонко, там и рвется» с успехом используется в ограничителях предельно допустимого тока, сделанных из сверхпроводящих материалов. До сих пор пальму первенства в этом вопросе держали «ленточные» и «литые» устройства из висмут-содержащих ВТСП. Недавно, была предложена идея «сверхпроводящей пены» (SuperFoam), сделанной из $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, которая в будущем может стать практически идеальным материалом для ограничителей опасных токов в промышленной энергетике. Действительно, такой материал обладает

очень полезными свойствами: 1. выдерживает критические токи при температуре жидкого азота, значительно выше тех, что можно ожидать для фазы Bi2212 , имеющей проблемы с центрами пиннинга при таких «высоких» температурах, 2. имеет достаточно высокое электрическое сопротивление при комнатной температуре, чтобы рассеять в тепло энергию сверхкритического тока, 3. быстро переключается из и в сверхпроводящее состояние. Последние два свойства в значительной степени усиливаются тем уникальным фактом, что пена содержит открытые поры, в которых находится хладагент, иными словами, все время есть непосредственный контакт с жидким азотом, чем компенсируется неудовлетворительная теплоемкость керамики в «объемном» виде.

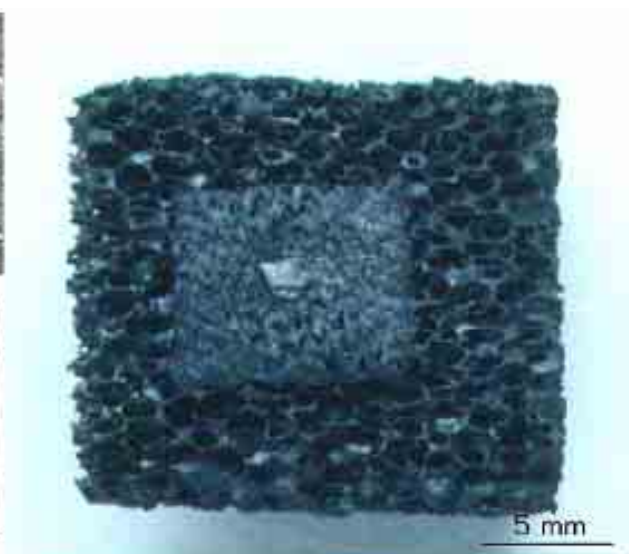
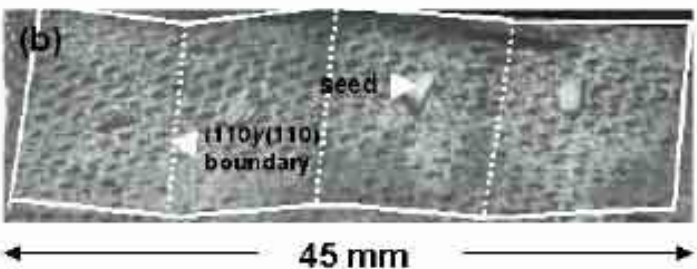
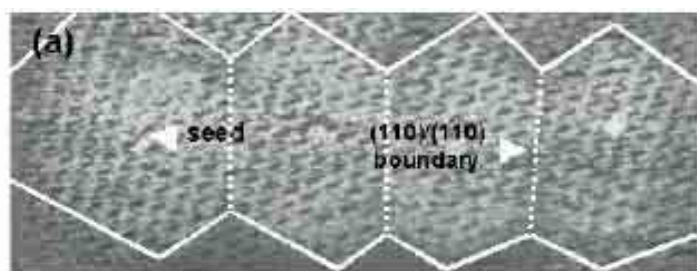


Левитация магнита над охлаждаемой жидким азотом пенокерамикой ВТСП.

SuperFoams – пример монодоменного материала, полученного с использованием новаторского подхода, связанного с «бинарным» химическим синтезом при пропитке заранее подготовленной преформы расплавом при 950-990°C с последующей кристаллизацией системы. Этот метод позволяет практически полностью сохранить форму исходного образца и проводить процесс при температурах ниже точки перитектического распада ВТСП, конвертируя тем самым прекурсор в ВТСП-материал с близкой микроструктурой. Монодоменность получаемых ВТСП-изделий может быть достигнута стандартными методами – например, при использовании ориентированных соответствующим образом затравок.



«Двумерная» ткань (2D) из оксида иттрия (слева) и «трехмерная» пена (3D) из «зеленой фазы» Y_2BaCuO_5 (справа) перед их пропиткой расплавом – исходные заготовки для «формосохраняющей» технологии получения ВТСП



Сверхпроводящий образец $YBa_2Cu_3O_z$ с тканевой структурой (слева) после пропитки расплавом и кристаллизации в присутствии четырех ориентированных затравок на воздухе (транспортный ток $> 10^4$ А/см² при 77К). Сверхпроводящая пена после подобной же обработки (справа).



Первый промышленный ограничитель предельно-допустимых (аварийных) токов на основе высокотемпературных сверхпроводников в Германии.

**д.х.н. Е.А.Гудилин,
группа функциональных материалов**

*Prof. G.J.Schmitz,
E.S.Reddy
ACCESS e.V. (Aachen, Германия)*

E.Sudhakar Reddy and G.J.Schmitz,
Supercond. Sci. and Technol. 15 (2002) L21.

Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин.
Химические принципы получения
металлоксидных сверхпроводников, Успехи
Химии, 2000, т.69, н.1, с.3-40.

Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин,
Д.В.Перышков, Д.М.Иткис, Структурные и
микроструктурные особенности
функциональных материалов на основе
купратов и манганитов, Успехи Химии, 73
(9), 2004, pp.954-973.

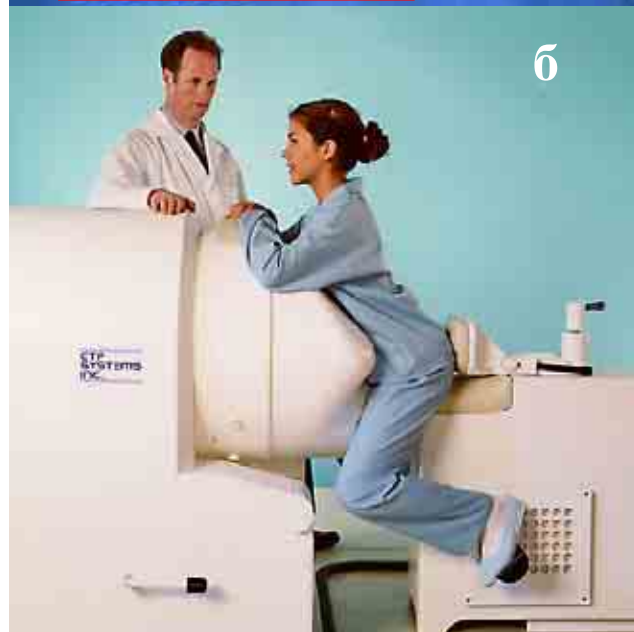
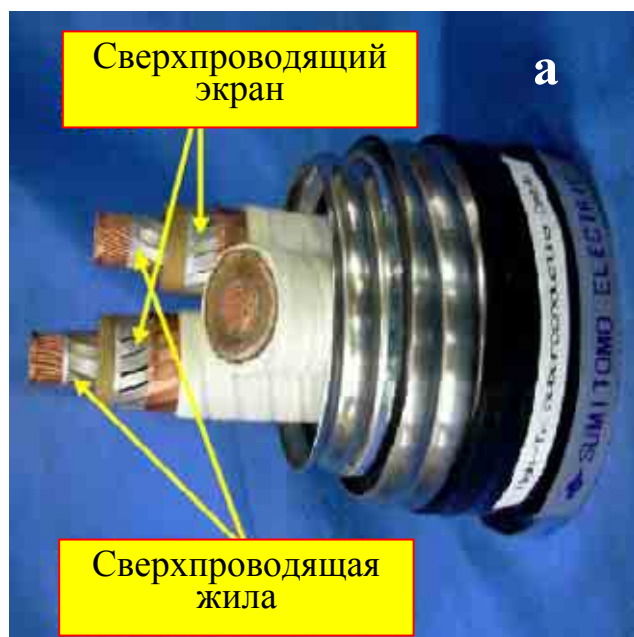
Токонесущие элементы на основе ВТСП

В настоящее время важнейшим шагом на пути к широкомасштабному применению высокотемпературных сверхпроводников является создание длинномерных токонесущих элементов на их основе, или, говоря проще, ВТСП-кабелей. Такие кабели могут совершить настоящую революцию в электротехнике. Используя их для передачи энергии, создания высокоэффективных моторов и мощных магнитов, можно

существенно улучшить характеристики этих изделий по сравнению с их аналогами, использующих обычные материалы. Наряду с этим возможно создание принципиально новых устройств, основанных на уникальных физических свойствах ВТСП – материалов, например, ограничителей аварийных токов.

Высокотемпературные сверхпроводники представляют собой сложные оксиды и исходно были получены в виде керамики,

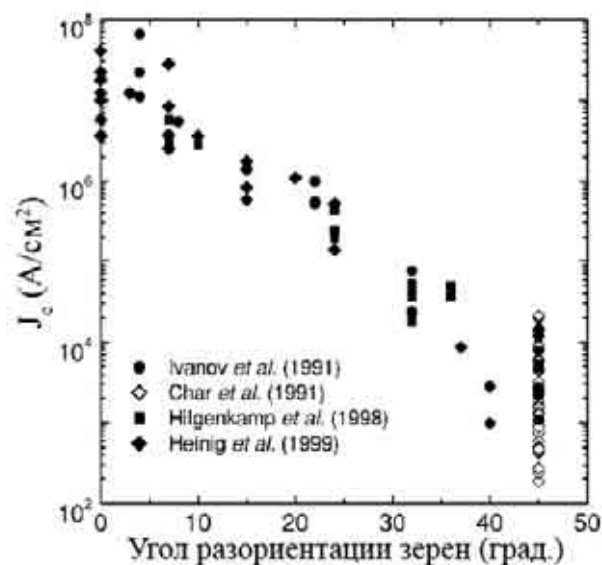
поэтому создание на их основе длинных и гибких проводящих элементов отнюдь не является простой задачей.



Применение ВТСП-кабелей для а) передачи электроэнергии, б) ЯМР томографии, в) создания транспорта на магнитной подушке (лит. данные).

Для ее решения было разработано несколько подходов, для понимания смысла

которых необходимо вспомнить о некоторых свойствах ВТСП - материалов. Важными характеристиками ВТСП-кабеля являются критическая температура T_c , критическое поле H_c и критический ток I_c – это такие, температура, магнитное поле и ток, при достижении которых в материале пропадает сверхпроводимость. Критический ток, который может быть пропущен по кабелю без разрушения сверхпроводимости, тем выше, чем лучше ориентированы зерна сверхпроводника в образце. Таким образом, при получении кабелей необходимо достичь низких углов разориентации зерен в сверхпроводящем материале.



Зависимость плотности критического тока в $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ от угла разориентации кристаллитов.

Исторически первыми были получены так называемые ВТСП – кабели первого поколения. Такой кабель представляет из себя серебряную ленту, продольно пронизанную множеством жилок из сверхпроводника состава $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$. Технология получения подобных структур включает в себя многократную прокатку и протяжку серебряных трубок с набитым в них ВТСП - порошком через последовательно уменьшающиеся отверстия (т.н. экструзия), вследствие которой формируется текстура в сверхпроводящем материале (ОПИТ метод, oxide powder in tube). В силу высокой стоимости серебра и ряда особенностей фазы $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ВТСП – кабели первого поколения не получили повсеместного распространения, хотя в ряде стран (США, Германия, Япония) они были удостоены

чести стать частью прототипов промышленных сверхпроводящих устройств, включая сверхпроводящие соленоиды и рабочие участки электроподстанций.



Поперечное сечение ВТСП-кабеля 1 поколения

Другой подход заключается в получении многослойных структур на металлических лентах – это так называемые ВТСП – кабели второго поколения. На длинную ленту (до нескольких сот метров) последовательно наносится один или несколько буферных слоев, обладающих дуосной текстурой, затем – слой ВТСП состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, наследующий текстуру буферного слоя, а сверху – защитный слой. Существует три основных способа получения текстурированного буферного слоя: IBAD (ion beam assisted deposition), в котором текстура буферного слоя формируется за счет бомбардировки поверхности роста направленным ионным пучком; ISD (inclined substrate deposition), при котором напыление слоя на металлическую ленту производится под строго определенным углом, и вследствие этого формируется биаксиальная текстура; RABiTS (rolling-assisted biaxially textured substrate), где в качестве подложки используется биаксиально текстурированная лента из Ni сплава, получаемая в результате сложного и многостадийного процесса многократной прокатки сплава.

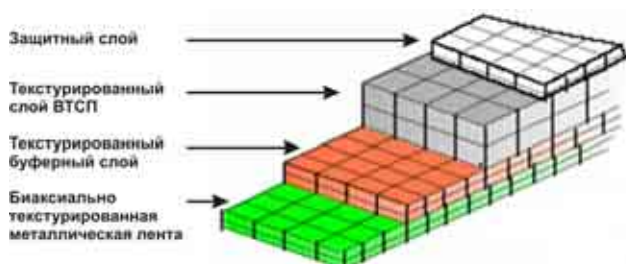


Схема многослойной структуры, полученной на подложке RABiTS.

Буферный слой, который наносят на ленту, за счет эпитаксиального роста наследует ее текстуру, которую и передает тонкой пленке сверхпроводника.

Основная работа в области получения сверхпроводящих кабелей направлена во всем

мире на повышение эксплуатационных характеристик получаемых токонесущих элементов и на снижение их себестоимости.



Поперечное сечение ленты RABiTS



Внешний вид подложки RABiTS и ленты с нанесенными буферным и сверхпроводящим слоями

На настоящий момент технология RABiTS является одной из наиболее перспективных с точки зрения коммерциализации ВТСП - кабелей 2-го поколения, так как допускает возможность использования недорогих химических способов нанесения буферных слоев. В лаборатории Химии координационных соединений ведутся работы по получению ВТСП - кабелей по технологии RABiTS с нанесением функциональных слоев методом MOCVD.

проф., д.х.н. А.Р. Кауль,
д.х.н. О.Ю. Горбенко,
к.х.н. С.В. Самойленков,
асп. О.В. Мельников,
асп. А.В. Бледнов,
асп. Г.А. Досовицкий.
лаб. химии координационных соединений.

«Гроб Магомета современности». Эксперимент по магнитной левитации человека (Human Levitation Experiment, Sapporo, Япония).

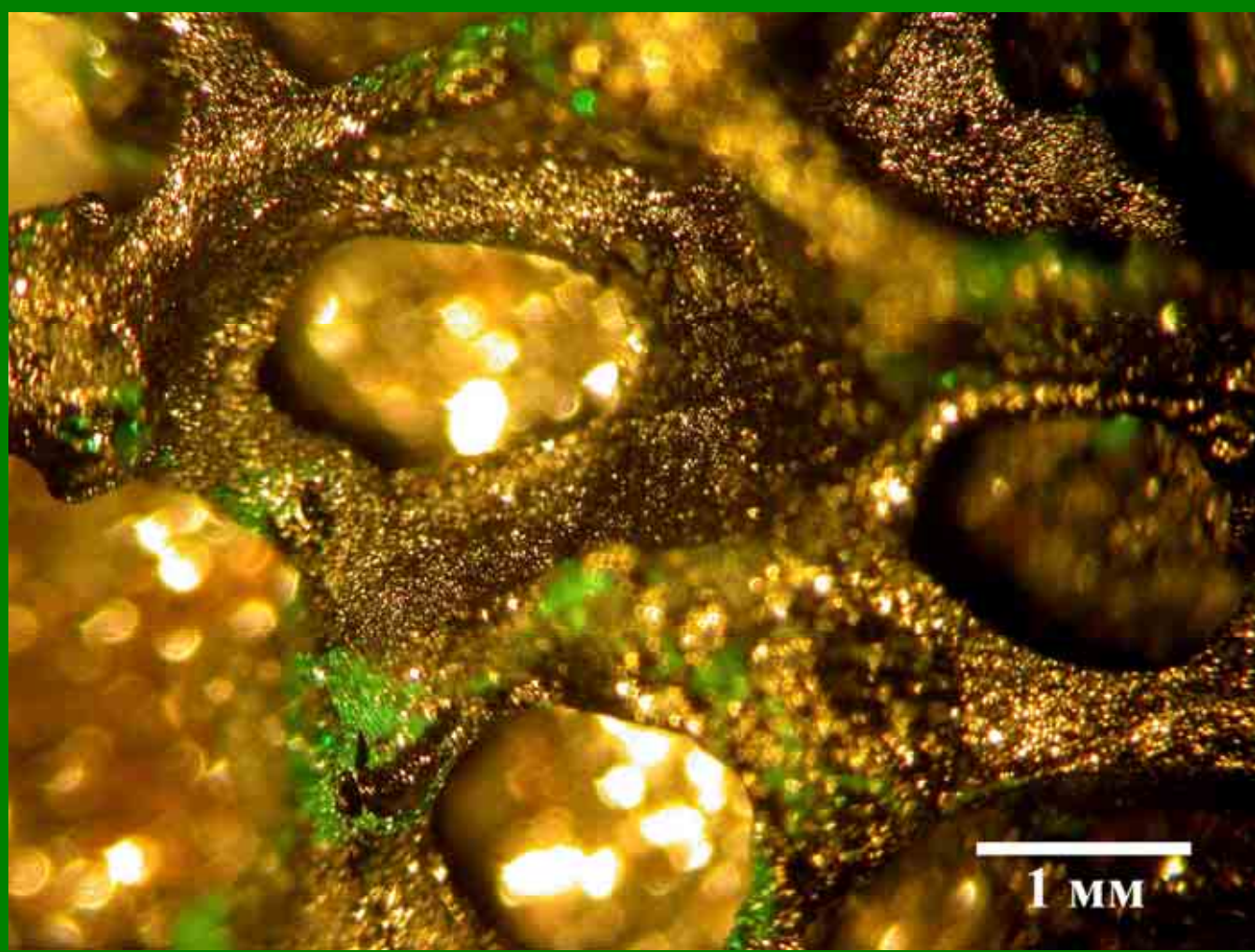
Общий вид (на диске - сотрудник лаборатории неорганических материалов Химфака МГУ Гудилин Е.А.). Уникальная фотография, запечатлевшая активность российских исследователей, участвовавших в рамках международного сотрудничества в разработке технологий получения сверхпроводящей крупнокристаллической керамики с рекордными свойствами и, как показано на фотографии, - в удачном эксперименте по магнитной левитации человека, явившемся фактически сочетанием публичной рекламной акции и «госиспытаний» полученных материалов.





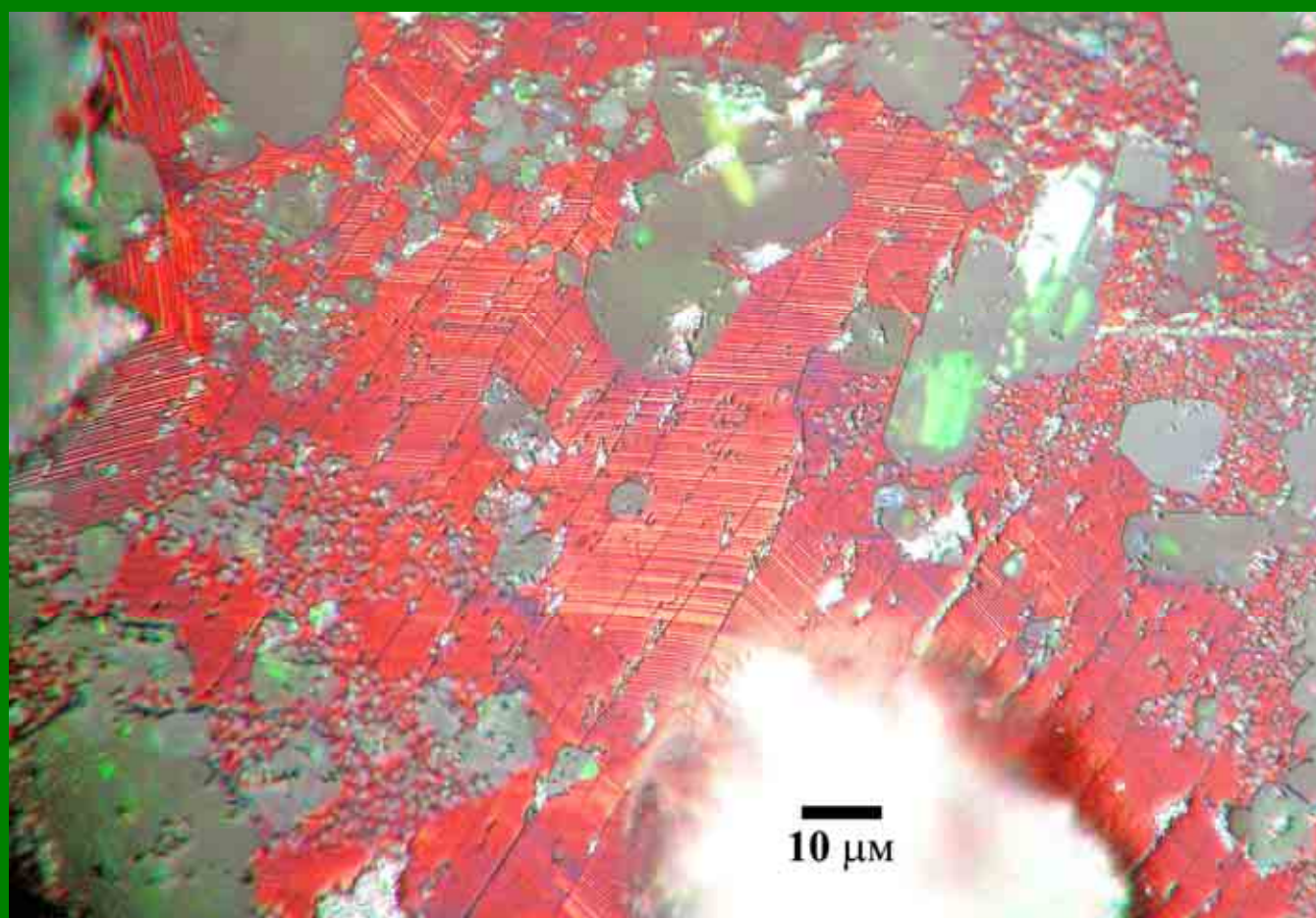
Крупный план диска с постоянными самарий-кобальтовыми магнитами (вверху) и таблеток иттрий-бариевого высокотемпературного сверхпроводника состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (черные таблетки, которые видны в зазоре), охлаждаемых жидким азотом (нижняя часть рисунка, видна изморозь на емкости с жидким азотом, температура 77K). В 1996 г. в Токио, в Международном центре сверхпроводимости была впервые продемонстрирована магнитная левитация человека. “Подопытным кроликом” стал 142-килограммовый борец сумо (национального японского вида борьбы), а впоследствии — и все желающие, включая авторов настоящей фотографии. Борец левитировал, стоя на магнитном диске, который плавал над сверхпроводящим «пьедесталом», охлажденным кипящим жидким азотом (-196°C). Зазор между диском и тумбой был совсем не мал — около 1 см. Это, конечно, потрясающий успех! Даже ребенок мог заставить вращаться левитирующего гиганта, и только незаметное глазу сопротивление воздуха в конце концов тормозило его свободное вращение. Сверхпроводящие блоки, над которыми висел в воздухе чемпион Страны восходящего солнца, имели сложную микроструктуру. Исследователь, вооруженный микроскопом, мог бы обнаружить много очень интересных и совсем не случайных особенностей, know-how, при различных увеличениях на макро-, мезо- и микроуровнях структуры. Именно это позволило облечь ВТСП-материал в продуманную форму и полностью реализовать потенциал физического явления, которое демонстрируют ВТСП-фазы. Такой материал может спокойно висеть и над, и под магнитом, а также от малейшего толчка вращаться в воздухе в любом положении (даже сбоку от магнита), презирая силу всемирного тяготения. Ни для какого другого материала это больше не реализуется!

«Керамическая губка». Фрагмент сверхпроводящей пенокерамики состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ после «расплавной» обработки. (бинокулярная лупа). Для проведения процесса «преформу» состава Y_2BaCuO_5 пропитывали высокотемпературным серебросодержащим кислород - фторидным купратным расплавом (980°C), медленно охлаждали систему до температур $880\text{--}850^\circ\text{C}$, а затем окисляли полученный материал при температурах $300\text{--}350^\circ\text{C}$ в кислороде в течение недели. Видны крупные поры и керамические «жилки», которые остались после реакции материала преформы с расплавом при охлаждении. Конечная пенокерамика тем самым сохранила исходную форму «преформы», которая была получена с использованием так называемой шликерной технологии – литья высокодисперсного керамического порошка, смешанного со связкой-клеем и пластификатором, в пластиковую матрицу сложной формы. В качестве пластиковой матрицы выступала обычная полиуретановая губка с размерами пор, близкими к изображенному на рисунке.



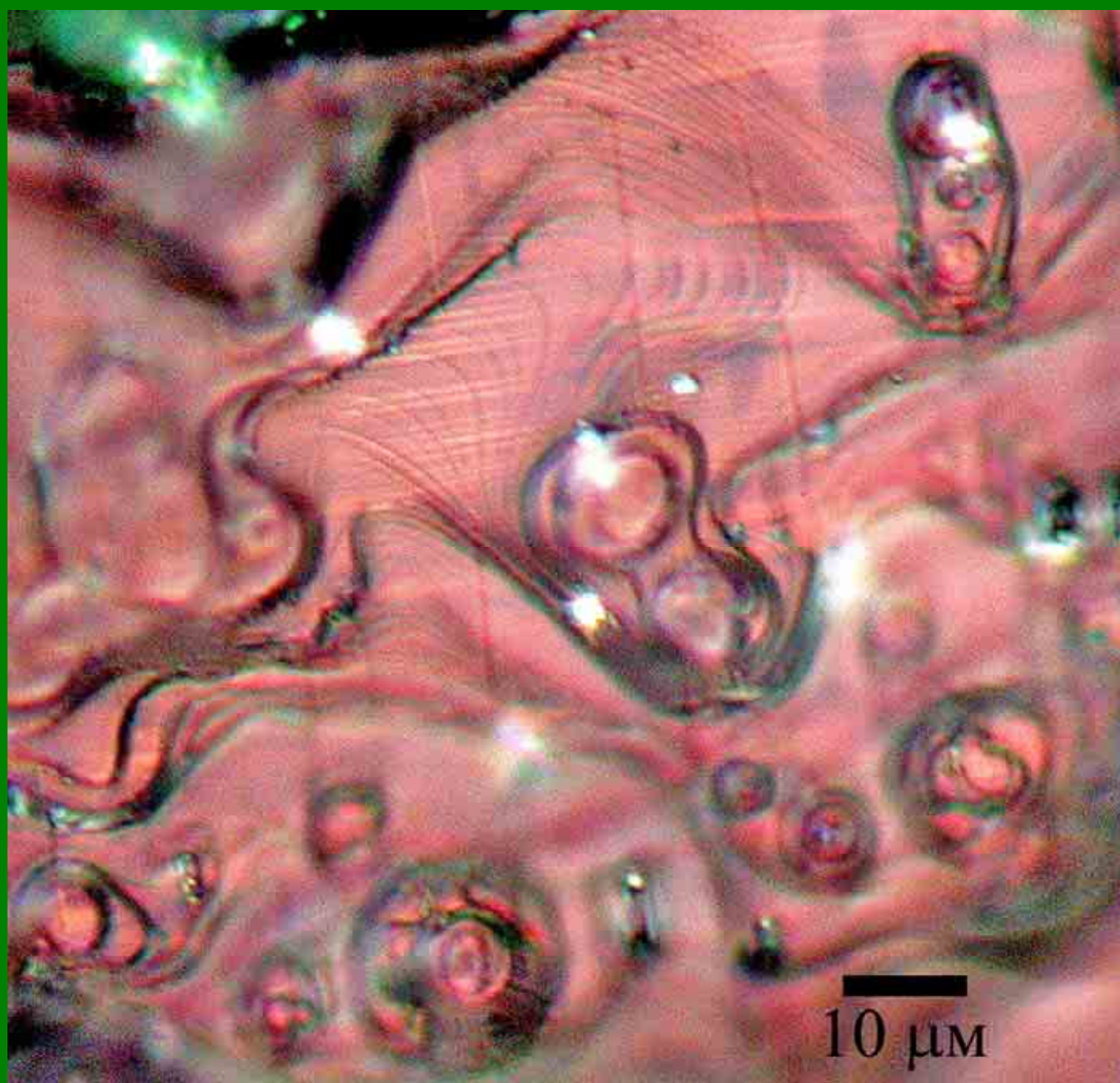
«Сверхпроводящая мозаика». Иерархическая дефектная структура сверхпроводящей (ВТСП) пенокерамики на основе иттрий - бариевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. (оптическая микроскопия в поляризованном свете на шлифе образца, последовательная полировка вплоть до размеров зерна абразива 0.5 микрон). Данная фотография представляет большой методический интерес, поскольку наглядно демонстрирует сложную реальную структуру современных

многокомпонентных неорганических материалов. Почти единственный путь получения такой микроструктуры, необходимой для рекордных сверхпроводящих характеристик, — кристаллизация расплава, так как в нем скорость диффузии компонентов гораздо выше, чем в твердом теле. Кроме того, из-за относительно малой вязкости расплава возможна “подстройка” формирующихся анизотропных кристаллитов друг относительно друга, как совпадающих частей мозаики. Ансамбли псевдомонокристаллических областей, размер которых может достигать 0.5 – 5 см, являются основным мотивом микроструктуры в случае крупнокристаллической ВТСП-керамики, полученной из расплава. Каждый домен является агрегатом ламелей (5-50 нм) фазы $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$.



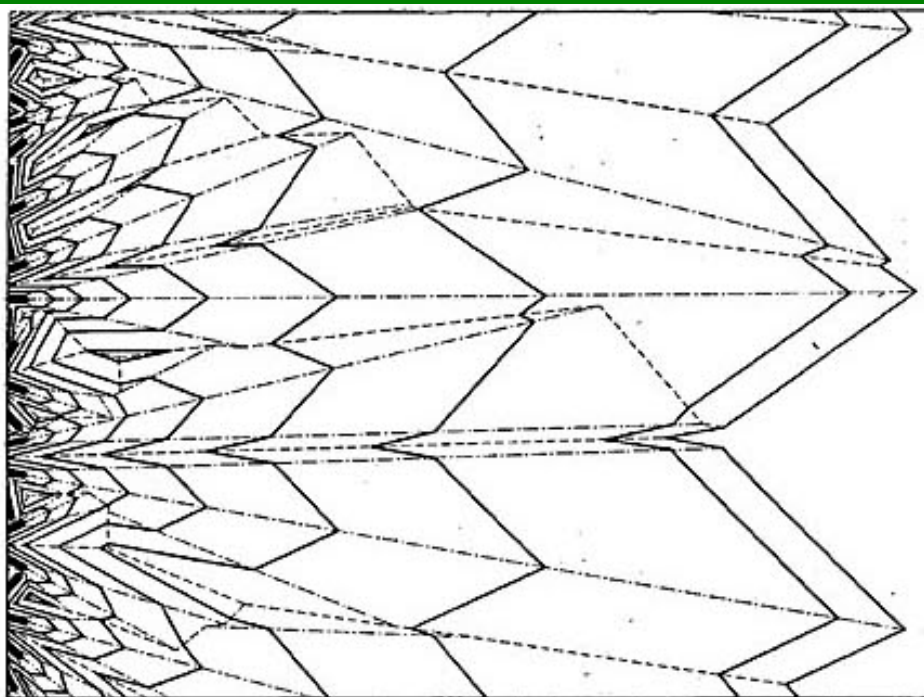
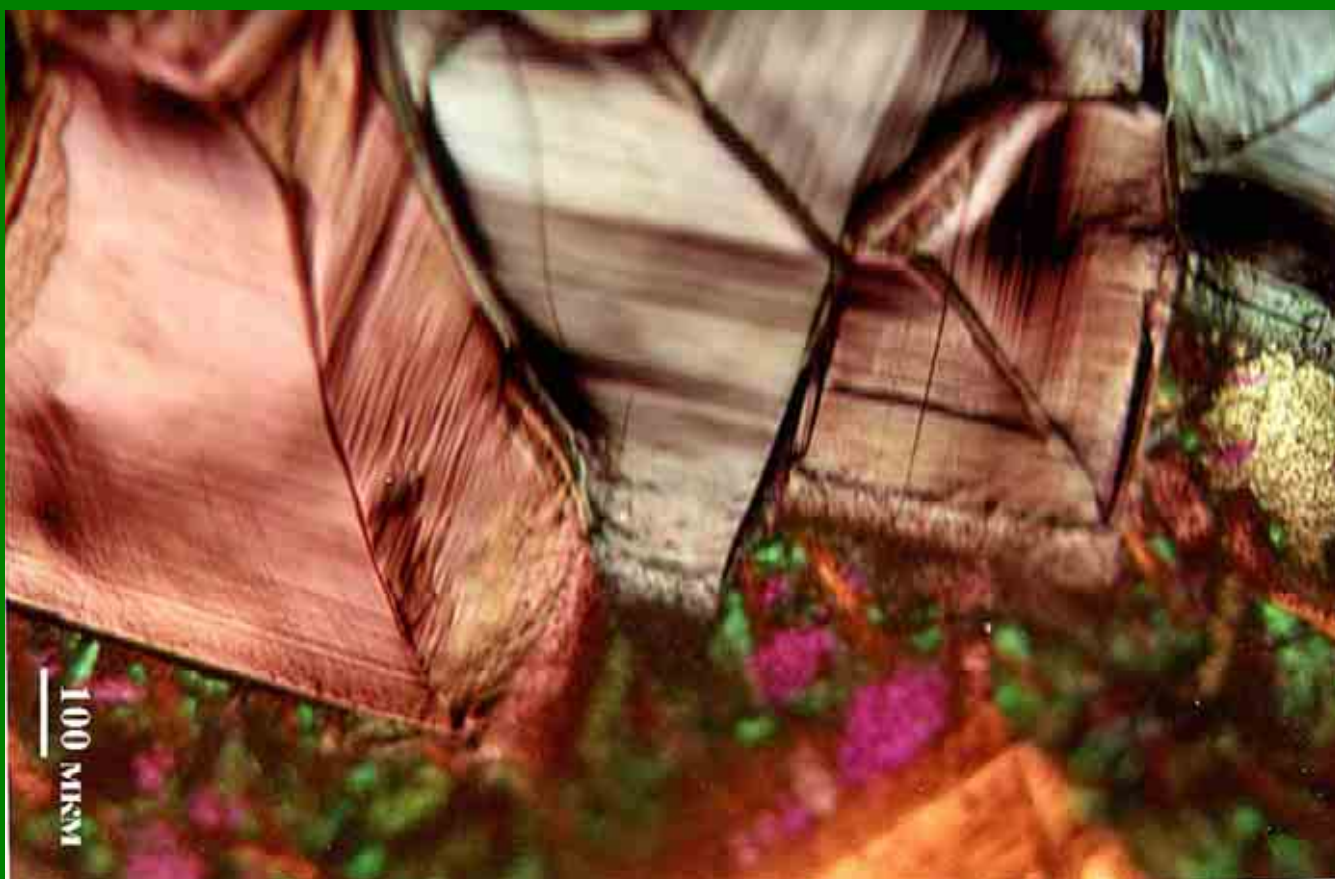
Пластинки ориентированы параллельно друг другу и разделены малоугловыми границами, что делает их проницаемыми для протекания тока (полированные торцы пластинчатых кристаллов видны на фотографии). Микроструктура ВТСП-керамики, текстурированной с использованием расплавных методов, характеризуется существованием различных типов протяженных дефектов, таких как двойниковые границы (они видны на фотографии как чередующиеся красные и желто-розовые полосы на пластинчатых кристаллитах), высокодисперсные включения несверхпроводящих фаз (в данном случае – зерна «зеленой фазы» Y_2BaCuO_5), дислокации, микро- и макротрещины. Таким образом, реальная структура ВТСП-керамики, полученной из расплава, может быть рассмотрена как система с ярко выраженными «коллективными» сверхпроводящими свойствами, являющимися результатом специфических механизмов кристаллизации. Псевдомонокристаллические домены образуют макроскопические агрегаты, через которые потенциально могут протекать большие токи (гораздо больше, чем в

обычных металлах-проводниках), поскольку микроструктурно они представляют собой систему с чистыми сверхпроводящими границами и двуоснотекстурированными кристаллитами. Большое количество дефектов способствует образованию системы эффективных центров захвата так называемых вихрей Абрикосова (магнитных флюксоидов), которые необходимо «пришпилить» дефектами (pinning), чтобы они не гуляли свободно по сверхпроводнику в сверхпроводящем состоянии, рассеивая энергию и приводя к возникновению электрического сопротивления.



