

КРАСНАЯ КНИГА МИКРОСТРУКТУР НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Выпуск 1.

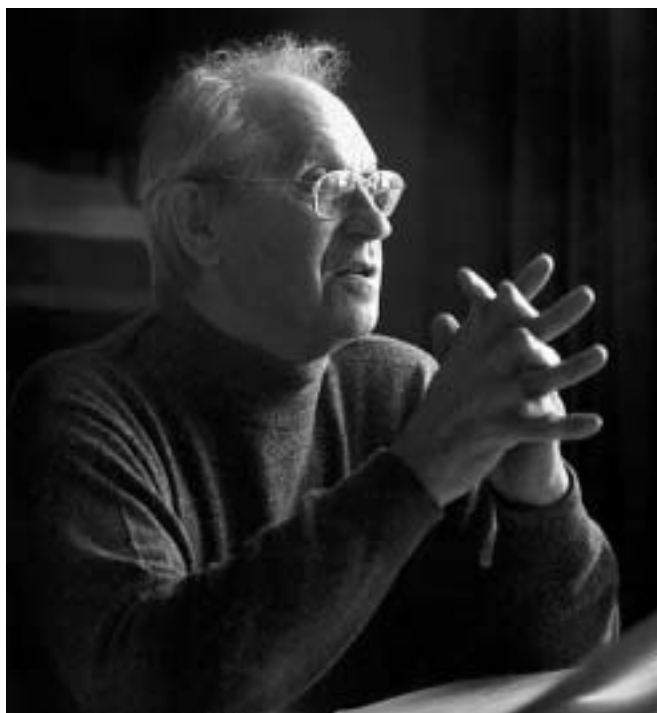
Наноструктурированные материалы



**МГУ им.М.В.Ломоносова
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ
Москва
2006**

Настоящее пособие предназначено для всех, кто интересуется новыми наноматериалами и нанотехнологиями, а также возможностями практического использования современных функциональных материалов. Публикуемые микрофотографии получены в Центре Коллективного Пользования МГУ им. М.В.Ломоносова в результате выполнения научных исследований студентами и аспирантами Факультета Наук о Материалах и Химического факультета МГУ и при разработке медиапрезентационных материалов по направлению подготовки бакалавров и магистров 020900 «Химия, физика и механика материалов». Издание осуществлено в рамках программы «Инновационный Университет» МГУ им. М.В.Ломоносова

Учебное пособие (иллюстративные материалы) под ред. акад. РАН Ю.Д.Третьякова, фотография обложки: к.х.н. Ю.Г.Метлин; идея, подбор материала, оформление, фотография форзаца: чл.-корр. РАН Е.А.Гудилин.



Уважаемые читатели!

Перед Вами одна из серии книг, повествующих об увлекательном мире современных функциональных материалов, а именно – их «портрете» на микро- и наноуровне. Создание таких материалов – несомненный приоритет для мирового сообщества, так как работы в этом направлении всегда имеют большой экономический, политический и социальный резонанс, принося огромные дивиденды глобальному научно - техническому прогрессу. Новые открытия в нано- и биотехнологиях, медицине, электронике, фотонике, сенсорике и спинтронике привели к своего рода ренессансу в развитии наук о материалах, наблюдаемому в последние 10 – 15 лет. Значимость разработки современных технологий новых материалов, являющихся критическими для дальнейшего развития Российской Федерации, подтверждается принятием национальной программы «Образование» и Федеральной Целевой Научно - Технической Программы, финансирующих передовые научно-исследовательские работы и образовательные инновации в области современного фундаментального материаловедения. Представленные в данной книге фотографии уникальны тем, что на них изображены наиболее перспективные на сегодняшний день типы наноструктурированных материалов, которые получены с использованием оригинальных инновационных технологий, развиваемых вот уже 15 лет на факультете наук о материалах МГУ. Мы рассчитываем, что эта книга найдет своих читателей как среди студентов, впервые знакомящихся с наноматериалами, так и среди преподавателей, желающих найти яркие иллюстрации для своих лекций и семинаров.

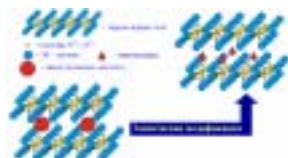
Декан ФНМ МГУ,
зав. каф. неорг. химии
Химического факультета
МГУ, акад. РАН

Ю.Д.Третьяков

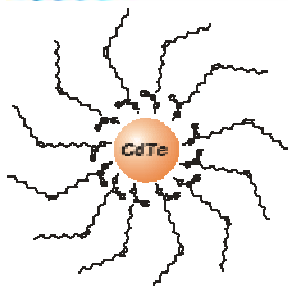
Содержание



1. Введение	6
2. Наночастицы	12



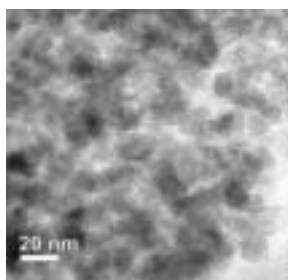
Слоистые двойные гидроксиды	12
-----------------------------	----



Квантовые точки	15
-----------------	----



Фотонные кристаллы	17
3. Пористые материалы	24



Аэрогели	24
----------	----



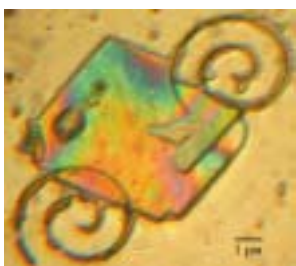
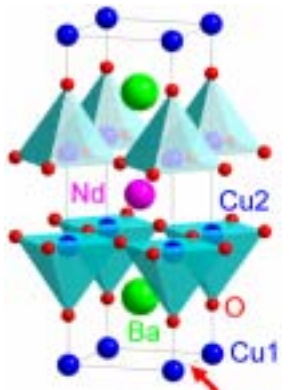
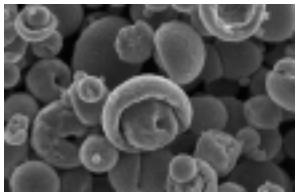
Мезопористые материалы	26
Жидкокристаллические матрицы-темплаты	26
Анодное окисление алюминия	29



4. Нанотрубки	32
---------------	----



5. Неорганические волокна	39
Немного о химии «усов»	39
Манганитные вискеры	43
Гибкие электроды	55
Базальт	58



ФНМ в лицах	113
Центр коллективного пользования (ЦКП)	115

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все более пристальное внимание привлекают исследования в области наноматериалов и нанотехнологий, где работают с объектами, размер которых хотя бы в одном измерении должен быть соизмерим с корреляционным радиусом того или иного физического явления (например, длины свободного пробега электронов, фононов, длины когерентности в сверхпроводнике, размером магнитного домена или зародыша твердой фазы). По рекомендации Международного Союза Чистой и Прикладной химии (IUPAC) за «нанокритерий» принимают величину 100 нм. Свойства наноматерии отличны от свойств объемной фазы, поэтому иногда говорят об особом, *наносостоянии*, вещества.

Использование наноматериалов приобретает грандиозные перспективы не

только в силу уникальной, невиданной ранее возможности миниатюризации устройств, но и из-за их фундаментального отличия от обычных материалов и приобретения новых свойств, в том числе возникновения квантовых и туннельных эффектов, а также из-за высочайшей площади поверхности, избыточной поверхностной энергии и реакционной способности наночастиц. Важнейшими параметрами наносистем являются размер, размерность, упорядочение и функциональность. Учет всех этих характеристик порождает новое поколение нано- и микроструктурированных материалов, обладающих наивысшим инновационным потенциалом и определяющих весь дальнейший прогресс в нанотехнологиях.



«Иерархия» основных понятий, связанных с существованием наносистем.

Еще одна важная черта современных функциональных материалов и наноматериалов – иерархичность структуры, то есть наличие тех или иных структурных особенностей на различных уровнях пространственной организации. Так, высокотемпературные сверхпроводники (см. раздел «Высокотемпературные сверхпроводники») являются наиболее ярким примером взаимосвязи иерархической организации материала и его практически

полезных, функциональных свойств. Микронные по толщине «декорированные» манганитные вискры с искусственно выращенными на их поверхности наноразмерными кристаллитами гидратированного диоксида марганца имеют значительно большую площадь поверхности, что существенно повышает их эффективность как каталитически и электрохимически активного материала. Наконец, многостенные нанотрубки на основе пентоксида ванадия

(раздел «Нанотрубки») являются гибридным неорганом - органическим материалом, в котором тубулярное строение реализуется за счет наличия молекул поверхностно-активных органических молекул «шаблона», расположение и даже конформация которых тесно связана с формой и размером нанотрубок, а также со средней степенью окисления ванадия, что предопределяет

большинство уникальных свойств нанотубулярных форм оксидов $3d$ – элементов. Кроме того, такие нанотрубки не существуют в изолированной форме из-за высокой поверхностной энергии, а формируют своеобразные «жгуты», состоящие из огромного числа нанотубуленов.

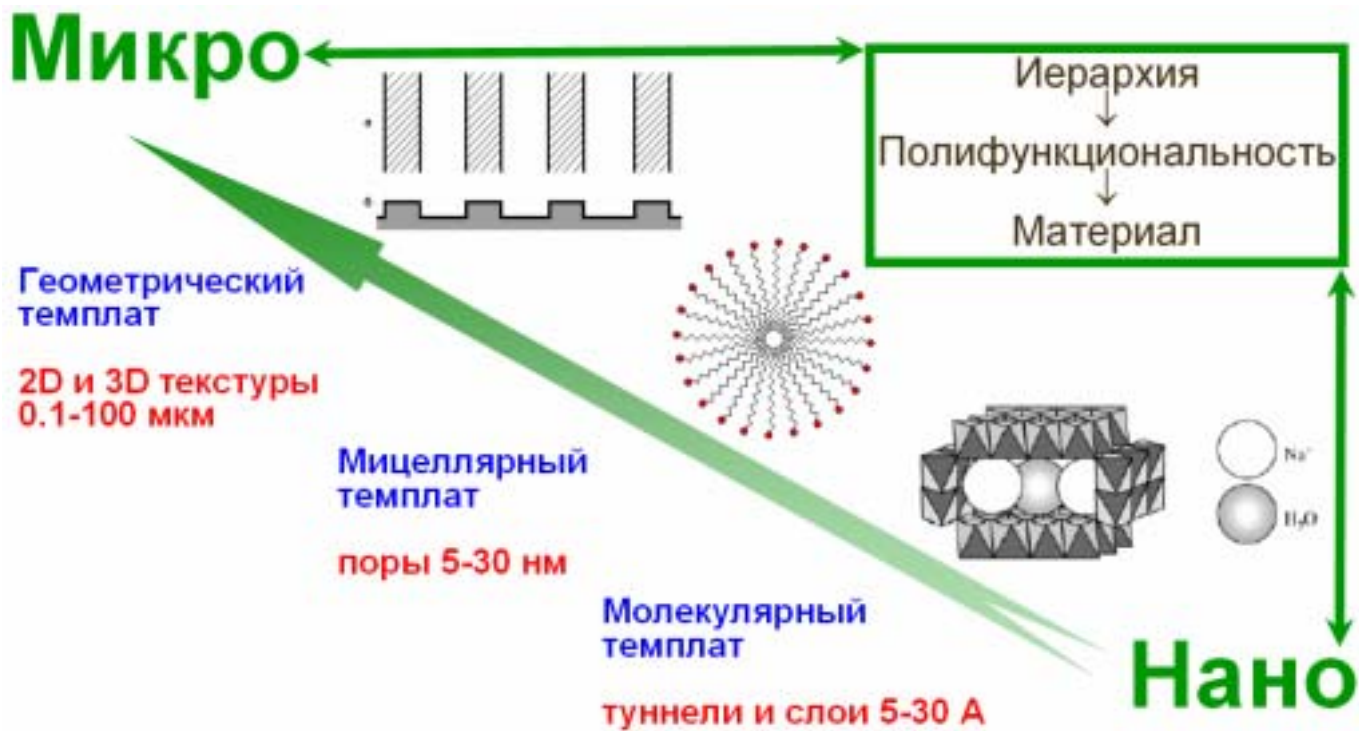


Иерархичность структуры листа дерева (прожилки образуют дендрит).

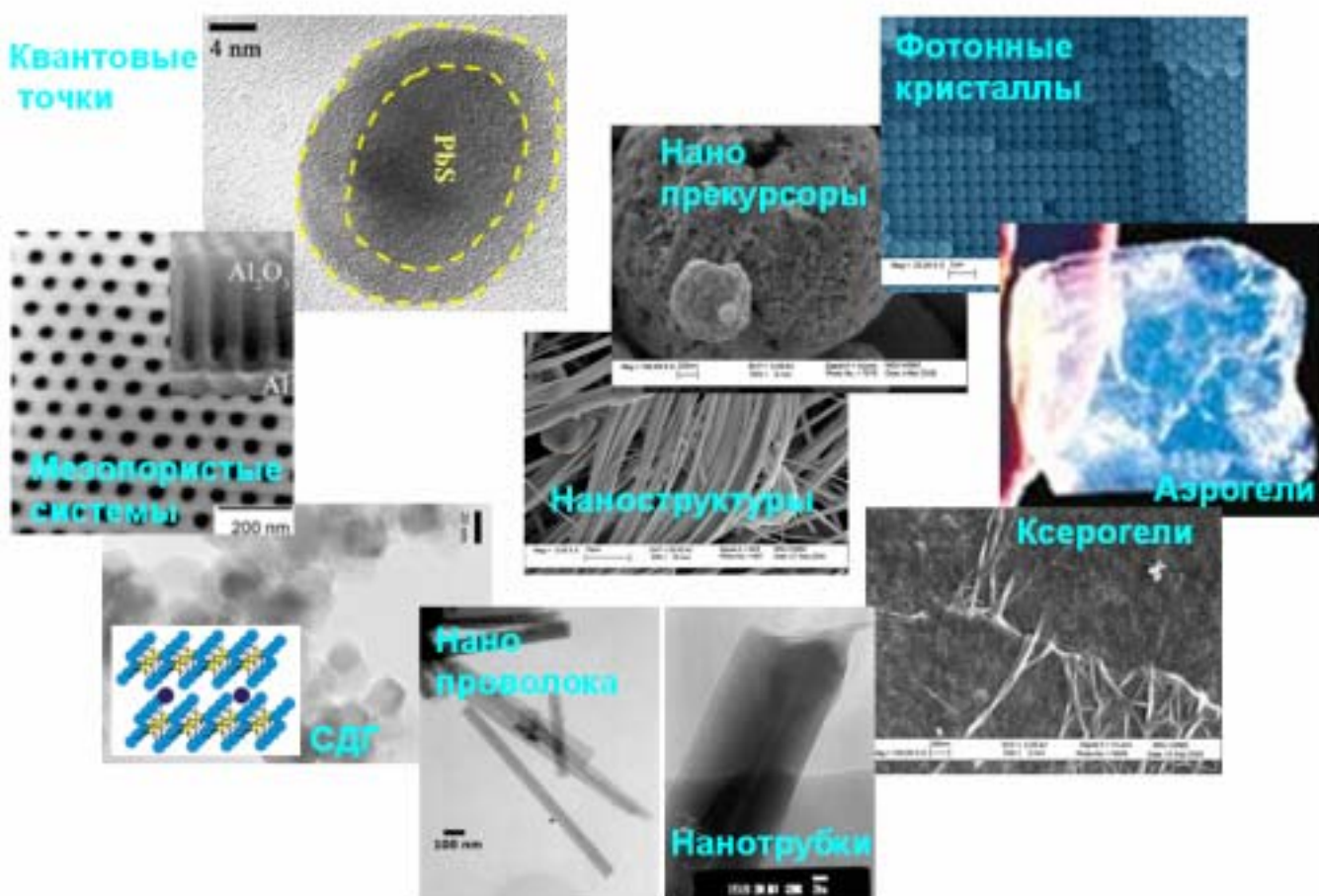
Структурированность подразумевает наличие определенной пространственной организации материи как минимум на уровнях наноразмеров и в микромасштабе. В силу чрезвычайной сложности иерархических взаимодействий в открытых системах одним из немногих эффективных способов создания передовых материалов является использование темплатов. Под темплатами следует понимать такие части системы, которые инициируют формирование структуры с заданным типом упорядочения составляющих эти системы элементов. Темплаты могут иметь различную природу: так, известны молекулярные темплаты, позволяющие формировать структурные слои и туннели размером до $30 \text{ \AA}$, мицеллярные темплаты, дающие систему пор диаметром до 30 нм , а также геометрические микрошаблоны, генерирующие текстуры.

При использовании молекулярных темплатов (то есть ионов, анионных комплексов и ионогенных ПАВ) впервые получены перспективные магнитные

наноккомпозиты и люминесцентные материалы на основе слоистых двойных гидроксидов, наноструктурированные ион-проводящие туннельные манганиты, ксерогели и нанотрубки на основе оксида ванадия. Мицеллярные темплаты позволяют получать фотокатализаторы на основе диоксида титана для диализа воды и фотодеградаций отходов, а также магнитные наночастицы ферритов для биомедицинских применений. Использование темплатных жидкокристаллических матриц привело к созданию нового класса мезопористых магнитных наноккомпозитов. Применение геометрических темплатов подразумевает проведение пространственно-ограниченных процессов формирования вещества. Например, пиролизом аэрозолей получены магнитные наночастицы в соляной оболочке для биомедицинских применений, а также высокоактивные наноструктурированные прекурсоры для синтеза манганитов с колоссальным магнетосопротивлением.



Использование темплатов как метод наноструктурирования.

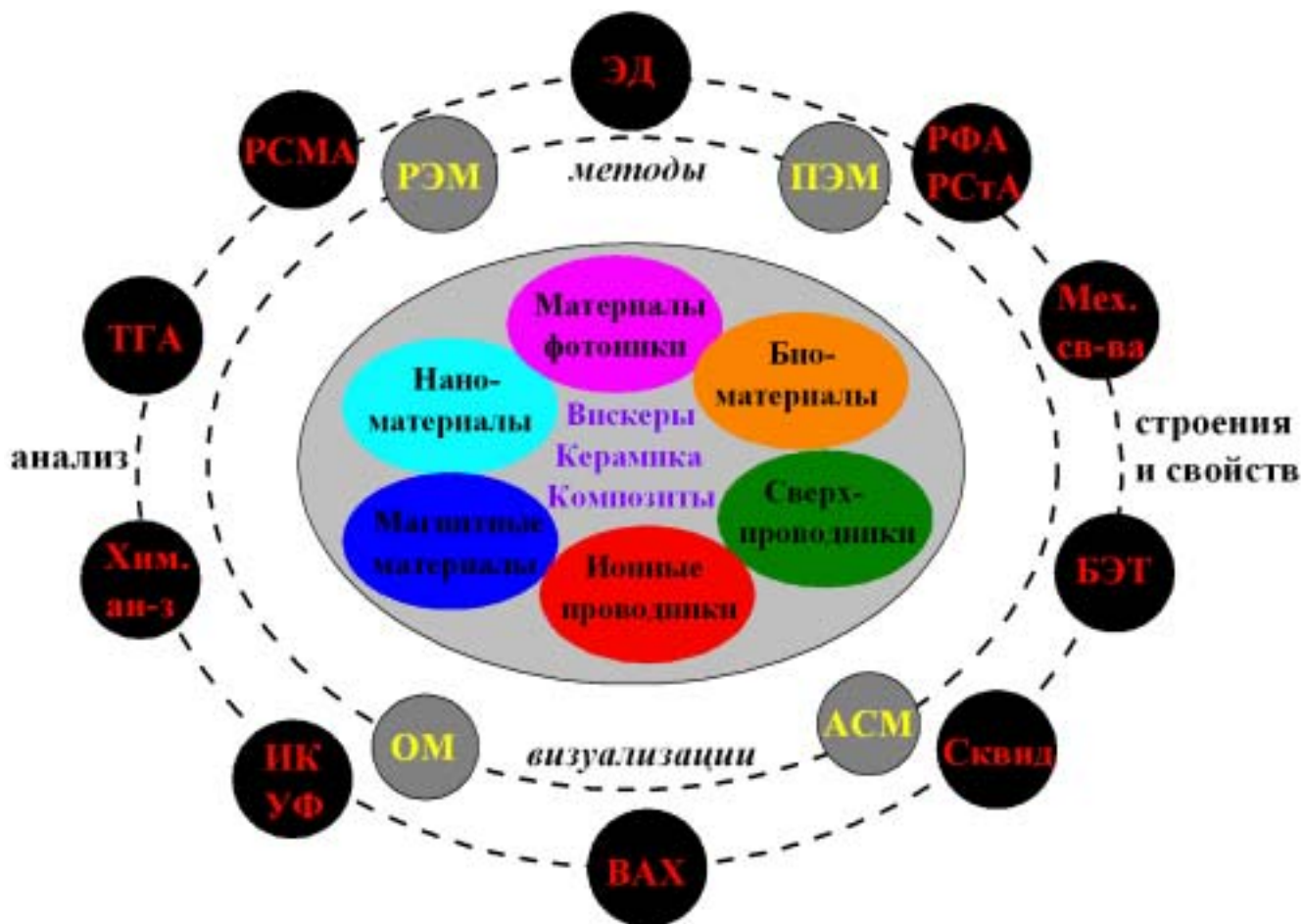


Основные типы нано- и микроструктурированных материалов, рассмотренных в настоящем пособии.

Полимеризация в микроэмульсиях с последующей конвекционной самосборкой полученных монодисперсных микросфер использовалась для формирования трехмерно - упорядоченного темплата и создания полифункциональных фотонных кристаллов. Впервые разработан универсальный подход графотекстурирования, в котором планарный темплат – искусственный поверхностный рельеф - позволил добиться управляемой ориентированной кристаллизации различных высокотемпературных сверхпроводников, а также биокристаллических пленок. Таким образом, применение темплатов является одной из наиболее действенных, универсальных и перспективных стратегий получения современных функциональных нано- и микроструктурированных материалов с инновационными свойствами.

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, который, в противном случае, часто оказывается долгим и тернистым. Здесь собрана фотогалерея избранных микроструктур перспективных классов современных неорганических материалов и наноматериалов. Все фотографии - плод многолетних научных исследований, представленный в форме сугубо «ненаучного» отчета за последнюю научно – исследовательскую пятилетку. Специфика Факультета Наук о Материалах МГУ заключается в том, что даже самые «маленькие» студенты начинают свою научно-исследовательскую работу с 1 курса. Именно на таких любопытствующих энтузиастов, на молодое поколение исследователей, делающих свой научный выбор, и рассчитана эта небольшая брошюра.



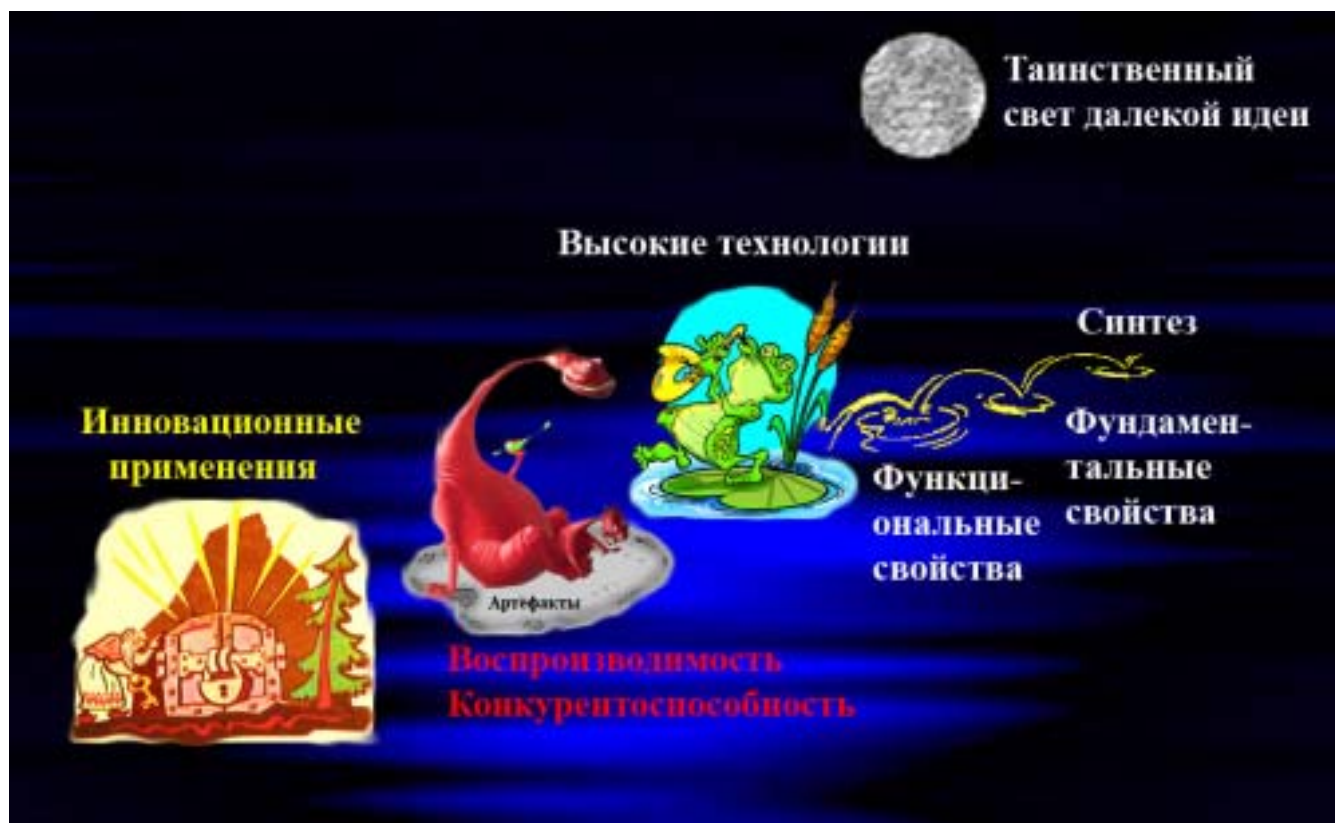
Комплексный подход к исследованию современных материалов. ОМ – оптическая микроскопия, РЭМ - растровая электронная микроскопия, ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия, АСМ - атомно-силовая микроскопия, РСМА - рентгеноспектральный микроанализ, РФА – рентгенофазовый анализ, РСтА - рентгеноструктурный 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.

Большую часть информации о мире человек получает визуально. Давно уже ушли в прошлое органолептические методы исследования веществ алхимиками. Однако 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).

Магнитные и сверхпроводящие материалы, материалы для фотоники, ионики

твердого тела, биологии и медицины, а также наноматериалы формируют «ядро» современных материалов, которое притягивает к себе, вовлекает в свою орбиту ученых, занимающихся микроструктурными исследованиями и наиболее передовыми методами анализа.

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



Путь создания материалов (аллегория).

Микроструктурные исследования, сколь бы эффектными они ни были, должны быть информативными в целом для исследования того или иного типа материалов, а не являться самоцелью. «Красивый» материал не должен быть «пустышкой», за внешней красотой его микроструктуры должны проследиваться новые перспективы практического использования. Анализ микроструктуры, помимо всего прочего, 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». Полифункциональные материалы – это материалы с нелинейными электрическими, магнитными, оптическими свойствами, что делает их одними из самых интересных с точки зрения как физика, так и химика, и

обещает радужные перспективы практического применения. Так, рассматриваемые ниже манганитные вис커ры не только являются ионными проводниками, но и могут выступать в качестве чрезвычайно механически прочных объектов, что принципиально отличает их от объемных кристаллов (раздел «Вис커ры»). Уникальное сочетание функциональных (ионная проводимость) и конструктивных свойств (высокая прочность и гибкость) делает возможным в перспективе создание долгоживущих тканевых электродов.

Высокотемпературные сверхпроводники с крупнокристаллической микроструктурой, полученные с использованием «расплавных методов», содержат огромное количество различных дефектов, но именно в этом случае дефекты являются благом и вводятся специально для того, чтобы существенно повысить уровень сверхпроводящих токов

(раздел «Высокотемпературные сверхпроводники»).

Ажурная микроструктура купроманганитов с колоссальным магнетосопротивлением, вредная для большинства «обычных» типов керамических материалов, способствует достижению нового уровня свойств, поскольку для данного специфического типа материалов характерен большой вклад туннельного магнетосопротивления, в котором, по определению, участвуют не сами кристаллиты, а границы раздела между ними («перешейки», формирующие ажурную микроструктуру, раздел «Манганиты для спинтроники»).

Строгая красота фотонных кристаллов «вынужденная»: если микросферы разупорядочены, то такой материал и некрасив (как внешне, так и на микроуровне), и бесполезен. И только четко упорядоченные микросферы приводят и к игре света в опалах, и к созданию новых устройств быстро развивающейся области исследований – фотоники (раздел «Фотонные кристаллы»).

Основу настоящего пособия составили научные фотографии, представленные на IV Всероссийском конкурсе «Наука-обществу-2005». Все 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, А.Н.Баранов, Р.Б.Васильев.

Синтез и анализ 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).

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Национальной программе «Образование» («Инновационный Университет», МГУ), Федеральной Целевой Научно-Технической Программе РФ (ФЦНТП), Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (РФФИ), Программе Междисциплинарных Проектов МГУ им.М.В.Ломоносова и лично Ректору МГУ акад. В.А.Садовничему.

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



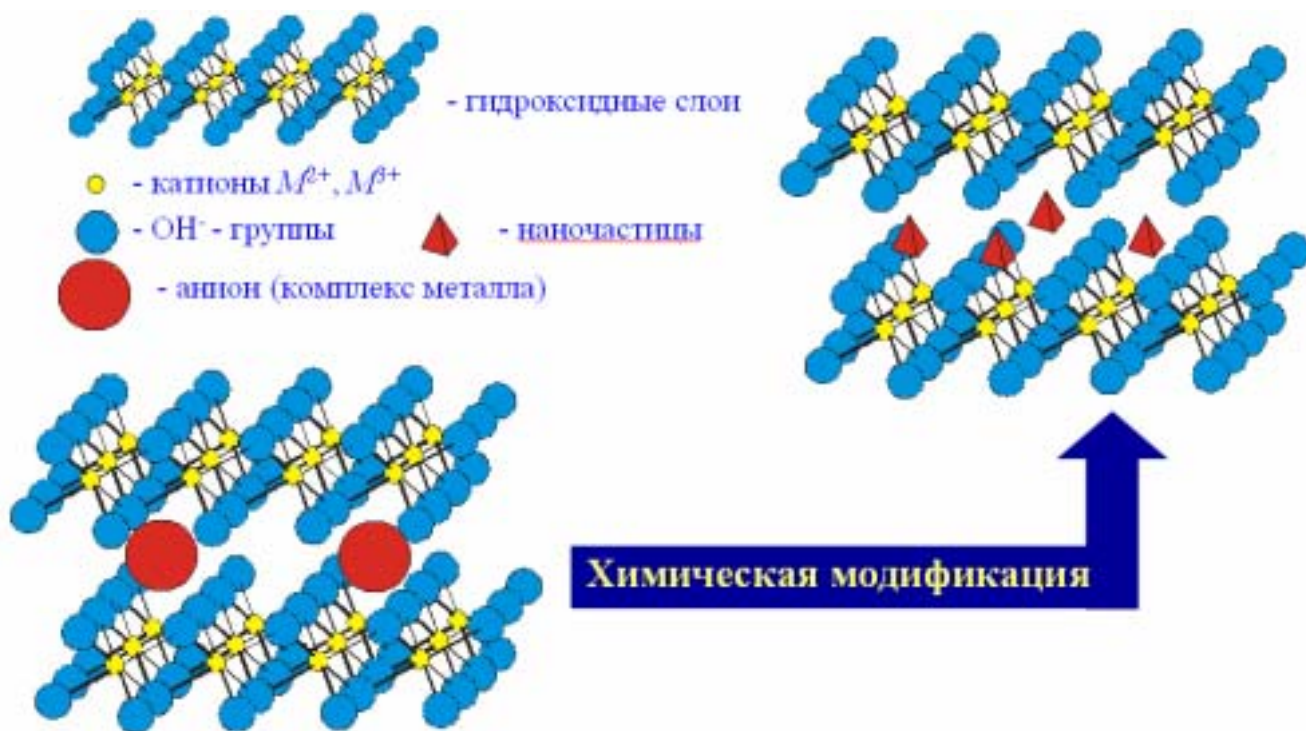
Церемония награждения призеров конкурса «Наука-обществу-2005» (сверху вниз): министр образования и науки А.А.Фурсенко и асп. ФНМ МГУ А.В.Григорьева – спецприз Минобрнауки; глав. ред. ж. «Химия и Жизнь» Л.Н.Стрельникова и асп. ФНМ МГУ А.С.Синицкий – спецприз компании Epson, Е.А.Гудилин – общий сбор остальных призов отмеченных жюри работ студентов и аспирантов ФНМ МГУ.

2. НАНОЧАСТИЦЫ

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.

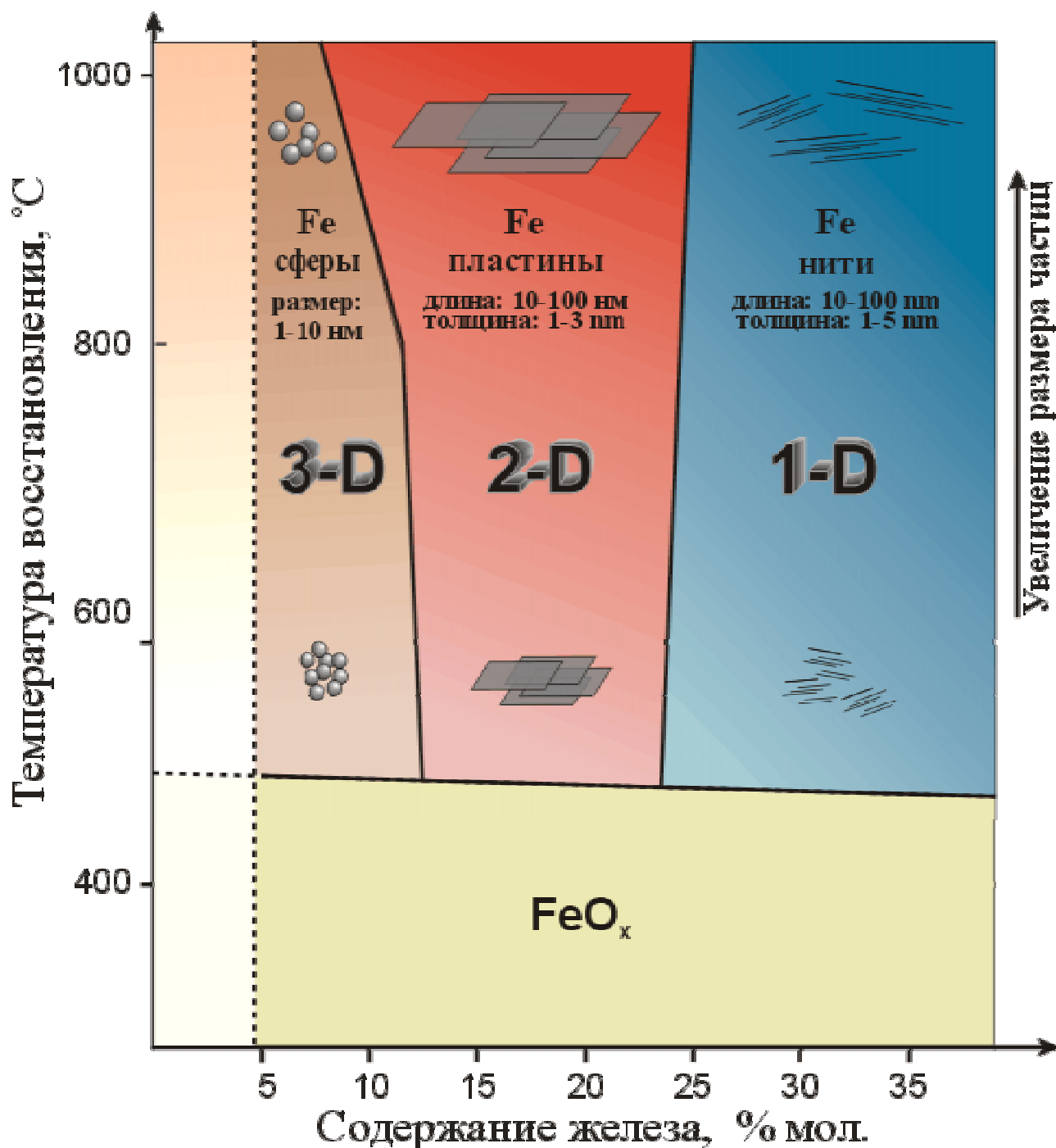


Структура слоистых двойных гидроксидов.

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



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

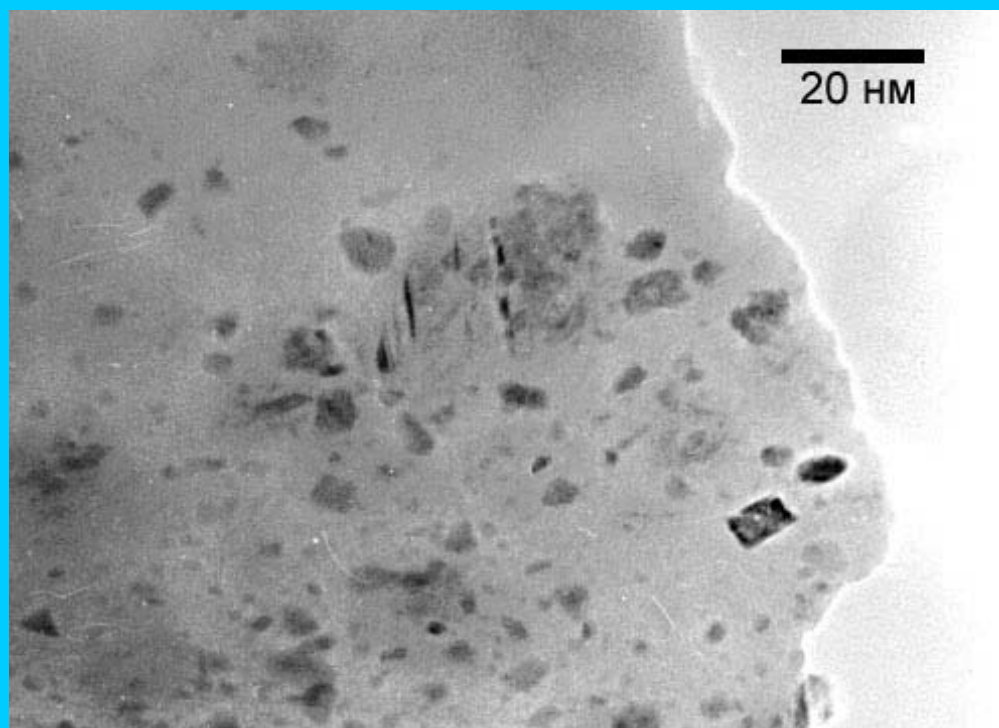
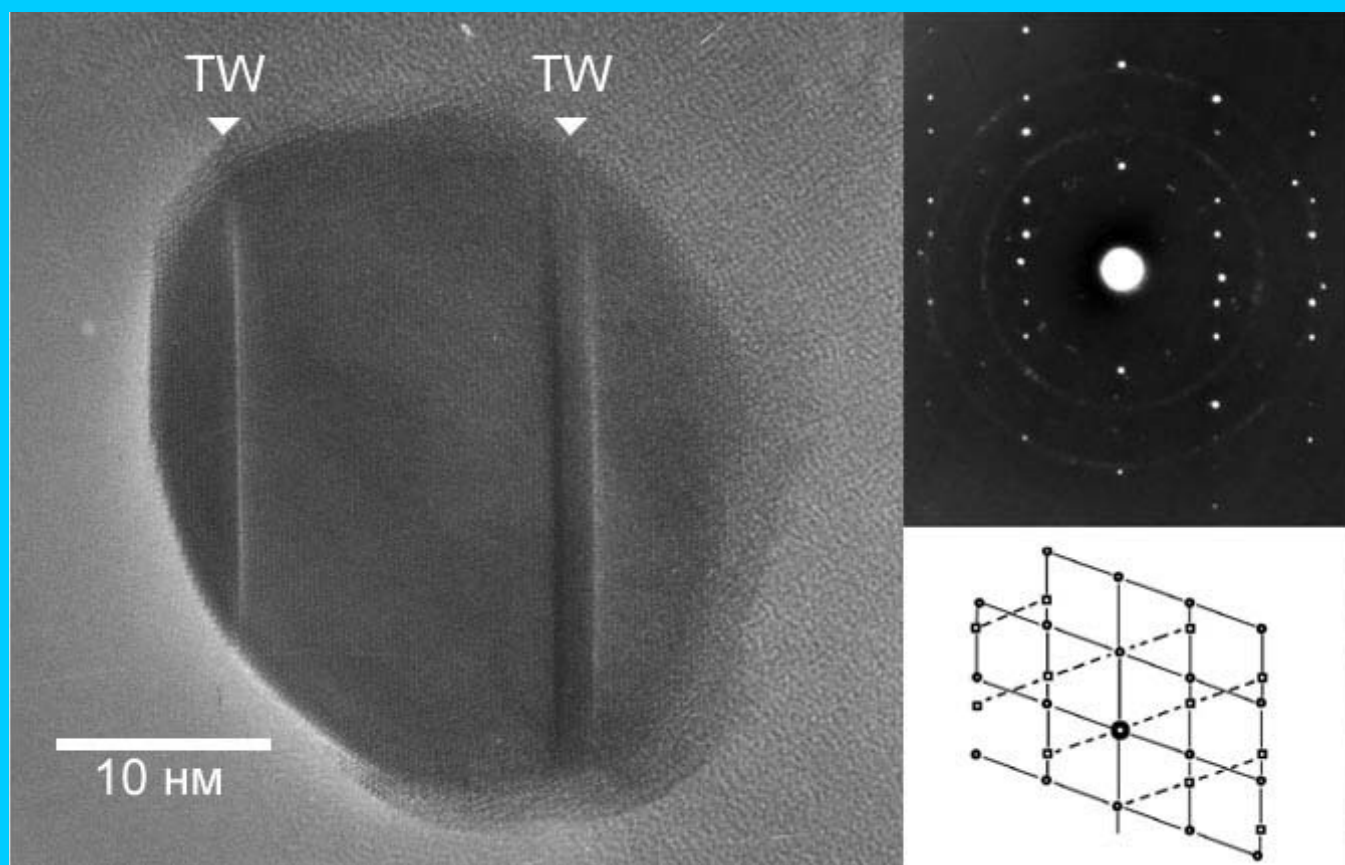
С помощью электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что при УФ-облучении СДГ с интеркалированным комплексом $\text{Pb}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$ происходит формирование наночастиц PbS в аморфной оболочке, в то время, как при термической модификации СДГ с интеркалированным тиосульфатным 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

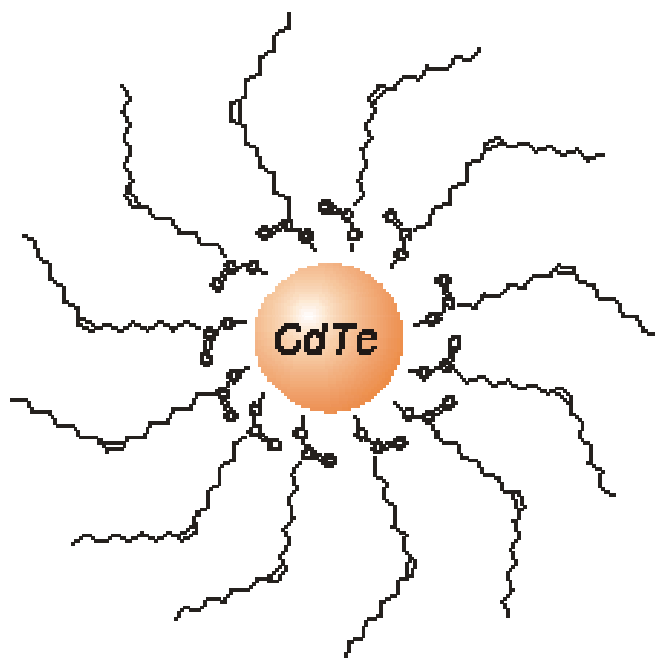
«Сиамские близнецы (nanotwins)». Редкий случай наличия двойникового дефекта в наночастице – квантовой точке полупроводника сульфида свинца. Наноккомпозит PbS/СДГ, полученный фотолизом при использовании ультрафиолетового света. Две темных полосы на фотографии – границы двойникового в нанокристалле. (*просвечивающая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

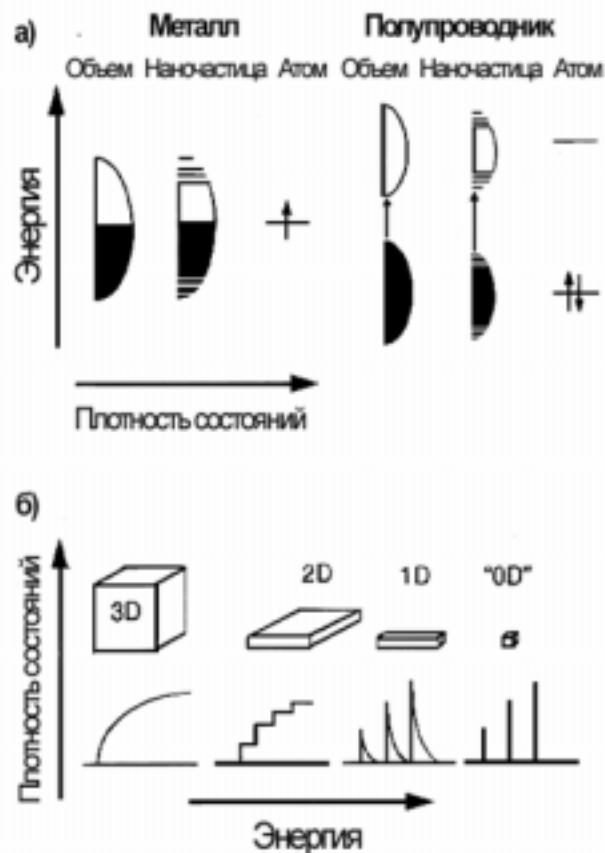


Схема энергетических уровней для объемного полупроводника и нанокристалла.

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.

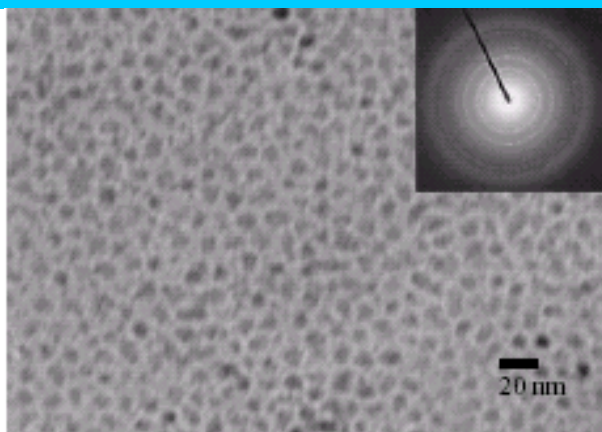
Важно отметить, что люминесцентные свойства не ограничиваются только видимым диапазоном. Можно, например, получить люминесценцию также и в ультрафиолетовой или инфракрасной областях спектра, что делает такие материалы необычайно привлекательными для практических приложений.

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*)

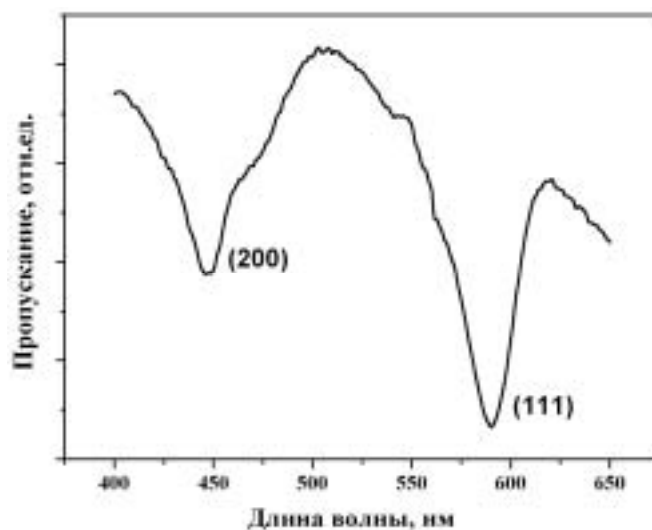
Фотонные кристаллы

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 созываются 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

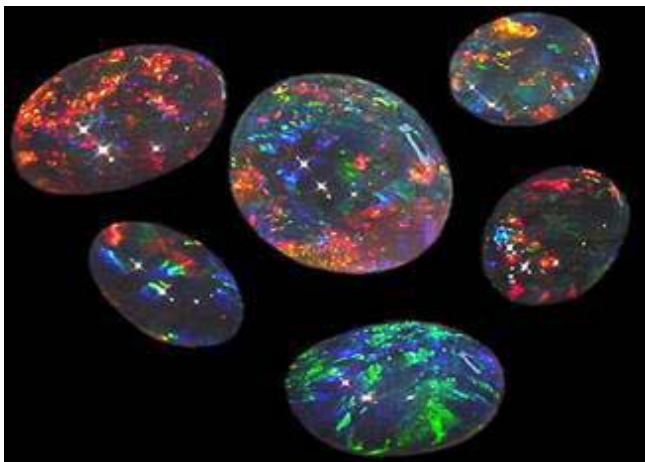
прикладывают серьезные усилия для изготовления фотонных кристаллов с оптическим контрастом и структурой, удовлетворяющих достижению полной фотонной запрещенной зоны в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Однако, используя даже самые современные и дорогостоящие методы субмикронной электронной 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 мкм². 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.Yablonoich. 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.