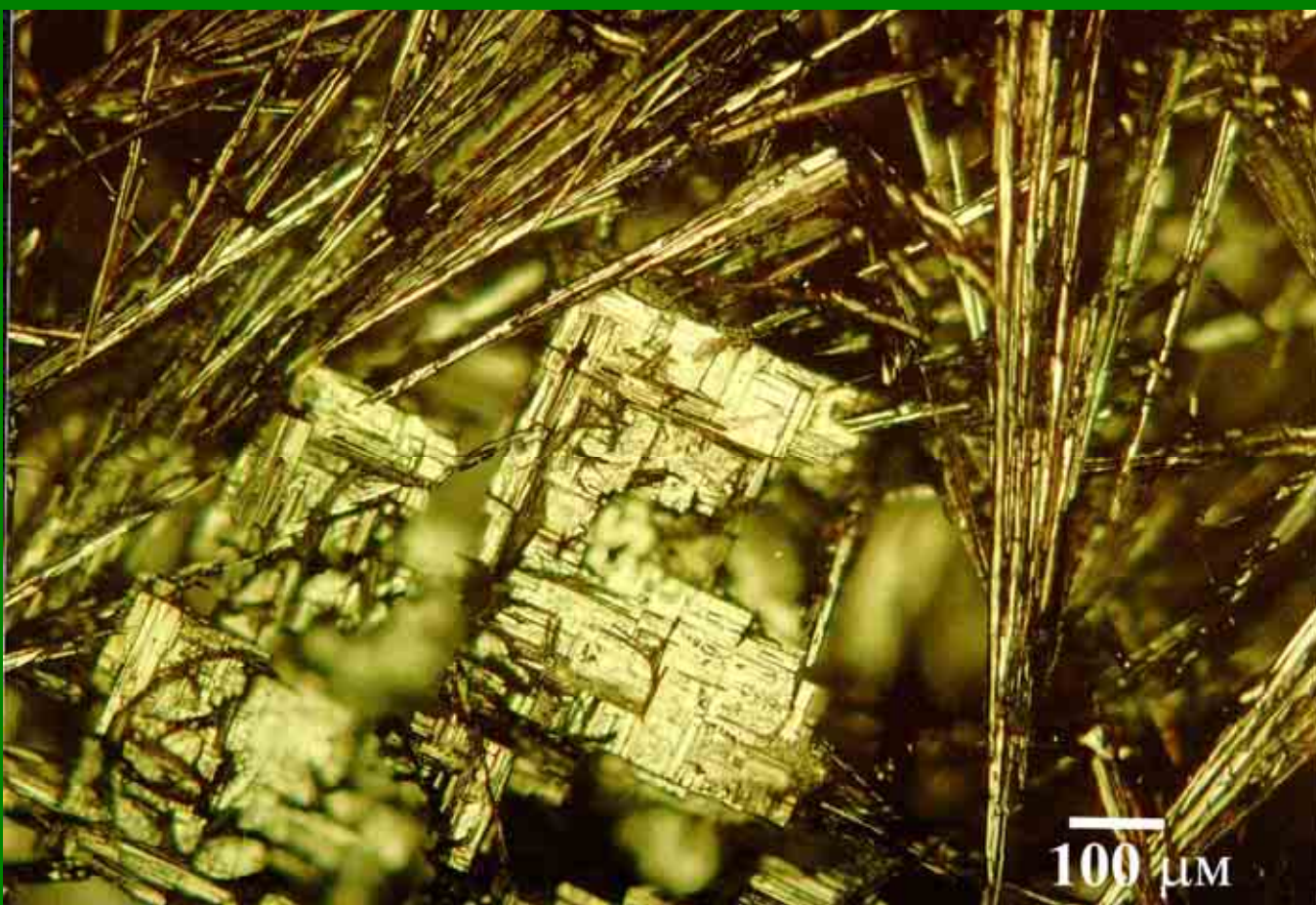
«Проблемы роста». Ростовая микроморфология прожилок пенокерамики (оптическая микроскопия в поляризованном свете). Видны островки роста на поверхности пенокерамики, а также эшелоны ступеней роста. Образец не шлифован и сохраняет естественные неровности поверхности, в которых «записана» история кристаллизации образца.

«Выживает быстрее». Направленная кристаллизация слоя ВТСП-фазы в концентрационном градиенте ионов редкоземельных элементов (*оптическая микроскопия в поляризованном свете*). Данный уникальный метод позволяет осуществлять управляемое самотекстурирование растущих ВТСП кристаллов одновременно на всем протяжении ленты или поверхности, на которой напечатан рисунок из различных по составу компонентов кристаллизующейся системы.



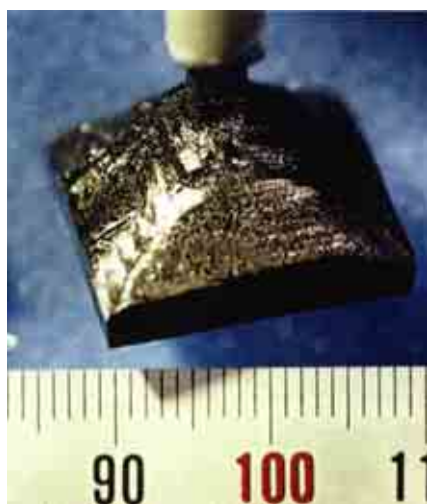
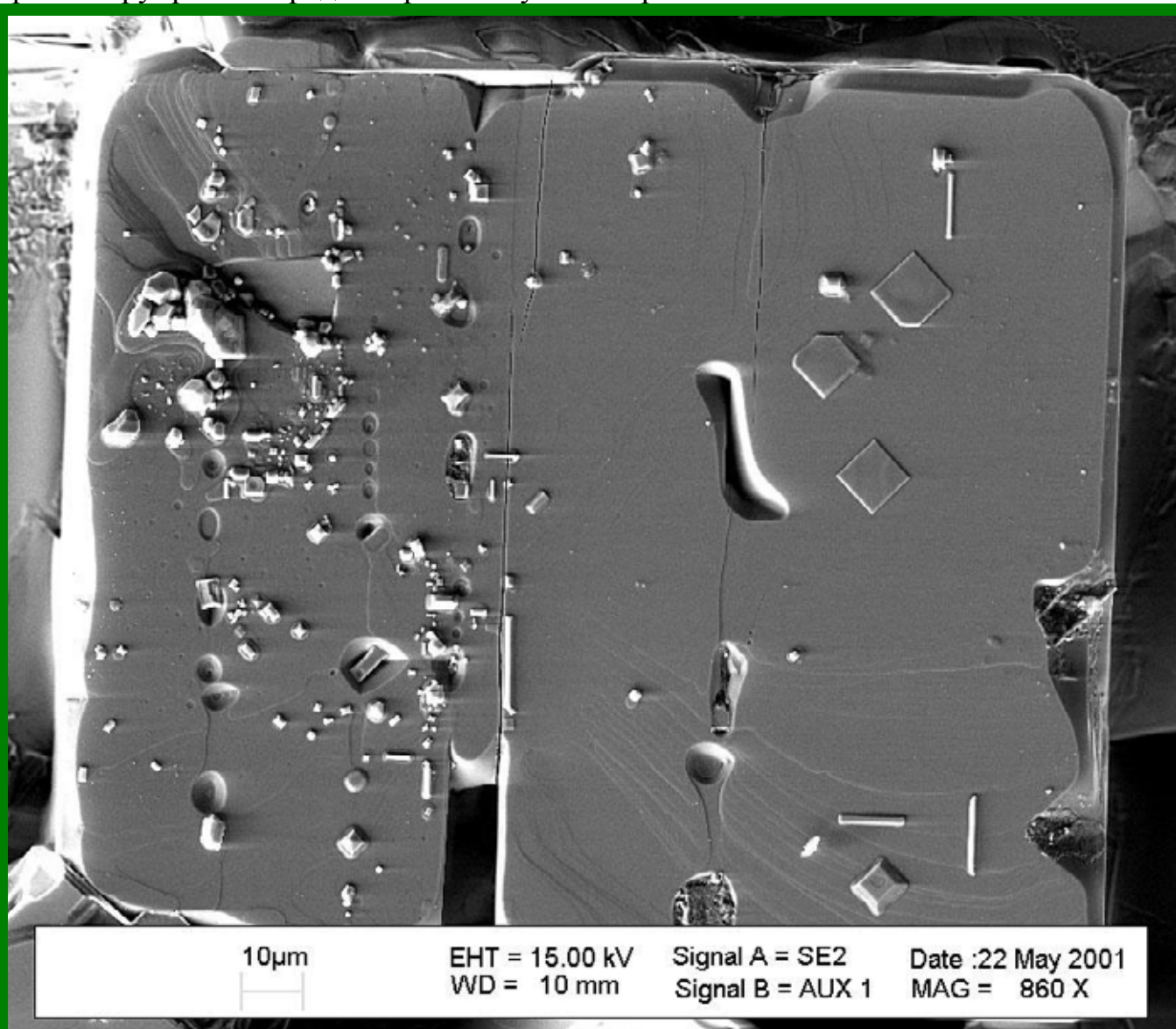
Принцип геометрической селекции при массовой кристаллизации.

«Пиршество скелетных кристаллов». Образование первых кристаллов неодим-бариевого ВТСП-купрата $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ при охлаждении расплава, содержащего игольчатые кристаллы проперитектической фазы $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (оптическая микроскопия в поляризованном свете). Формирование ВТСП-купрата происходит в условиях «голодания» (недостатка компонентов для роста), что приводит к формированию только наиболее быстро растущих граней, поглощающих практически все доступное вещество для роста из питательной среды-расплава, в то время как остальные участки не имеют возможностей образовываться со сколь либо заметной скоростью. В результате формируется реберная или так называемая скелетная форма кристаллов, которые при росте требуют растворения игольчатых кристаллов, являющихся своеобразной «пищей» для скелетной формы ВТСП-купрата. Потенциально все игольчатые кристаллы могут трансформироваться в скелетные с течением времени.



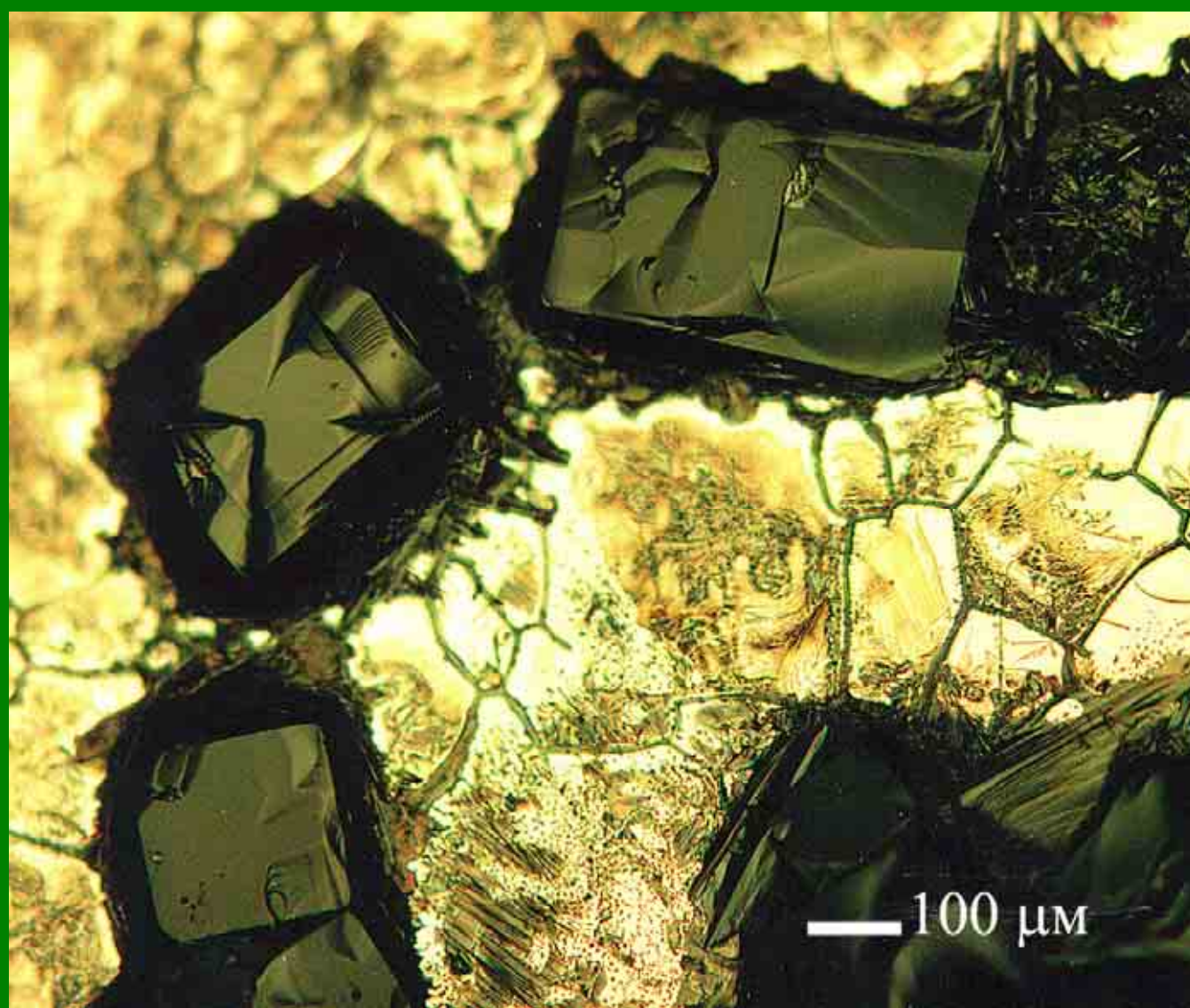
«Индивидуальность кристаллита». Ростовые дефекты отдельного кристаллита РЗЭ-бариевого купрата (цифровой электронный микроскоп). На поверхности видны квадратные и палочкообразные кристаллы BaCuO_2 , эпитаксиально (ориентированно) выросшие на поверхности большого кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. BaCuO_2 являлся компонентом тонкой пленки маточного расплава, смачивавшей кристалл иттрий-бариевого купрата при высокой температуре во время его роста, которая превратилась в смесь твердых фаз при затвердевании во время понижения температуры. Справа внизу на фотографии отчетливо видны эшелоны ступеней роста, свидетельствующие о послойном росте кристалла в условиях достаточно низкого пересыщения. Наличие овальных впадин

свидетельствует о «голодании» кристалла (недостатке ростового вещества) во время роста. Наличие продольных трещин – результат термического шока при быстрой закалке кристалла после стадии роста. В принципе, ростовая морфология кристаллов сугубо индивидуальна и, как по отпечаткам пальцев на месте преступления, во многих случаях практически полностью позволяет реконструировать предысторию получения кристалла.

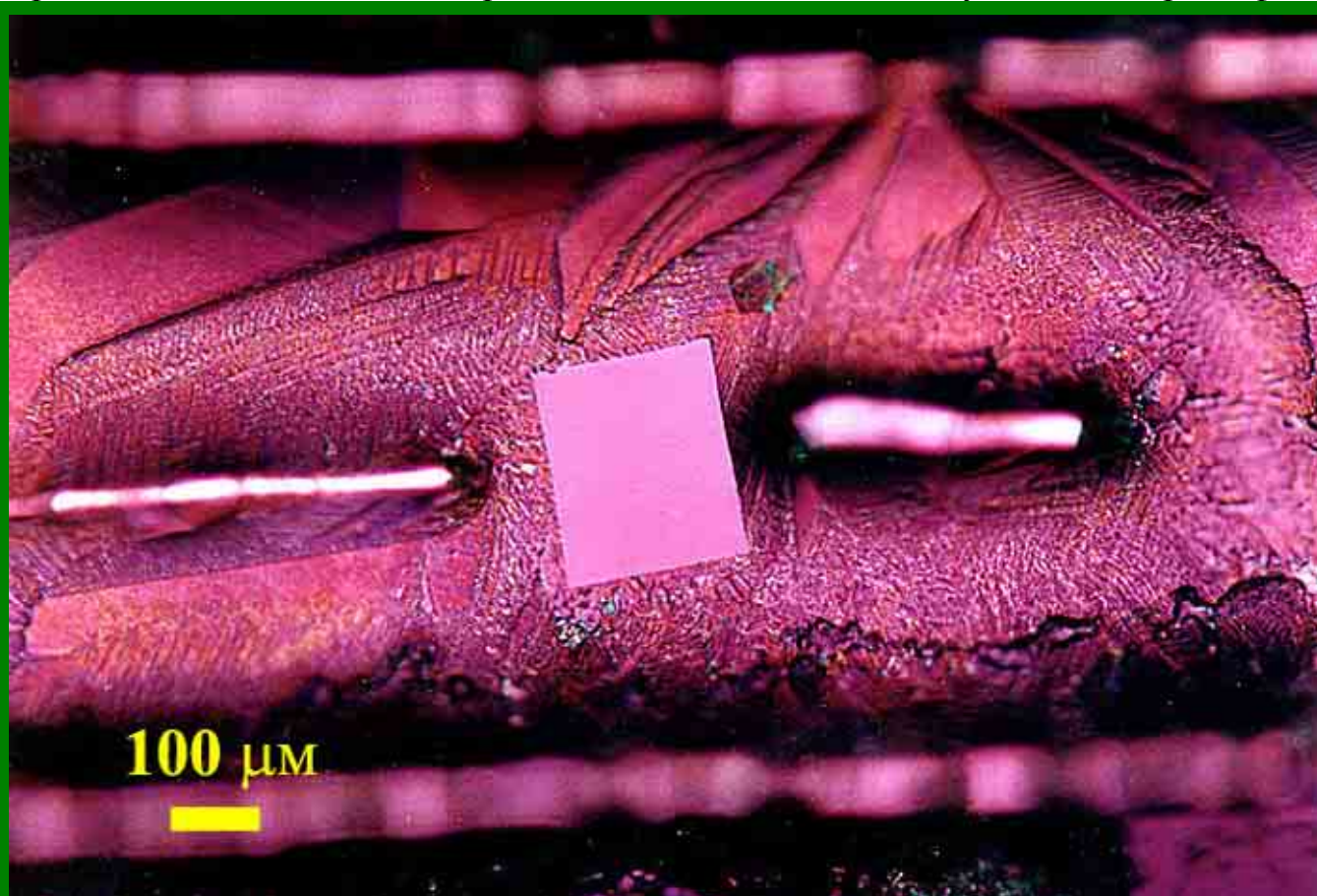


Самый крупный в мире кристалл ВТСП неодиm-бариевых купратов (2 см), полученный модифицированным методом Чохральского. (SRL ISTEС, Япония)

«Правый переворот». Графоэпитаксия: «умные затравки» (*оптическая микроскопия*). Впервые графотекстурирование удалось использовать для современных многокомпонентных функциональных материалов (высокотемпературных сверхпроводников). Изображен рост кристаллитов иттрий-бариевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ на поверхности палладий-серебряного сплава (желтый фон, видны зерна металлического сплава) при медленном охлаждении. Кристаллы повторяют контуры поверхностной структуры, полученной трафаретной печатью (нанесением рисунка через трафарет). На фотографии показан верхний левый угол рисунка, представлявшего собой систему вложенных друг в друга квадратов. Образование самих сверхпроводящих кристаллов происходило за счет химического взаимодействия керамических «чернил» рисунка (порошка фазы Y_2BaCuO_5 с органическим клеем) с высокотемпературным эвтектическим расплавом состава « $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ », которым пропитывали рисунок (поверхностную структуру) при температуре 970-990⁰С. Название «умные затравки» обусловлено тем, что кристаллы сами образуются уже в нужной ориентации, заранее заданной за счет симметрии рисунка при геометрически – ограниченном росте кристаллитов в «жилках».



«Морозные узоры». Характерная микроструктура затвердевшего эвтектического купратного расплава («морозные узоры»), на поверхности которого плавал пластинчатый кристаллит сверхпроводящего иттрий-бариевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (в центре) (*оптическая микроскопия в поляризованном свете*). Вверху, внизу и в центре – стенки из сплава серебро-палладий, выступающие над поверхностью расплава (вид сверху), которые составляли часть поверхностного рельефа гибкой металлической ленты, на которой производилась кристаллизация. Выступающие части стенок окружены мениском, возникающим из-за смачивания материала ленты купратным расплавом. Соответственно, «вогнутость» поверхности расплава около элементов искусственного рельефа становится очевидной из-за декорирования соответствующего участка на микрофотографии ламельками затвердевших компонентов расплава (смесь BaCuO_2 и CuO). При графотекстурировании необходима подвижная среда, в которой растущие кристаллиты могут перемещаться, вращаться и тем самым «подстраивать» свою ориентацию в соответствии с расположением элементов искусственного рельефа.



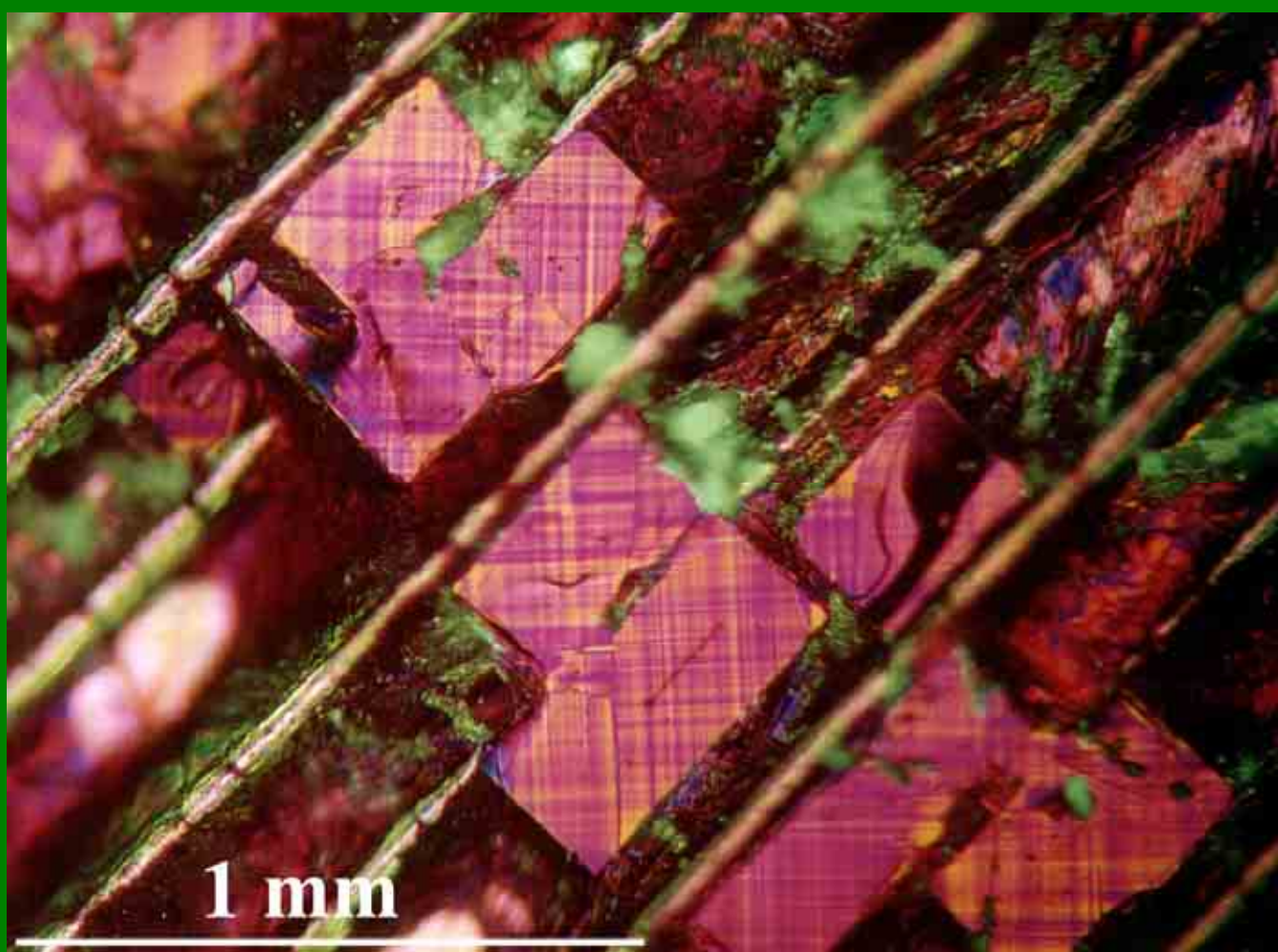
«Графокристаллическое дерево». Графоэпитаксия: «дерево кристаллитов», образовавшееся за счет последовательного разрастания исходного кристалла (внизу) через элементы искусственного рельефа поверхности (стенки канавок размером 0.1 мм на поверхности ленты из сплава серебро-палладий, формирующие полосчатый рельеф, вид сверху) (*оптическая микроскопия*). Проникновение кристаллитов в соседние канавки снизу вверх вызвано тем, что при температурах 920-930 $^{\circ}\text{C}$, которые применялись для кристаллизации, в металлическом сплаве уже появляются следы эвтектической жидкой фазы,

которые приводят к зернограничному «подплавлению» сплава и формированию микрозоров в стенках искусственного рельефа поверхности. Результирующая структура – «дерево» сросшихся сверхпроводящих кристаллитов фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ интересна тем, что достигается совершенная взаимная ориентация составляющих «дерево» кристаллитов, что является жизненно-важным для сверхпроводящих материалов.



«Тесное соседство». Поверхностный рельеф как «геометрическое поле», управляющее ростом кристаллитов (*оптическая микроскопия в поляризованном свете*). Изображенные на картинке кристаллы представляют собой сверхпроводящий купрат иттрия и бария $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, находящийся на подложке из сплава серебро-палладий, которая обладает определенной структурой – рельефом поверхности. Происхождение полос на поверхности кристаллов связано с формированием двойниковых дефектов, которые возникают в ферроэластике $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ из-за нестехиометричности сверхпроводящего купрата по кислороду и появляются в результате фазового перехода 2 рода типа «порядок-беспорядок» при окислении кристаллов. Сам внешний вид кристаллов говорит о многом – наличие двойниковых дефектов подтверждает, что кристаллы прошли стадию окисления и обладают сверхпроводящими свойствами, а также то, что они ориентированы совершенно определенным образом – с осью «с», направленной строго вверх, и осями «а» и «b», расположенными параллельно соответствующим граням кристалла. Именно такое, достигнутое искусственно (за

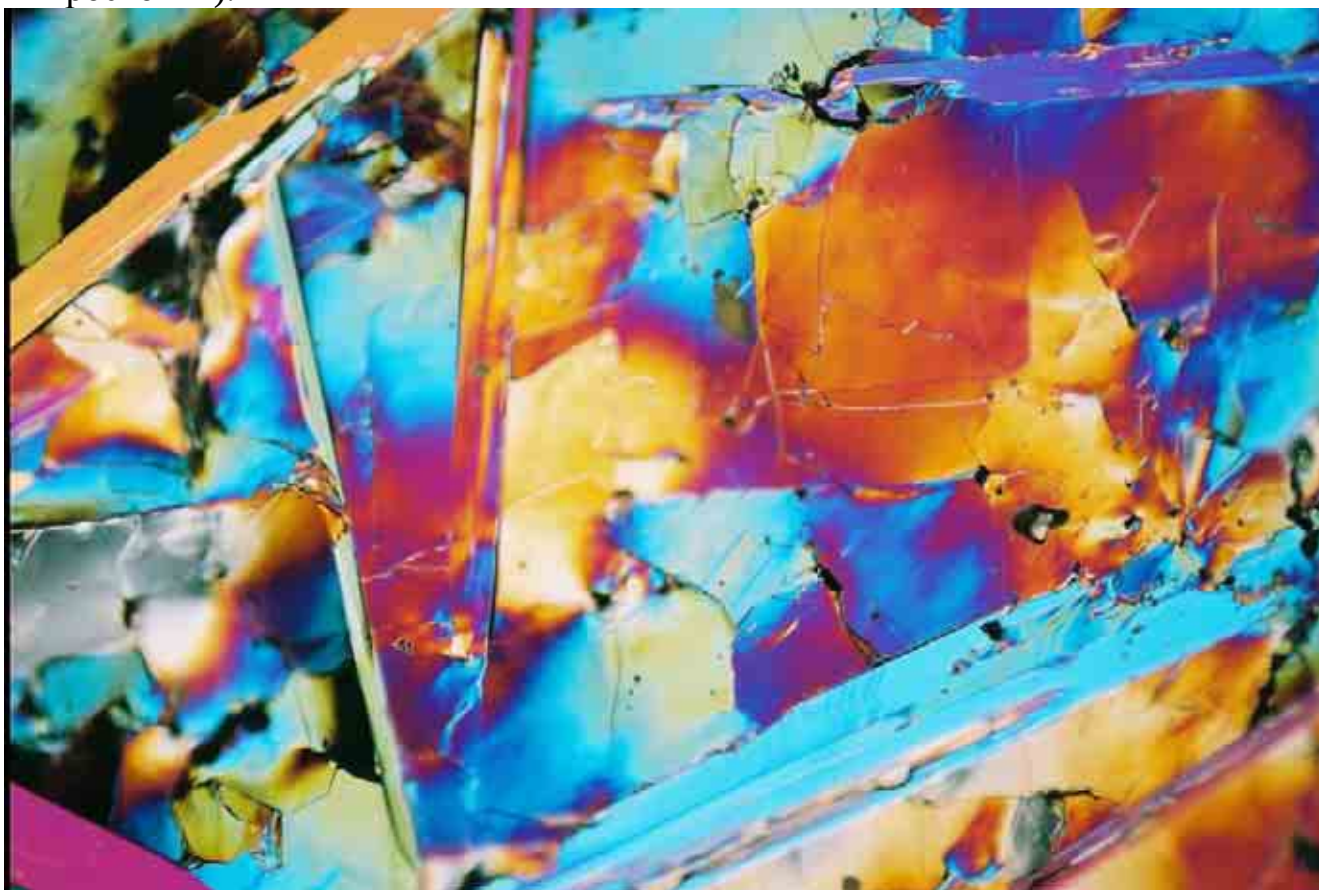
счет полосчатого рельефа поверхности), расположение кристаллов наиболее выгодно с точки зрения реализации транспортных сверхпроводящих характеристик, поскольку ВТСП фазы обладают высокой кристаллографической анизотропией свойств. Кристаллы окружены дисперсными зелеными частицами; это обычный цвет фазы Y_2BaCuO_5 , являющейся полупродуктом при кристаллизации сверхпроводящей фазы из расплава за счет перитектической реакции – одного из механизмов образования крупнокристаллических многокомпонентных материалов.