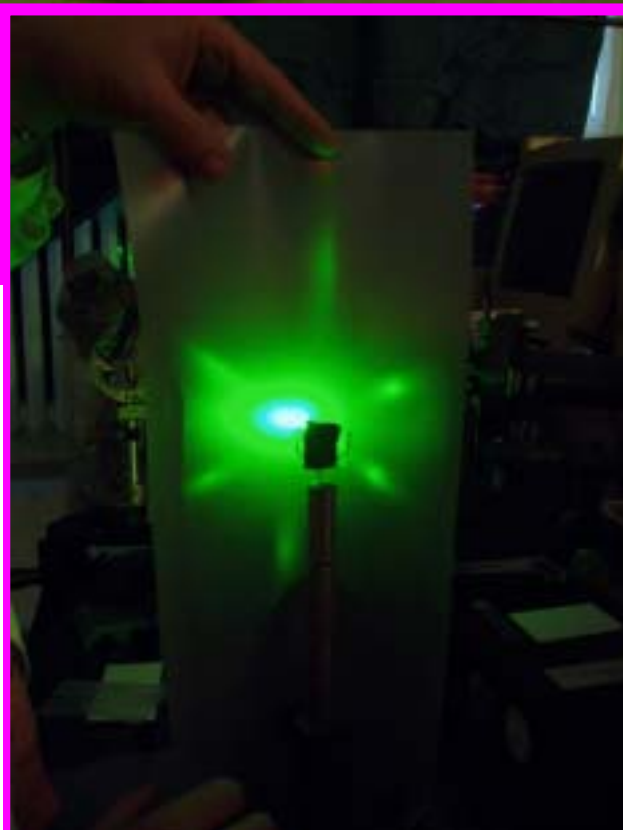
A.S.Sinitskii, S.O.Klimonsky, A.V.Garshev, A.E.Primenko, Yu.D.Tretyakov. Synthesis and microstructure of silica photonic crystals., Mend. Comm., Vol. 14, 2004, p. 165-167.

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.

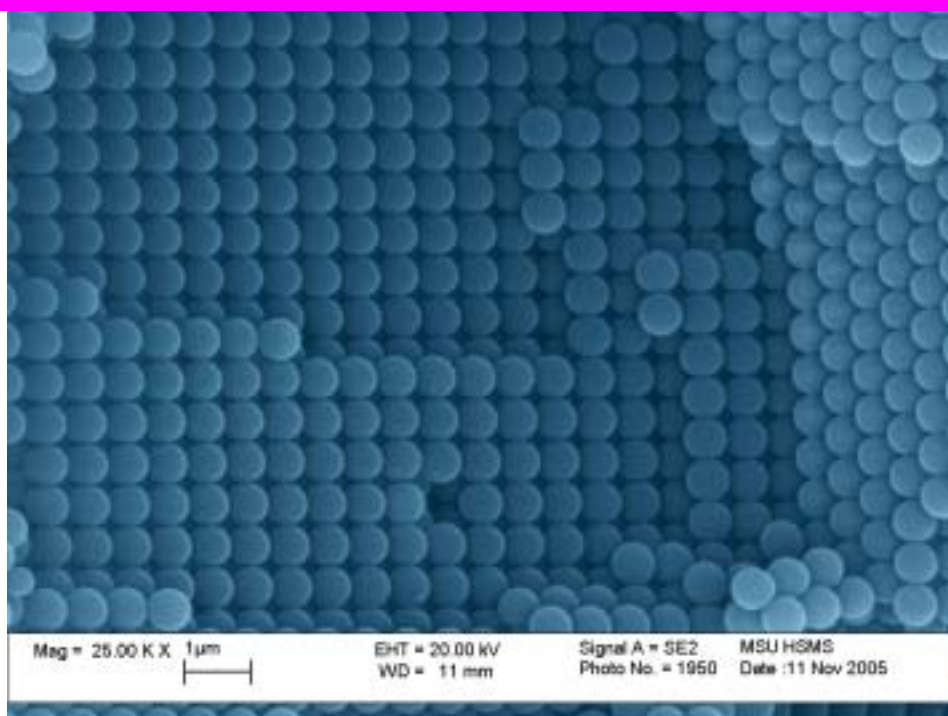
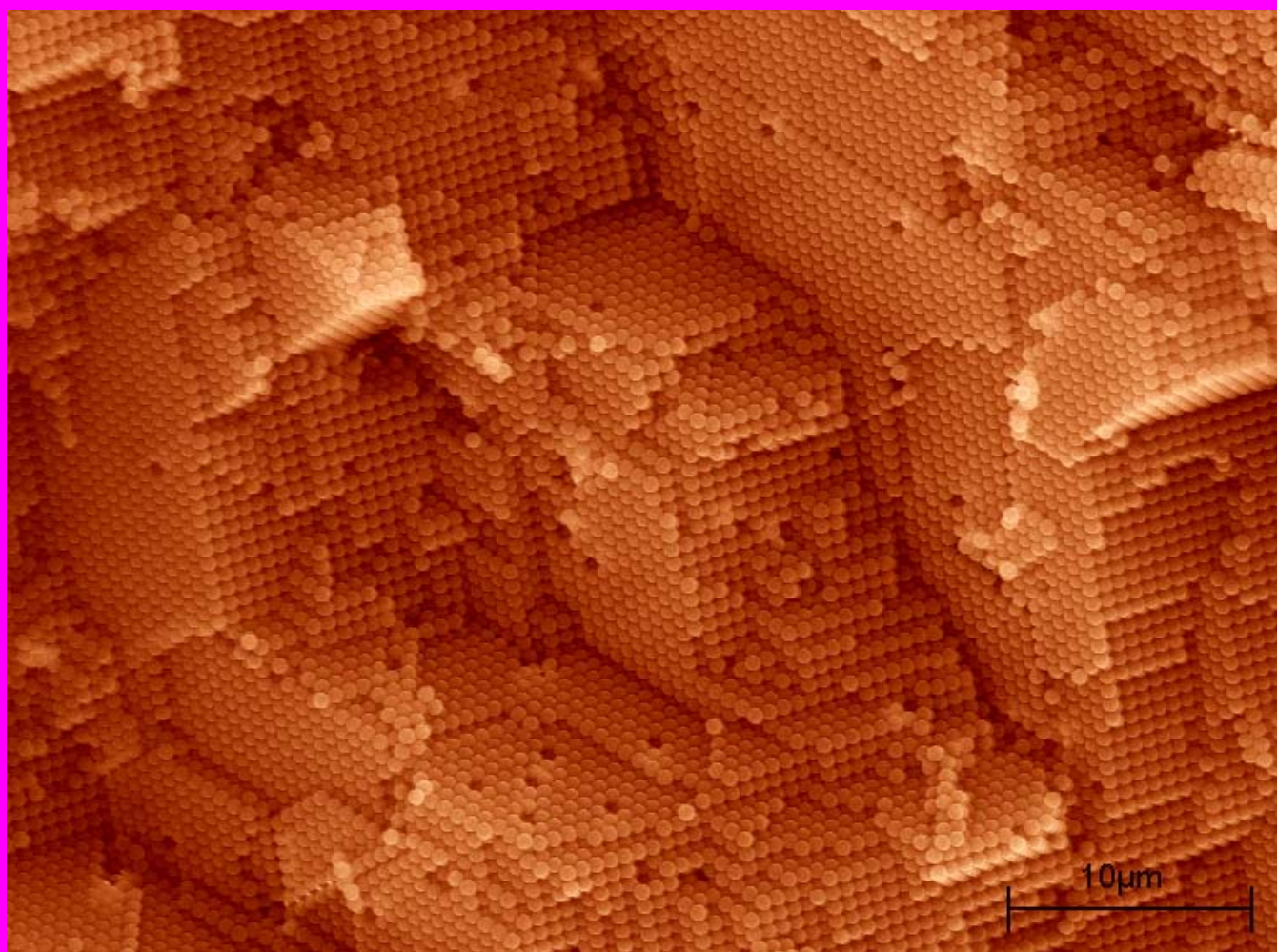
«Опалы из пробирки». Искусственные опалы - аналоги одних из наиболее популярных полудрагоценных камней, основные месторождения которых находятся в Австралии. Характерная для опалов необычная игра света делает этот камень непохожим ни на один другой. На фотографии изображены опалы, синтезированные в лаборатории 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.



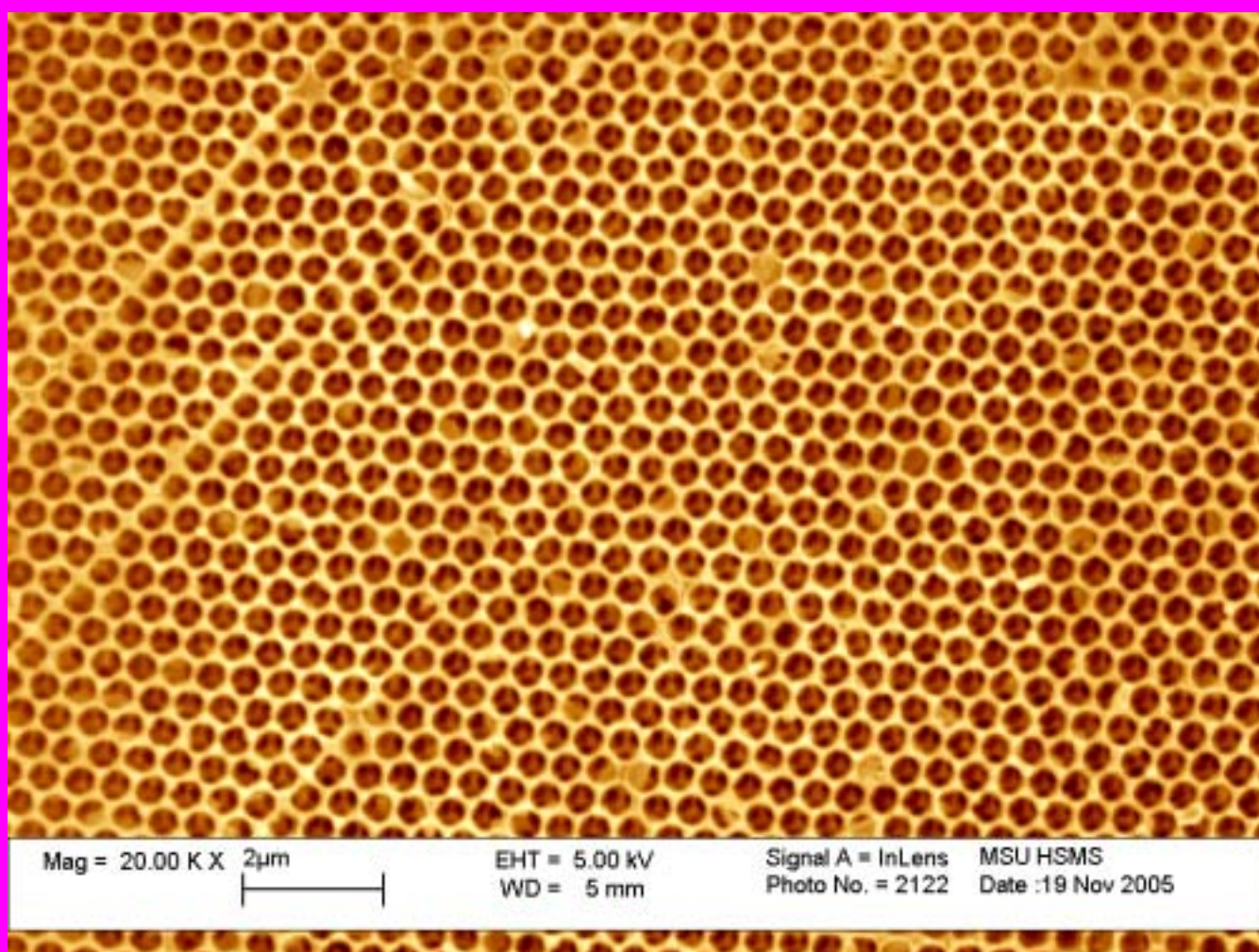
«Нанодом». Внутренняя поверхность фотонного кристалла на основе сферических микрочастиц полистирола (*цифровая сканирующая электронная микроскопия*).



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.

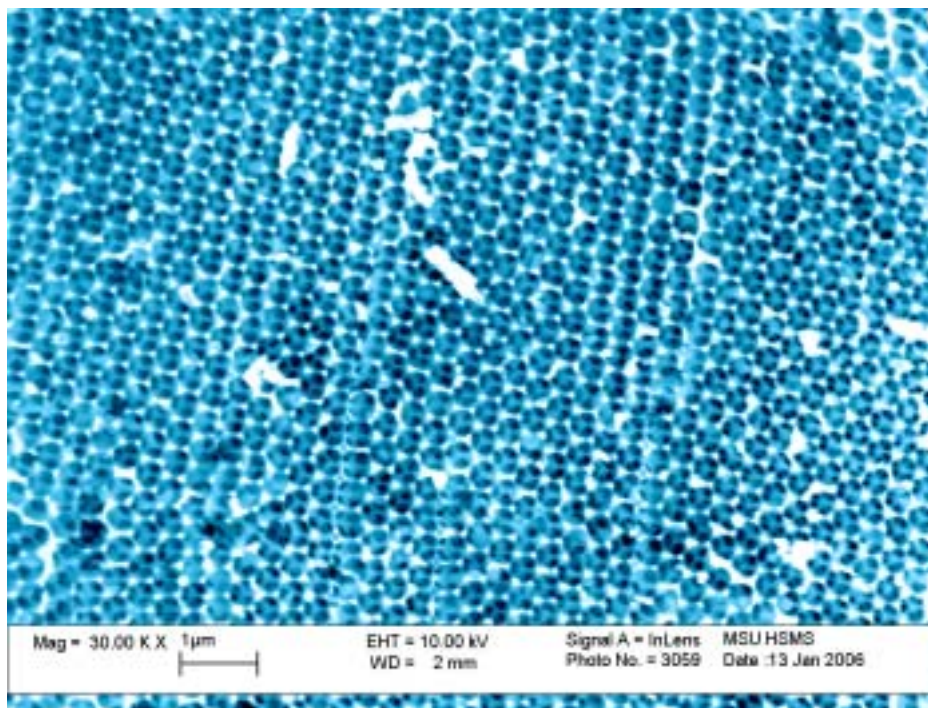
«Наносоты». Инвертированные опаловые матрицы, полученные с использованием золь-гель метода и полимерного темплата. Несмотря на внешнее сходство, данные структуры были созданы вовсе не «нанопчелами», а сотрудниками МГУ им. М.В. Ломоносова (сканирующая электронная микроскопия).



(Материал стенок «наносот» – SiO_2)

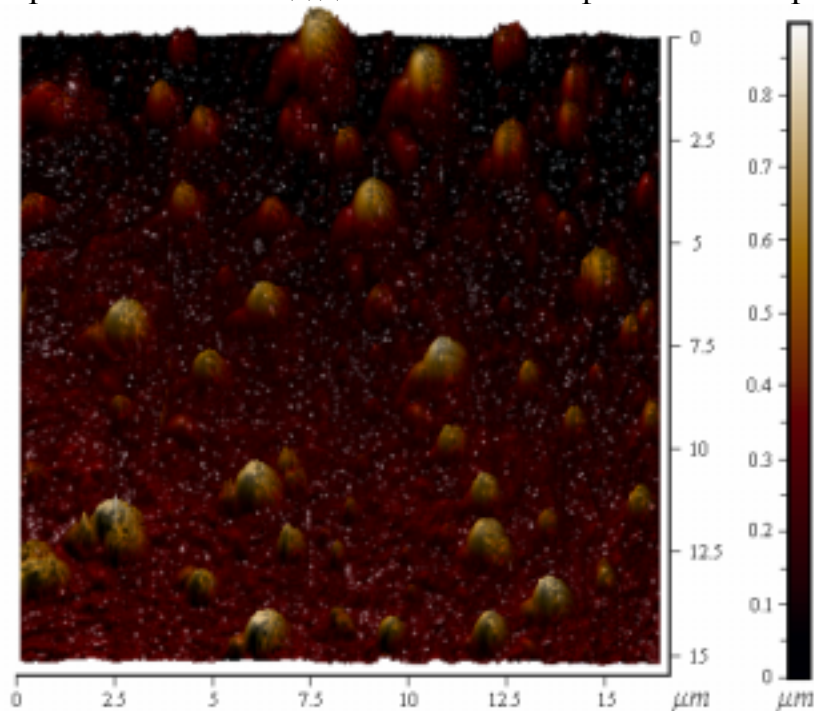
Материалы с системой упорядоченных нанопор были открыты только в середине 90х годов прошлого века и в настоящее время являются объектами интенсивного изучения исследователей из ведущих лабораторий мира. Структуры, изображенные на микрофотографиях, были синтезированы в результате многостадийного химического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

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

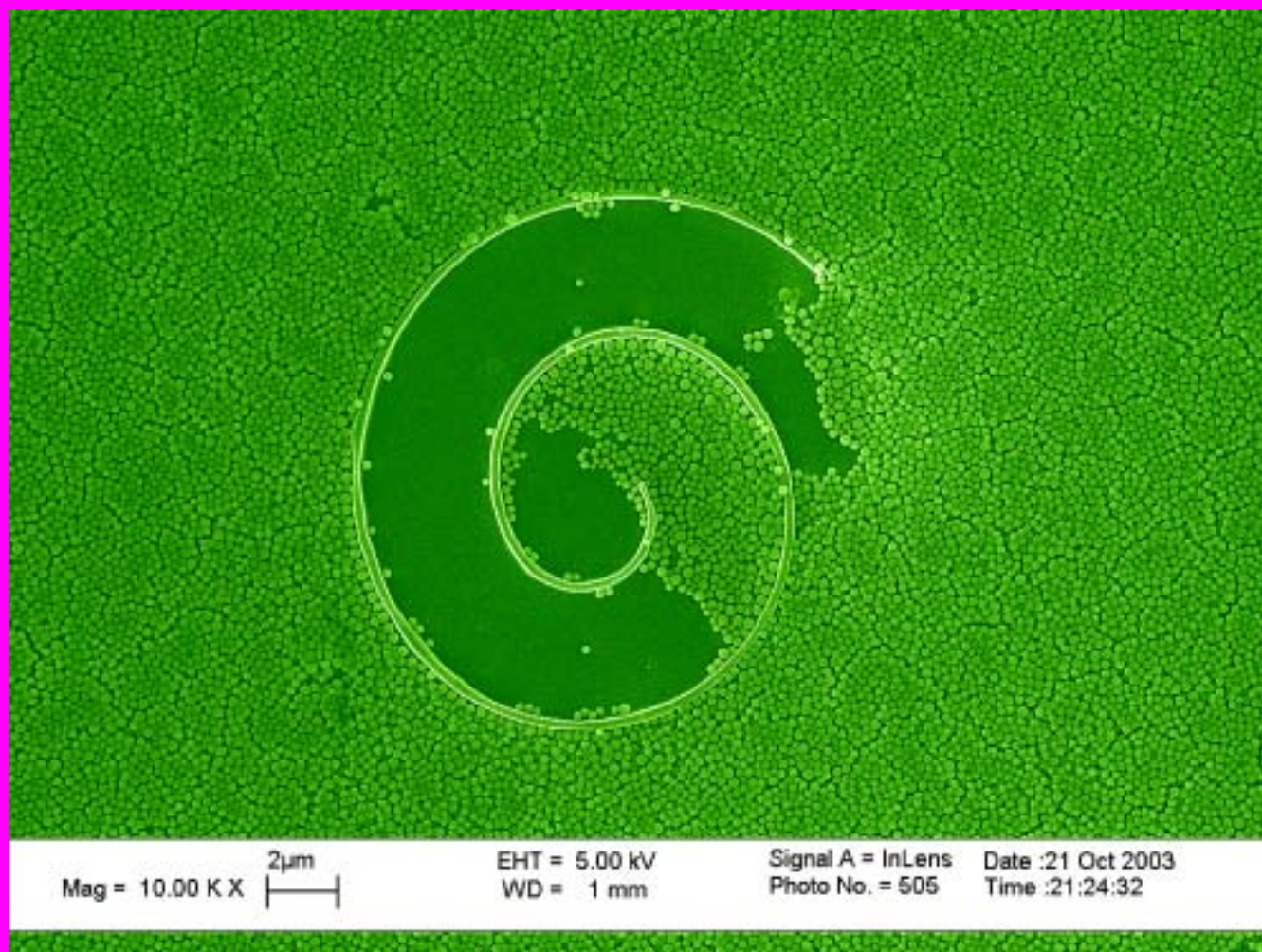


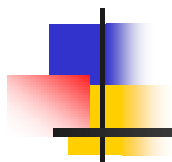
(Материал стенок «наносот» – WO₃)

«Синяя бронза». Поверхность электрохромного покрытия на основе гидратированного оксида вольфрама (VI) WO₃*xH₂O (*атомно-силовая микроскопия*). Как известно, бронза – древнейший из известных людям сплавов меди и олова, обладающий ... бронзовым цветом. «Вольфрамовые бронзы» H_xWO₃*xH₂O – 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 WO₃, 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.





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	



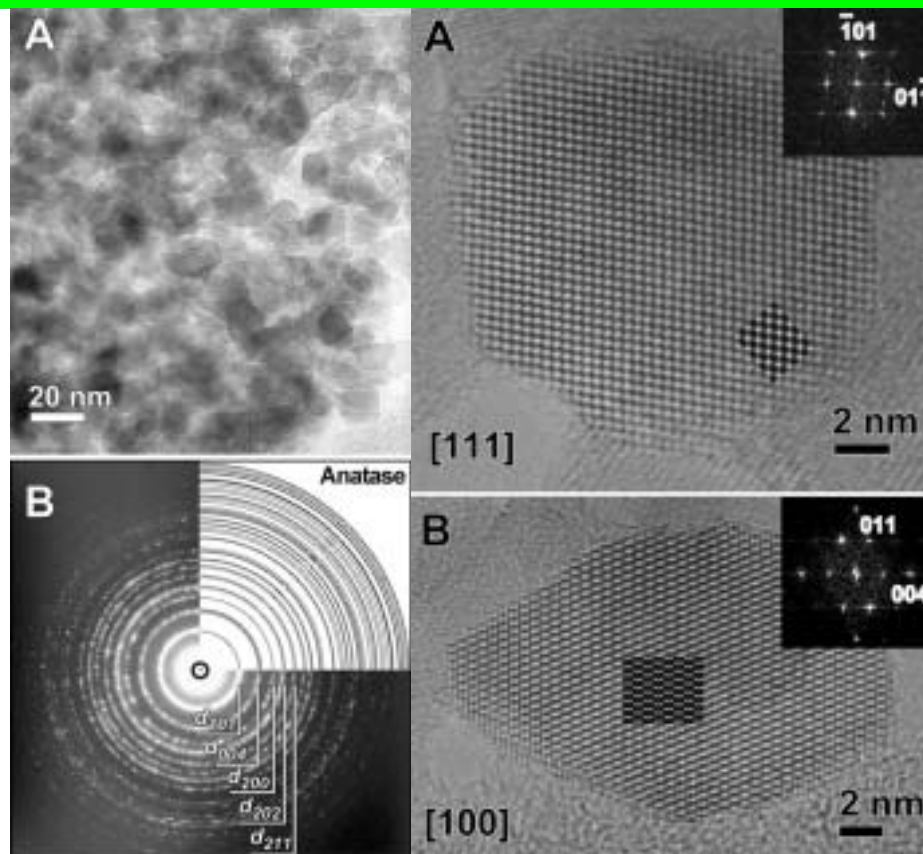
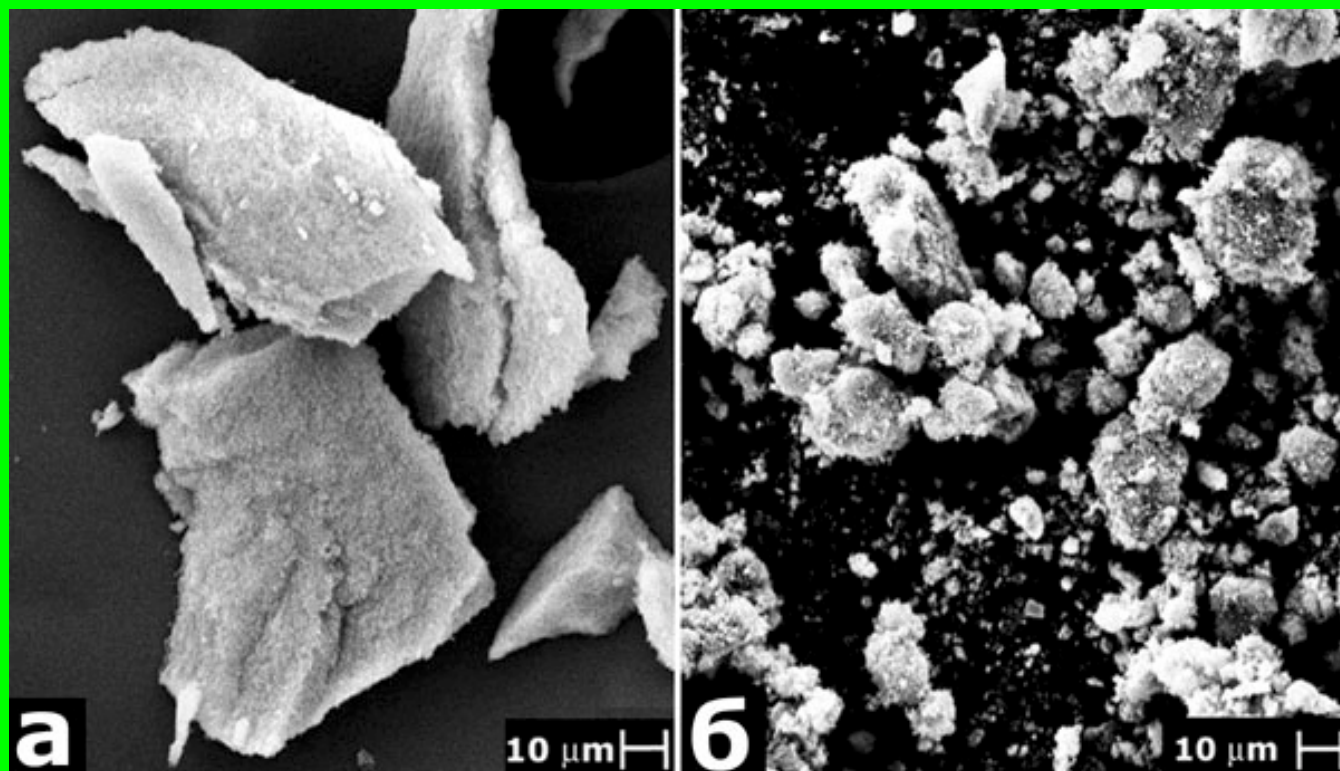
Гель – аморфный, некристаллический материал, состоящий из трехмерной сетки атомов и достаточно прочных ковалентных (обычно полярных) связей между ними, а также молекул растворителя, «застывших» в пустотах геля. Если такой гель поместить в автоклав и подобрать условия (температуру и давление) так, чтобы 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 CO_2 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 SiO_2 или TiO_2) 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 $[111]$

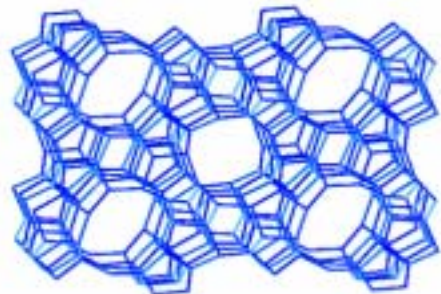
Мезопористые материалы

Жидкокристаллические матрицы-темплаты



Схема получения мезопористого диоксида кремния с использованием жидкокристаллического темплата

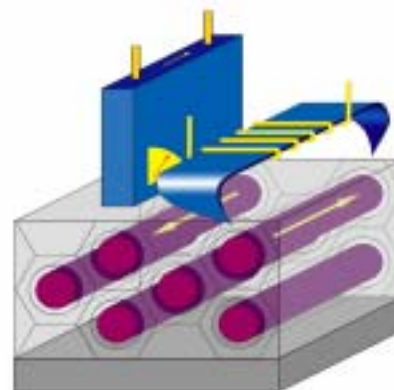
Одно из важнейших направлений современного материаловедения связано с проблемами получения наноструктур с заданными характеристиками и созданием функциональных наноматериалов на их основе. Интерес к наночастицам и наноструктурам прежде всего связан с тем, что они обладают характеристиками, которые не 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

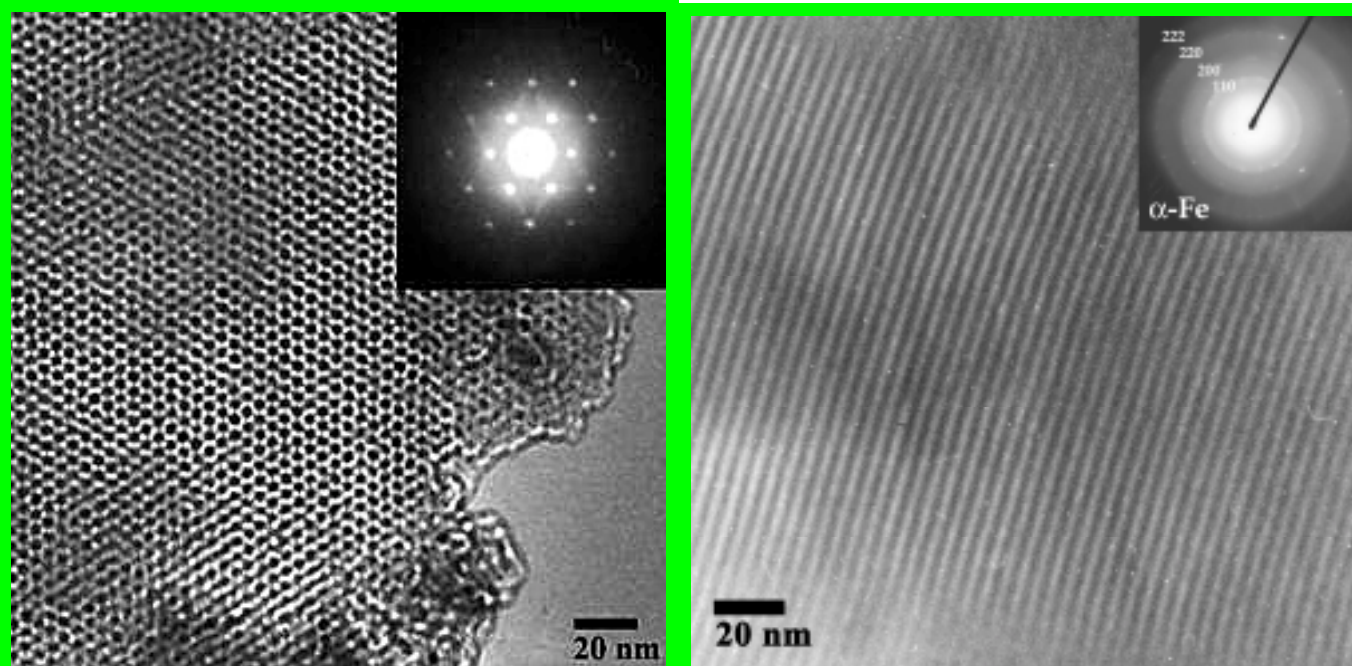
использован для получения нанонитей железа, обладающих ферромагнитными свойствами при комнатной температуре.

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**

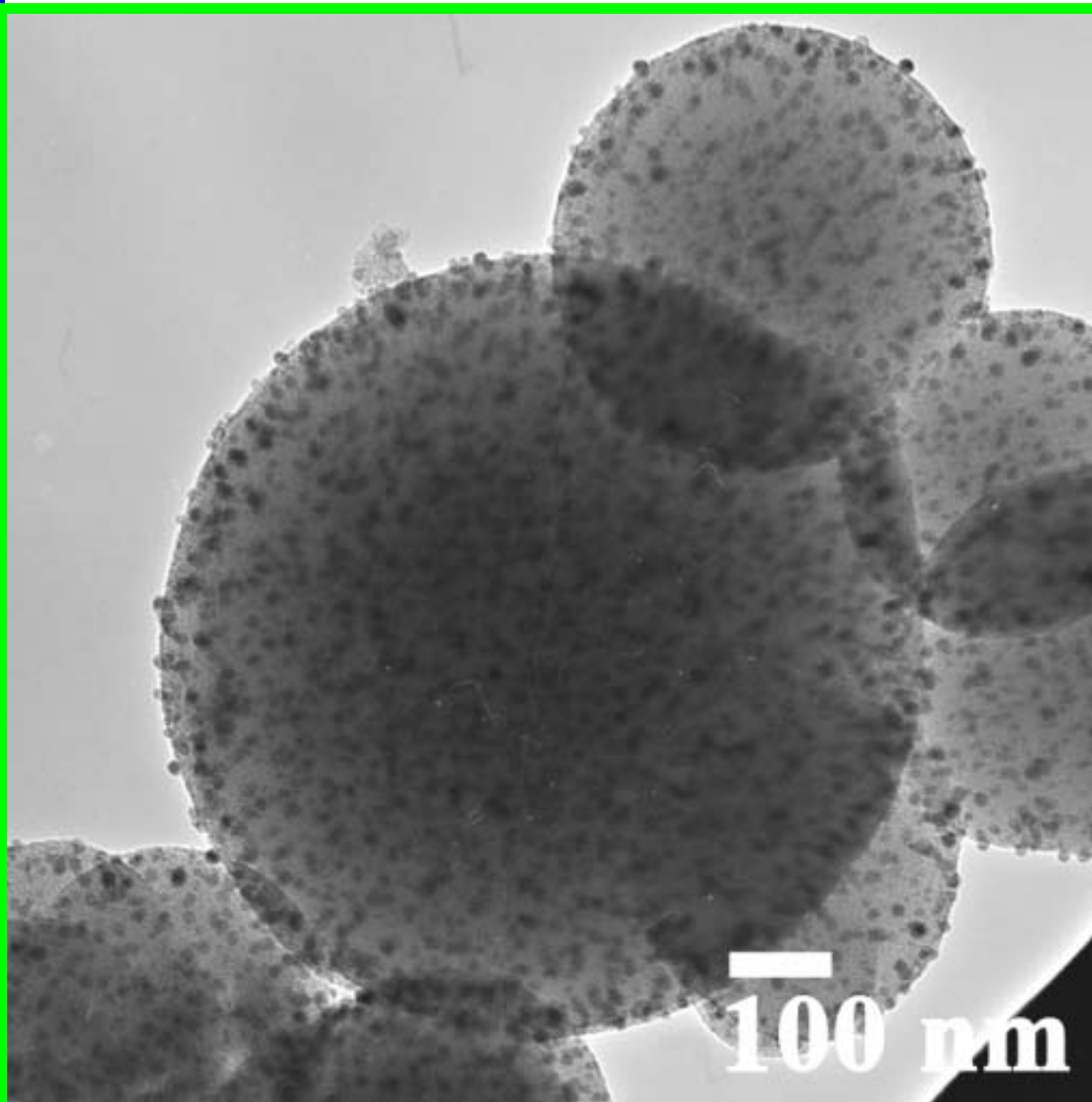
A.A. Eliseev, I.V. Kolesnik, A.V. Lukashin, Y.D. Tretyakov. Mesoporous systems for the preparation of ordered magnetic nanowire arrays. Adv. Eng. Mater., 2005, v.7, N4, pp. 213-217.

«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.

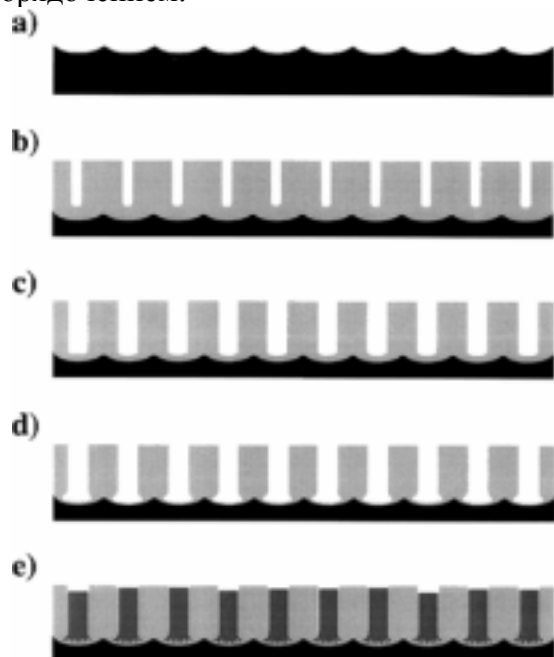
«Морской наноеж». Каталитически активный нанокompозит «алюмосиликат – серебро». Микрофотография нанокompозита «алюмосиликат-серебро». *(просвечивающая электронная микроскопия)*



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.



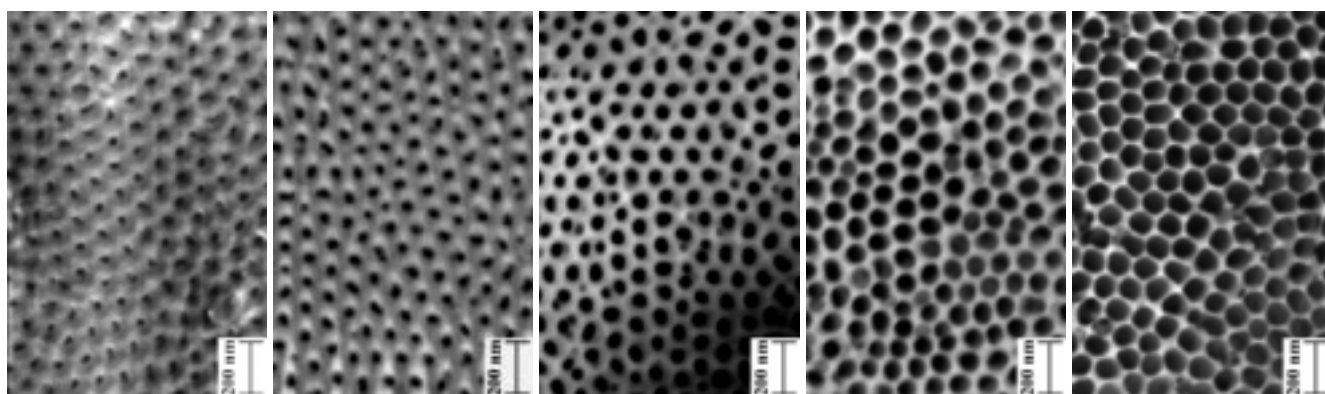
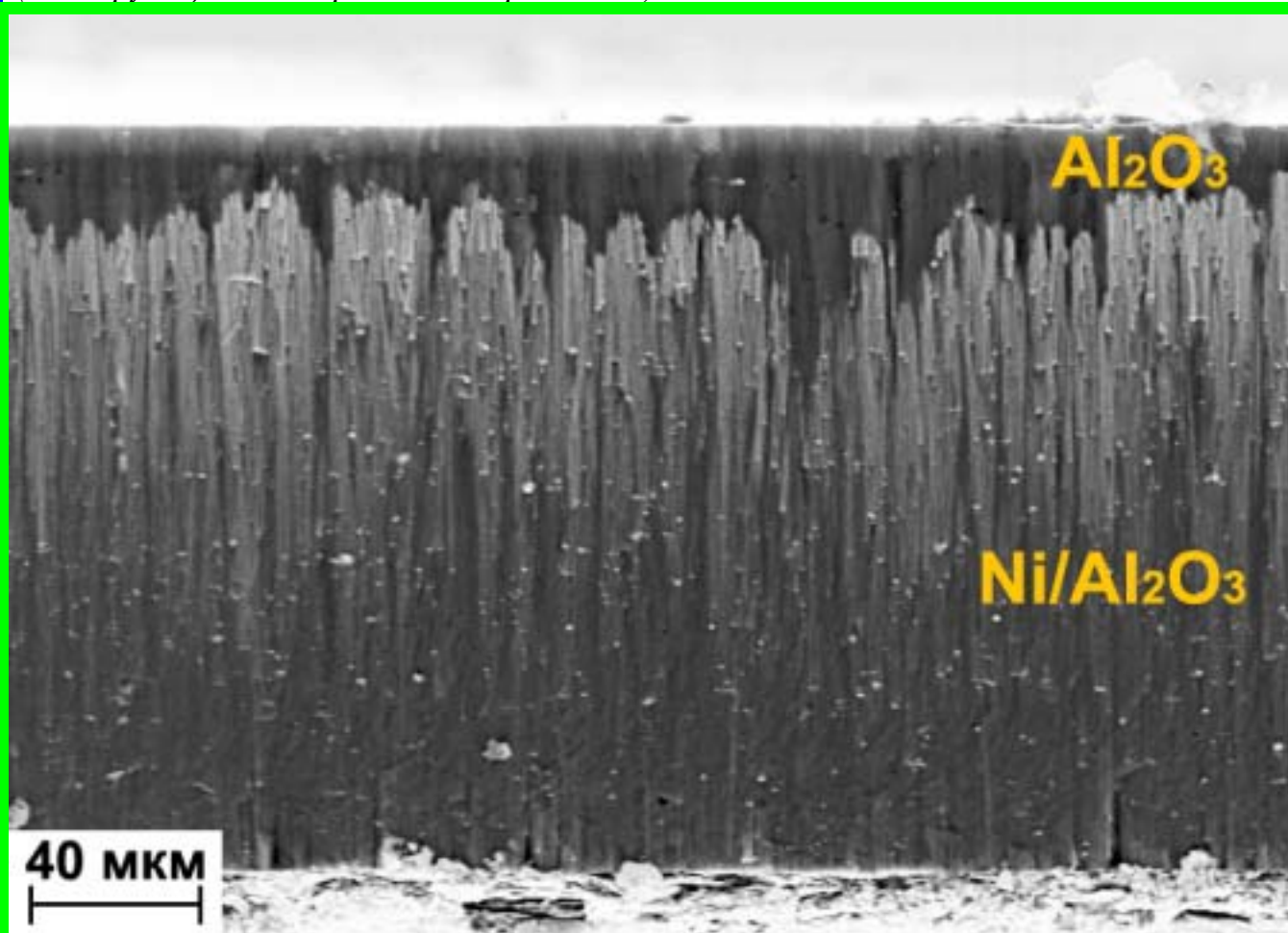
Основные стадии формирования магнитных нанокompозитов на основе мезопористого оксида алюминия: (a) формирование «шероховатой» поверхности, (b) анодное окисление в жестких условиях, (c-d) варьирование условий, растравливание пор, (e) заполнение пор металлом / оксидом.

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.

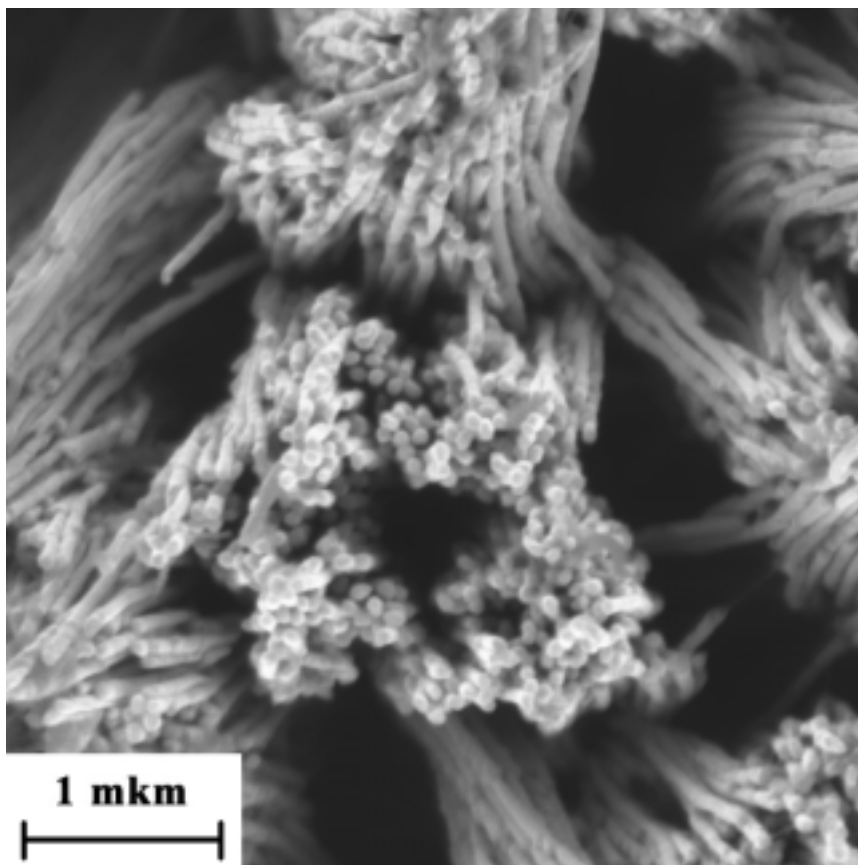
Одним из методов получения магнитных нанокompозитов в матрице оксида алюминия является электрохимическое осаждение в поры магнитных металлов, например, никеля. При этом, в отличие от пленок мезопористого диоксида кремния, магнитные наночастицы располагаются в матрице не параллельно, а перпендикулярно 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).

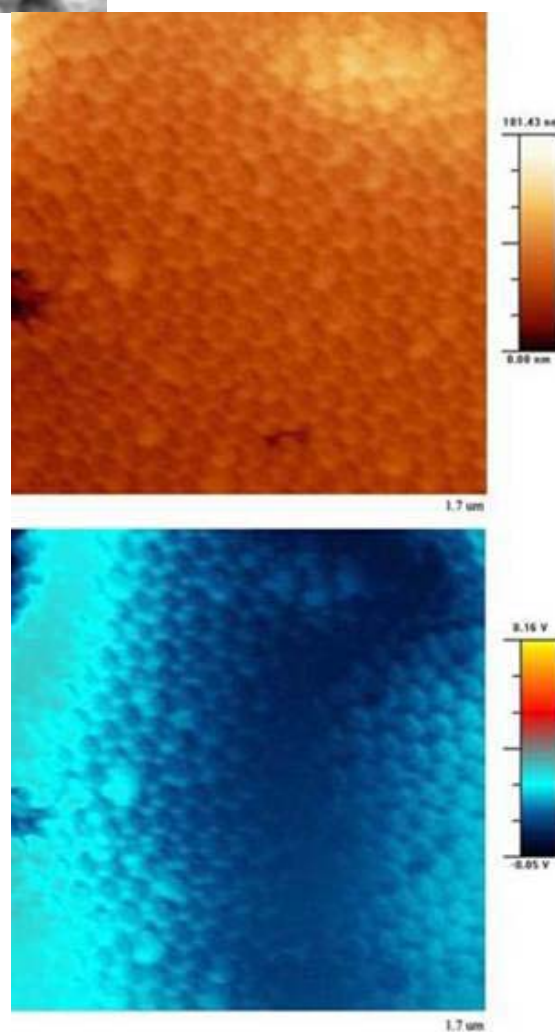


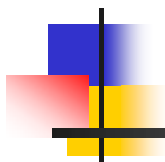
Вид «сверху» пленки мезопористого оксида алюминия с искусственно варьируемым диаметром пор, который определяется условиями анодного окисления (характером поверхности подложки, температурой, напряжением и током в цепи, концентрацией электролита и вспомогательных агентов, продолжительностью процесса, использованием 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.





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.