Самопроизвольное текстурирование висмут-содержащих ВТСП на поверхности серебряных цилиндров. Левый цилиндр не имел искусственного рельефа и не покрыт слоем сверхпроводника. Правый цилиндр имел двусторонний рельеф и поэтому покрыт крупнокристаллической ВТСП-пленкой с винтообразной текстурой с обеих сторон.



Ориентированный рост колонии кристаллитов висмут-содержащих сверхпроводящих купратов состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ на серебряной подложке с продольным поверхностным рельефом (параллельные канавки, электронная микроскопия).

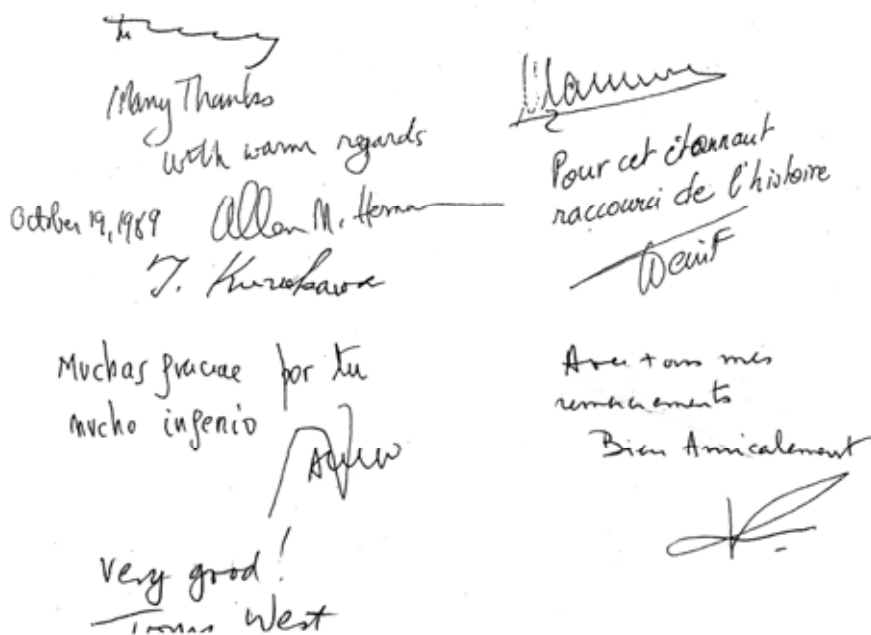


Хаотичный рост кристаллитов висмут-содержащих сверхпроводящих купратов состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ при кристаллизации перитектического расплава в результате охлаждения (Б.П.Михайлов, ИМЕТ РАН).

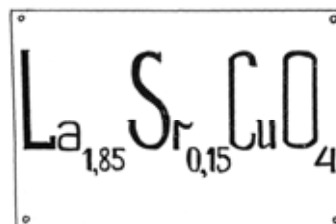
ИЗ ИСТОРИИ РАЗВИТИЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ (В ТОМ ЧИСЛЕ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ)

Н.Н.Олейников

Профессор МГУ, член-корреспондент РАН



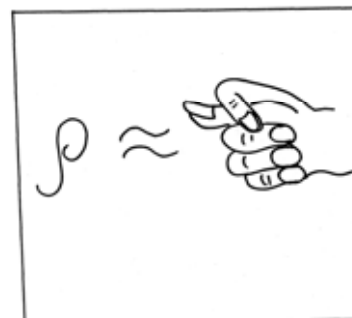
Пред Вами известный оксидный состав,
Который недавно пред нами представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза,
А многих ученых довел до экстаза.



А вот перед Вами ученый голландец,
Который отплясывал как африканец
И пел, и кричал, и свистел словно чиж,
Когда вместо омов увидел он ... шиш.



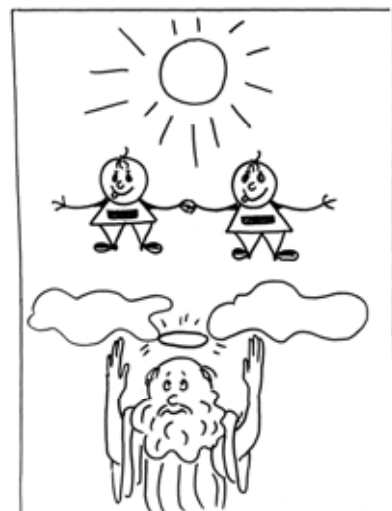
Шиш также имеет известный состав,
Который недавно пред нами представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза,
А многих ученых довел до экстаза.



А вот перед Вами те два электрона,
Которые Купером объединены.
Витают в пространстве, и черт им не брат,
Летают как пара сиамских близнят.

Летают они и во ртути голландца,
Стремясь подчеркнуть всем
Стремительность танца.

Наполнен их танцем известный состав,
Который недавно пред нами представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза,
А многих ученых довел до экстаза.



А вот перед Вами Шаплыгин из ИОНХа,
Который похож на голодного волка.
Впервые им в мире получен купрат,
Но этому Игорь, поверьте, не рад.

Ведь все это начали Купера пары,
Которые сняв резистивности чары
Витают в пространстве, и черт им не брат,
Летают как пара сиамских близнят.

Продолжил все это проклятый голландец,
Который отплясывал как африканец,
И пел, и плясал, и свистел словно чиж,
Когда вместо омов увидел он шиш.

Шиш также имеет известный состав,
Который недавно пред нами представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза,
А многих ученых довел до экстаза.



Фолло вы в нустам мей-
Синяки теперь кесу...

Mann

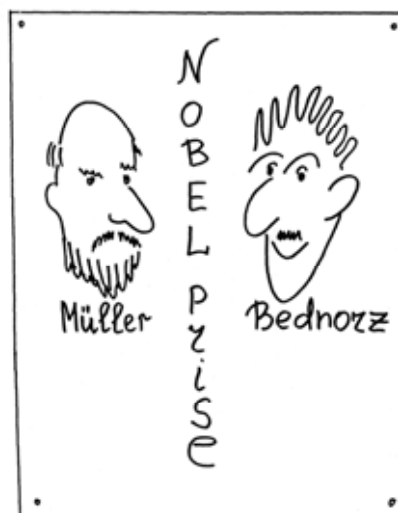
Вот Беднорц и Мюллер сейчас перед Вами.
О премии Нобеля - знаете сами.
Грозит им в науку на пару войти
И всем их зубрить, как Дюлонга и Пти.

Зубрить всем придется того, что из ИОНХа,
Который похож на голодного волка.

Зубрить всем придется про Купера пары,
Которые рвут резистивности чары.

Голландца зубрить, уж хотишь-не хотишь,
Который впервые рассматривал шиш.

Зубрить всем придется известный состав,
Который недавно пред нами представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза,
А многих ученых довел до экстаза.



А вот перед нами китайская пара.
Поверьте, наделала пара немало.
За ней Тараскон и, конечно, Маеда.
Пожалуй, что к ним соберусь и поеду.

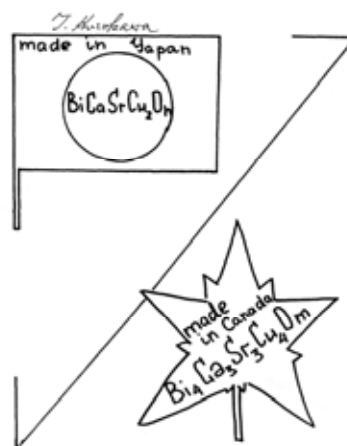
Поеду к Беднорцу и Мюллеру сразу,
Которые были причиной экстаза.

Проведаю также того, что из ИОНХа,
Который похож на голодного волка.

С почтением взгляну я на Купера пары,
Которые рвут резистивности чары.

Голландца припомню, ну как его бишь?
Который впервые рассматривал шиш.

Припомню я также известный состав,
Который пред нами недавно представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза,
А многих ученых довел до экстаза.



А вот перед Вами и Херманн Ален.
Гуляет в тиши Арканзасских аллей.
Из всех элементов привлек его таллий.
Надеюсь, о нем Вы, конечно, слыхали.

Читали у Кристи еще, у Агаты,
Что таллий симптомов дает многогато,
Что таллий хорош при сведении счетов...
Но, в общем, хорош он еще для чего-то.

Он нужен затем, чтоб повесить те-це!
Смотрю, Тараскон изменился в лице.

Маеда сражен. И китайская пара,
Которая, знаем, создала немало.

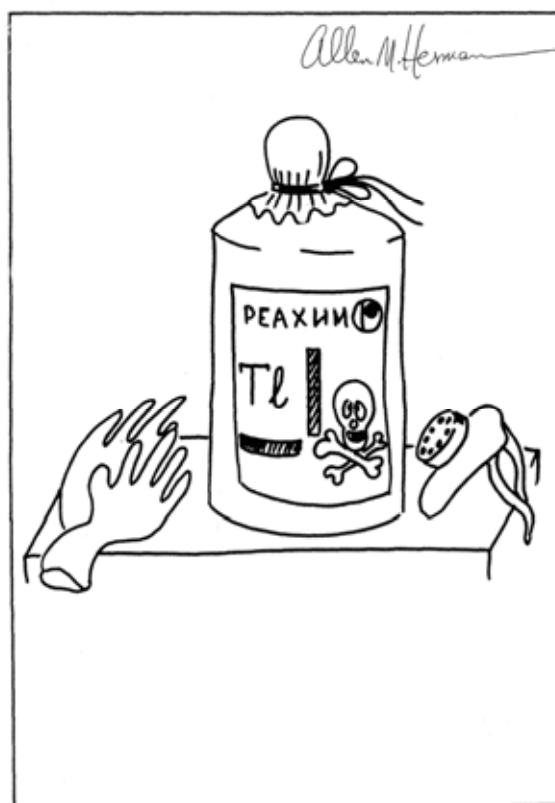
Волнуются Беднорц и Мюллер на пару,
Которые были причиной скандала.

Убит наповал тот, который из ИОНХа,
Который похож на голодного волка.

Тесней прижимаются Купера пары,
Чтоб раньше прорвать резистивности чары.

Голландец в нокауте. Как его...бишь?
Который впервые рассматривал шиш.

Бледнеет, тускнеет известный состав,
Который недавно пред нами представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза
И многих ученых довел до экстаза.



А вот перед Вами и сам Третьяков.
Каков на картинке - и в жизни таков.

Конечно, он читит Тараскона с Маедой,
К последнему, кстати, намерен поехал.

Конечно же, читит он китайскую пару,
Которая, знаем, создала немало.

Он читит и Беднорца, и Мюллера сразу,
Которые были причиной экстаза.

Конечно, он читит "Арканзасское чудо",
Но верит, что нам если нужно - то будет.

Во что уж не верит вот тот, что из ИОНХа,
Который похож на голодного волка.
Во что те не верят, что Купера знают,
Труды же голландца совсем не читают.

А чтут лишь известный оксидный состав,
Который недавно пред нами представ,
Нарушил законы, включая и Ома,
И многих ученых довел до дурдома.

А вот перед вами тандем из России.
Теперь их все знают. Любого спросите.
Их ртуть привлекла. А ведь ртуть - не
подарок.

Таит в себе массу серьёзных загадок.
Но смело со ртутью пошли на рекорд.
Весь мир услышал их победный аккорд.

Голландец услышал!
Ну, как его... бишь?
Который впервые рассматривал шиш.

Сражён был вон тот,
Ну, который из ИОНХа,
Который похож на голодного волка.

Руками разводят
И Беднорца, и Мюллера:
Куда же российские Мэтры шагнули?

Китайская пара
В затылках чесала.
И только шептала:
Да, это не мало.

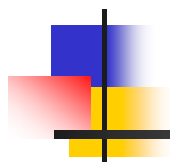
Маеда поехал с визитом в Канаду.
Придя к Тараскону, сказал он: Не надо!
Не надо! Не надо за сердце руками.
Ведь были когда-то и мы рысаками.

И слышал я также,
Что Херман Ален
От горя уехал с родимых аллей.

Да, Купера пары уж сжаты донельзя
Меж ними уже и комар не пролезет.

Всё больше бледнеет известный состав,
Который когда-то пред нами представ,
Умы взбудоражил как ритмика джаза
И многих учёных довел до экстаза.

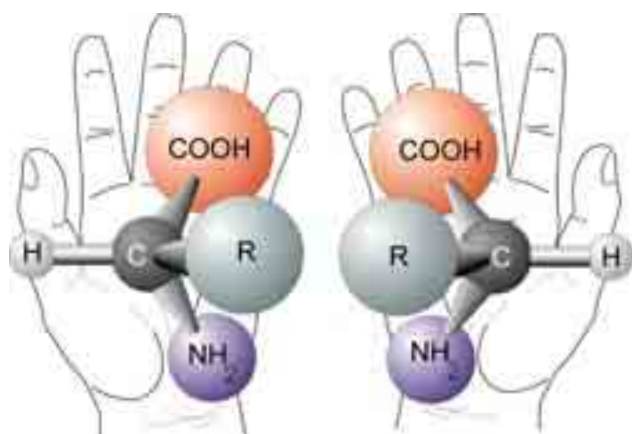




10.БИОМАТЕРИАЛЫ

Рисунок из «молекул жизни»

Органо - неорганические гибридные материалы обладают необычным сочетанием химических и физических свойств, принципиально важных для конструирования биоимплантантов, биосенсоров и лекарственных препаратов пролонгированного действия.



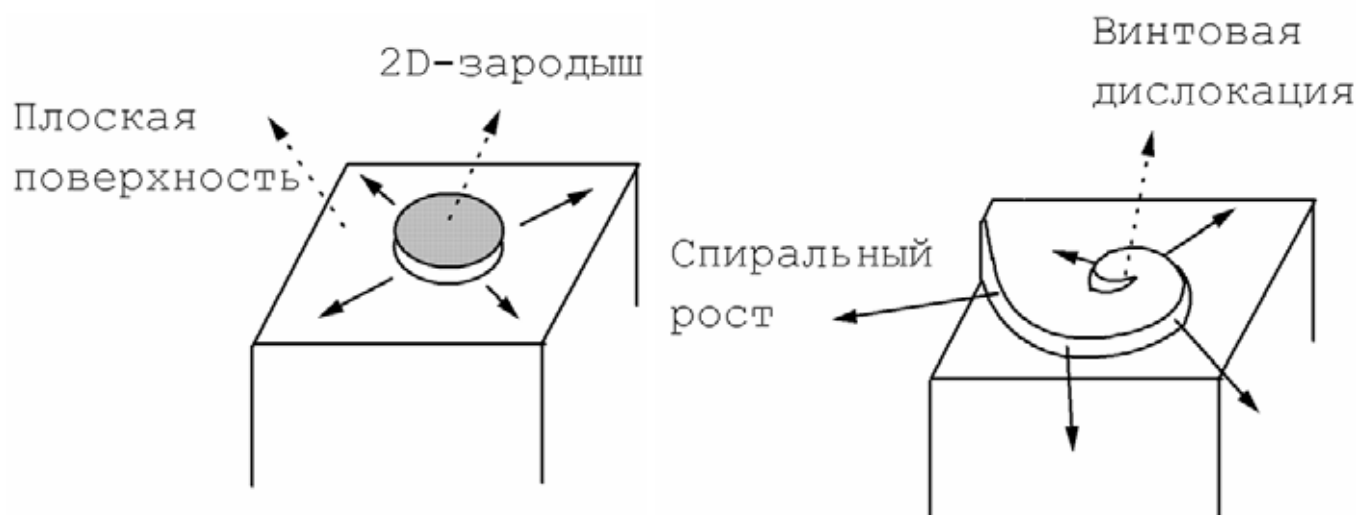
Оптические изомеры - хиральные, лево- и правовращающие молекулы, являющиеся зеркальным отражением друг друга.

Особый интерес уделяется наноструктурированию и предпочтительной иммобилизации биологических молекул на различных поверхностях для создания новых «умных» устройств, которые могут быть использованы для клинического

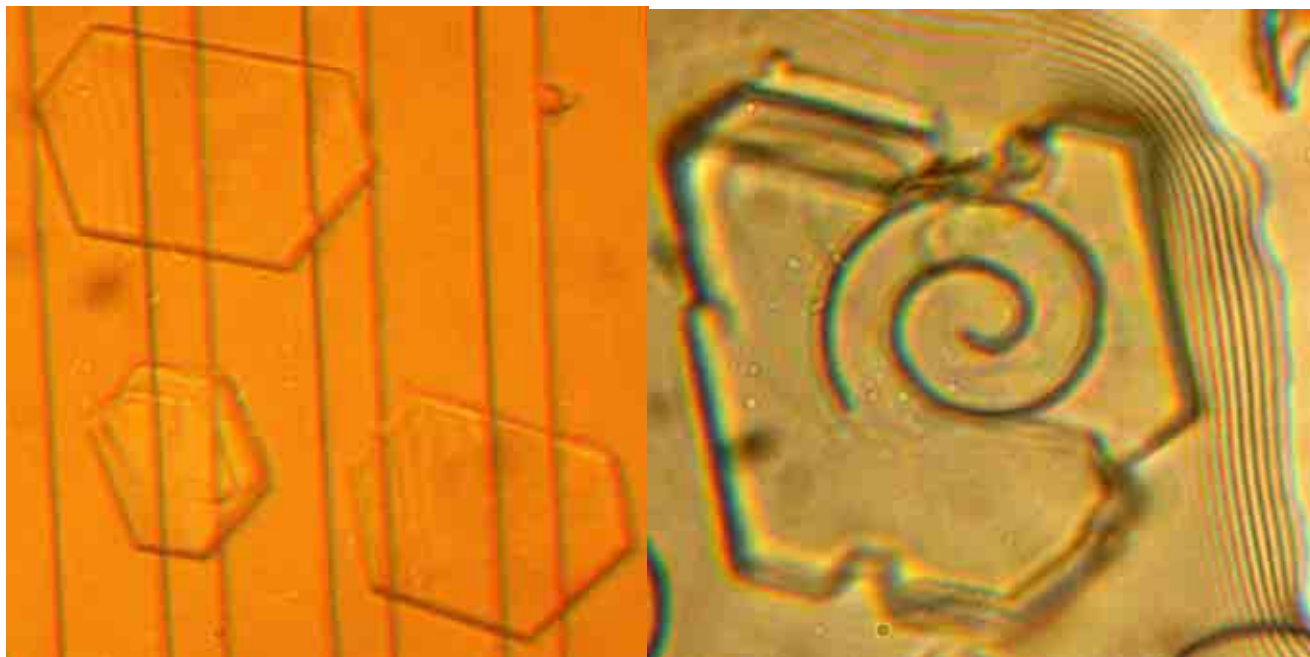
тестирования, скрининга, создания хиральных меток и специфических к антителам рецепторов, а также для установления связи «структура – функция».

Большая биологическая важность, хиральность и амфифильность в сочетании с низким молекулярным весом и относительной простотой молекулярной структуры делают аминокислоты одним из наиболее подходящих модельных объектов, являющихся типичными представителями природных биологически-активных веществ, структурными единицами ДНК и белков. Таким образом, изучение кристаллизационных свойств аминокислот может дать значительную информацию о взаимодействиях более крупных биомолекул.

Среди множества факторов, управляющих кристаллизацией биомолекул, - таких как температура, тип растворителя, пересыщение раствора и присутствие добавок – искусственный рельеф может играть очень важную роль, внося изменения в кинетику кристаллизации, морфологию кристаллов и полиморфизм, однако эти эффекты остаются малоизученными. Элементы микрорельефа существенно влияют на кристаллизацию аминокислот. Симметричный полосчатый рельеф выстраивает кристаллы аминокислот вдоль стенок канавок, тогда как асимметрический спиральный рельеф вызывает изменения в габитусе кристаллов.



Островковый (слева) и спиралевидный (справа) механизмы роста граней кристалла. Для реализации второго, более быстрого, механизма требуется наличие дефектов (винтовых дислокаций), которые, в частности, образуются при механической деформации кристалла, в том числе, и при встрече растущего кристалла с препятствием.



Различия в морфологии кристаллитов аминокислот, растущих на кремниевых подложках с симметричным (полосчатым, слева) и асимметричным (спиралевидным, хиральным, справа) рельефом поверхности. Только во втором случае образуется ростовая спираль.

Типичным для аминокислот является ростовой механизм «зародыш-над-зародышем» (островковый рост). В присутствии спирального рельефа механизм роста может изменяться и грани растут по механизму спирального роста, приводящего к более быстрому образованию кристаллов.

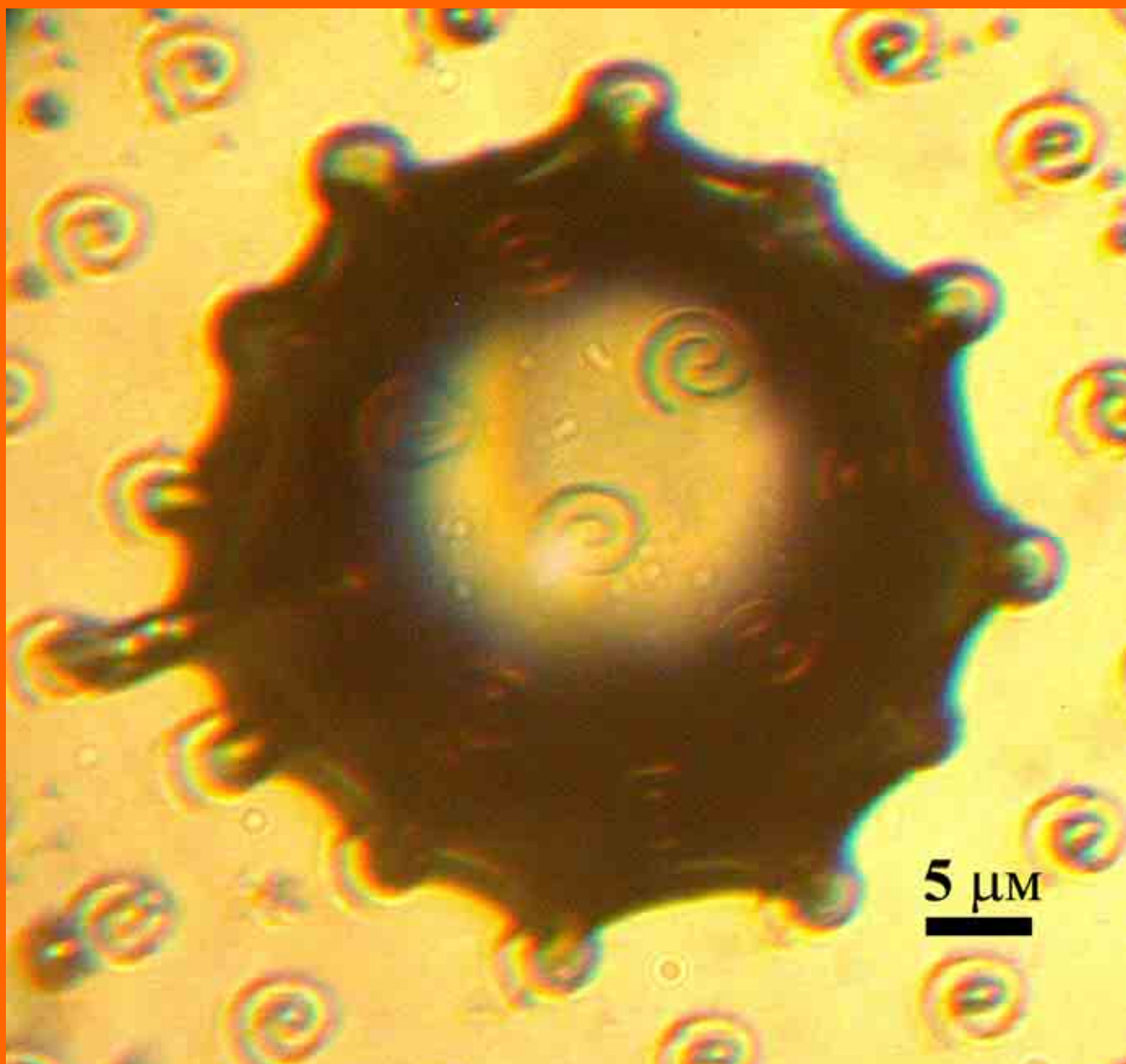
Понимание возможных механизмов формирования наблюдаемых форм роста может быть достигнуто с учетом специфических изменений, вызванных присутствием искусственного рельефа и его влияния на элементарные акты зародышеобразования, роста индивидуальных

кристаллов и взаимодействия кристаллитов, растущих в ансамбле, искусственно ограниченном в своем росте.

**д.х.н. Е.А.Гудилин,
асп. А.В.Григорьева,
группа функциональных материалов**

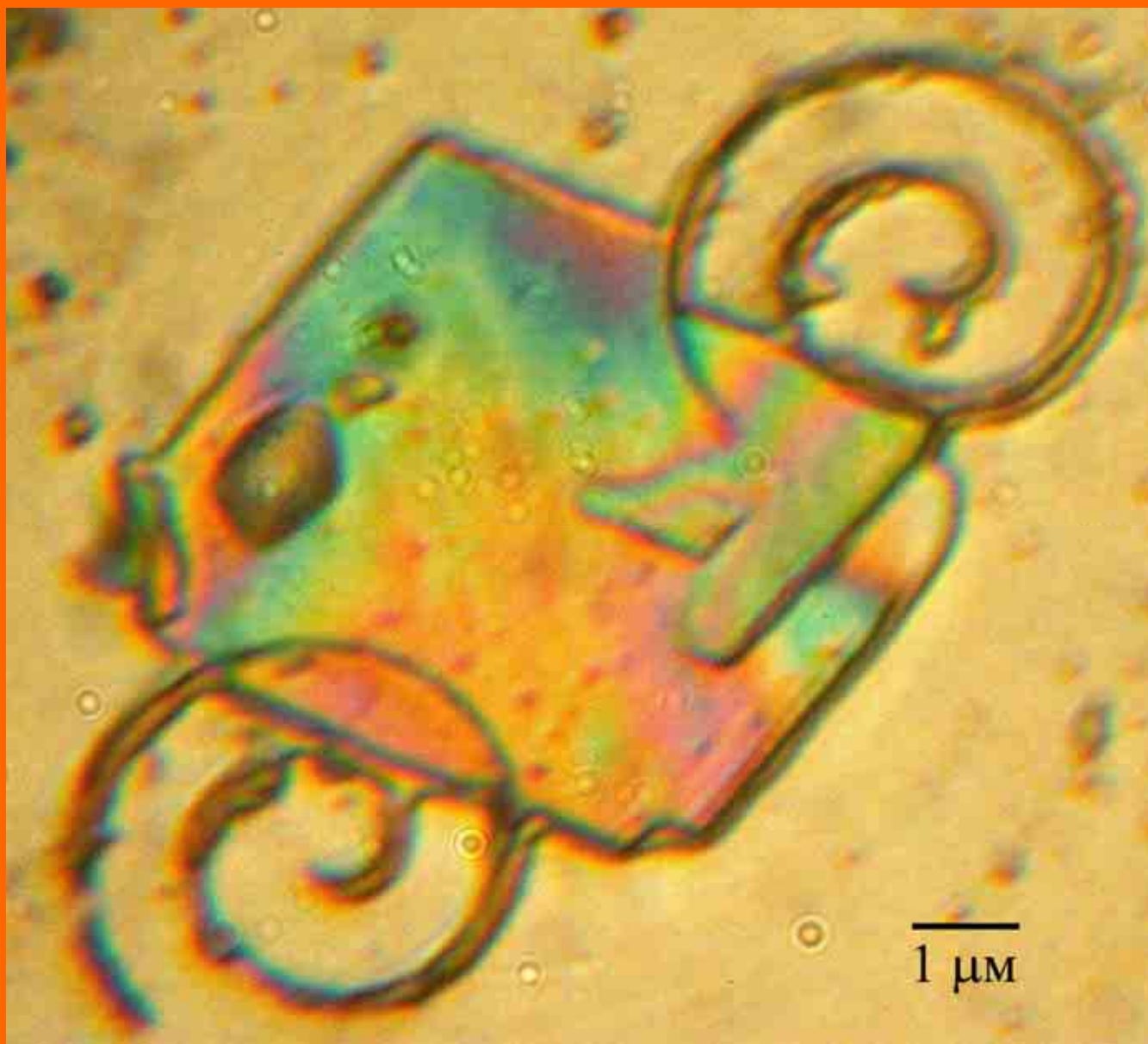
A.V.Grigorieva, E.A.Goodilin,
E.I.Givargizov, Y.D.Tretyakov, Crystallization
of aminoacids on substrates with superficial
chiral reliefs, Mend. Commun., n.4, 2004, pp.
150-153.

«Медуза». Капля водного раствора аминокислоты L-валина, обладающая анизотропной формой, после напыления «росы» на кремниевую подложку с хиральным (асимметричным) рельефом поверхности (размер поверхностных спиралей, полученных фотолитографией и создающих «жидкостные щупальца» «медузы», составляет 5 микрон в ширину и около 1 микрона в высоту). (оптическая микроскопия в конфигурации «на отражение»). Наблюдение анизотропной смачиваемости поверхности при существовании поверхностного рельефа.



«Колыбель новорожденного кристалла». Взаимодействие растущего зародышевого кристалла аминокислоты L-валина с хиральным (несимметричным, спиралевидным) поверхностным рельефом (оптическая микроскопия в конфигурации «на отражение» в поляризованном свете). Физический контакт кристалла с ветвями двух рельефных спиралей, составляющих часть поверхностного рельефа кремниевой пластинки-подложки, приводит к деформации «зажатого кристалла», возникновению механических

напряжений и, как следствие, к генерации нового ростового слоя, который виден справа на поверхности кристалла около точки его контакта со спиралью. Открыта возможность нового подхода по управлению процессами биокристаллизации – взаимодействие растущих кристаллитов с несимметричным поверхностным рельефом приводит к изменению режима (механизма) роста отдельных кристаллитов, скорости их роста и морфологии, что может позволить разделять оптические изомеры биологически активных веществ.

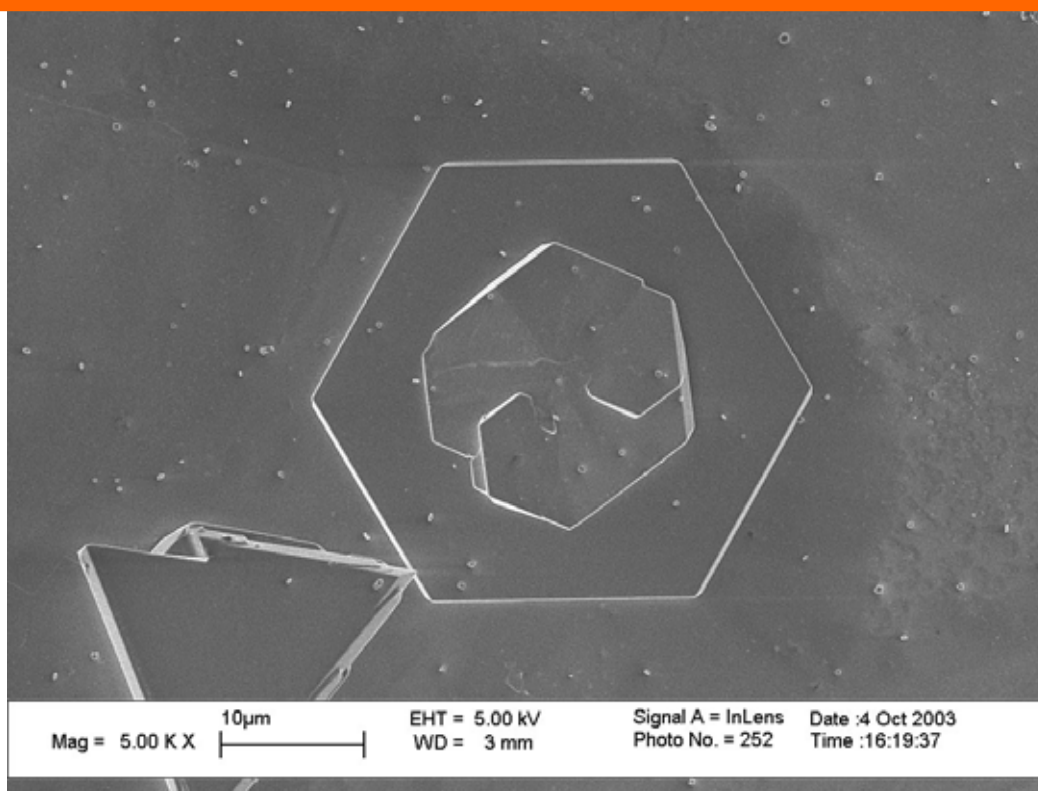
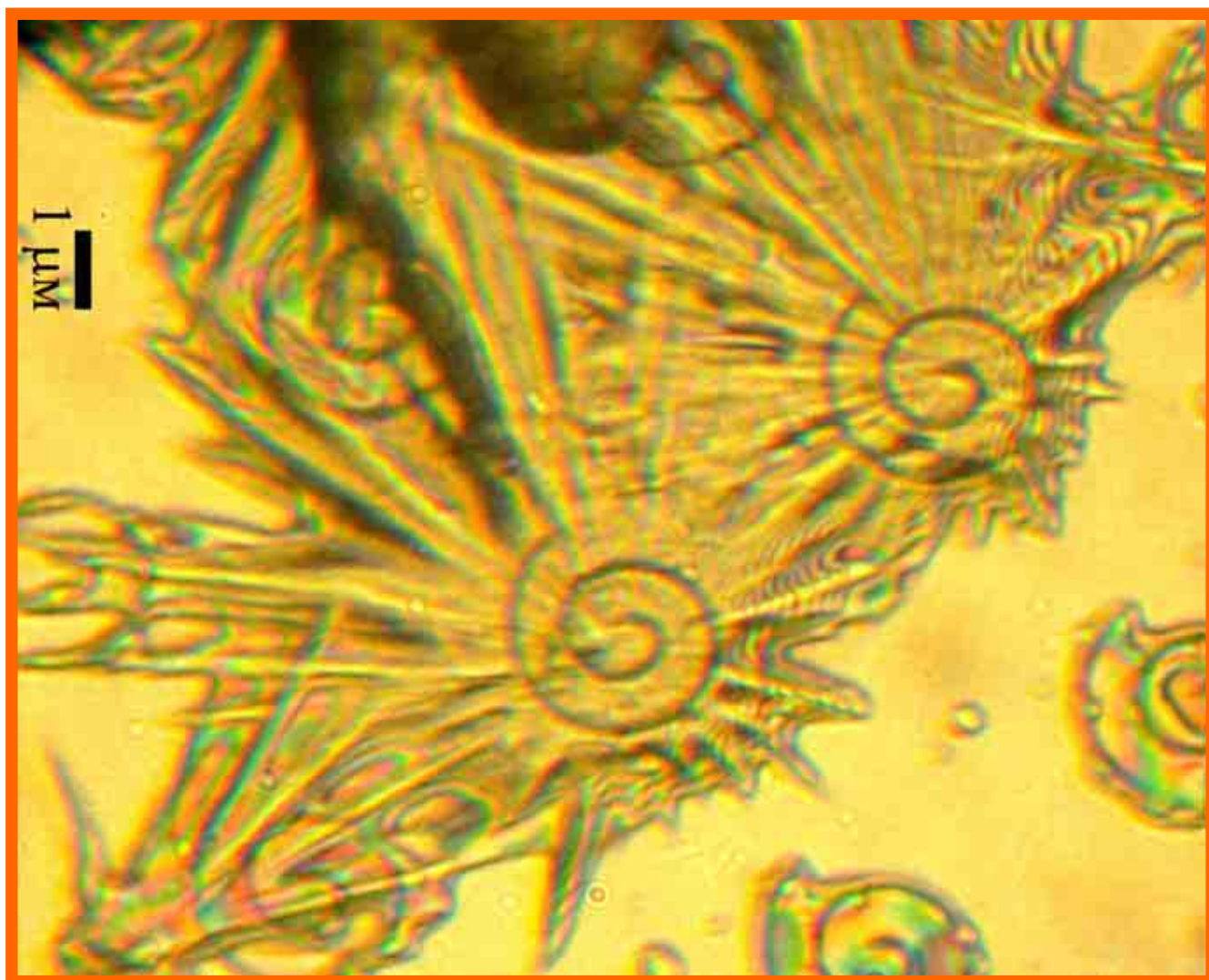


«Анизотропный микрореактор с «первичным бульоном». Анизотропное смачивание подложки с искусственным рельефом приводит к образованию капель раствора аминокислот («первичного бульона») анизотропной формы (*оптическая микроскопия в конфигурации «на отражение»*). Подобные капли выступают в качестве своеобразного «микрореактора» с маточным раствором, в котором происходит кристаллизация органического вещества. Искусственно достигаемая асимметричность капли приводит к росту кристаллов аминокислот асимметричной формы (в данном случае на поверхности кристалла формируется ростовой слой, закрученный вправо), что может быть использовано на практике

для разделения «оптических антиподов» (изомеров). Радужные полосы при съемке возникают из-за интерференции света в тонком слое жидкости.



«Аминозвезды». Образование кристаллов аминокислоты L-лизина на элементах искусственного рельефа поверхности (спирали) при кристаллизации из искусственно осажденных капель «росы» (*оптическая микроскопия в конфигурации «на отражение»*). Любой дефект идеально гладкой поверхности благоприятствует протеканию гетерогенного зародышеобразования из-за снижения энергетического барьера образования зародышевых кристаллов. Поверхностный рельеф представляет собой периодически расположенные рельефные спирали, наличие которых вызывает формирование первых кристаллов именно на элементах искусственного рельефа. Образование кристаллов происходит, тем не менее, при достаточно больших пересыщениях в системе из-за органической природы кристаллизующего вещества. В силу этого рост уже образовавшихся кристаллов происходит с большой скоростью и приводит к образованию неравновесных форм кристаллов, имеющих большое число граней («звезды»). Показана возможность контролируемой кристаллизации веществ органической или биологической природы непосредственно на элементах искусственного рельефа.



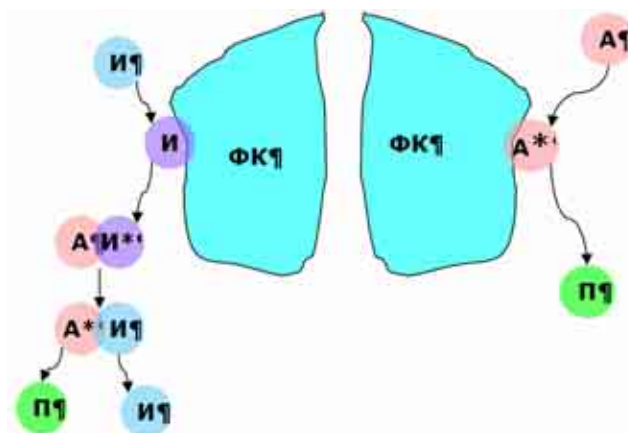
Изменение направлений ориентации эмбриокристаллов PbJ_2 , формирующихся на поверхности первичных пластинчатых кристаллов иодида свинца в присутствии адсорбированных на поверхности D или L- изомеров аминокислот.

Убийцы грязи

Проблемы экологической безопасности в последнее время привлекают значительное внимание общества. В самом деле, если окружающая нас среда будет малопригодна для обитания, на обеспечение самых необходимых потребностей человека будут расходоваться огромные финансовые и производственные ресурсы. Так, если расходы на жизнеобеспечение каждого из нас будут сопоставимы с расходами на обеспечение современных космонавтов, жить на Земле будет экономически нецелесообразно. Поэтому даже скромная по масштабам экономия на охране окружающей среды при современном уровне производства в будущем может обернуться многомиллиардными расходами.

Самым необходимым ресурсом для человечества является вода. В самом деле, без воды не только производство, но и само существование человека просто невозможно. На протяжении последних 20 лет на Земле наблюдается недостаток пресной воды. В первую очередь это связано с увеличением численности населения, ведь помимо роста прямого потребления воды растет и потребность в товарах, а значит и их производство, а промышленные стоки, содержащие отходы, делают непригодными или опасными для употребления существенные объемы пресной воды. Большую опасность может представлять и биологическое загрязнение воды, способное вызвать масштабные эпидемии и гибель большого количества людей. Для очистки воды от загрязнений (в первую очередь органических) сейчас используются озонирование, хлорирование, электрохимическое окисление, окисление с помощью перманганата калия и перекиси водорода. Однако все эти методы достаточно дороги в эксплуатации, а некоторые из них (например, хлорирование) и вовсе небезопасны. Поэтому в последнее время значительное внимание ученых уделяется исследованию возможностей фотокаталитической очистки воды.

Фотокатализ – процесс окисления или восстановления органических соединений или неорганических ионов, который происходит при участии фотокатализатора под действием света. При этом окисление может происходить как прямо на поверхности фотокатализатора (рисунком справа – примесь А садится на поверхность катализатора, окисляется и превращается в безвредный продукт П), так и в растворе (в этом случае сначала на поверхности фотокатализатора окисляется промежуточное соединение – интермедиат (И) – например, гидроксид ион до гидроксид радикала, – который затем в растворе окисляет примесь А до безопасного продукта П – рисунок слева).



Принцип действия фотокатализатора

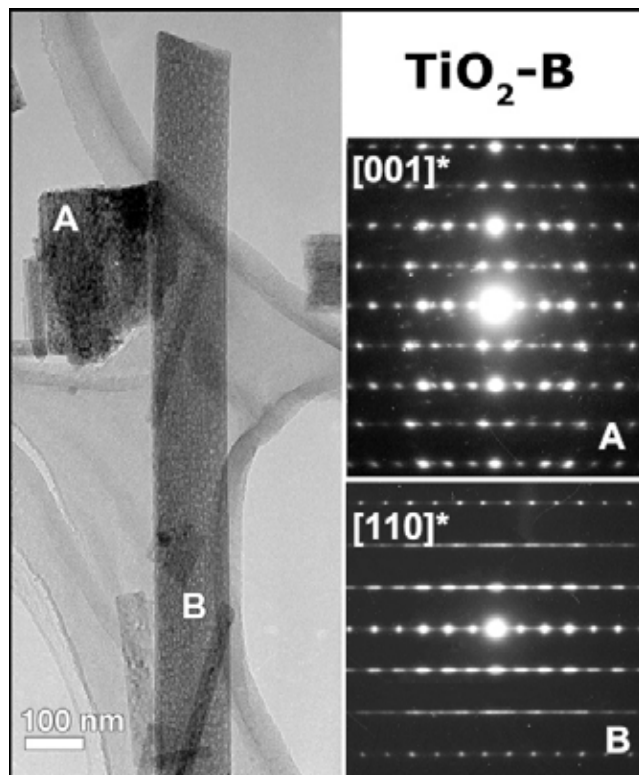
Фотокатализатором может быть только полупроводник с шириной запрещенной зоны, большей, чем энергия окисления или восстановления продукта или интермедиата. Окислительно-восстановительные реакции на его поверхности происходят при участии свободных носителей заряда – электронов и дырок, генерируемых при поглощении квантов света с энергией, превосходящей ширину запрещенной зоны. Наиболее известными фотокатализаторами являются TiO_2 и ZnO . Известно также, что фотокаталитическую активность могут проявлять SnO_2 , CeO_2 и другие соединения.

Вследствие того, что окислительно-восстановительные реакции происходят на поверхности материала, одним из основных требований, предъявляемых к фотокатализаторам, является наличие развитой поверхности. Таким образом, именно нанодисперсные полупроводниковые порошки представляют собой наиболее перспективные катализаторы фотохимического разложения органических примесей в воде. Так, один из наиболее известных в настоящее время фотокатализаторов, Degussa P25, получаемый пиролизом аэрозолей соединений титанила, является нанокристаллическим материалом с величиной удельной поверхности, равной 30-40 $\text{м}^2/\text{г}$.

Другим существенным фактором, оказывающим влияние на фотокаталитическую активность полупроводниковых материалов, является степень их кристалличности. Известно, что наличие структурных дефектов способствует значительному снижению времени жизни свободных носителей заряда и, как следствие, фотоактивности. Наличие высокой удельной поверхности и хорошей кристалличности материала являются до некоторой степени противоречащими друг другу требованиями, таким образом, проблема синтеза материалов,

удовлетворяющих всем перечисленным условиям, весьма актуальна.

Для возможности практического использования фотокатализаторы должны не только быстро разлагать органические примеси, но и сами не загрязнять окружающую среду. Наночастицы размером 10-20 нм имеют огромную удельную поверхность, но с водой образуют устойчивую суспензию, и извлечь их из воды очень сложно даже с использованием центрифугирования.



Наностержни TiO_2 , полученные гидротермальным методом

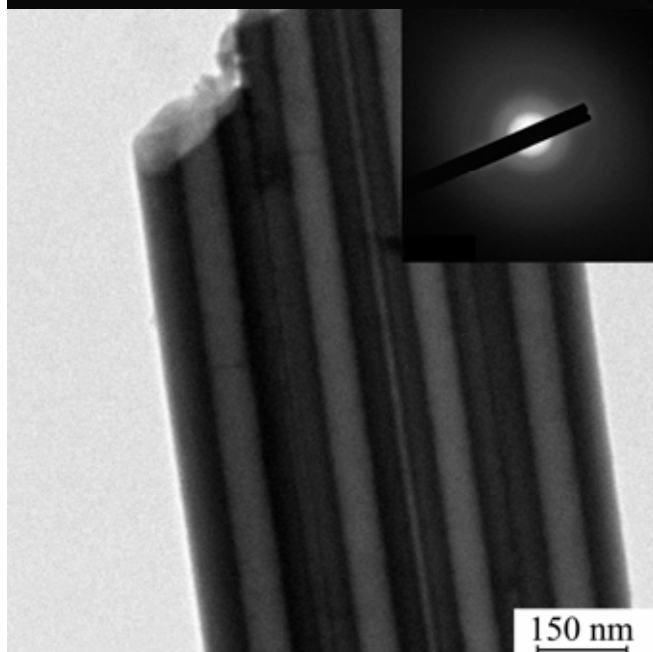
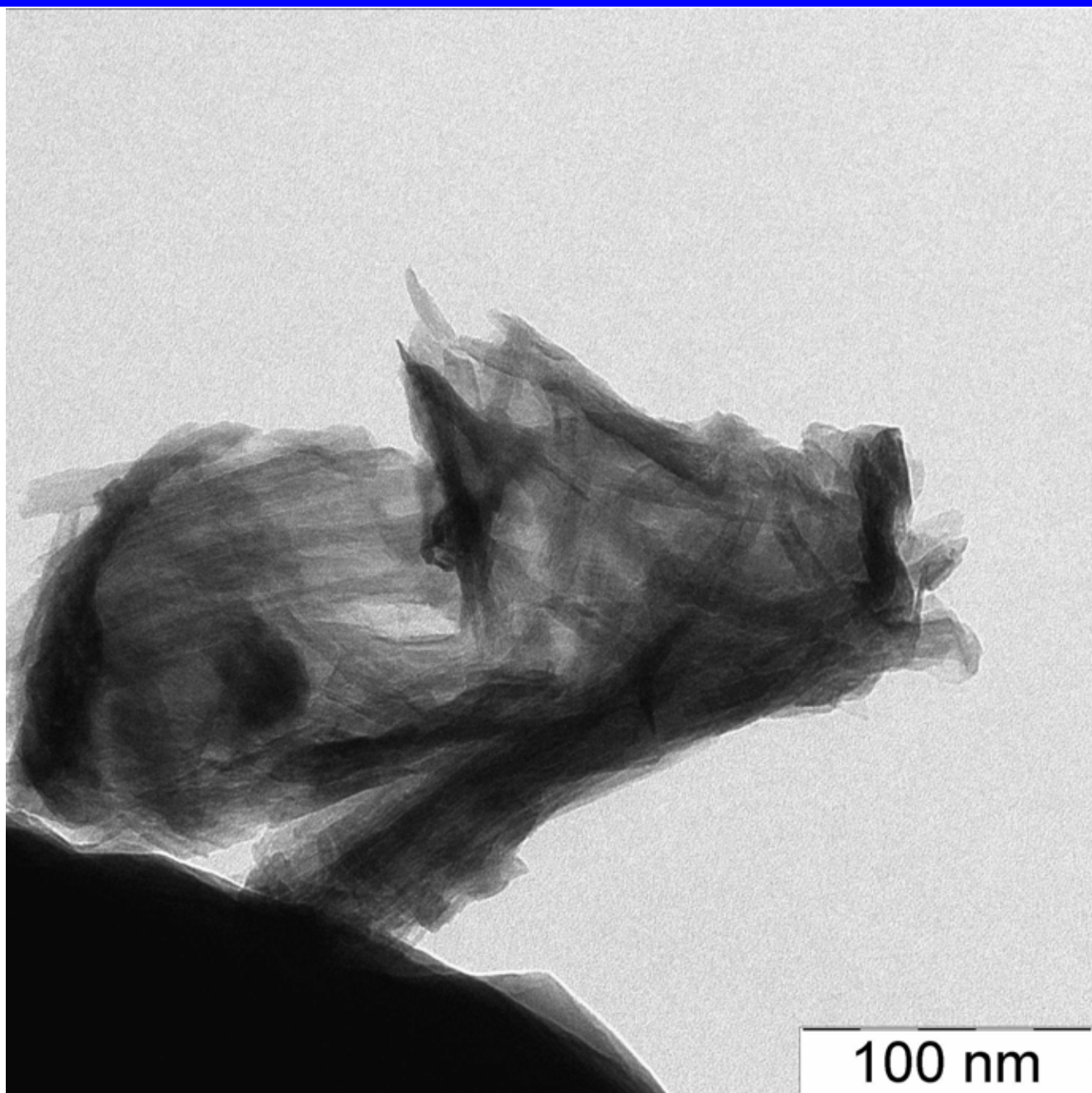
В настоящее время наиболее широкое применение диоксид титана (нанопорошки и аэрогели) находит в качестве фотокатализаторов в таких областях, как очистка сточных вод; дезинфекция (операционные комнаты); самоочищающиеся покрытия (машинные ветровые стекла); защитные покрытия для мрамора и др. Нанокристаллические 1D-наноструктуры TiO_2 являются перспективными материалами для создания наноразмерных электронных, оптических и механических устройств с такими областями применения, как создание газовых сенсоров, прозрачных магнитных покрытий, литий - ионных батарей, электрохромных приборов и др.

д.х.н. Б.Р.Чурагулов,
группа гидротермального синтеза
к.х.н. А.Н.Баранов,
ст. О.А.Ляпина

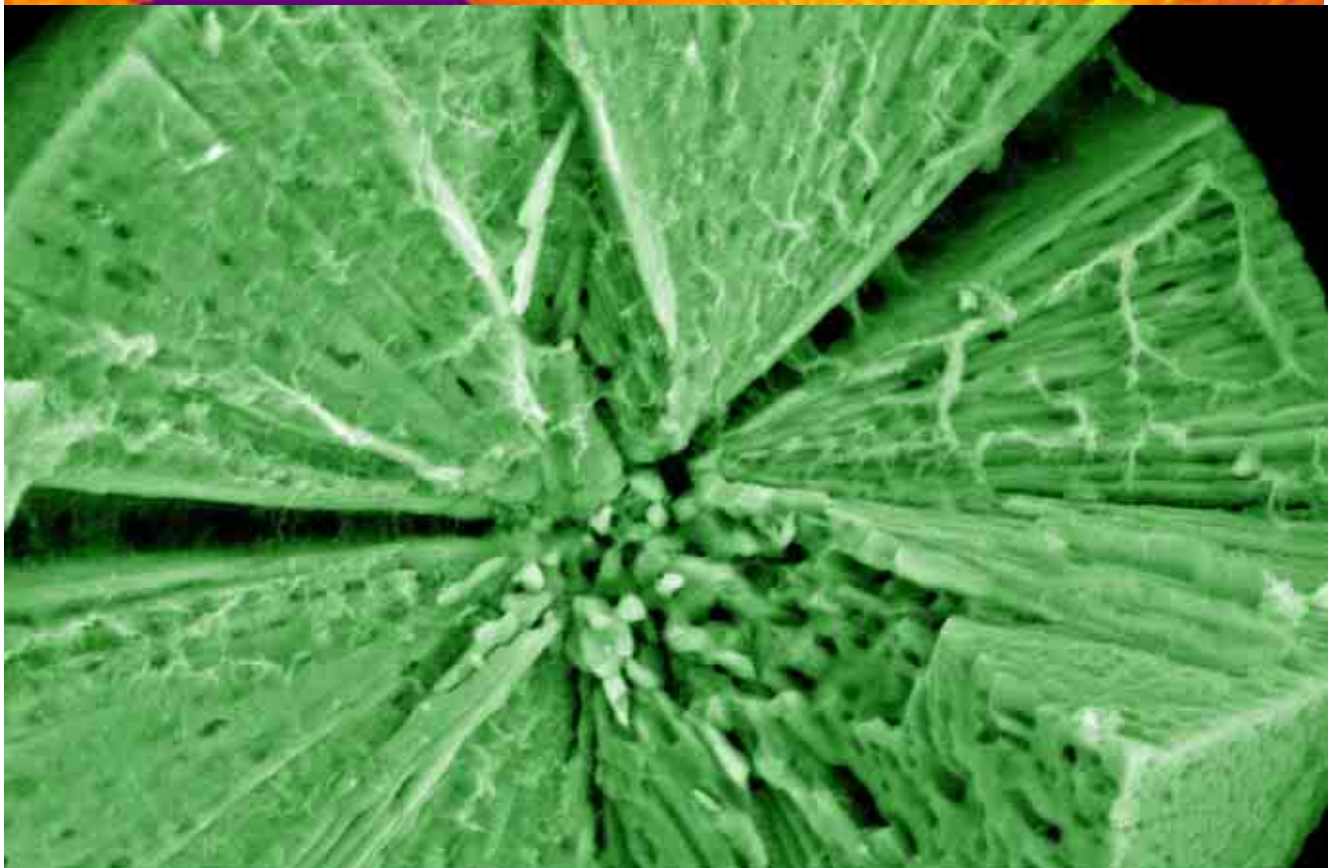
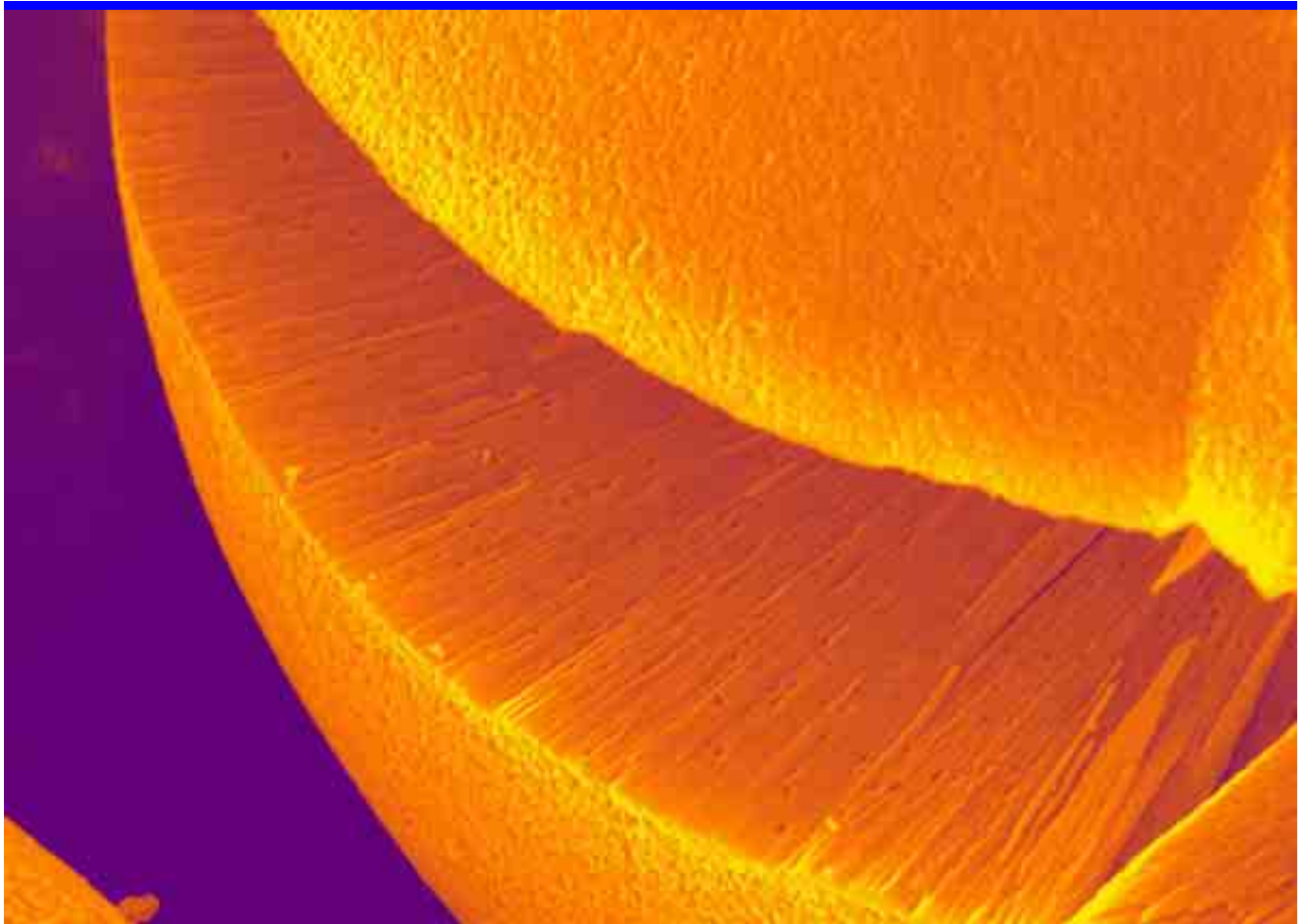
Yu.V.Kolen'ko, A.V.Garshev, B.R.Churagulov. Photocatalytic activity of sol-gel derived titania converted into nanocrystalline powders by supercritical drying. // J.Photochem.Photobiol. A: Chemistry. 2005. V. 172. P. 19-26.

Yury V. Kolen'ko, Anton I. Gavrilov, Alexei V. Garshev, Oleg I. Lebedev, Bulat R. Churagulov, Kirill A. Kovnir, Structural, Electronic, and Photocatalytic Properties of Nanosized Mesoporous $\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-x}$ Solid Solution Prepared by Supercritical Drying. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 20303-20309.

Yury V. Kolen'ko, Kirill A. Kovnir, Anton I. Gavrilov, Alexei V. Garshev, Oleg I. Lebedev, Bulat R. Churagulov, Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanorods of Various Titanates and Titanium Dioxide. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 4030-4038.



Агрегат нанотрубок из диоксида титана, полученных в год красной свиньи (2007 г.) с помощью гидротермальной обработки (вверху). Пучок нанотрубок – фрагментов пленки пористого диоксида титана, полученного анодированием, после механического разрушения пористого слоя (слева).



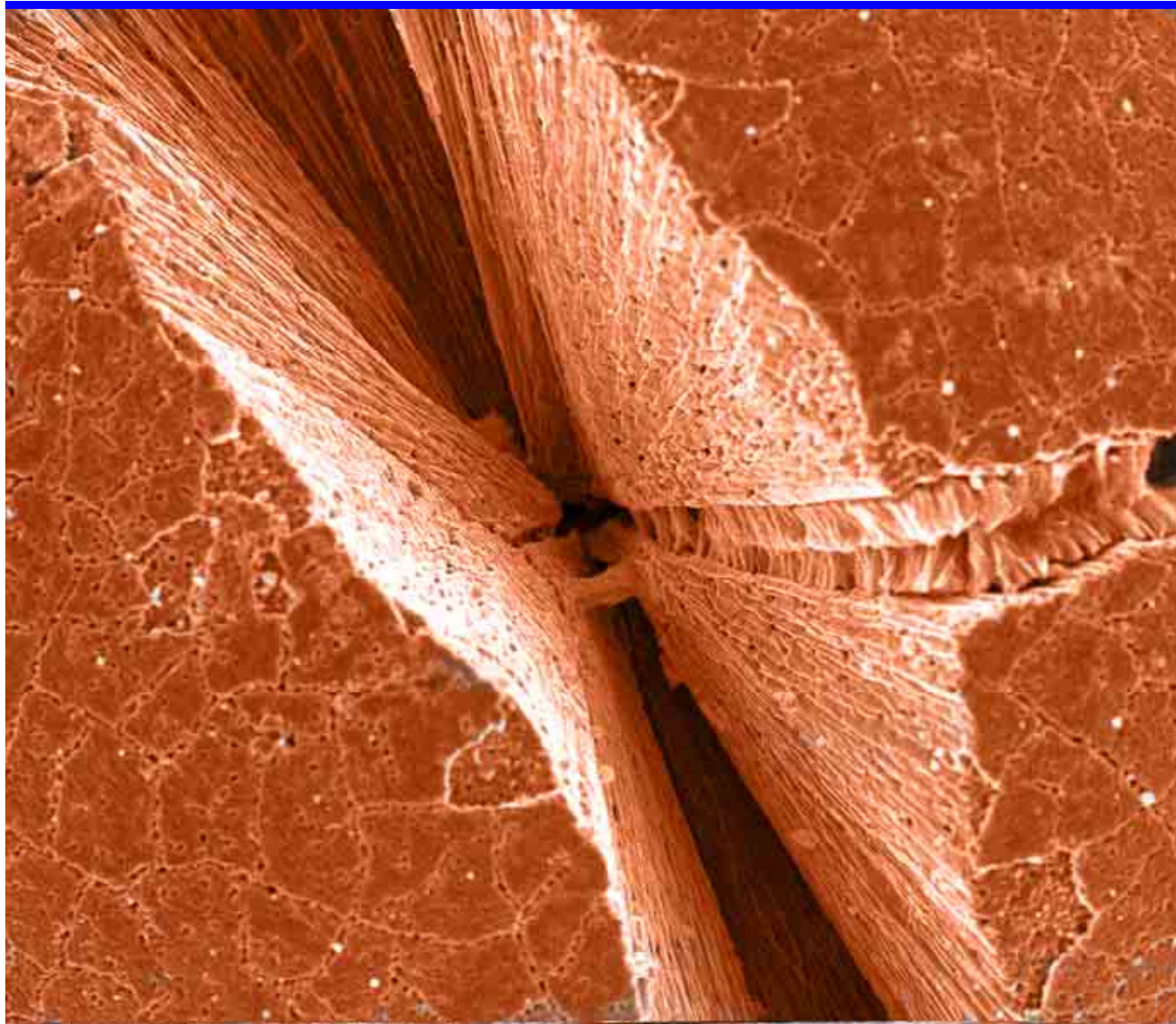
Mag = 15.00 K X

2 μ m
|-----|

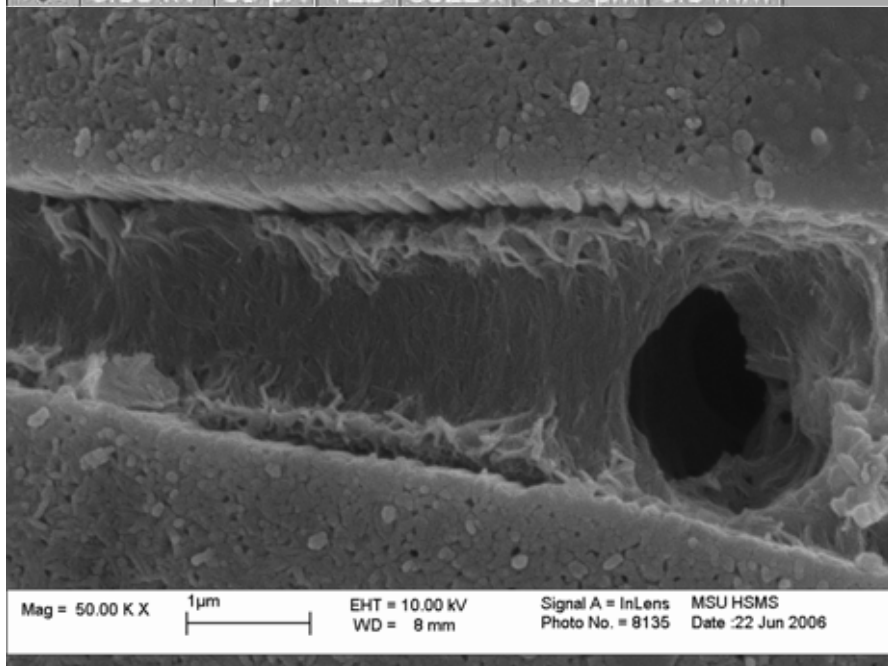
EHT = 10.00 kV
WD = 15 mm

Signal A = SE2
Photo No. = 6580

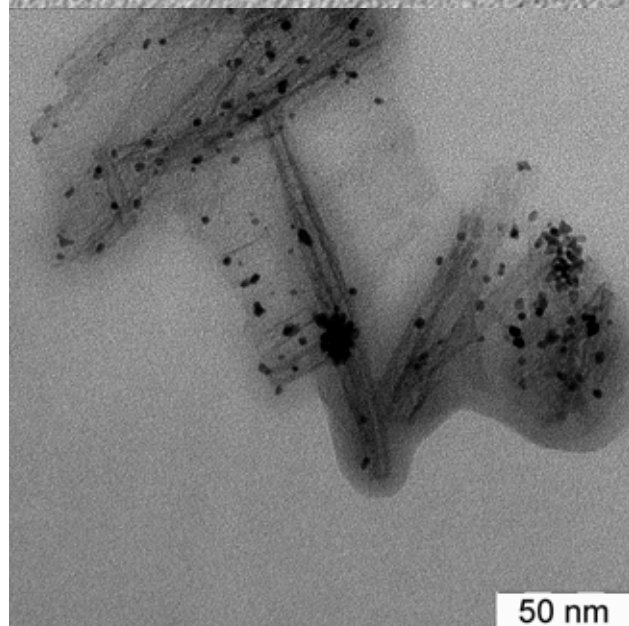
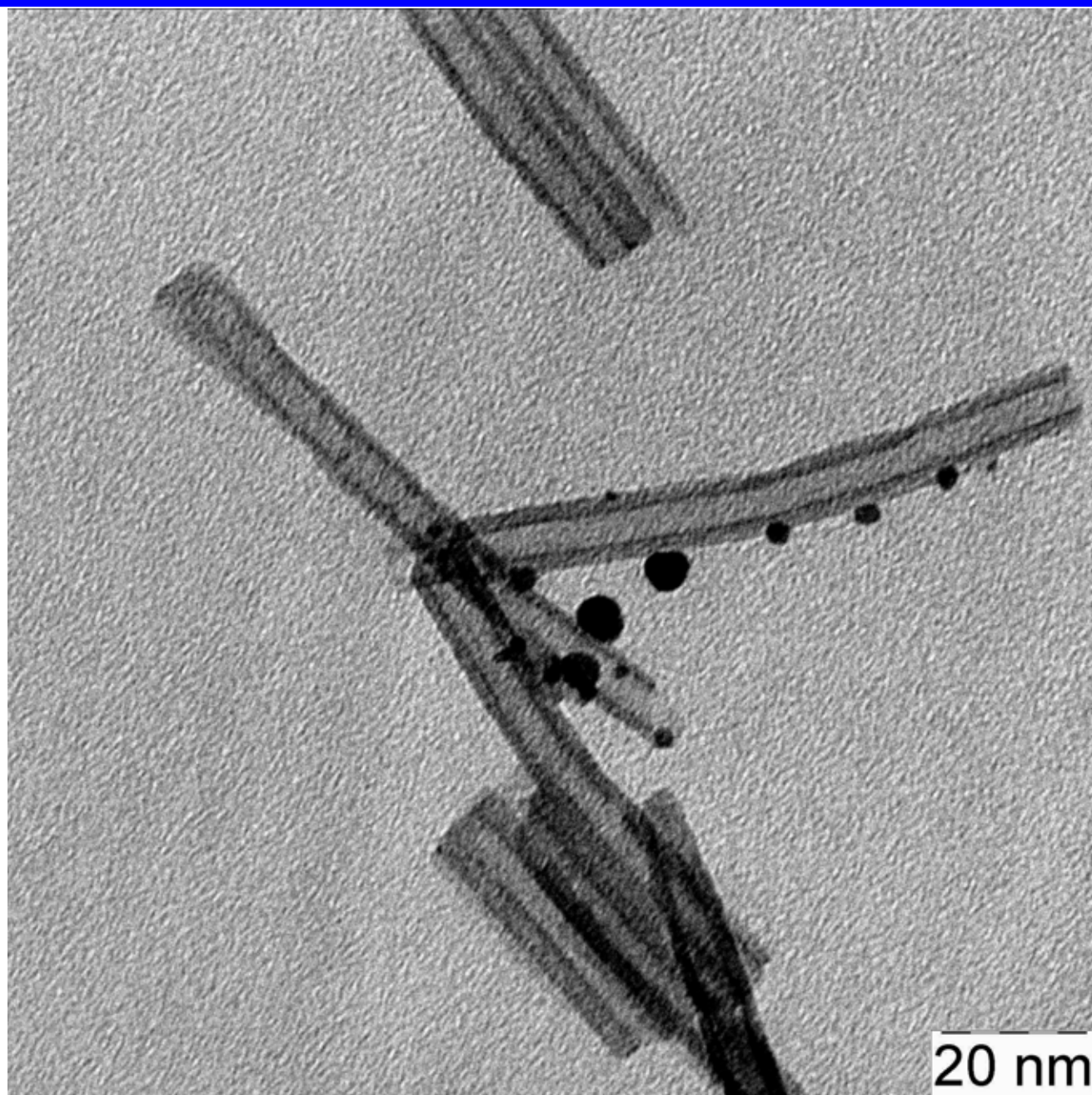
MSU HSMS
Date :5 Jul 2007