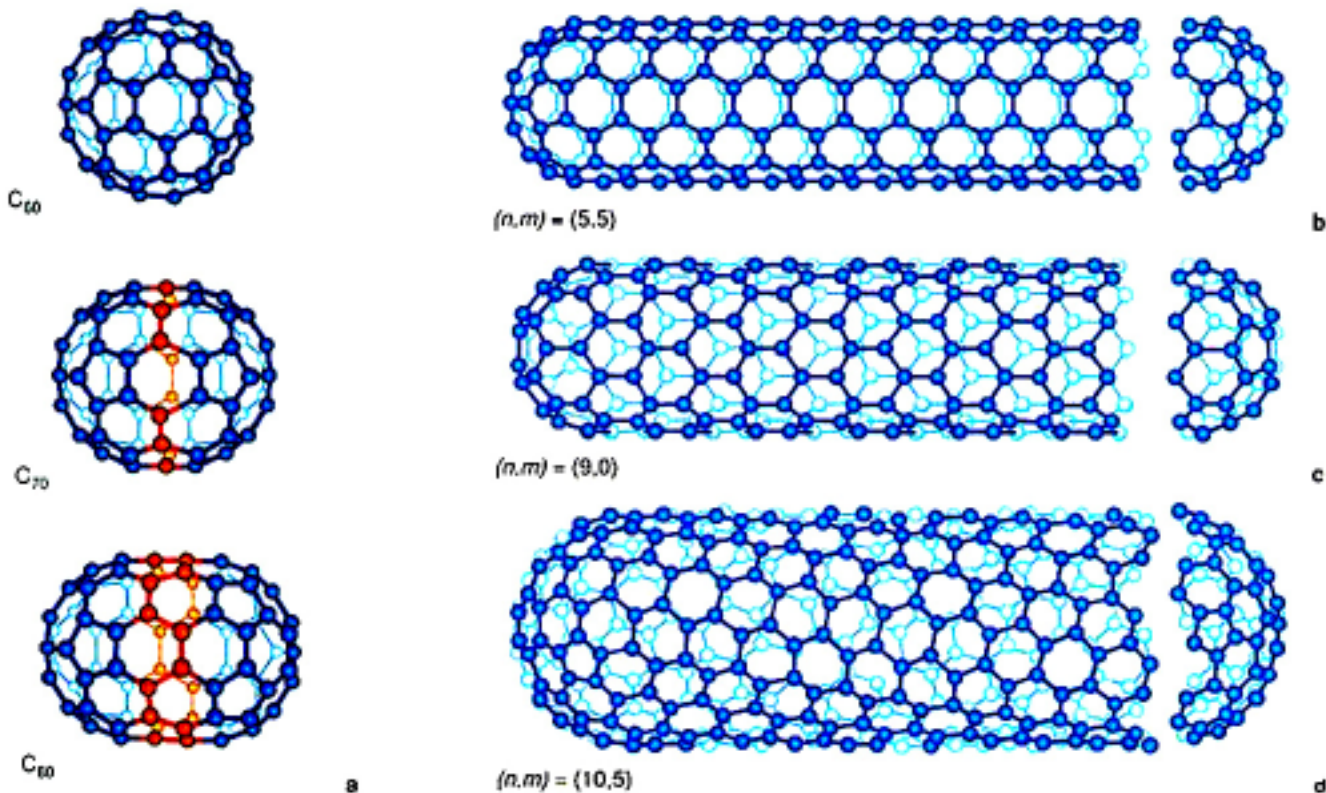


Классическая методика получения углеродных нанотрубок

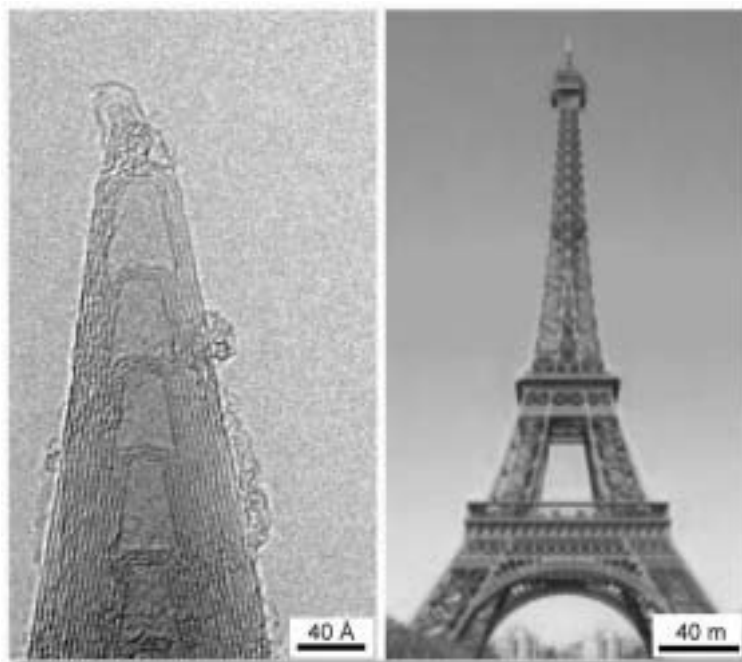
При этом с помощью электронной микроскопии были обнаружены нити с диаметром несколько нанометров, а их длина составляла от одного до нескольких микрон. Нанотрубки в 50–100 тыс. раз тоньше человеческого волоса. Нанотрубки состояли из одного или нескольких слоев, каждый из которых представлял собой гексагональную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



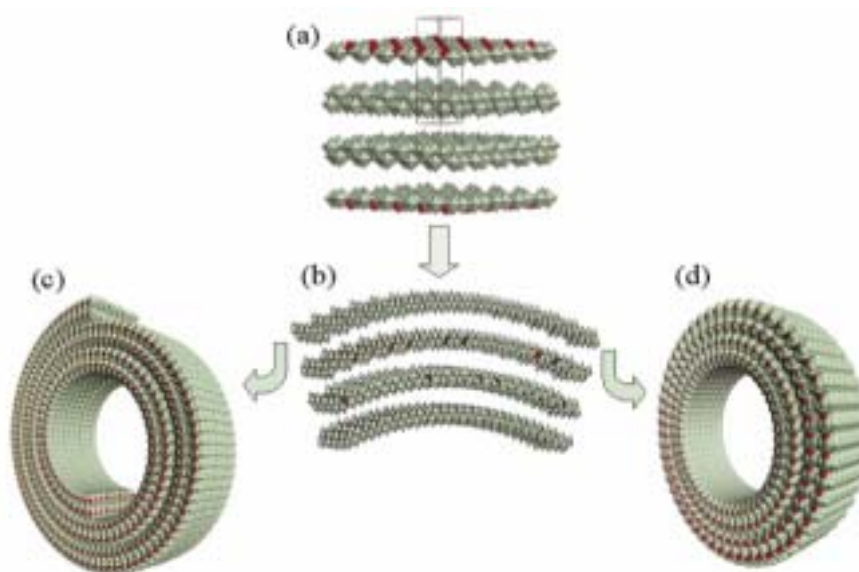
Общепринятые модели строения нанотрубок и фуллеренов



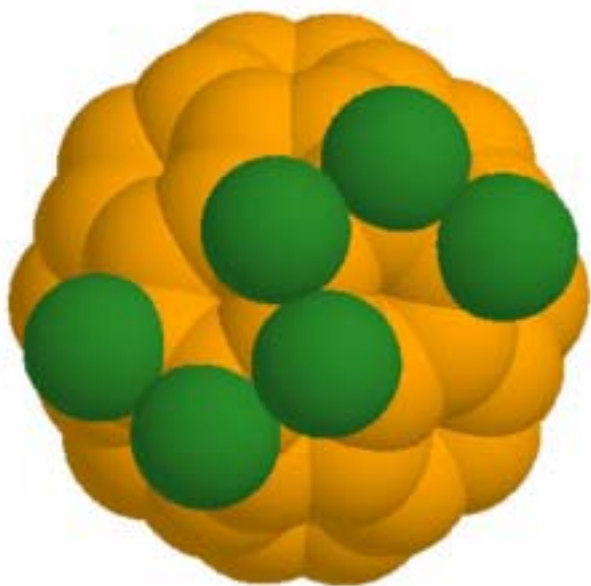
Сравнение размеров многостенных нанотрубок и Эйфелевой башни

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

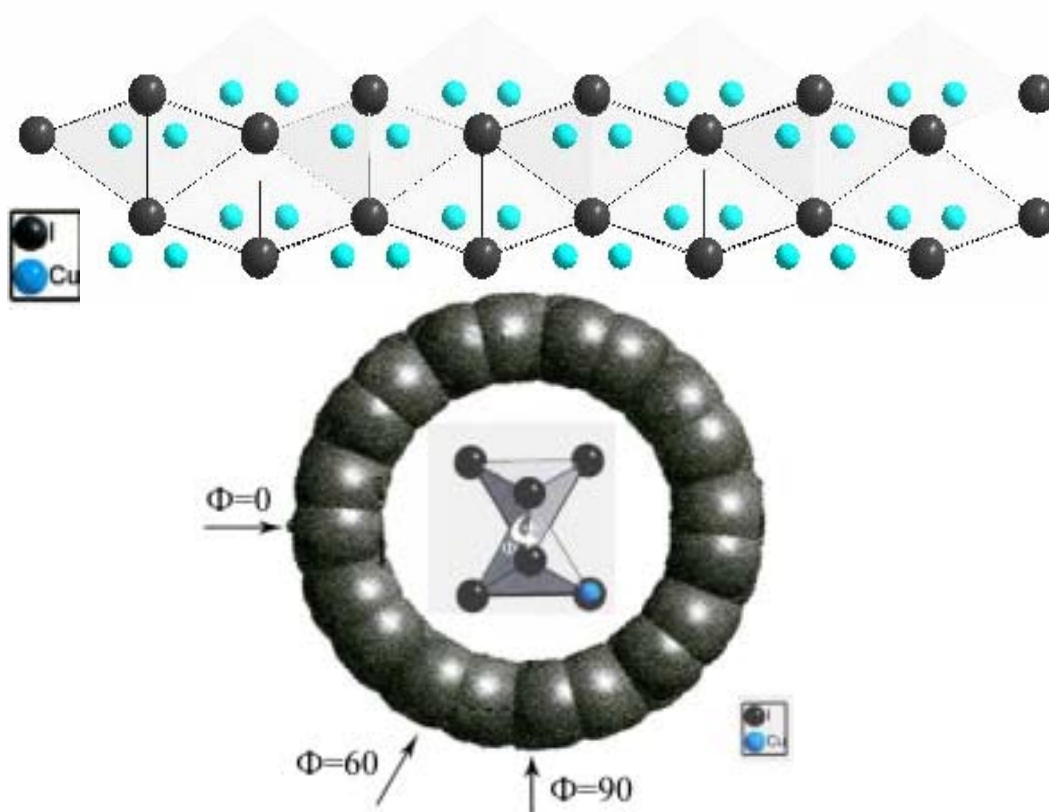
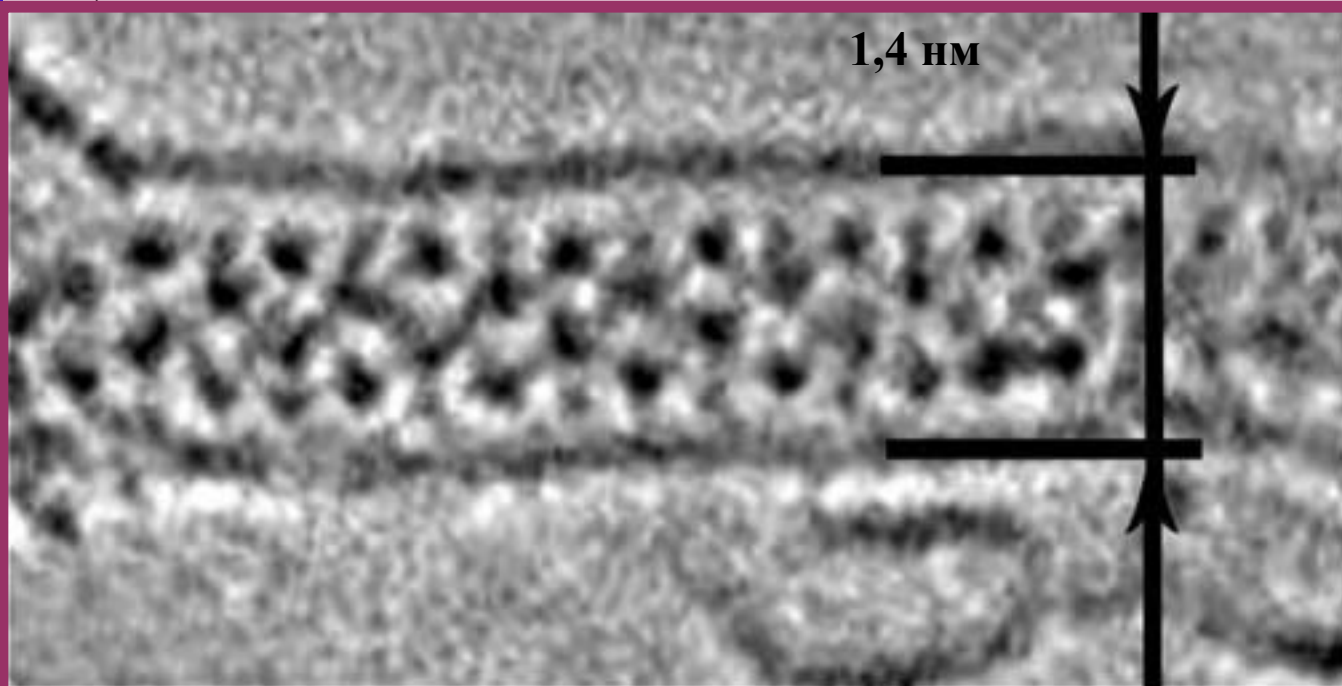
В последнее время все больший интерес вызывают исследования нанотубулярных структур на основе оксидов 3d-элементов, в частности, на основе оксида ванадия – уникального вещества, одного из немногих неорганических оксидов, образующих лиотропные жидкокристаллические системы, в которых палачковидные частицы 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.

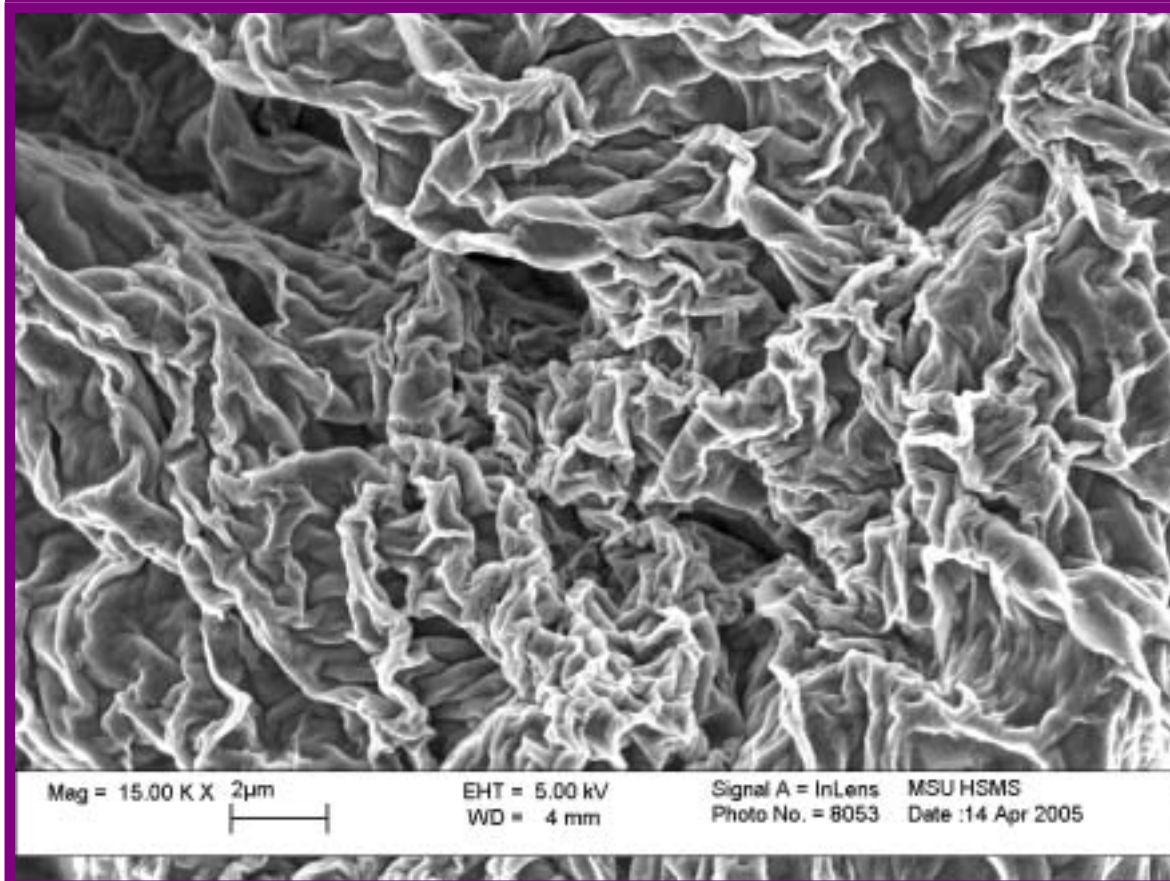
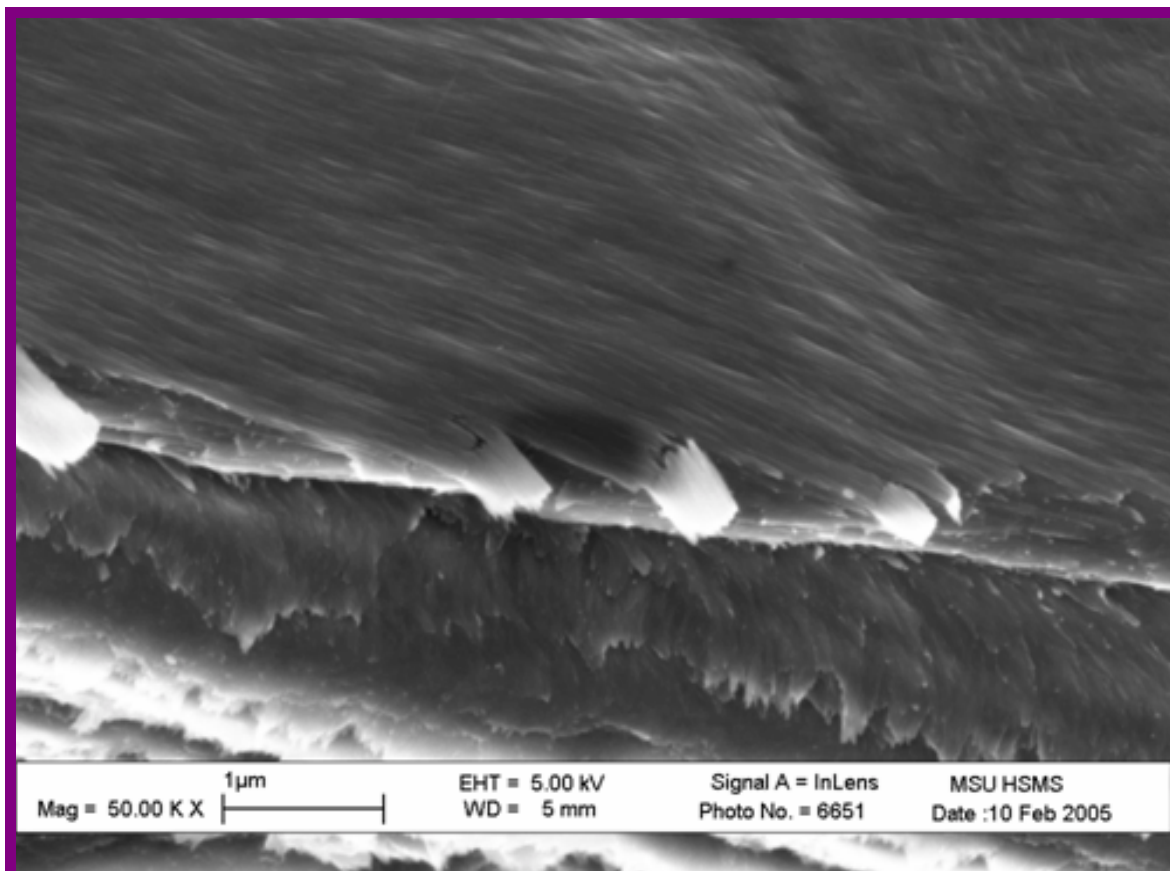
д.х.н. Е.А.Гудилин,
асп. А.В.Григорьева,
ст. Д.М.Иткис,
группа функциональных материалов
асп. М.В.Чернышева,
к.х.н. А.А.Елисеев,
группа наноматериалов

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)..

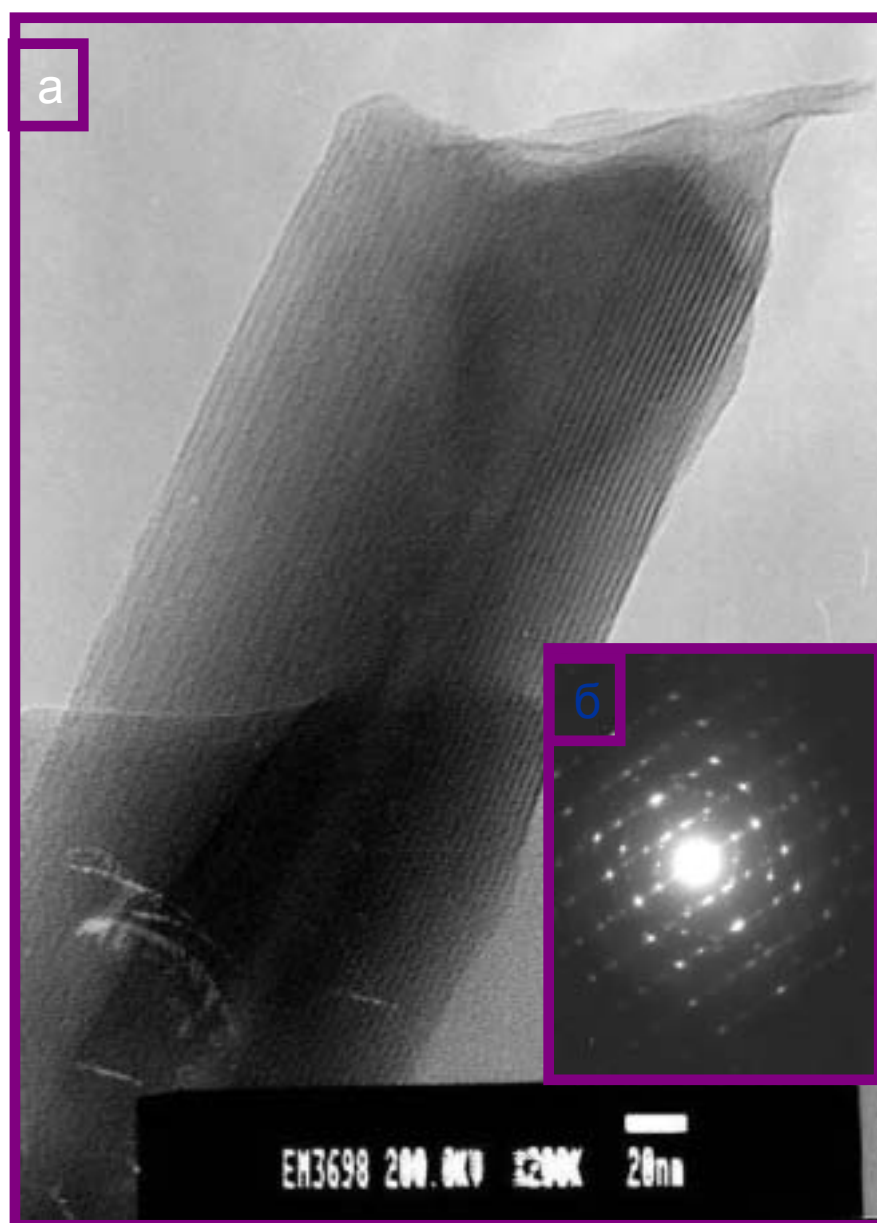


«Мумия жидкого кристалла». Микроструктура пленки ксерогеля пентоксида ванадия, синтезированного пропусканием водного раствора метаванадата аммония через катион-обменную смолу в Н-форме (вверху), гидролизом эфира ванадила $\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$ (внизу) и высушиванием при комнатной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

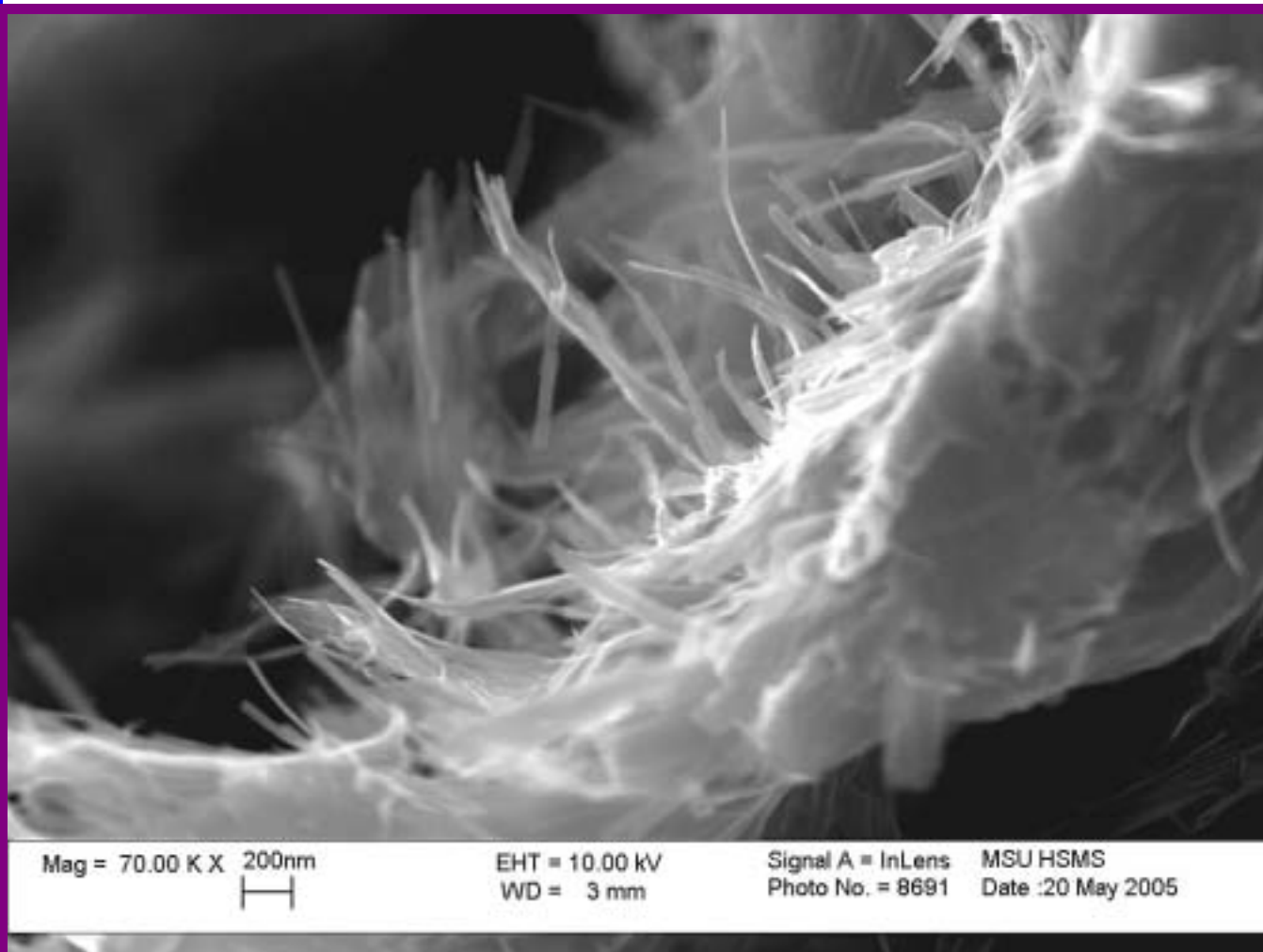


Высокая степень упорядочения в пленках, полученных конденсацией в водных растворах, связана с тем, что при подкислении растворов ванадий становится шестикоординированным, при этом одна из молекул воды находится напротив короткой двойной связи $V=O$. Вследствие этого рост цепей происходит преимущественно 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.

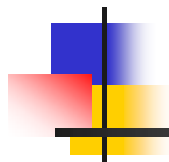
«Нанотрубчатые лапы ванадий - оксидной сороконожки». Исследование нанотрубок оксида ванадия (ВНТ) с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На микрофотографиях ПЭМ ВНТ видна слоистая структура. Темным линиям соответствуют V–O –слои, светлым – межслоевые пространства. В центре нанотрубки имеется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



5. НЕОГРАНИЧЕННЫЕ ВОЛОКНА

Немного о химии «усов»

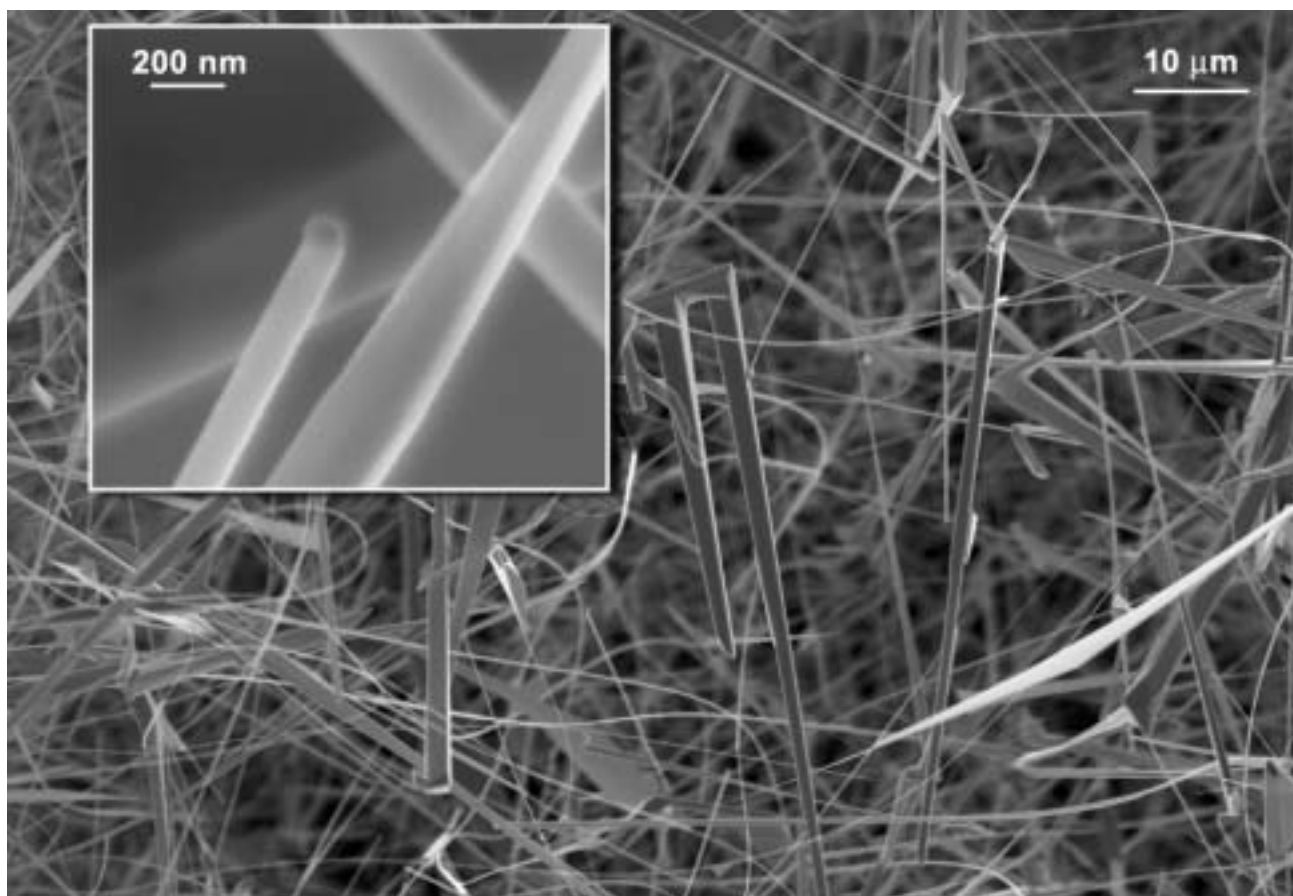
Вискеры (от англ. whisker – волос, шерсть; «усы», неорганические волокна) – это нитевидные кристаллы с диаметром от 1 до 10 мкм и отношением длины к диаметру >1000 . С точки зрения как фундаментальной науки, так и практики вискеры являются одним из наиболее перспективных кристаллических материалов с 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

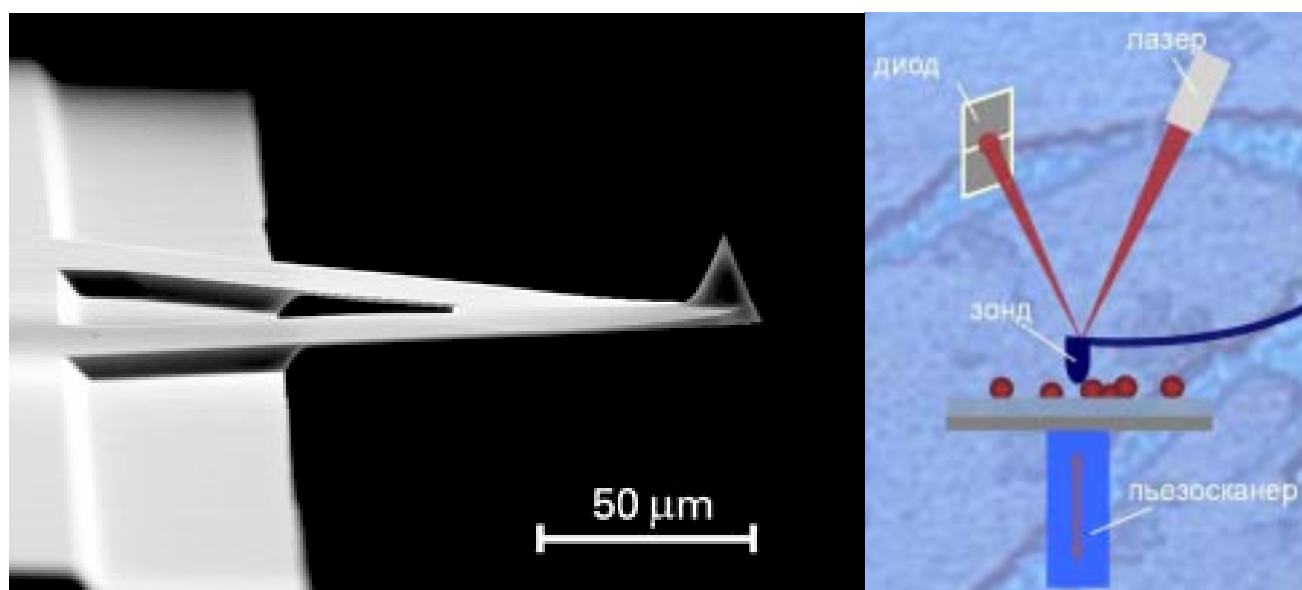
$\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ с полупроводниковыми свойствами (GaN , ZnO , InSb). Несомненная перспективность этого направления связана с развитием химии и физики наносистем, поскольку упорядоченный ансамбль таких нановискеров может рассматриваться 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.

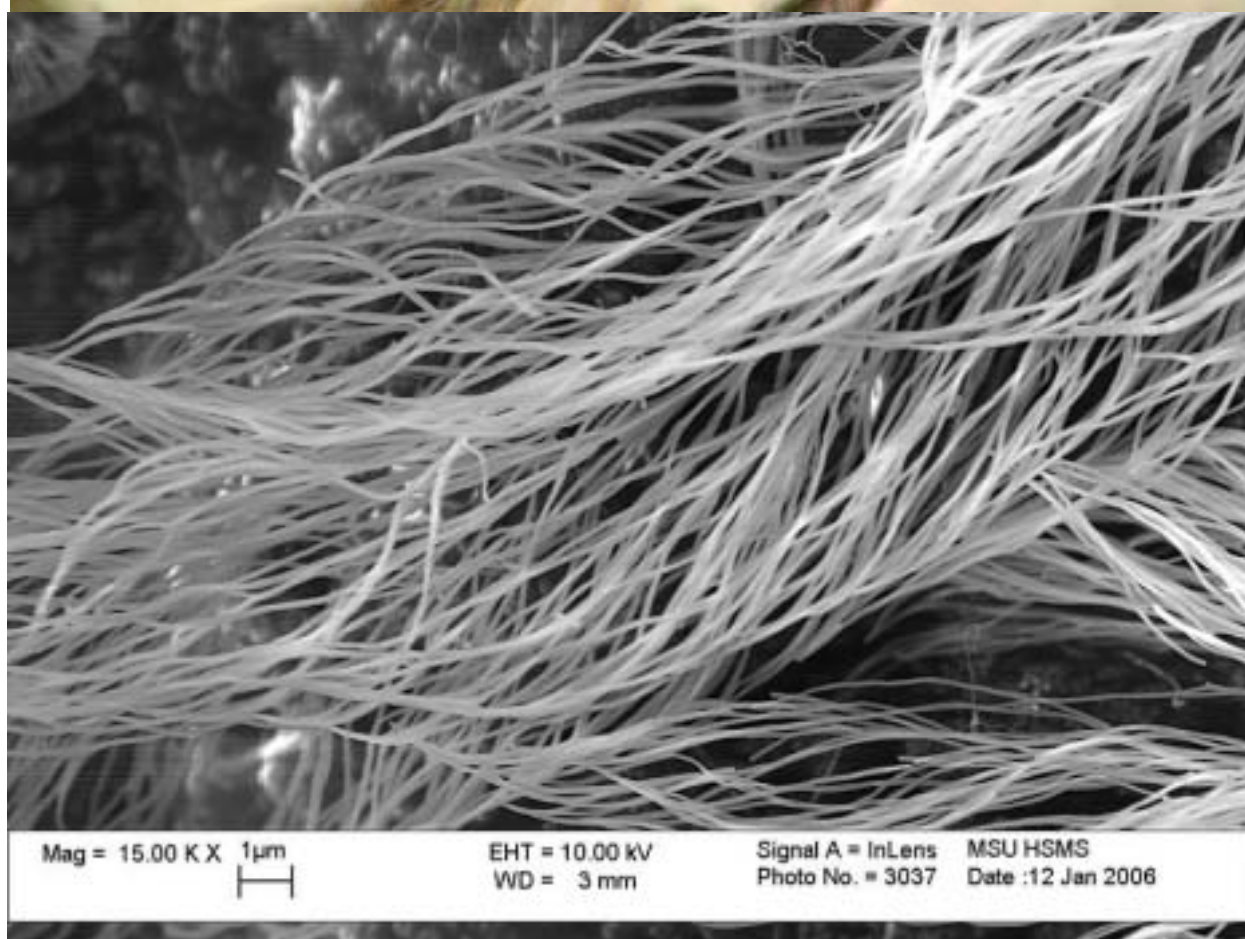
Прогресс в микроэлектронике, медицине и экологии во многом определяется уровнем разработок в области суперионных проводников. Вискеры, при наличии у них особой кристаллической структуры, обуславливающей смешанную электронно-ионную проводимость, возможность интеркаляции – деинтеркаляции и высокой подвижности 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).



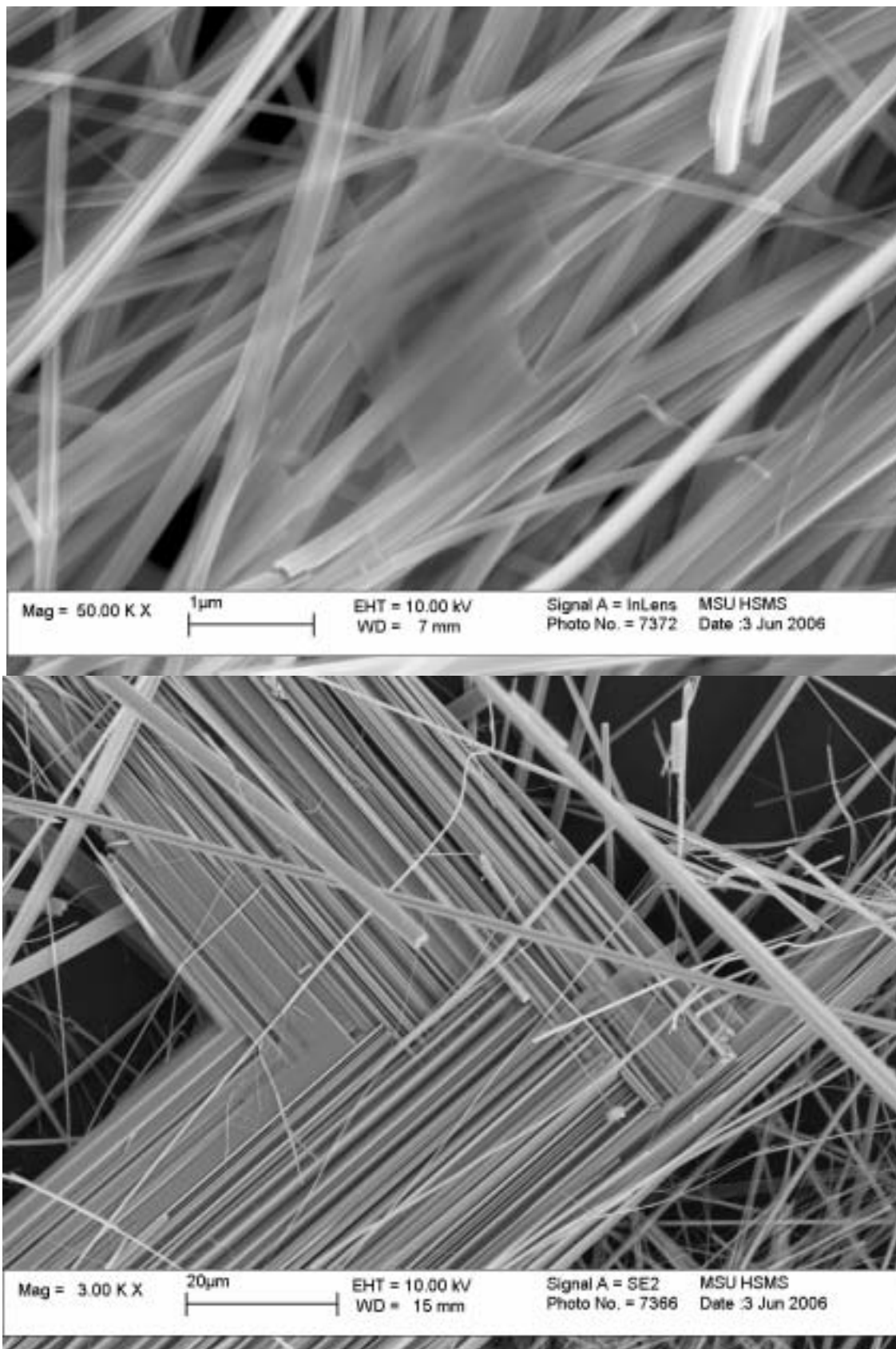
Вискеры SnO_2 , растущие по механизму ПЖК $2\text{SnO} = \text{SnO}_2 + \text{Sn}$ (ФНМ МГУ)



Внешний вид кантилевера для атомносиловой микроскопии (литературные данные)



«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))



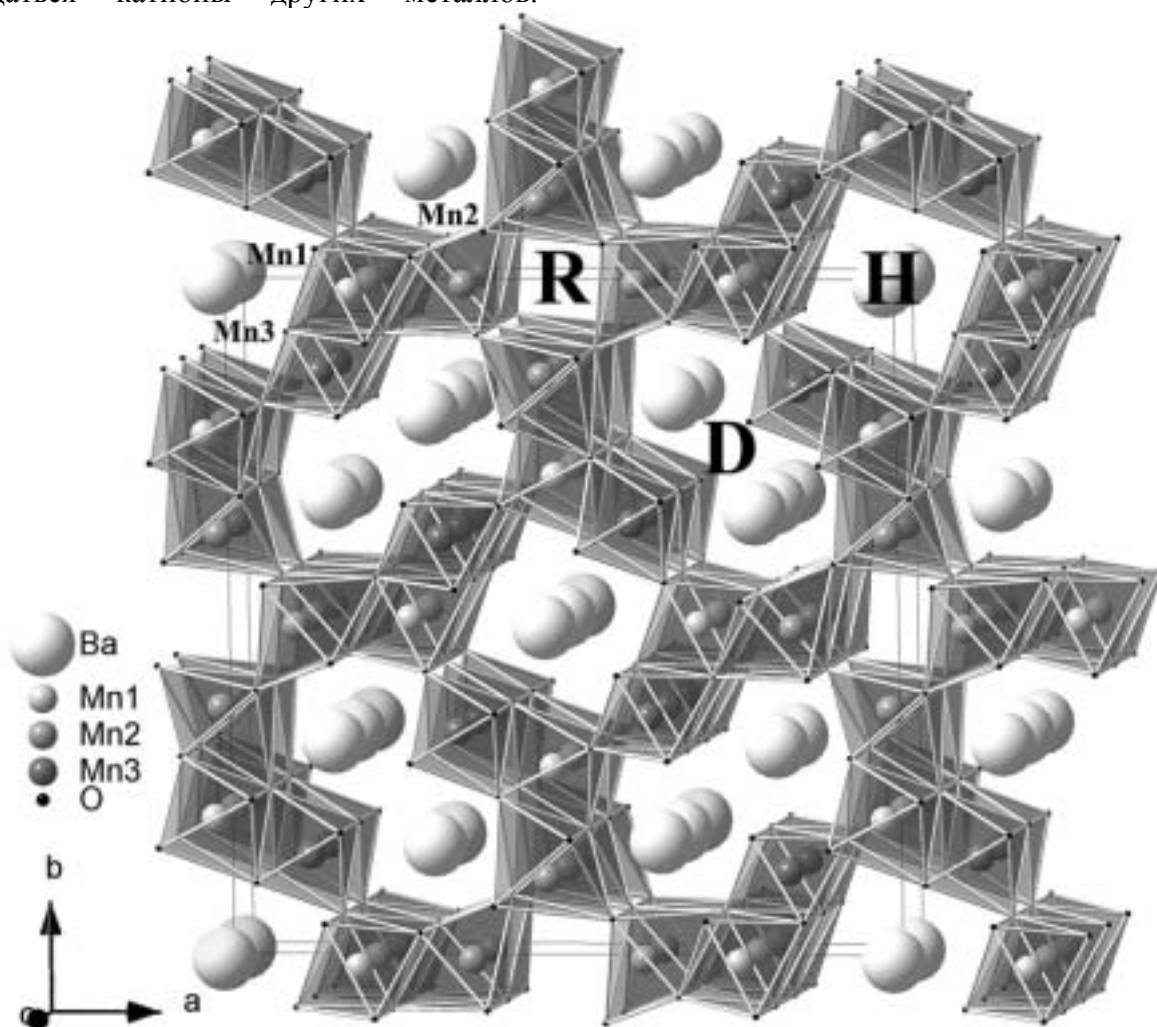
«Ленточные» вискеры $\text{BaV}_9\text{O}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$, полученные при гидротермальной обработке барий-замещенного ксерогеля пентоксида ванадия (ФНМ МГУ). Новый сложный оксид ванадия $\text{Ba}_{0.4}\text{V}_3\text{O}_8(\text{VO})_{0.4} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \sim 0.6$) с туннельной голландито-подобной структурой был синтезирован в литературе гидротермальным методом из раствора VOCl_2 и BaCl_2 . Образующиеся при этом темно-зеленые вытянутые тонкие пластинки состоят из слоев V_3O_8 , между которыми расположены катионы бария и молекулы воды. Слои стыкуются между собой с образованием туннелей, что роднит получающуюся структуру с известным семейством голландитов.

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 $Ba_6Mn_{24}O_{48}$

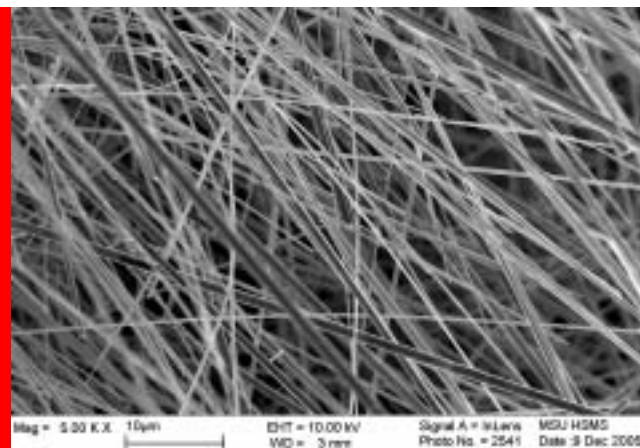
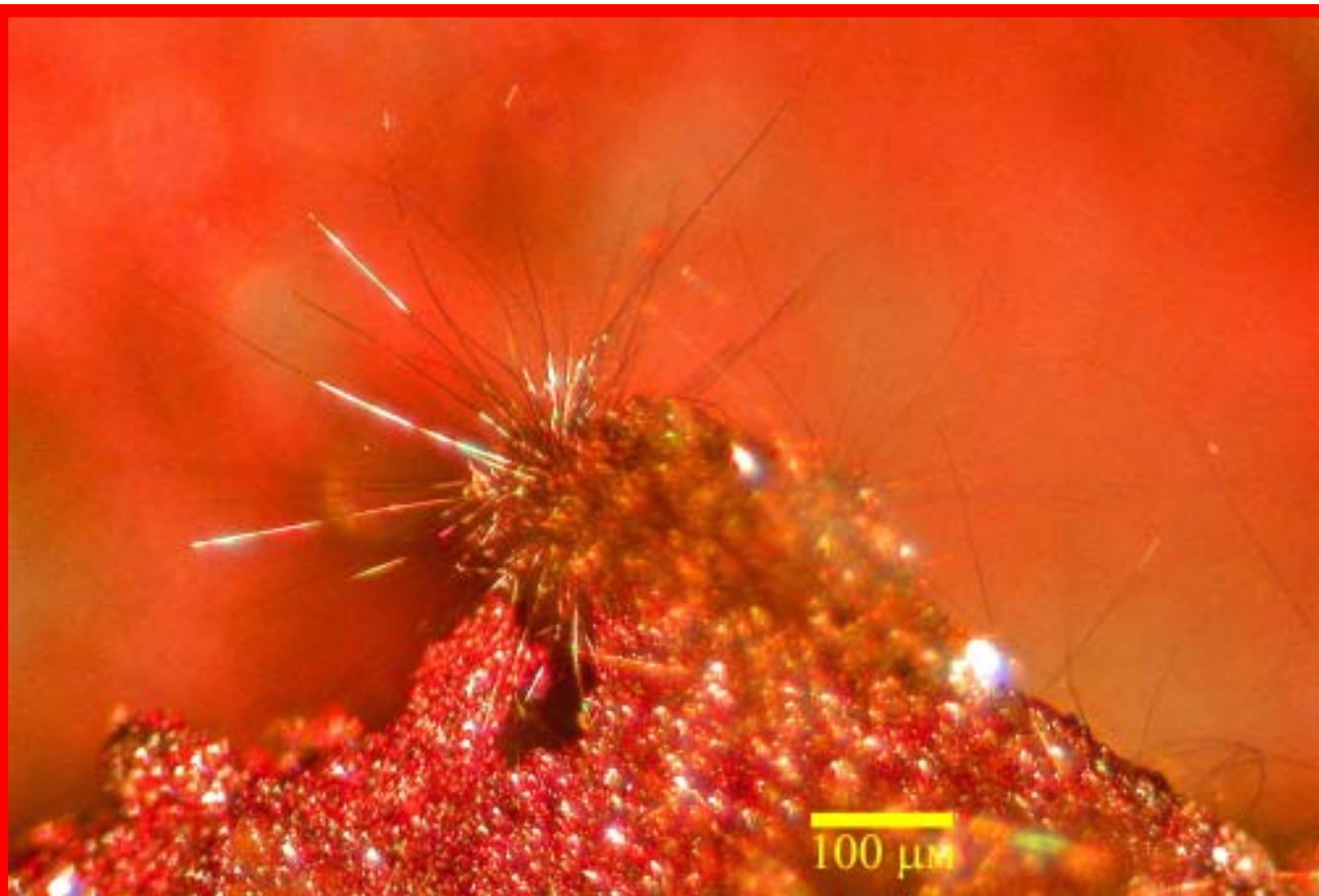
Ионный проводник, катализатор, шуп в атомно-силовой микроскопии, неорганический сорбент, матрица для захоронения радиоактивных отходов – это только часть того, на что могут быть способны полученные волокна.

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.

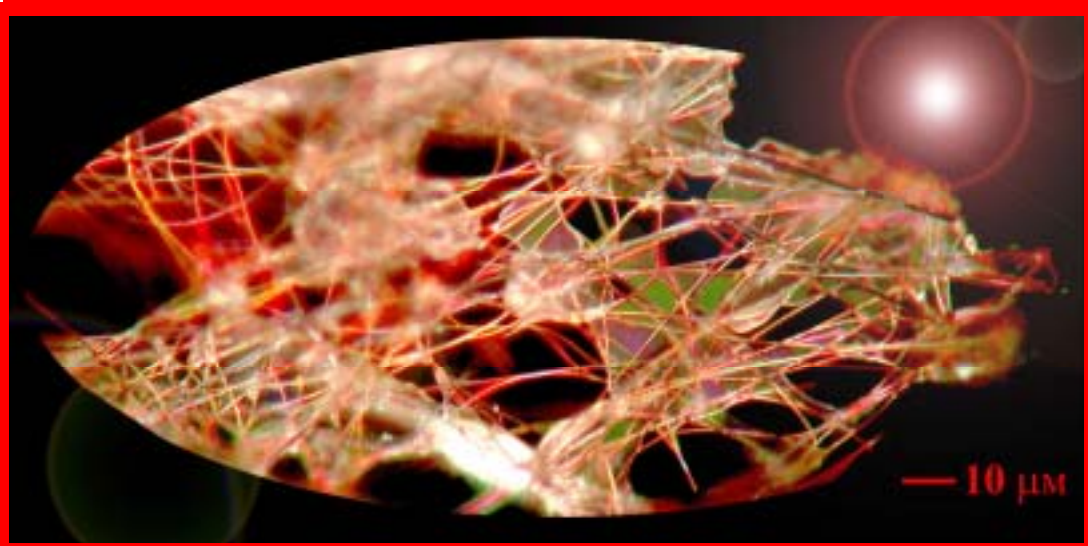
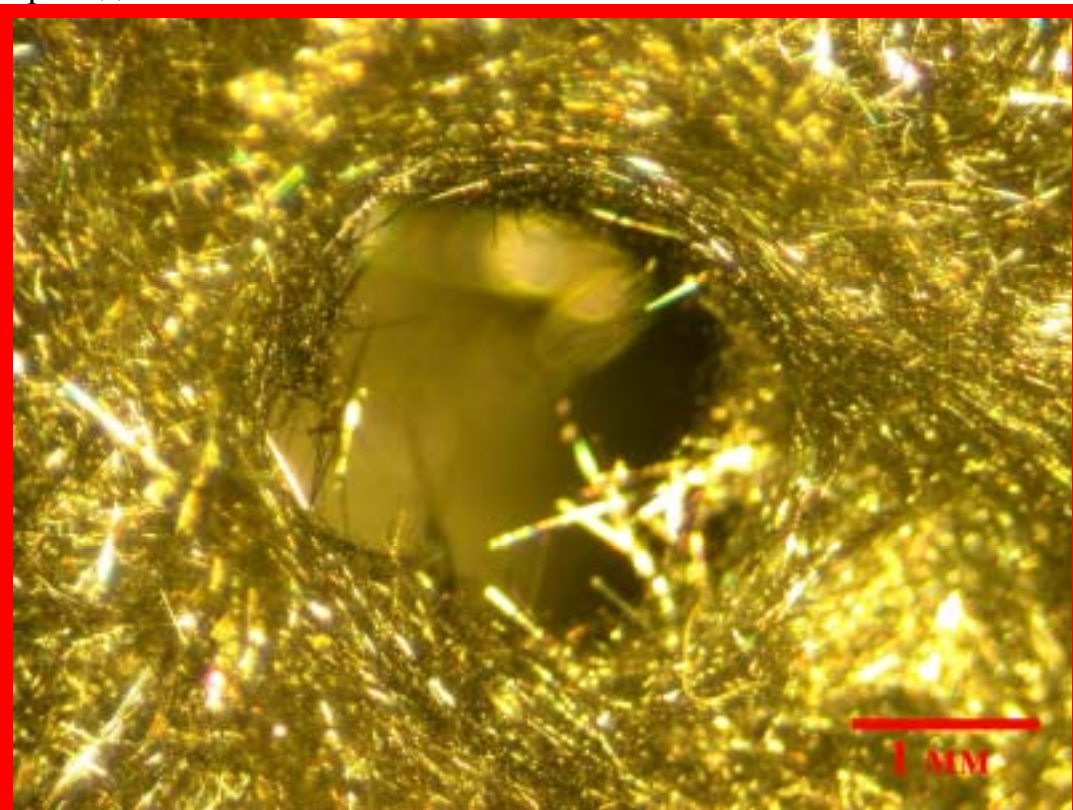
Е.А. Goodilin, Е.А. Pomerantseva,
V.V. Krivetsky, D.M. Itkis, J. Hester,
Yu.D. Tretyakov, A simple method of growth and
lithiation of $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ whiskers, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15.

«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.



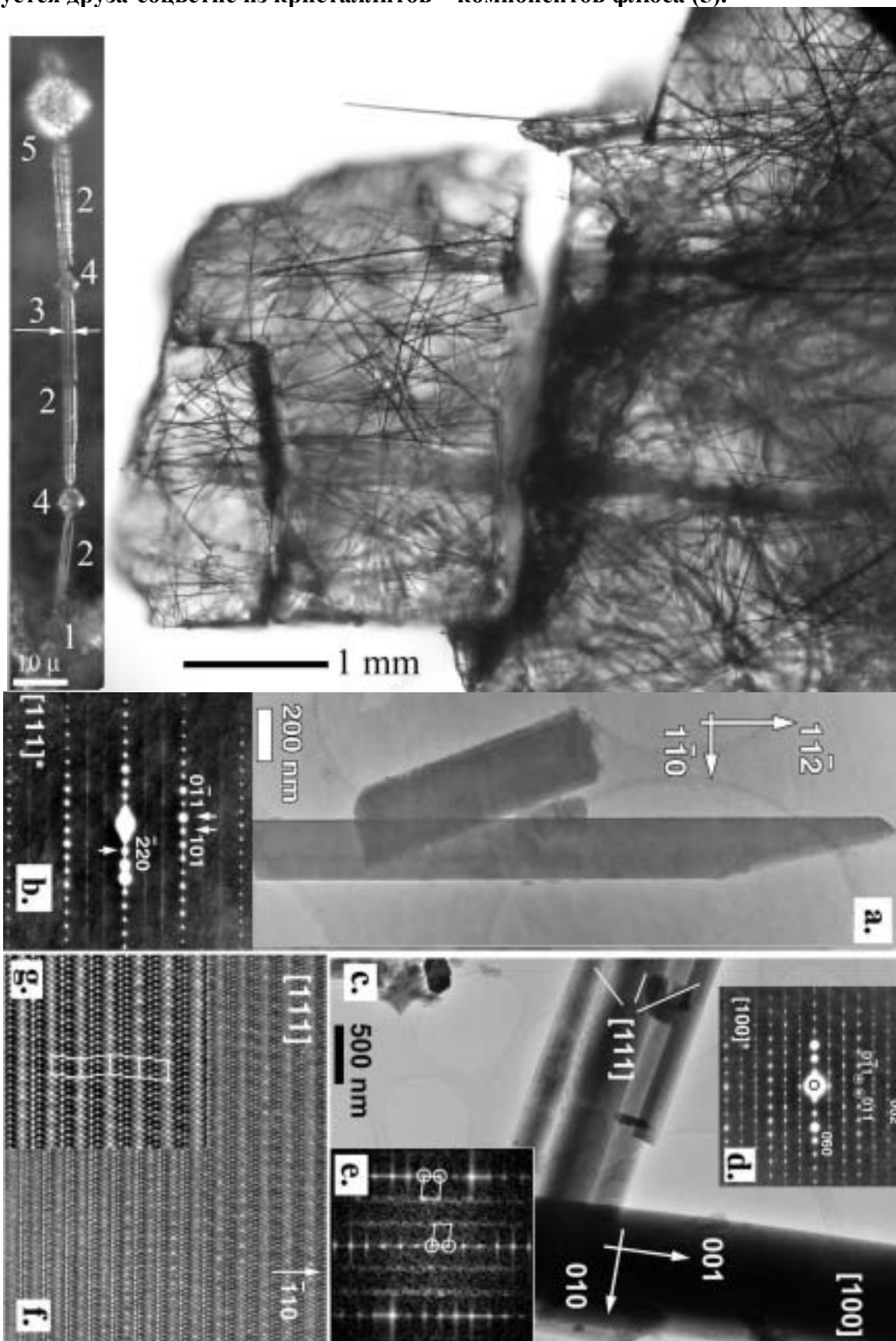
«Монокристаллическая ткань мироздания». Внешний вид «войлока» из манганитных вискеро́в $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, которые потенциально рассматриваются в качестве одномерных (супер)ионных проводников. (оптическая микроскопия). Справа - данные растровой электронной микроскопии.

«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.



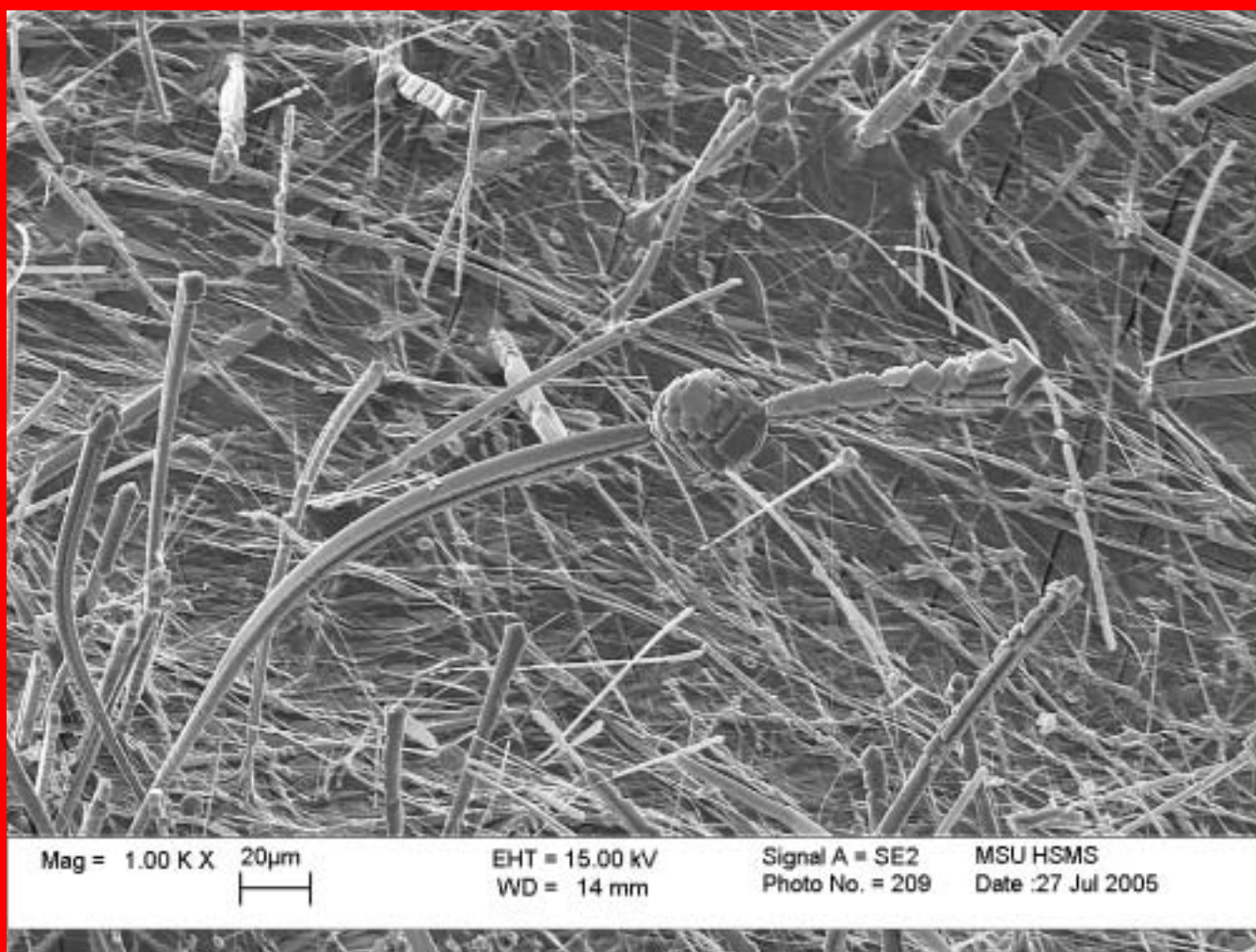
«Крыло фантастической стрекозы». Тонкие нитевидные кристаллы фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, извлеченные из хлоридного флюса (воздух, 950°C , продолжительность эксперимента 25 часов). (оптическая микроскопия). «Прожилки» образованы манганитными вискерами, а разноцветные «перепонки» - тонкой 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).



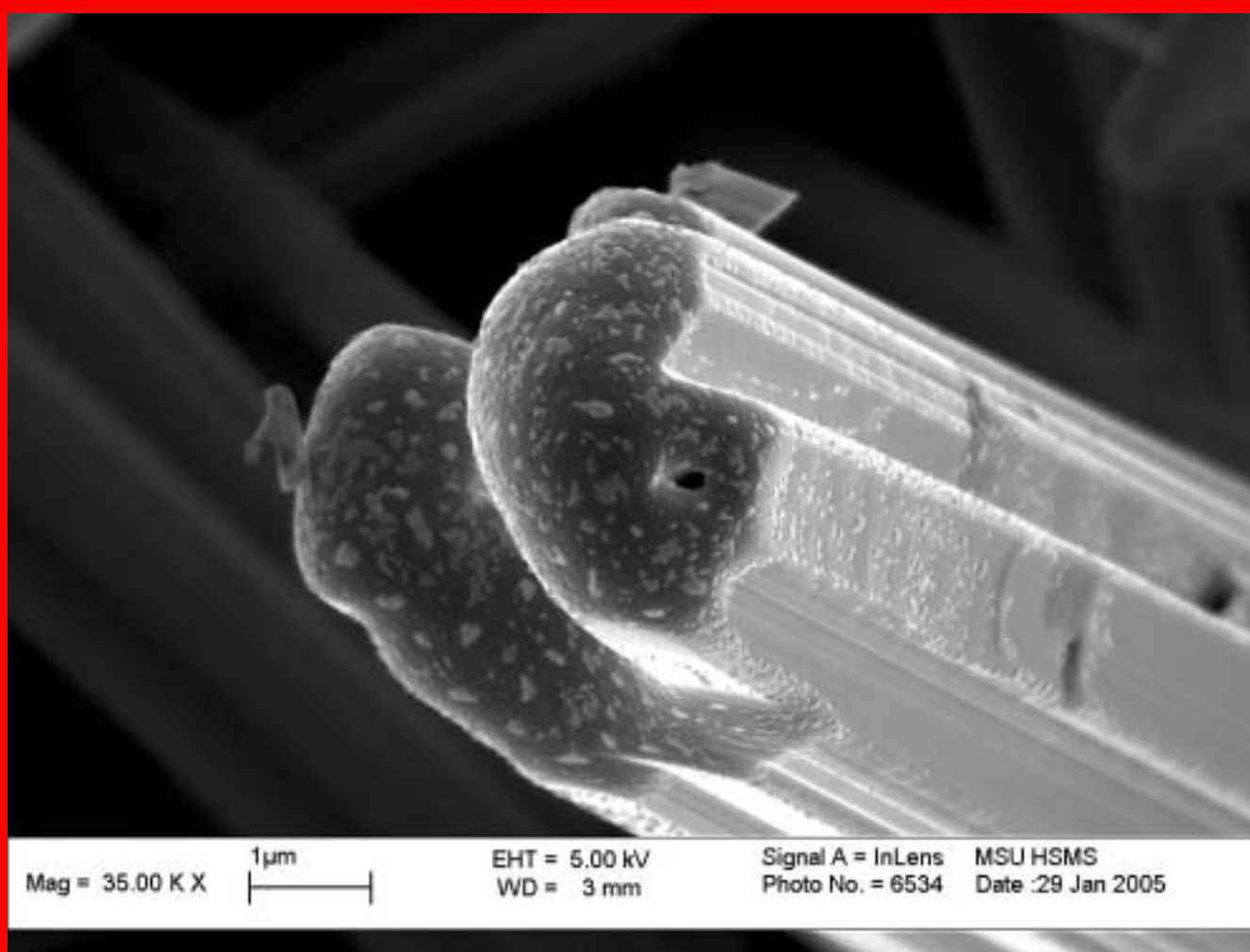
Данные просвечивающей электронной микроскопии, выявляющие преимущественное направление роста вискероов (O. Lebedev, G. Van Tendeloo, Бельгия).

«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».



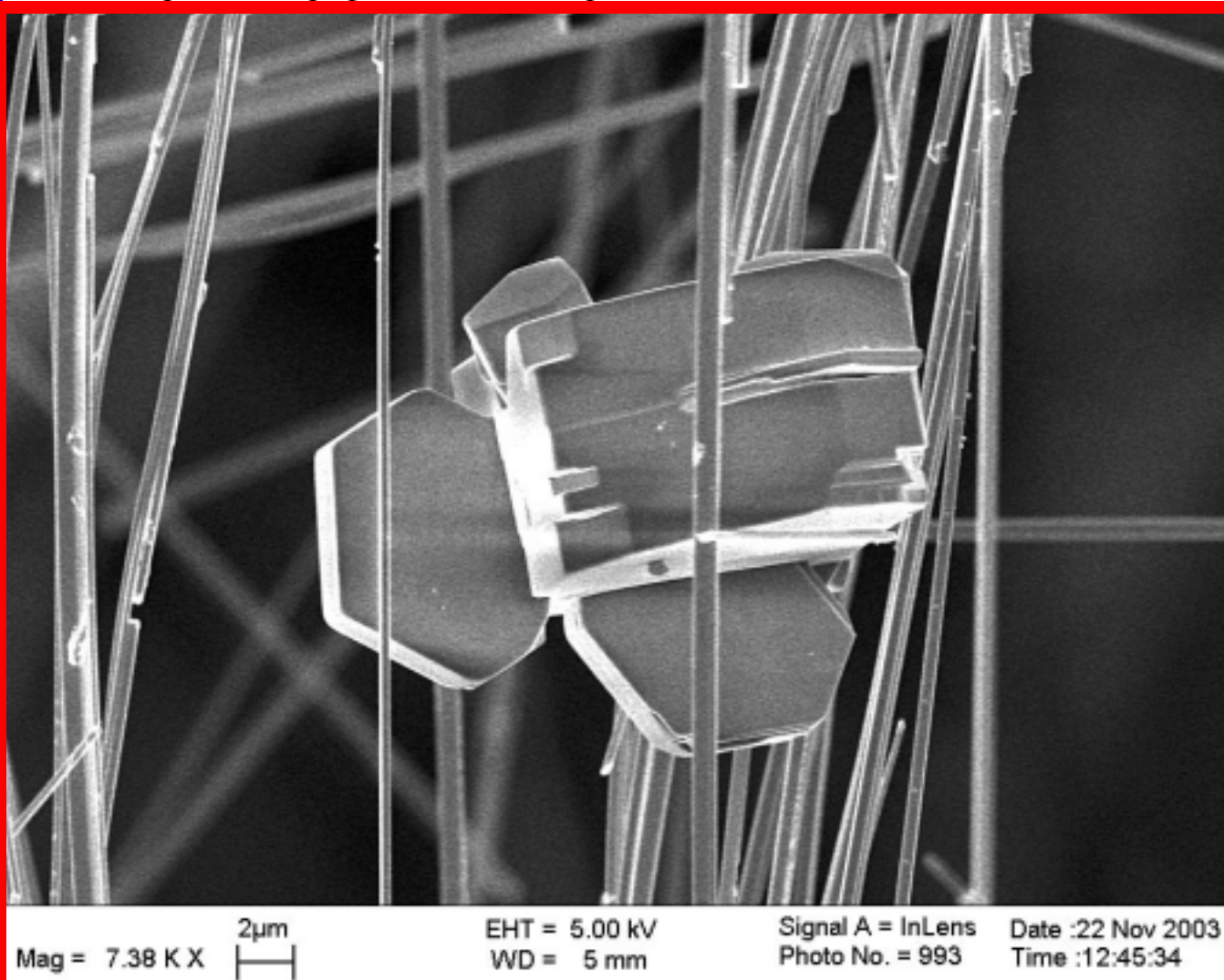
Предполагаемый механизм роста вискеро́в.

“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».



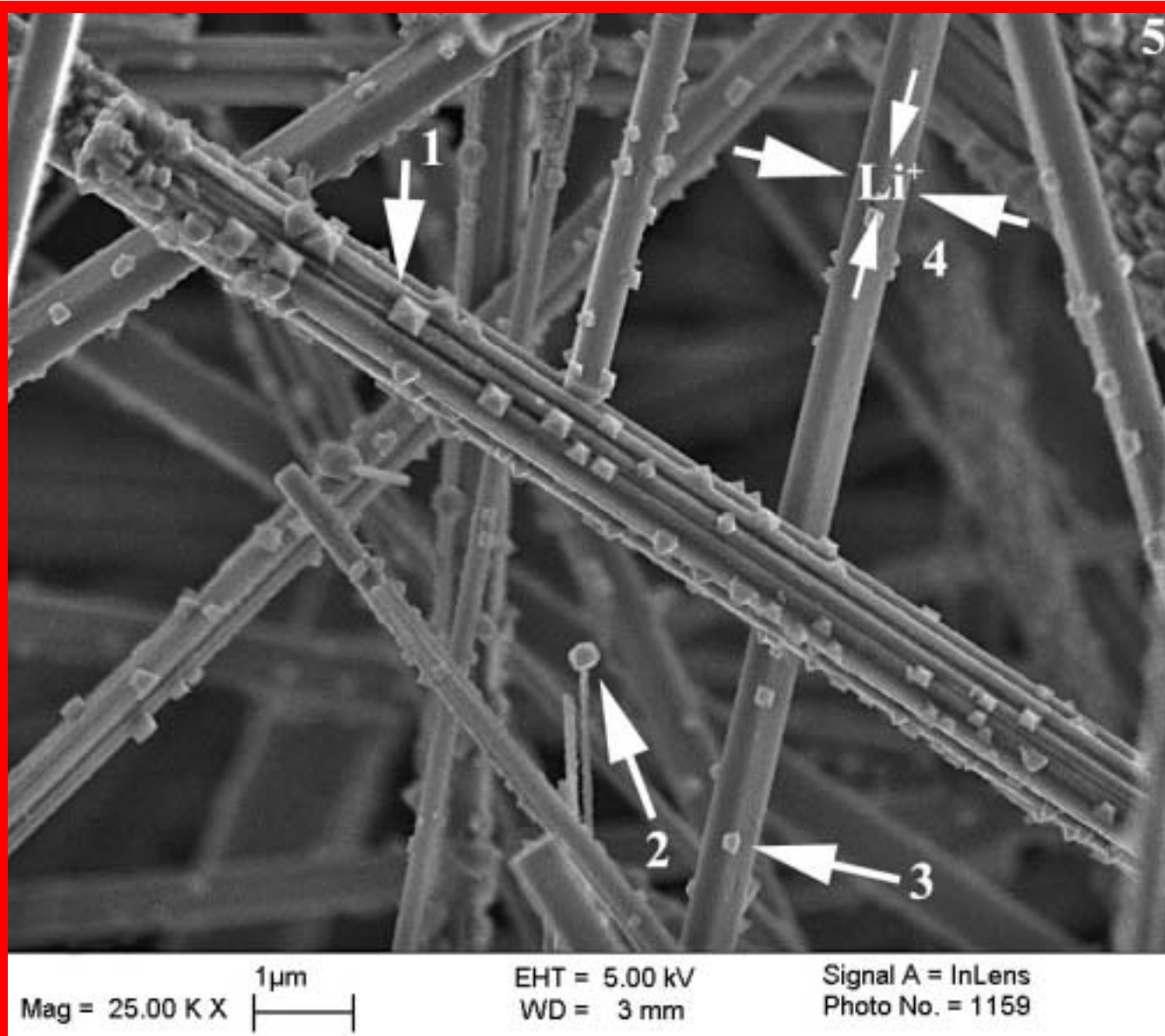
«Монокристаллическая трава». Манганитные вискеры состава $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ с пластинчатыми кристаллитами литий-содержащей шпинельной фазы, полученные методом изотермического испарения хлоридных флюсов. (цифровая растровая электронная микроскопия). В качестве флюса использовалась смесь хлорида калия и хлорида лития, которые выдерживались при температурах 900-950⁰С при p_{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 вис커еры обладают существенно более высокими деформационно-прочностными характеристиками, а также высокой кристаллографической анизотропией.

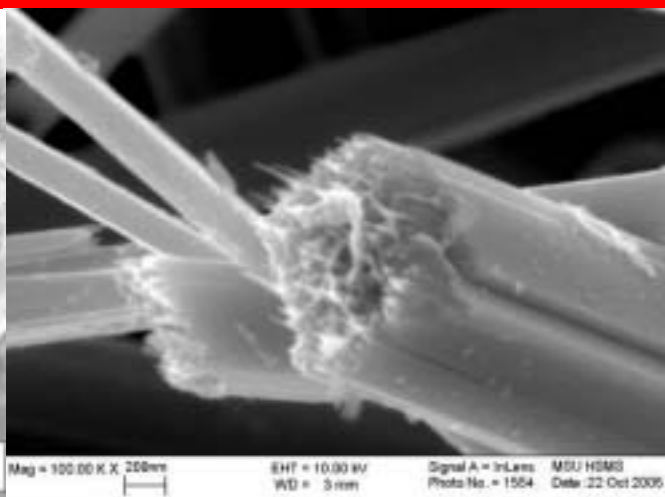
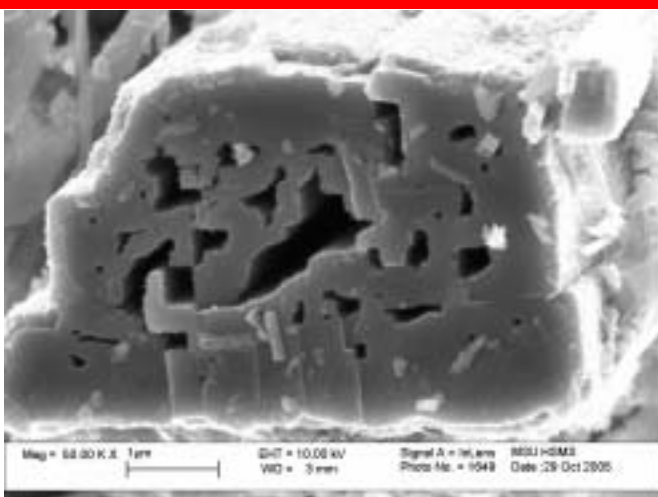
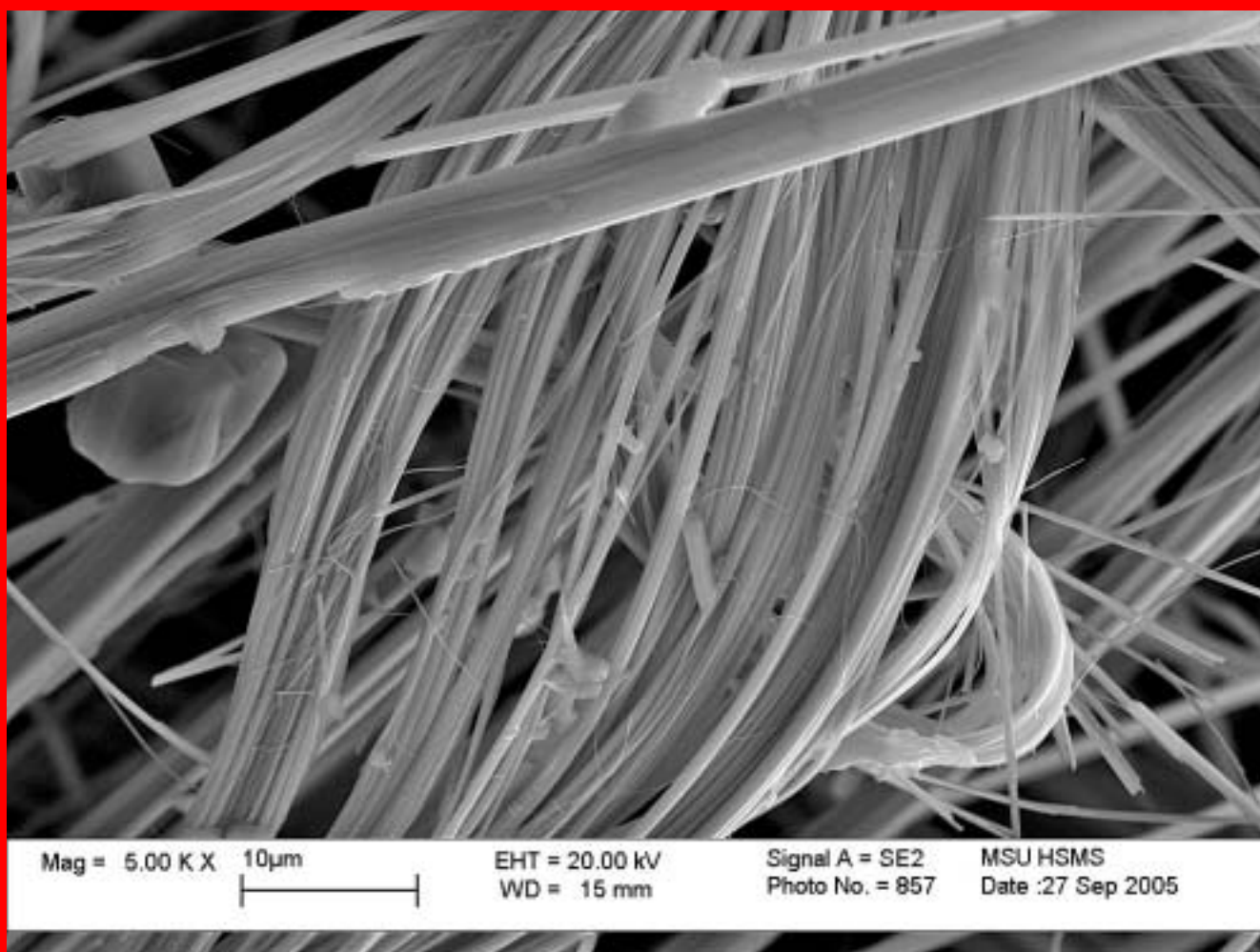


«Шпинельная тля». «Графозпитаксия» литий-марганцевой шпинели (октаэдрические кристаллиты) на псевдомонокристаллических вискерах одномерных суперионных проводников с композитной туннельной структурой $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$. (цифровая сканирующая электронная микроскопия) Нитевидные кристаллы 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

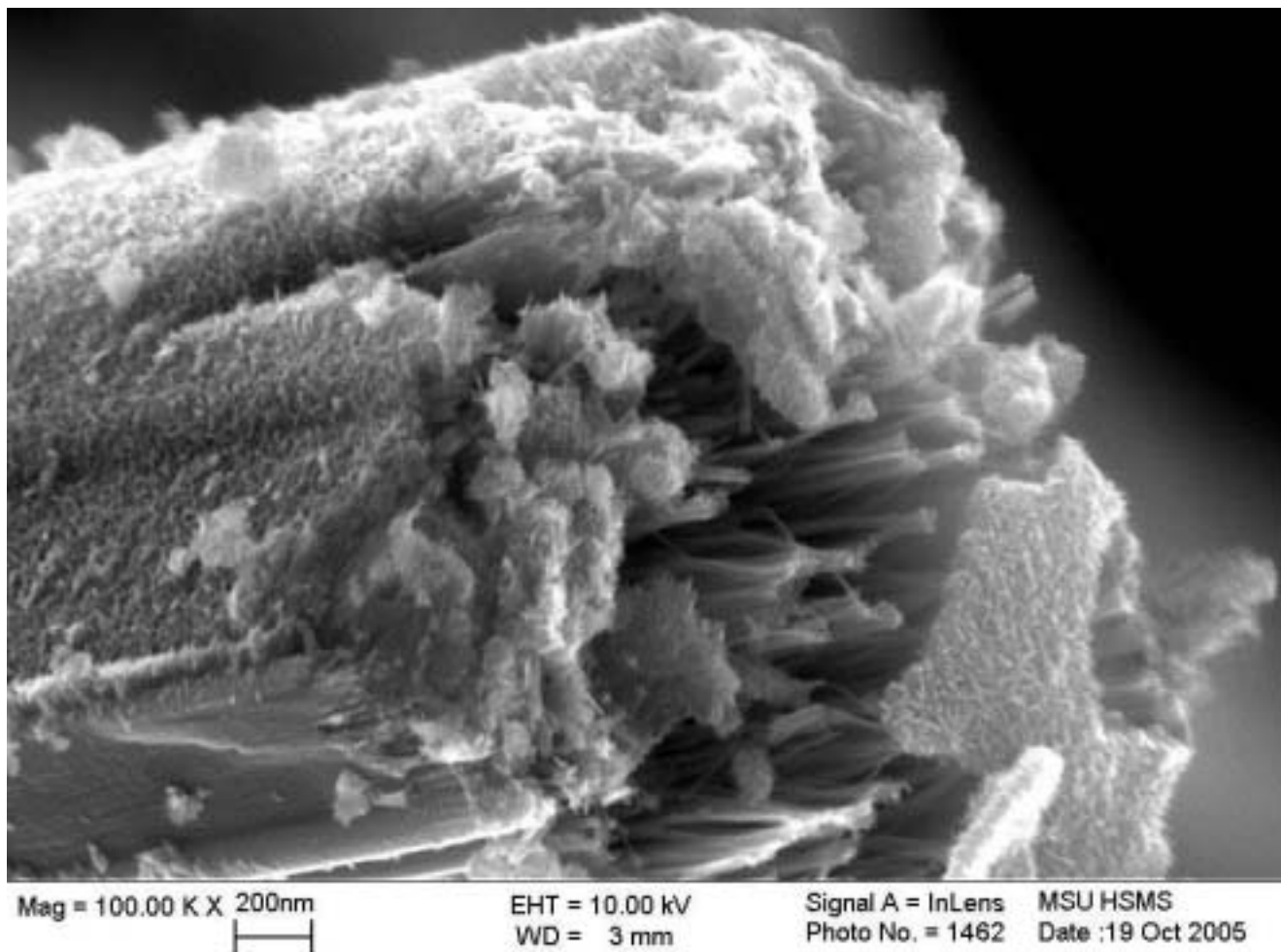
аномально высокое отношение заряд / радиус для Li^+ приводит к деформации окружающих полиэдров MnO_6 в фазе $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ таким образом, что «рыхлая» туннельная структура этой фазы с внедренными ионами лития становится нестабильной и, в конечном итоге, формируется фаза литий-содержащей 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 графозпитаксии на микроуровне – упорядочение ансамбля кристаллитов на полосчатом рельефе поверхности нитевидных кристаллов, возникшем из-за травления расплавом закономерно сросшихся нитевидных псевдомоноткристаллов, 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).



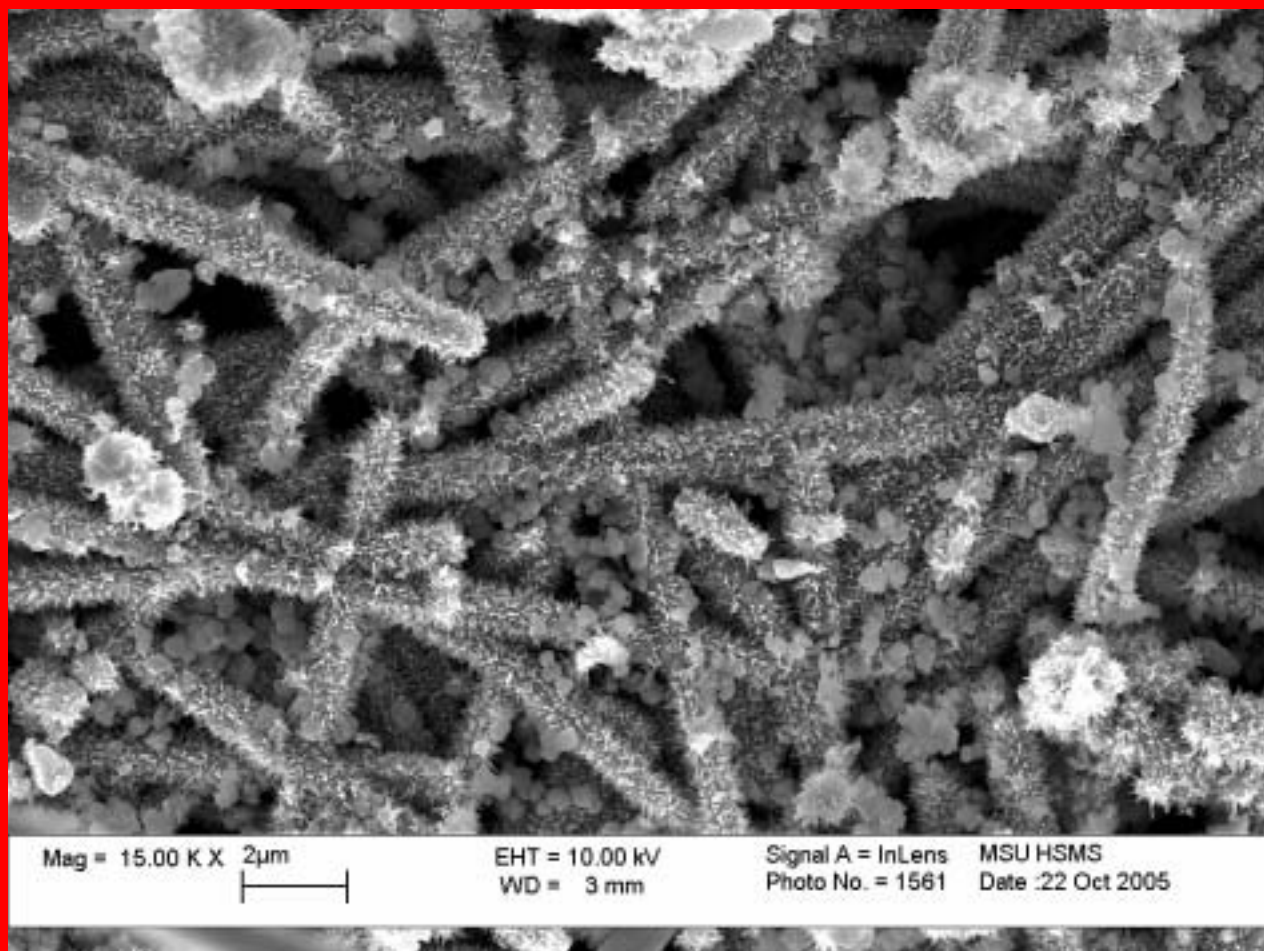
«Нанокactusы и гусеницы». Поверхностно – декорированные нитевидные кристаллы при различных увеличениях. (*цифровая растровая электронная микроскопия*) Вискеры являются редким представителем нитевидных кристаллов многокомпонентных фаз, обладающих уникальной туннельной структурой, интересной с точки зрения реализации одномерной суперионной проводимости и каталитических свойств. На поверхности вискером 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 вискером с компонентами электрохимических устройств.

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

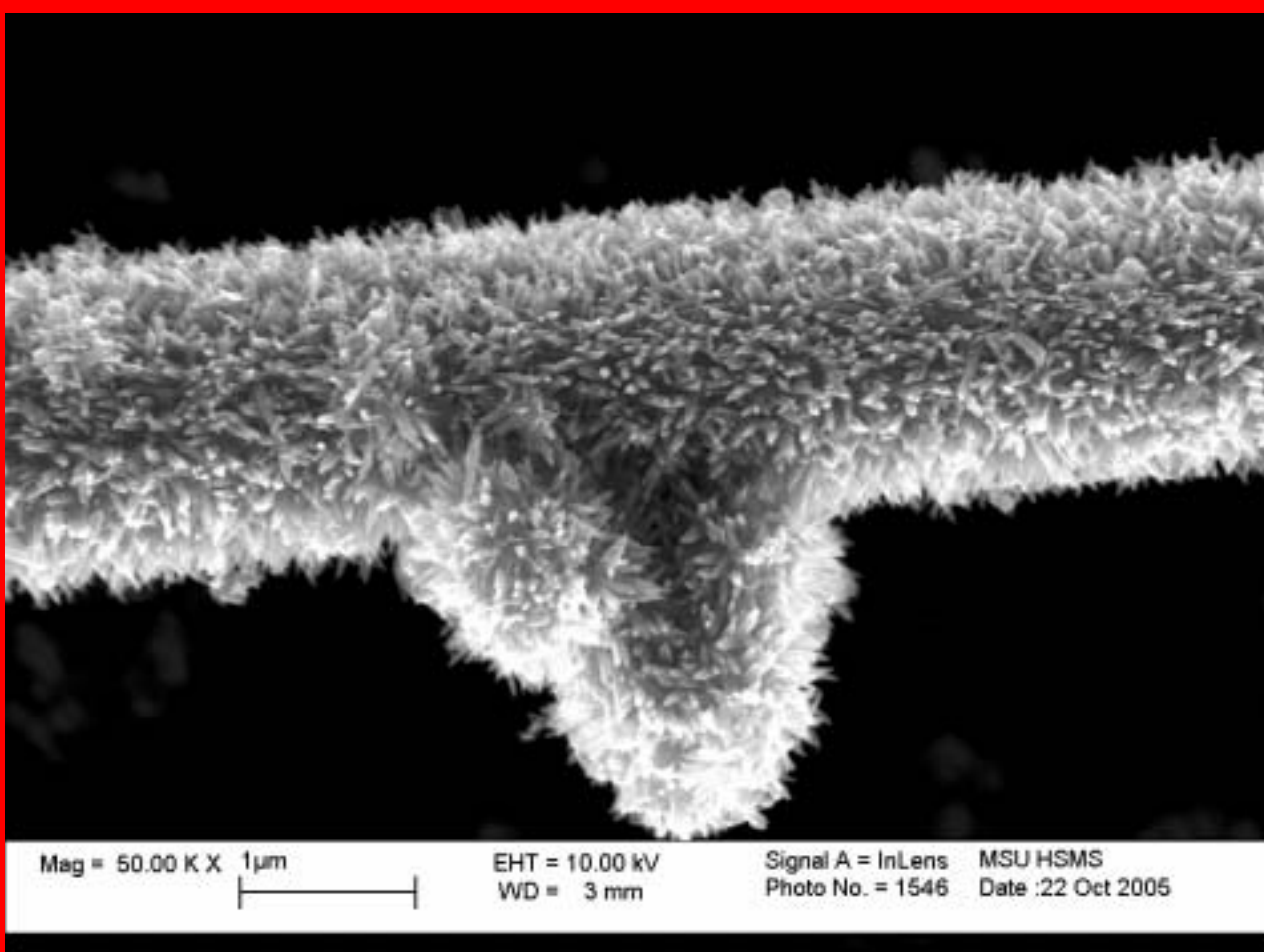
б. «Мохнатый вискер» (отдельный вискер с выростом, ув. 50 тыс. раз).

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

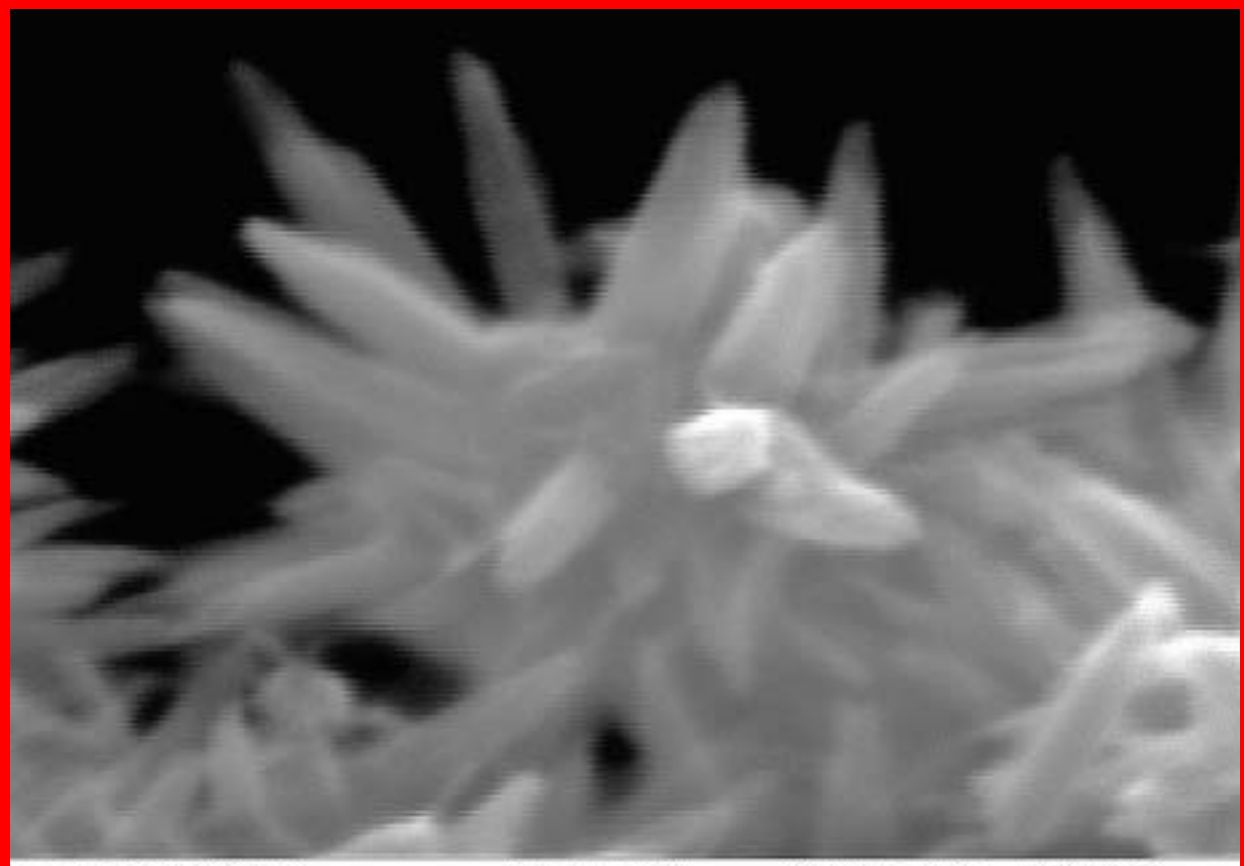
г. «Инопланетянин микромира» (другой вискер, видна структура сrostка – псевдомонокристаллического вискера, а также толщина поверхностного слоя нанокристаллитов).



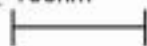
a.



b.



Mag = 350.00 K X 100nm

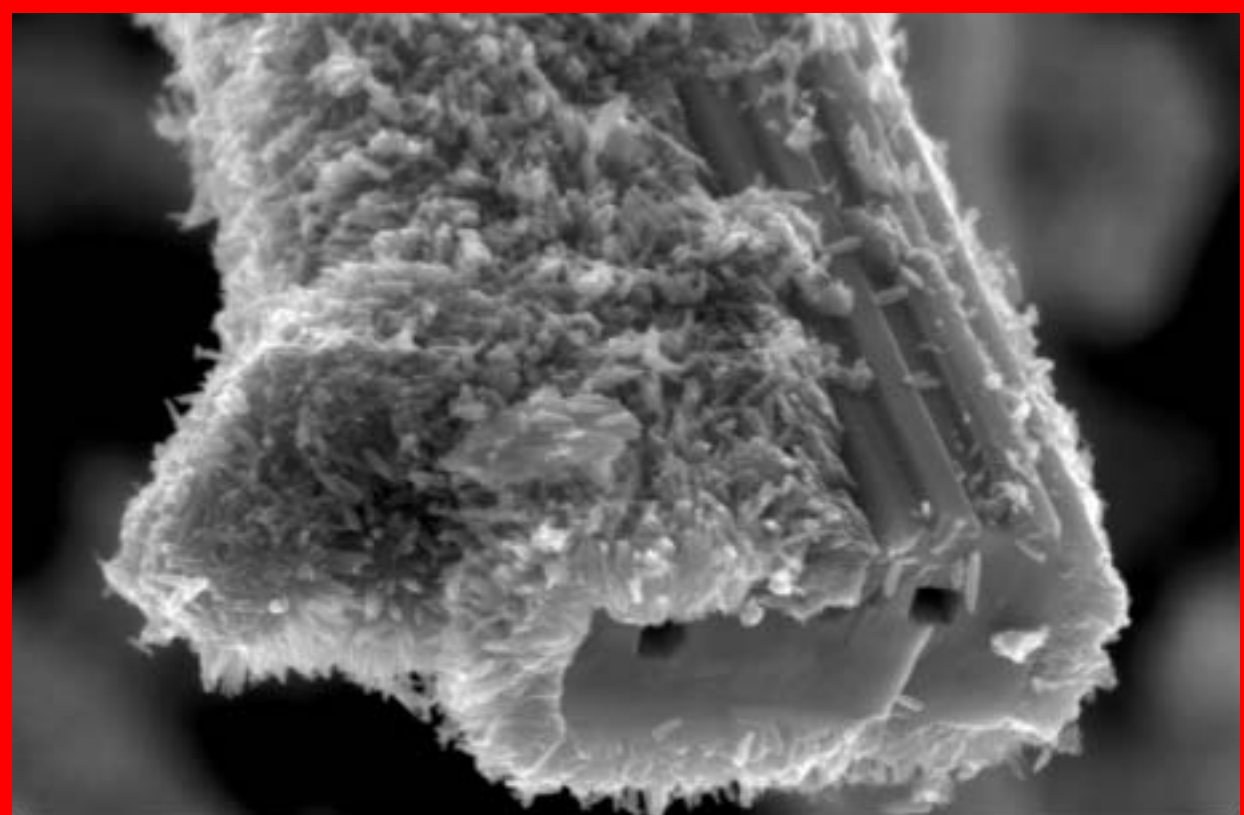


EHT = 10.00 kV
WD = 3 mm

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

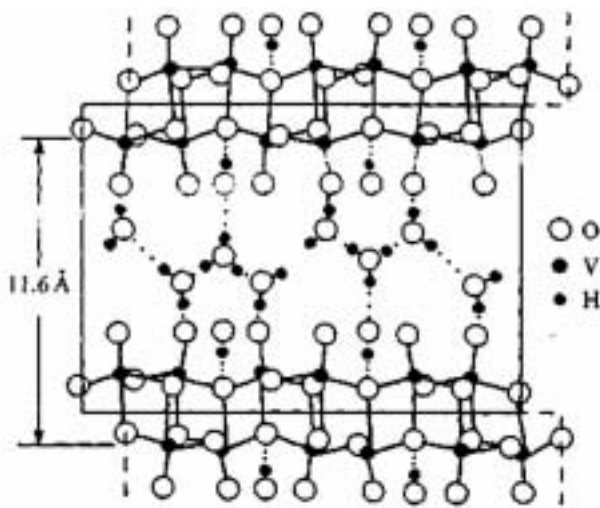
C.

Гибкие электроды



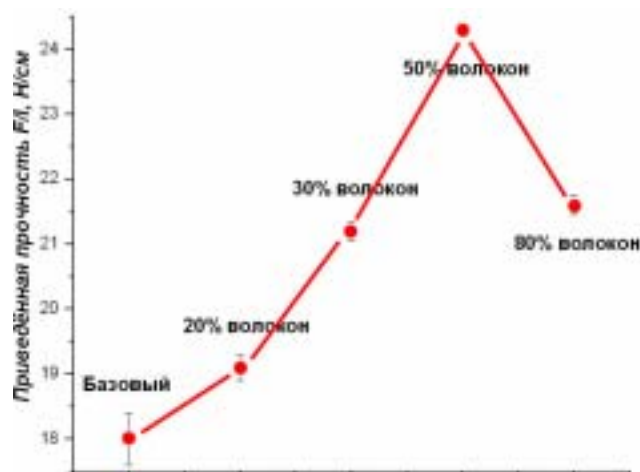
Гибкий электродный материал на основе композита $V_2O_5 - Ba_6Mn_{24}O_{48}$

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».