	HV	curr	det	mag	HFW	WD	10 μ m
	5.00 kV	68 pA	TLD	8022 x	31.9 μ m	5.0 mm	label

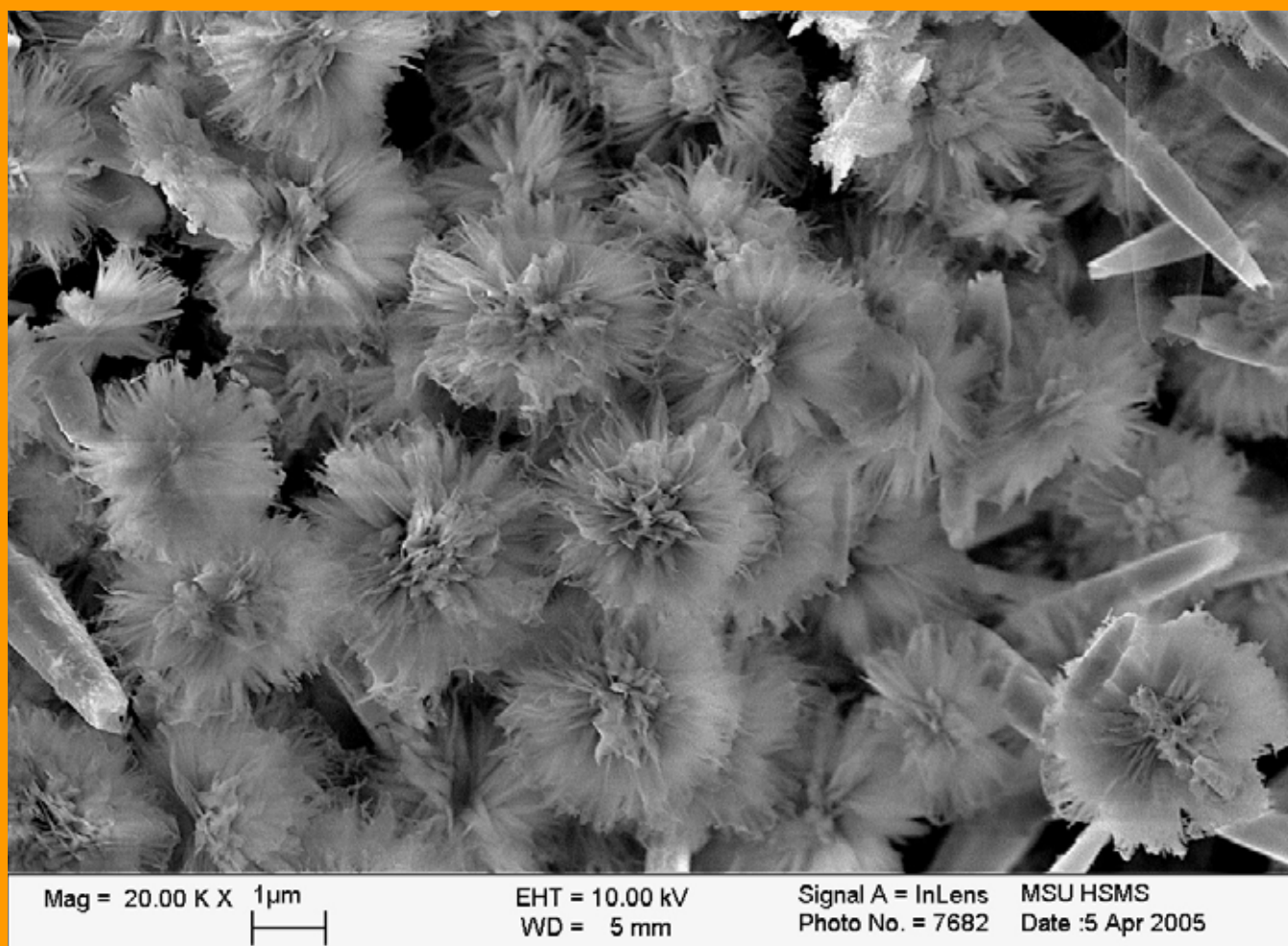


Строение микросфер из диоксида титана (коммерческий препарат фирмы Degussa) после гидротермальной обработки и образования нанотрубок в каналах.



Нанокластеры платины на поверхности нанотрубок диоксида титана, синергетически действующих в качестве эффективного катализатора доокисления монооксида углерода.

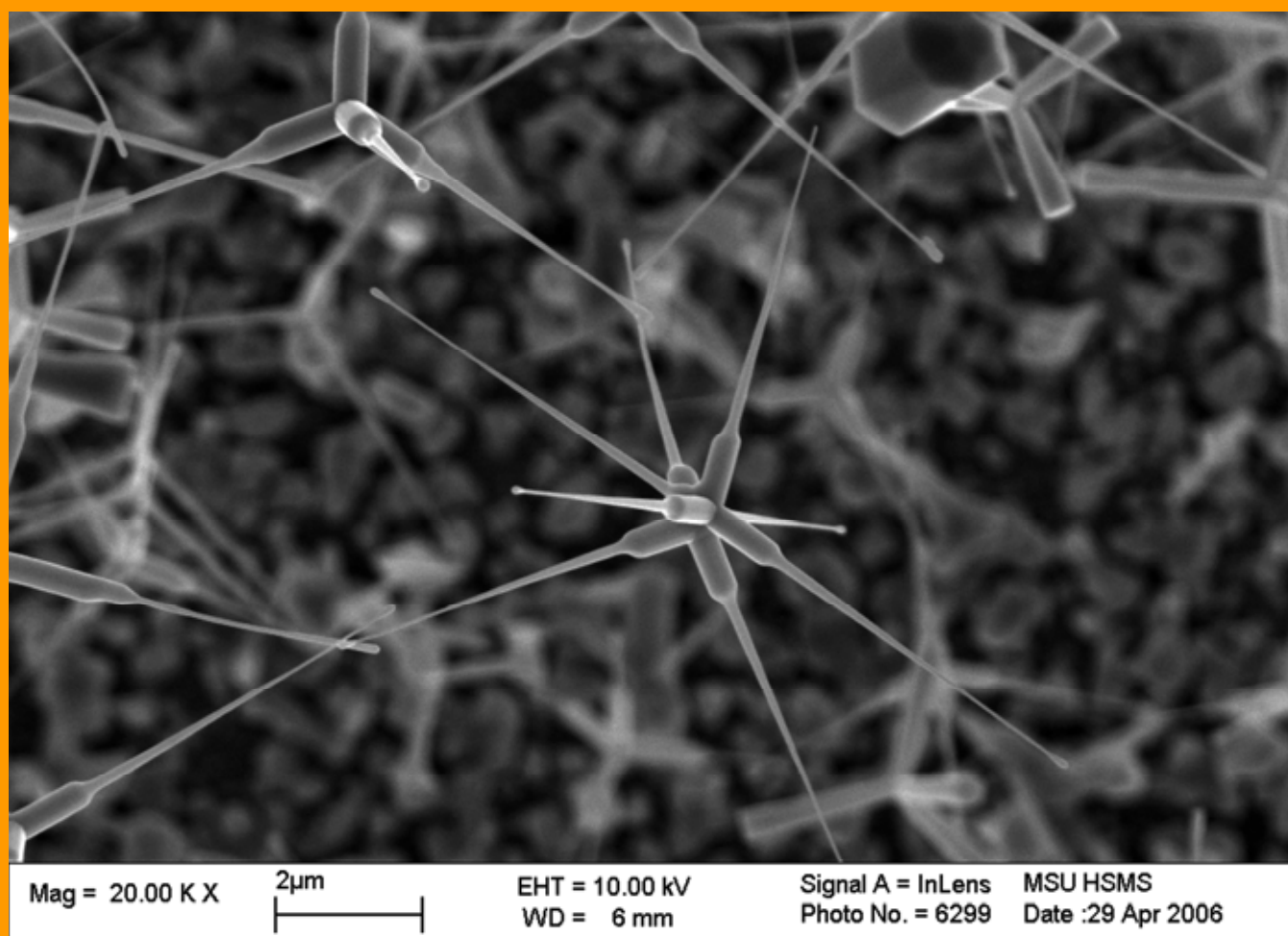
«Наноодуванчики». Наноструктурированные кристаллиты оксида цинка, полученные гидротермальным методом. (сканирующая электронная микроскопия).



Эти «наноодуванчики» меньше своих природных собратьев в 50000 раз, и не растут в поле, а синтезируются гидротермальным методом из нитрата цинка и гексаметилентетраамина. Да и состоят они не из углерода, водорода, кислорода и азота, как обычные растения, а из оксида цинка. Толщина волосков этих «одуванчиков» составляет около 10-20 нанометров, поэтому материал, состоящий из них, имеет высокую удельную поверхность ($>50 \text{ м}^2/\text{г}$). Именно поэтому, несмотря на наличие большого количества дефектов структуры, и, следовательно, малое время жизни свободных носителей заряда, материал, состоящий из таких частиц обладает высокой фотокаталитической активностью. Таким образом, низкая степень кристалличности компенсируется очень высокой величиной удельной поверхности.

В обычной трубчатой печи при температурах 600-800°C в токе аргона и кислорода по реакции: $\text{Zn} + \text{O}_2 = \text{ZnO}$ может наблюдаться рост из газовой фазы других интересных наноструктурированных частиц ZnO – так называемых нанотетраподов.

«Нанотетраподы». Наноструктурированные кристаллиты оксида цинка, полученные при росте из газовой фазы. (сканирующая электронная микроскопия).



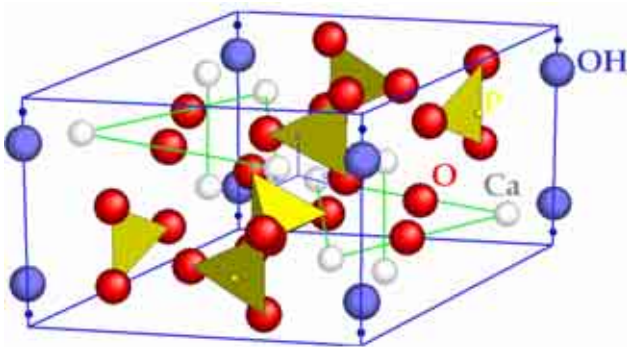
Нанотетраподы рассматриваются как перспективные материалы в многоканальных оптоэлектронных устройствах, в качестве щупов высокого разрешения. Они обладают исключительно высокими значениями полевой эмиссии и демонстрируют аномально высокую эмиссию в зеленой области спектра.

Делаем киборга

Основная черта нового тысячелетия – возрастающий интерес к увеличению качества и продолжительности человеческой жизни. Достижение подобной цели предполагает, в частности, создание материалов для искусственных органов и тканей.



Иерархические уровни организации костной ткани



Кристаллическая структура гидроксиапатита

Наиболее масштабное производство связано с получением материалов для ортопедии. Костная ткань является композитом на основе нанокристаллического фосфата кальция и белка коллагена. Поэтому керамика и цементы на основе фосфатов кальция находят все большее применение в медицине в качестве материалов –

имплантатов кости. Важнейшими параметрами биоматериалов являются состав, микроморфологические особенности порошковых прекурсоров, микроструктура керамики и цементов.

Синтез ГАП проводился по схеме: $10\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 6(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + 8\text{NH}_4\text{OH} = \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \downarrow + 20\text{NH}_4\text{NO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Было показано наследование керамической агрегатной структуры порошкового прекурсора, исследованы кинетика и механизм роста зерен в керамике на основе гидроксиапатита (ГАП). Замещение малой части фосфатных групп (до 4 масс.%) гидроксиапатита на силикатные приводит к изменению морфологии полученных кристаллов, при получении керамики роль кремния сводится к подавлению роста зерен на ранних стадиях спекания.

Методом осаждения из водных растворов с использованием различных кальциевых солей (хлорида, нитрата, ацетата) были синтезированы порошки гидроксиапатита с различной микроморфологией (иглы, пластинки, равноосные частицы). Различия в размерах и форме кристаллов связаны с различной способностью анионов к адсорбции на поверхности или к анионному замещению в структуре ГАП.

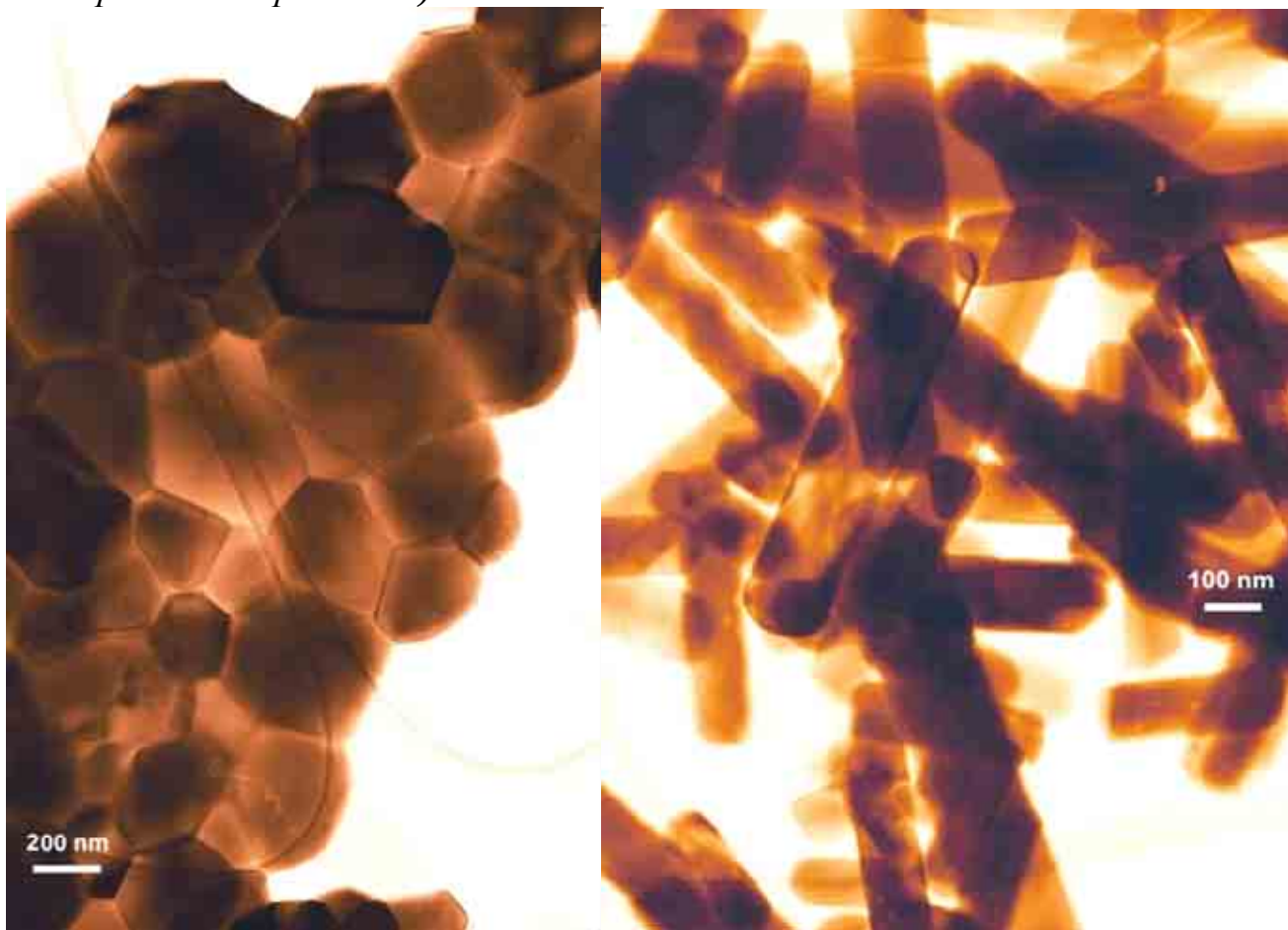


Образец биоцемента после механических испытаний

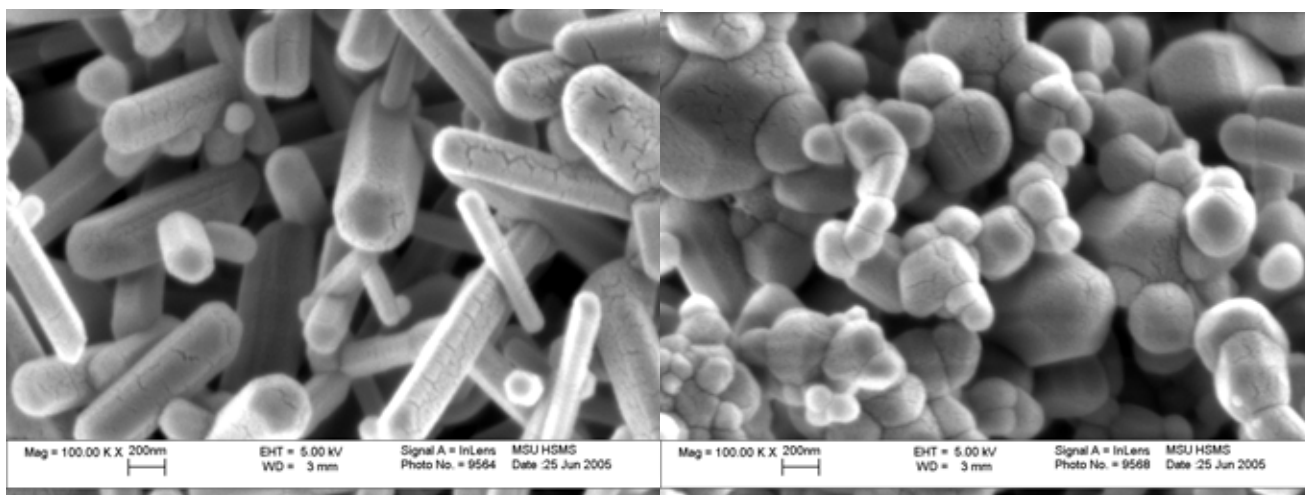
Синтез исходного порошка для получения цемента проводили по схеме: $\text{CaCO}_3 + \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CO}_2 \uparrow$ (1100-1300 °C), реакция цементирования заключалась во взаимодействии: $3\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$. Предварительное прессование цементной пасты (200 МПа 1 мин) позволило увеличить прочность цементов на сжатие в 5 раз до 120 МПа.

к.х.н. А.Г.Вересов,
к.х.н. В.И.Путляев,
группа биокерамических материалов

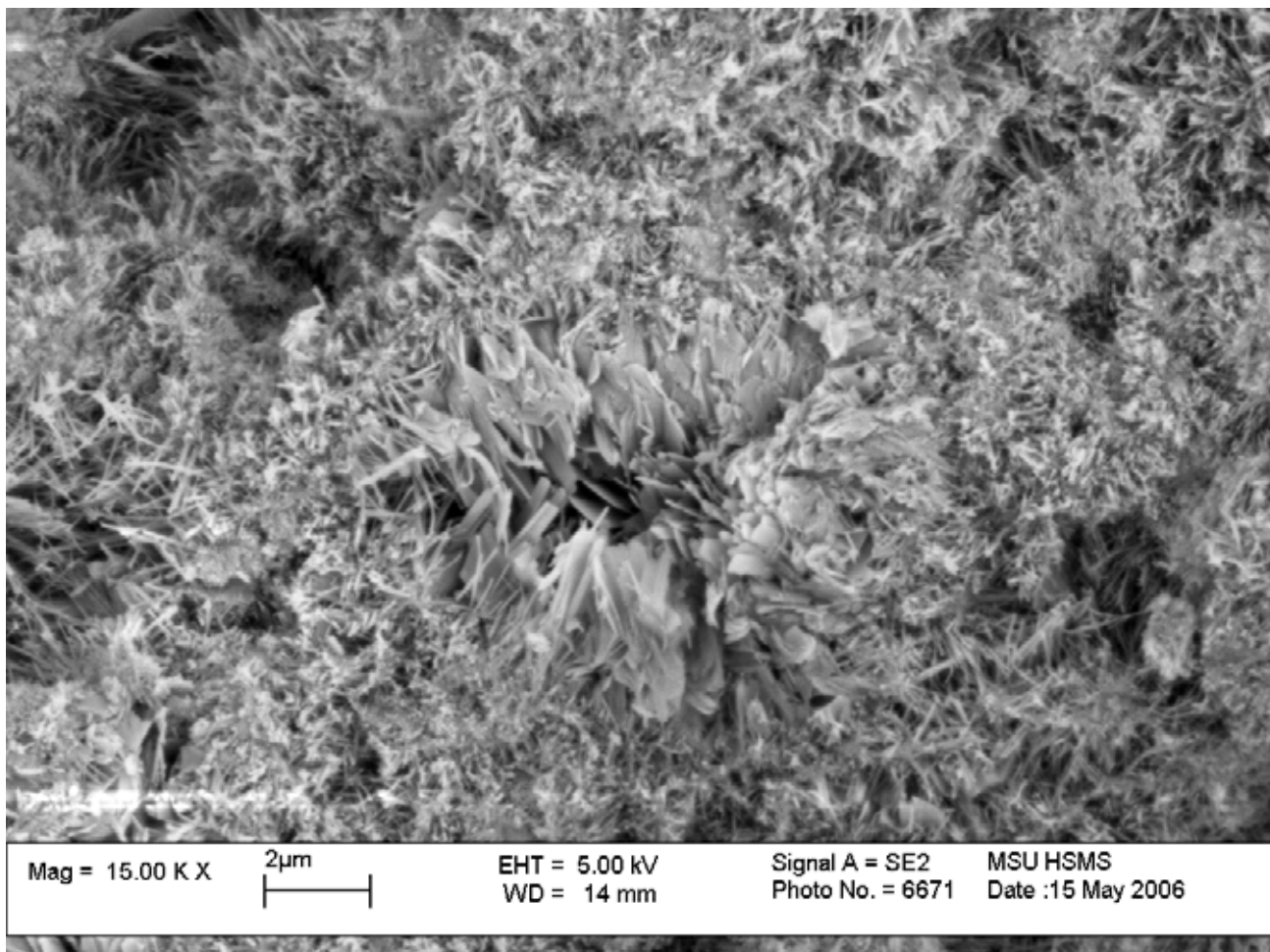
«Кирпичики скелета». Внешний вид кристаллитов гидроксилапатита, используемых для получения биокерамики и имплантантов. (просвечивающая электронная микроскопия).



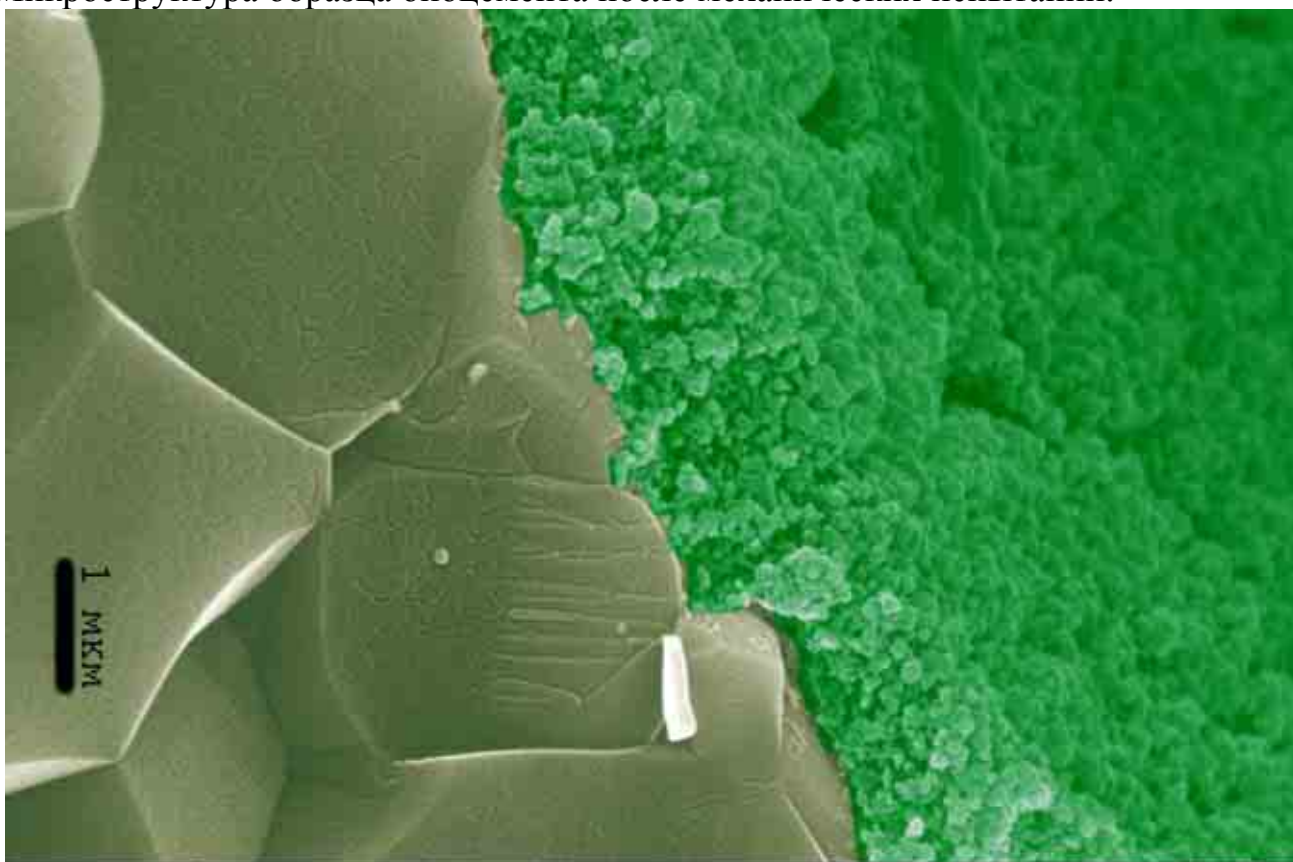
Микрофотографии незамещенных и кремниймодифицированных порошков ГАП



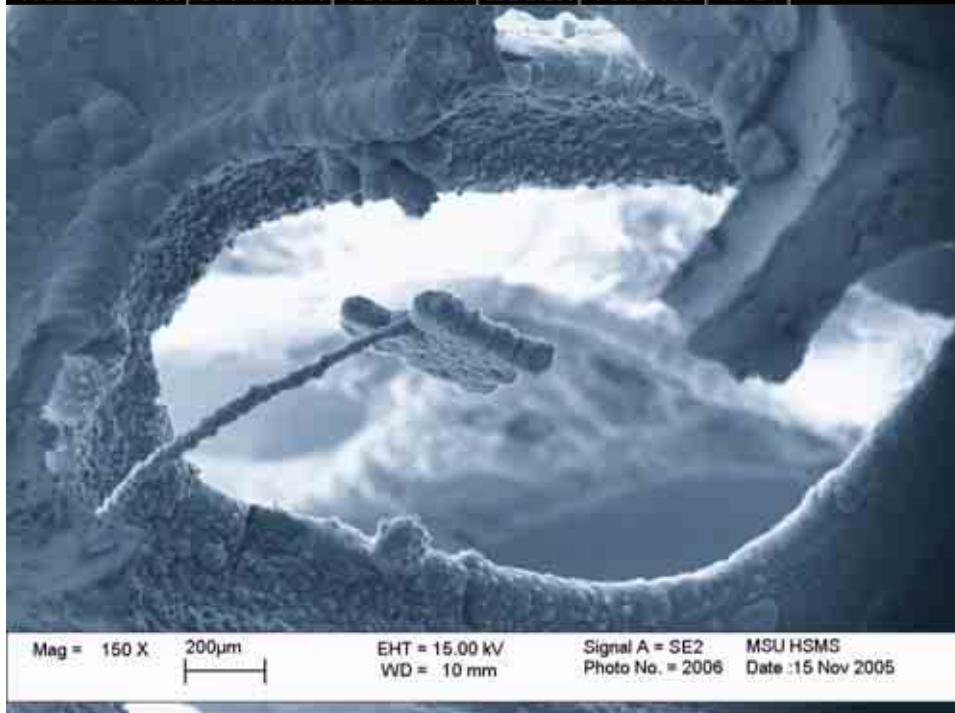
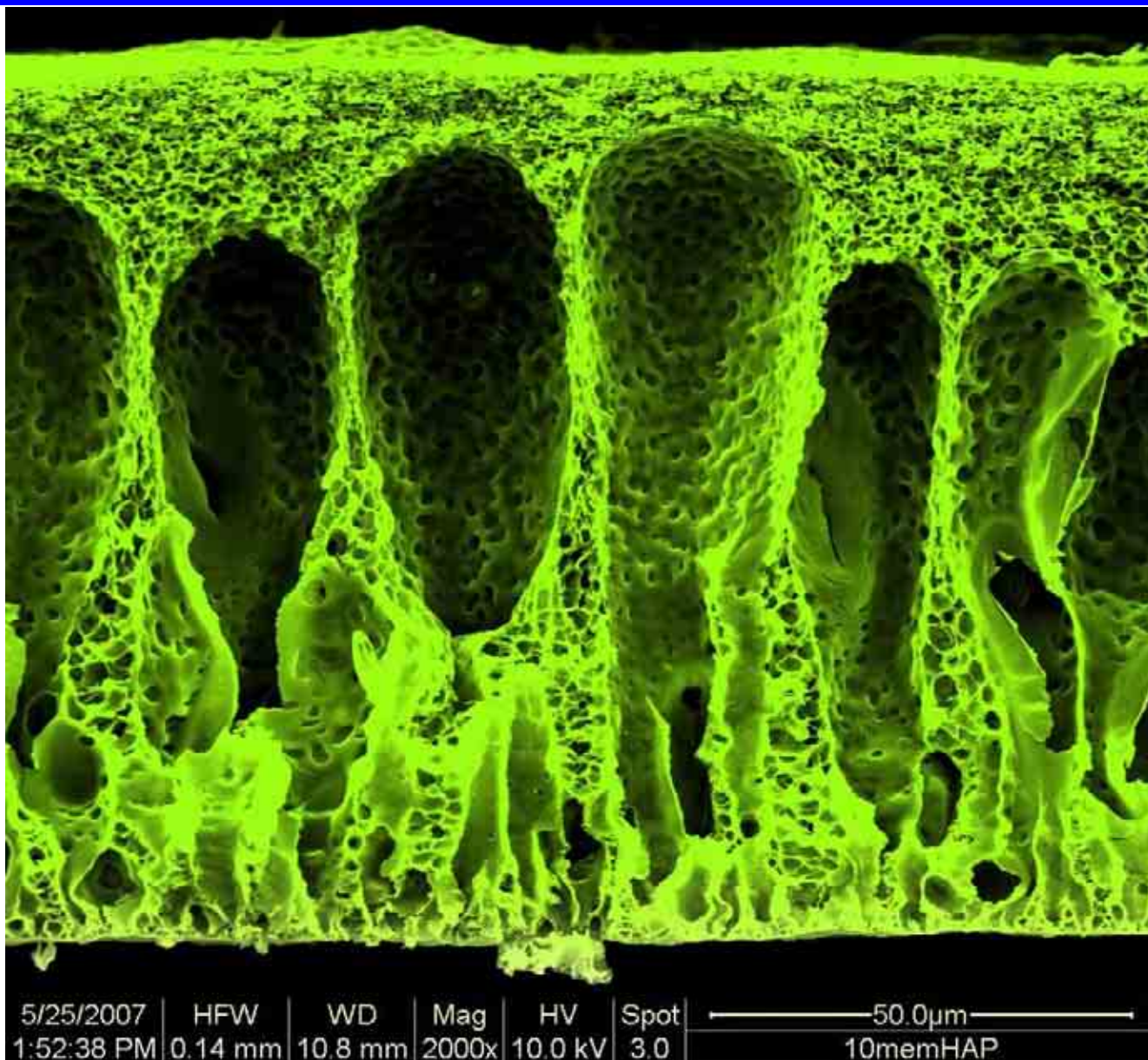
Морфология порошков ГАП, полученных из разных солей: нитрата (слева) и хлорида (справа) кальция после отжига при 700 °C



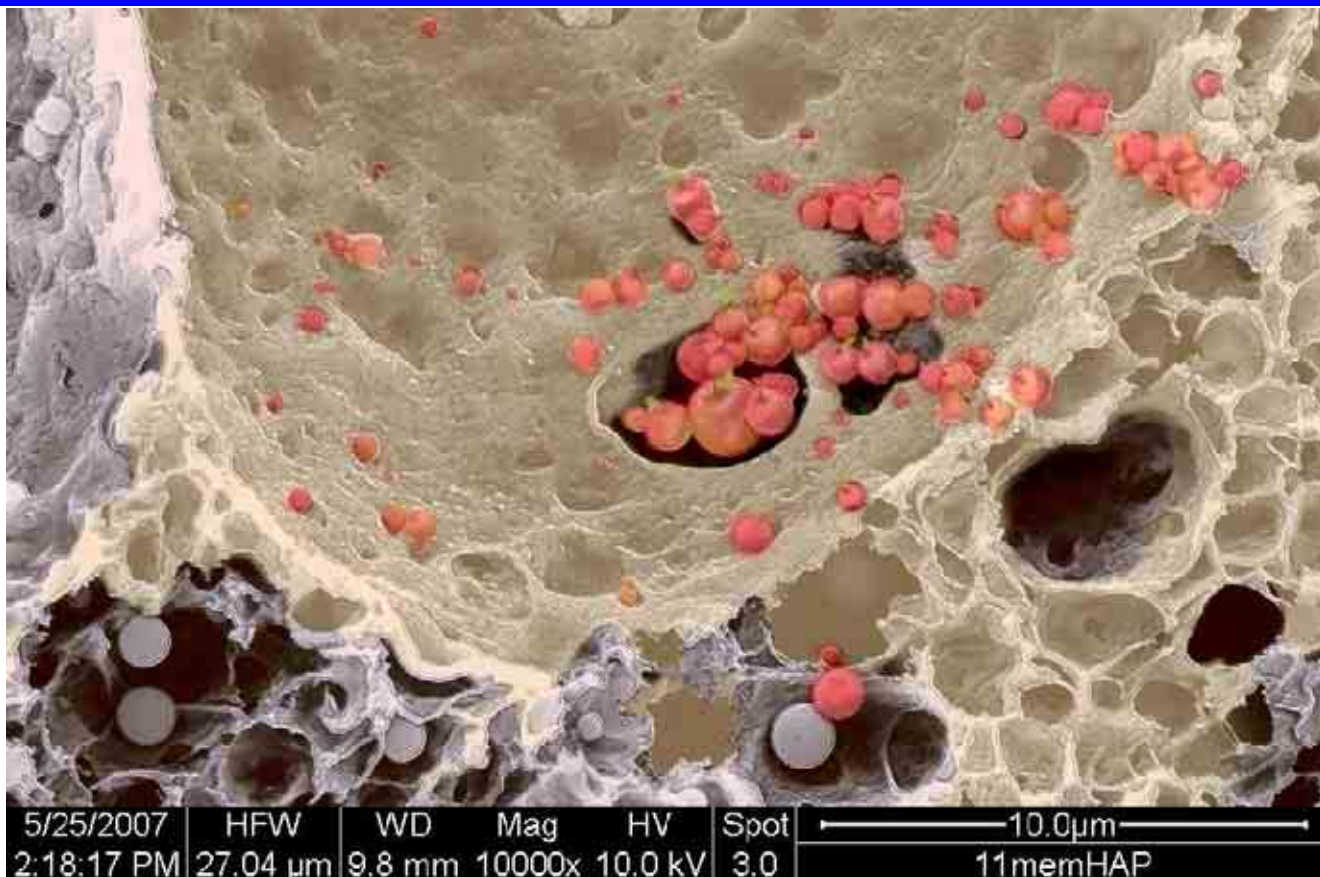
Микроструктура образца биоцемента после механических испытаний.



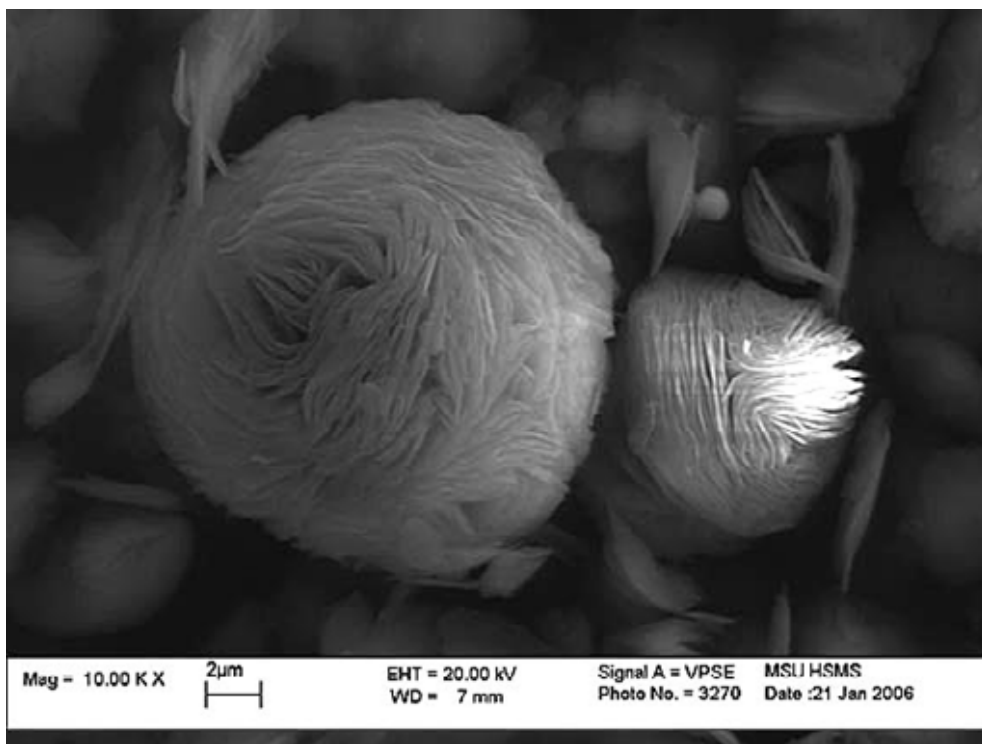
Деградация биокерамики в водном растворе, воспроизводящем состав физиологической жидкости (BSF).



«Инопланетянин»:
микроструктура
пористой
биокерамики,
полученной из
наночастиц ГАП с
использованием
пластиковой губки
в качестве
темплата.



«Яблоки на Луне»: пористая биокерамика. Направленная кристаллизация сферических частиц гидроксиапатита из искусственной межтканевой жидкости в целлюлоз-ацетатной нано- и микропористой тонкой пленке (мембране) с целью получения гибкого, прочного конструкционного материала для замены поврежденных костных тканей.



«Нанороза» -
 друза
 пластинчатых
 кристаллов
 гидроксидов
 магния,
 полученного
 гидротермальной
 обработкой
 водорастворимых
 солей.

11. СКАНИРУЮЩАЯ ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ



«Лиса Алиса и слепой Кот
Базилио»

Для того чтобы увидеть атом, существует, как известно, громоздкий и дорогой электронный микроскоп. Однако, несмотря на поговорку, не всегда лучше один раз увидеть, чем сто раз услышать. В ряде случаев можно получить больше информации, если атом ощупать, в буквальном смысле. Для этого и существует сканирующая зондовая микроскопия. Зонд – это микроскопический, чрезвычайно чувствительный щуп, который пробегает, сканирует, шероховатости поверхности атомарного размера. Более того, в ряде случаев зонд физически может двигать атомы.

В основе сканирования или «ощупывания» лежит достаточно простой принцип – атомы острия щупа «чувствуют» атомы, находящиеся на поверхности, тем сильнее, чем ближе они находятся друг к другу. Это похоже на то, как отталкиваются два сухих воздушных шарика, наэлектризованные о шерстяной свитер или волосы. В случае СЗМ возникающие силы межатомного взаимодействия чуть-чуть изменяют положение щупа и это можно обнаружить за счет чувствительных детекторов.

Подобным образом мы ощущаем приближающийся наэлектризованный воздушный шарик, который еще даже не коснулся наших волос. Другой известным всем пример – мошенник кот Базилио из сказки «Золотой ключик», который шел и «вслепую» ощупывал дорогу впереди себя специальной палочкой (Рис.1). Зонды СЗМ как правило, именно «вслепую», но без всякого мошенничества, ощупывают поверхность.

Первый сканирующий зондовый микроскоп был придуман на кочке пера и затем создан в 1981 году Г. Биннигом и Г. Рорером из Цюрихского отделения фирмы IBM. Этот микроскоп, правда, регистрировал не изменение положения острого щупа, но изменение так называемого туннельного тока, возникающего за счет «туннелирования» электронов, происходящего между поверхностью материала и зондом (сверхтонкой иглой), как только он приближается к поверхности на расстояние, сравнимое с межатомным. Движение зонда над поверхностью образца осуществлялось с помощью специальных «пьезодвигателей», способных создавать запрограммированные компьютером перемещения с шагом в сто миллиардные доли метра (0,01 нм или 0,1 Å). Столь необычный и чрезвычайно эффективный способ исследования поверхности очень быстро был оценен научной общественностью и в 1986 году Бинниг и Рорер получили нобелевскую премию за разработку «сканирующего туннельного микроскопа» (СТМ). Всего через год (1982 г. Д.В. Пол) на основе аналогичных принципов был создан сканирующий оптический микроскоп ближнего поля, где в качестве зонда использовали остро заточенное оптоволокно, через которое регистрировали оптические свойства образца: отражение и пропускание света, люминесценцию, спектральные характеристики излучения. С появлением СТМ, СБОМ, а в последствии «атомно-силового микроскопа» (АСМ, 1986 г.) стало возможным сделать новый шаг в изучении окружающего мира.

Современные методы зондовой микроскопии позволяют изучать рельеф, состав и структуру с разрешением в доли ангстрем, «видеть» и перемещать единичные атомы и молекулы. За последнее десятилетие применение зондовой микроскопии позволило значительно расширить познания в различных областях физики, химии и биологии

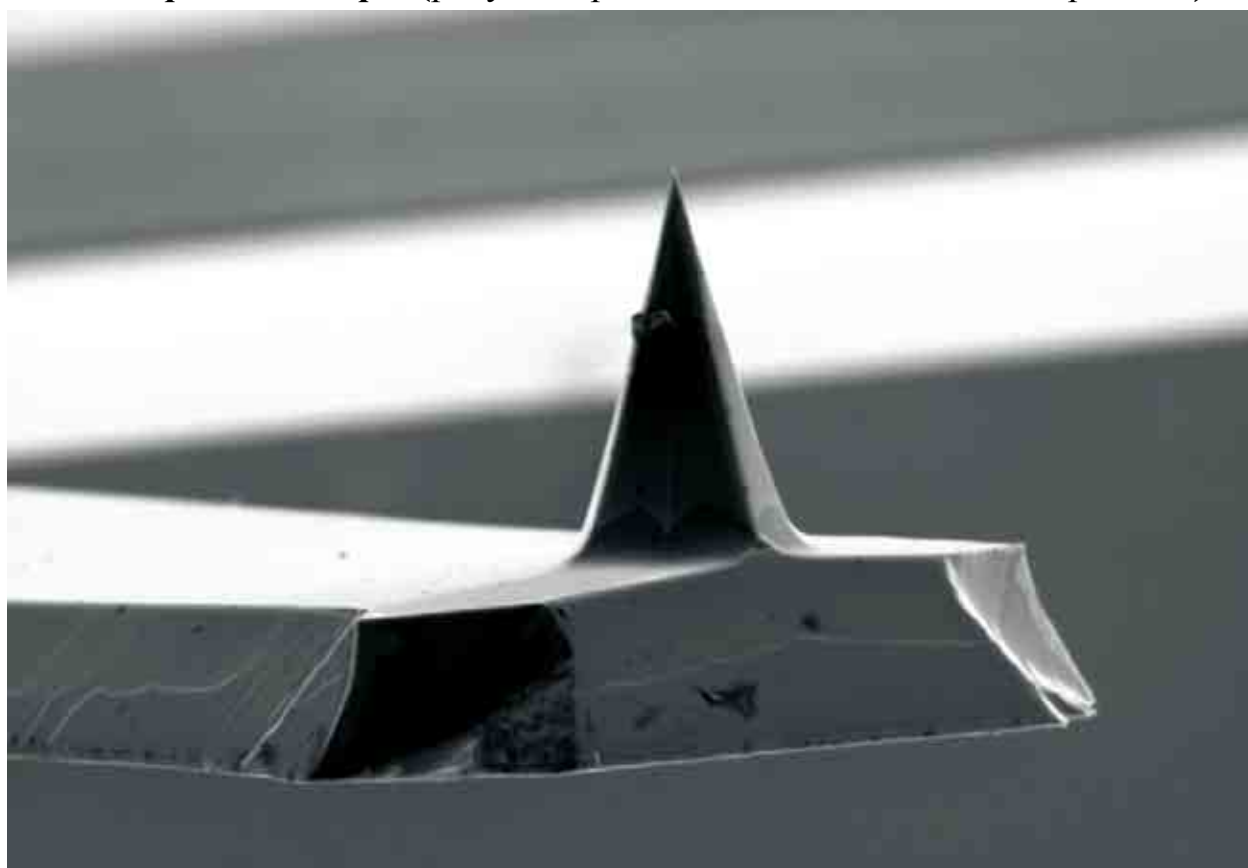
Основой всех типов сканирующей зондовой микроскопии является, как уже отмечалось, взаимодействие зонда с исследуемой поверхностью за счет механических, электрических или магнитных сил. Так, для «сканирующей туннельной микроскопии» откликом системы является туннельный ток, протекающий между зондом и сканируемой поверхностью, для «атомно-силового микроскопии» – Ван-дер-Ваальсовы силы отталкивания зонда от поверхности, в случае «магнитно-силовой микроскопии» зонд реагирует на изменение магнитного поля над образцом, в ближкопольной микроскопии оптические свойства образца детектируются через диафрагму, находящуюся в ближней зоне источника фотонов и т.д. Природа взаимодействия и определяет принадлежность прибора к тому или иному члену семейства зондовых микроскопов.

www.ntmtdt.ru

Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications Ed. Dawn Bonnell Wiley-VCH; 2 edition, 2000.

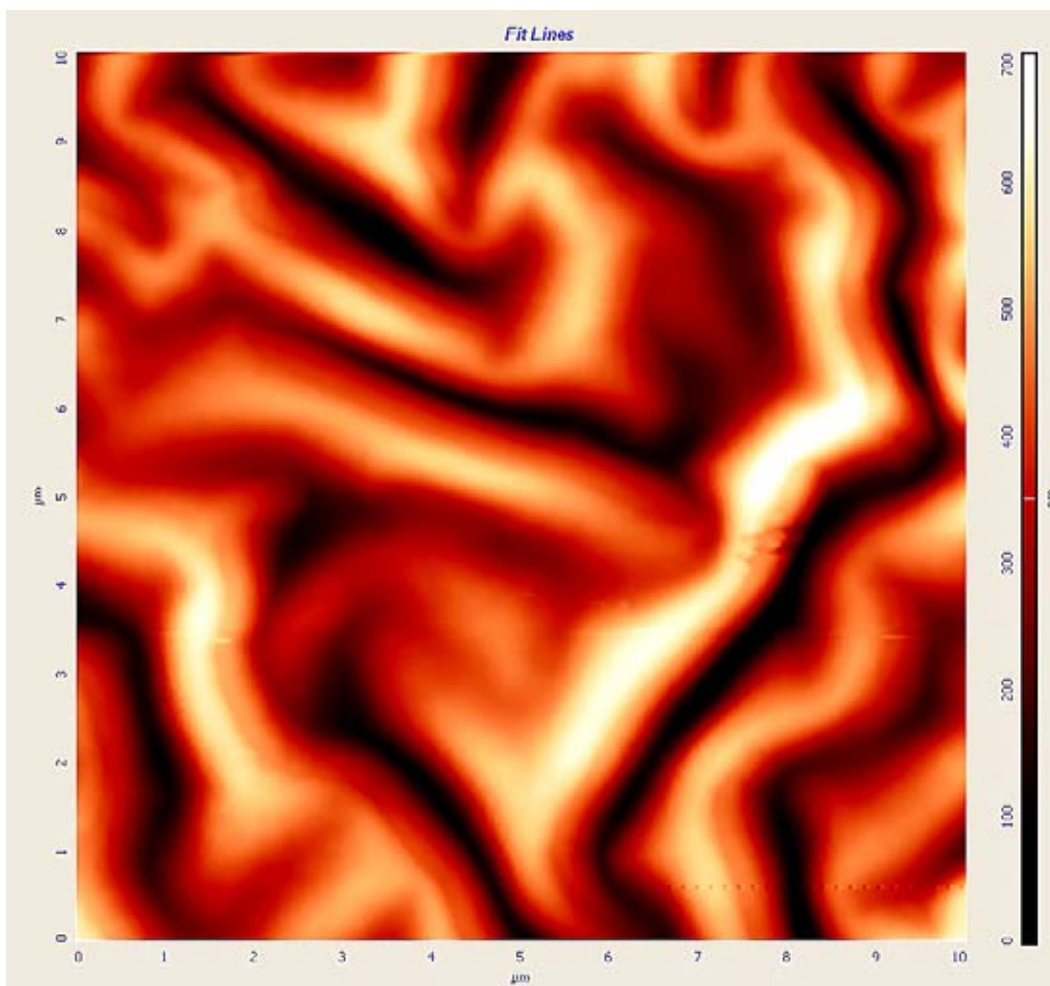


Аллегория наномира. (рисунок предоставлен компанией «Микромаш»)

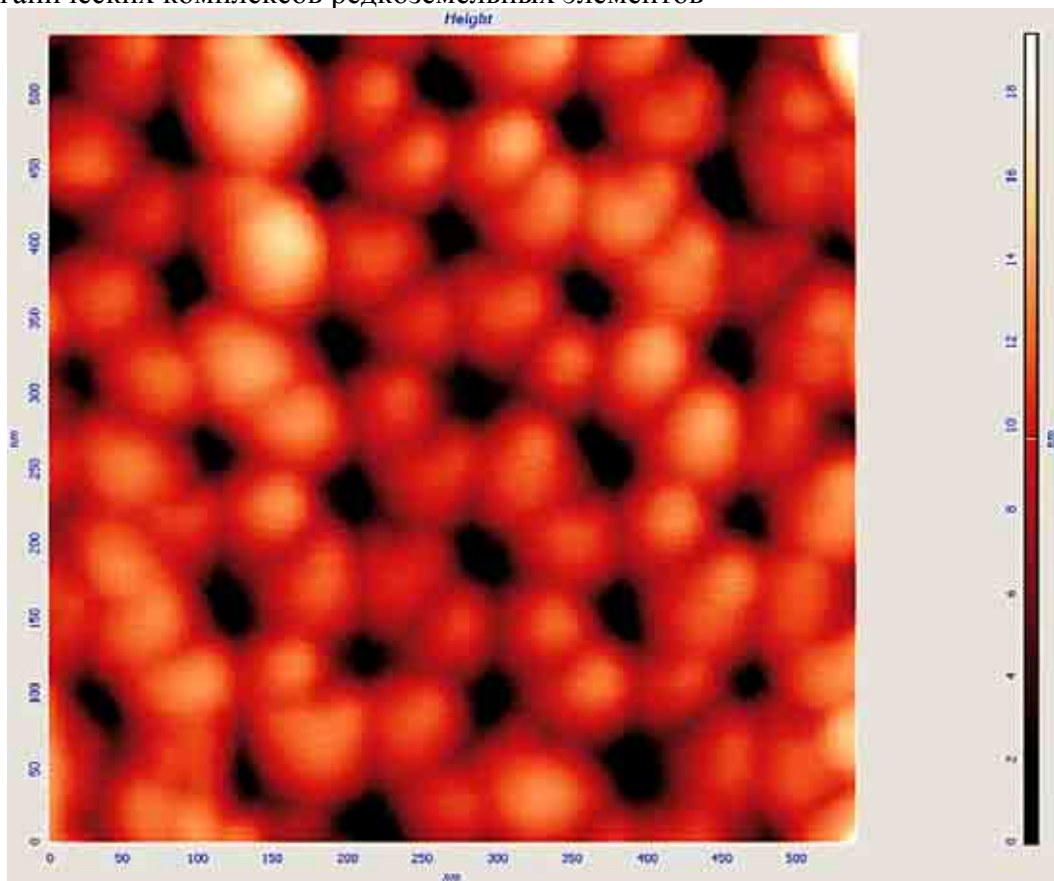


Mag = 5.00 K X 10µm EHT = 5.00 kV Signal A = SE2 MSU HSMS
WD = 15 mm Photo No. = 9862 Date :5 Jul 2005

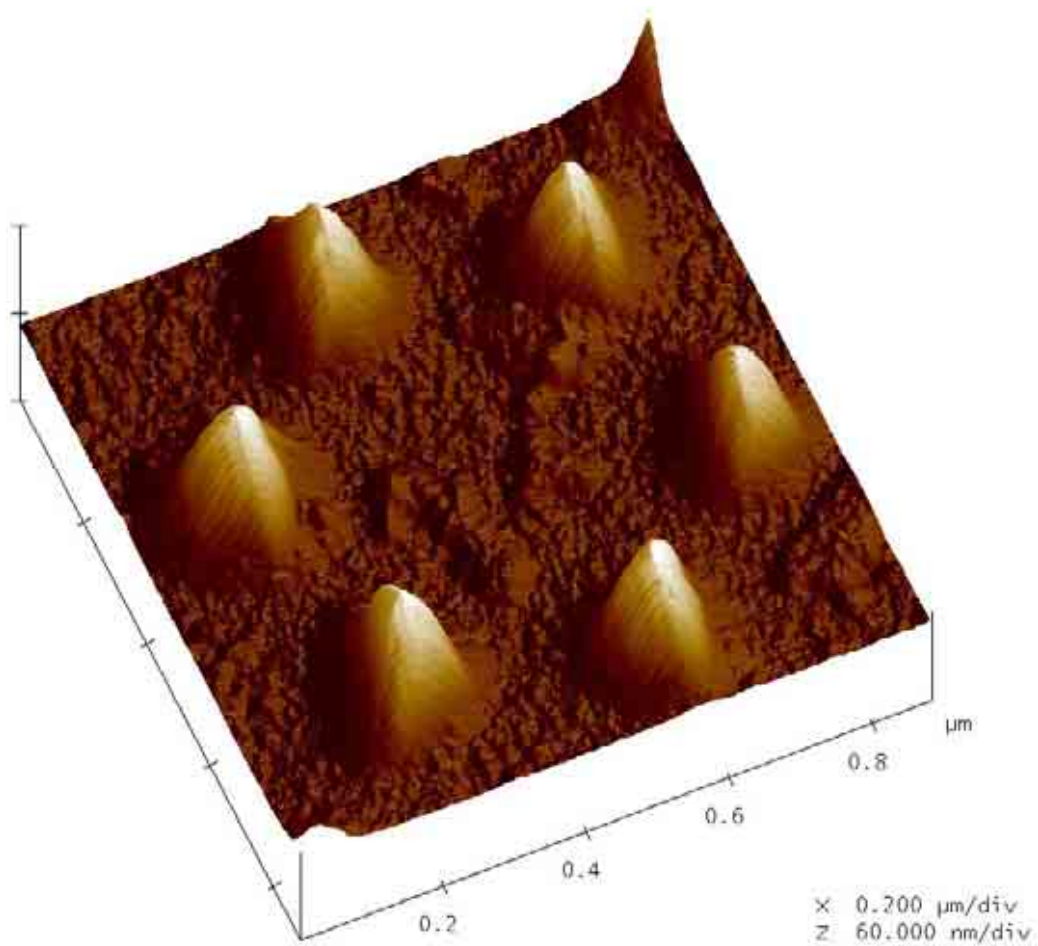
Фотография реального кантилевера (электронная микроскопия, ФНМ МГУ)



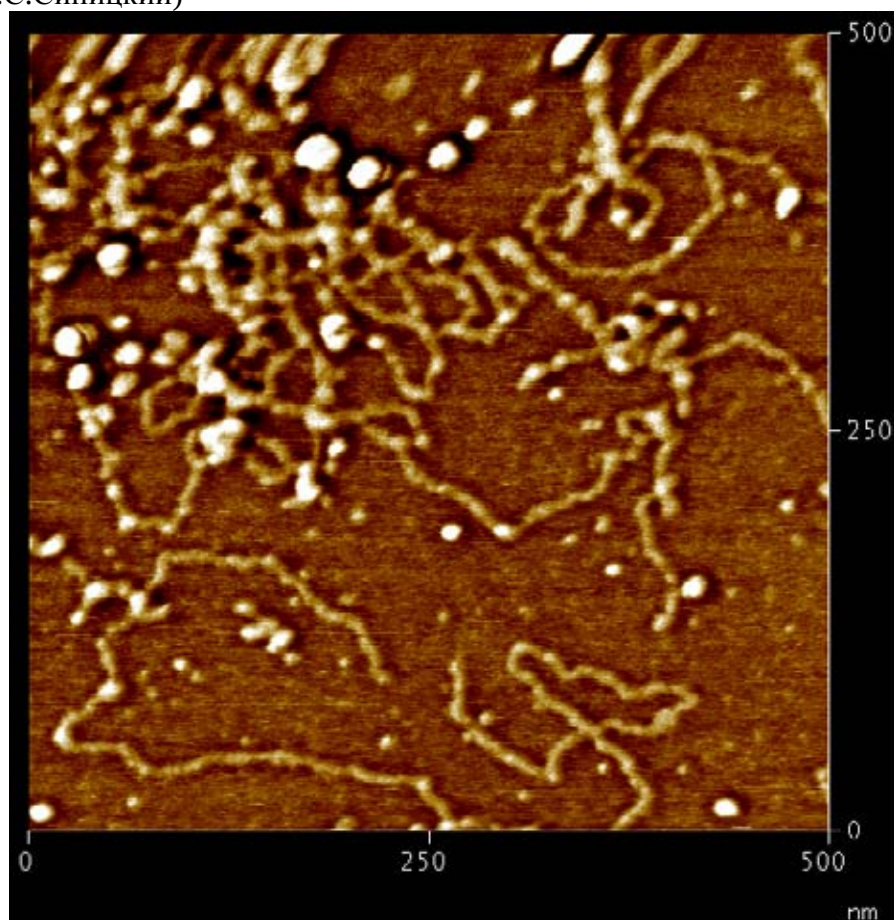
«Металлорганический светоч» - поверхность люминесцентной пленки, состоящей из металлорганических комплексов редкоземельных элементов



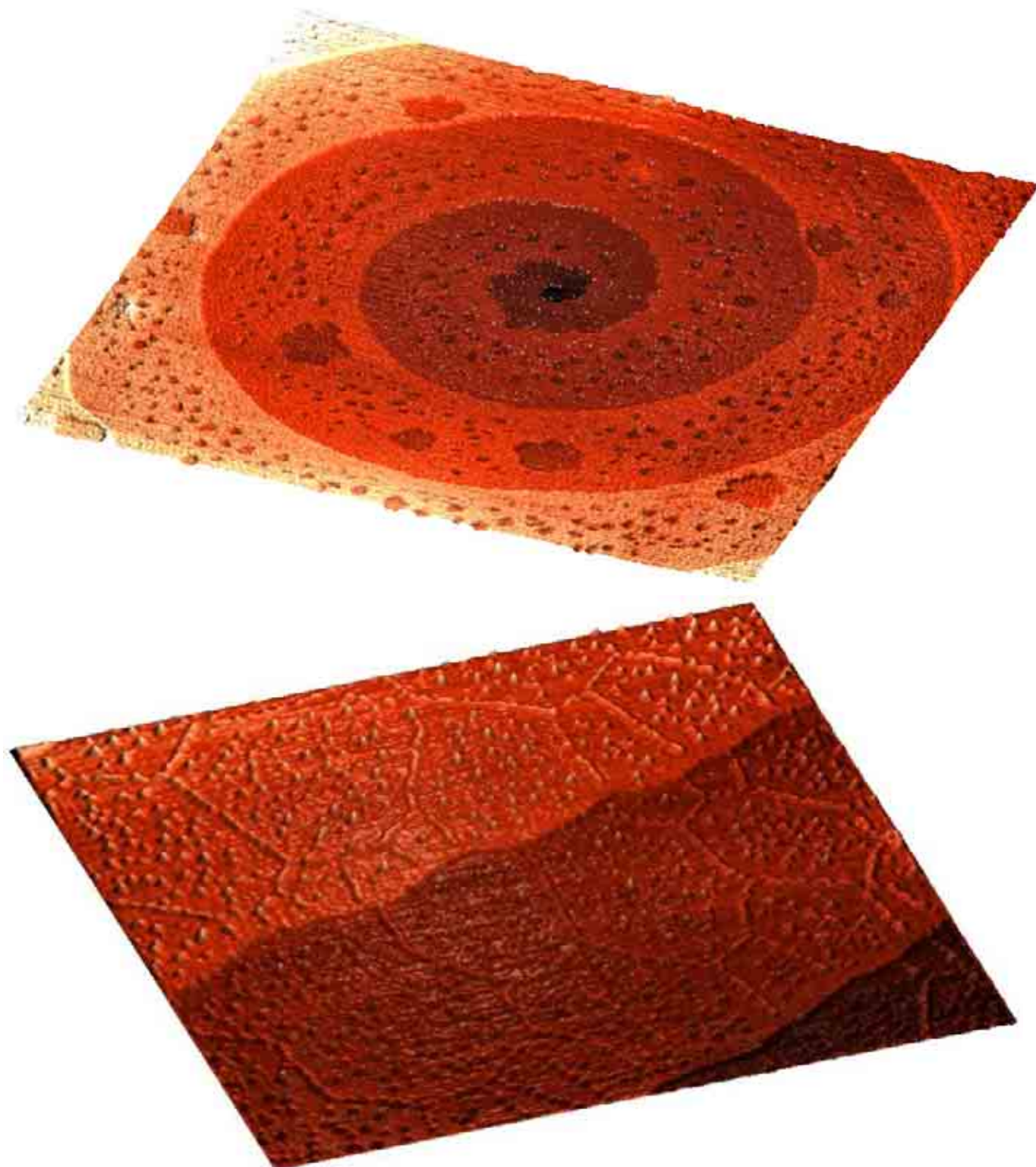
Поверхность пленки пористого оксида алюминия, полученного анодированием.



Магнитные островки из наночастиц кобальта, полученных с помощью микросферной литографии (А.С.Синицкий)



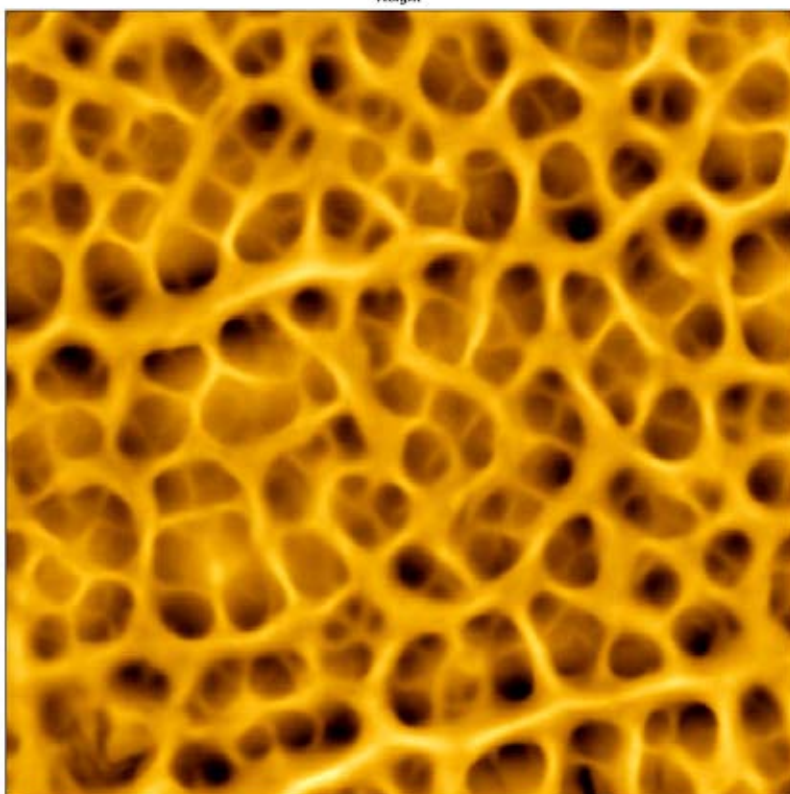
Магнитные наночастицы оксида железа (III), конъюгированные с молекулами ДНК.