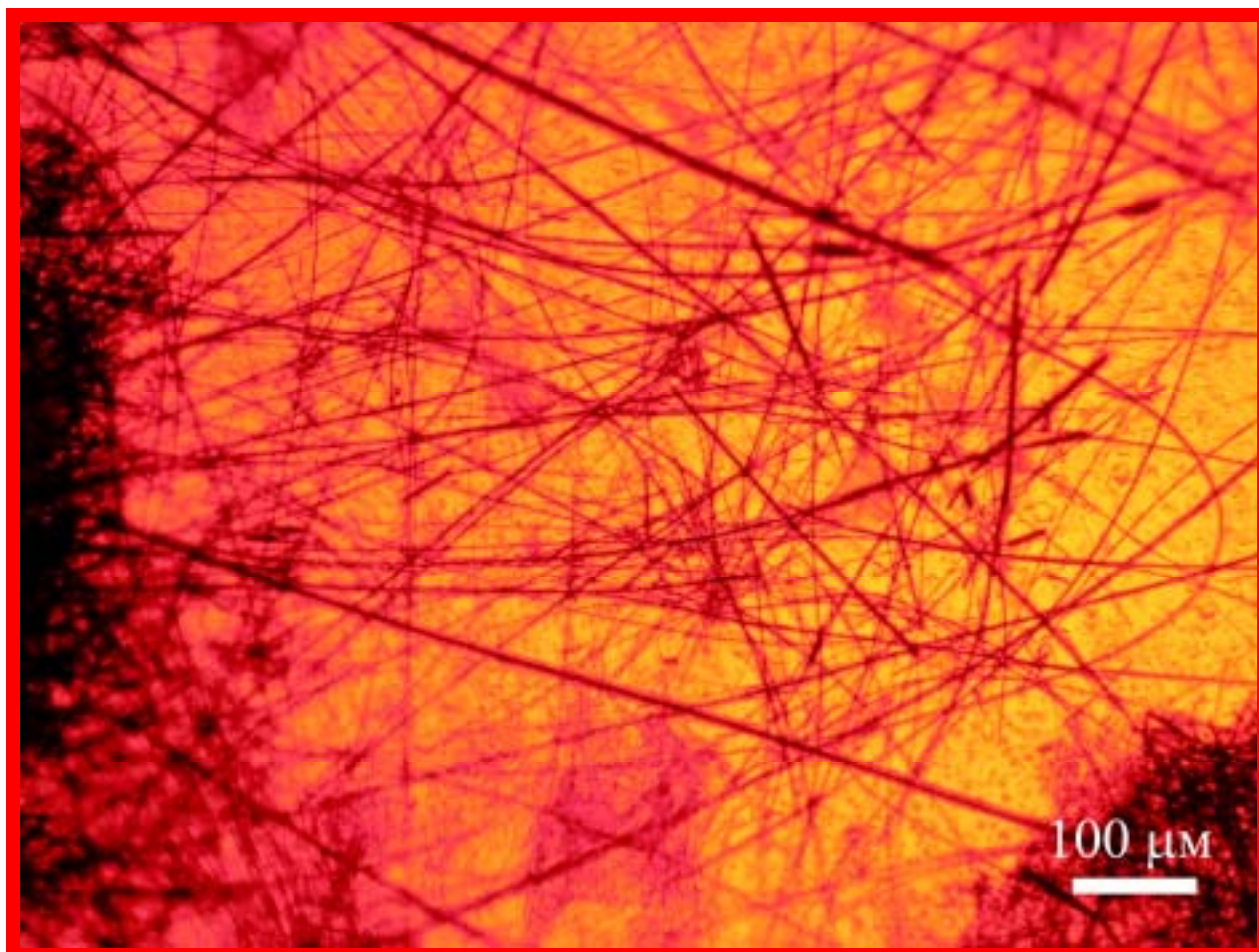


Механические свойства армированного ксерогеля V_2O_5

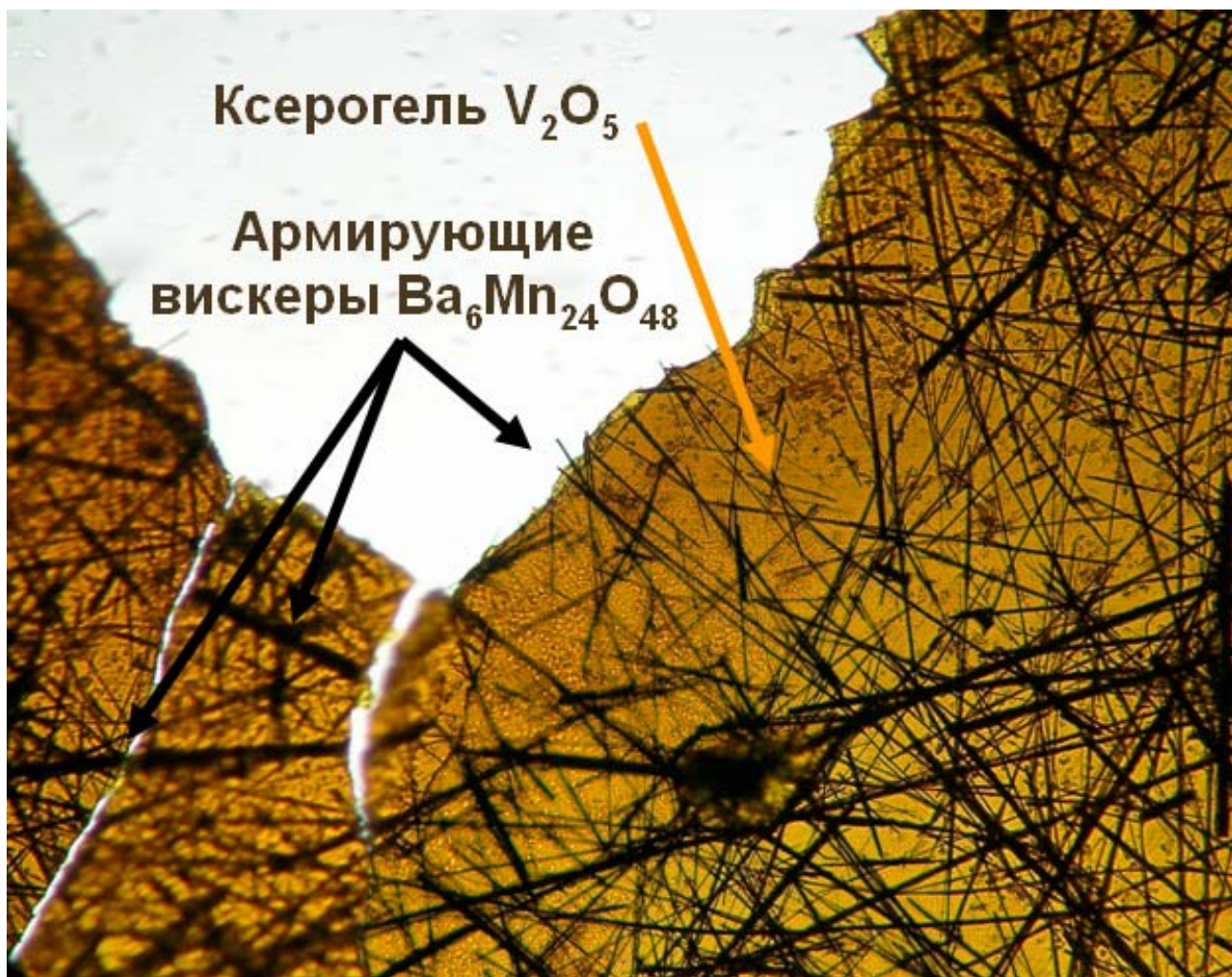
Создание гибких электродных материалов в рамках направления микропечатной электроники было бы невозможно без оригинальной методики получения путем изотермического испарения хлоридных флюсов уникальных нитевидных кристаллов манганитов со структурными туннелями сложной формы, обуславливающими ионную проводимость.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

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

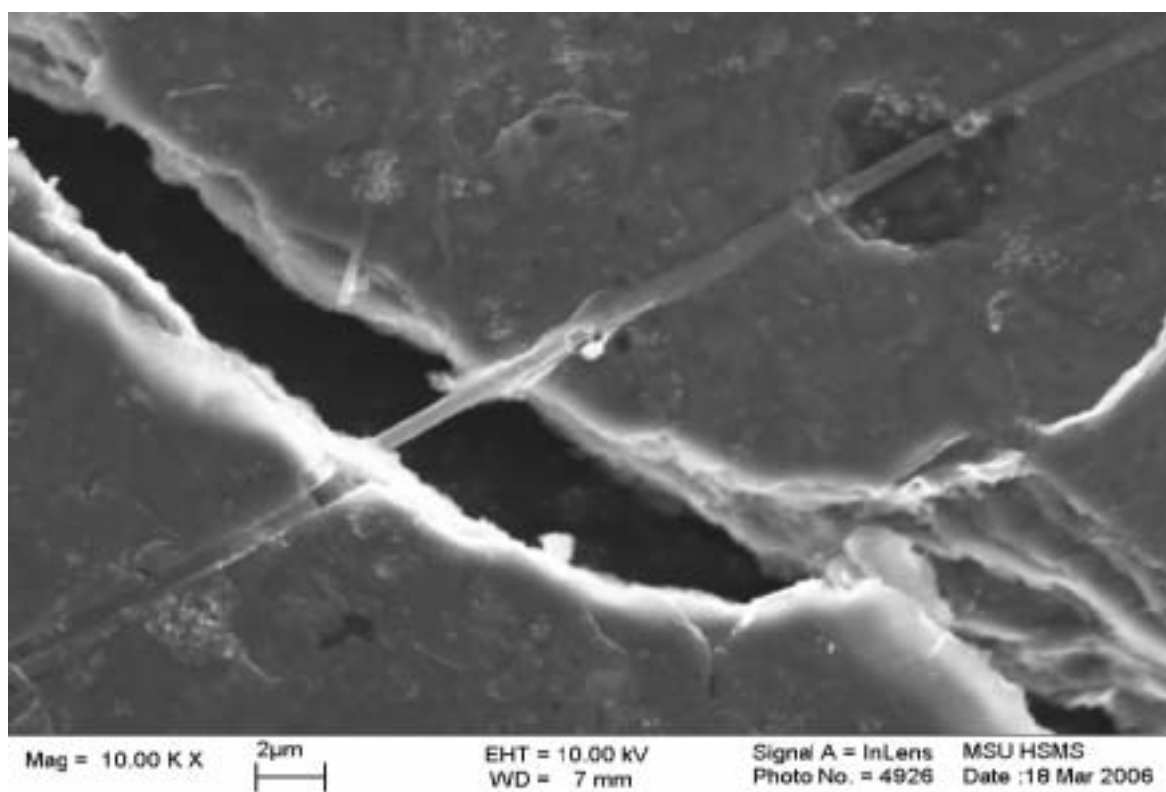
«Электропроводящий кисель». Электроактивные армирующие волокна вискеров фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ в матрице из электропроводящего ксерогеля гидратированного оксида ванадия (V) как прототип нового поколения электродных материалов. (*оптическая микроскопия*). Возникновение ареола вокруг 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.

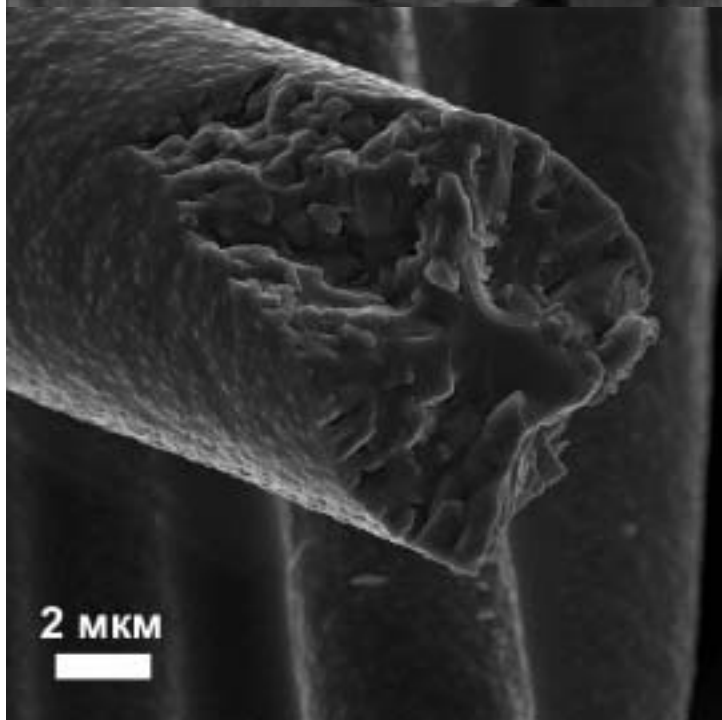
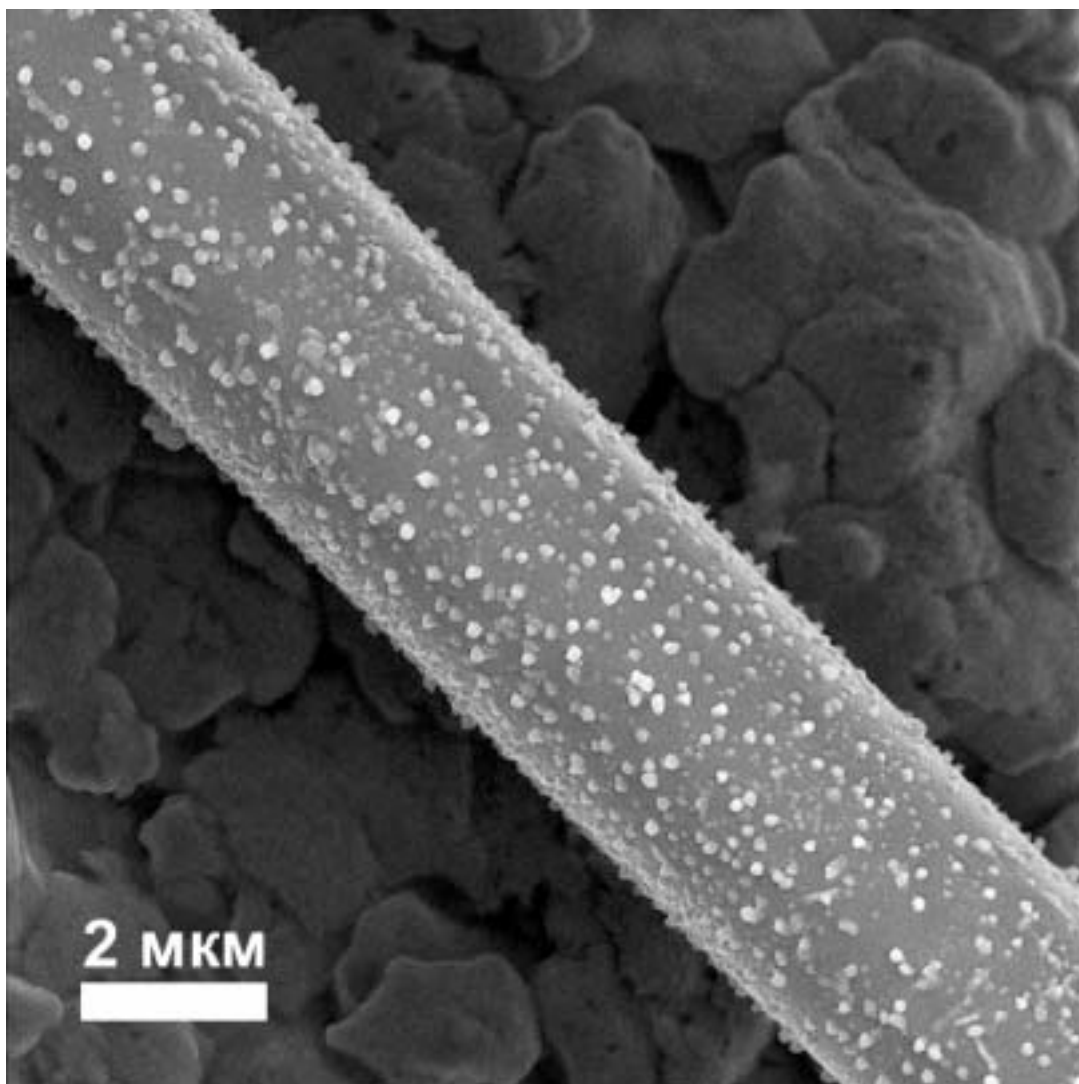
Применение базальтсодержащих материалов невозможно без их всестороннего исследования начиная с процессов получения и заканчивая коррозионной стойкостью материалов в различных средах. Теплоизолирующее назначение базальтоволокнистых материалов предполагает их работу в условиях теплосмен. Циклические термические 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.

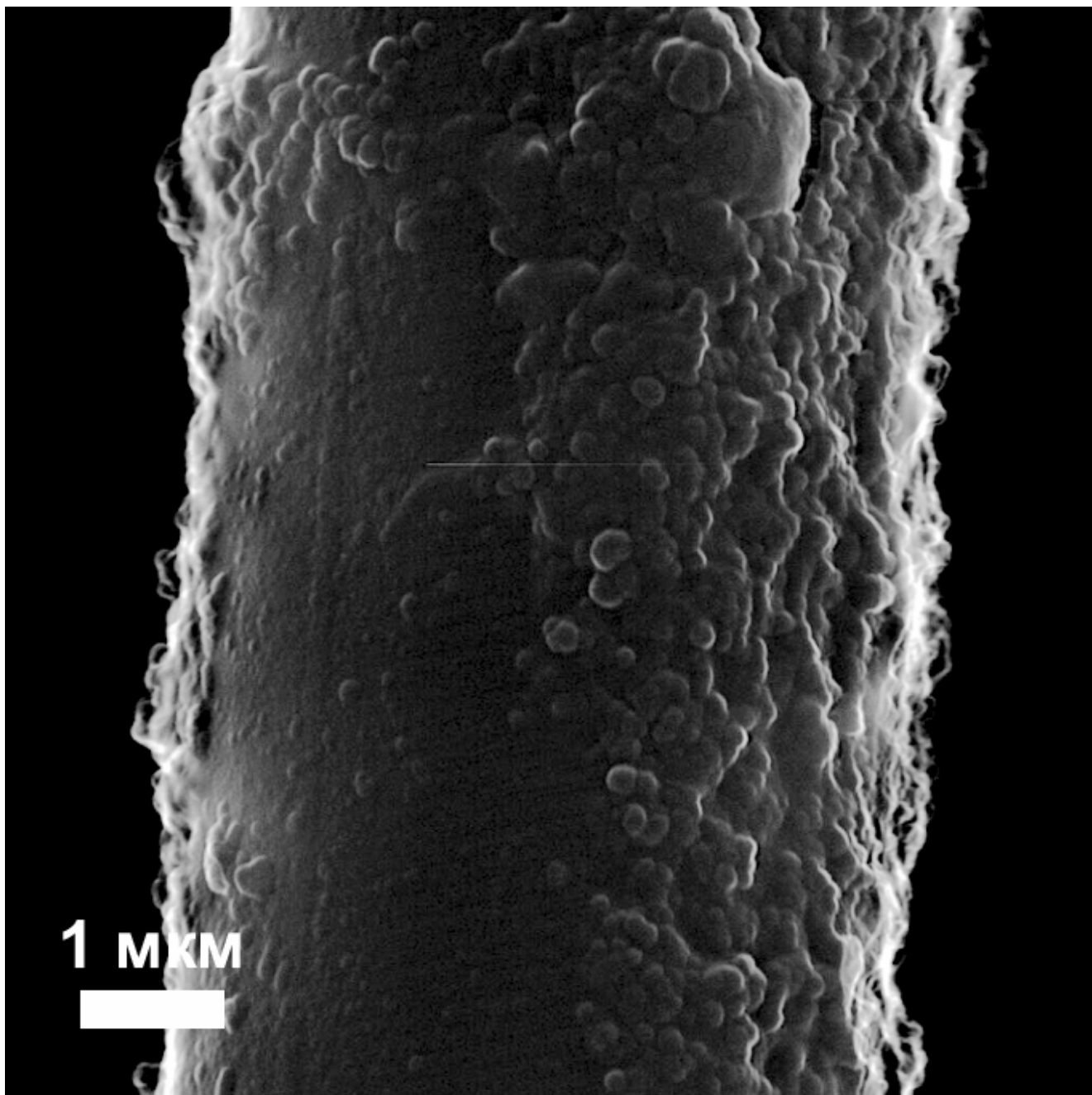
**к.х.н. А.В. Гаршев,
к.х.н. А.В. Кнотько,
доц.В.И. Путляев,
группа электронной микроскопии**

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

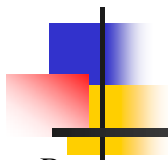
«Эрозия и деградация». Морфология стеклянных (базальтовых) волокон после агрессивного термического и химического воздействия. (цифровая сканирующая электронная микроскопия).



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.

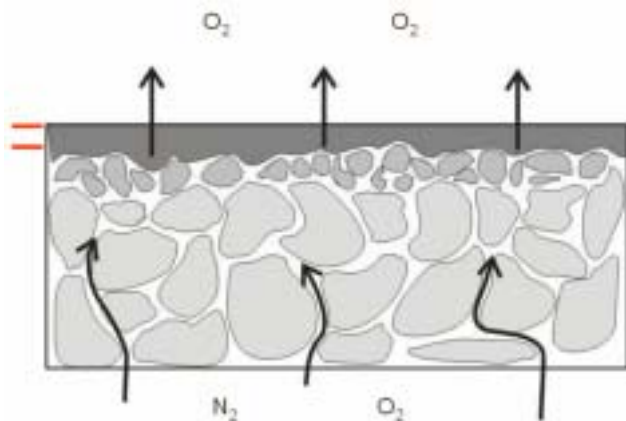
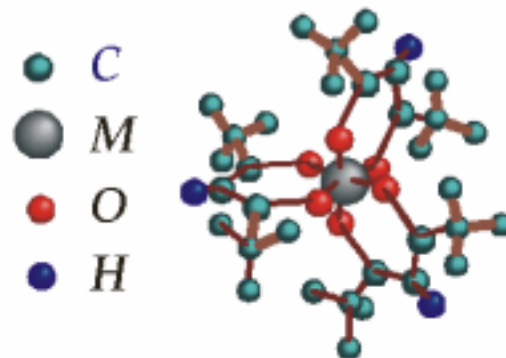


Схема асимметричной мембраны

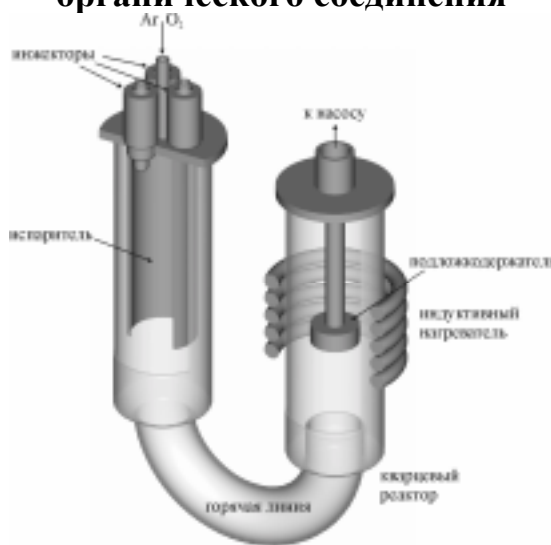
Для создания и эксплуатации такой мембраны требуются высокие уровни ионной и электронной (дырочной) проводимости в материале, химическая устойчивость смешанного проводника в рабочих газовых атмосферах и градиенте p_{O_2} , высокая плотность ион-проводящего слоя, высокая газопроницаемость пористой подложки, 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 (МОСVD). 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

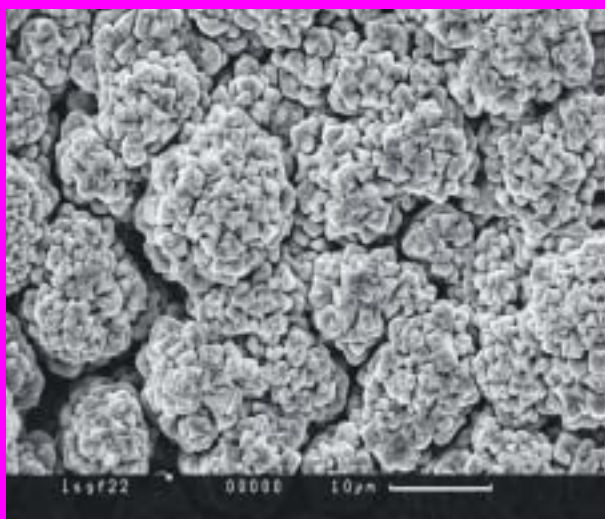
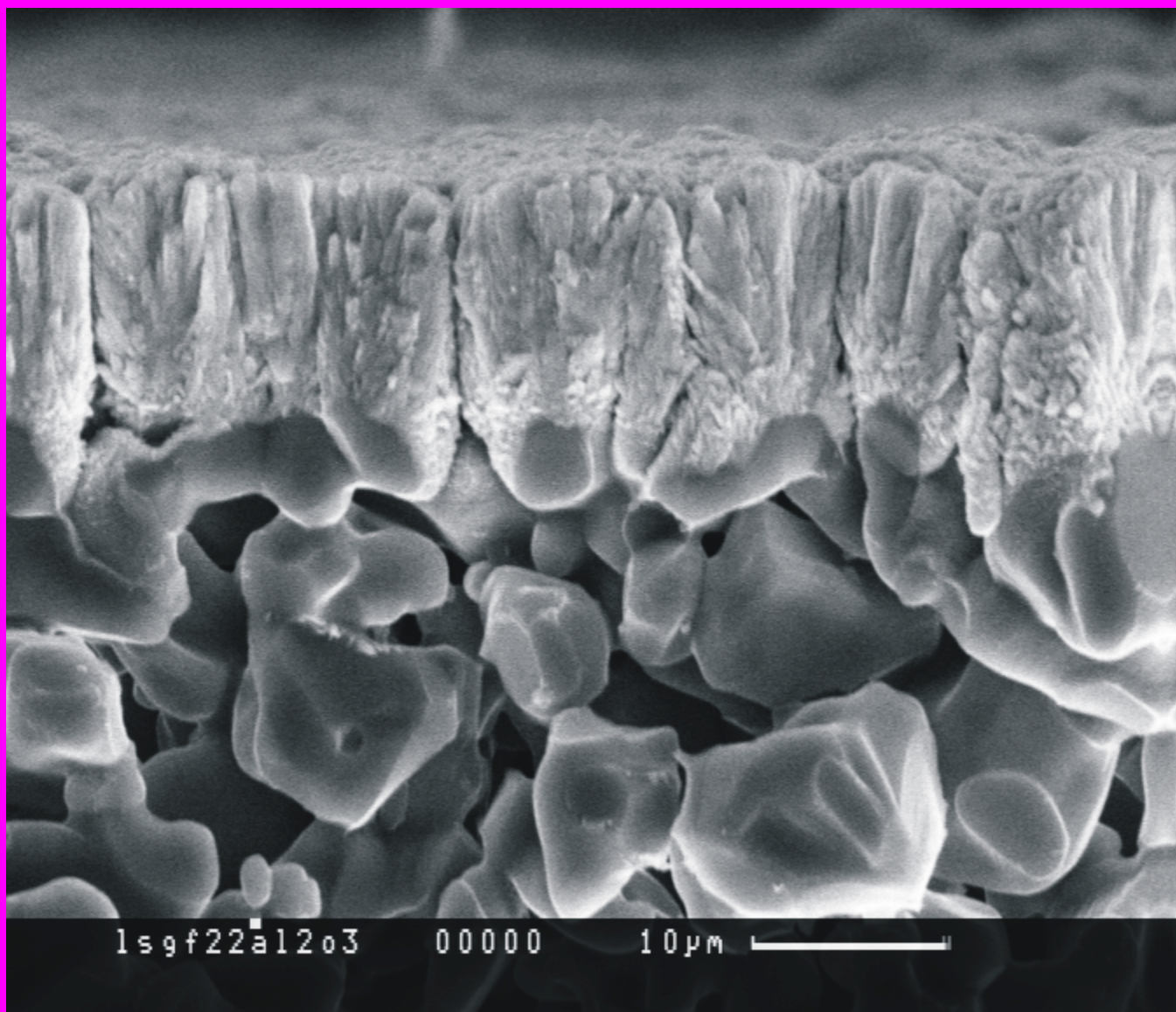


Типичная схема установки для получения тонких пленок методом МОСVD.

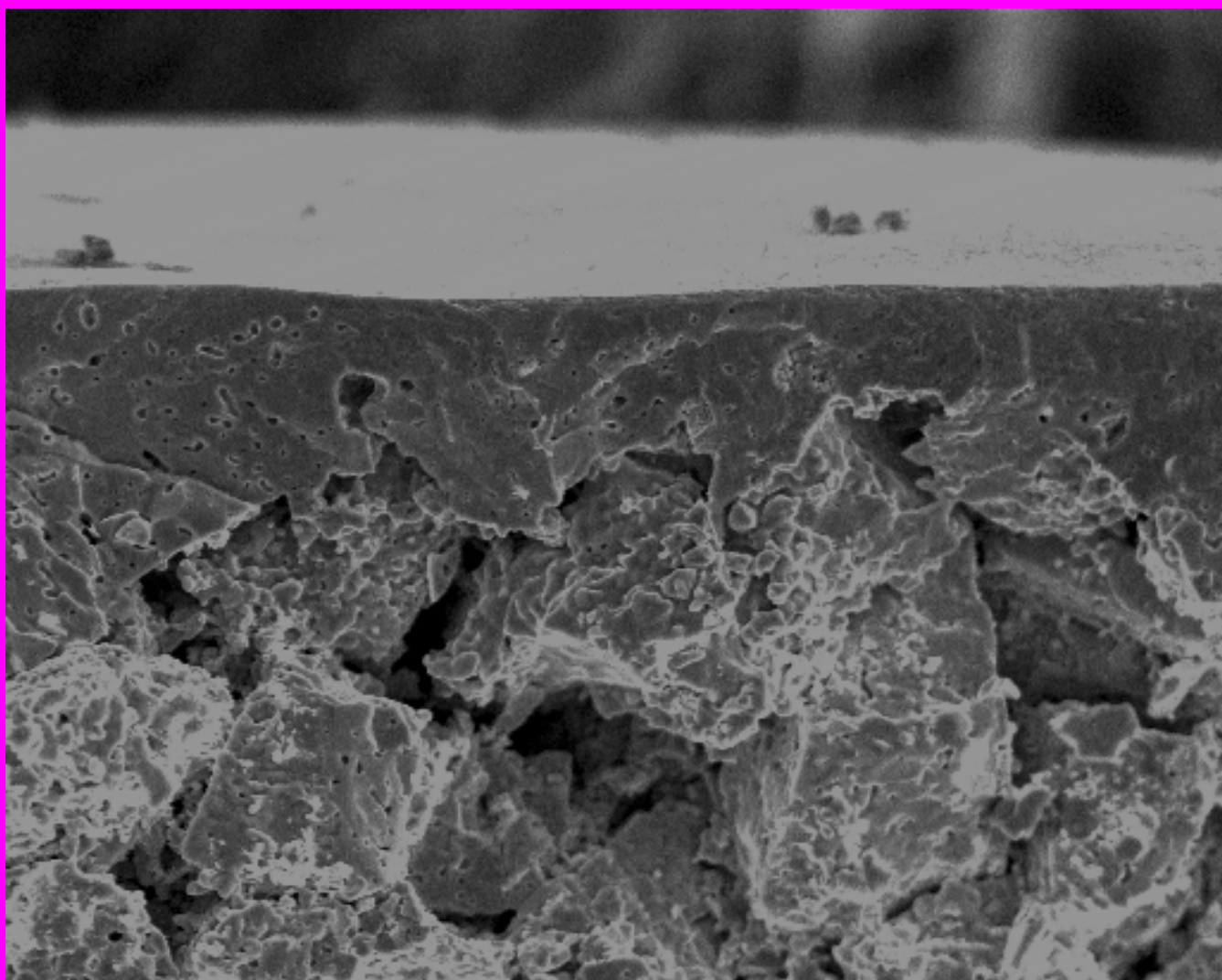
Альтернативным способом получения асимметричной мембраны является уплотнение пористой оксидной трубки, полученной шликерным литьем, за счет обработки поверхности лазерным пучком.

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).

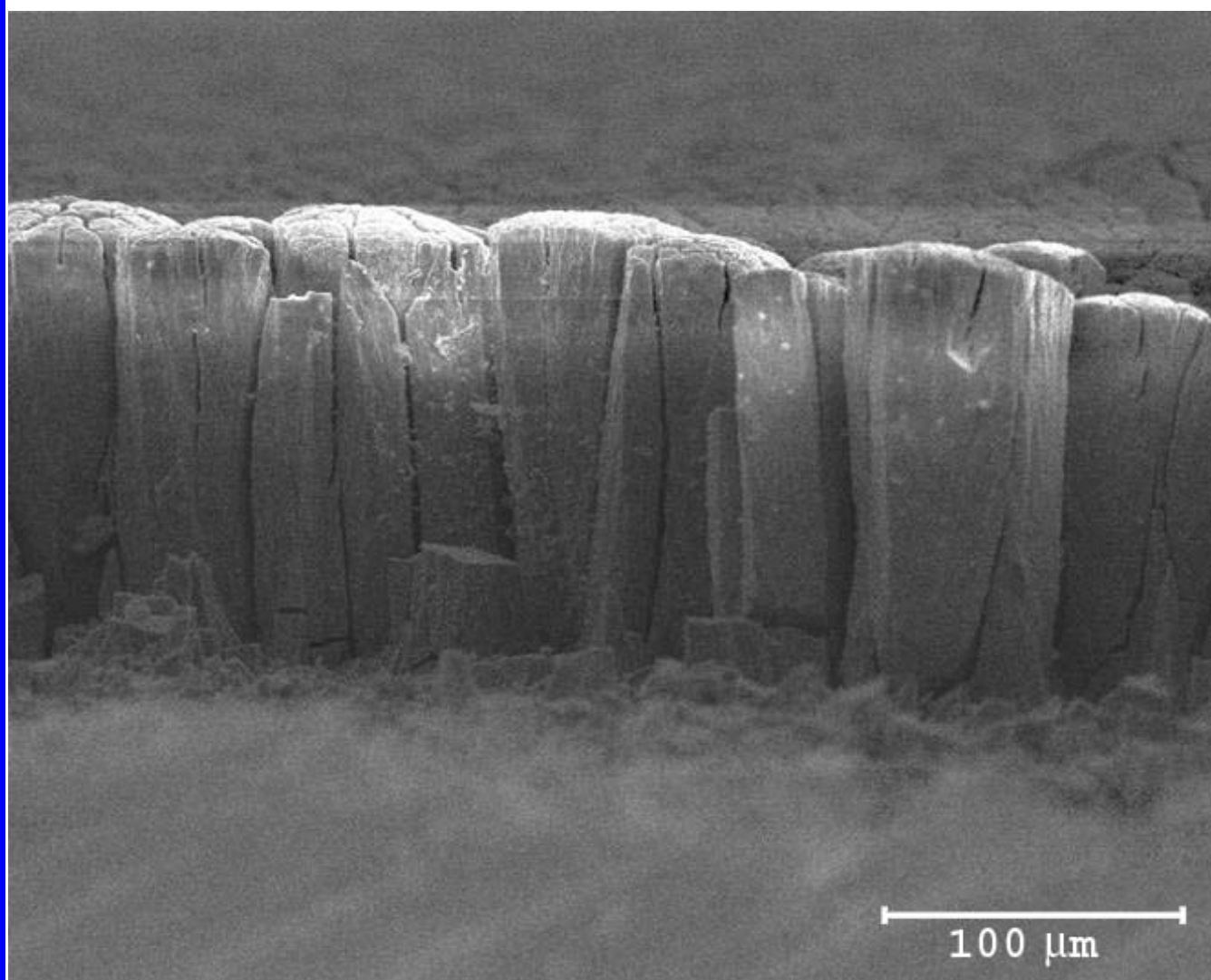
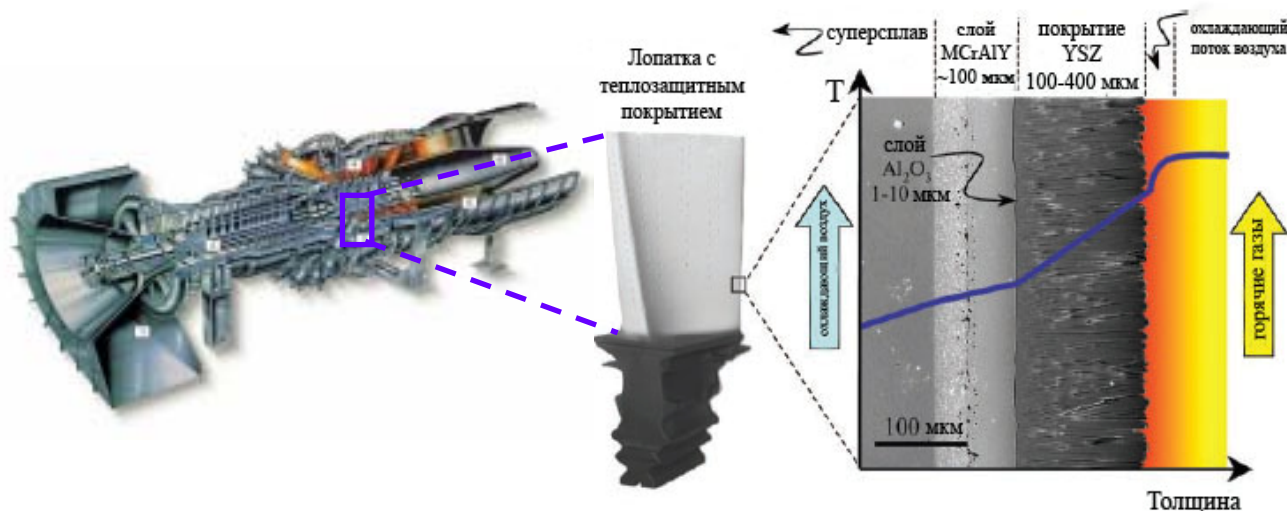


Вид сверху

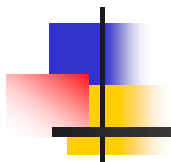


Альтернативная технология — тонкостенную керамическую трубку («папиросная бумага»), полученную шликерным литьем и магнитно-импульсным прессованием с последующей термообработкой (слева) подвергают поверхностному плавлению и кристаллизации пучком лазера для получения химически и физически совместимого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



7. НАНОКЕРАМИКА

Манганиты для спинтроники

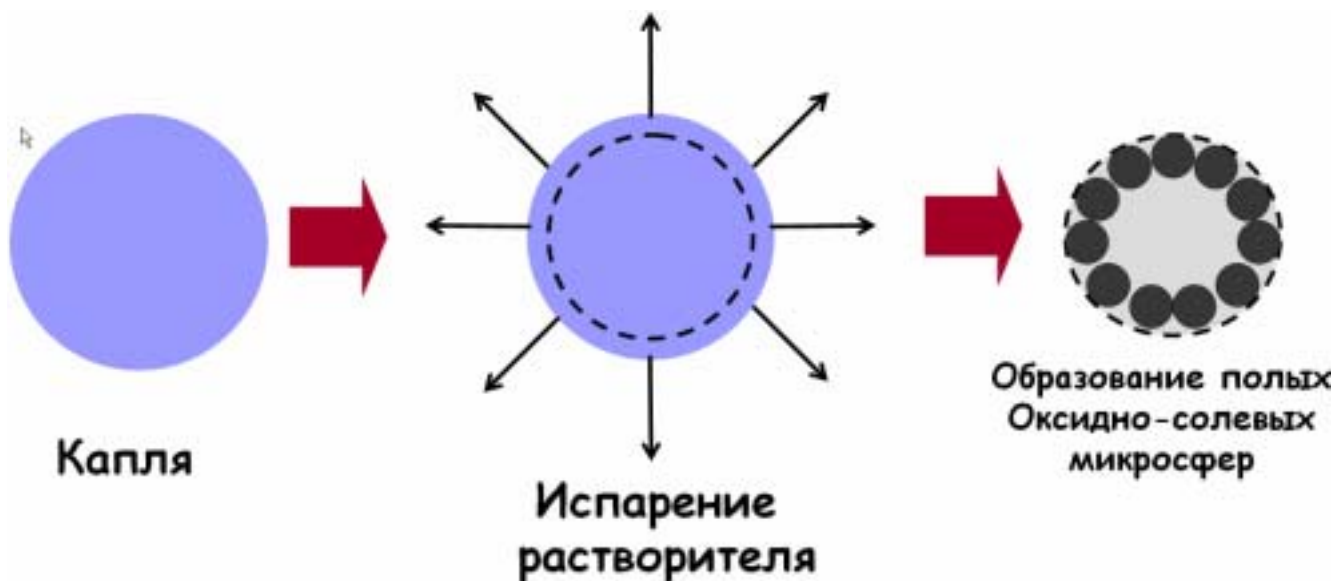
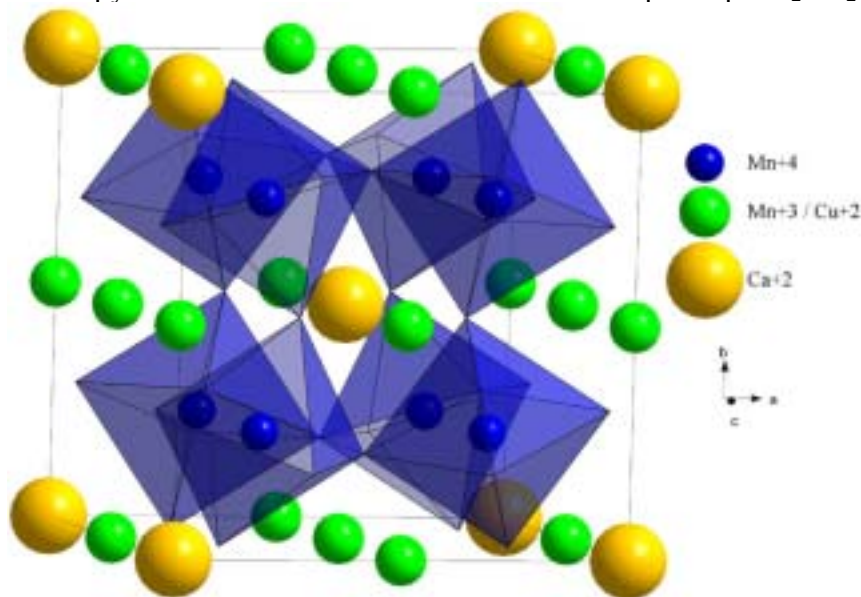


Схема получения оксидных наноструктурированных прекурсоров методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей

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

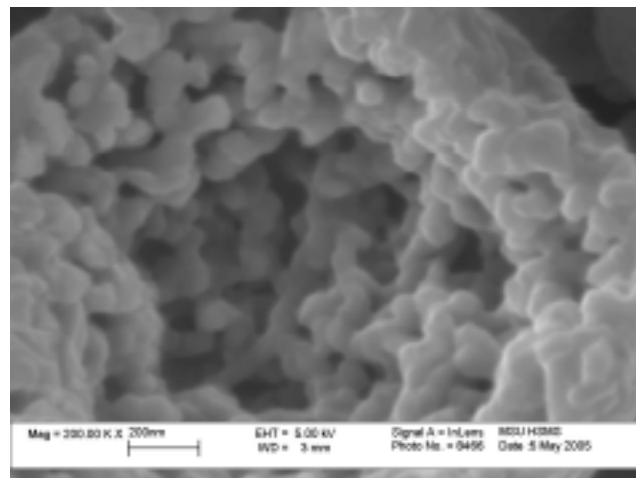
сравнению с ранее изученными системами: для этого семейства характерна большая чувствительность к слабым магнитным полям и лучшая температурная стабильность эффекта, что, несомненно, жизненно важно для будущих практических применений. Твердый раствор $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ относится 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

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).

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 зёрнами, 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.

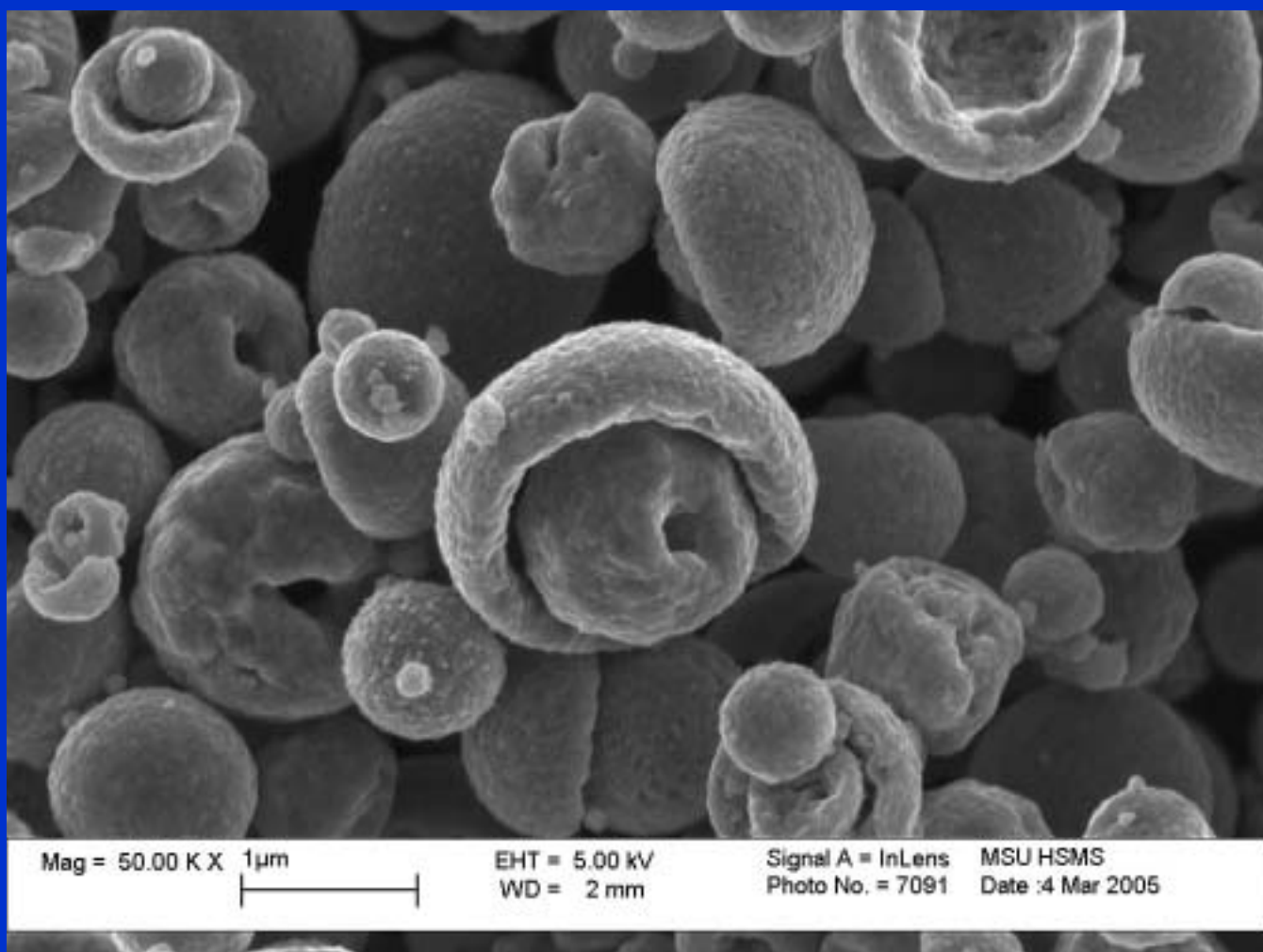


Наноструктурированный оксидный прекурсор, полученный методом пиролиза аэрозолей

Е.А.Романтсева, Д.М.Иткис, Е.А.Гудилин, 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

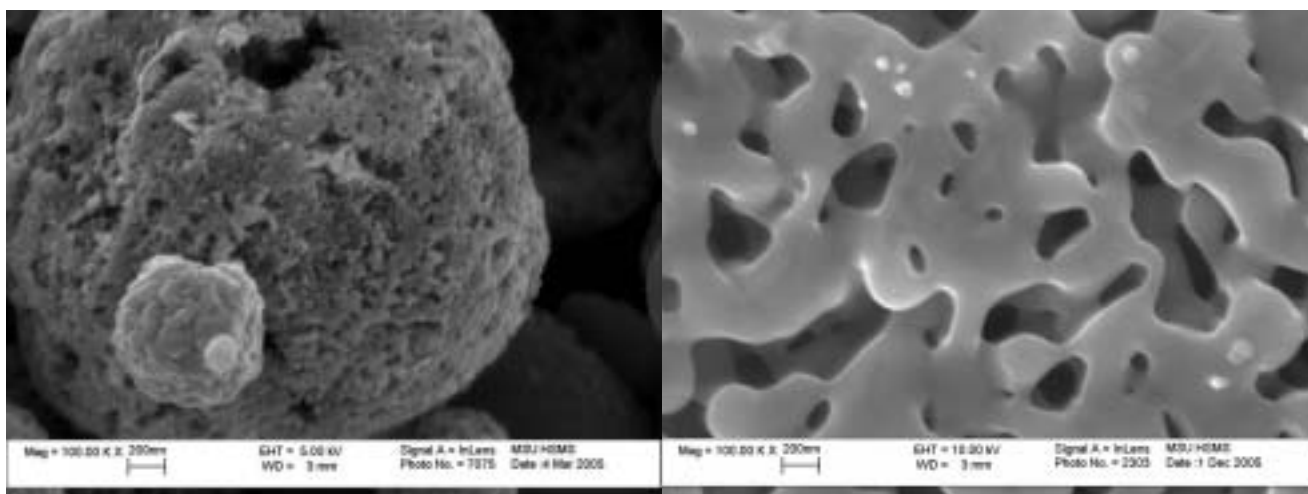
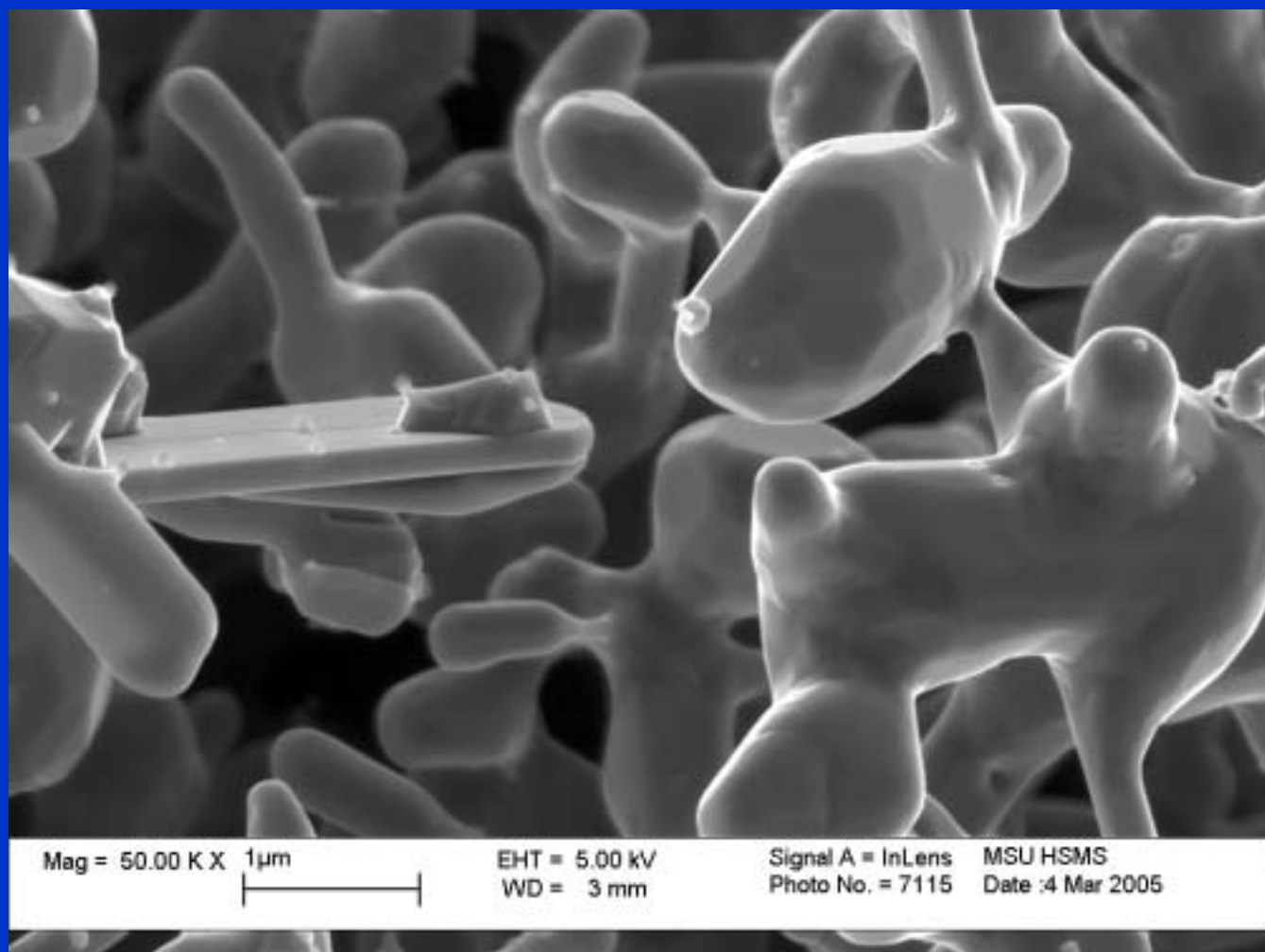
О.С.Волкова, Е.А.Гудилин, А.Е.Чеканова, А.Г.Вересов, А.В.Кнот'ко, А.Н.Васильев, Y.D.Tretyakov, Magnetoresistive “necked-grain” $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ ceramics prepared by ultrasonic aerosol spray pyrolysis, *Mend.Comm.*, 2005, n.5, pp.131-133.

«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.

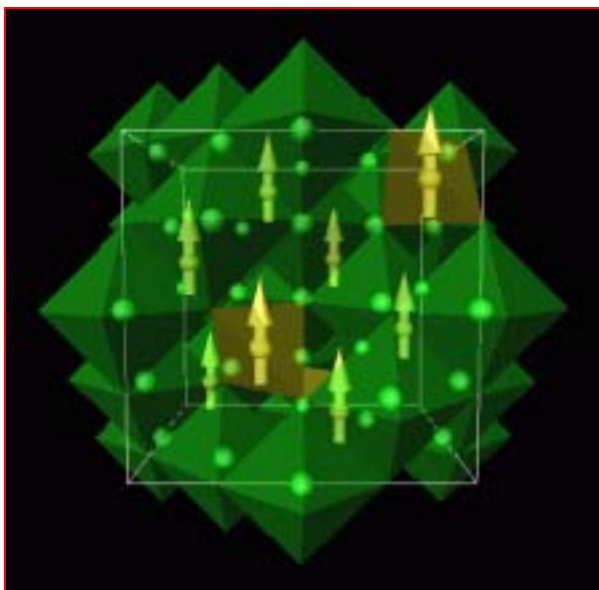


Полая микросфера («апельсиновая корка»), состоящая из наночастиц оксидов кальция, меди и марганца, полученная из нитратного раствора в результате пиролиза аэрозоля при 750⁰С (слева). «Ажурная» микроструктура керамики, полученная после спекания полых частиц-микросфер (справа).

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.

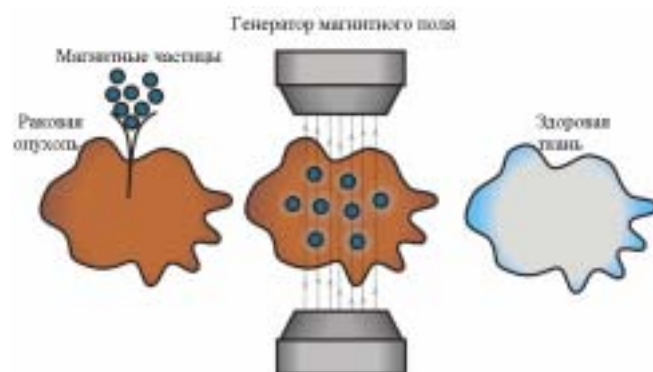
Так, метод гипертермии основан на магнитоуправляемой локализации в зоне опухоли магнитных наночастиц с заданной температурой магнитного перехода (температурой Кюри) и последующем нагреве этих частиц (и ткани опухоли) с помощью переменного магнитного поля до строго запрограммированной температуры ($\sim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

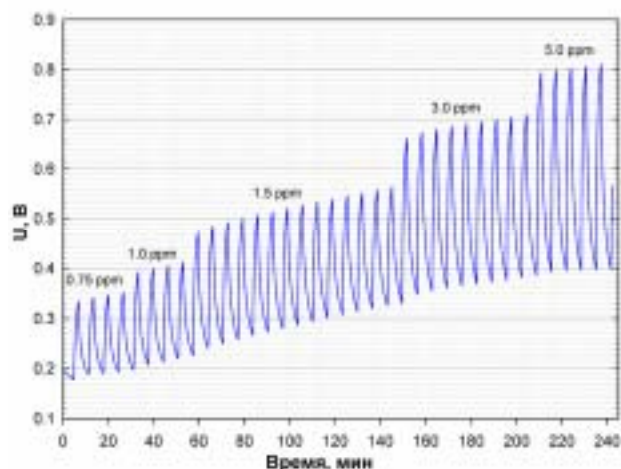
Сложные оксиды железа могут также выступать в роли химических сенсоров. Методом пиролиза аэрозоля на ФНМ МГУ совместно с лабораторией диагностики неорганических материалов Химического факультета МГУ (проф. А.М.Гаськов) был получен образец феррита цинка с микроструктурой, аналогичной приводившейся выше. 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.



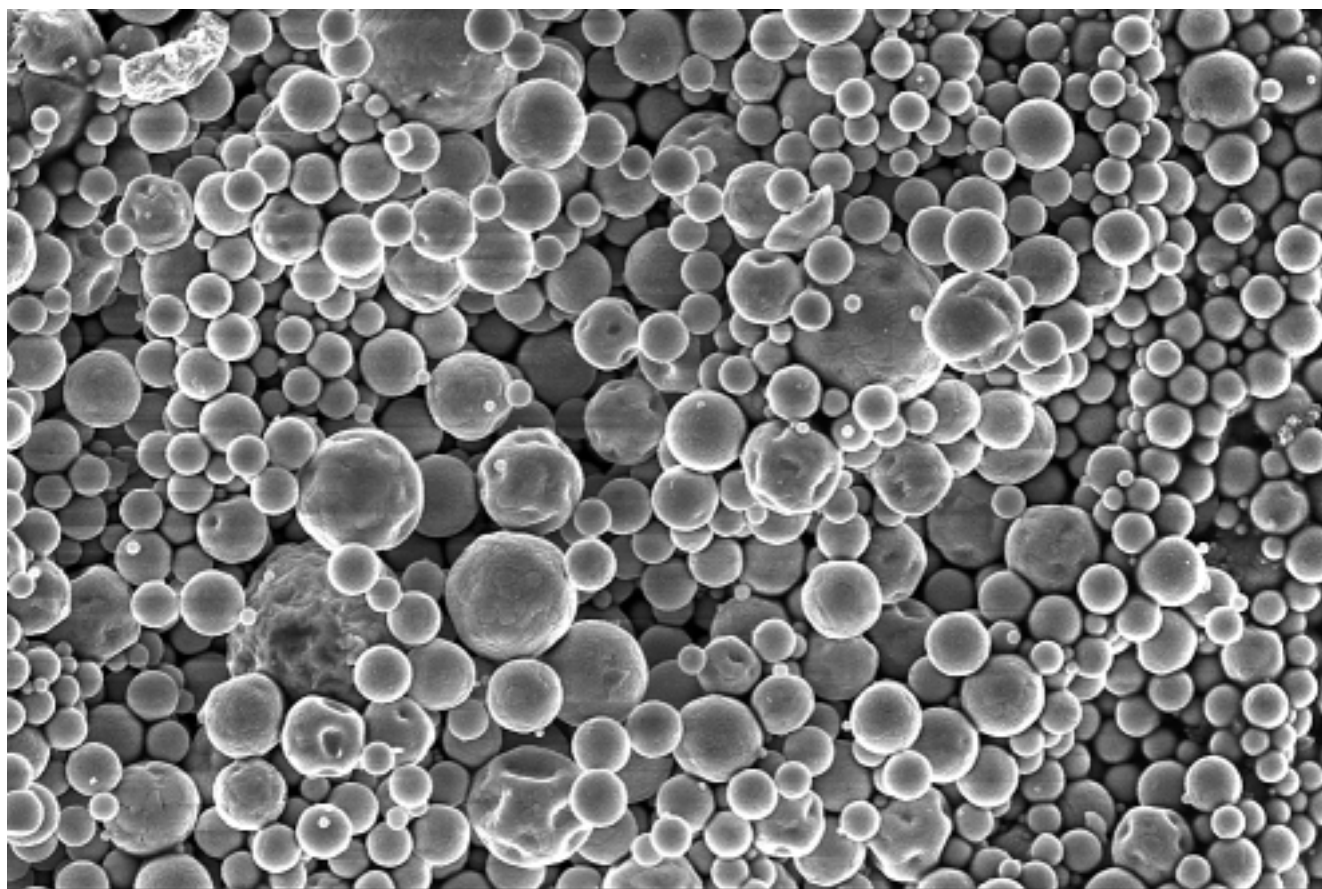
Поведение феррита цинка в атмосферах с различным содержанием сероводорода

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

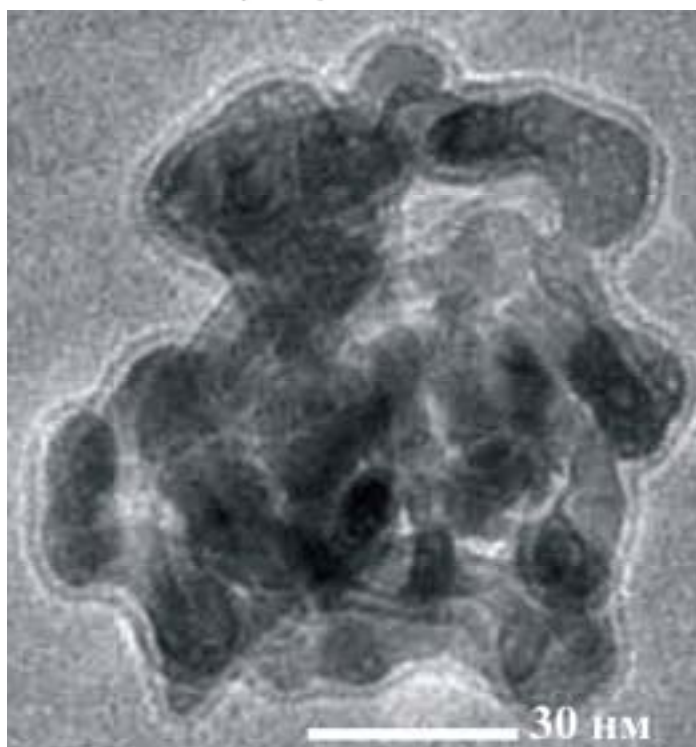
«Соляные капсулы». Полые деформированные микросферы, являющиеся продуктом разложения водно-хлоридно-нитратного аэрозоля солей в горячей зоне реактора и содержащие в матрице хлорида натрия магнитные наночастицы оксида железа (*сканирующая электронная микроскопия*).



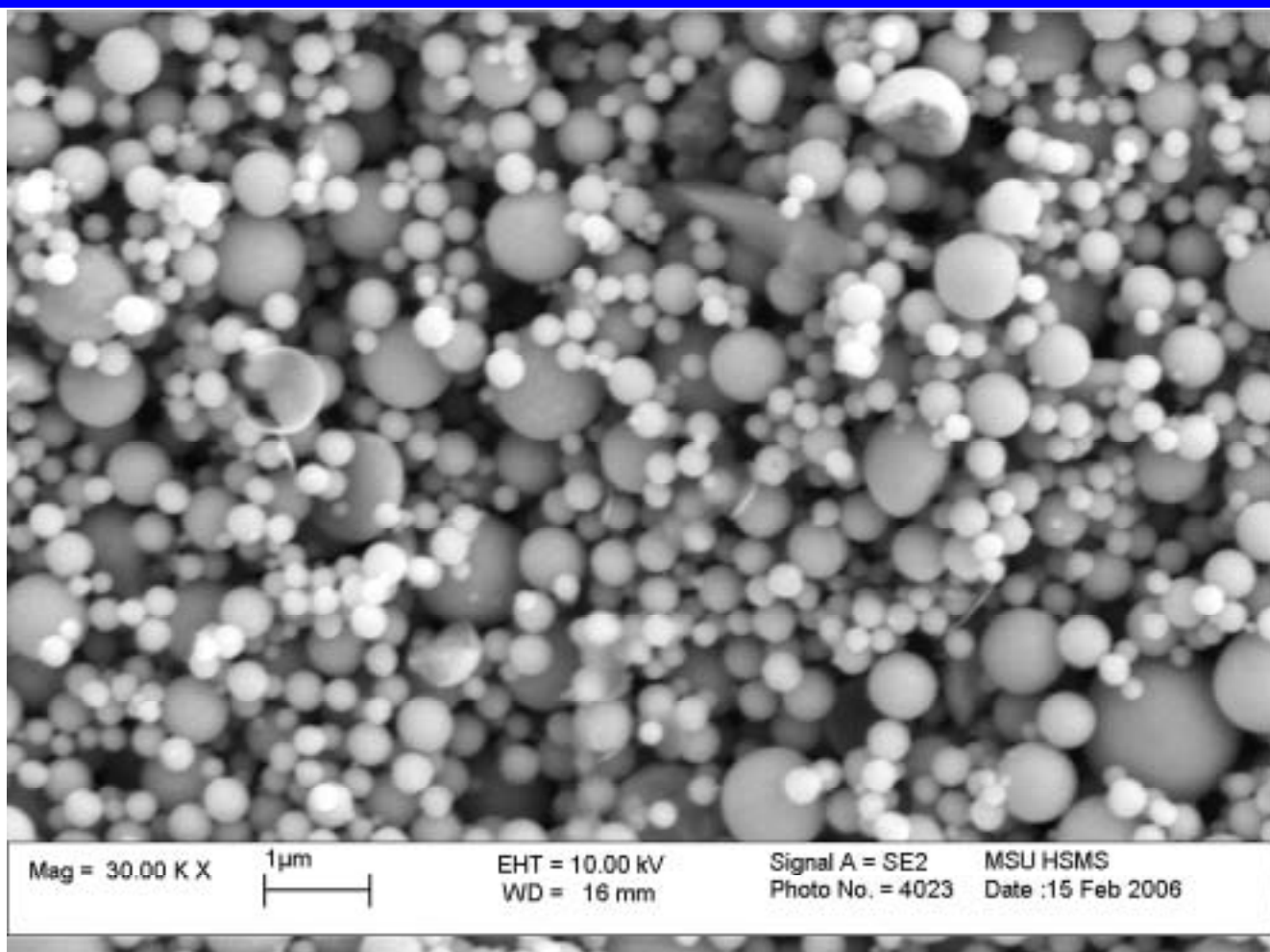
Mag = 20.00 K X 1 μ m

EHT = 5.00 kV
WD = 3 mm

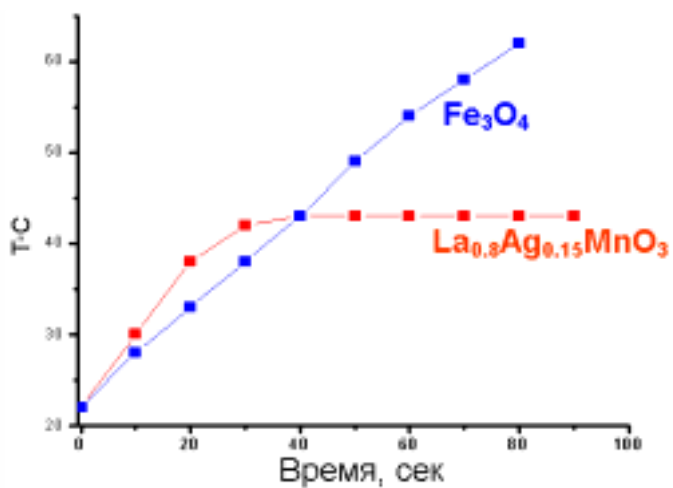
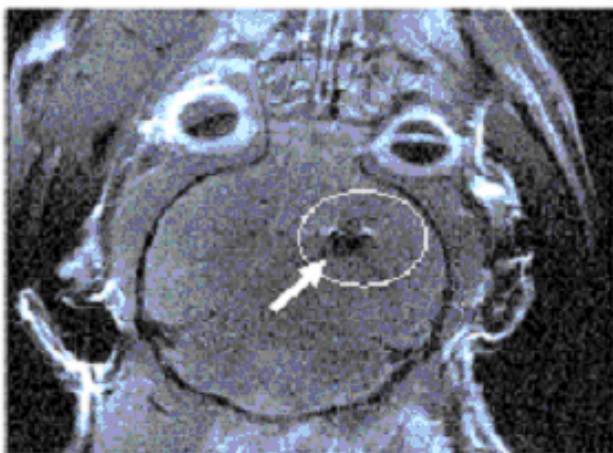
Signal A = InLens MSU HSMS
Photo No. = 1704 Date :27 Oct 2005



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.

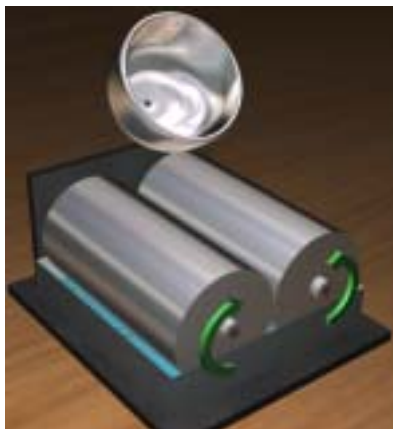


Снимок головного мозга мыши с введенными частицами $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_3$ (магнитно-резонансная томография, слева), измерение магнитокалорического эффекта (повышение температуры образцов в переменном магнитном поле $H=0,8\text{Тл}$, частота- 100кГц) для частиц фазы $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,15}\text{MnO}_3$; для сравнения показано поведение наночастиц оксида железа в аналогичных условиях (справа).



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).

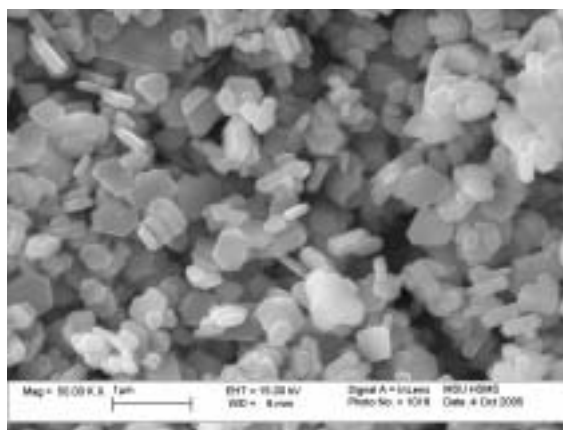
Решением этих проблем является создание композиционных материалов, структурированных на субмикронном уровне. Ферромагнитный материал должен представлять собой совокупность высокодисперсных частиц гексаферрита, находящихся в немагнитной матрице. В свою очередь сверхпроводящий композит должен состоять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

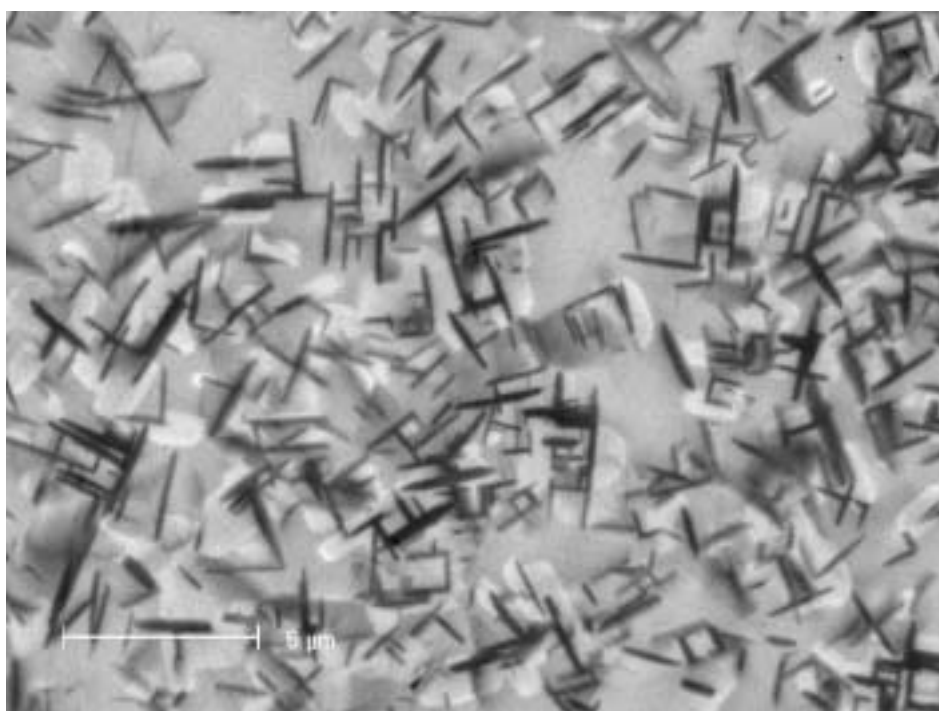
**д.х.н. П.Е. Казин,
к.х.н. Д.Д. Зайцев,
ст. Л.А. Трусов,
ст. Е.А. Гравчикова,
ст. С.Е. Кушнир,
группа магнетохимии**

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)

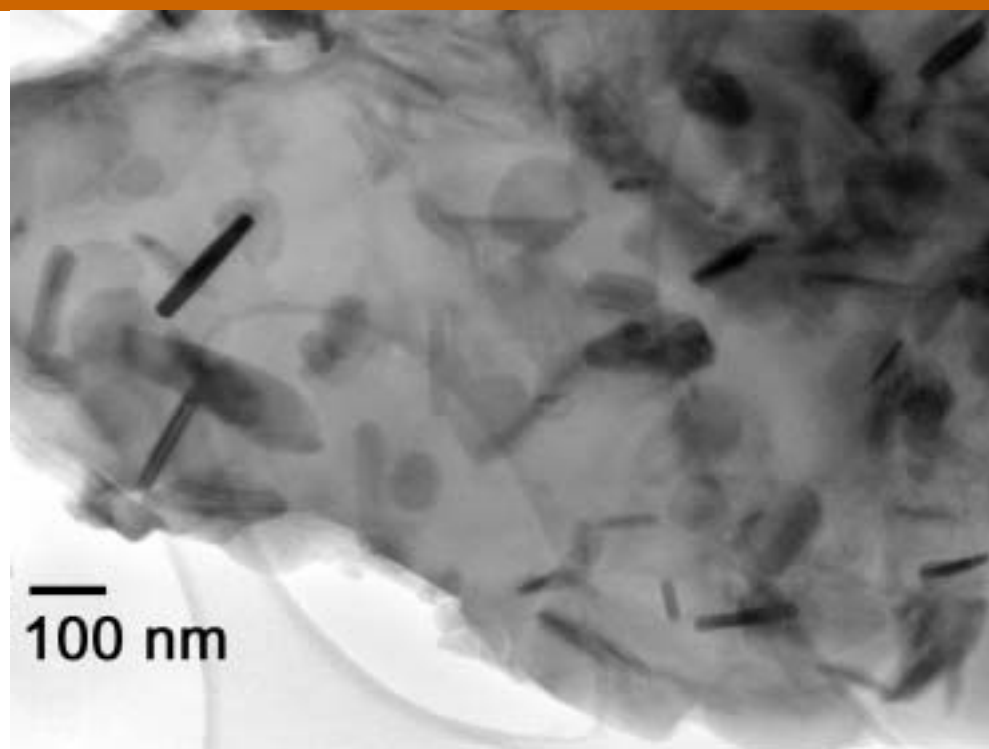
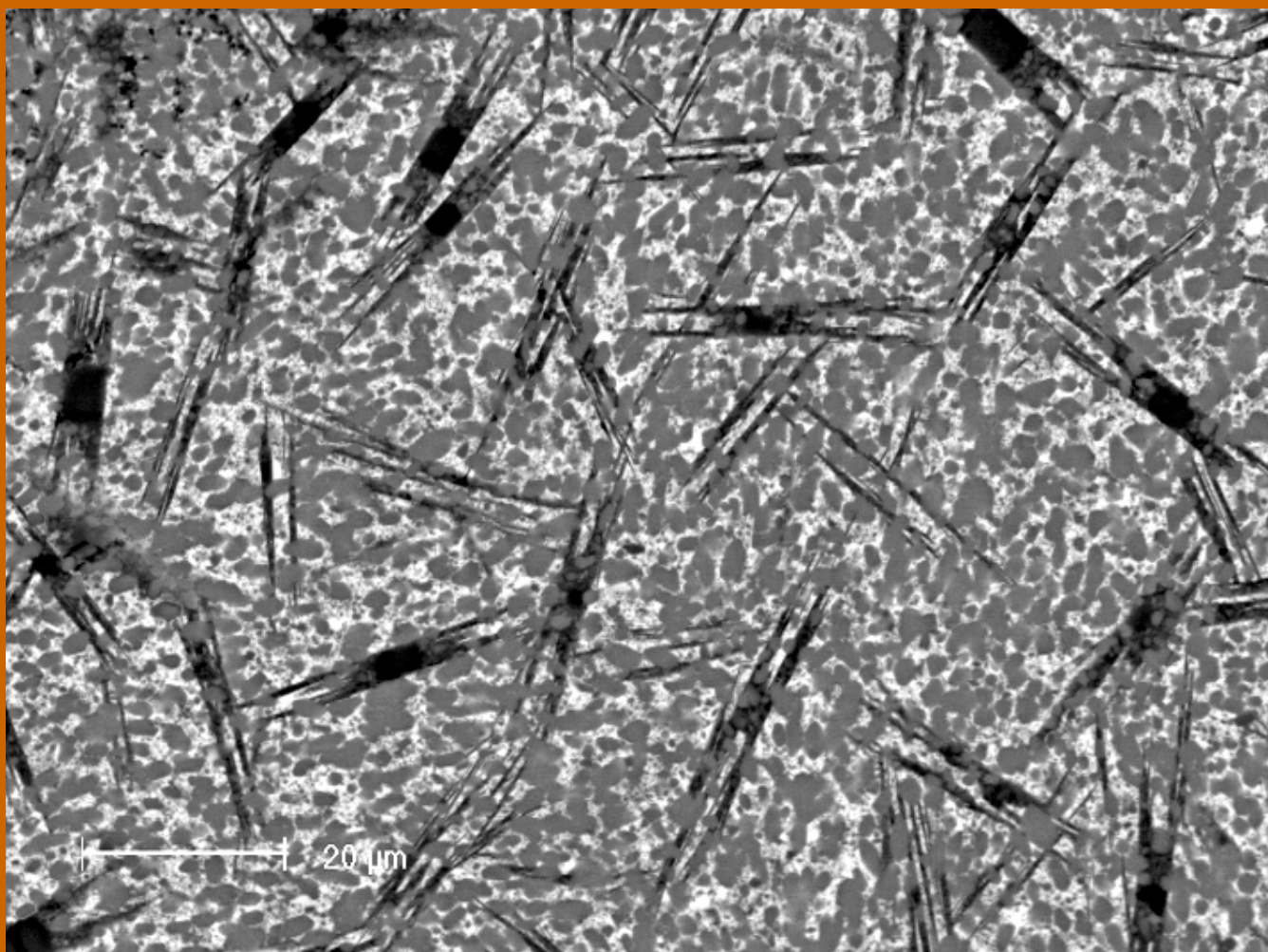


Закалка расплава с высокой температуры в стеклообразное состояние.

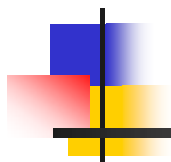


Кристаллизация
расплава

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.

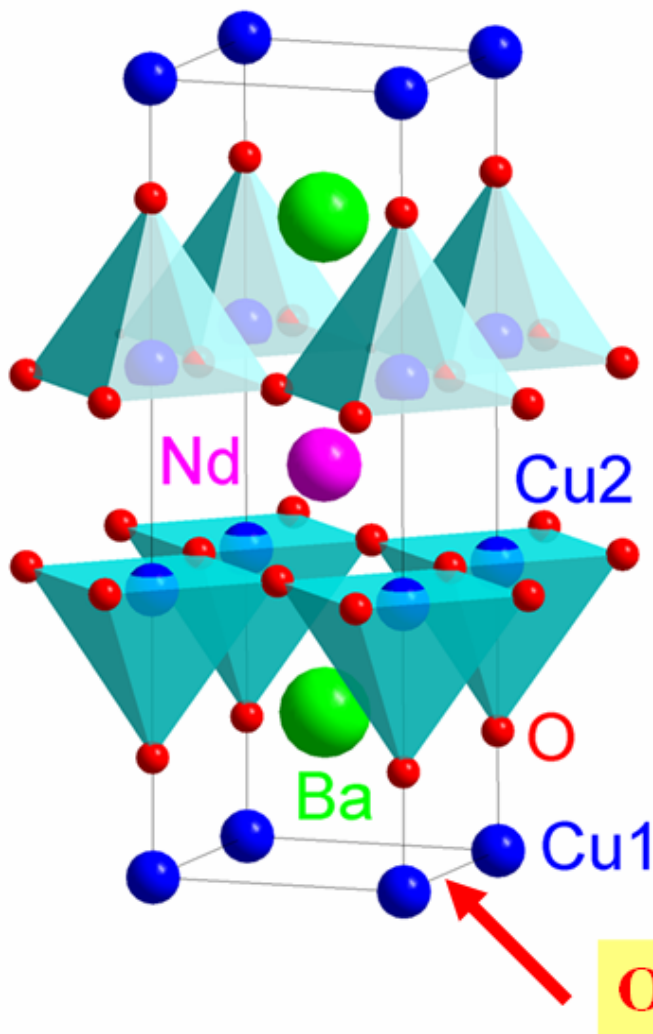
И все бы хорошо, если бы не слишком уж низкие — гелиевые — температуры. Практическое использование вожденной “левитации” на основе сверхпроводников из металлов и их простых сплавов (максимальная температура перехода 23 К) оставалось долгое время лишь дорогостоящей экзотикой. Но вот в сентябре 1986 г. 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

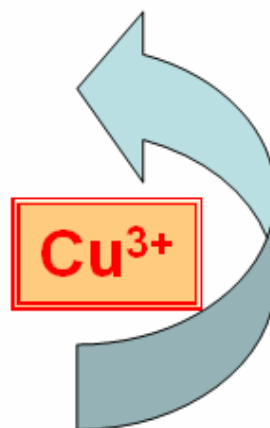
новшеств XXI в. — от “левитирующих” поездов на магнитной подушке и подшипников без трения до медицинских томографов, позволяющих контролировать биотоки человеческого мозга. Уэллс опередил своим “открытием” эпоху на 87 лет, однако точность его предсказания поразительна. Даже сам процесс приготовления “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.

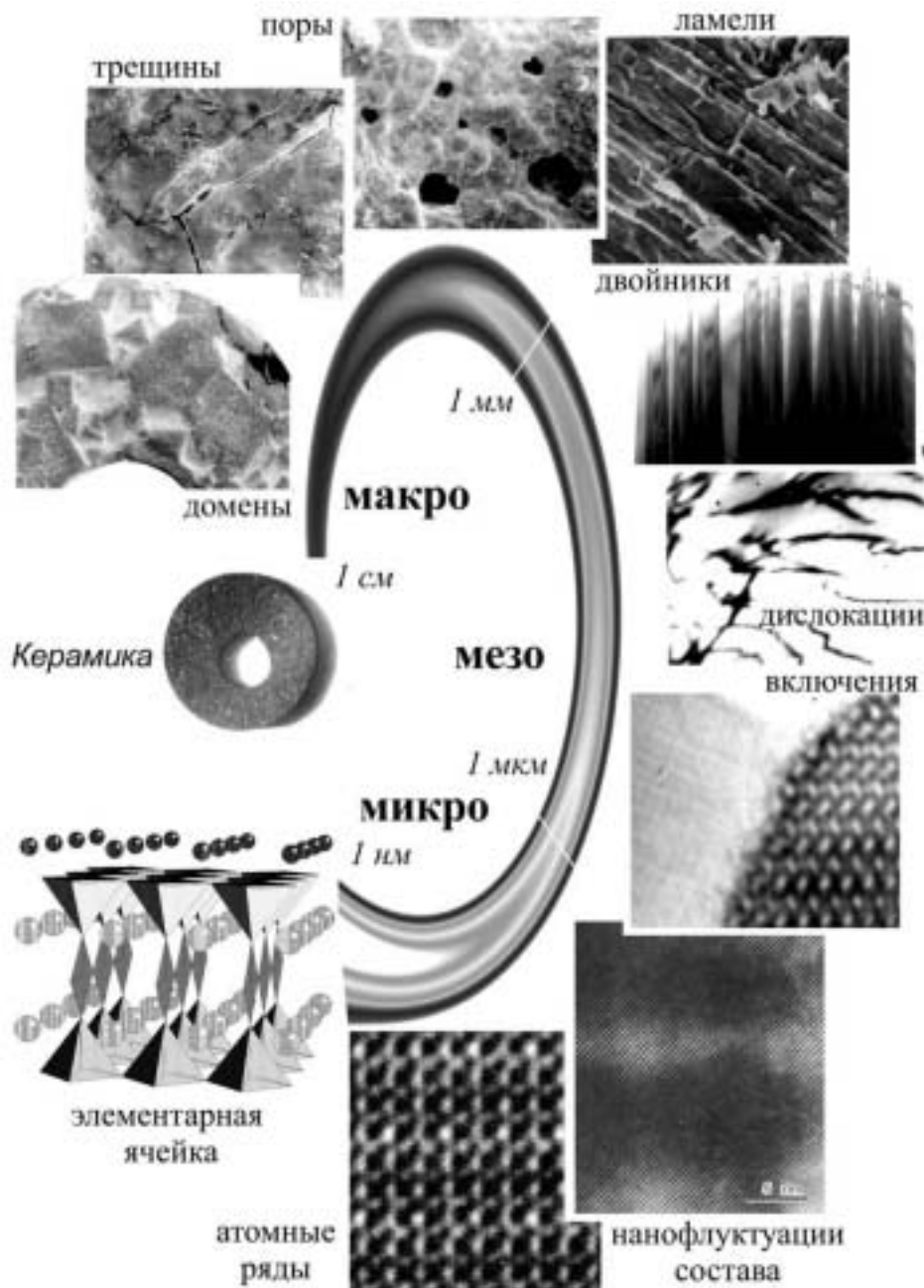
Каким же способом создана такая многоуровневая, сложная “архитектоника” материала? Почти единственный путь получения микроструктуры — кристаллизация расплава, так как в нем скорость диффузии компонентов гораздо выше, чем в твердом теле. Кроме того, из-за относительно малой вязкости расплава

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 псевдомоноткристаллических 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. Псевдомоноткристаллические 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.

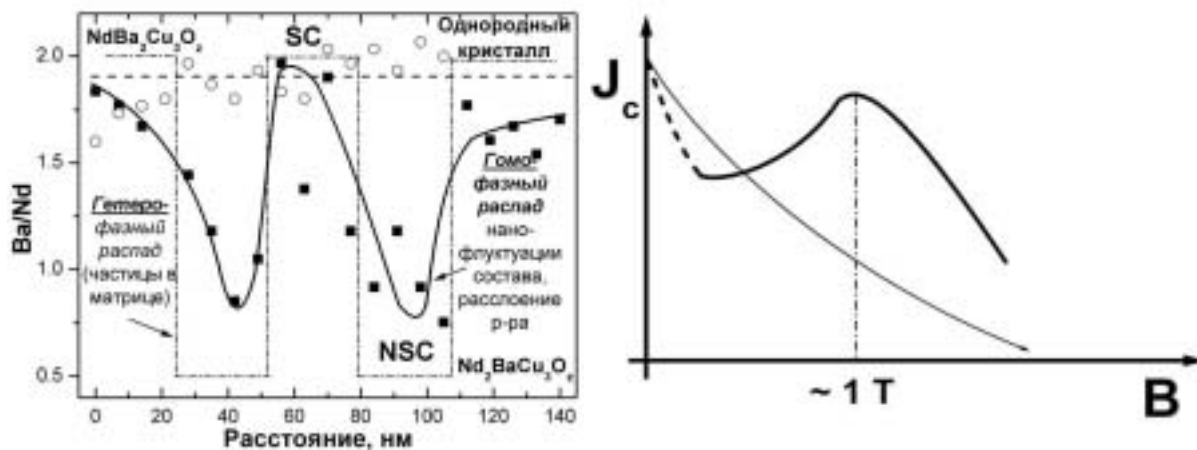
Прошло более пяти лет с момента, когда в семействе купратных сверхпроводников, содержащих РЗЭ, заявил о себе новый лидер – Nd123. Его не открывали заново, просто он сам приоткрыл новые грани своих возможностей. Казалось бы, изменение ионного радиуса РЗЭ всего на 10% (в сравнении с классическим ВТСП – 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).

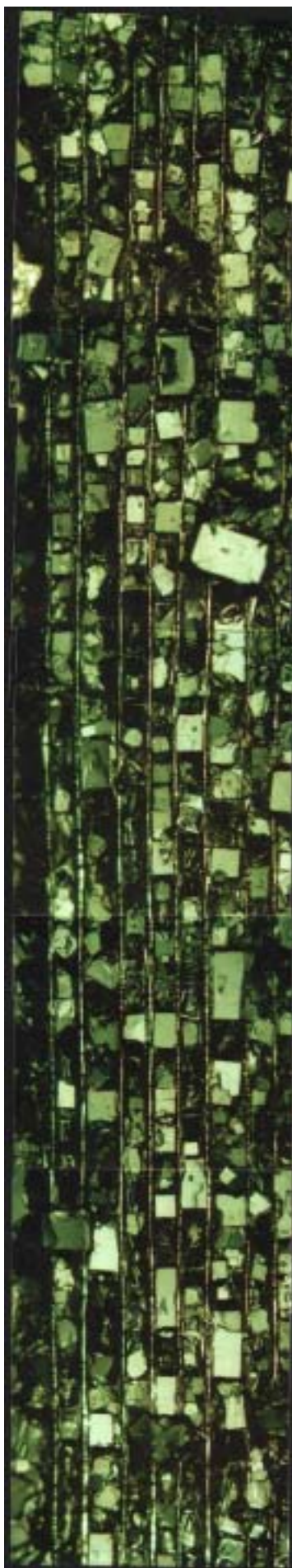


Сверхпроводник второго рода + малая длина когерентности (0.2 нм, «слабые связи») + анизотропия = центры пиннинга (несовершенства) + чистые межзеренные границы + взаимная ориентация зерен (двуосное текстурирование)
Реальная (иерархическая) структура ВТСП-керамики.



Нанофлуктуации состава в $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$, приводящие к пик-эффекту.

Самотекстурирование



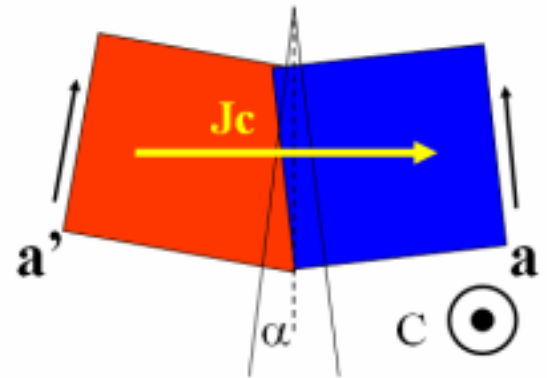
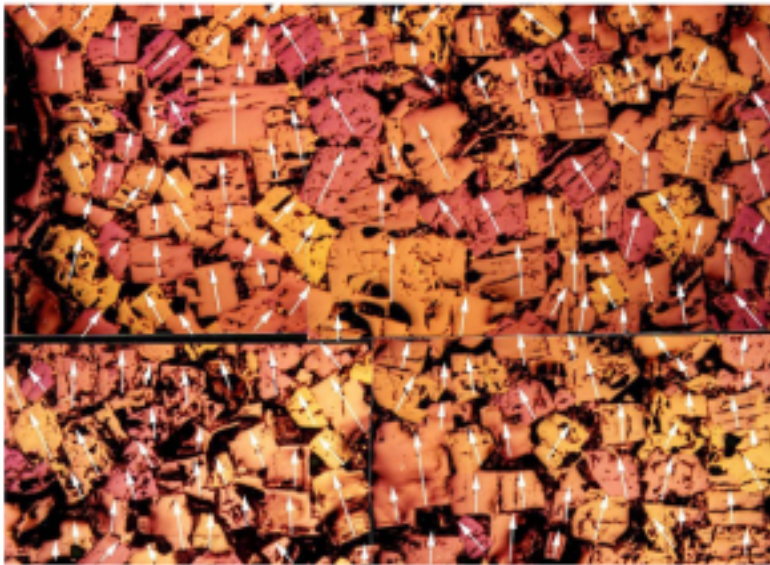
Серебряная лента с искусственным (полосчатым) рельефом поверхности, двусно-текстурирующим кристаллы ВТСП фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

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.

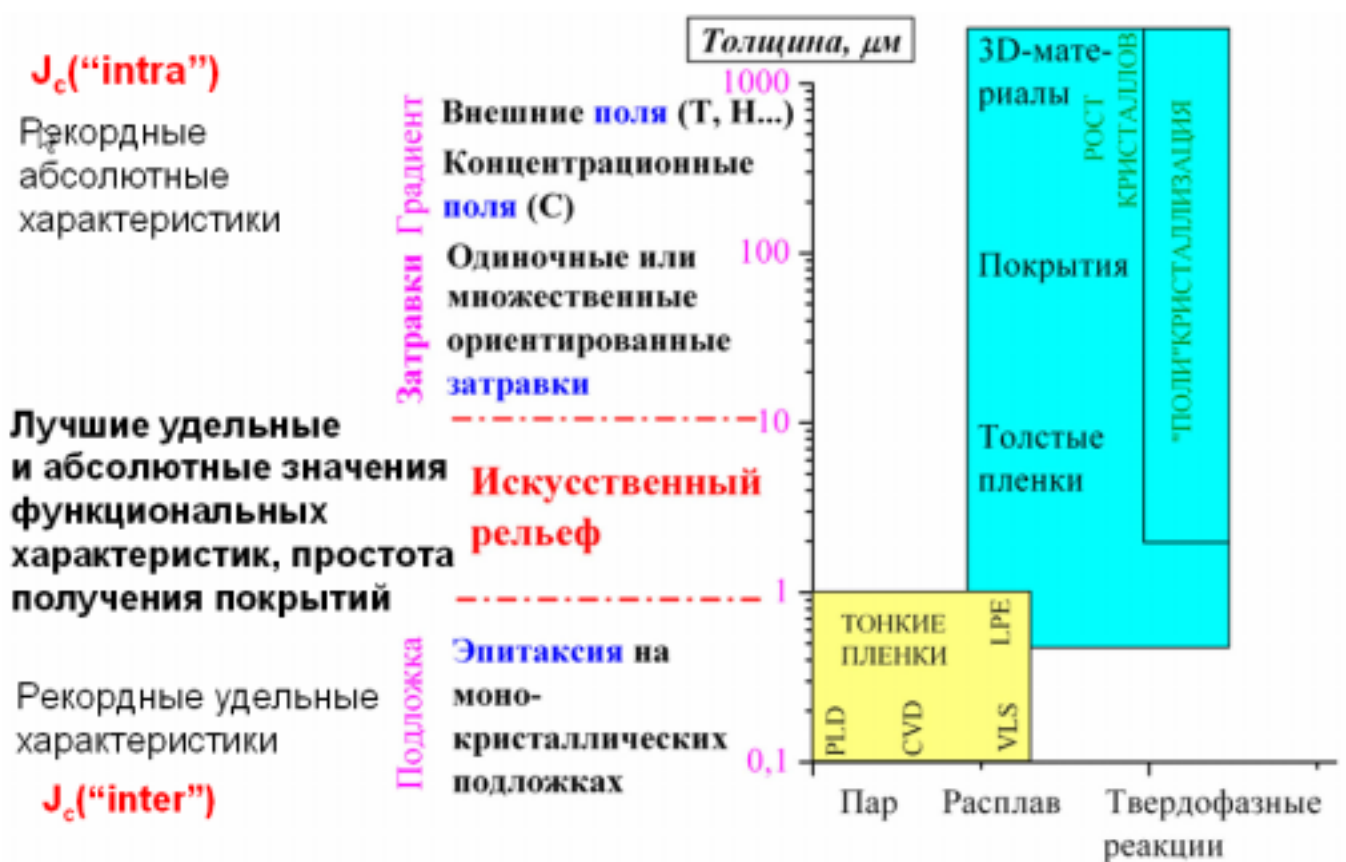
Уникальным является прием направленной кристаллизации РЗЭ-бариевых купратов на металлической подложке в искусственно созданном градиенте концентрации РЗЭ. Использование концентрационных градиентов является эффективным способом контроля ориентации кристаллитов в толстых пленках в силу большой величины 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: двусное
текстурирование**
(«**сильные связи**» для
повышения **$J_c(B)$**)
**Разориентаци 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.

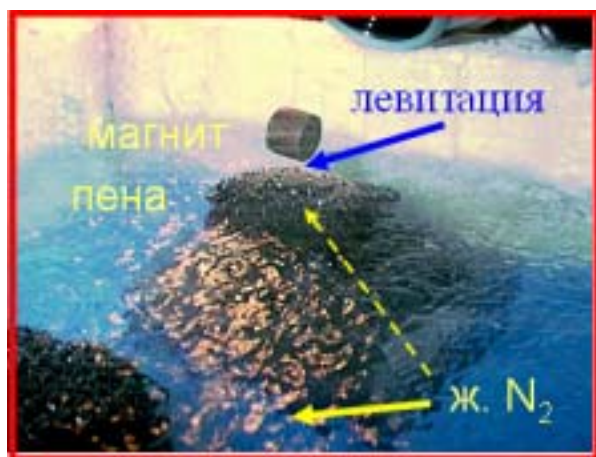
Литература

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

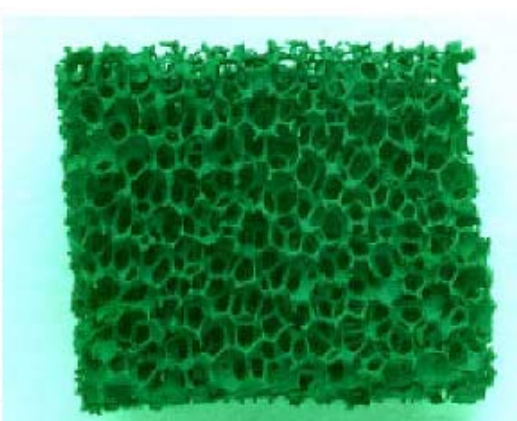
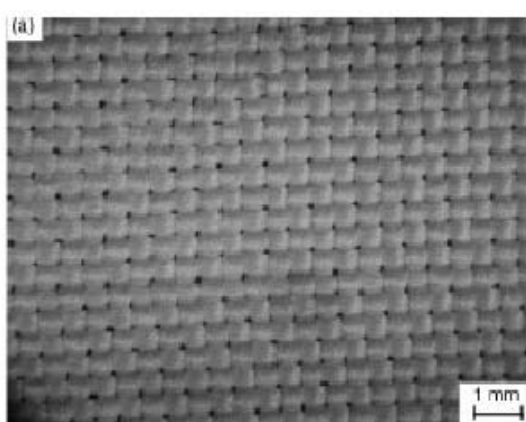
Принцип «где тонко, там и рвется» с успехом используется в ограничителях предельно допустимого тока, сделанных из сверхпроводящих материалов. До сих пор пальму первенства в этом вопросе держали «ленточные» и «литые» устройства из висмут-содержащих ВТСП. Недавно, была предложена идея «сверхпроводящей 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 $\text{Bi}_2\text{212}$, 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.

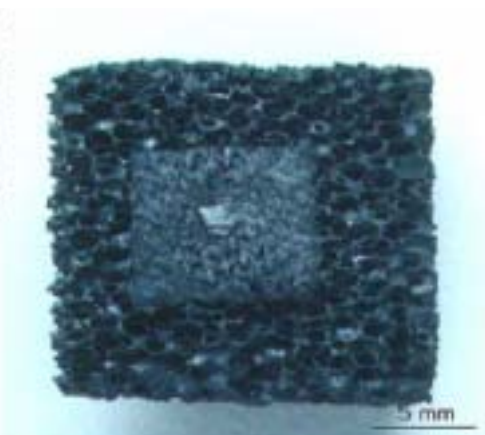
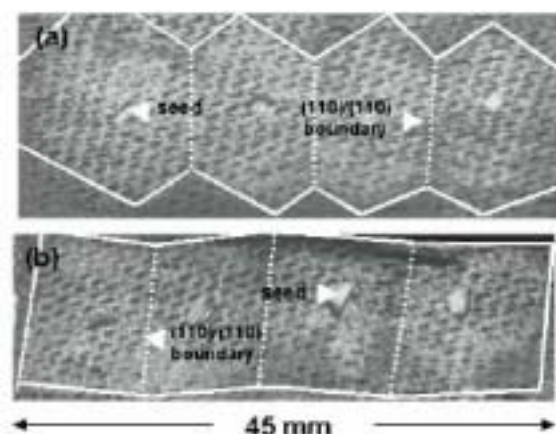


Левитация магнита над охлаждаемой жидким азотом пенокерамикой ВТСП.

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.

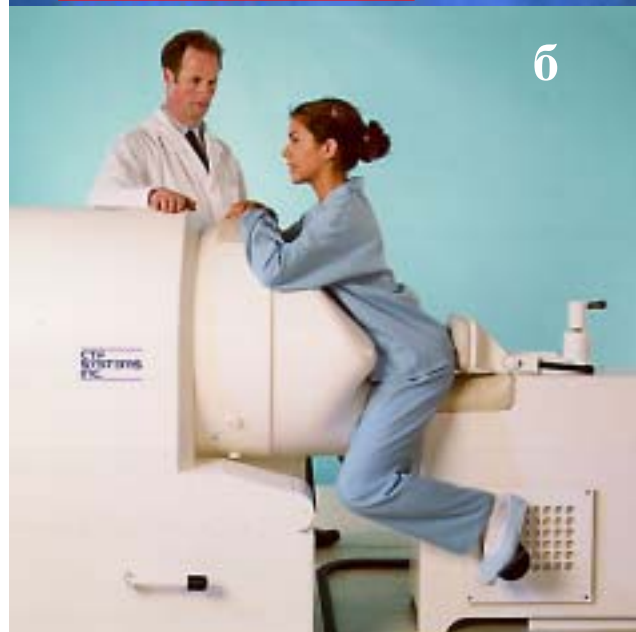
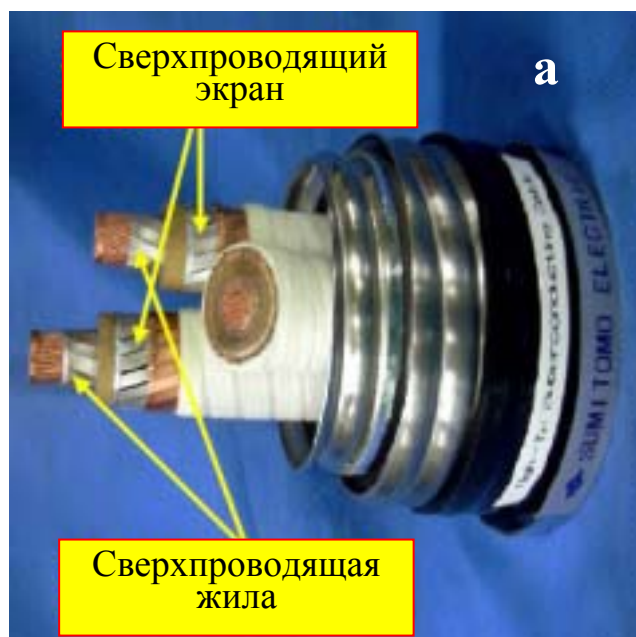
Токонесущие элементы на основе ВТСП

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,

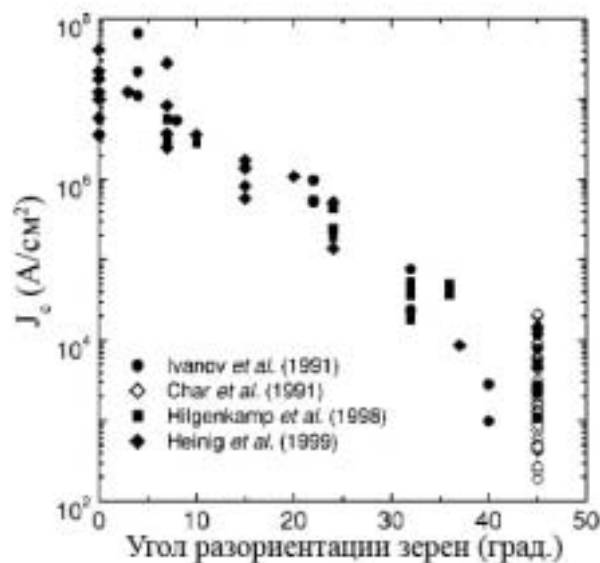
поэтому создание на их основе длинных и гибких проводящих элементов отнюдь не является простой задачей.



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.

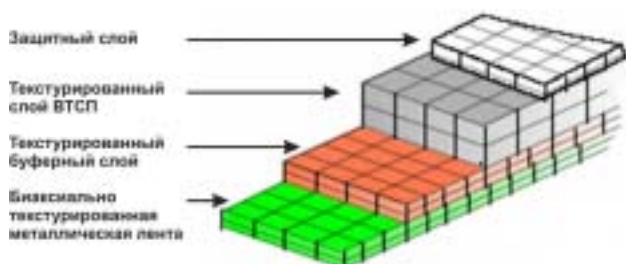
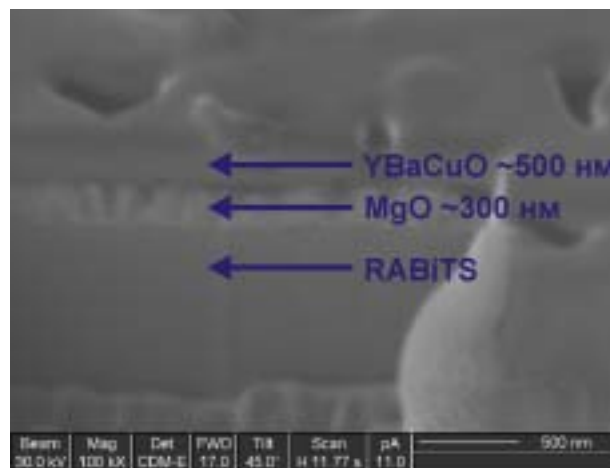


Схема многослойной структуры, полученной на подложке RABiTS.

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



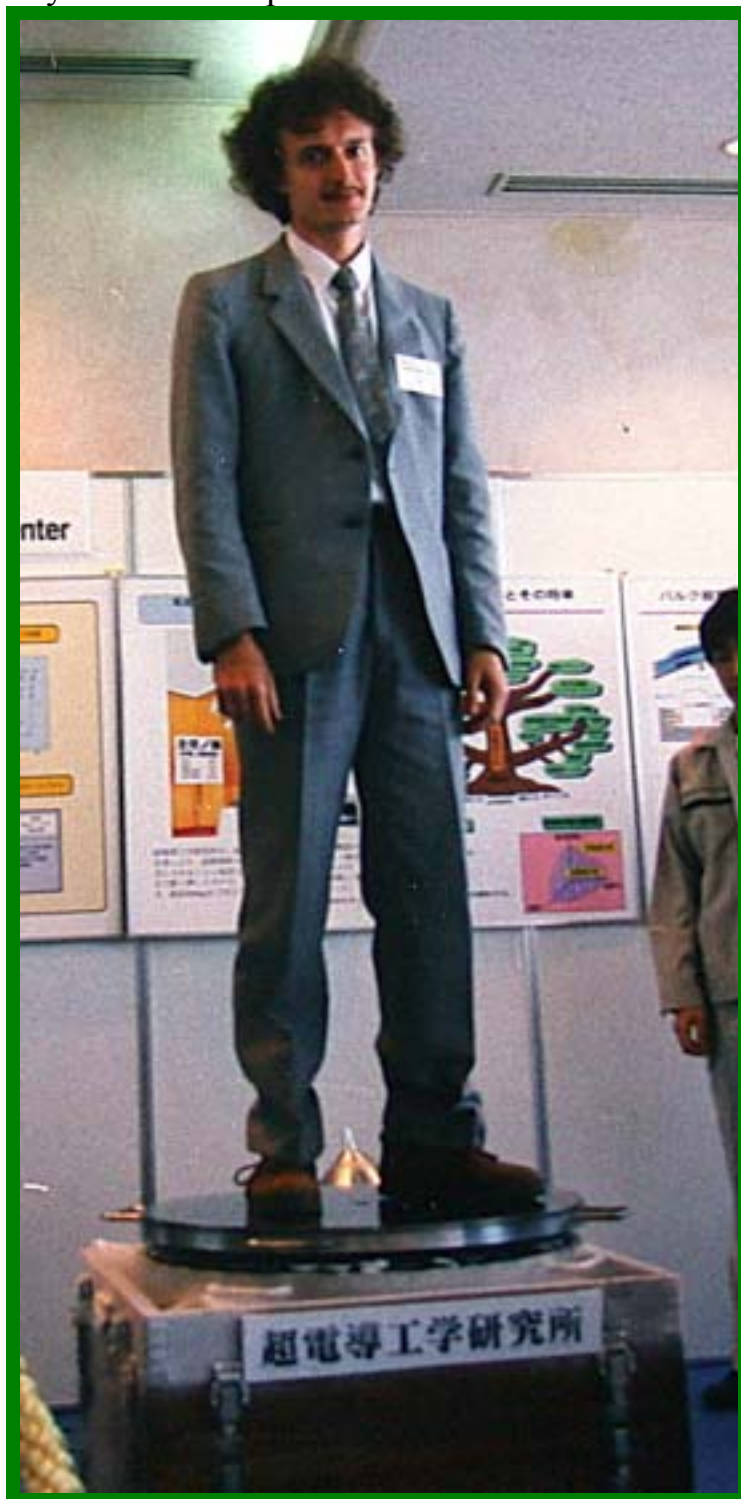
Внешний вид подложки RABiTS и ленты с нанесенными буферным и сверхпроводящим слоями

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

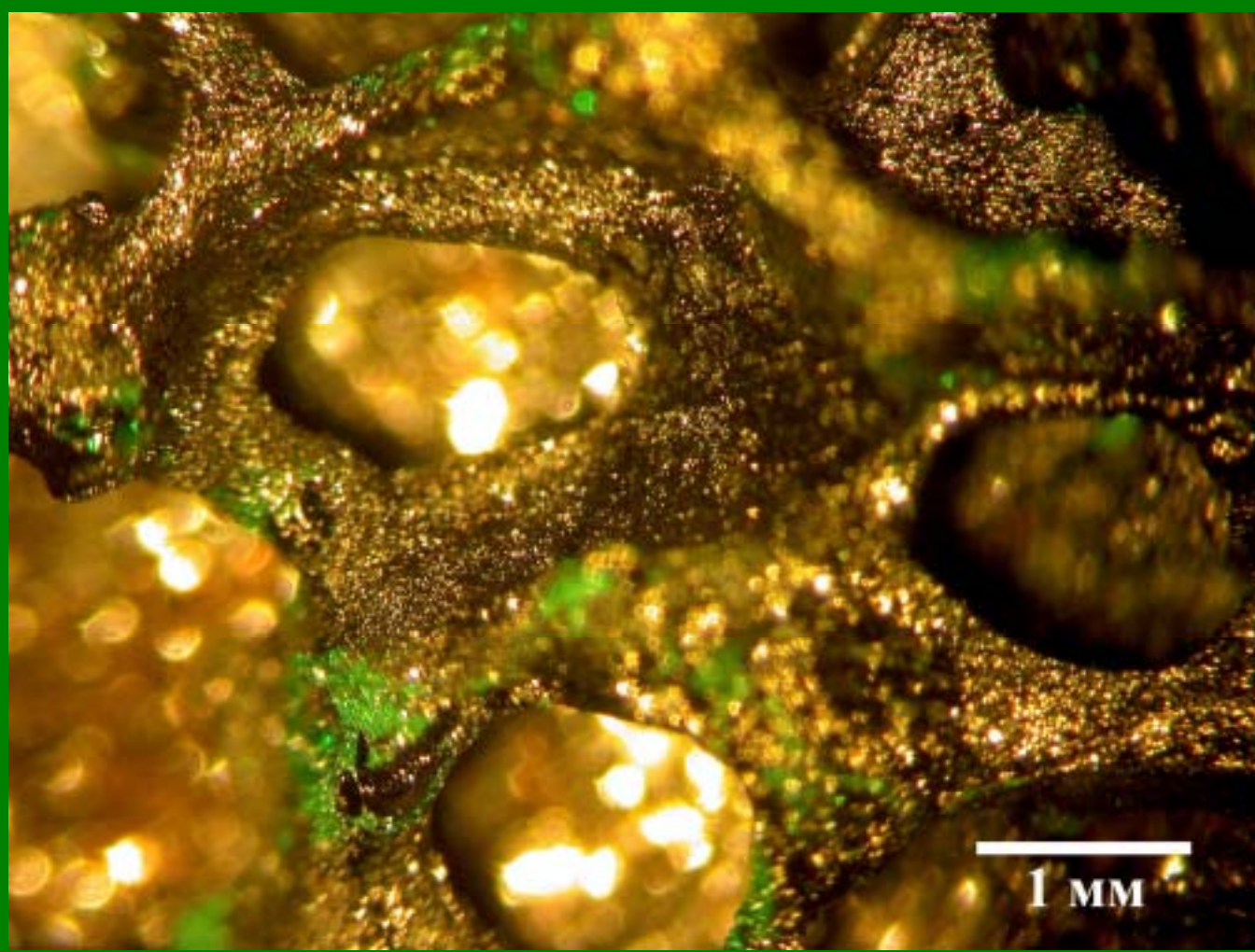
Общий вид (на диске - сотрудник лаборатории неорганических материалов Химфака МГУ Гудилин Е.А.). Уникальная фотография, запечатлевшая активность российских исследователей, участвовавших в рамках международного сотрудничества в разработке технологий получения сверхпроводящей крупнокристаллической керамики 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.





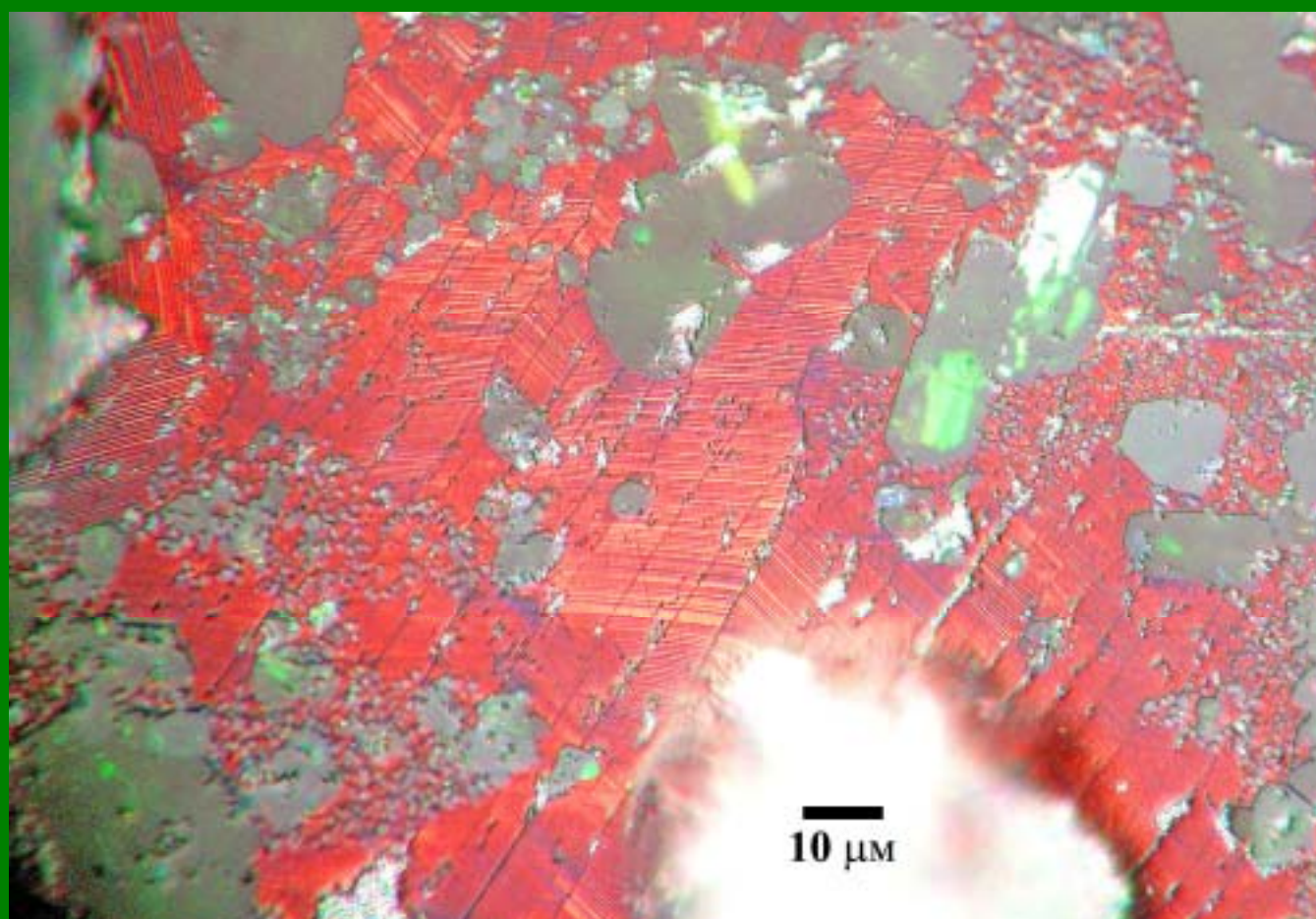
Крупный план диска с постоянными самарий-кобальтовыми магнитами (вверху) и таблеток иттрий-бариевого высокотемпературного сверхпроводника состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (черные таблетки, которые видны в зазоре), охлаждаемых жидким азотом (нижняя часть рисунка, видна изморозь на емкости с 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.



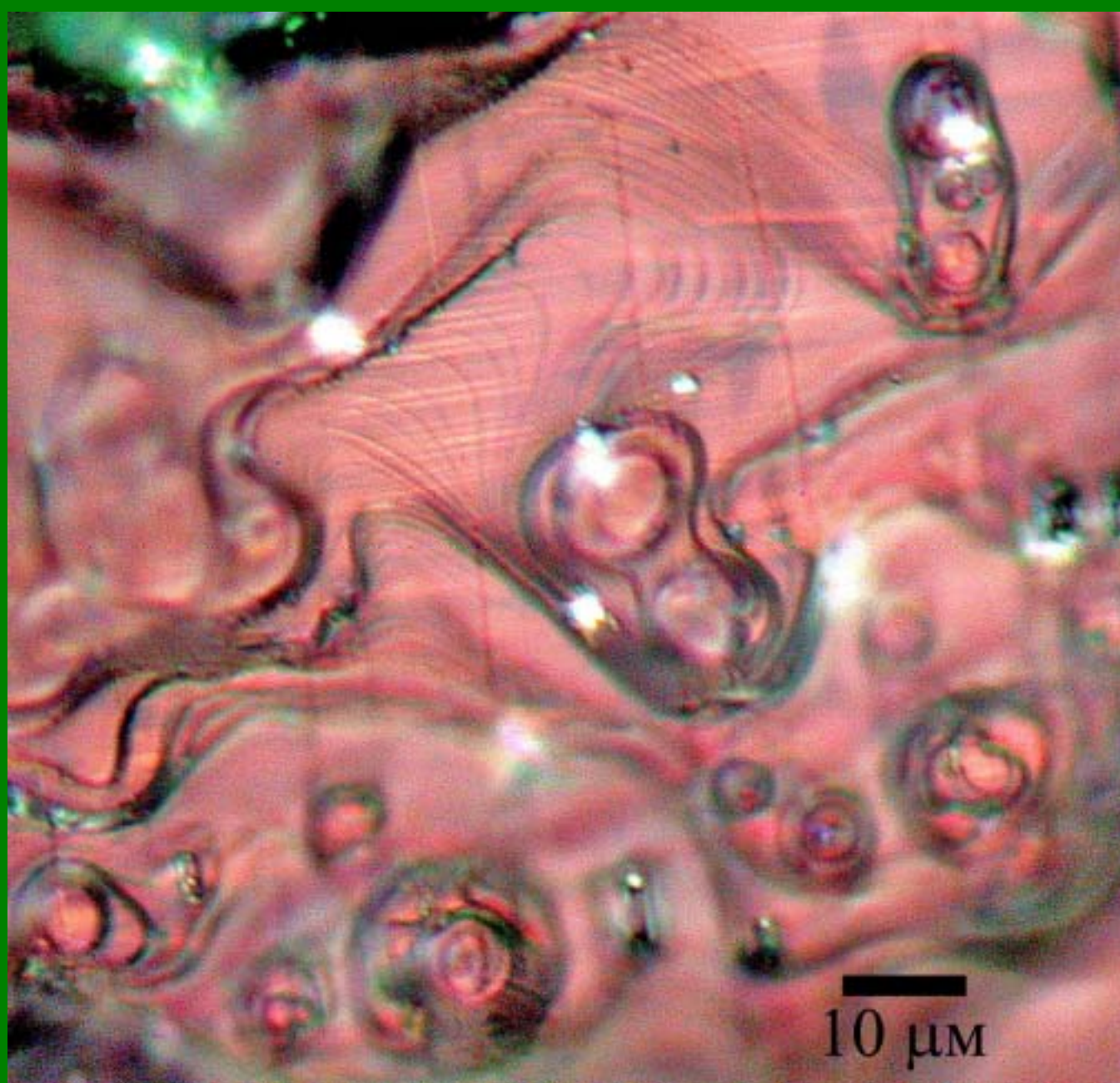
«Сверхпроводящая мозаика». Иерархическая дефектная структура сверхпроводящей (ВТСП) пенокерамики на основе иттрий - бариевого купрата $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. (оптическая микроскопия в поляризованном свете на шлифе образца, последовательная полировка вплоть до размеров зерна абразива 0.5 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 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$.



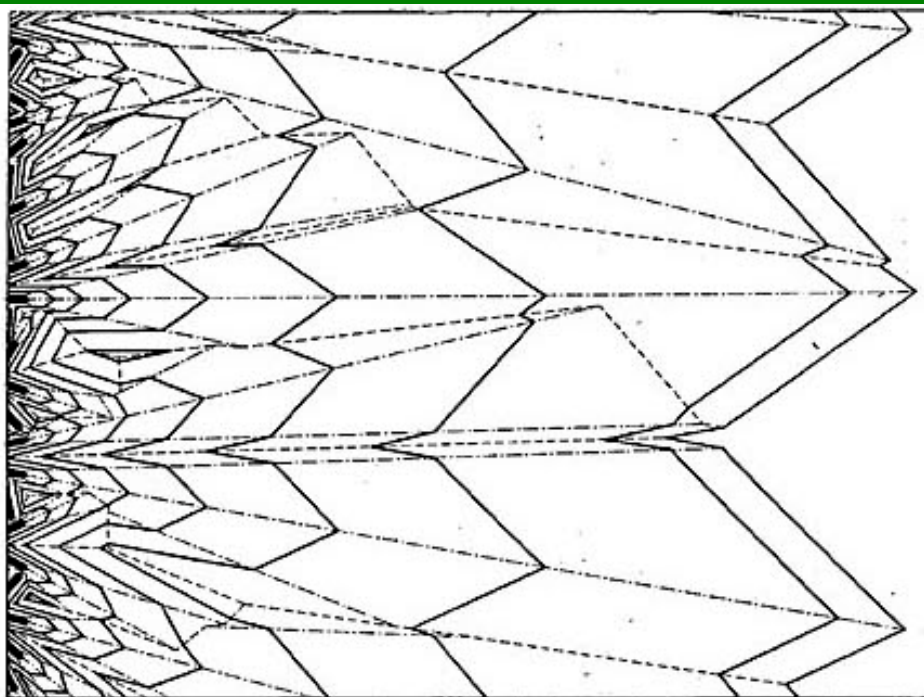
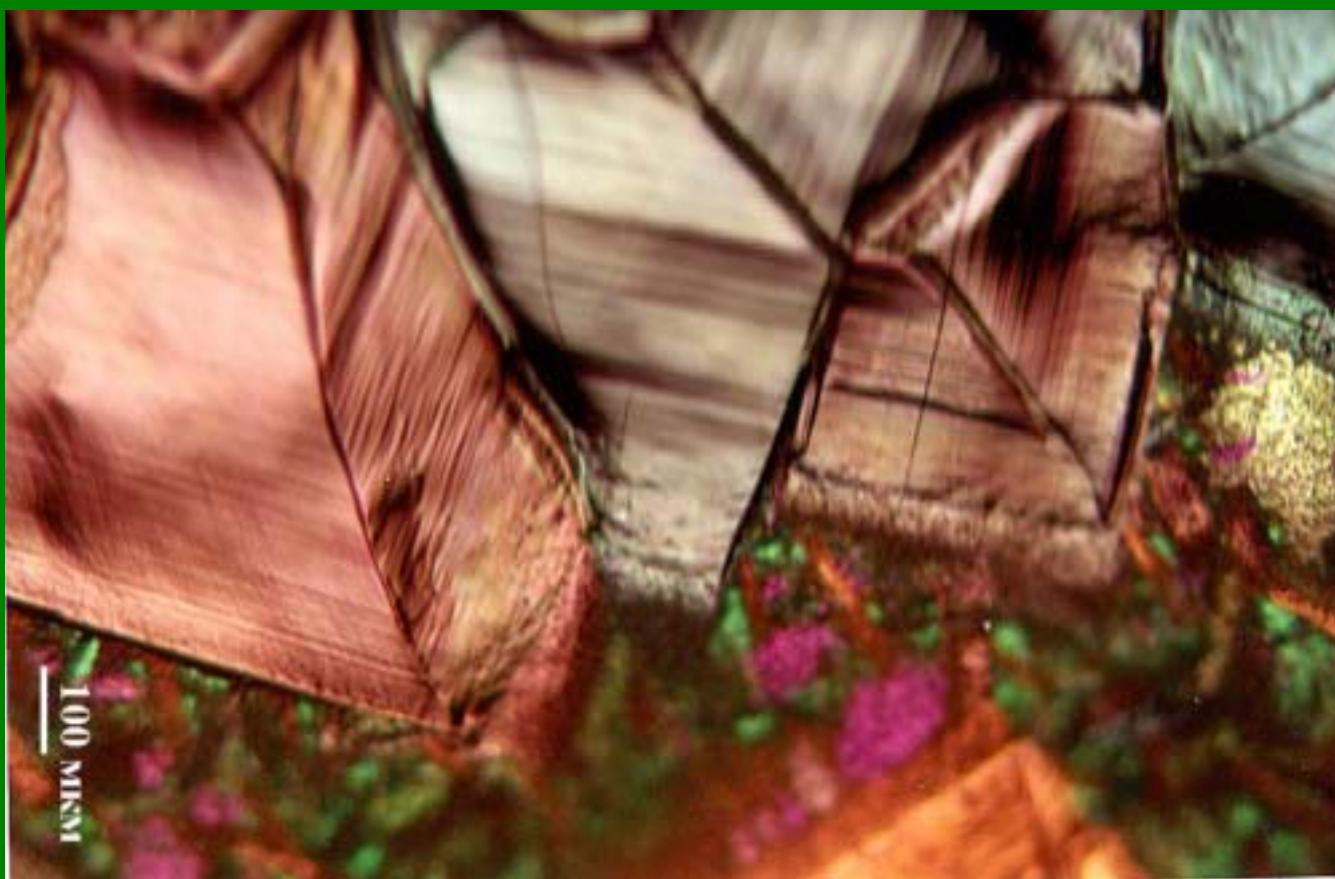
Пластинки ориентированы параллельно друг другу и разделены малоугловыми границами, что делает их проницаемыми для протекания тока (полированные торцы пластинчатых кристаллов видны на фотографии). Микроструктура ВТСП-керамики, текстурированной с использованием расплавных методов, характеризуется существованием 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.



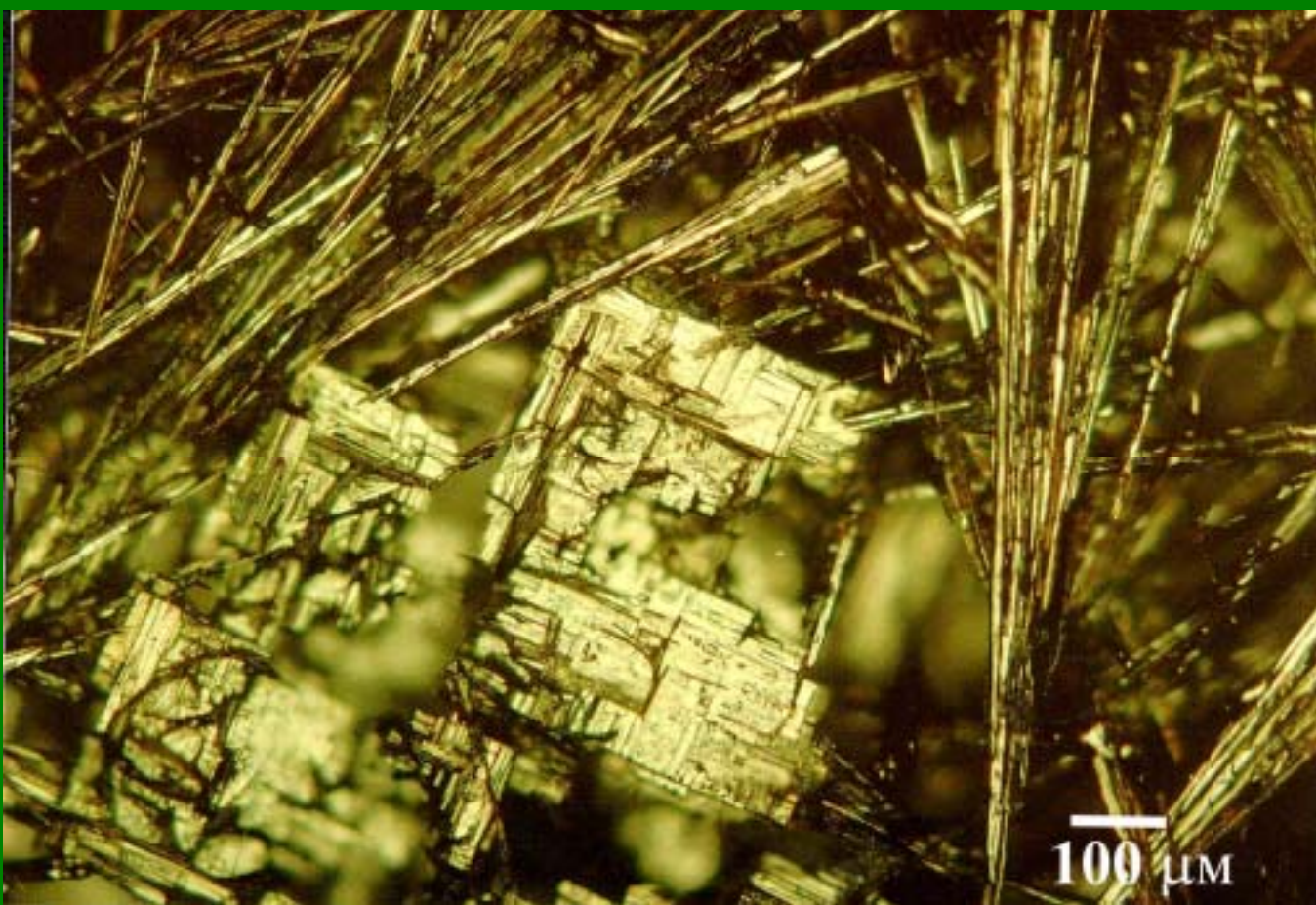
«Проблемы роста». Ростовая микроморфология прожилок пенокерамики (*оптическая микроскопия в поляризованном свете*). Видны островки роста на поверхности пенокерамики, а также эшелоны ступеней роста. Образец не шлифован и сохраняет естественные неровности поверхности, в которых «записана» история кристаллизации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



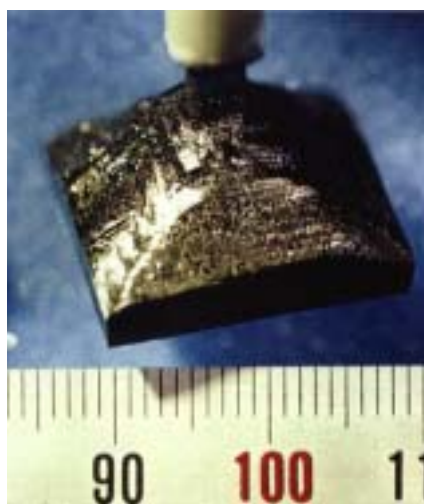
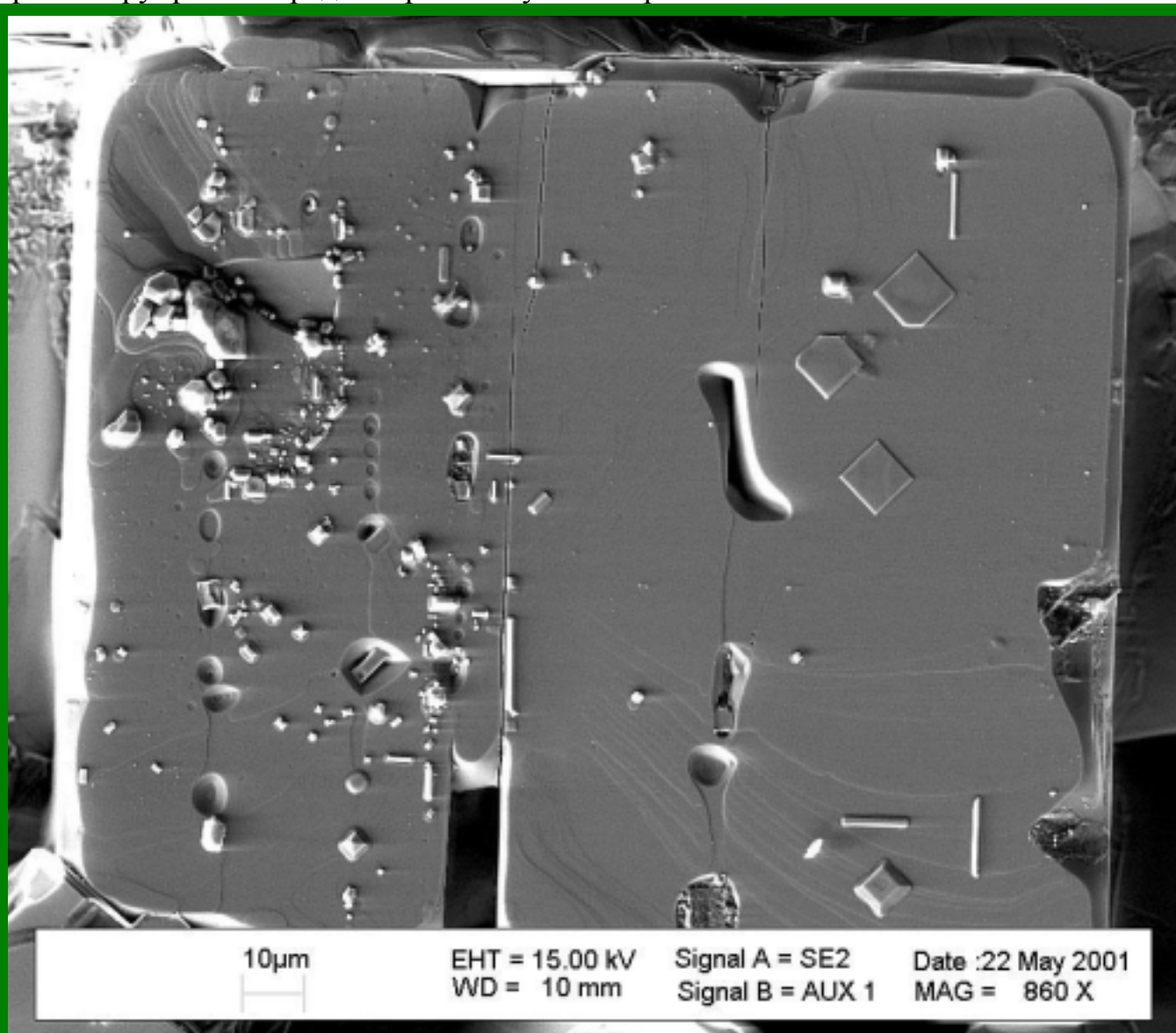
Принцип геометрической селекции при массовой кристаллизации.

«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.



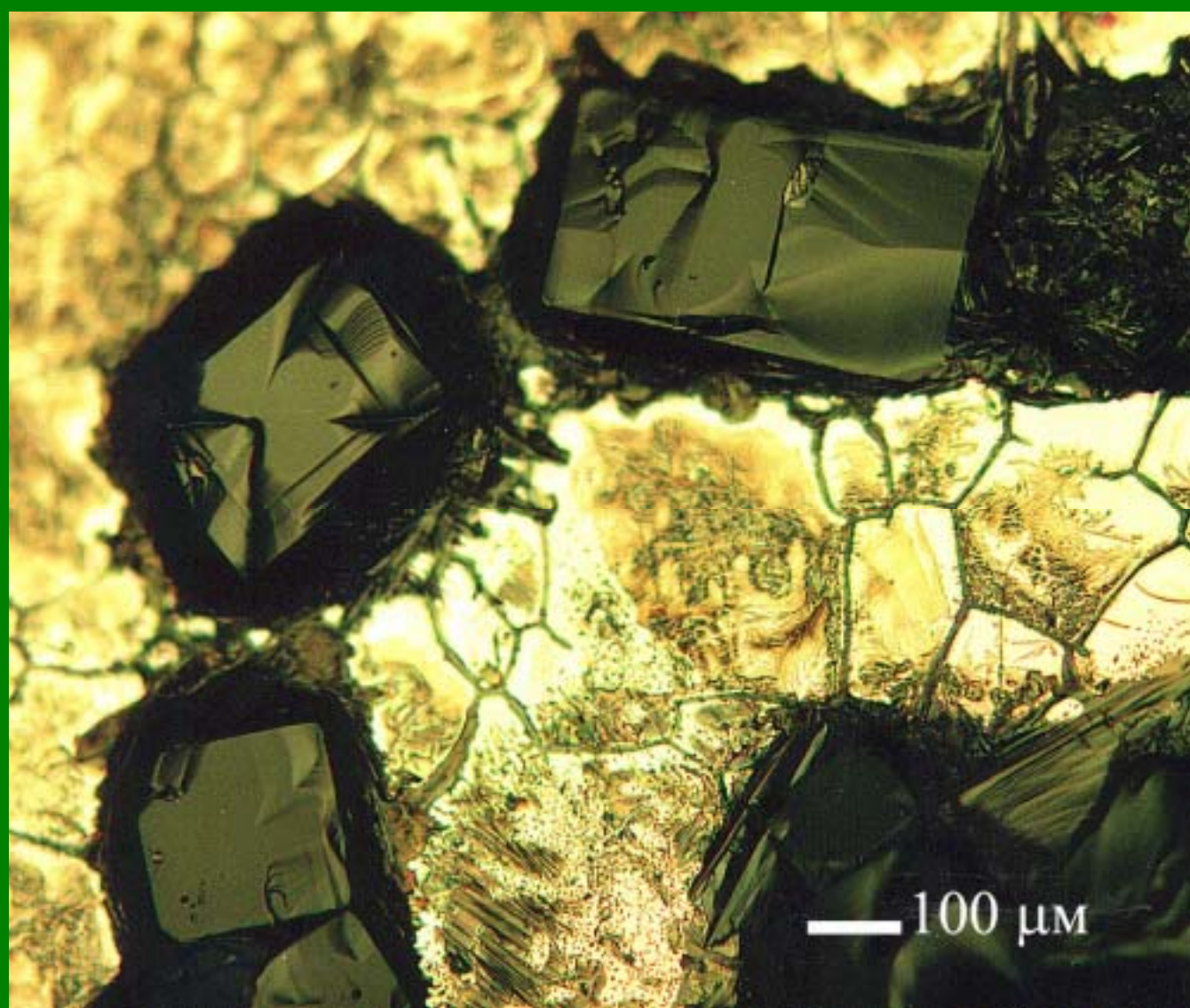
«Индивидуальность кристаллита». Ростовые дефекты отдельного кристаллита РЗЭ-бариевого купрата (цифровой электронный микроскоп). На поверхности видны квадратные и палочкообразные кристаллы BaCuO_2 , эпитаксиально (ориентированно) выросшие на поверхности большого кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. 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.

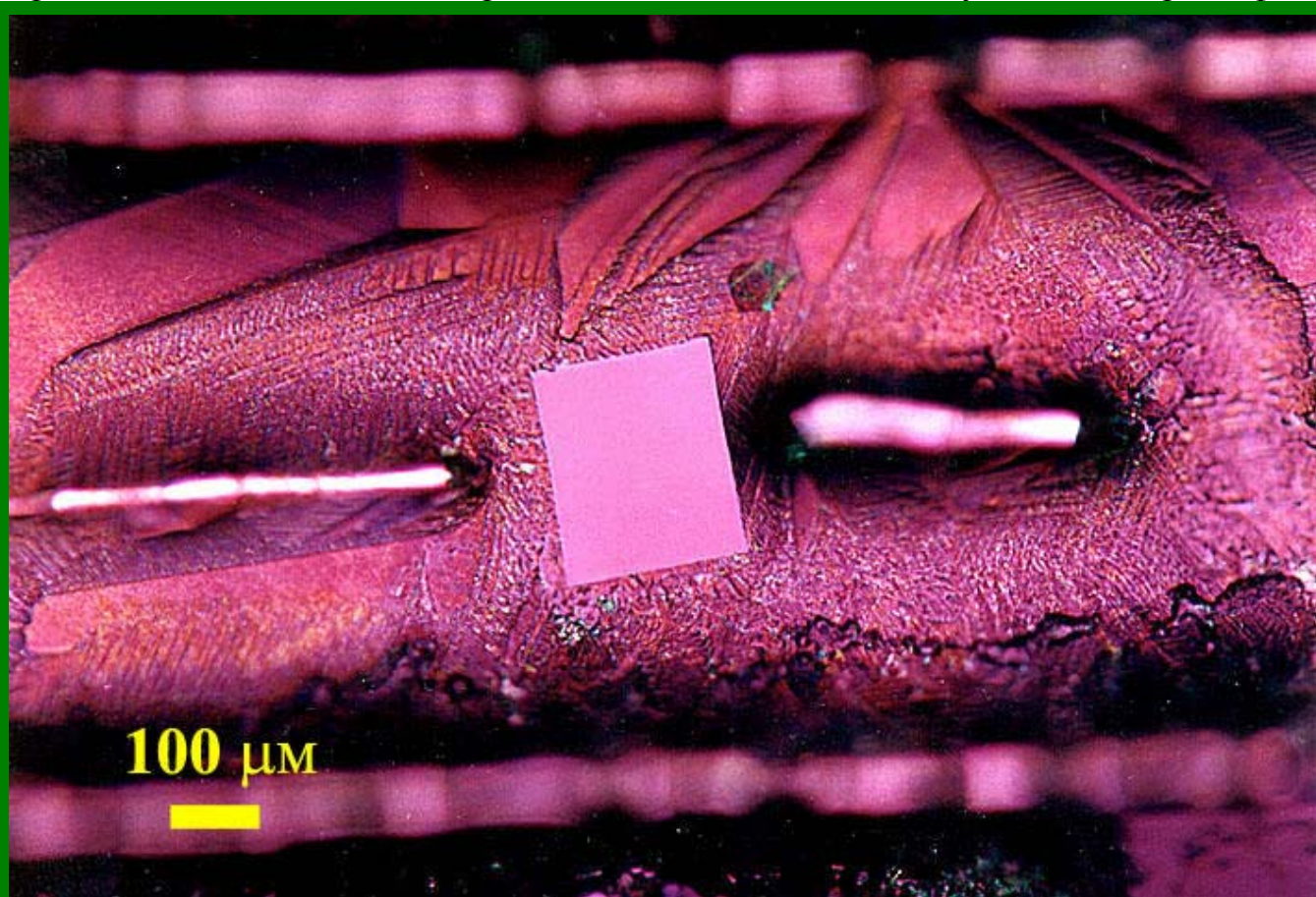


Самый крупный в мире кристалл ВТСР неодим-бариевых купратов (2 см), полученный модифицированным методом Чохральского. (SRL ISTEС, Япония)

«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.



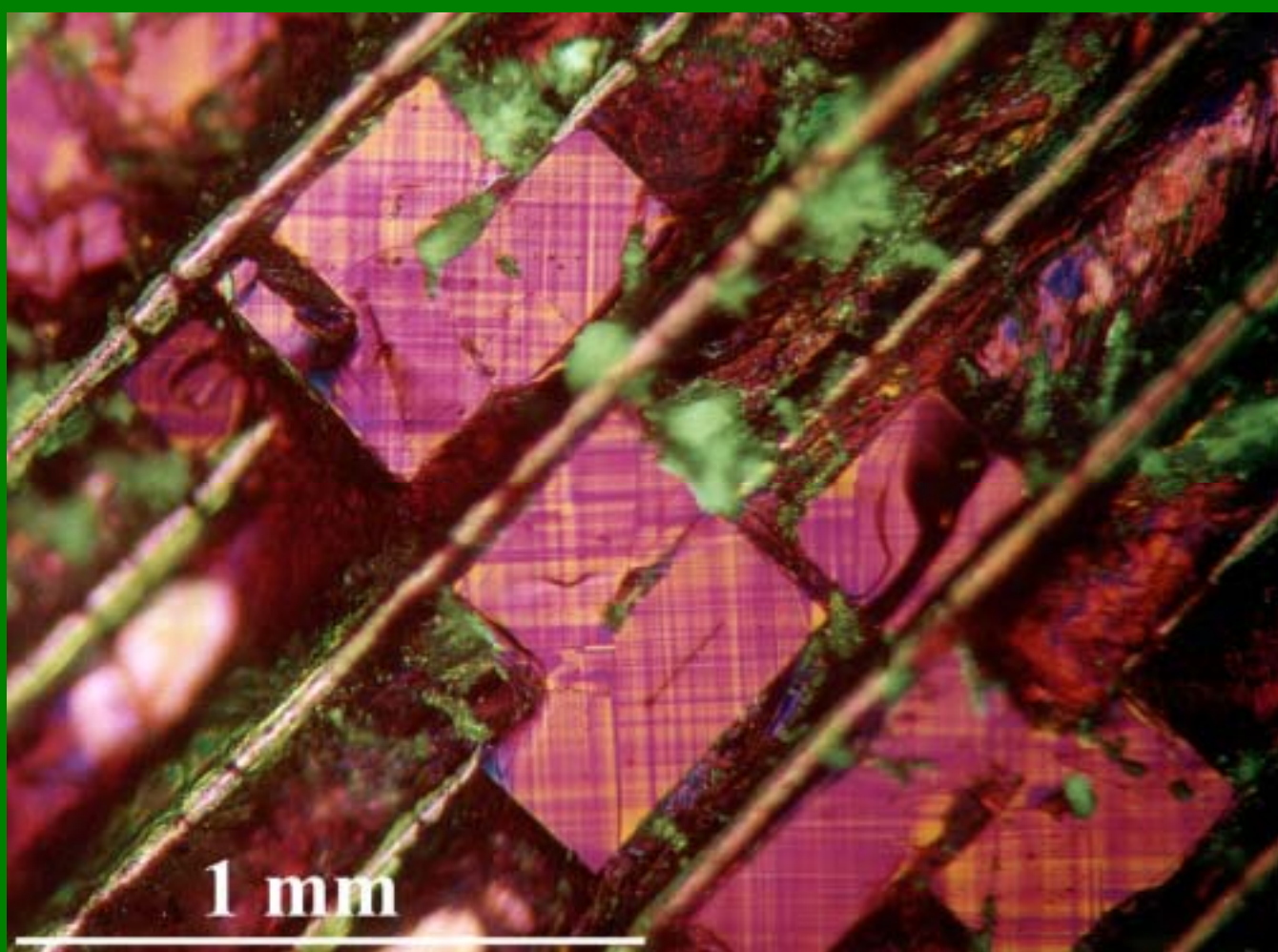
«Графокристаллическое дерево». Графоэпитаксия: «дерево кристаллитов», образовавшееся за счет последовательного разрастания исходного кристалла (внизу) через элементы искусственного рельефа поверхности (стенки канавок размером 0.1 мм на поверхности ленты из сплава серебро-палладий, формирующие полосчатый 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 микрозазоров 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.

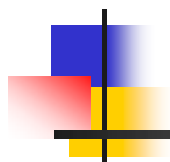


«Тесное соседство». Поверхностный рельеф как «геометрическое поле», управляющее ростом кристаллитов (*оптическая микроскопия в поляризованном свете*). Изображенные на картинке кристаллы представляют собой сверхпроводящий купрат иттрия и бария $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, находящийся на подложке 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.



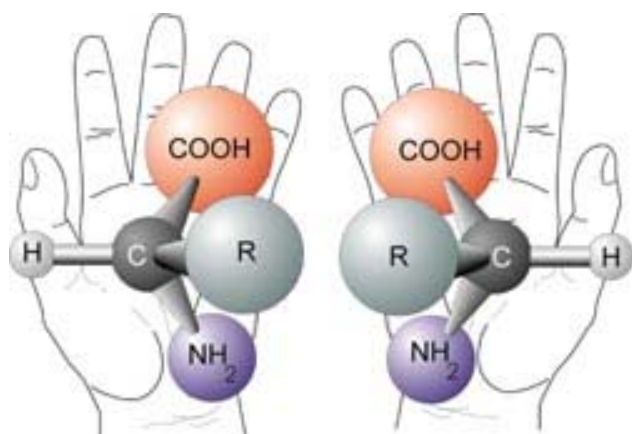
Самопроизвольное текстурирование висмут-содержащих ВТСП на поверхности серебряных цилиндров. Левый цилиндр не имел искусственного рельефа и не покрыт слоем сверхпроводника. Правый цилиндр имел двусторонний рельеф и поэтому покрыт крупнокристаллической ВТСП-пленкой с винтообразной текстурой с обеих сторон.



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.



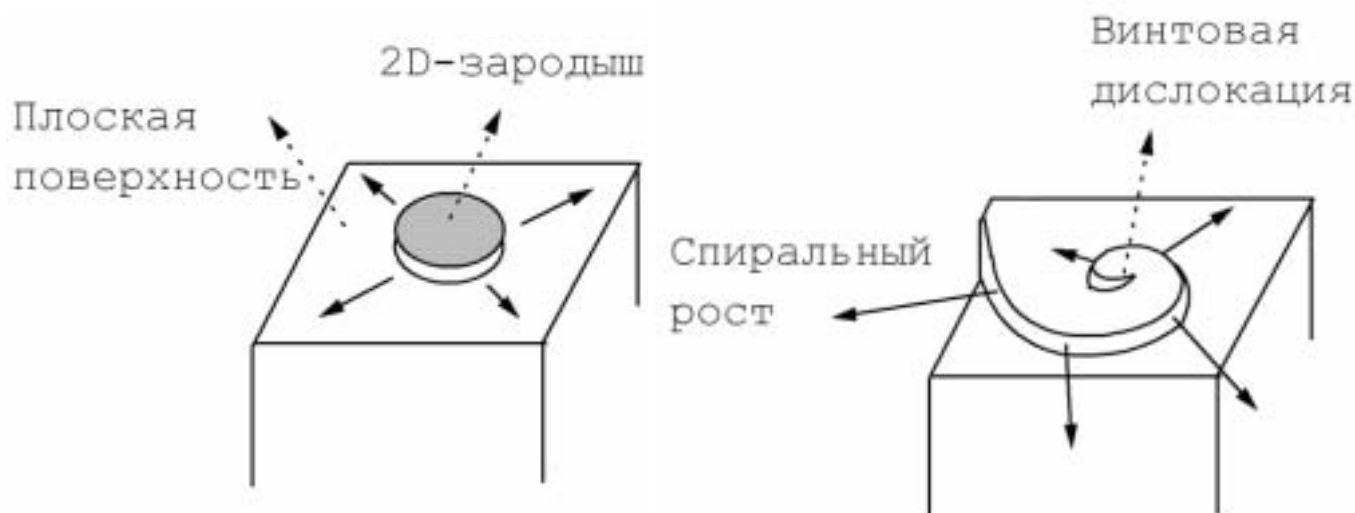
Оптические изомеры - хиральные, лево- и правовращающие молекулы, являющиеся зеркальным отражением друг друга.

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

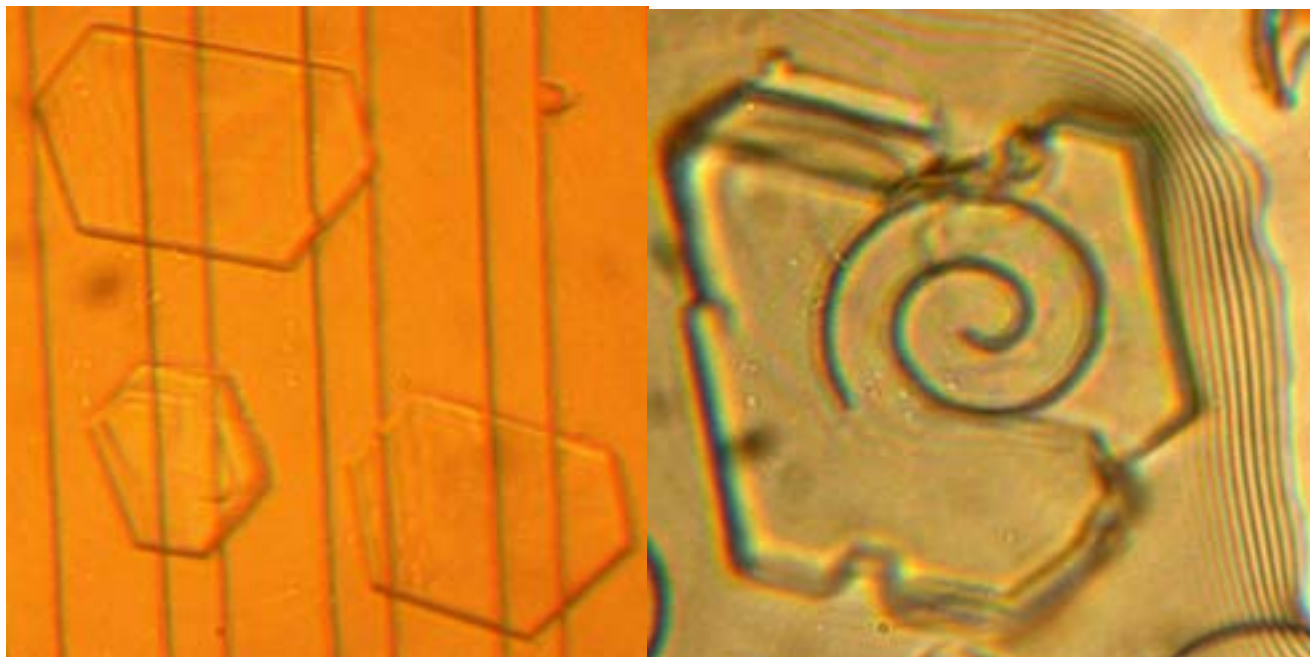
тестирования, скрининга, создания хиральных меток и специфических к антителам рецепторов, а также для установления связи «структура – функция».

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.

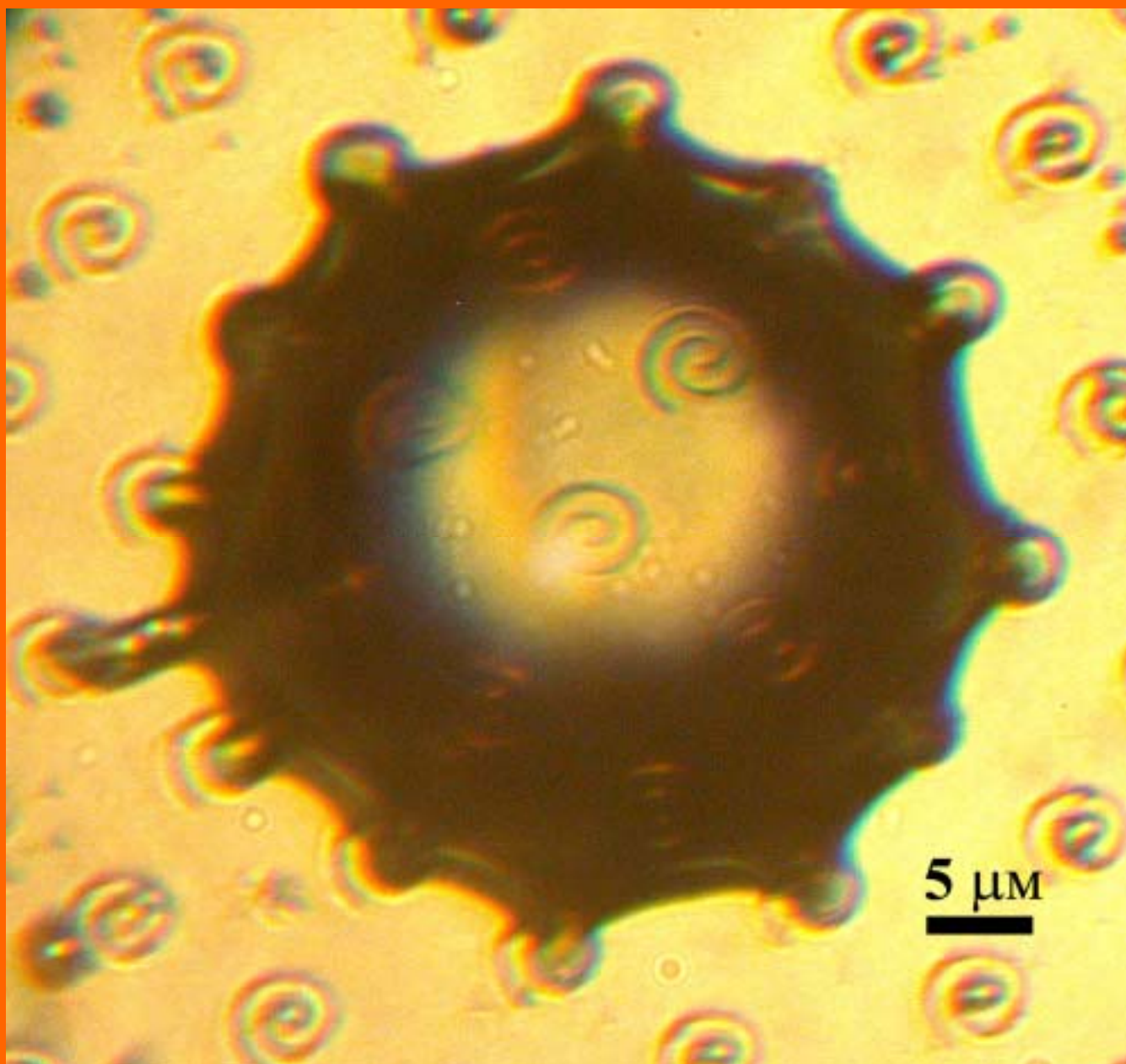
Понимание возможных механизмов формирования наблюдаемых форм роста может быть достигнуто с учетом специфических изменений, вызванных присутствием искусственного рельефа и его влияния на элементарные акты зародышеобразования, роста индивидуальных

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**

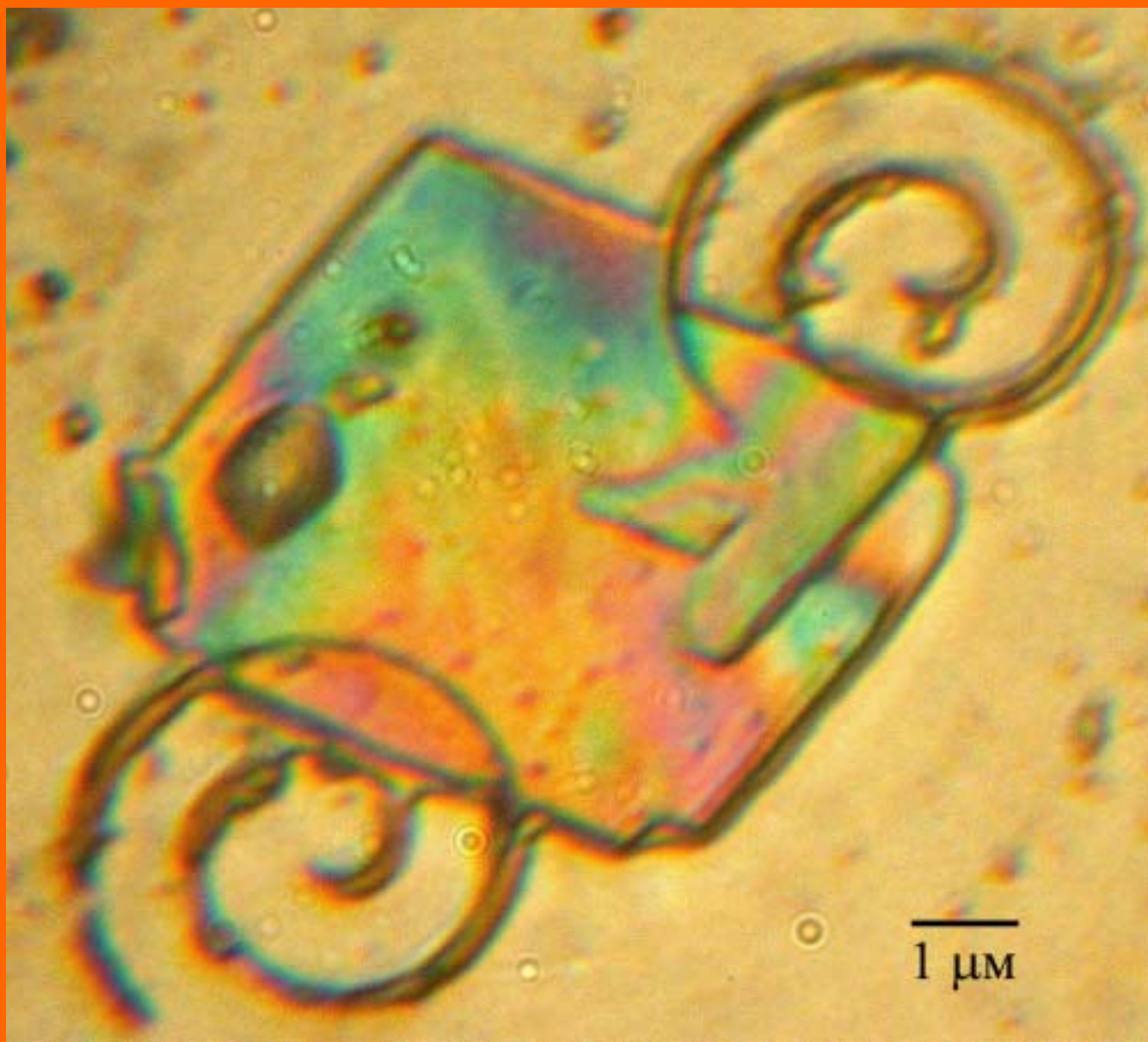
A.V.Grigorieva, E.A.Goodilin,
E.I.Givargizov, Y.D.Tretyakov, Crystallization
of aminoacids on substrates with superficial
chiral reliefs, Mend. Commun., n.4, 2004, pp.
150-153.

«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.

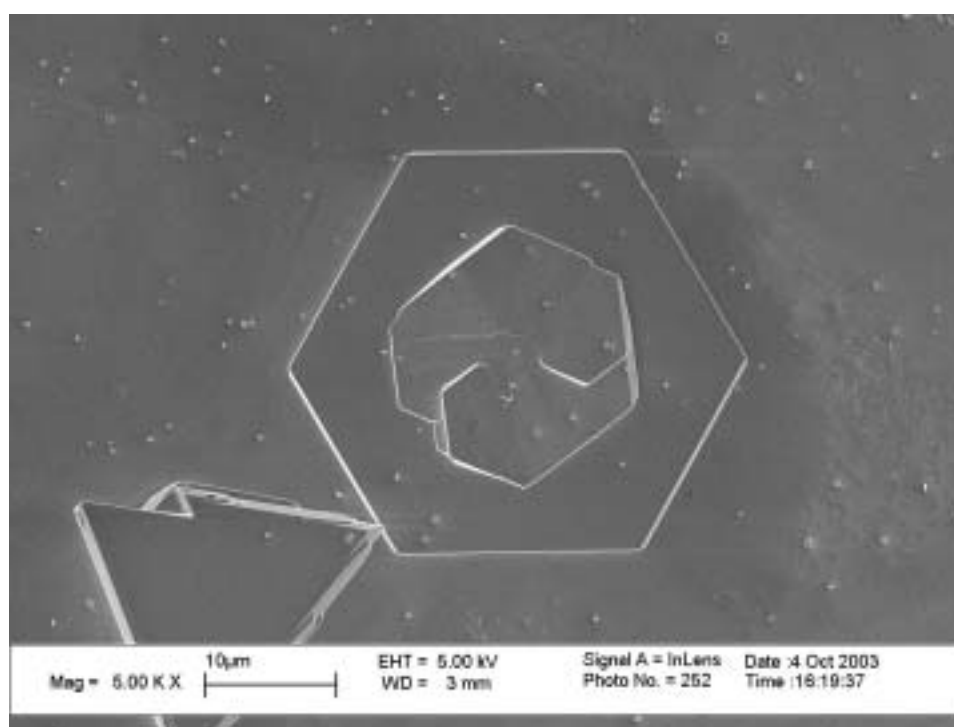
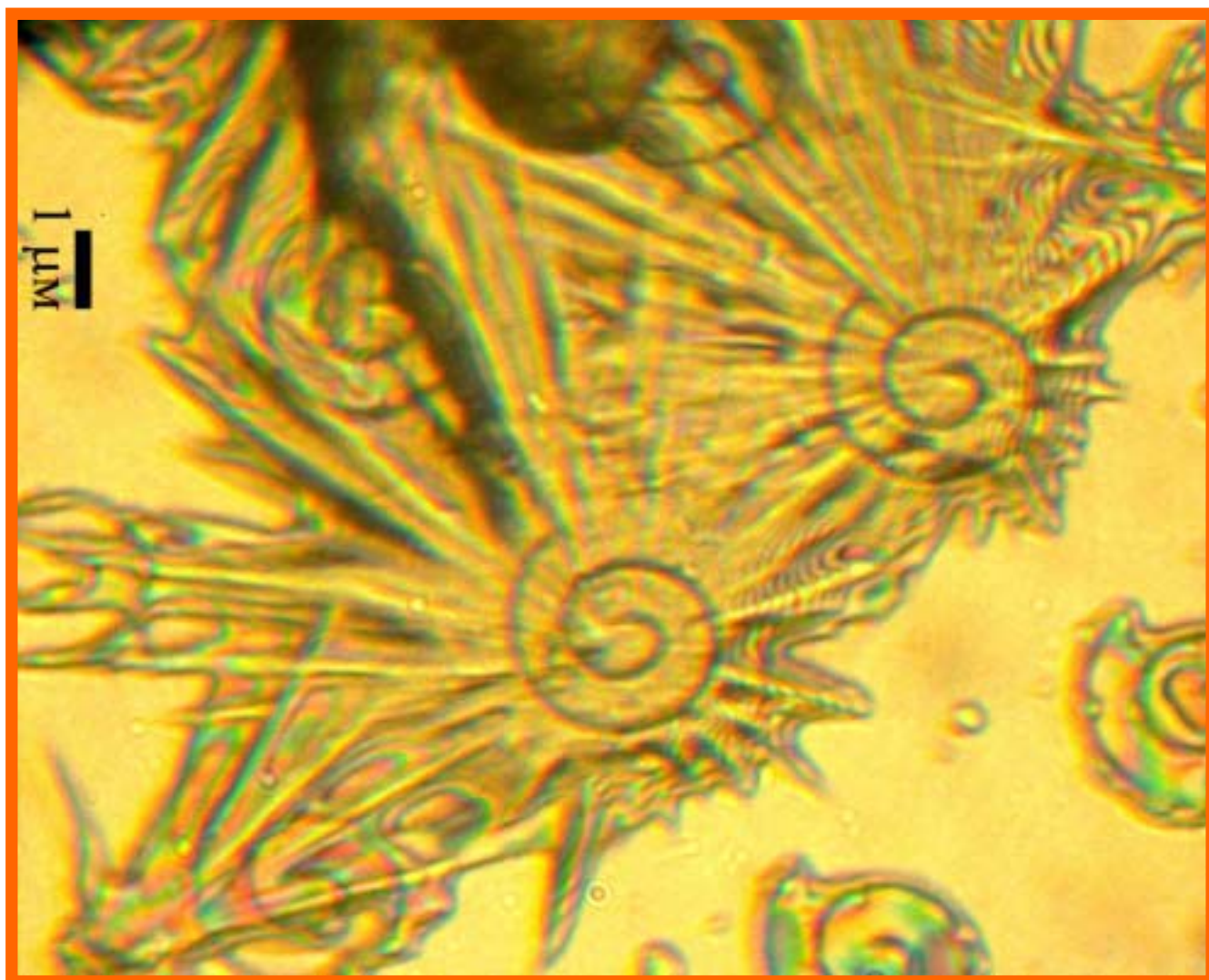


«Анизотропный микрореактор с «первичным бульоном». Анизотропное смачивание подложки с искусственным рельефом приводит к образованию капель раствора аминокислот («первичного бульона») анизотропной формы (*оптическая микроскопия в конфигурации «на отражение»*). Подобные капли выступают в качестве своеобразного «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.



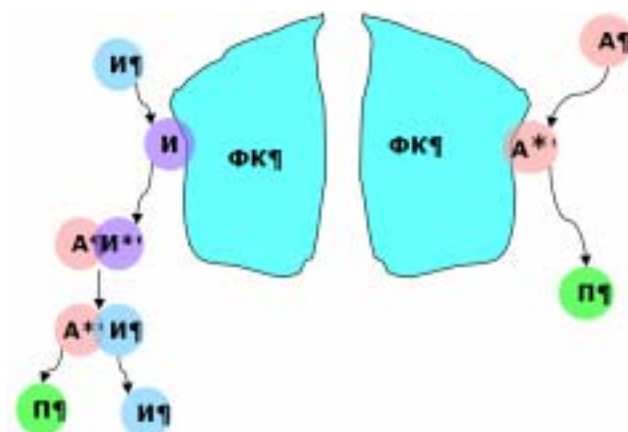
Изменение направлений ориентации эмбриокристаллов PbJ_2 , формирующихся на поверхности первичных пластинчатых кристаллов иодида свинца в присутствии адсорбированных на поверхности D или L- изомеров аминокислот.

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

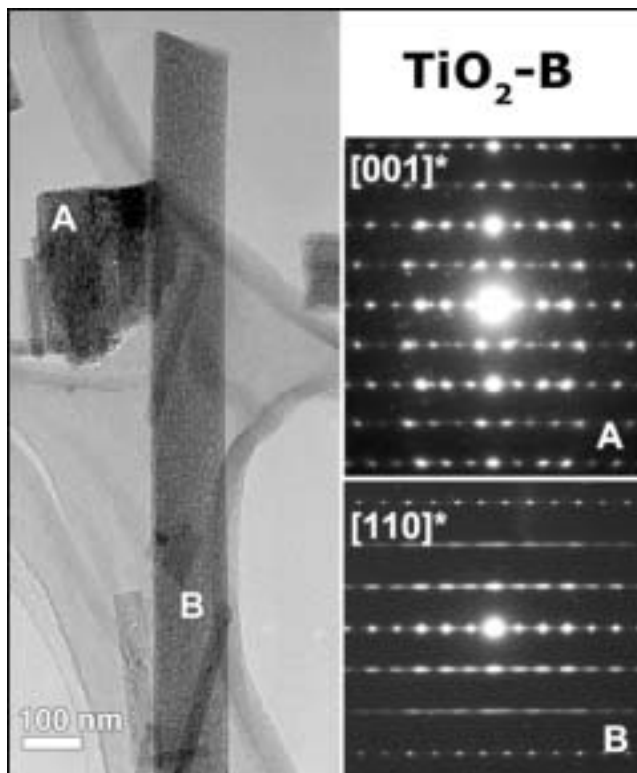
Фотокатализатором может быть только полупроводник с шириной запрещенной зоны, большей, чем энергия окисления или восстановления продукта или интермедиата. Окислительно-восстановительные реакции на его поверхности происходят при участии свободных носителей заряда – электронов и дырок, генерируемых при 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 m^2/g .

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.

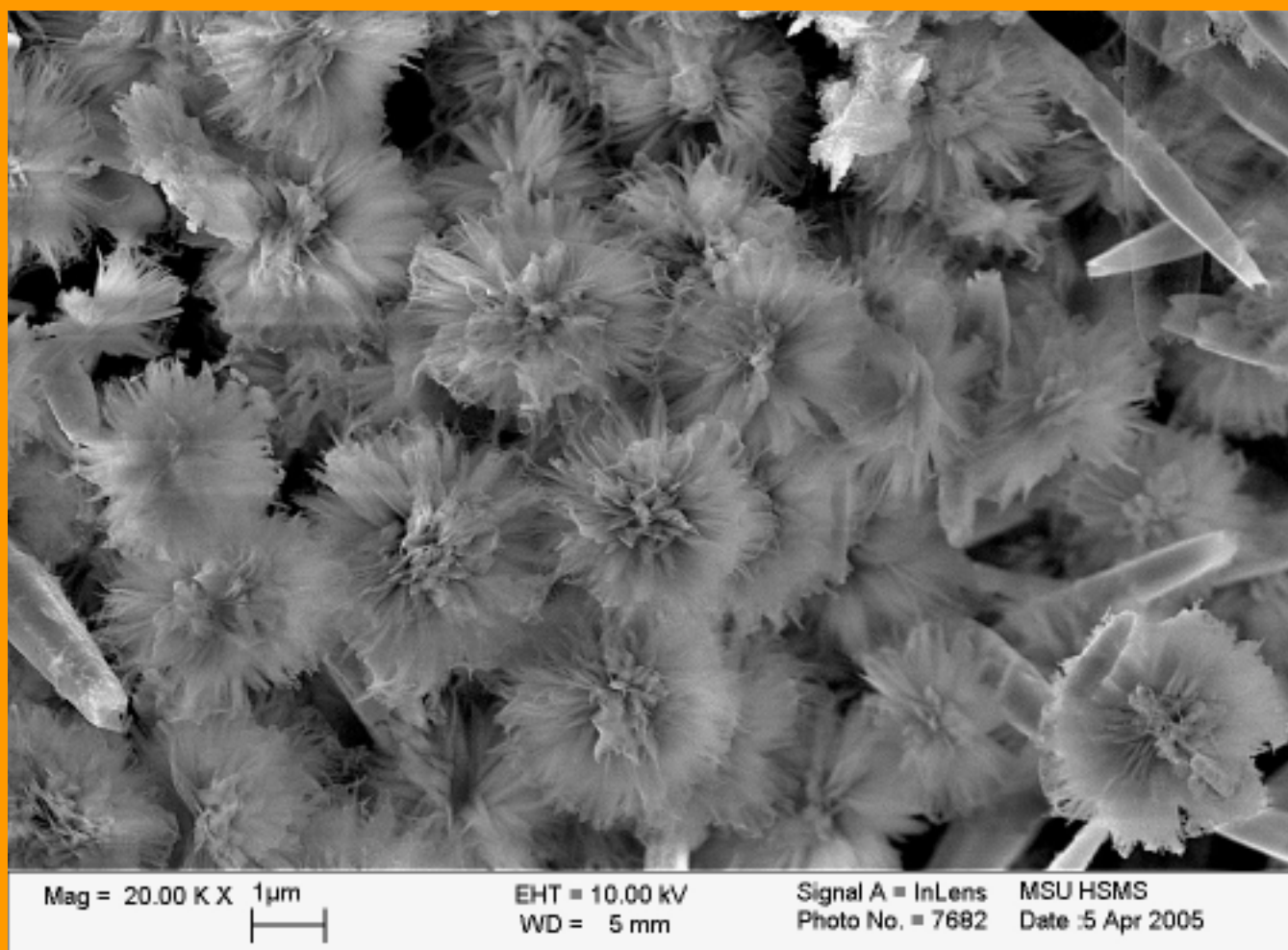
д.х.н. Б.Р.Чурагулов,
группа гидротермального синтеза
к.х.н. А.Н.Баранов,
ст. О.А.Ляпина

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.

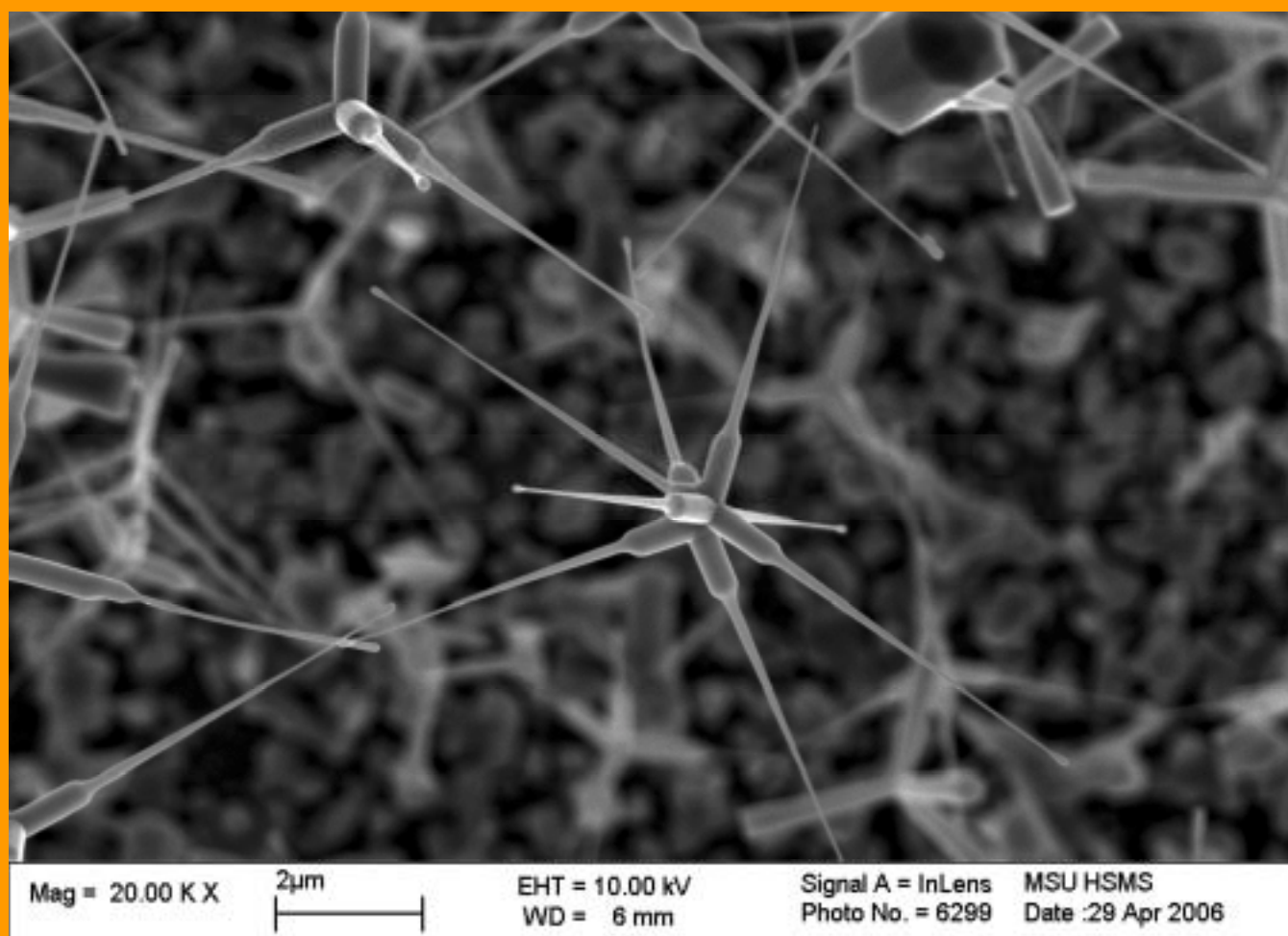
«Наноодуванчики». Наноструктурированные кристаллиты оксида цинка, полученные гидротермальным методом. (сканирующая электронная микроскопия).



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.



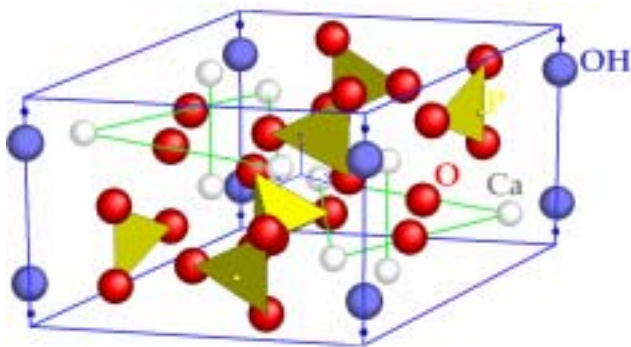
Микрофотографии (ПЭМВР) 1D –
наноструктур на основе TiO_2 :
нанотрубки и наностержни $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

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 керамикой 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.

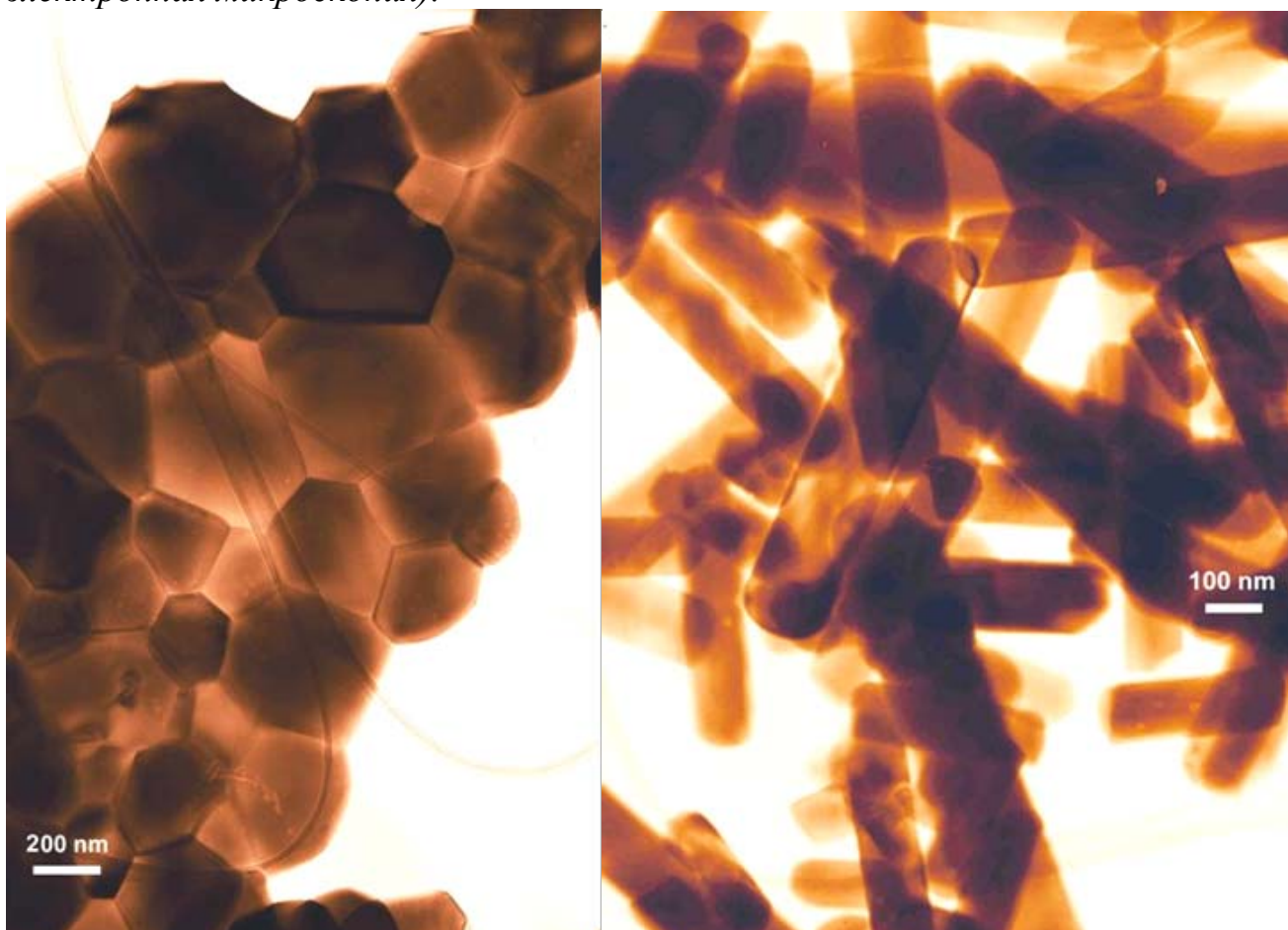


Образец биоцемента после механических испытаний

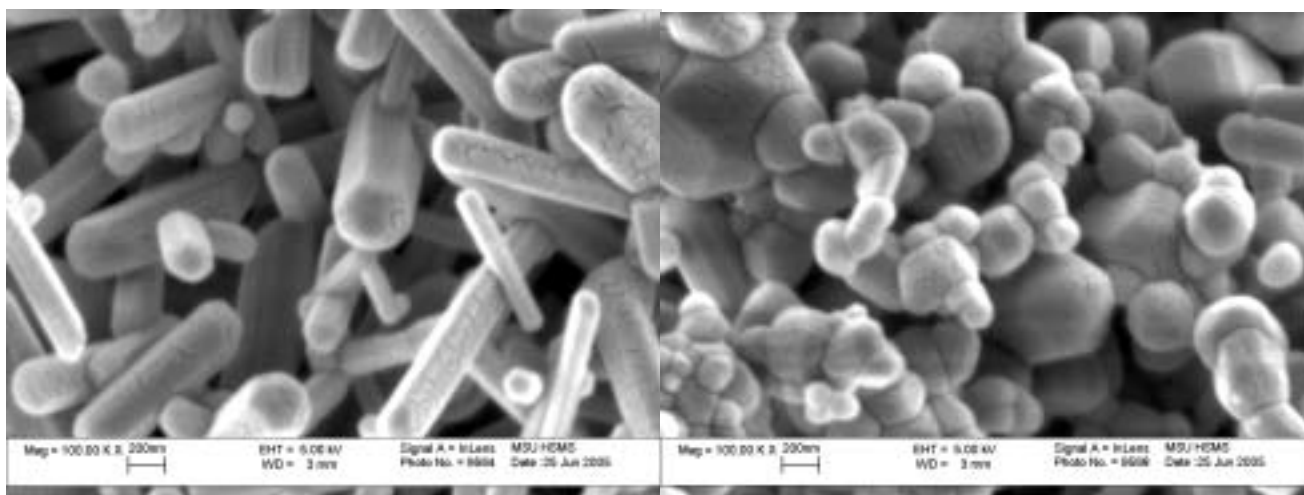
Синтез исходного порошка для получения цемента проводили по схеме: $\text{CaCO}_3 + \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CO}_2 \uparrow$ (1100-1300 °C), реакция цементирования заключалась во взаимодействии: $3\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$. 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

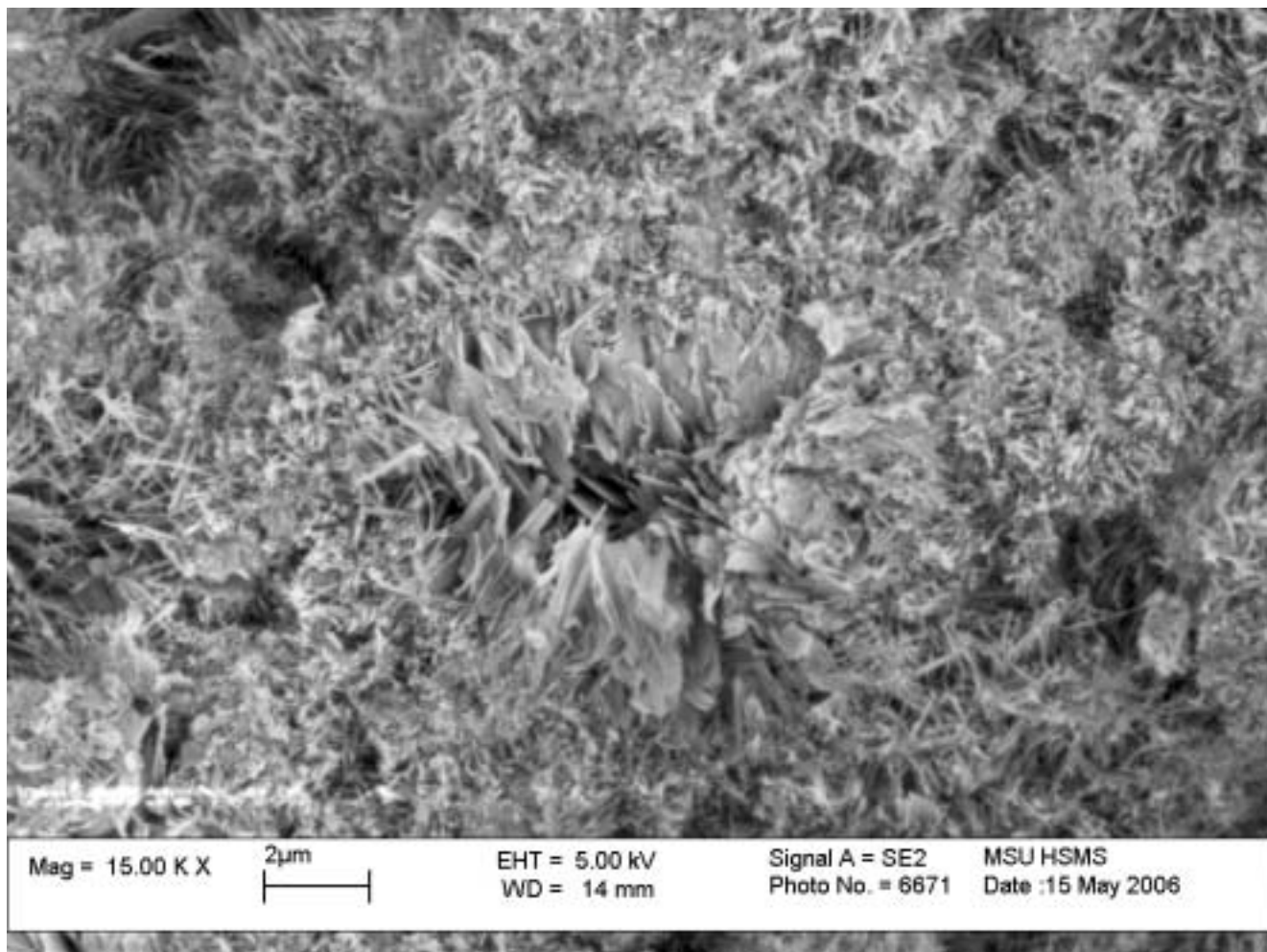
«Кирпичики скелета». Внешний вид кристаллитов гидроксилапатита, используемых для получения биокерамики и имплантантов. (просвечивающая электронная микроскопия).



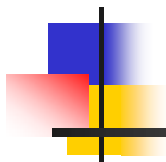
Микрофотографии незамещенных и кремниймодифицированных порошков ГАП



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



Микроструктура образца биоцемента после механических испытаний.



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 (в настоящее время Факультет Наук о Материалах МГУ).

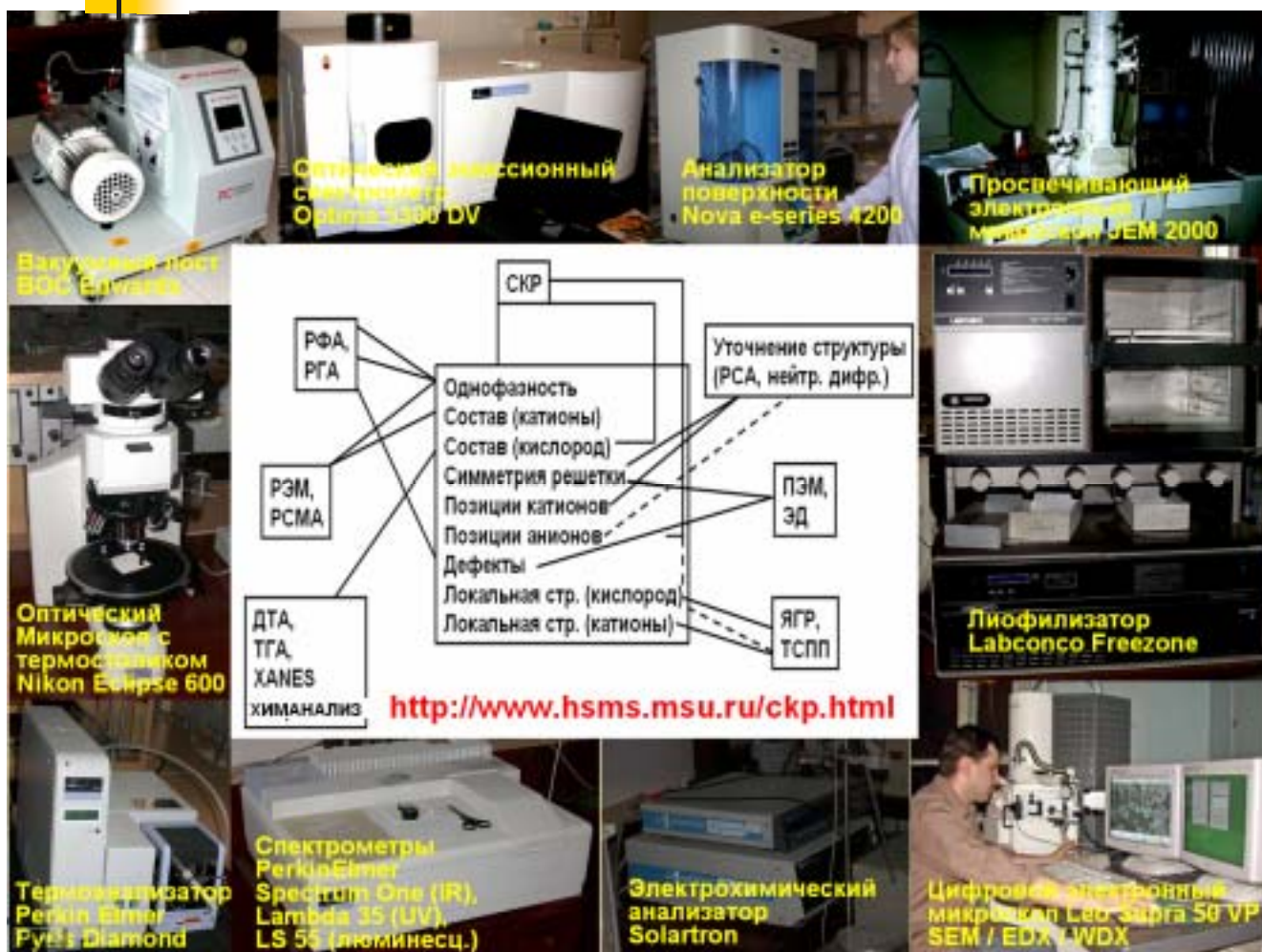


Студенты, аспиранты ФНМ МГУ и сотрудники лаборатории неорганических материалов кафедры неорганической химии химического факультета МГУ

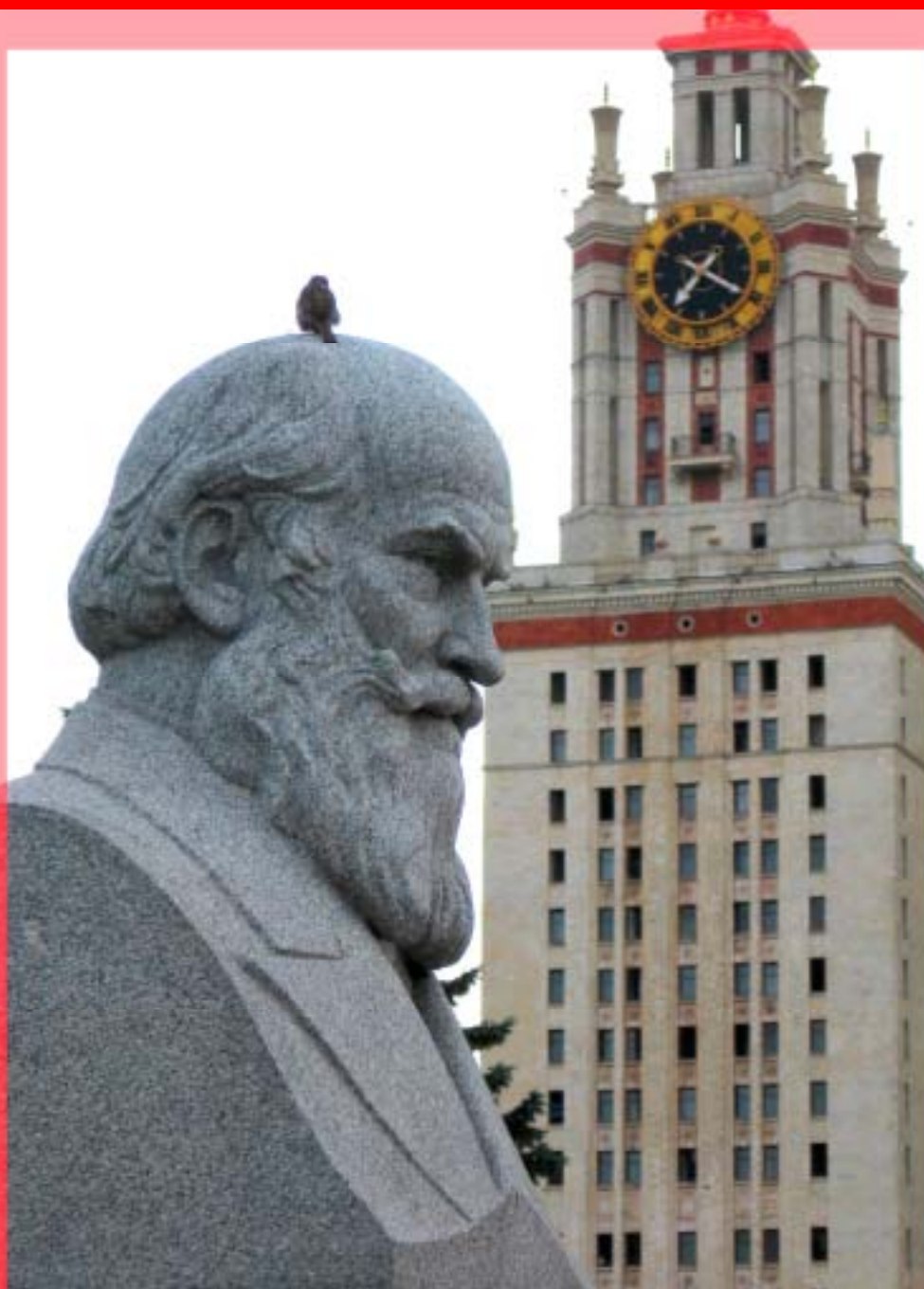


Студенты и аспиранты ФНМ МГУ в спецпрактикуме и на ежегодной научно – практической конференции «Ломоносов».

ЦЕНТР КОЛЛЕКТИВНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ (ЦКП)



Центр коллективного пользования МГУ “Технологии получения новых наноструктурированных материалов и их комплексное исследование”. Центр оснащен самым современным оборудованием, предназначенном для решения широкого спектра исследовательских задач. **Микроскопическое оборудование:** 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». **Рентгеновское оборудование:** порошковый дифрактометр STADI P STOE; монокристалльный дифрактометр CAD-4 (ENRAF); порошковая камера-монокроматор FR-552 (ENRAF-NONIUS), высокотемпературный дифрактометр (Rigaku). **Электрофизические измерения:** установка для измерения температурной зависимости сопротивления материалов; установка для измерения комплексной магнитной восприимчивости SCC (APD Cryogenics); весы Фарадея; SQUID-магнетометр, электрохимическая система потенциостат Solartron 1287/ анализатор частот Solartron 1255B (Solartron). **Термоаналитическое оборудование:** комплекс дифференциально-термического (DTA) и термогравиметрического (TGA) анализа Diamond TG/DTA (Perkin-Elmer); дериватографы и термоанализаторы (Perkin-Elmer TG7, DSC STA-409, Pyris Diamond). **Спектроскопическое оборудование:** УФ-видимый спектрофотометр Lambda 35 (Perkin-Elmer); ИК-спектрофотометр Spectrum One (Perkin-Elmer); люминесцентный спектрометр LS 55 (Perkin-Elmer). **Масс-спектрометрическое оборудование:** масс-анализатор ионов и нейтральных частиц INA-3 (LEYBOLD-HERAUS); лазерный масс-спектрометр LAMMA-1000 (LEYBOLD-HERAUS). **Анализатор поверхности** NOVA 4200e (QUANTACHROME INSTR., USA). **Прочее оборудование:** 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. Центр обладает необходимыми средствами вычислительной техники (19 нодовый кластер “Beowulf” на основе двухпроцессорных 2,2 ГГц Intel Xeon нод) и современным программным обеспечением.



119992, Москва, Ленинские горы, ФНМ МГУ
fmg.inorg.chem.msu.ru, www.hsms.msu.ru
тел. (095)-939-47-29 факс (095)-939-09-98
goodilin@inorg.chem.msu.ru

Издание осуществлено при поддержке
национальной программы «Образование»
и Российской Академии Наук