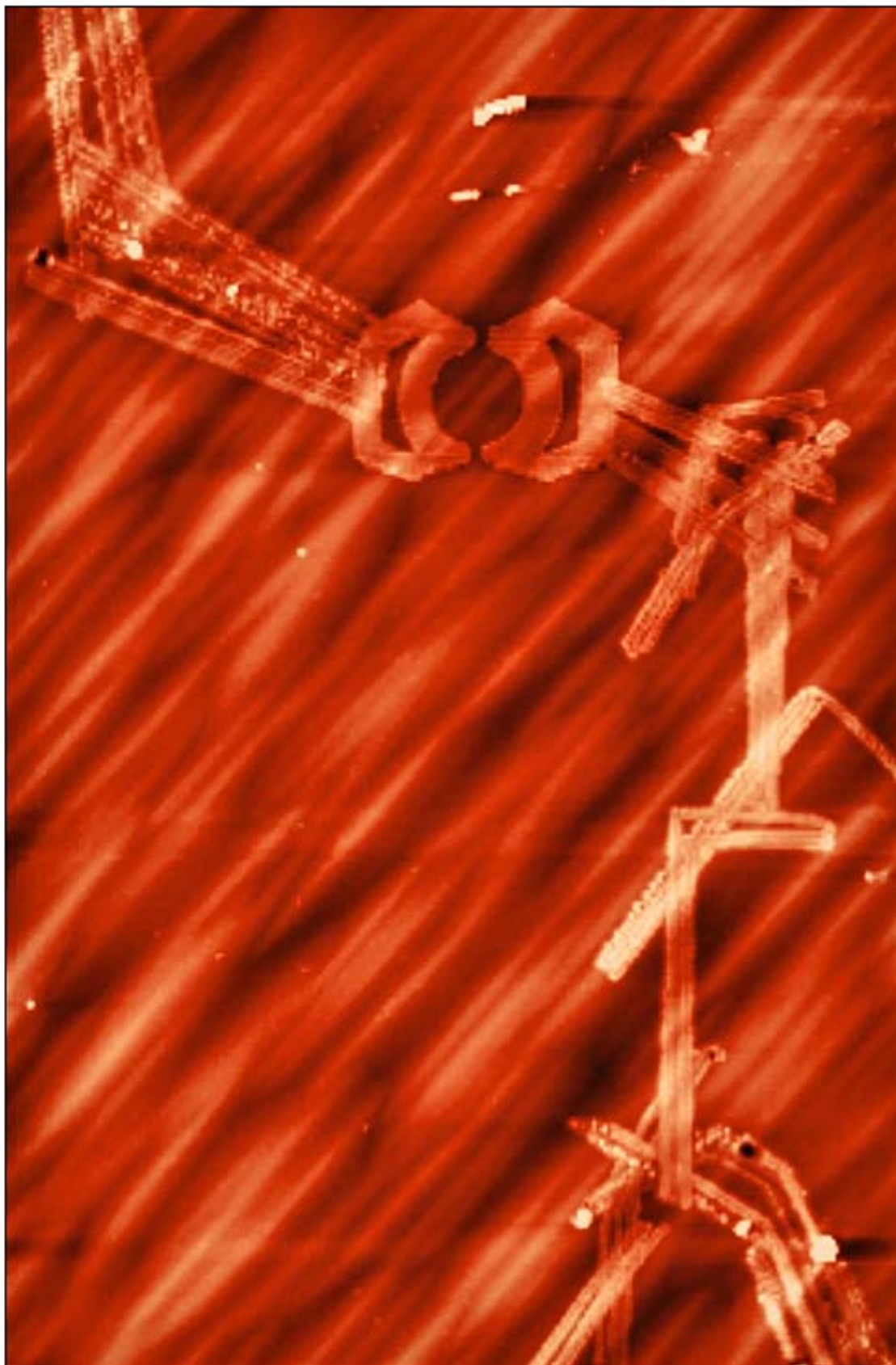
Спиральная ступень на поверхности Si(111), образовавшаяся вследствие выхода винтовой дислокации на поверхность, и двумерные (глубиной 0,31 нм) отрицательные островки (с латеральными размерами несколько десятков нанометров), после термического отжига кристалла кремния в кислородной атмосфере (вверху). Самоорганизация наноструктур кремния (высотой 0,3-0,6 нм) на ступенчатой поверхности Si(111) как метод формирования поверхностных наноструктур (внизу). Показано упорядочение двумерных островков кремния (атомной и двухатомной высоты) на специально созданных междоменных границах сверхструктуры 7x7 на грани кремния (111) Mode: "Полуконтактный" Метод СЗМ модель: Solver P47H-PRO (Родякина Е.Е., Косолюбов С.С., Щеглов Д.В., Латышев А.В., Институт физики полупроводников СО РАН, Россия)



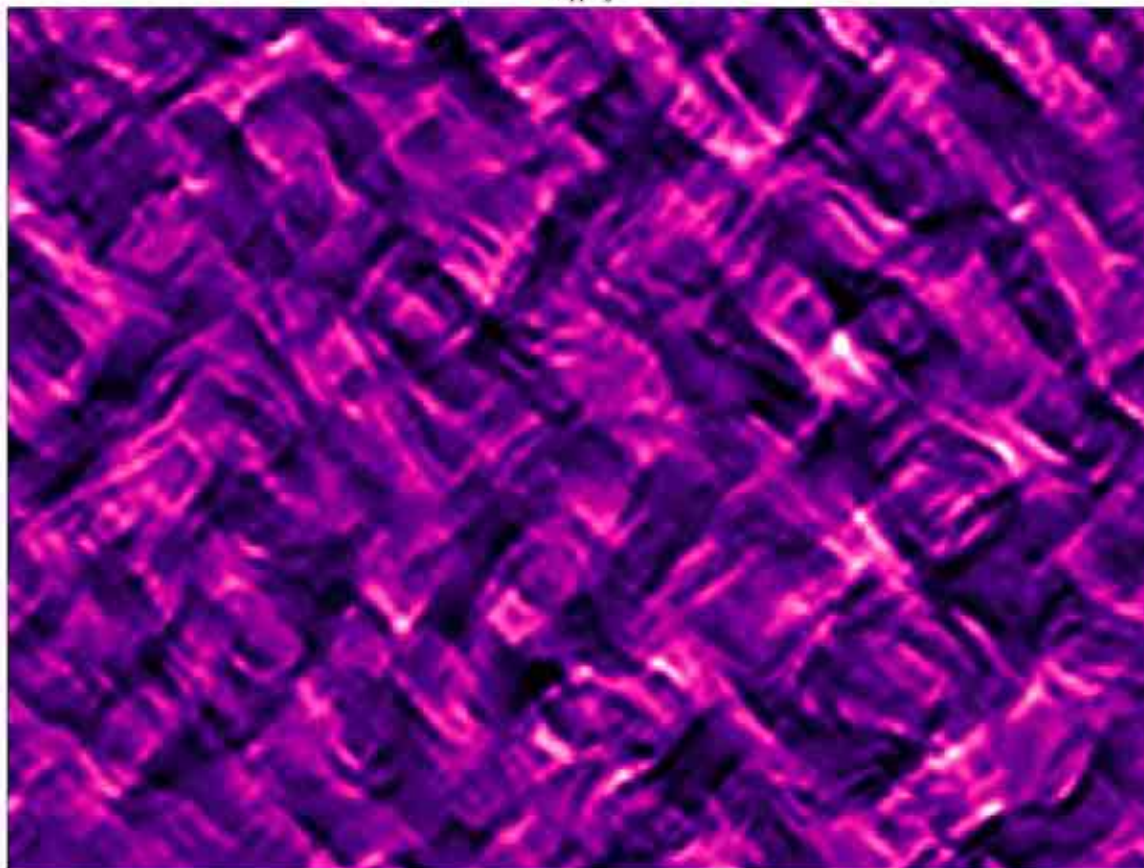
Две бактерии *Helicobacter pylori*, в процессе образования кокковидной формы. Шлифованный кремний, покрытый полимером. Визуализация морфологических изменений бактериальных клеток. Оценка адгезивных свойств поверхности, и ее влияние на жизнеспособность бактерий. Mode: "Полуконтактный" метод, СЗМ модель: Solver P47-PRO (Будашов И.А. (МГУ им. М.В. Ломоносова; Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля (РАН). Препарат *H. pylori* предоставлен Момыналиевым К.Т, НИИ физико-химической медицины, Росздрав)



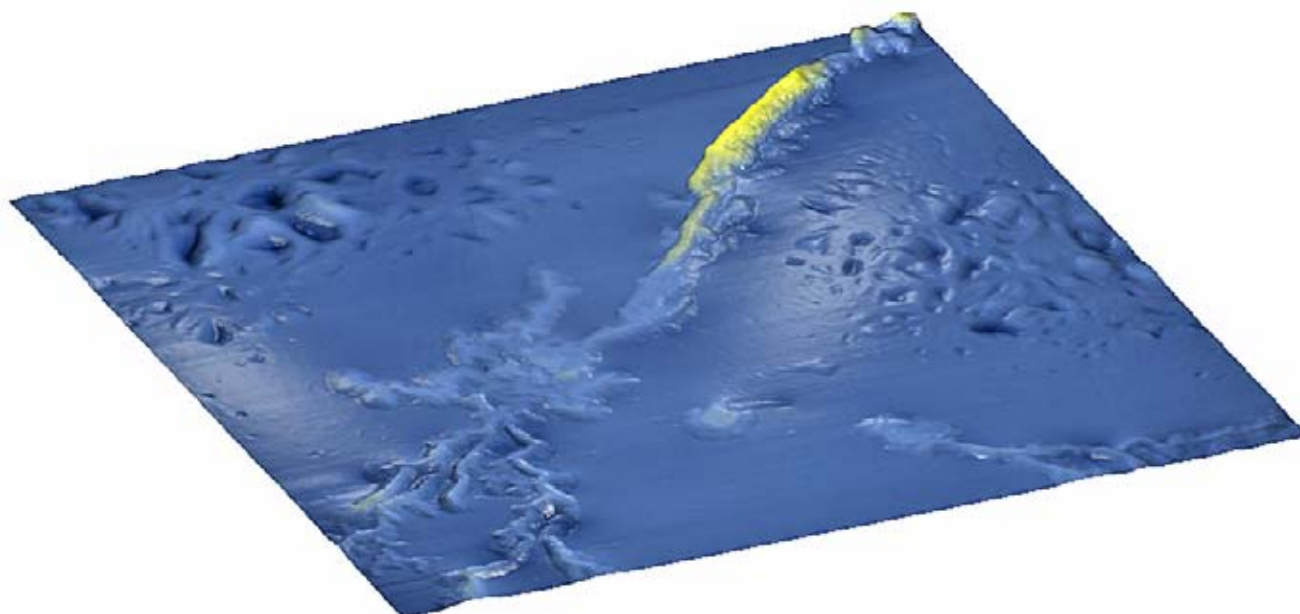
SiGe/Si(001) релаксированный буферный слой (выращенный методом газофазной эпитаксии) подвергнутый травлению. Этап отработки технологии формирования «искусственных подложек» SiGe Mode: "Полуконтактный" Метод СЗМ модель: Solver PRO_(Шалеев М.В., Институт физики микроструктур РАН, подготовка образца: О.А.Кузнецов, научно-исследовательский физико-технический институт ННГУ им.Н.И.Лобачевского, травление образца: А.В.Новиков, И.Б.Шулешова, М.В.Шалеев, институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород, Россия)



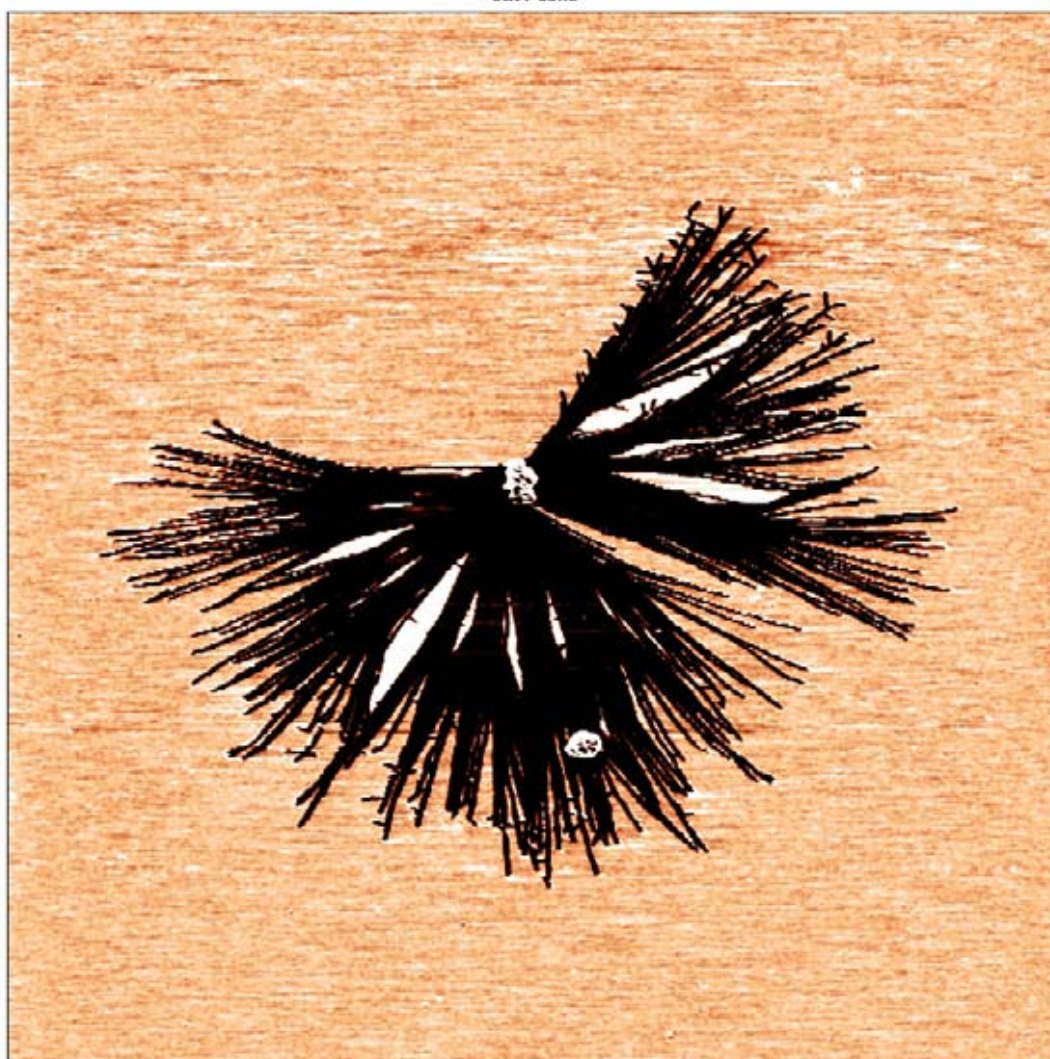
Гетероструктура Ga[Al]As с двумерным электронным газом (ДЭГ), располагающимся на глубине 80нм под поверхностью. На рисунке в режиме градиента по Z показана топография поверхности канала ДЭГ (две четких косых линии вверху и внизу – границы канала) с открытой квантовой точкой (КТ) (круглая область диаметром 1мкм с двумя нано-сужениями) и соединительными ломаными линиями (разрезами) до границ канала. КТ и разрезы получены локальным анодным окислением (ЛАО) поверхности с помощью стандартного DCP – зонда с резонансной частотой 332кГц. "Полуконтактный" Метод СЗМ модель: Solver P47-PRO (Мельников М.Ю., ИФТТ РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия))



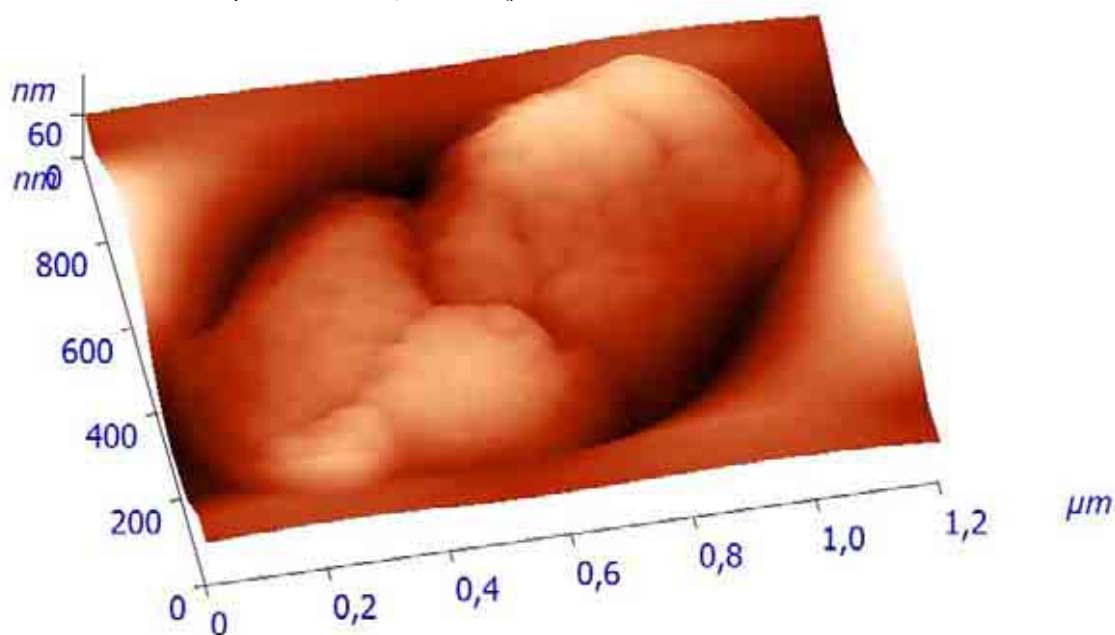
Пленка, выращенная методом атомно-слоевой МЛЭ на подложке GaAs. Впервые, используя селективное химическое травление и АСМ удалось выявить модуляции состава в виде квазипериодических полос, возникающие в результате протекания процесса спинодального распада в квазибинарной системе InAs-GaAs. "Полуконтактный" Метод СЗМ модель: Solver P47H-PRO (Еременко В.Г., ИПТМ РАН, Россия, образец предоставлен докт. Луиза Гонсалес, Институт микроэлектроники, CSIC, Мадрид, Испания)



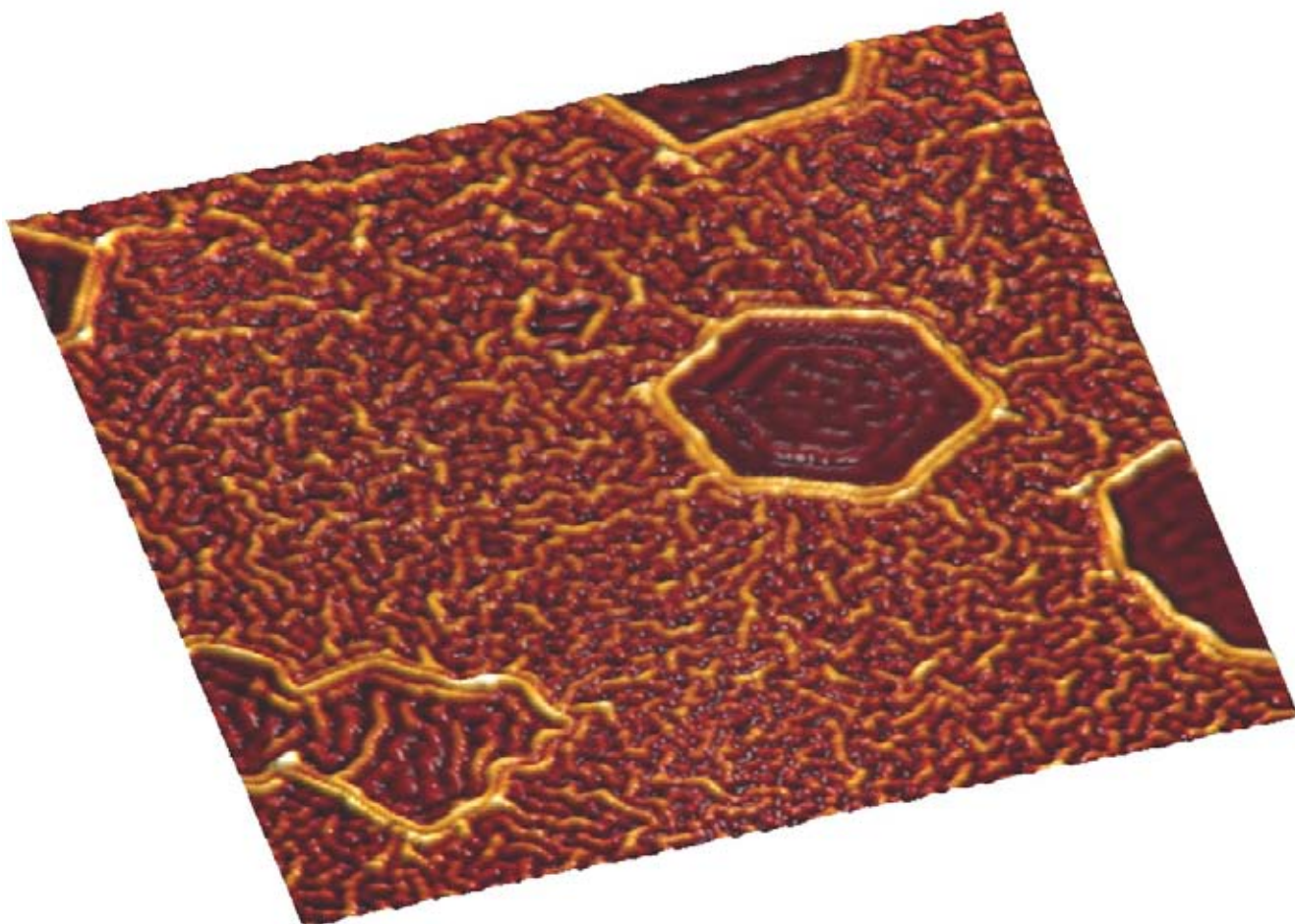
Фуллерид SnxC_{60} в виде нитевидных кристаллов. Новая, ранее неизвестная, фаза SnxC_{60} в виде нитевидных кристаллов, образовавшаяся в результате термического отжига пленок олово-фуллерит Mode: ACM СЗМ модель: Solver P47-PRO (Баран Л.В., Белорусский государственный университет, Республика Беларусь)



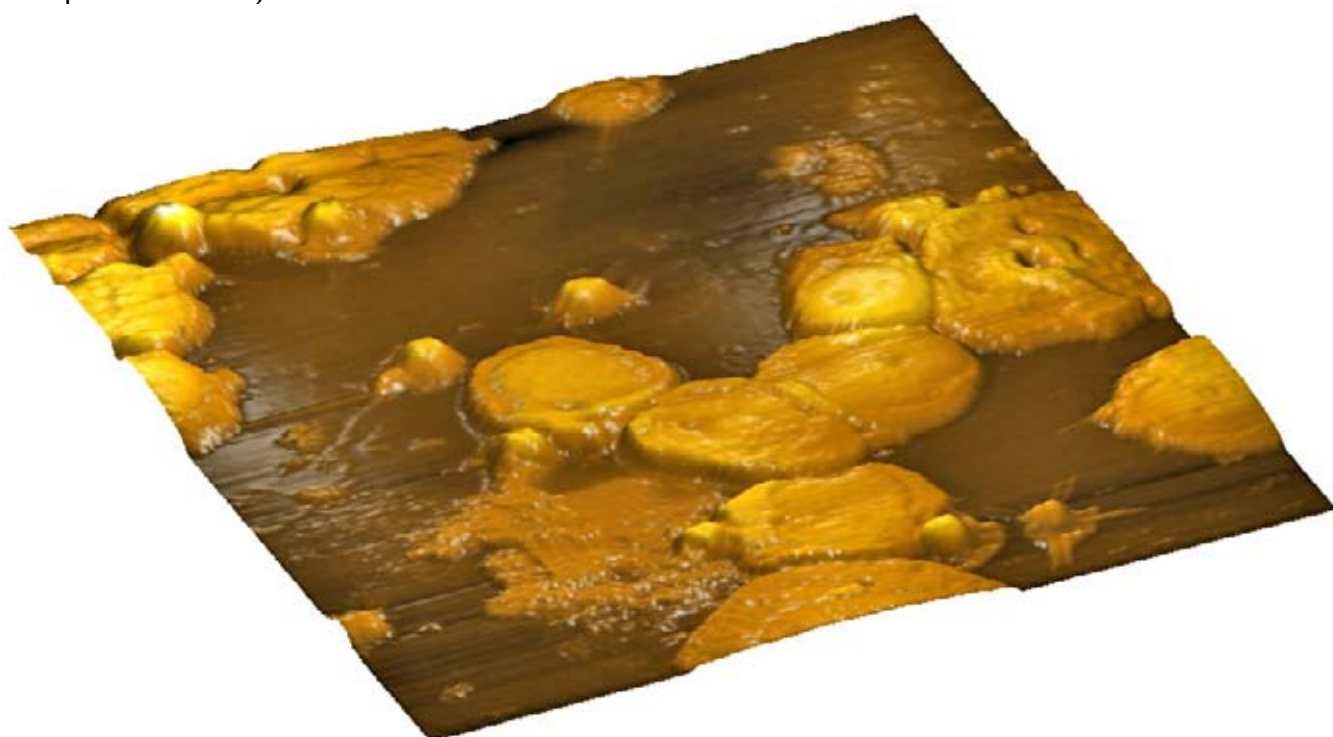
Углеродные нанотрубки, показан центр роста семейства нанотрубок "Полуконтактный" Метод СЗМ модель: Solver PRO (Солнцев А., институт тепло- и массообмена им А.В. Лыкова АН РБ)



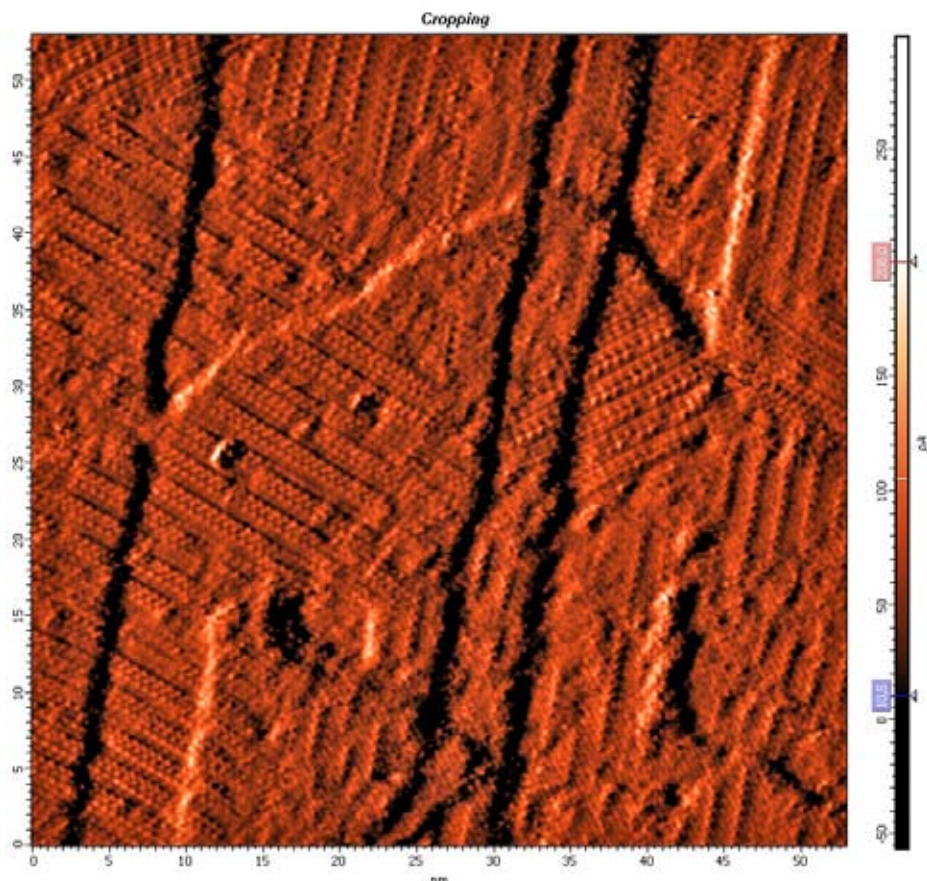
Частицы оксида железа (Fe_2O_3) в силикатной оболочке, полученные золь-гель методом из спиртового раствора тетраэтоксисилана и солей железа и кобальта с добавлением на последующей стадии процесса нанокристаллического порошка железа. Полученные гели подвергались термообработке при 900 С в течение 1 часа. (Карбань О.В., Физико-технический институт УрО РАН, Ижевск, Россия. Образец предоставлен Михайловой С.С.)



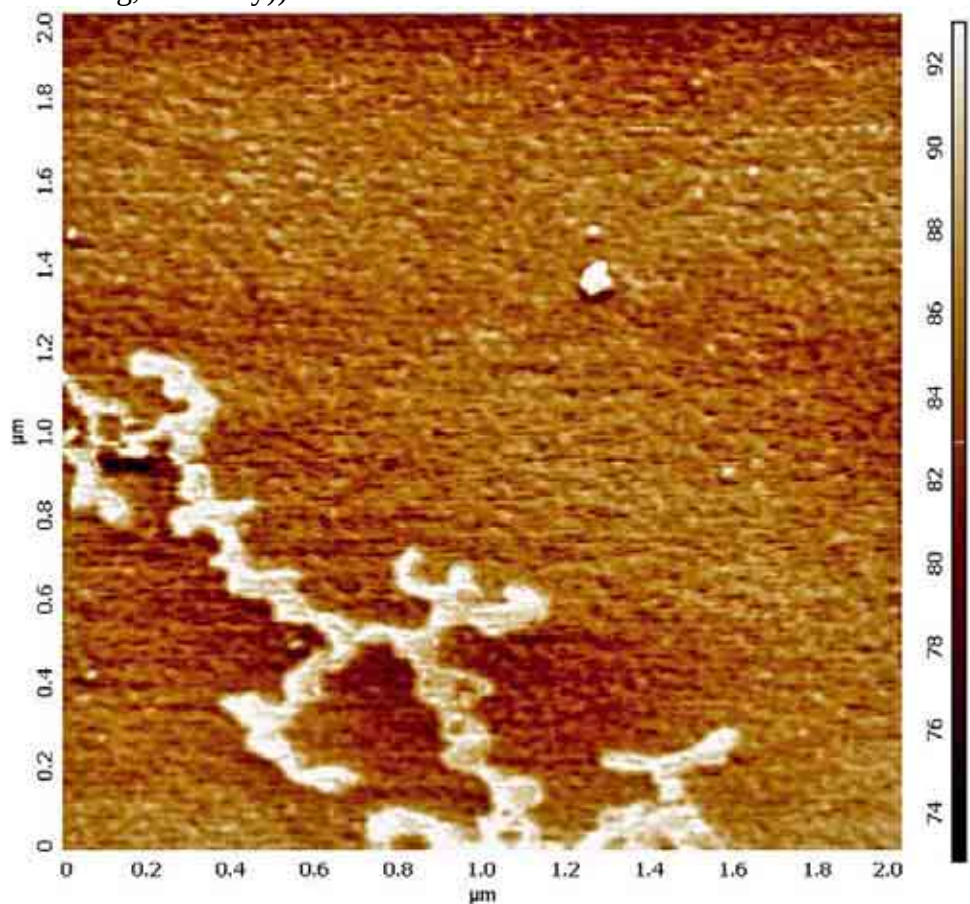
Простейшая форма надмолекулярной структуры в аморфном состоянии полимера, представляющее собой длительно живущее флуктуационное образование. Контактные методы СЗМ модель: Solver PRO-M (Волков А.В., Соловьев В.С., институт систем обработки изображений РАН)



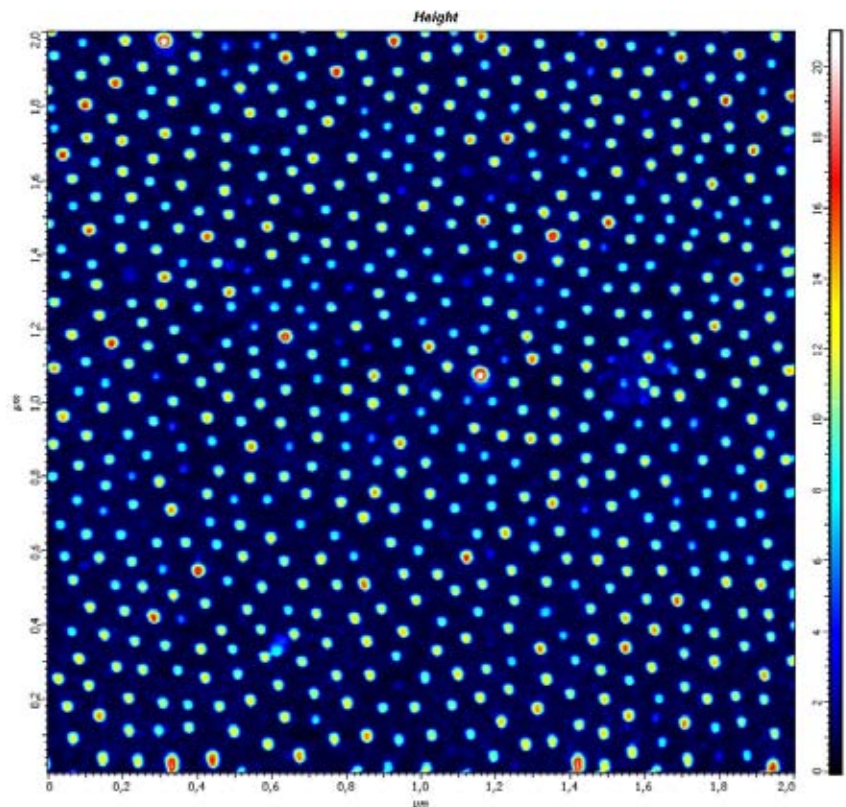
Лимфоциты на покровном стекле. "Полуконтактный" Метод СЗМ модель: Solver P47H-PRO (Benedetta Carlotti (изображение - Prof. Fausto Elisei, Benedetta Carlotti, University of Perugia, Perugia-Italy, образец - Prof. Carla Emiliani, University of Perugia, Perugia-Italy))



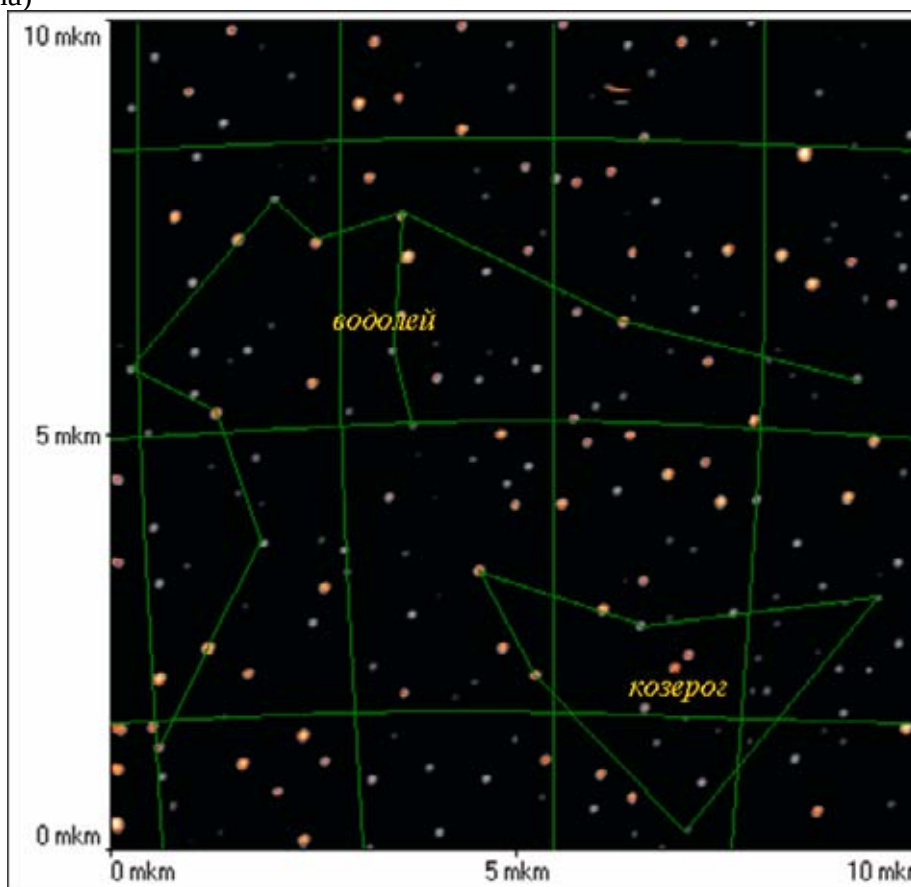
Атомное разрешение молекулярных цепочек самособирающихся слоев на золотой (111) подложке. "Полуконтактный" Метод СЗМ модель: ИНТЕГРА Прима (Dr. Andreas Terfort, University of Hamburg, Germany))



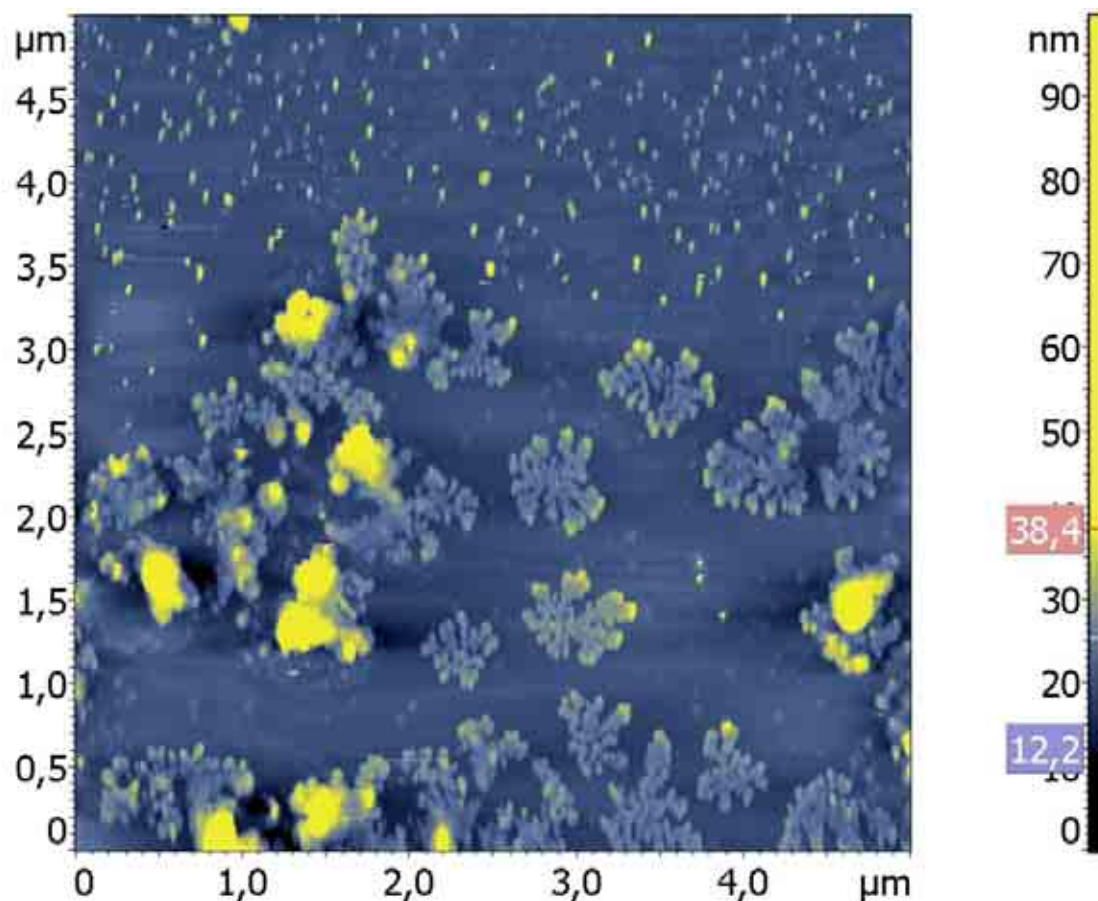
Молекулы ДНК, абсорбированные на слюде (ЕюCanettaб Department of Physics, University of Surrey (UK), образец: Mrs. Lesley Beeton – Department of Biosciences, University of Surrey (UK)),



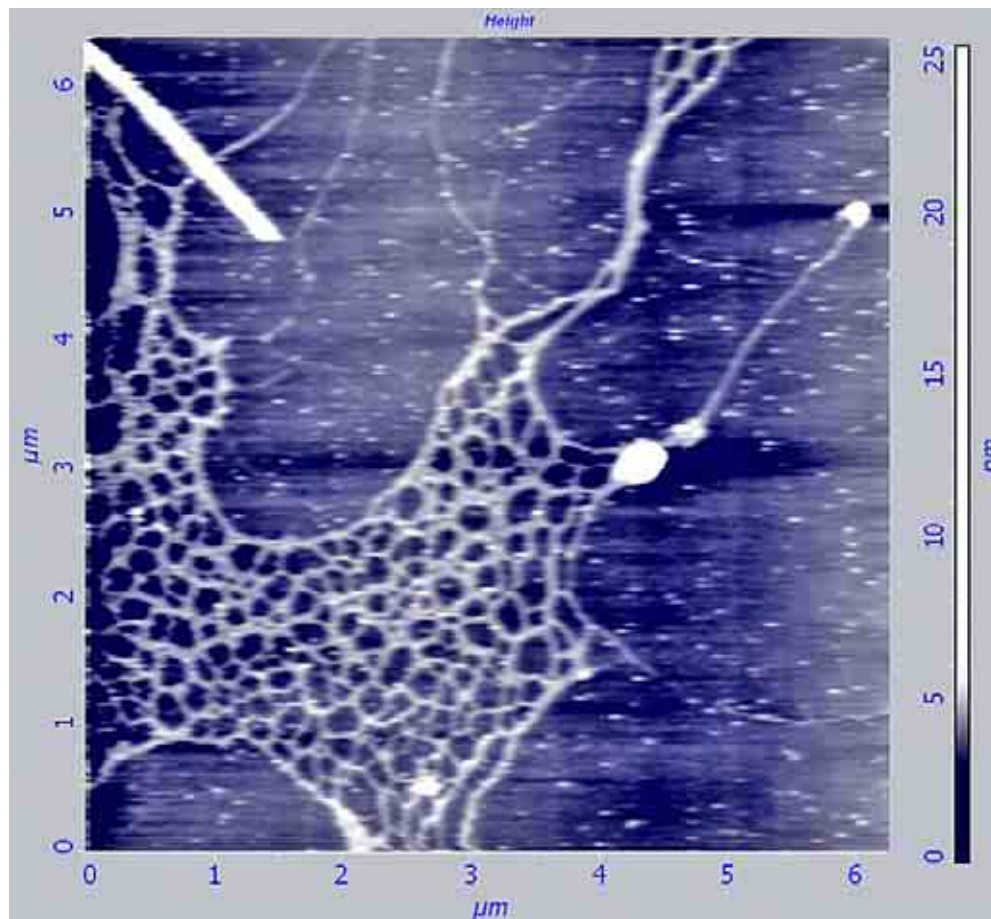
Самособирающиеся квазигексагональные упорядоченные ряды наночастиц золота для изучения плазмонного резонанса. "Полуконтактный" Метод СЗМ модель: Solver P47-PRO (Jing Bi You (изображение: Xing Wang Zhang & Jing Bi You, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, образец: Yan Feng, College of Chemistry and Chemical Engineering, SuZhou University, China))



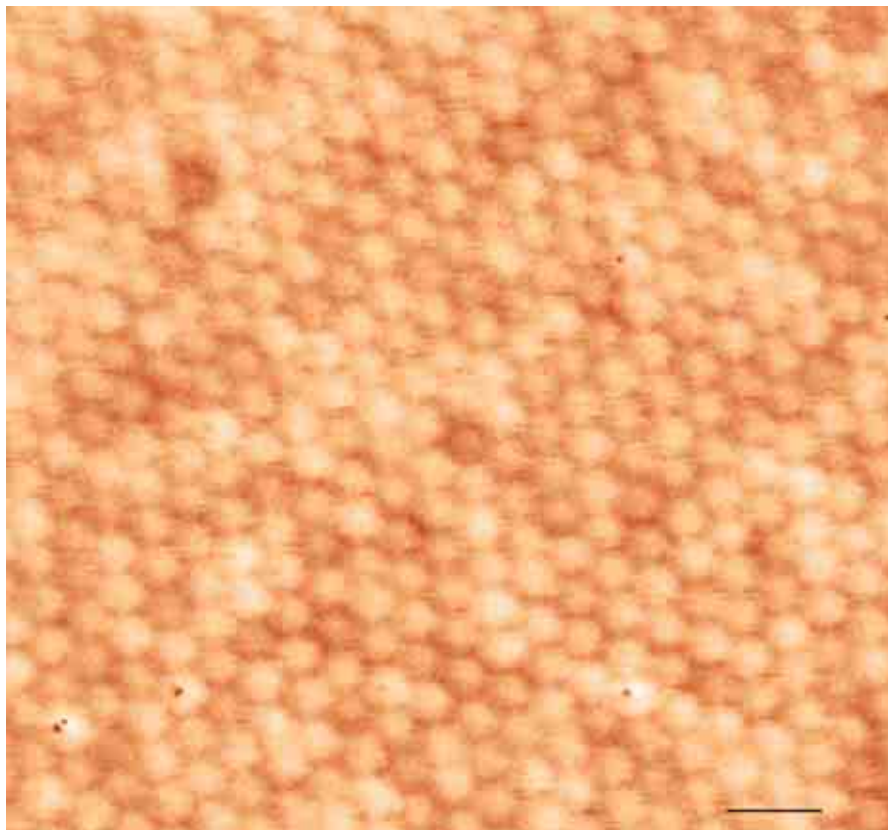
«Нановселенная». Гетероструктуры GeSi/Si(001) с массивом поверхностных, самоформирующихся нанокластеров, выращенные сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксией (СМЛЭ) с газообразным источником Ge (Сипрова С.В., Нижегородский государственный университет им.Н.И. Лобачевского, Россия))



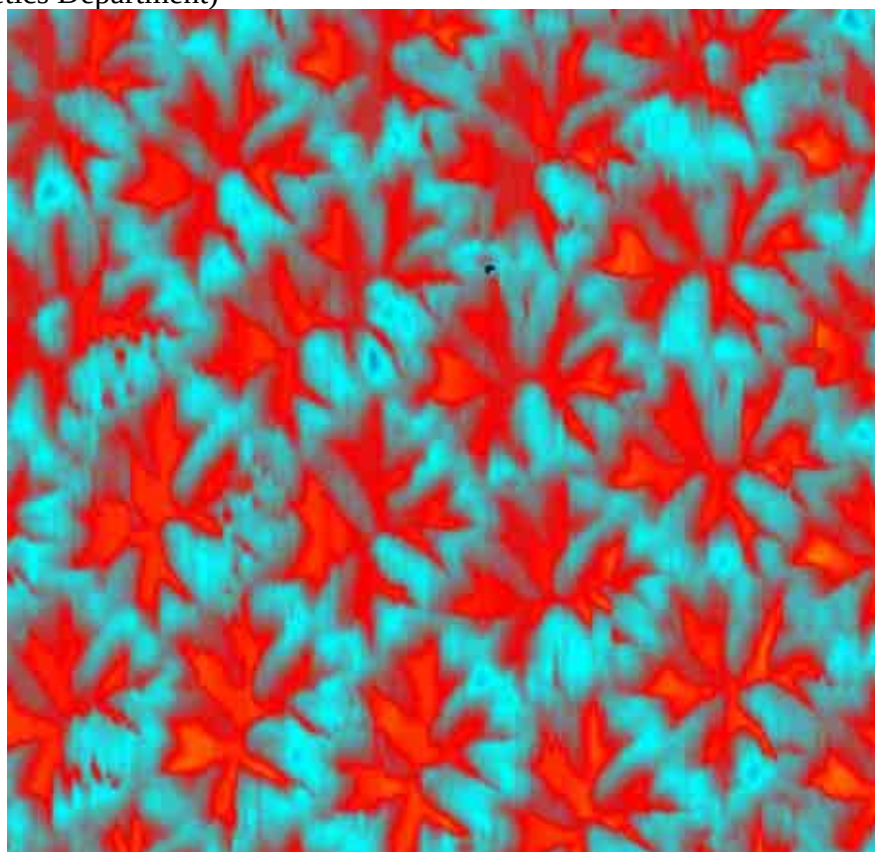
Буферный раствор иммуноглобулина, нанесенный на свежий скол слюды. На слюде образовались дендритные структуры из элементов буферного раствора. (Грищенко Ю.В., Институт кристаллографии им. Шубникова РАН, Россия)



Раствор Лямбда-ДНК и катионов марганца в бидистиллированной воде (Шарипов Т.И., Башкирский государственный университет, Россия))



Высокоупорядоченный поверхностный слой белка на кремнии (*Deinococcus Radiodurans* bacteria) – нанотемплат (Senem Donatan, Z. Beril Akinci, Istanbul Technical University Molecular biology and genetics Department)



"Осенний листопад": изображение магнитных доменов, существующем в узком приповерхностном слое пленки железо-иттриевого граната с неоднородным распределением анизотропии по толщине. Пленка ЖИГ была выращена эпитаксиально на подложке гадолиний-галлиевого граната в режиме меняющейся в процессе роста температуры. Данное изображение показывает возможности АСМ регистрировать приповерхностные домены, недоступные для оптической микроскопии. Скан получен с помощью АСМ "Смена А" производства фирмы "НТ-МДТ", МСМ мода, двухпроходная методика. Размер скана 40x40 мкм. (М.П.Темиряева)

12. ФНМ В ЛИЦАХ



Ректор МГУ им. М.В.Ломоносова В.А.Садовничий и акад. РАН В.А.Легасов – основатели специализированной учебной группы «Перспективные процессы и материалы» (химический факультет МГУ), ставшей прообразом Высшего Колледжа Наук о Материалах.



Ректор МГУ им. М.В.Ломоносова В.А.Садовничий и акад. РАН Ю.Д.Третьяков – основатели Факультета Наук о Материалах МГУ.



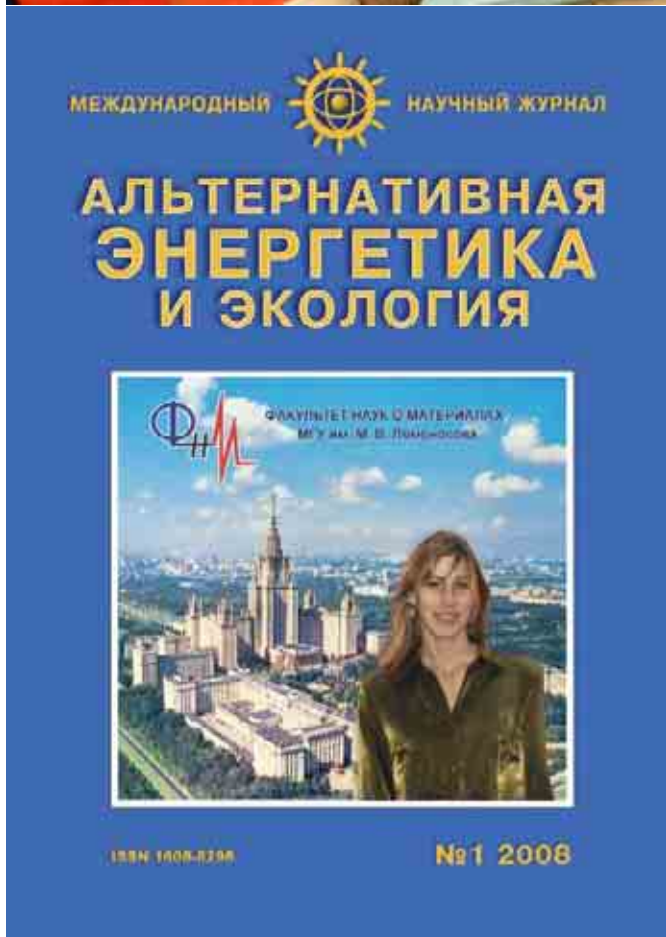
Студенты и аспиранты ФНМ МГУ в спецпрактикуме и на ежегодной научно – практической конференции «Ломоносов».



Группа наноматериалов (ФНМ МГУ): А.А.Елисеев, В.Куршева, И.Колесник, Н.Саполетова и др. (*углеродные нанотрубки, мезопористые системы (оксиды алюминия, кремния, титана) и нанокompозиты, коллоидные кристаллы из квантовых точек, магнитные фотонные кристаллы и др.*)



Группа электронной микроскопии (химический факультет и ФНМ МГУ):
В.И.Путляев, А.В.Гаршев, Е.С.Ковалева, А.В.Кнотько и др. (электронная микроскопия, биоматериалы и биокерамика, базальтовое волокно, твердофазные реакции и фазовые переходы)



Группа функциональных материалов: Д.М.Иткис (сканирующая зондовая микроскопия, микропечать, материалы с колоссальным магнетосопротивлением, химические источники тока, гибридные материалы), А.Е.Чеканова (магнитные наночастицы для биомедицинских применений, пиролиз аэрозолей), Е.А.Померанцева (нитевидные кристаллы, ЯМР, ЯГР), А.В.Григорьева (оксидные нанотрубулены, графозпитаксия) и др.



Группа гидротермального синтеза: Б.Р.Чурагулов, А.Гаврилов, С.Балахонов, Ю.В.Коленко (диоксид титана, диоксид циркония, ферриты)



Группа фотонных кристаллов: А.С.Синицкий и др., группа магнитных материалов и композитов: П.Е.Казин, Д.Д.Зайцев, Л.А.Трусов и др.



Лаборатория химической синергетики ИОНХ РАН: В.К.Иванов и др. (гидротермально-микроволновой синтез, фотокатализ, диоксид титана, оксид цинка и др.), лаборатория координационных соединений химического ф-та МГУ: А.Р.Кауль, С.Елисеева, О.Мельников, О.Котова.



Общие фотографии победителей и призеров первой (вверху) и второй Всероссийских Интернет-олимпиад по нанотехнологиям, организованной МГУ им. М.В.Ломоносова.



Первые слушатели Интернет-курсов, сдавшие очную сессию для получения удостоверения МГУ государственного образца по программе "Нanomатериалы и нанотехнологии" (2007 г.). Слева направо: В.Н.Кухарев (ЮРГТУ), А.А.Семенова (Бурятский ГУ, Улан-Удэ), И.А.Семенова (Бурятский ГУ, Улан-Удэ). В руках у слушателей – популярный учебник «Нанотехнологии. Азбука для всех». Перед слушателями – мягкая игрушка байкальской нерпы в атрибутике портала «Нанометр» (талисман сайта).



Видеокниги в формате DVD, подготовленные ФНМ МГУ в рамках инновационной образовательной программы 2007-2008 гг.

13. ЦЕНТР КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ



Современная система университетского образования требует развития междисциплинарных естественно-научных связей, в первую очередь, разработки инновационных подходов преподавания в РФ науки о материалах, которая чрезвычайно популярна в силу высокой инновационной отдачи исследований в данной области.

«Наука о материалах» принципиально отличается от традиционного «материаловедения», являющегося прагматически ориентированной дисциплиной, которую преподают исключительно в технических и технологических вузах с целью подготовки узких специалистов, нацеленных на разработку и эксплуатацию определенного сорта техники и промышленных технологий. Основная идея новой образовательной системы, которая становится еще более важной в период развития современных нанотехнологий, заключается в том, чтобы обеспечить фундаментальную подготовку будущих исследователей в области химии, физики, математики и механики, одновременно давая возможность творчески воплотить теоретическую подготовку в

практику экспериментальной работы по получению и исследованию новых материалов.

Студенты уже на первом курсе получают темы будущей работы, все большее число которых в последнее время оказывается закономерно связано с нанотехнологиями, и далее начинали посещать те курсы, которые, по мнению их персональных кураторов, необходимы для полного и цельного развития студента, его эффективного научного роста и успешного выполнения дипломной работы. При этом необходимо подчеркнуть, что студенты-материаловеды в условиях индивидуальной подготовки преуспевают также в искусстве принятия решений, которое является важнейшей компонентой самостоятельной и плодотворной работы любого современного специалиста в области наноматериалов.

В основе программы обучения на ФНМ положен междисциплинарный подход, и именно он делает студентов универсалами, способными эффективно работать в области нанотехнологий. Студенты ФНМ проходят фундаментальную подготовку по высшей

математике, физике, химии и механике, а также изучают ряд специальных курсов по материаловедению и наноматериалам.

Каждый выпускник ФНМ в процессе обучения овладевает:

1. Обширной фактической базой фундаментального материаловедения и нанотехнологий, с акцентом на химические аспекты создания и эксплуатации материалов, что подразумевает фундаментальную подготовку по основным химическим дисциплинам и специальным разделам химии твердого тела;

2. Теорией физических явлений на макро, микро- и наноуровнях, определяющих свойства материалов, что предполагает фундаментальную подготовку по физике твердого тела;

3. Необходимыми знаниями в области математического моделирования, достаточными для сознательного конструирования материалов и их направленного синтеза;

4. Методологией системного подхода к созданию, исследованию и применению материалов, навыками современного химического и физического эксперимента.

В общей сложности программа обучения предусматривает изучение свыше пятидесяти различных дисциплин. Преподавателями ФНМ были созданы оригинальные учебные курсы: «Наноматериалы и нанотехнологии», «Химия элементов с основами качественного анализа», «Методы анализа веществ и материалов», «Фазовые равновесия и термодинамика твердофазных реакций», «Физико-химия и технология материалов», «Перспективные неорганические материалы со специальными функциями», «Материалы: прошлое, настоящее; будущее», «Экспериментальные методы физики конденсированного состояния» и другие. Подготовка студентов ведется по образовательному направлению 511700 «Химия, физика, механика веществ и материалов» (020900 по ОКСО). Важной особенностью ФНМ является ограниченный набор студентов – 25 человек, что позволяет реализовать достаточно индивидуальный подход при обучении и иметь систему персональных кураторов из числа опытных преподавателей и научных сотрудников. Для оценки работы студентов используется система рейтинга, результаты которого подводятся каждые 12 недель.

Главное отличие системы подготовки студентов на ФНМ – режим максимального благоприятствования для занятий научной работой. Студенты вовлекаются в научную работу уже с первого дня обучения на факультете, когда им выделяется индивидуальный куратор, под руководством которого они выполняют свою научную работу. Студенты имеют возможность

работать в лабораториях химического, физического, механико-математического (а потенциально геологического и биологического) факультетов, академических институтов и совместных научно-образовательных центров. Каждый семестр завершается научно-практической студенческой конференцией, на которой студенты докладывают о текущих результатах своей научной работы.

Образовательные приоритеты среднесрочной перспективы по подготовке молодых высококвалифицированных исследователей кадров новой формации по направлению «Химия, физика и механика материалов» в рамках реализации в МГУ им.М.В.Ломоносова Национальной Программы «Образование» учитываются в рамках функционирования Центра коллективного пользования МГУ им. М.В.Ломоносова «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование». Разработка концепции подготовки магистров и аспирантов, обладающих не только фундаментальными междисциплинарными знаниями в области современного материаловедения и наноматериалов, но также способных к экспериментальному исследованию новых материалов «с нуля» в любом научном коллективе, стала возможным благодаря оригинальной системе подготовки специалистов на Факультете Наук о Материалах МГУ.

Большое внимание ФНМ уделяет развитию междисциплинарного материаловедческого образования не только в МГУ, но и в целом в России, являясь своеобразным лидером и одновременно – естественным центром притяжения единомышленников из других престижных ВУЗов. Факультетом наук о материалах проводятся современные междисциплинарные исследования, направленные на получение новых классов функциональных материалов, связанных с развитием приоритетных направлений науки в Российской Федерации. Особое внимание уделяется наноматериалам, биоматериалам, электрокерамике, функциональным композитам, тонким пленкам и гетероструктурам. За последние 10 лет удалось достичь перспективных результатов в различных областях передовых наукоемких исследований, сопоставимых по своему научному уровню с лучшими мировыми достижениями.

Отделение ФНМ Центра коллективного пользования МГУ «Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование». Отделение оснащено самым современным, в ряде случаев – уникальным оборудованием, предназначенным для решения самого широкого спектра исследовательских задач.

Микроструктурные исследования:

просвечивающий электронный микроскоп JEM-2000 FXII (JEOL); сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Supra 50VP (LEO) с системой микроанализа INCA Energy+ (Oxford); металлографический микроскоп Eclipse 600pol (Nikon); Инверсионный оптический микроскоп METAM PB-21 (ЛОМО), Атомно - Силовой Микроскоп «Интегра» (NT MDT).

Рентгеновские исследования:

порошковый дифрактометр STADI P STOE; монокристалльный дифрактометр CAD-4 (ENRAF); порошковая камера-монокроматор FR-552 (ENRAF - NONIUS).

Магнитные, электрофизические и электрохимические измерения:

установка для измерения температурной зависимости сопротивления материалов; установка для измерения комплексной магнитной восприимчивости SCC (APD Cryogenics); весы Фарадея; электрохимическая система потенциостат Solartron 1287/ анализатор частот Solartron 1255B (Solartron).

Термоаналитические исследования:

комплексный дифференциально-термический и термогравиметрический анализ - термоанализаторы (Perkin-Elmer TG7, DSC STA-409, Pyris Diamond).

Спектроскопические исследования:

УФ-вид. спектрофотометр Lambda 35 (Perkin-Elmer); ИК-спектрофотометр Spectrum One (Perkin-Elmer); люминесцентный спектрометр LS 55 (Perkin-Elmer), анализатор химического состава проб с использованием индуктивно-связанной плазмы с лазерной приставкой для анализа состава поверхности твердых веществ ().

Масс – спектральный анализ:

масс - анализатор ионов и нейтральных частиц INA-3 (LEYBOLD-HERAUS); лазерный масс-спектрометр LAMMA-1000 (LEYBOLD-HERAUS).

Анализ площади поверхности и пористости:

NOVA 4200e (QUANTACHROME INSTR., USA, метод капиллярной адсорбции азота).

Элементный анализ:

атомно-эмиссионный спектрометр ICP AES Perkin Elmer Optima 5300

Прочее оборудование:

установки и программное обеспечение для зондовой Мессбауэровской спектроскопии, лазерный анализатор частиц Analyzitte 22 (FRITCH); сублиматоры (USIFROID SMH-15); установка для распылительной сушки (BUCHI-190); шаровые мельницы планетарного типа (FRITCH Pulverizette Series); прессы для холодного/теплого (до 250-500 °C) прессования (CARVER); трубчатые и камерные печи различных конструкций до 1200-1650°C, аналитические весы Sartorius. рентгеновский дифрактометр с вращающимся анодом и приставкой для высокотемпературного анализа Rigaku D/MAX 2500, SQUID-магнетометр Cryogenic S-700, современный масс-анализатор Perkin-Elmer DRC2, Раман-спектрометр Renishaw InVia

Центр обладает необходимыми средствами вычислительной техники (19 нодовый кластер “Beowulf” на основе двухпроцессорных 2,2 ГГц Intel Xeon нод) и современным программным обеспечением.

Адрес ФНМ:

119992, Москва,
Ленинские Горы,
Московский Государственный
Университет им. М.В. Ломоносова,
корпус «Б»,
Факультет Наук о Материалах
www.fnm.msu.ru





Редактор сборника - декан ФНМ МГУ, зав. каф. неорг. химии химического ф-та МГУ академик Ю.Д.Третьяков



Составитель – зам. декана ФНМ МГУ, проф. химического ф-та МГУ, чл.-корр. РАН Е.А.Гудилин



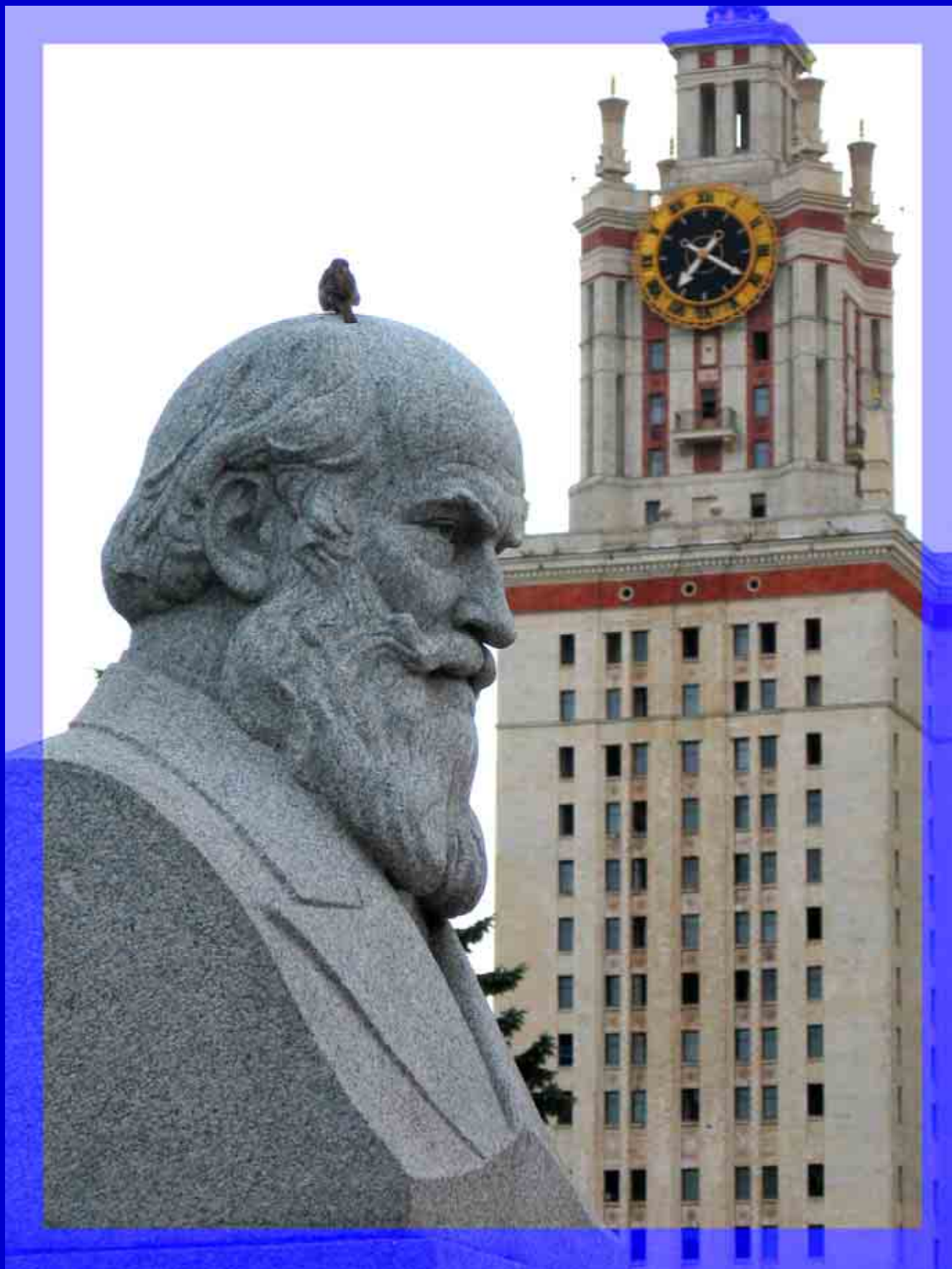
Сотрудники лаборатории неорганических материалов кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, лаборатории химической синергетики ИОНХ РАН, студенты и аспиранты ФНМ МГУ

Фотография на обложке – керамическая структура кобальтита лантана, стилизация – А.В.Гаршев (ФНМ МГУ), фотография на форзаце – Е.А.Гудилин (ФНМ-химфак МГУ)

ООО «ПРЕМИУМ», г. Москва, ул. Губкина, д.4

Подписано в печать 22.09.08 г.

Тираж 200 экз.



Факультет наук о материалах
Химический факультет МГУ
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН