

МИКРО- и НАНОМИР СОВРЕМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ



**МГУ им.М.В.Ломоносова
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**Москва
2006**

Тлупокоуважаемые коллеги!



Перед Вами - небольшая книжка, повествующая о чрезвычайно красивой и увлекательной грани удивительного мира современных неорганических материалов – об их микроструктуре, то есть о «портрете» на микро- и наноуровне. Создание новых материалов – несомненный приоритет для всех технически развитых стран, а работы в этом направлении всегда имеют высокий экономический, политический и социальный резонанс, принося огромные дивиденды глобальному научно - техническому прогрессу. Новые открытия в медицине, электронике, фотонике, сенсорике, спинтронике, нано- и биотехнологиях привели к своего рода ренессансу в развитии неорганической химии, наблюдаемому в последние 10 – 15 лет.

Значимость разработки современных технологий новых материалов, являющихся критическими для дальнейшего развития Российской Федерации, подтверждается принятием Федеральной Целевой Научно-Технической Программы, финансирующей передовые работы в области современного материаловедения.

Представленные в данной брошюре фотографии уникальны тем, что на них изображены наиболее перспективные на сегодняшний день классы материалов, которые получены из вполне обычных и привычных всем нам веществ с использованием оригинальных инновационных технологий, развиваемых на факультете наук о материалах и химическом факультете МГУ. В этой брошюре мы ограничились результатами работы научной группы полифункциональных материалов, возглавляемой д.х.н. Е.А.Гудилиным и являющейся частью кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ. Большинство представленных здесь иллюстраций было отмечено специальными призами IV Всероссийского конкурса научно-популярных фотографий «Наука-Обществу 2005». Мы надеемся, что эти материалы позволят наиболее полно ощутить высокую научную эстетику и – одновременно – сбалансированный прагматический реализм тех разработок, которые уже сделаны и еще неоднократно будут свершаться в стенах Московского Университета.

Декан ФНМ МГУ, зав. каф. неорг. химии Химфака МГУ, акад.

Ю.Д.Третьяков



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.



Путь создания материалов (в аллегорической форме).

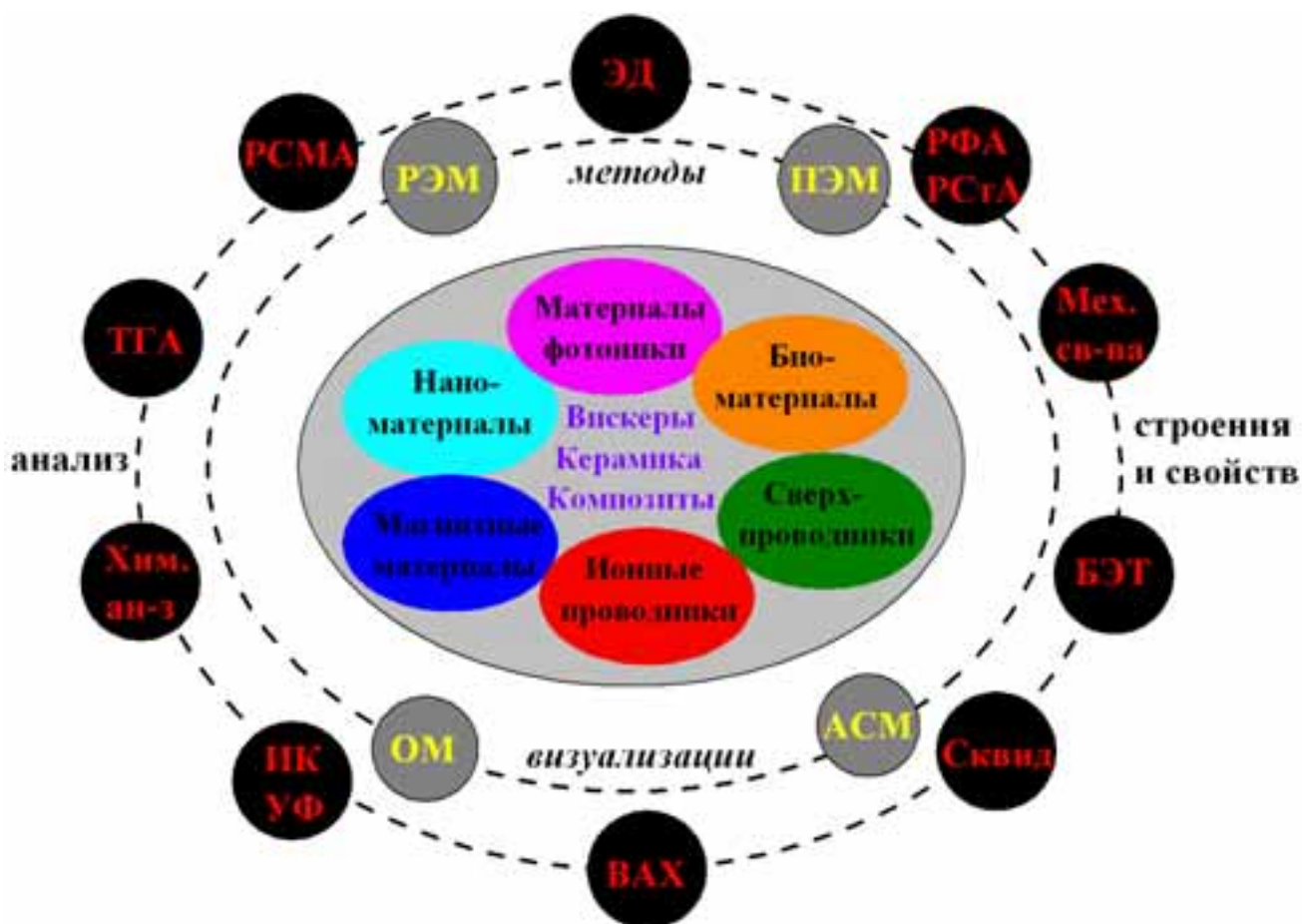
Здесь собрана фотогалерея избранных микроструктур нескольких перспективных классов современных неорганических материалов. Все фотографии — плод многолетних научных исследований, представленный в форме сугубо «ненаучного» отчета о деятельности группы полифункциональных материалов за последнюю научно — исследовательскую пятилетку. Специфика группы, созданной профессором МГУ Н.Н.Олейниковым в тесном сотрудничестве с Факультетом Наук о Материалах МГУ, 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.

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 исследователей, 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.). В идеологическом плане микроструктурные исследования, сколь бы эффектными они ни были, должны быть эффективными 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 его 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





Комплексный подход к исследованию современных материалов, использованный и для характеристики представленных в настоящей работе образцов в рамках работы ЦКП. ОМ – оптическая, РЭМ - растровая электронная микроскопия, АСМ - атомно-силовая микроскопия, ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия, РСМА - рентгеноспектральный микроанализ, РФА - рентгенофазовый, РСтА - рентгеноструктурный, анализы, ЭД - дифракция электронов, ИК – спектроскопия в инфракрасной, УФ – в видимой и ультрафиолетовой областях, ТГА – термический анализ, ВАХ – определение вольт-амперных характеристик, СКВИД – измерение магнитных свойств, БЭТ – определение площади поверхности образцов.

Полифункциональные материалы – 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 висцереры не только являются ионными проводниками, но и могут выступать в качестве чрезвычайно механически прочных объектов, что принципиально отличает их от объемных кристаллов (раздел «Висцереры»). 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 купро-манганитов 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 (и внешне, и на микроуровне), и бесполезен. И только четко упорядоченные

микросферы приводят к игре света в опалах, и к созданию новых устройств быстро развивающейся области исследований – фотоники (раздел «Фотонные кристаллы»).



Иерархичность структуры листа дерева (прожилки образуют дендрит).

Еще одна важная черта современных функциональных материалов – иерархичность их структуры, то есть наличие тех или иных структурных особенностей, тех или иных дефектов на различных уровнях их 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 значительно повышает их эффективность как каталитически и электрохимически активного материала. Наконец, многостенные нанотрубки на основе пентоксида ванадия (раздел «Наноматериалы») являются гибридным неорганом - органическим материалом, в котором тубулярное строение

рализуется за счет наличия молекул поверхностно-активных органических молекул «шаблона», расположение и даже конформация которых тесно связана с формой и размером нанотрубок, а также 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.

Все приведенные фотографии собраны в отдельные циклы, которые предваряются короткими объяснениями. В ряде случаев в конце пояснений приводятся фамилии исполнителей данной темы, а также 1-2 публикации группы, где можно найти основные детали проведенной работы.

Руководитель группы

д.х.н., проф. Е.А.Гудилин



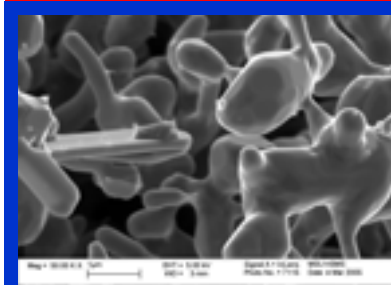
Содержание

Вискеры



с.7

**Манганиты
для спинтроники**



с.23

**Высокотемпературные
сверхпроводники**



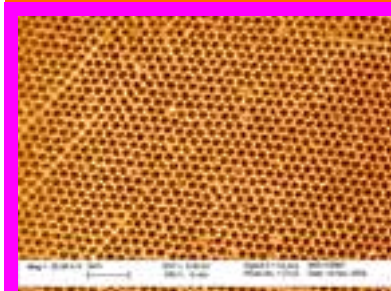
с.26

**Рисунок из
«молекул жизни»**



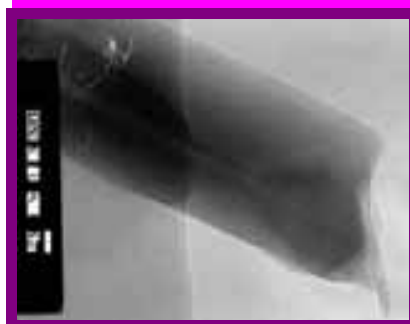
с.46

**Фотонные
кристаллы**



с.52

Нанотрубки



с.59

**Центр коллективного
пользования**

с. 66



Вискеры*

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 нанoeлектроники.

Несмотря на то, что нитевидные кристаллы известны более полувека, вискеры технически используются достаточно односторонне – 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

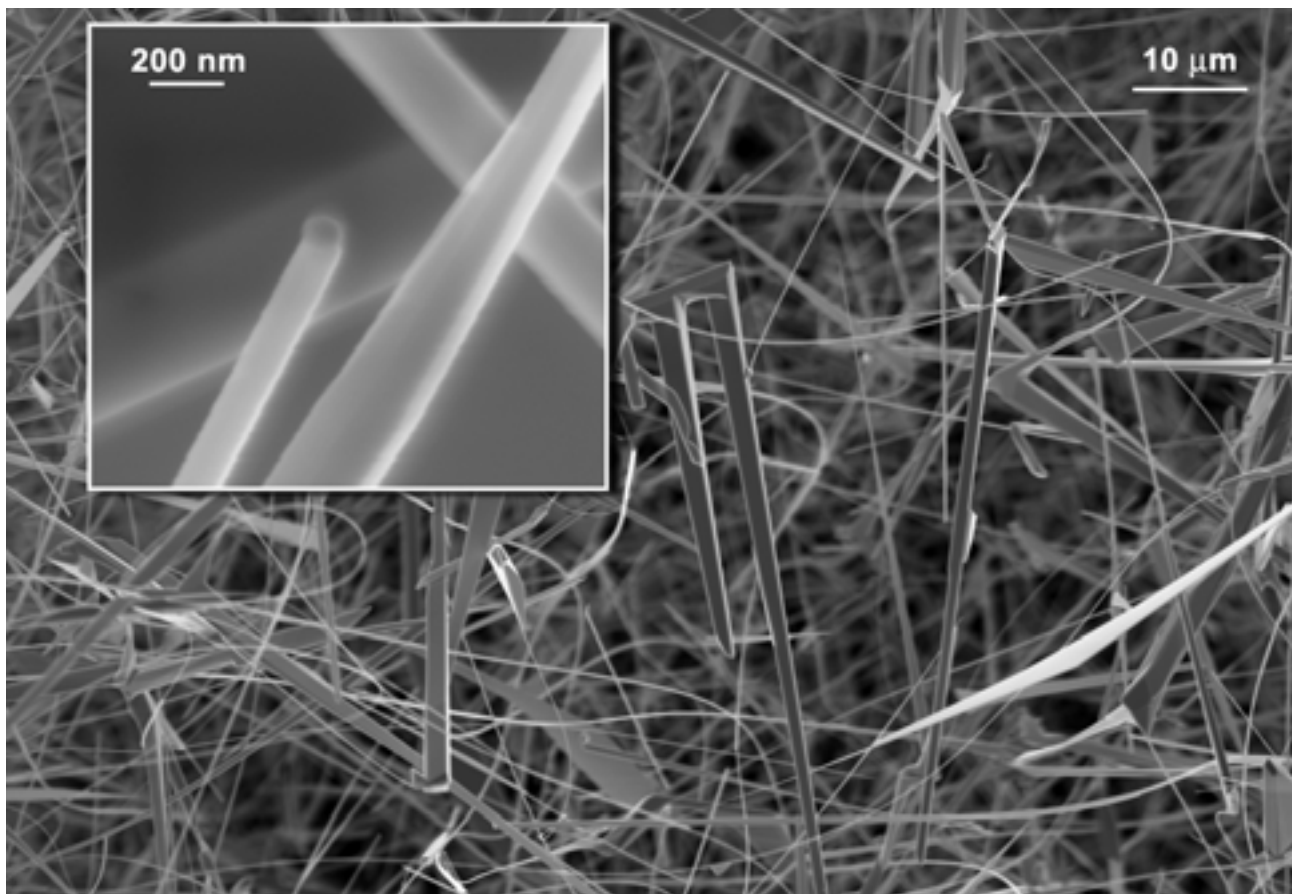
$\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ и $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}$ с полупроводниковыми свойствами (GaN , ZnO , InSb). Несомненная перспективность этого направления связана с развитием химии и физики наносистем, поскольку упорядоченный ансамбль таких нановискеров может рассматриваться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

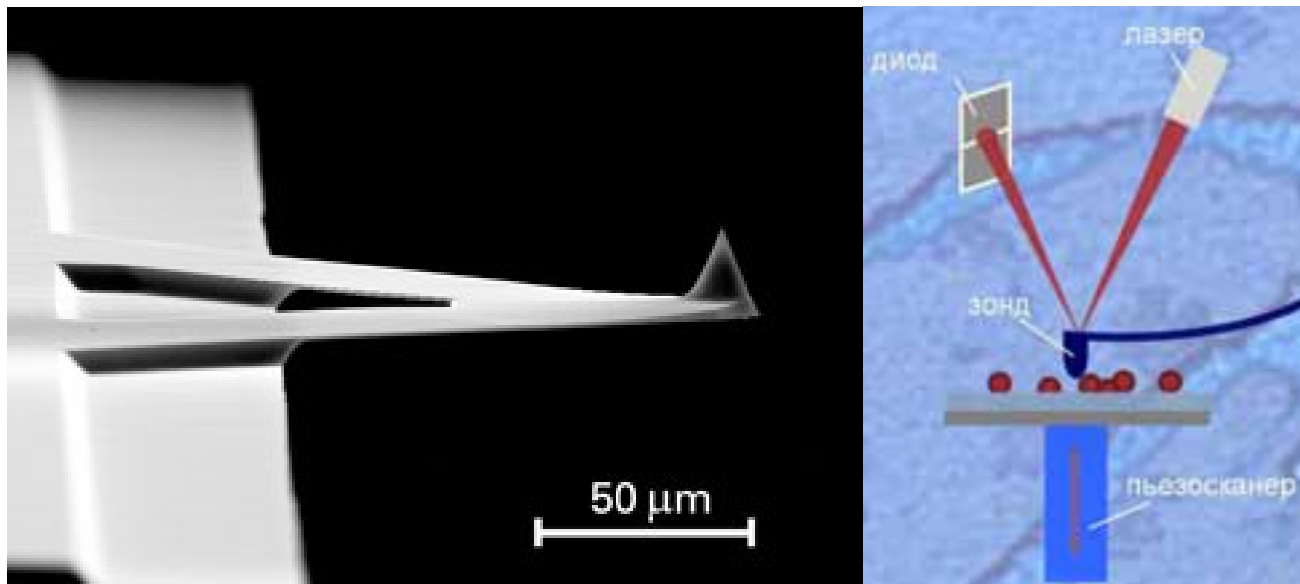
Прогресс в микроэлектронике, медицине и экологии во многом определяется уровнем разработок в области суперионных проводников. Вискеры, при наличии у них особой кристаллической структуры, обуславливающей смешанную электронно-ионную проводимость, возможности интеркаляции – деинтеркаляции и высокой подвижности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

*** финалист IV Всероссийского конкурса «Наука-Обществу 2005»**

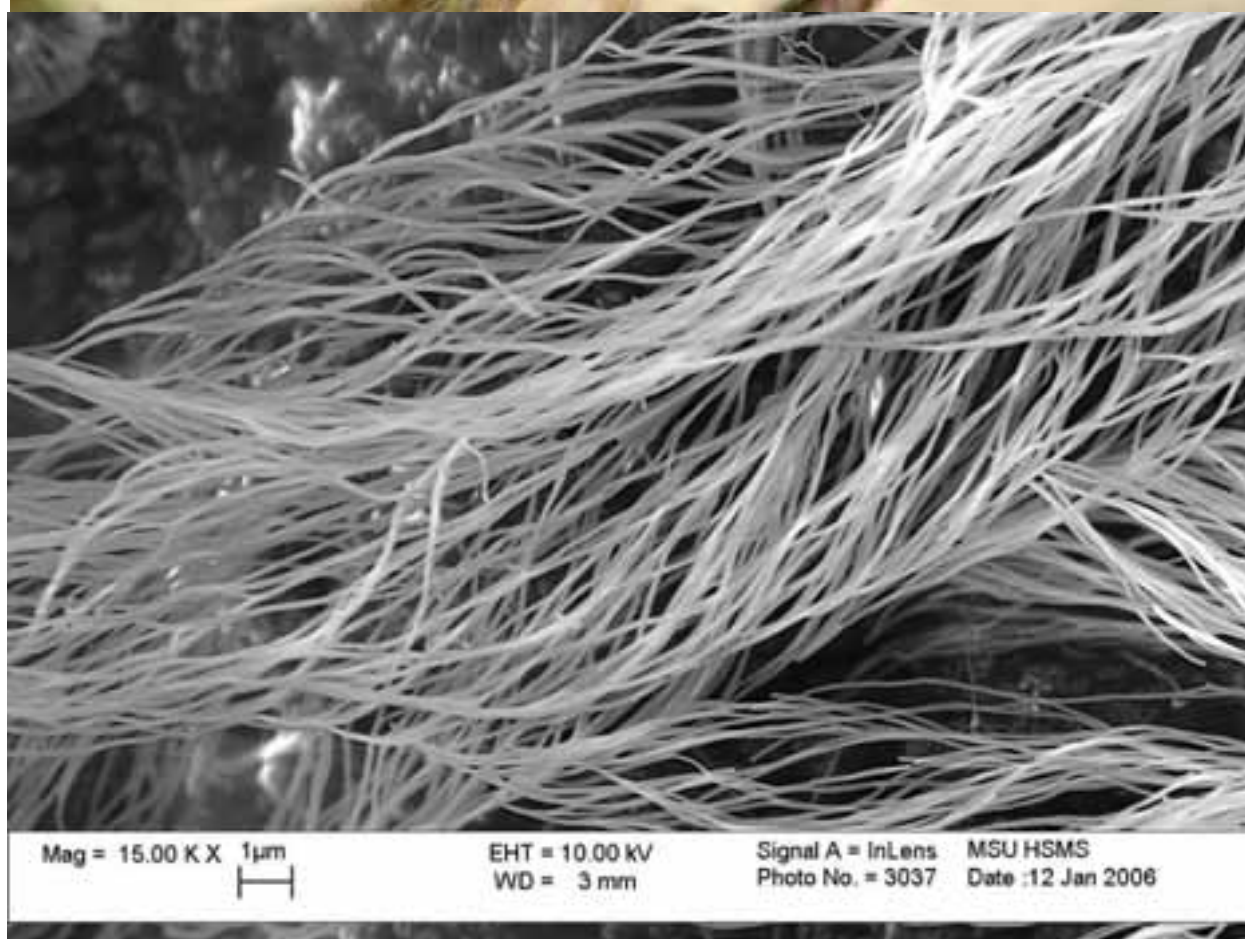




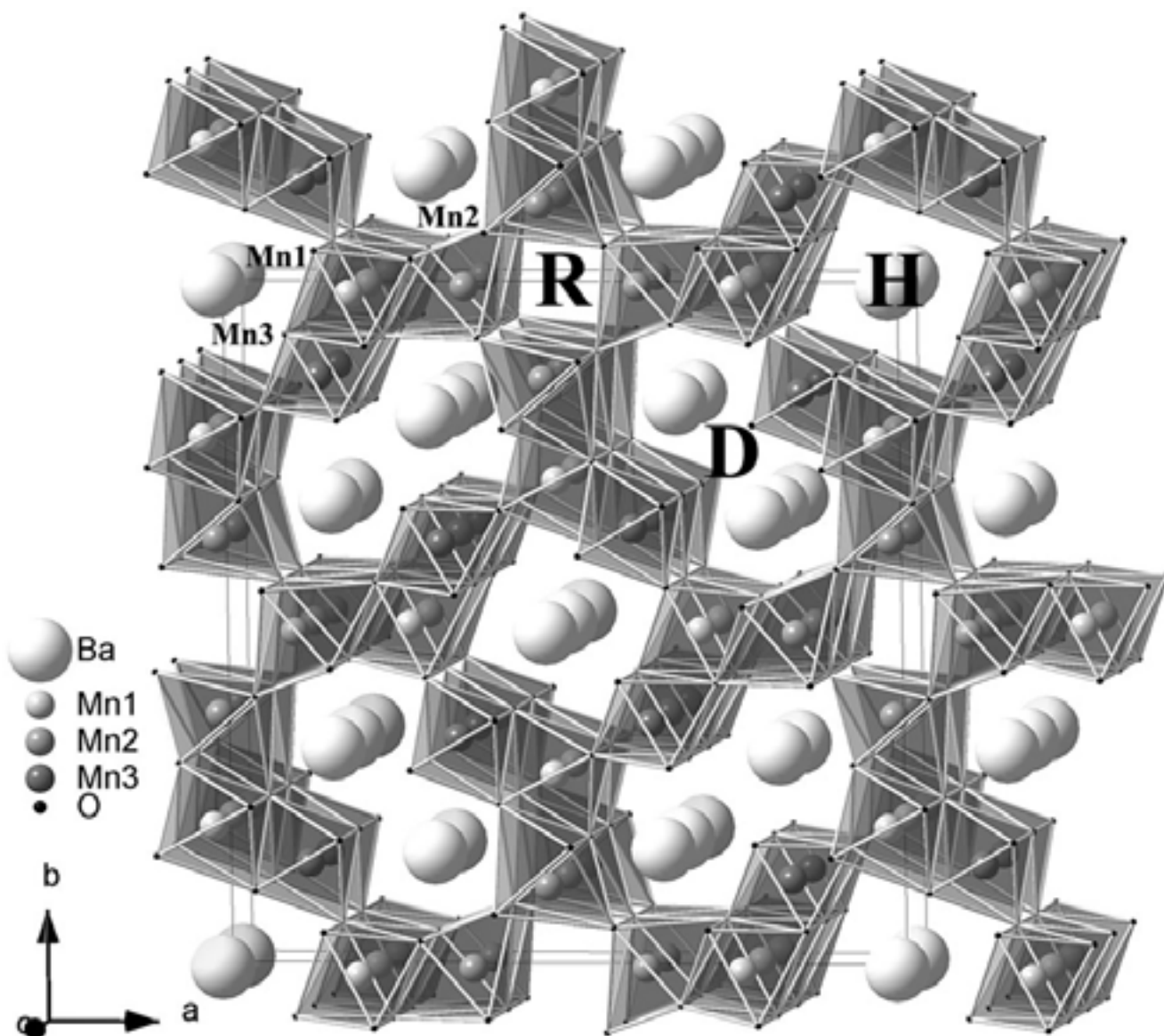
Вискеры SnO_2 , растущие по механизму ПЖК (лаб. неорг. матер. Химфака МГУ) за счет реакции $2\text{SnO} = \text{SnO}_2 + \text{Sn}$



Внешний вид кантилевера для Атомно-Силовой-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))



Кристаллическая структура фазы $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$

Уникальной формой, которую можно сравнить с ватой, мехом или войлоком, обладают кристаллы каркасных фаз голландита $\text{Ba}_{2-x}\text{Mn}_{8-y}\text{O}_{16}$ и $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, 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. $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ 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 скрытых в такой кристаллической структуре и в такой форме кристаллов возможностей огромен.

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.

Е.А.Гудилин, В.В.Кривецкий, Д.М.Иткис
 Фото: Е.А.Гудилин, А.В.Гаршев, А.Г.Вересов

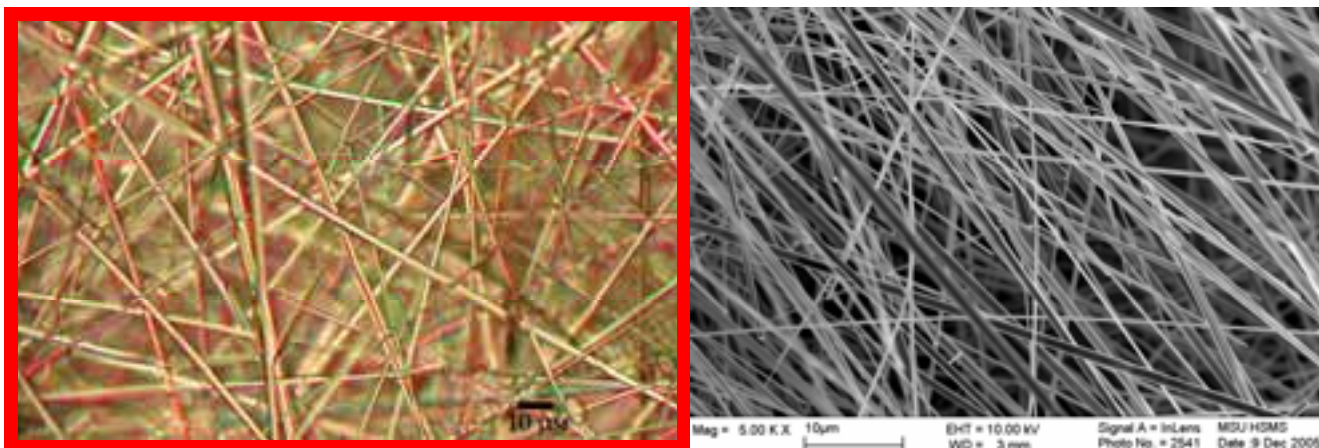
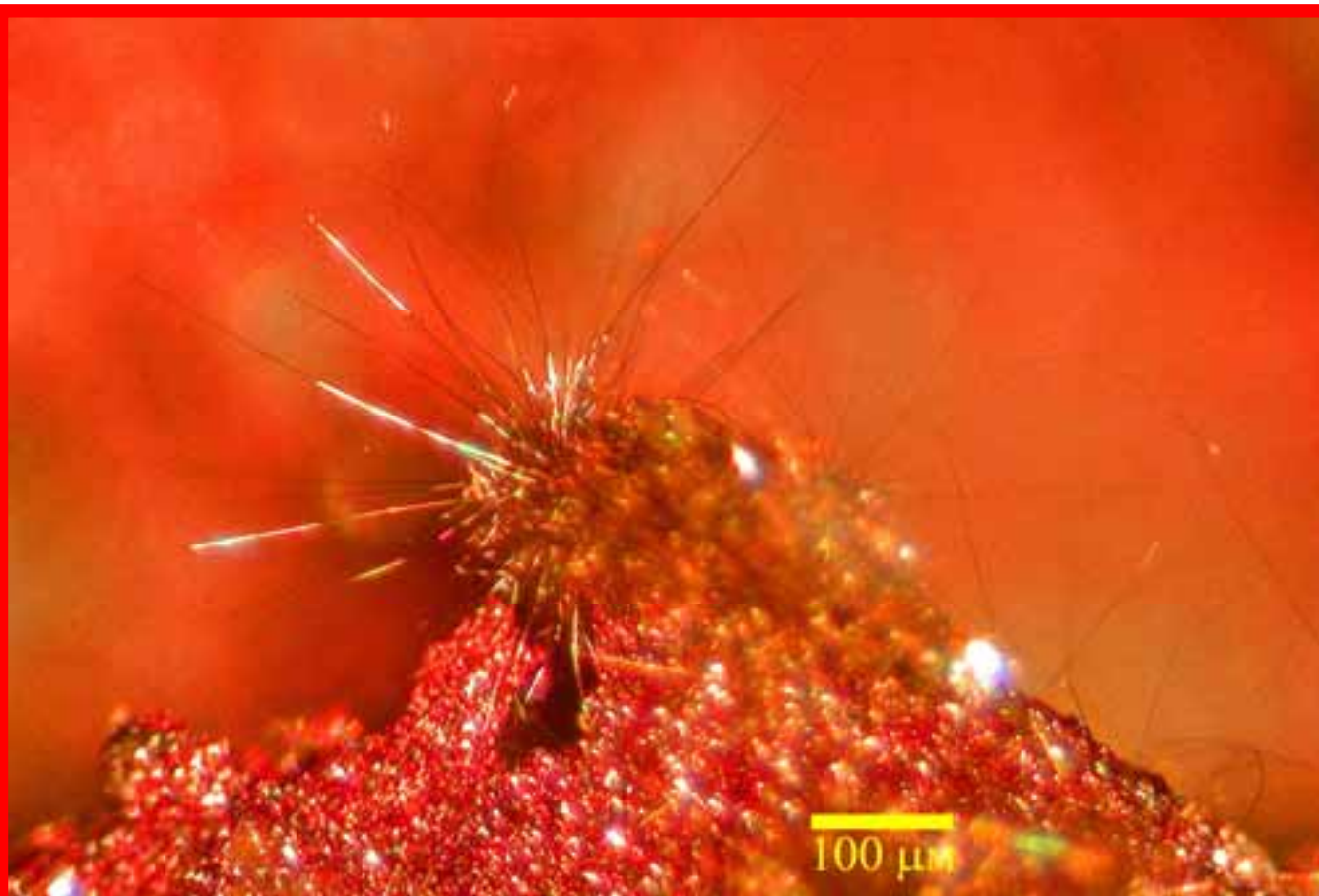
Литература

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

2. E.A.Goodilin, E.A.Pomerantseva, V.V.Krivetsky, D.M.Itkis, J.Hester, Yu.D.Tretyakov, A simple method of growth and lithiation of $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ whiskers, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15.

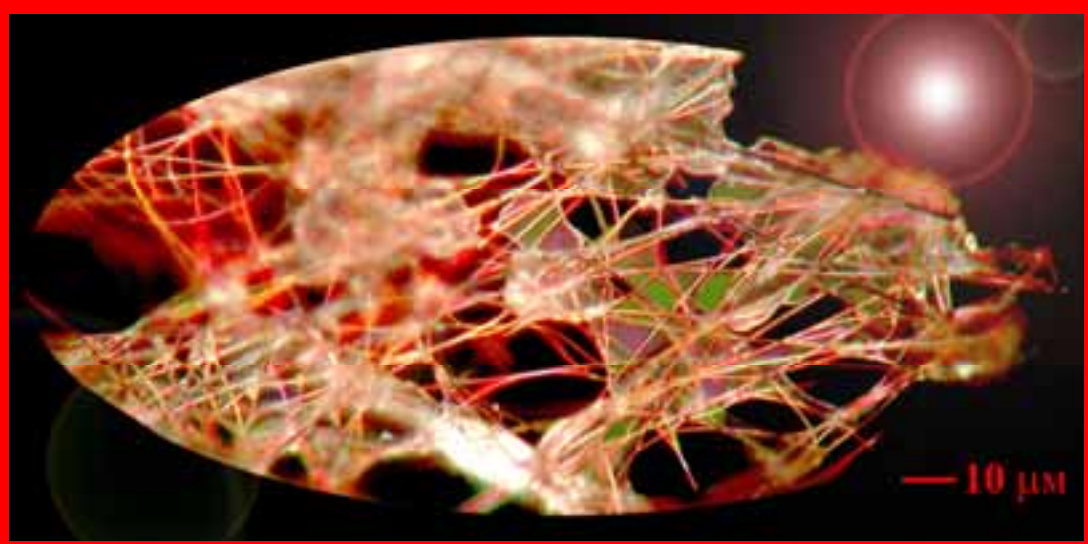
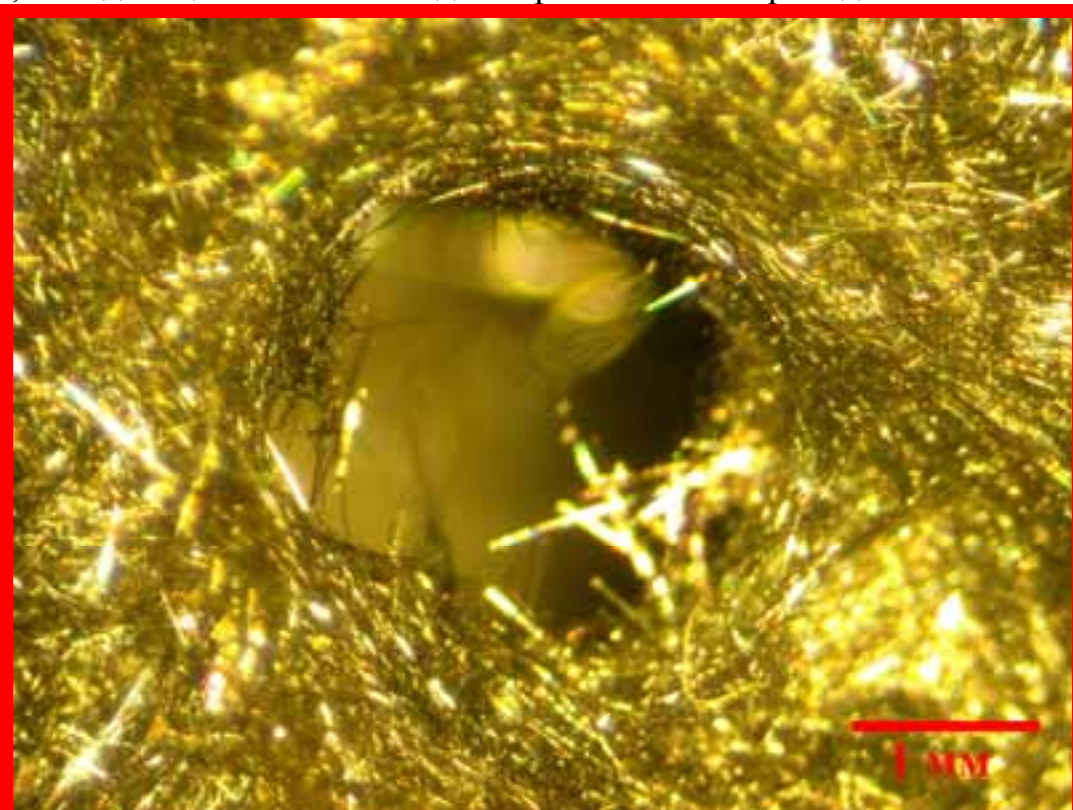


«Беспозвоночное магматического периода». Друза нитевидных кристаллов - вискеро́в манганита $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ с необычной туннельной кристаллической структурой, образовавшихся на коричнево-красных кристаллитах гаусманита Mn_3O_4 при высокотемпературной обработке (950°C , воздух,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



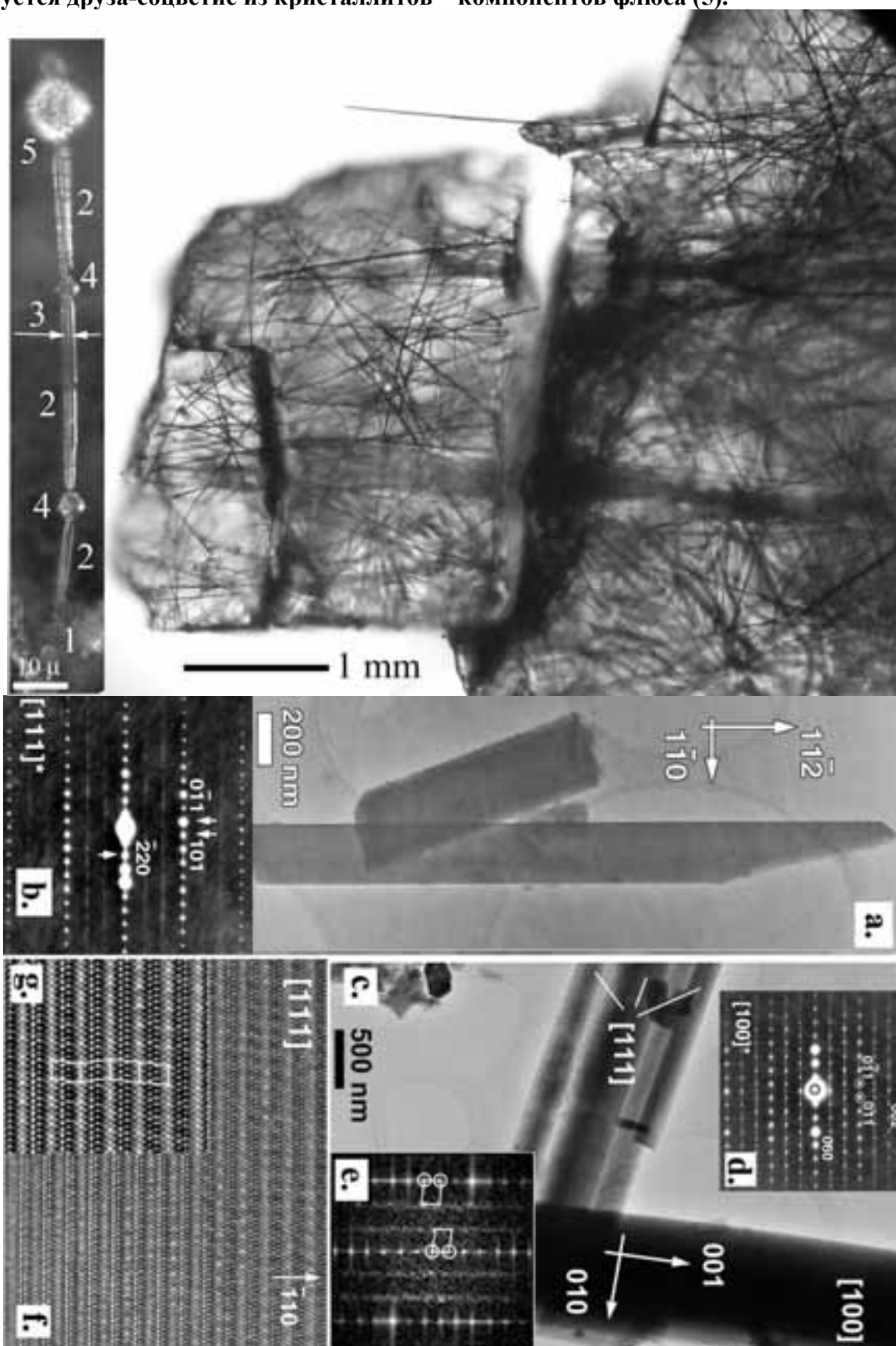
«Монокристаллическая ткань мироздания». Внешний вид «войлока» из манганитных вискеро́в $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$, которые потенциально рассматриваются в качестве одномерных (супер)ионных проводников. (оптическая микроскопия, металлографический микроскоп *Eclipse 600pol* (Nikon), Япония). 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, бинокулярная лупа Ломо - Стерео МХ-4, Россия). 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, Eclipse 600pol (Nikon), Япония, обработка изображения в Adobe Photoshop CS2). «Прожилки» образованы манганитными вискерами, а разноцветные «перепонки» - тонкой пленкой затвердевшего хлоридного расплава, радужный цвет которого возникает из-за интерференции света (подобно окраске мыльного пузыря).

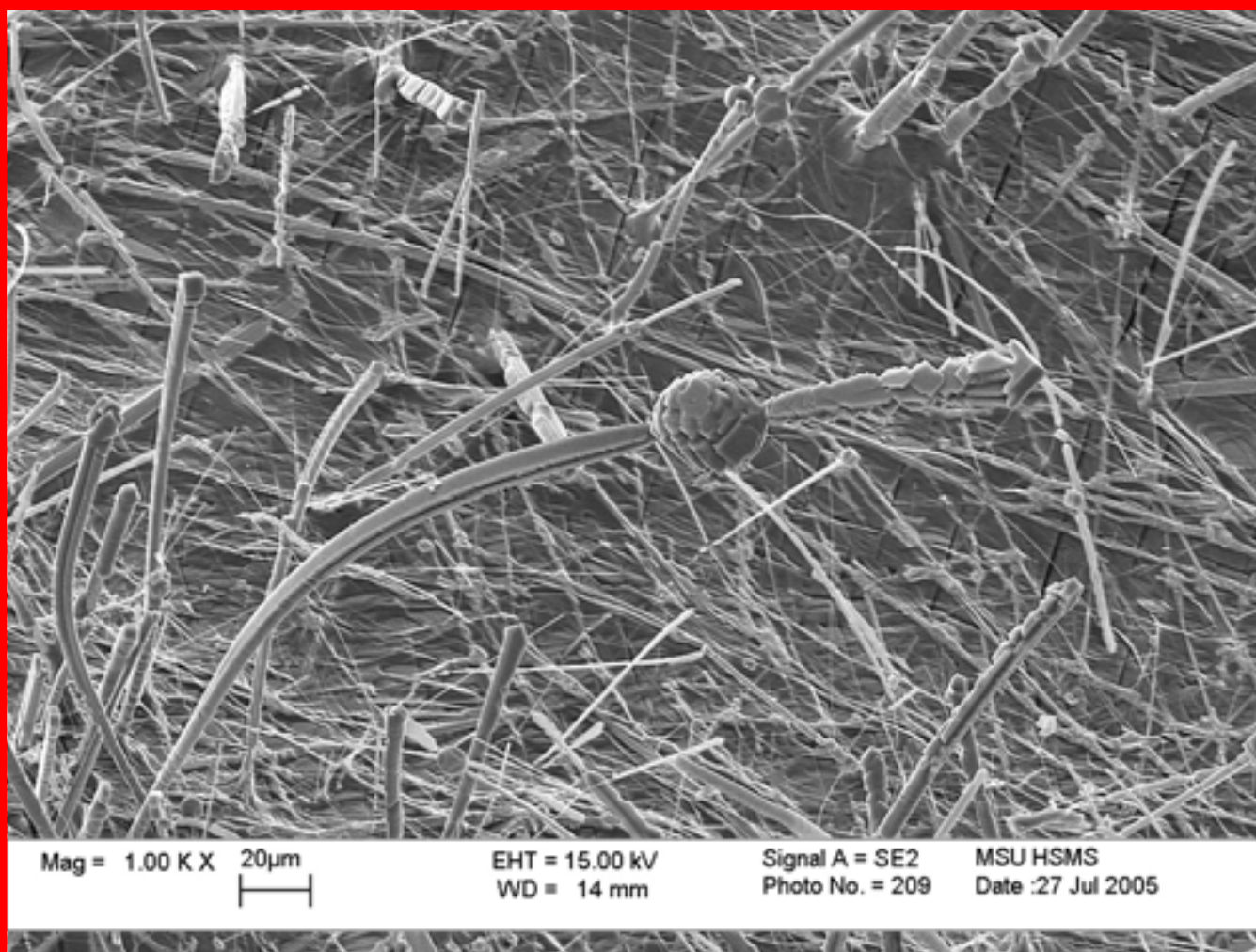
Рост колоний нитевидных кристаллов происходит внутри поверхностного слоя хлоридного расплава. После охлаждения и кристаллизации расплава манганитные нитевидные кристаллы буквально пронизывают сформировавшиеся при охлаждении прозрачные кристаллы соли – хлорида. Часто образуются своеобразные «цветы», состоящие 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).

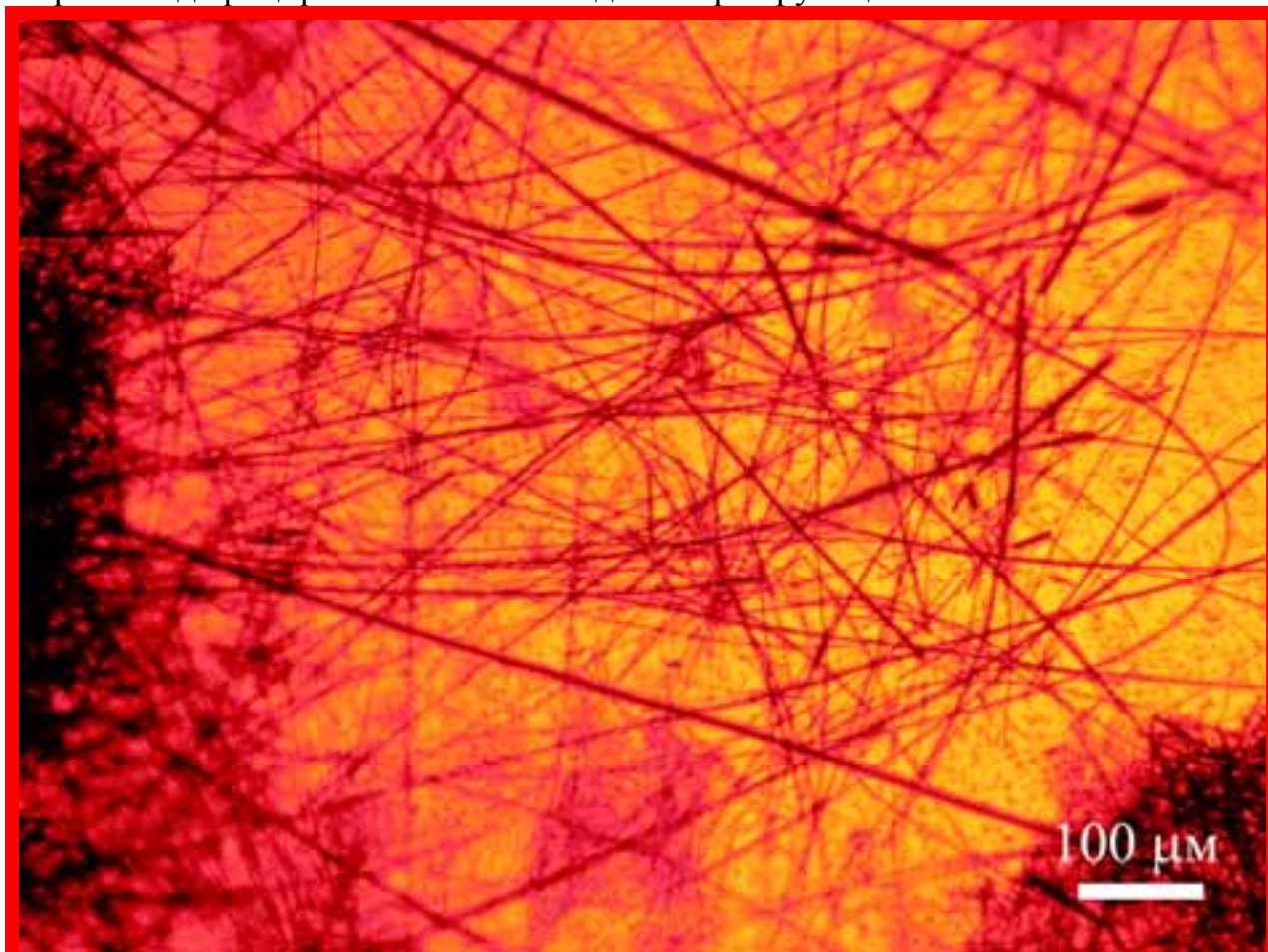


«Указатели микрокосмоса». Минеральные волокна $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ в капсуле из хлоридного флюса. (цифровая сканирующая электронная микроскопия, *Leo Supra 50 VP*) Фантазмагорические миниатюрные стрелки и остальные необычные фигуры роста обусловлены конденсацией хлорида калия KCl из паровой фазы на нитевидные 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».



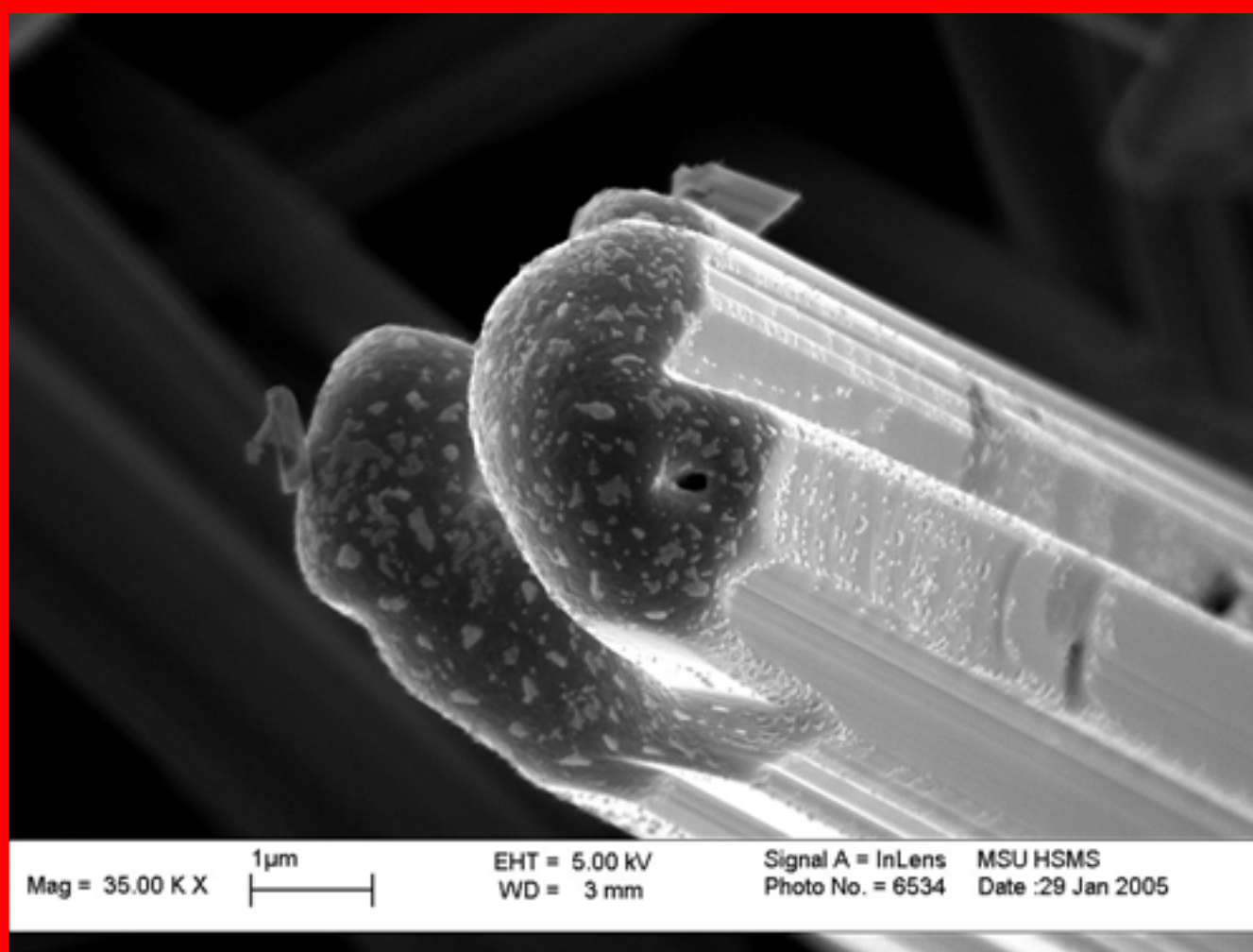
Предполагаемый механизм роста вискеро́в.

«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, Eclipse 600pol (Nikon), Япония). 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.

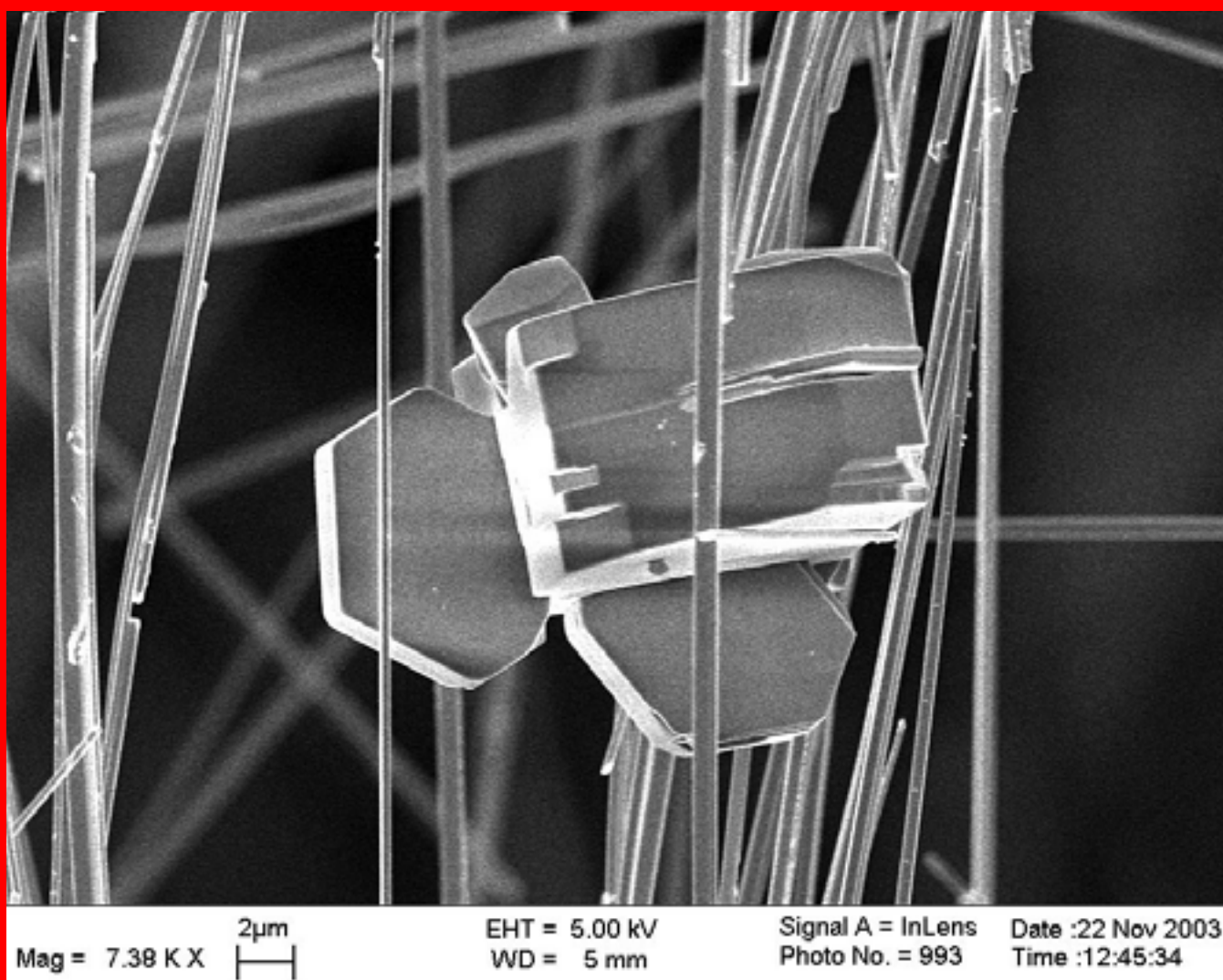
“Кристалл из капли”. Рост вискеро́в по механизму пар-жидкость кристалл (фаза $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$). (цифровая растровая электронная микроскопия, *Leo Supra 50 VP*, Германия) Показан торец кристалла, который выглядит оплавленным, но на самом деле является местом, где расположена капля расплава, в которой растворяется ростовой компонент, переносимый 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, *Leo Supra 50 VP*, Германия). 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



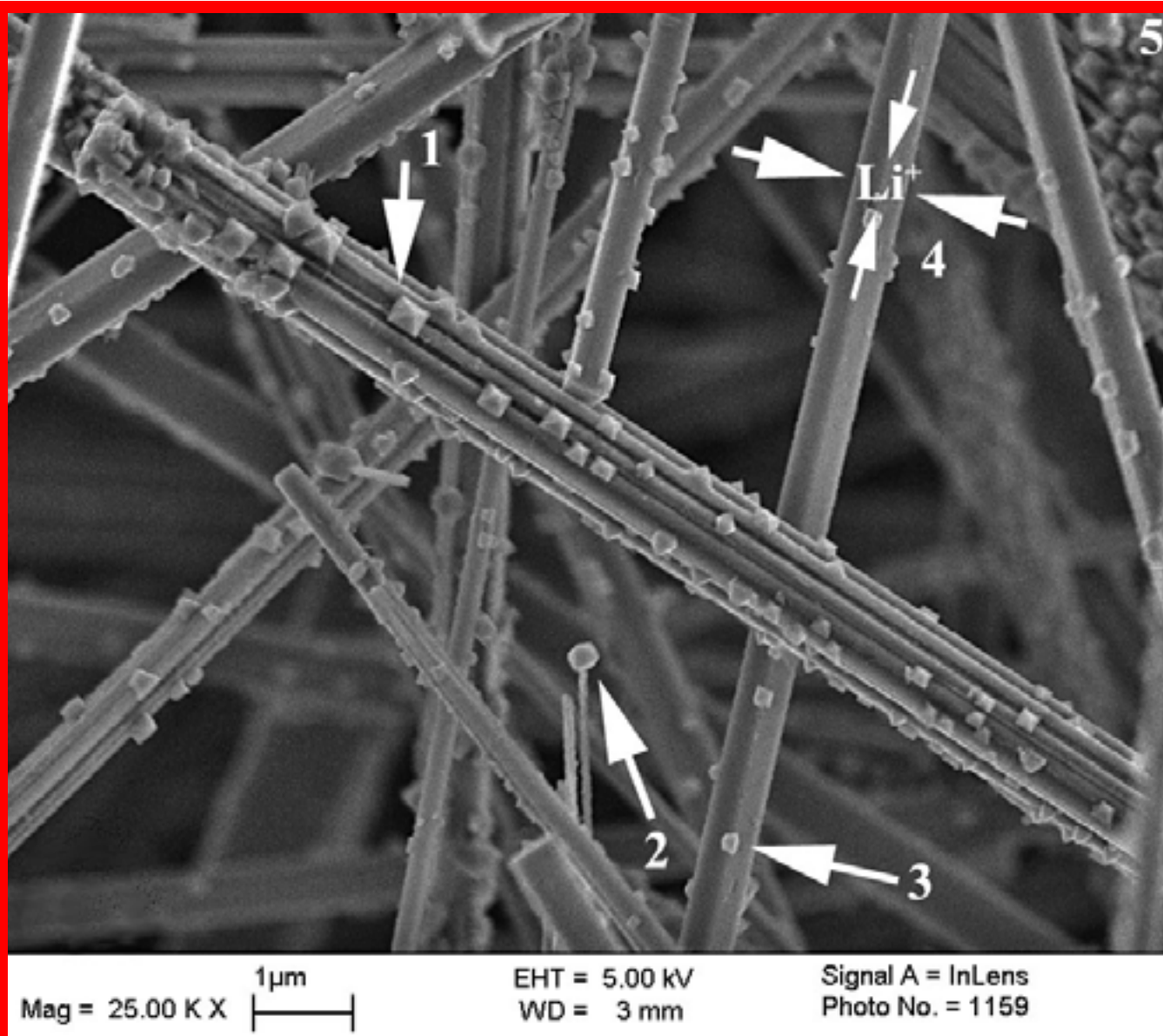
– обладают суперионной проводимостью по литию, однако вискеры обладают существенно более высокими деформационно-прочностными характеристиками, а также высокой кристаллографической анизотропией.



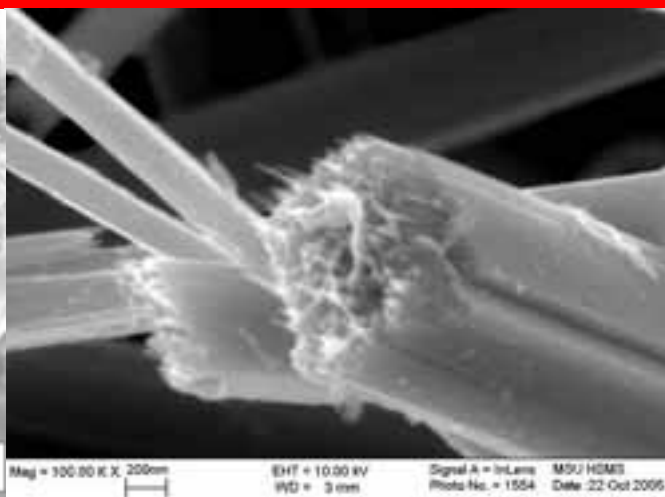
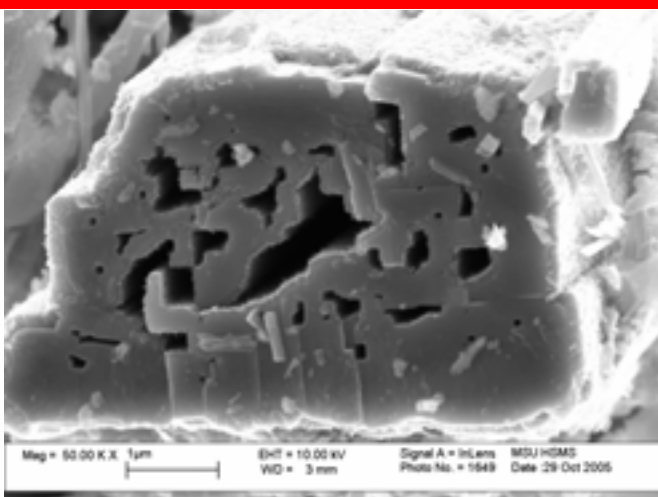
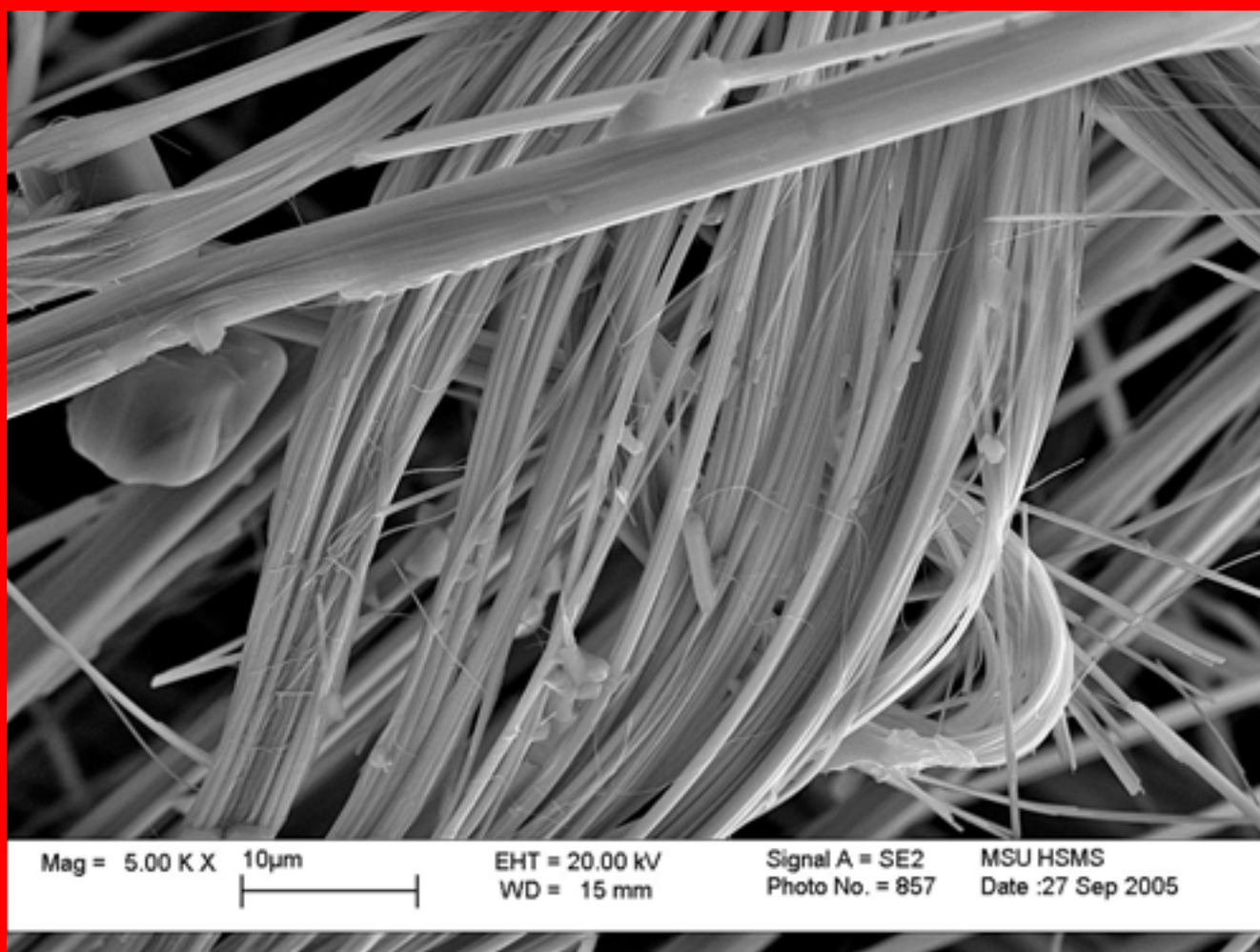
«Шпинельная тля». «Графозпитаксия» литий-марганцевой шпинели (октаэдрические кристаллиты) на псевдомонокристаллических вискерах одномерных суперионных проводников с композитной туннельной структурой $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$. (цифровая сканирующая электронная микроскопия, микроскоп *Leo Supra 50 VP*) Нитевидные кристаллы манганита выдерживались в «расплаве» нитрата лития при 300°C . При этом за счет ионного обмена часть ионов бария переходила в расплав, а вместо них в кристаллическую структуру вискероов входило эквивалентное количество ионов лития, обеспечивающих ионную проводимость по Li^+ . Одновременно протекала химическая реакция, связанная с частичным растворением вещества нитевидных кристаллов в расплаве. Это явление приводило к травлению поверхности вискероов и выявило их псевдомонокристаллическую структуру – каждый вискер представляет собой «пучок» параллельно сросшихся (наслоившихся друг на друга) тонких вискероов. Образование октаэдрических кристаллов шпинели на поверхности вискероов происходит из-за того, что диффузионные потоки максимальны на границе раздела «вискер – расплав», поэтому поверхность вискероов обогащена максимальным количеством ионов лития. Небольшой размер ионов лития и



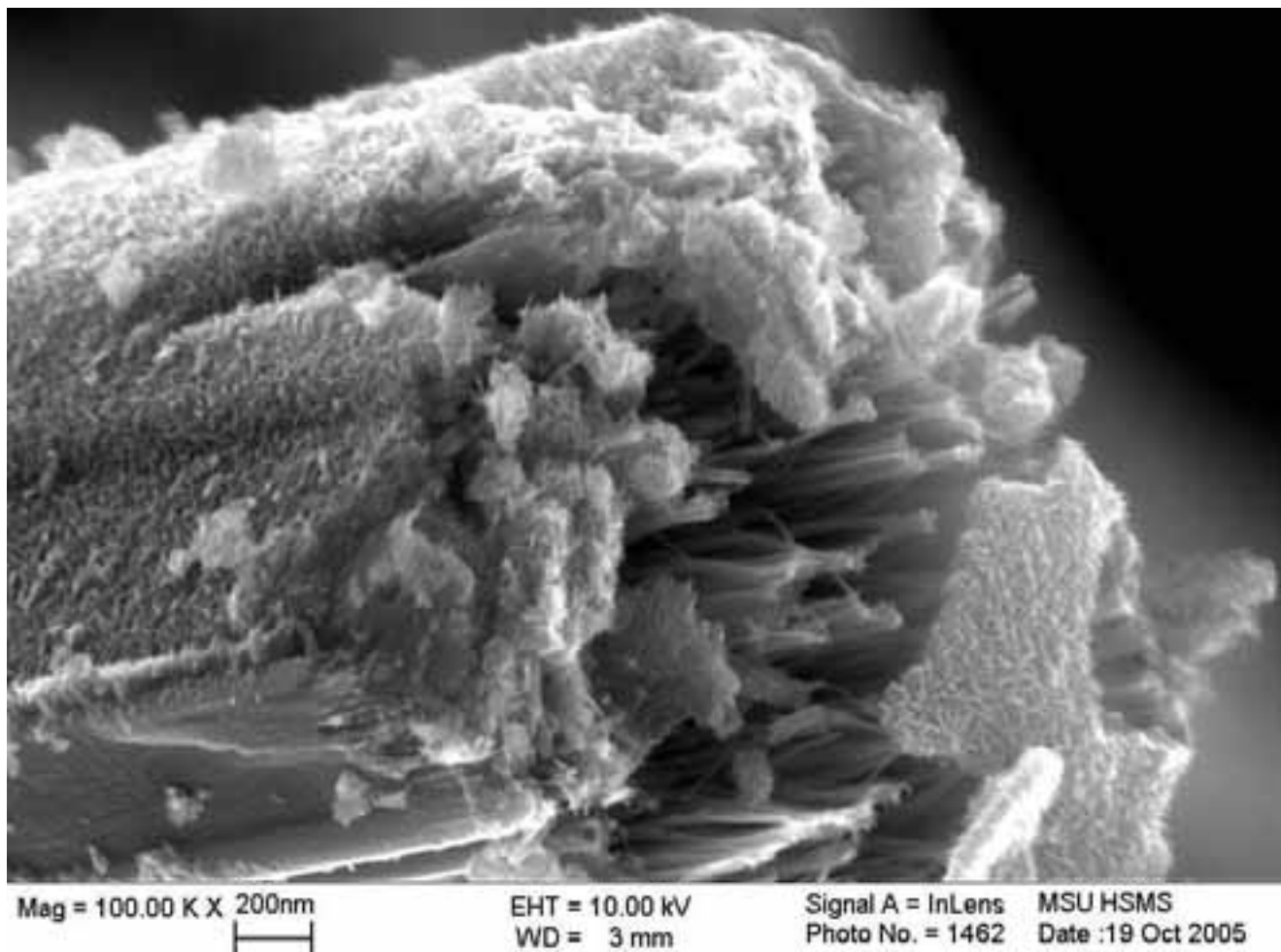
аномально высокое отношение заряд / радиус для Li^+ приводит к деформации окружающих полиэдров MnO_6 в фазе $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ таким образом, что «рыхлая» туннельная структура этой фазы с внедренными ионами лития становится нестабильной и, в конечном итоге, формируется фаза литий-содержащей шпинели с более «компактной» элементарной ячейкой («тля»). За счет гетерогенного зародышеобразования кристаллы шпинели образуются именно на поверхности нитевидных кристаллов, при этом они ориентированы вдоль канавок травления. Наблюдение «естественного» эффекта графоэпитаксии на микроуровне – упорядочение ансамбля кристаллитов на полосчатом рельефе поверхности нитевидных кристаллов, возникшем из-за травления расплавом закономерно сросшихся нитевидных 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, *Leo Supra 50 VP*, Германия) Впервые наблюдавшееся расщепление висковеров на очень тонкие нити и их изгиб, который просто невозможен для обычных, объемных кристаллов, обусловлены существенными изменениями параметров решетки и возникновением чудовищных 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, Leo Supra 50 VP, Германия*) 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 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.

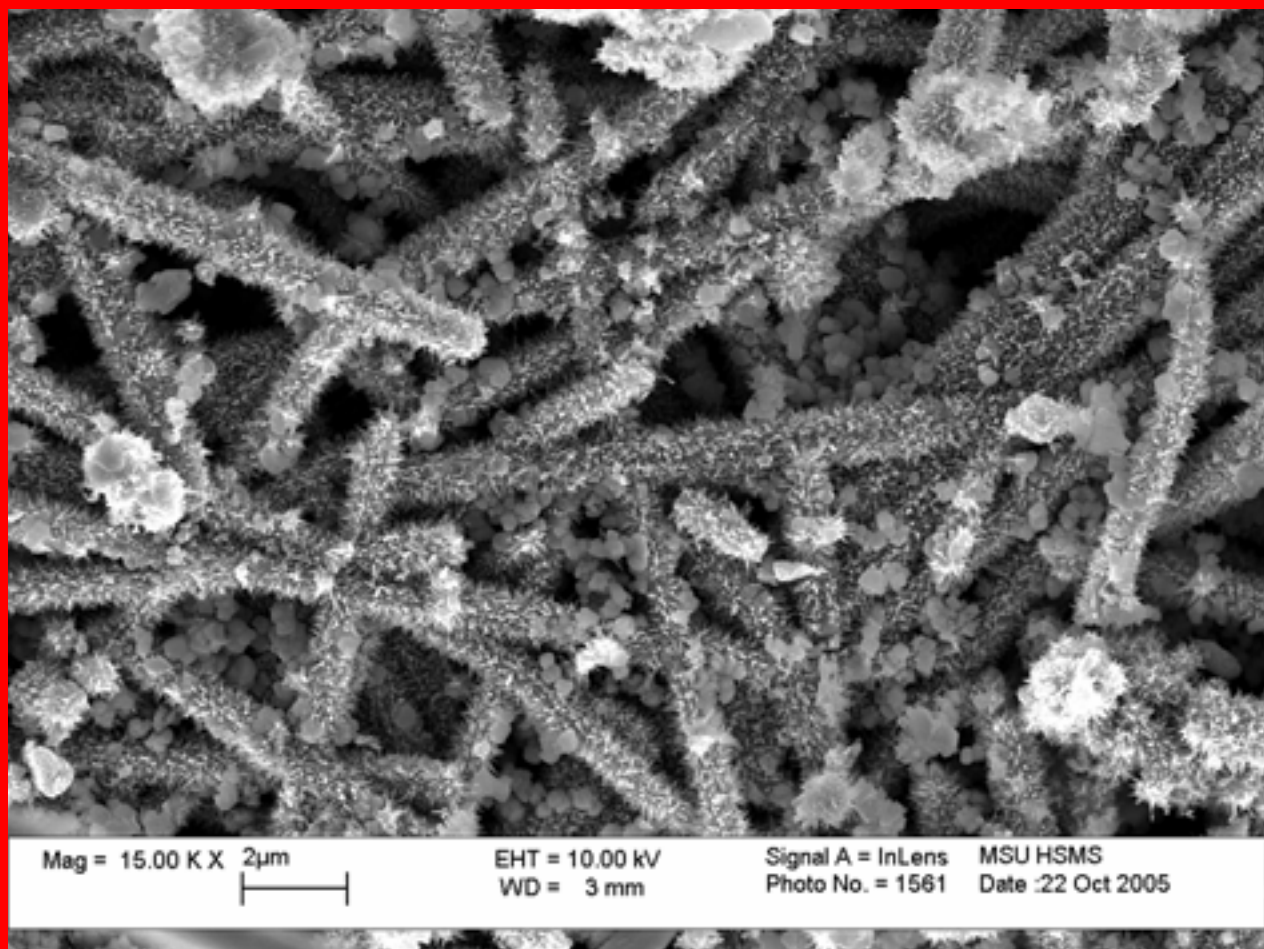
а. «Неорганические гусеницы» (общий вид, ув. 15 тыс. раз).

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

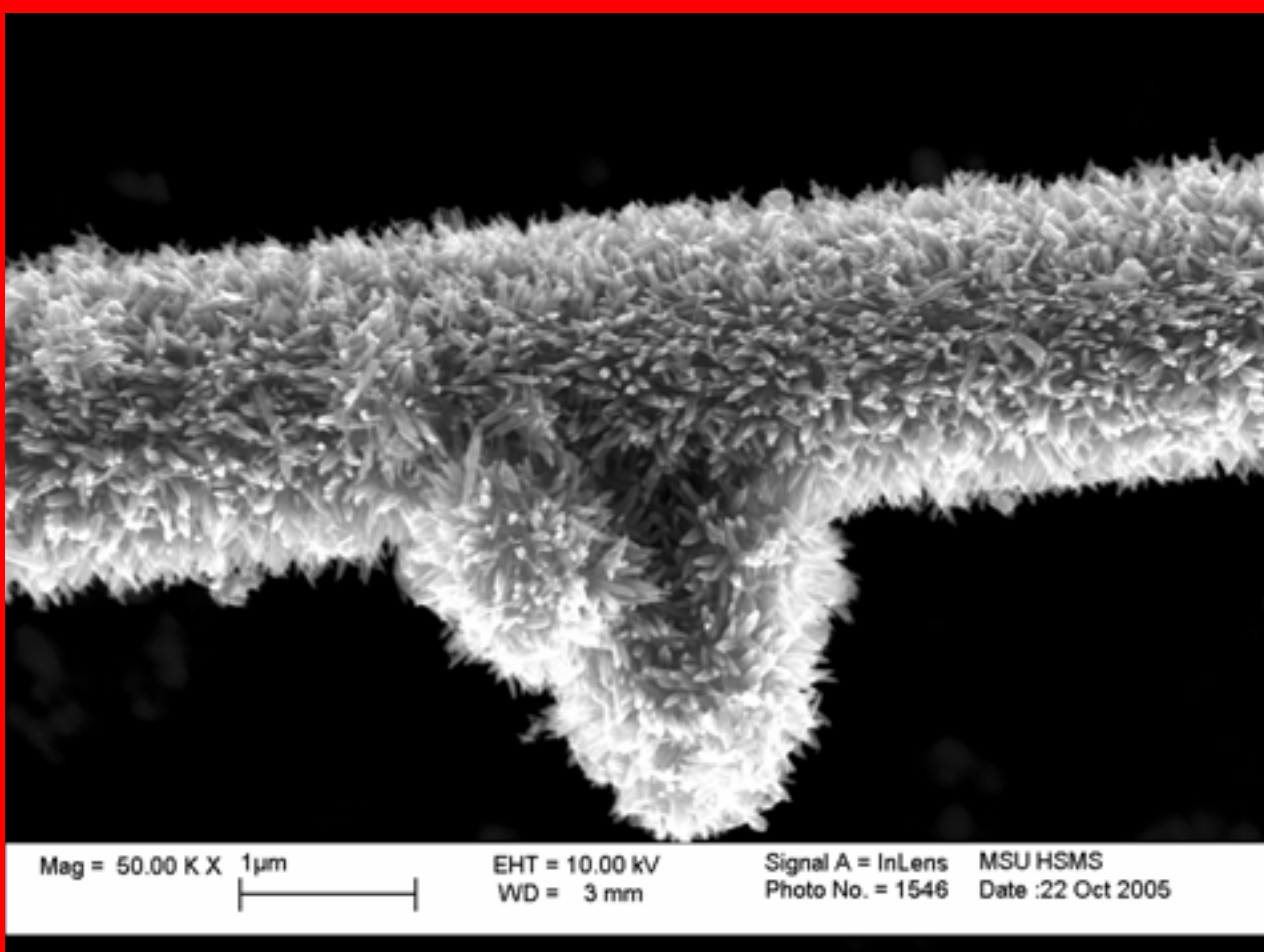
в. “Нанокристаллический кактус” (друза-«цветок» нанокристаллов на поверхности вискера, разрешение близко к максимально возможному для сканирующих микроскопов, ув. 350 тыс. раз!).

г. “Инопланетянин микромира” (другой вискер, видна структура сросстка – псевдомонокристаллического вискера, а также толщина поверхностного слоя нанокристаллитов).



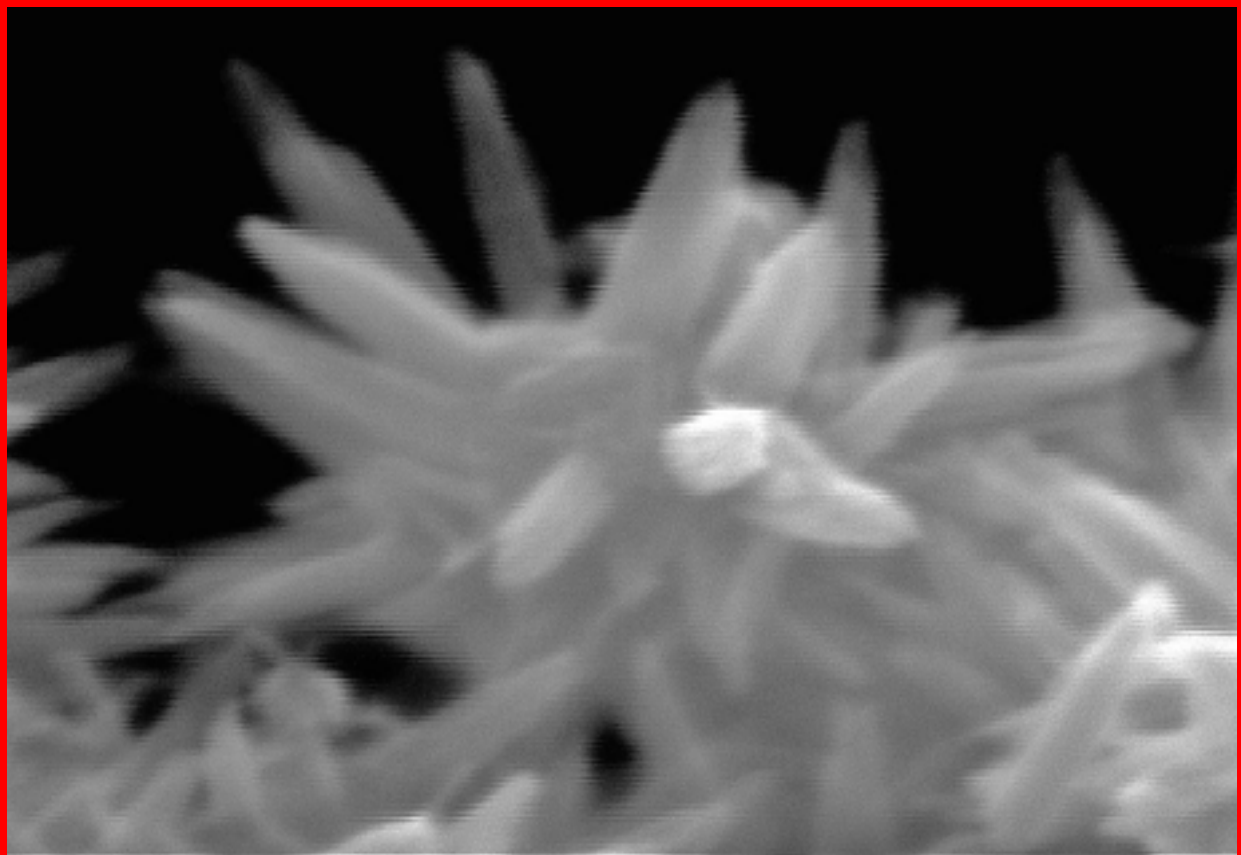


a.

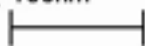


b.





Mag = 350.00 K X 100nm

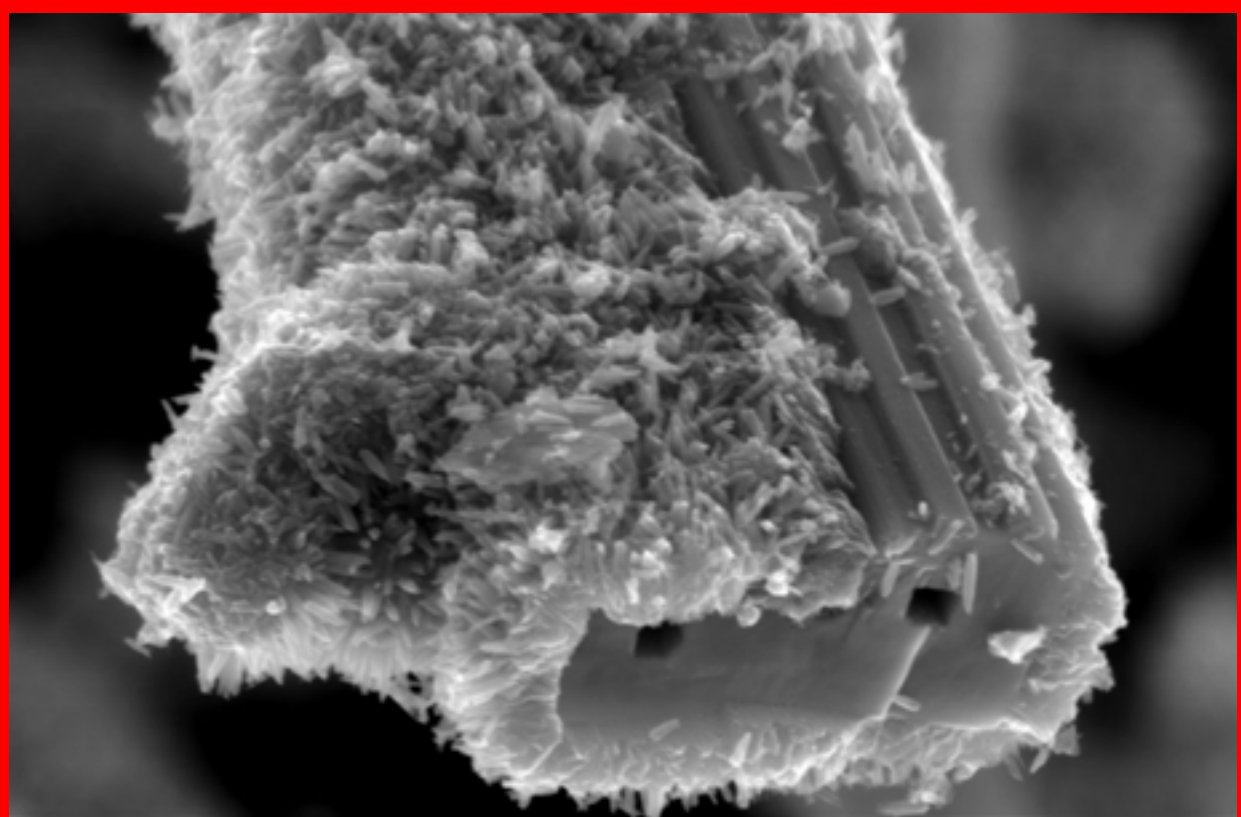


EHT = 10.00 kV
WD = 3 mm

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

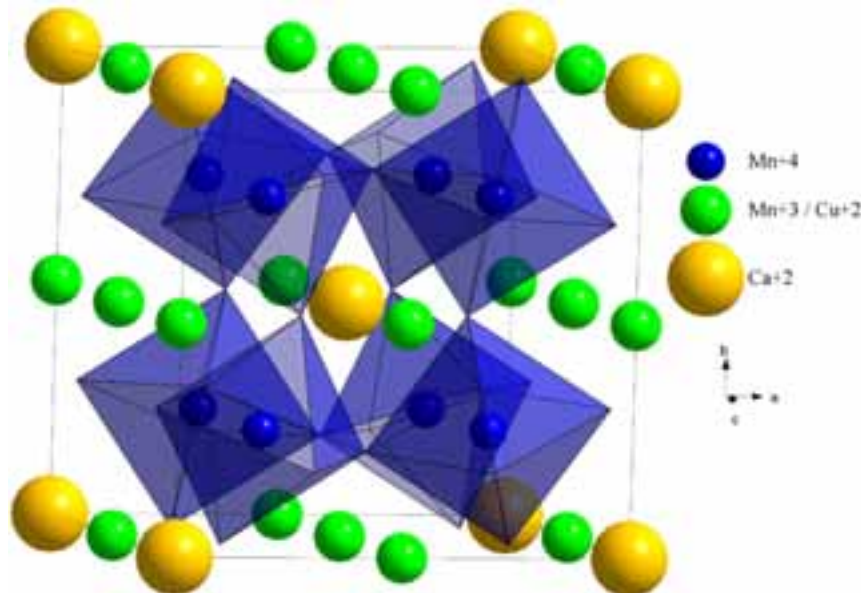
Γ.



Манганиты для спинтроники*

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 пироклора $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 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 A и A' . 12-ти координированная позиция A занята катионами Ca^{2+} , а в позиции A' 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.

Подобные материалы могут иметь большое значение для развивающегося в последнее время направления исследований, связанного с развитием спинтроники - новой, альтернативной «микроэлектроникой», использующей спиновые свойства электронов.

Е.А.Гудилин, А.Е.Чеканова, О.С.Волкова
Фото: А.Г.Вересов

Литература:

1. Z. Zeng, M.Greenblatt, J.E. Sunstrom, M.Croft, S.Khalid // *J. Solid State Chem.* v.147, pp. 185-198 (1999).
2. Е.А.Померантсева, D.M.Itkis, Е.А.Гудилин, J.G.Noudem, M.V.Lobanov, M.Greenblatt, Y.D.Tretyakov, Homogeneity field

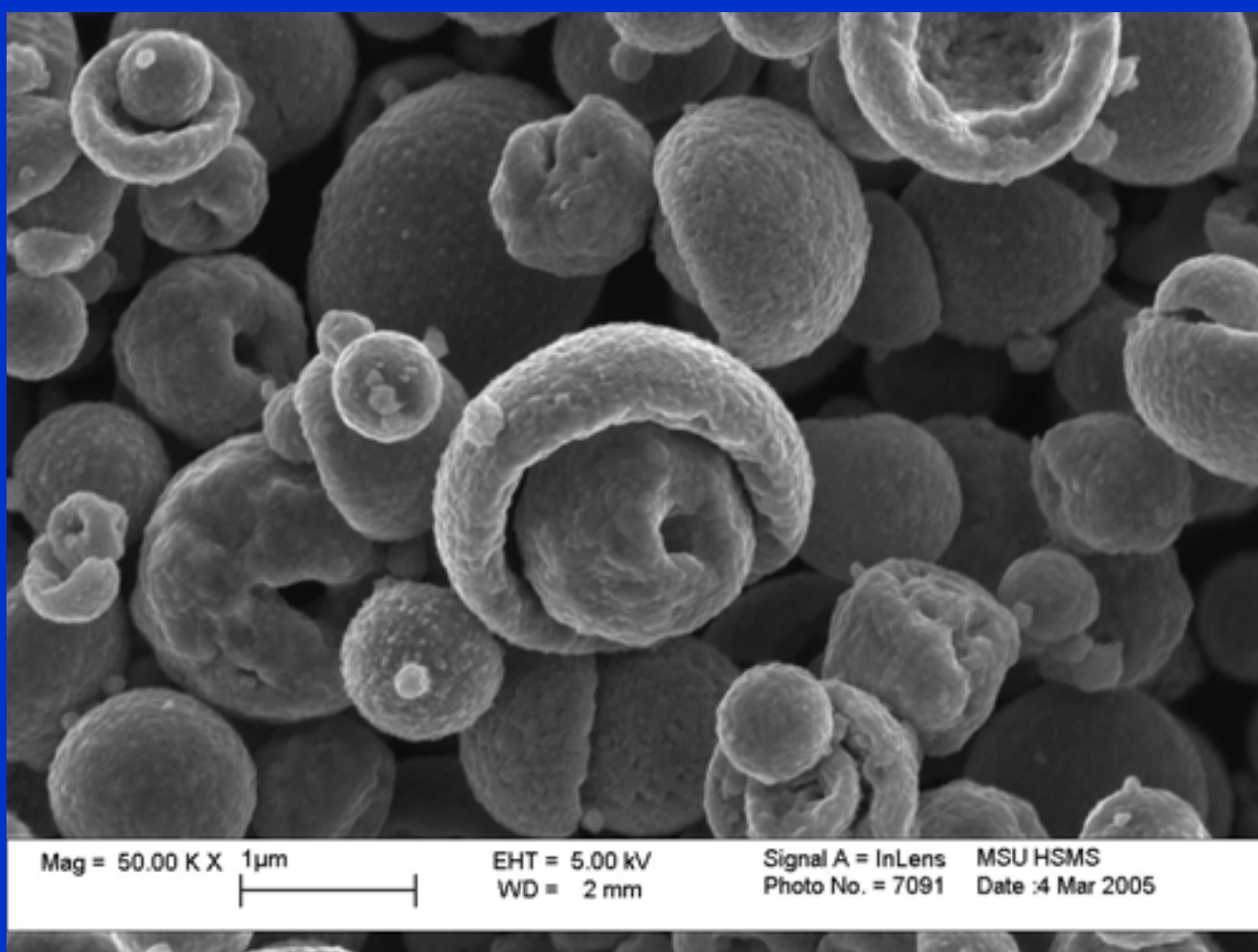
and magnetoresistance of the $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Cu})_7\text{O}_{12}$ solid solution prepared in oxygen, *J.Mater.Chem.*, 2004, v.14, pp.1150 – 1156

3. O.S.Volkova, Е.А.Goodilin, А.Е.Chekanova, А.Г.Veresev, А.В.Knot'ko, А.Н.Vasiliev, Y.D.Tretyakov, Magnetoresistive “necked-grain” $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ ceramics prepared by ultrasonic aerosol spray pyrolysis, *Mend.Comm.*, 2005, n.5, pp.131-133.

* финалист IV Всероссийского конкурса «Наука-Обществу 2005»

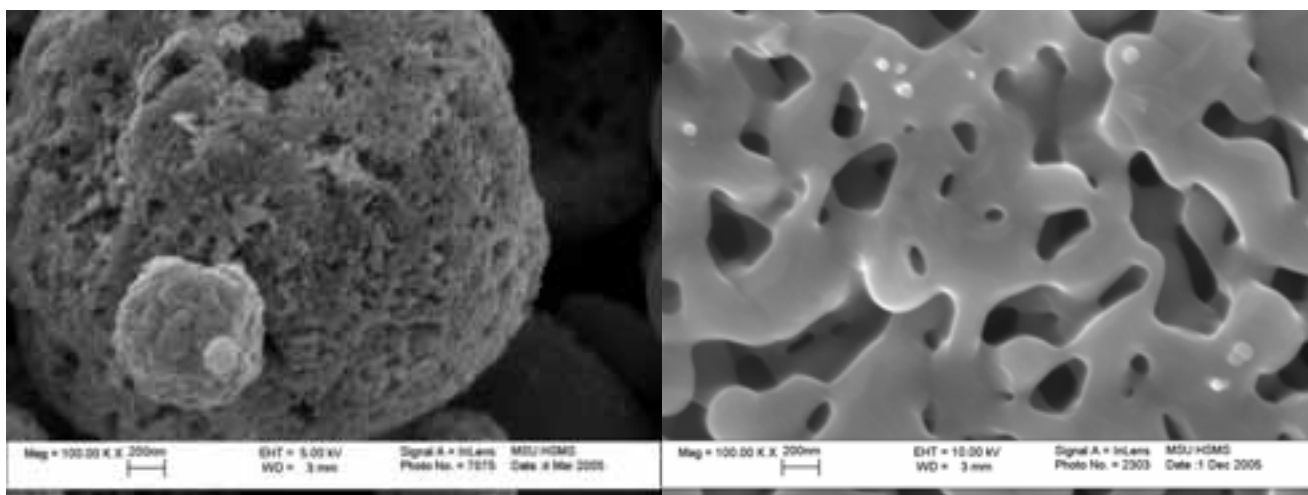
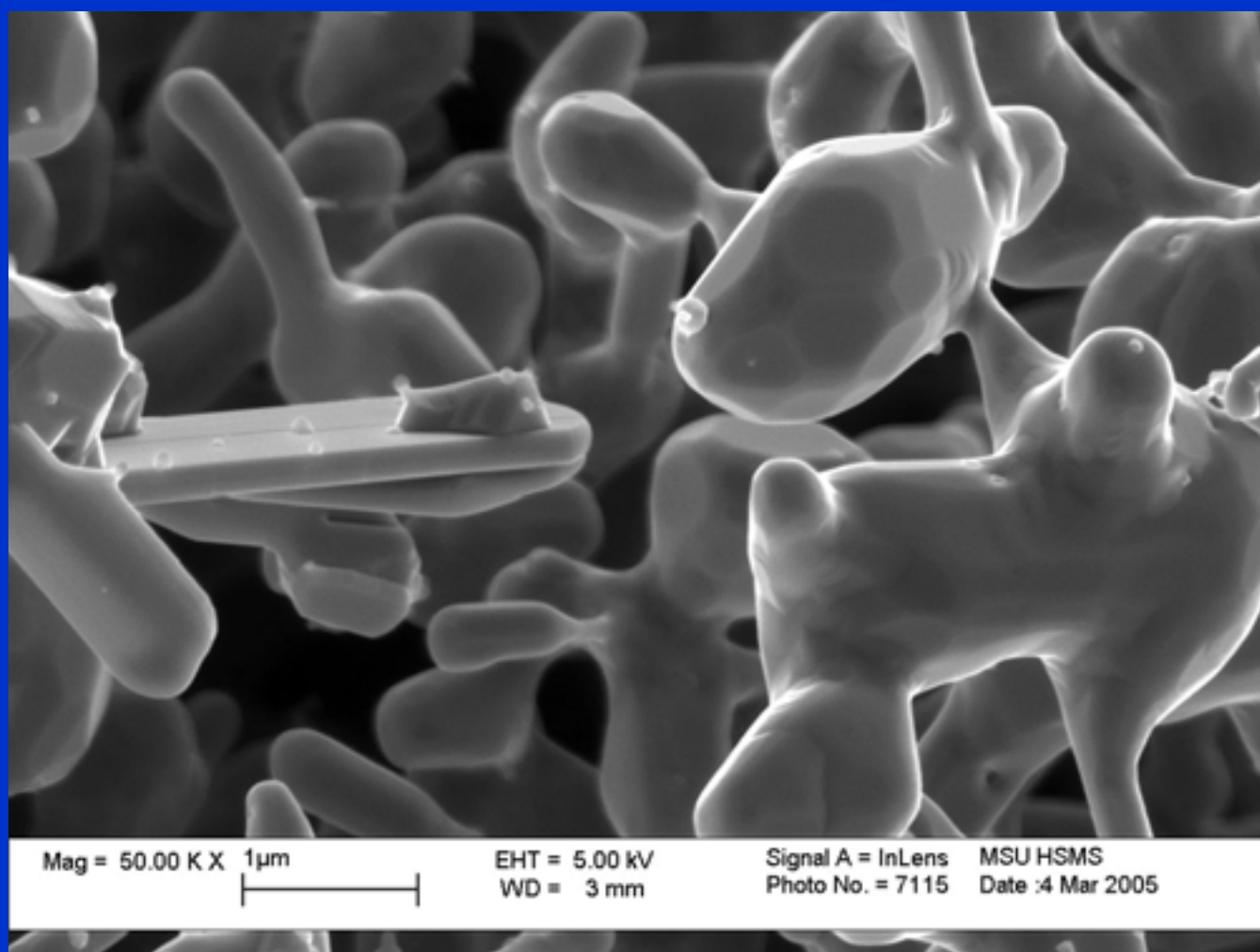


«Аэрозольные грибочки». Полые деформированные микросферы, являющиеся продуктом пиролиза ультразвукового аэрозоля («тумана»), состоявшего из микрокапель раствора нитратов кальция, марганца и меди с размерами 1-5 микрон. Микросферы образуются за счет испарения воды из капель при прохождении «тумана» через горячую зону (850-950⁰С) в течение 2-5 секунд. (*цифровая растровая электронная микроскопия, Leo Supra 50 VP, Германия*). Метод привел к получению высокодисперсных, реакционноспособных порошков для получения сложных перовскитоподобных манганитов с 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, Leo Supra 50 VP, Германия*). Огранка зерен-«клубней» и формирование плоских кристаллитов связаны с участием в процессах рекристаллизации 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).

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 вожделенной “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).

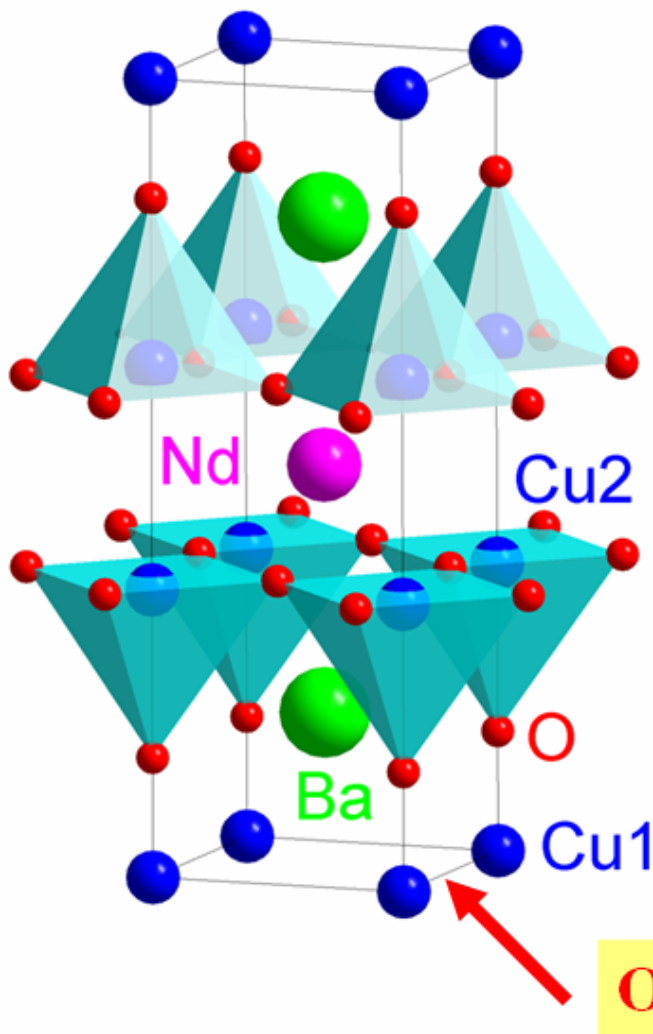
Вскоре стало ясно, что именно ВТСП-материалы могут быть принципиально использованы (наяву, а не в фантастическом романе!) во множестве технологических

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.

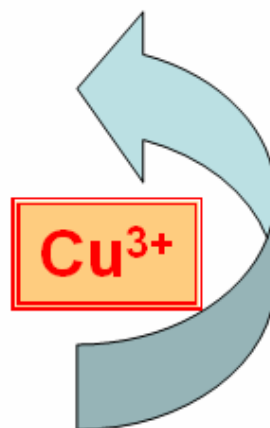
Наиболее многообещающий способ приготовления современных “кейворитов” (а ВТСП-керамик с различной структурой и свойствами создано теперь несколько десятков) родился на стыке химии, физики и материаловедения. Секрет заключается не столько в получении ВТСП-вещества, сколько в создании на его основе определенного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

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, презируя силу всемирного тяготения.

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

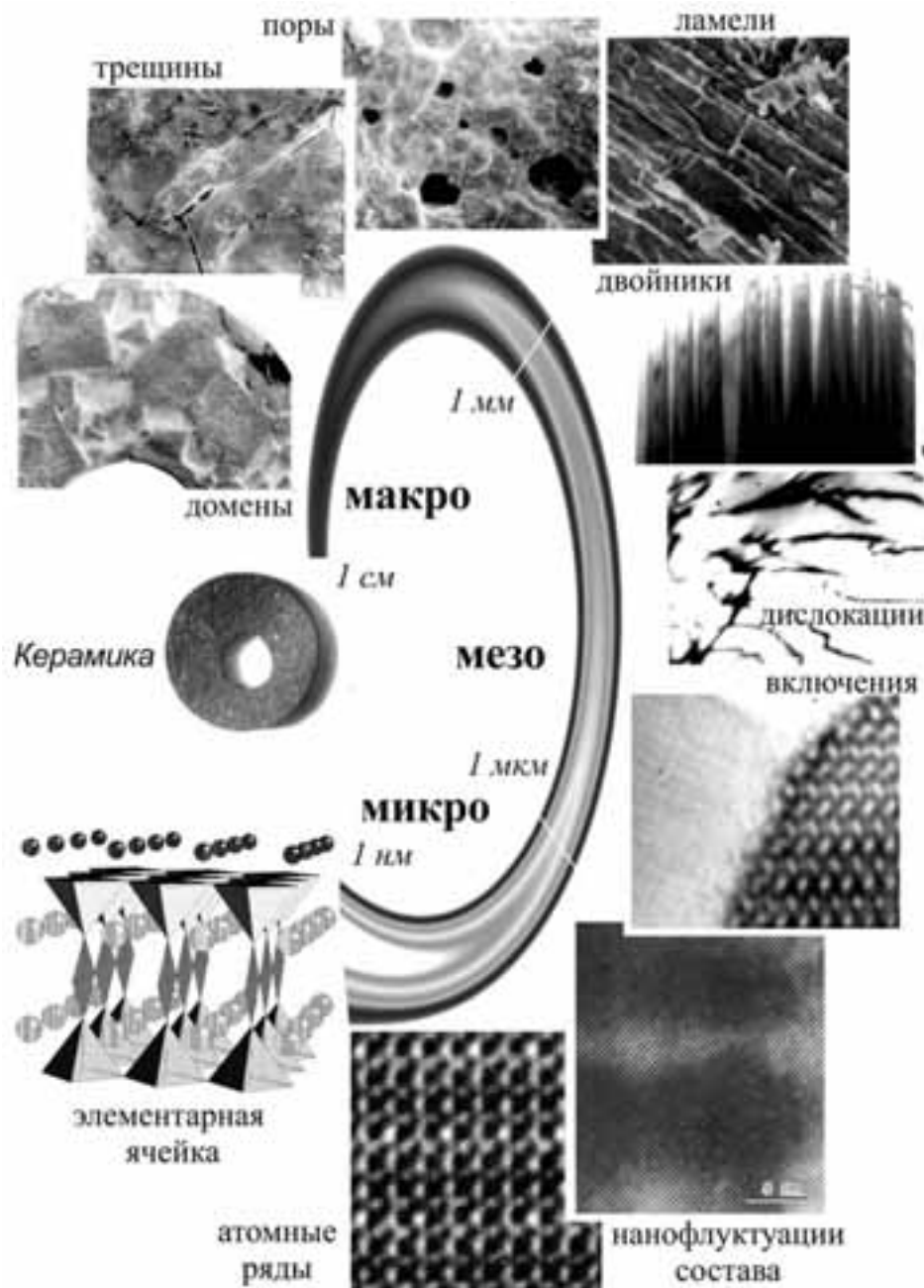
возможна “подстройка” формирующихся анизотропных кристаллитов друг относительно друга, как совпадающих частей мозаики. Все это вместе и создает предпосылки для образования оптимальной микроструктуры ВТСП-материала. Ансамбли псевдомонокристаллических доменов, размер которых может достигать 0.5 – 5 см, являются основным мотивом микроструктуры в случае крупнокристаллической ВТСП-керамики, полученной из расплава. Каждый домен является агрегатом ламелей (5-50 нм) фазы $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$. 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 $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$. Таким образом, реальная структура ВТСП-керамики, полученной из расплава, может быть рассмотрена как система с ярко выраженными «коллективными» сверхпроводящими свойствами, являющимися результатом специфических механизмов кристаллизации. Псевдомонокристаллические домены образуют макроскопические агрегаты, через которые потенциально могут протекать большие токи, поскольку микроструктурно они представляют собой систему с чистыми сверхпроводящими границами и дуоснотекстурированными кристаллитами. Большое количество дефектов способствует образованию системы эффективных центров пиннинга.

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

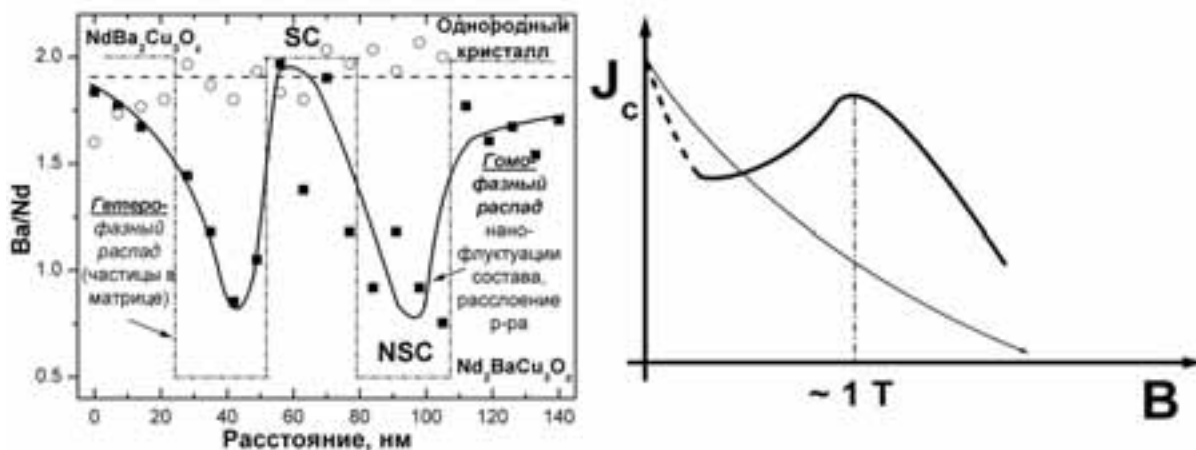
интерес для многих возможных технических применений ВТСП (маглевые, маховики-аккумуляторы электрической энергии и т.д.). Это обстоятельство одновременно с успехом в разработке воспроизводимой лабораторной технологии получения Nd123 всколыхнуло новую волну интереса к ВТСП как практически значимого материала.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

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



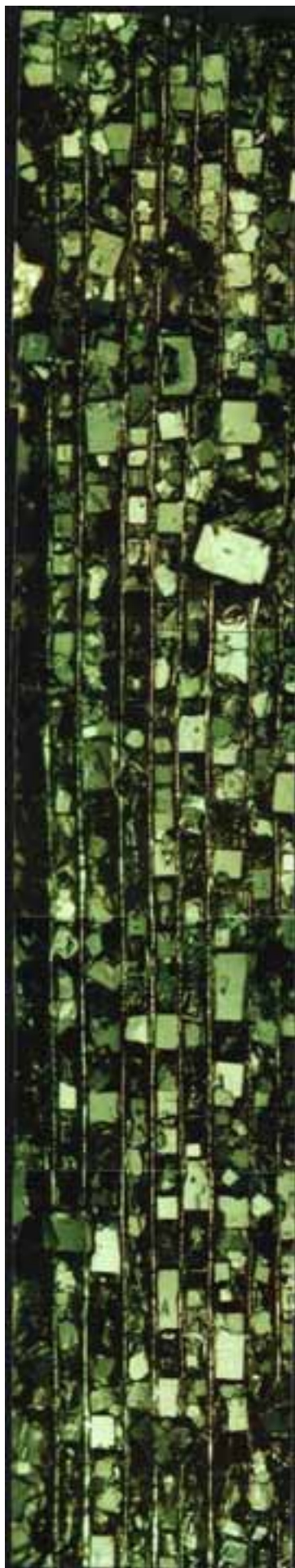


Сверхпроводник второго рода + малая длина когерентности (0.2 нм, «слабые связи») + анизотропия = центры пиннинга (несовершенства) + четкие межзеренные границы + взаимная ориентация зерен (двуосное текстурирование)
Реальная (иерархическая) структура ВТСП-керамики.



Нанофлуктуации состава в $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_7$, приводящие к пик-эффекту.





Серебряная лента с искусственным (полосчатым) рельефом поверхности, дуоно-текстурирующим кристаллы ВТСП фазы $YBa_2Cu_3O_z$.

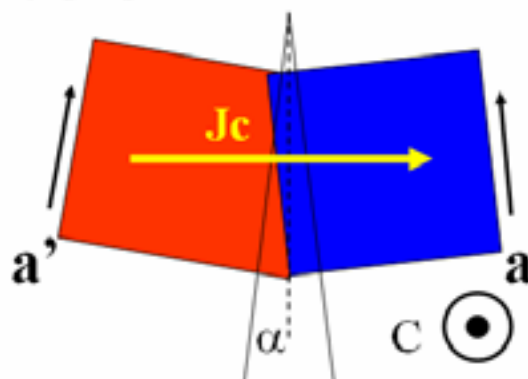
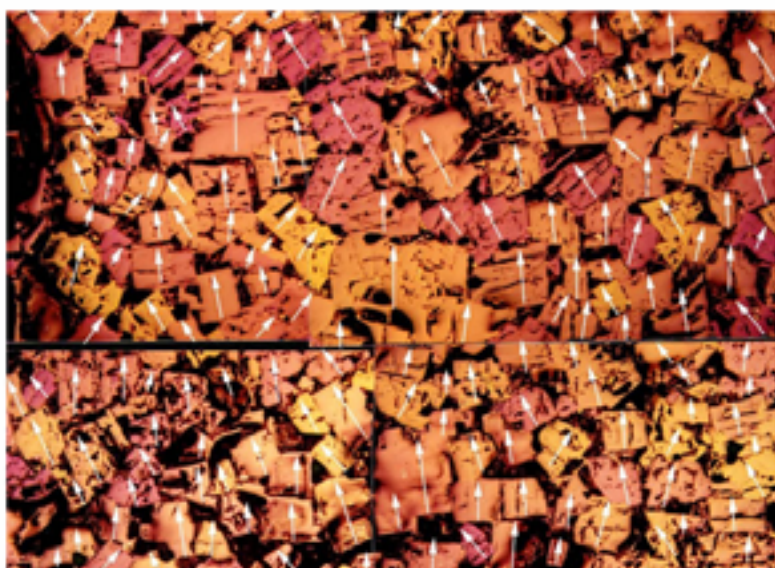
Самотекстурирование

Наряду с обычными методами получения крупнокристаллической керамики, наиболее перспективными выглядят последние разработки, позволяющие получать ВТСП-материалы сложной формы и (или) в виде толстоупленочных 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-барьерный купрат за счет реакции с расплавом. Введение ориентированных заливок 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-барьерного сверхпроводящего купрата разориентация кристаллитов лишь на 5-10 градусов может привести к падению транспортного критического тока (основной практически 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 дуоно- 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-барьерных купратов на металлической подложке в искусственно созданном градиенте концентрации РЗЭ-элементов. 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 заливочная полоса из поликристаллического порошка фазы

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



Критично: двукратное текстурирование («сильные связи» для повышения $J_c(B)$)

Разориентации в 10^0 – падение тока 10-100 раз

Структурно-чувствительные свойства ВТСП.



Способы текстурирования функциональных материалов



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

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

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

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

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

Литература

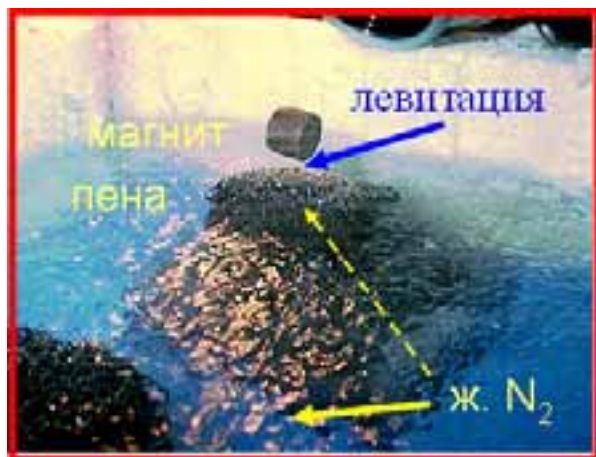
1. E.A. Goodilin, E.S. Reddy, J.G. Noudem, M. Tarka, G.J. Schmitz, Texture formation in melt-solidified $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ thick films by artificial surface reliefs, J. Cryst. Growth, 2002, v. 241, pp. 512–534
2. E.I. Givargizov, Artificial epitaxy (graphoepitaxy), // ch. 21 in: Handbook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

Сверхпроводящая керамическая пена

Принцип «где тонко, там и рвется» с успехом используется в ограничителях предельно допустимого тока, сделанных из сверхпроводящих материалов. До сих пор пальму первенства в этом вопросе держали «ленточные» и «литые» устройства из висмут-содержащих ВТСП. Недавно, была предложена идея «сверхпроводящей пены» (SuperFoam), сделанной из $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$, которая в будущем может стать практически идеальным материалом для ограничителей опасных токов в промышленной энергетике. Действительно, такой материал обладает очень полезными свойствами: 1. выдерживает критические токи при температуре жидкого азота, значительно выше тех, что можно

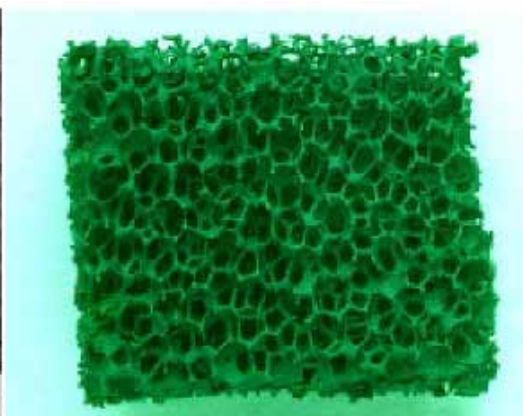
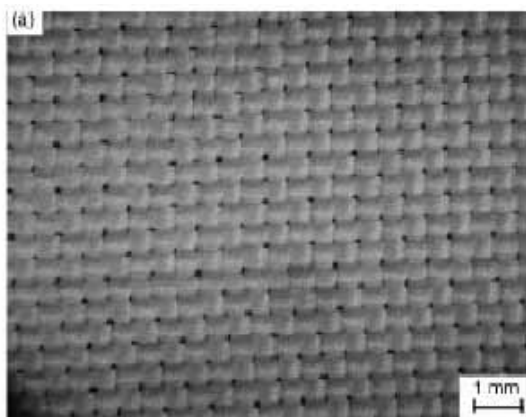
ожидать для фазы Bi2212 , имеющей проблемы с центрами пиннинга при таких «высоких» температурах, 2. имеет достаточно высокое электрическое сопротивление при комнатной температуре, чтобы рассеять в тепло энергию сверхкритического тока, 3. быстро переключается из и в сверхпроводящее состояние. Последние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



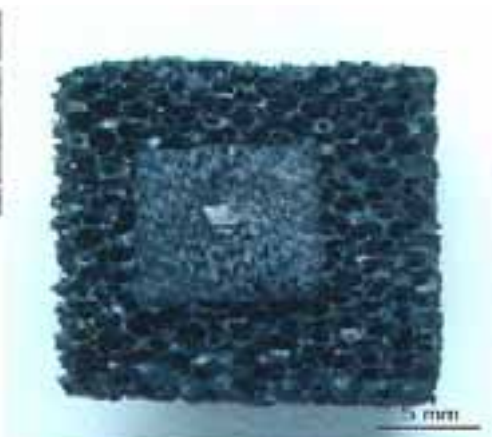
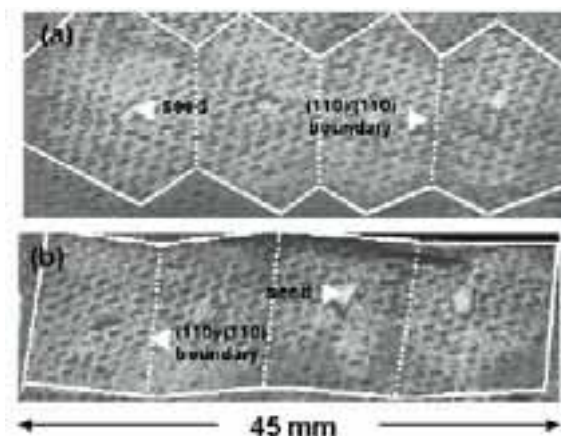


Левитация магнита над охлаждаемой жидким азотом пенокерамикой ВТСП.

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



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



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

Е.А.Гудилин, Ю.Д.Третьяков

Фото: Е.А.Гудилин, G.J.Schmitz, E.S.Reddy

Литература:

1. E.Sudhakar Reddy and G.J.Schmitz, Supercond. Sci. and Technol. 15 (2002) L21.
2. Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин. Химические принципы получения

металлоксидных сверхпроводников, Успехи Химии, 2000, т.69, н.1, с.3-40.

3. 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.

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

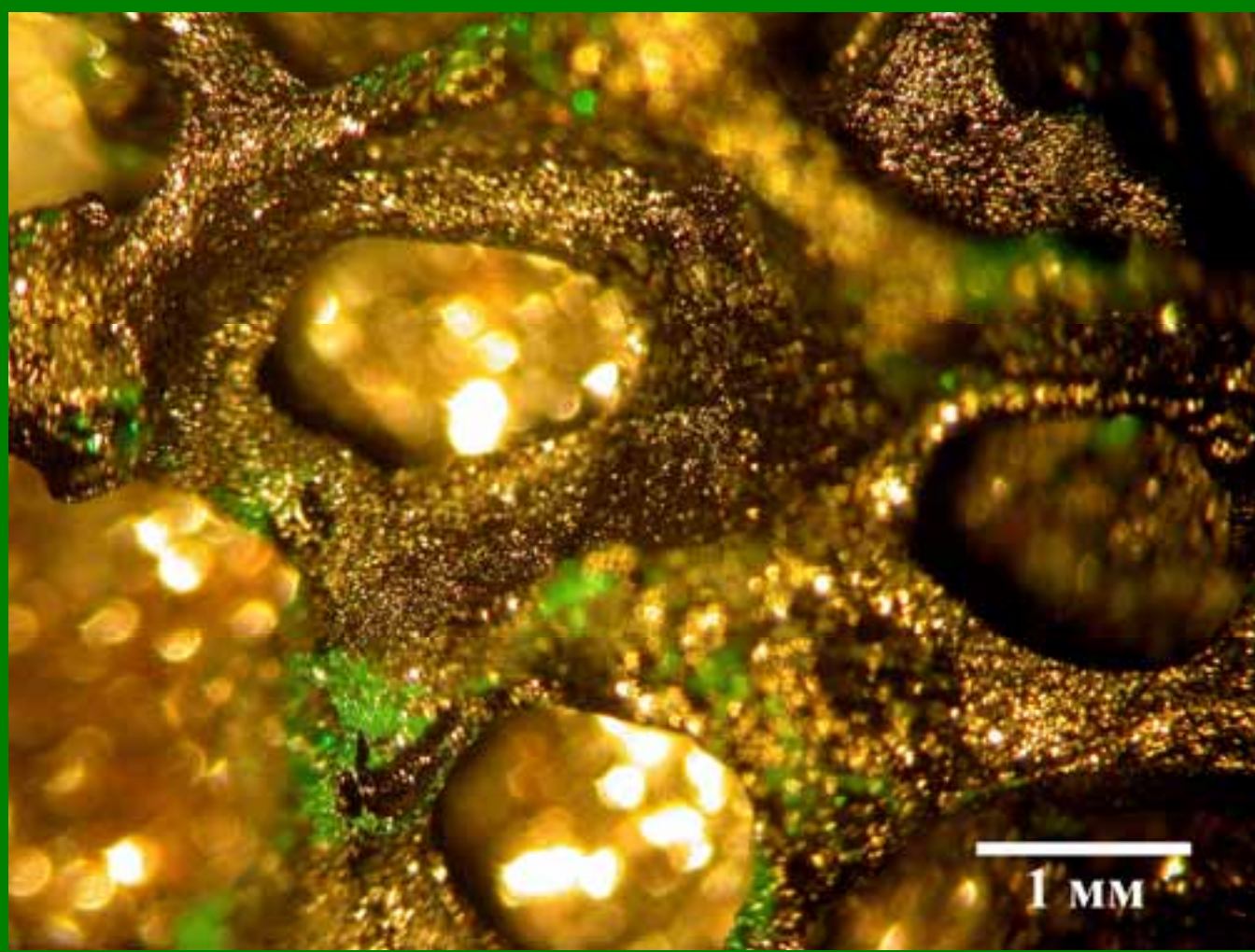
Общий вид (на диске - сотрудник лаборатории неорганических материалов Химфака МГУ Гудилин Е.А.). Уникальная фотография, запечатлевшая активность российских исследователей, участвовавших в рамках международного сотрудничества в разработке технологий получения сверхпроводящей крупнокристаллической керамики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





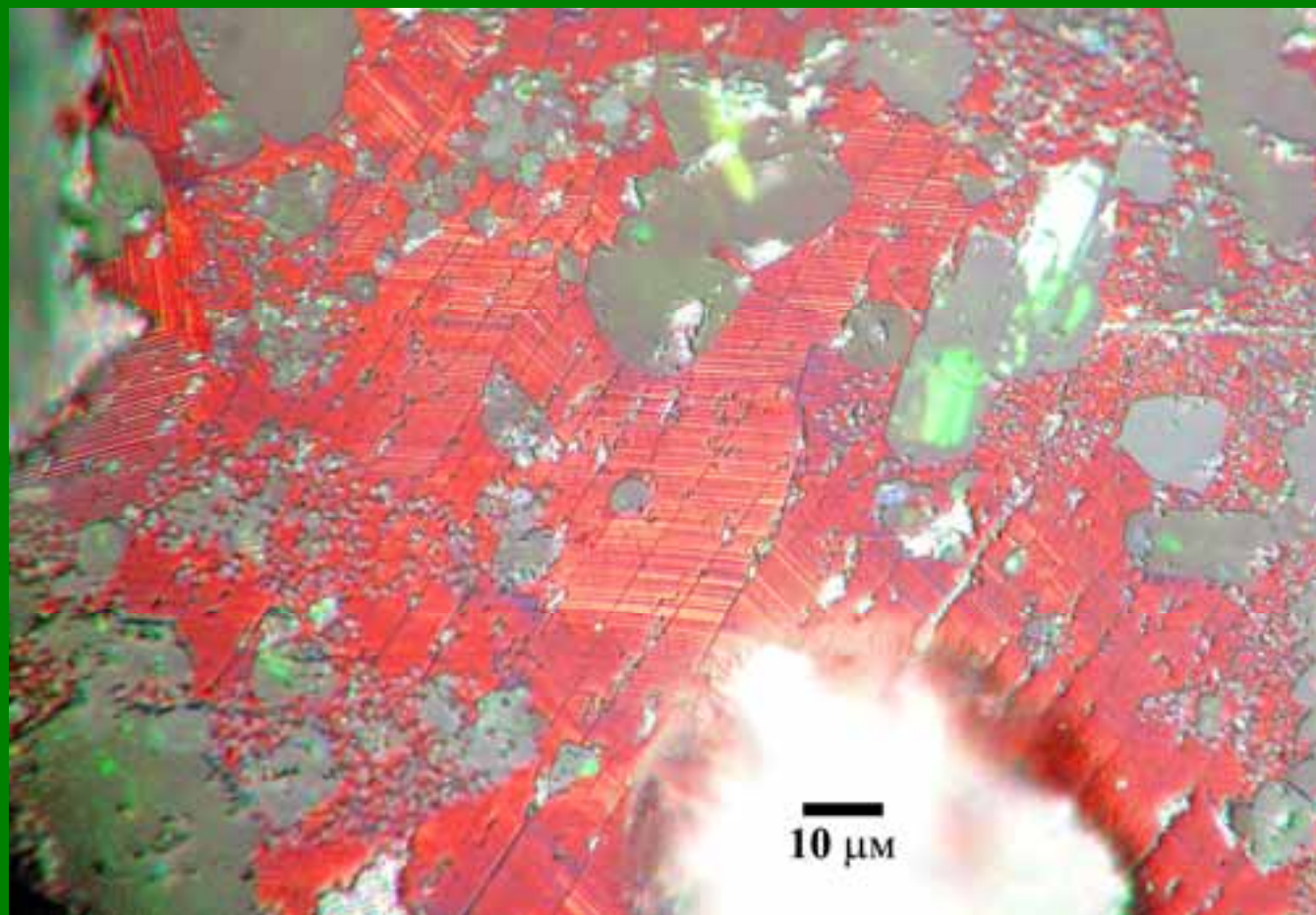
Крупный план диска с постоянными самарий-кобальтовыми магнитами (вверху) и таблеток иттрий-бариевого высокотемпературного сверхпроводника состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ (черные таблетки, которые видны в зазоре), охлаждаемых жидким азотом (нижняя часть рисунка, видна изморозь на емкости с 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 Ломо - Стерео МХ-4, Россия). Для проведения процесса «преформу» состава Y_2BaCuO_5 пропитывали высокотемпературным серебросодержащим кислород - фторидным купратным расплавом (980°C), медленно охлаждали систему до температур $880\text{--}850^\circ\text{C}$ с последующим окислением полученного материала 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 изображенным 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, металлографический микроскоп Eclipse 600pol (Nikon), Япония). 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 $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$.



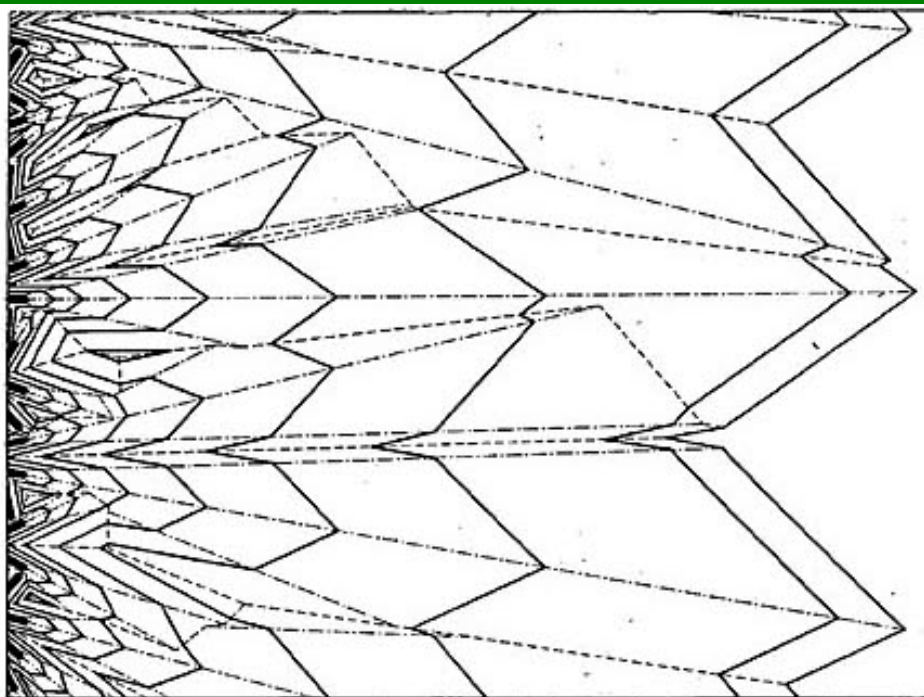
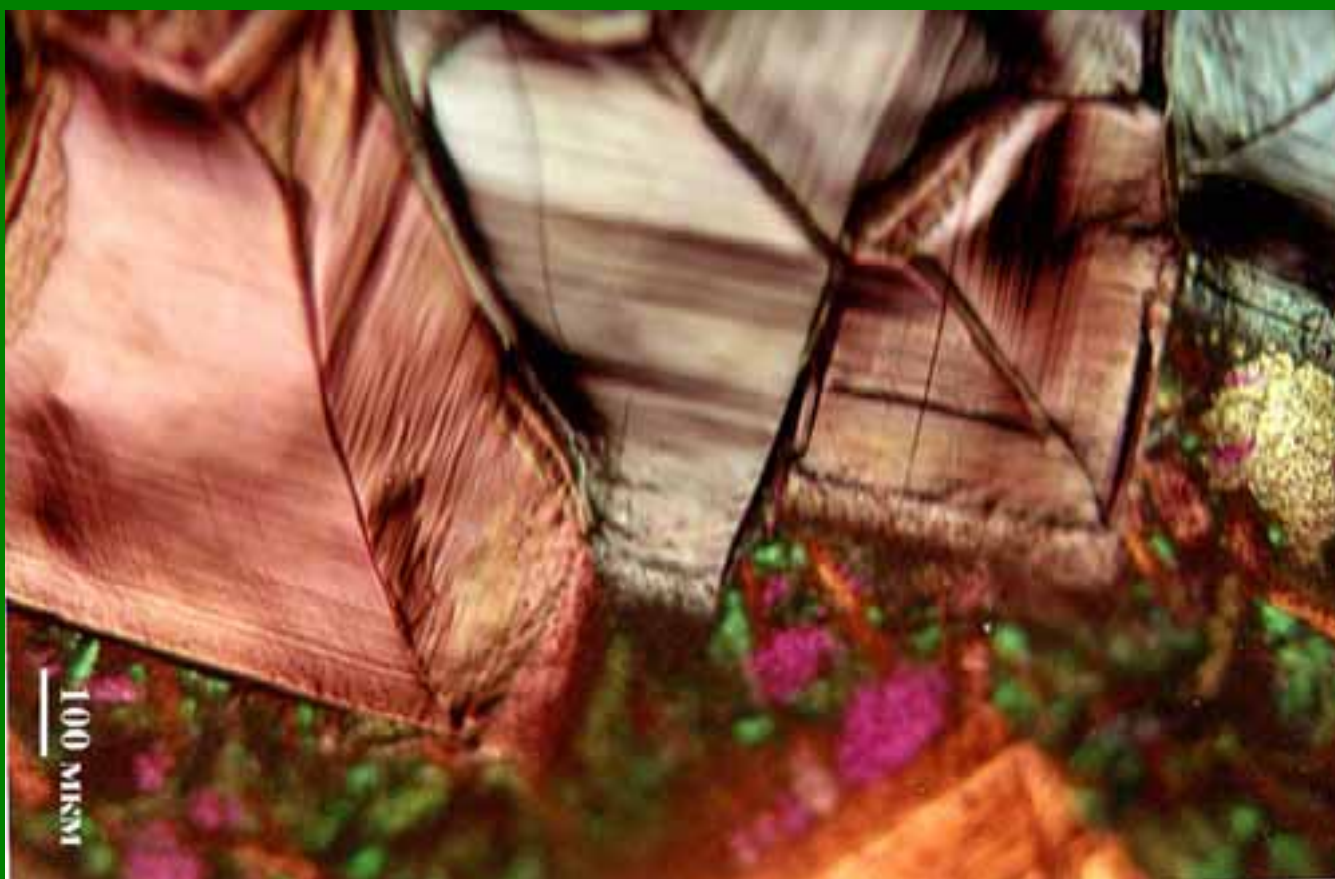
Пластинки ориентированы параллельно друг другу и разделены малоугловыми границами, что делает их проницаемыми для протекания тока (полированные торцы пластинчатых кристаллов видны на фотографии). Микроструктура ВТСП-керамики, текстурированной с использованием расплавных методов, характеризуется существованием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



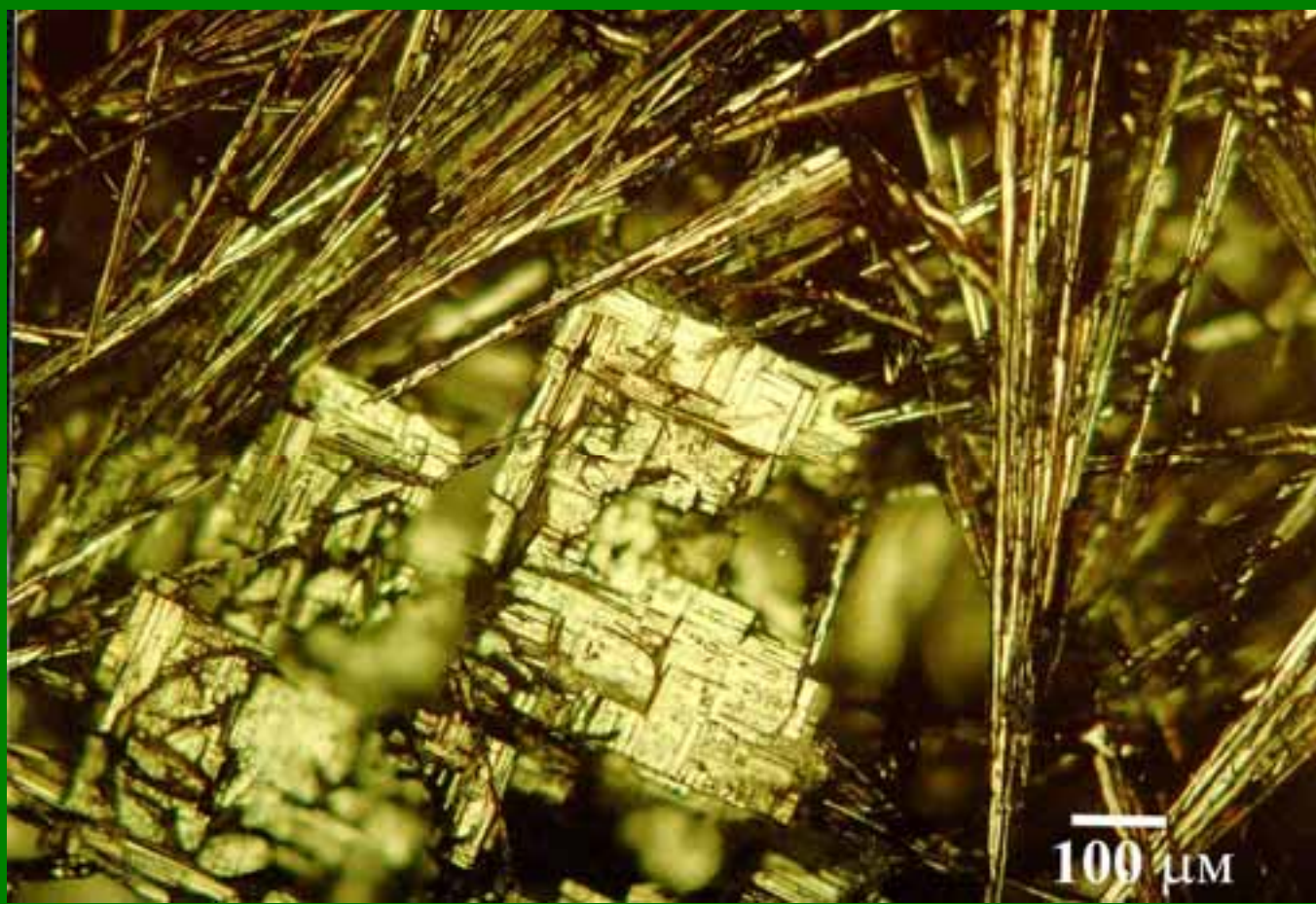
«Проблемы роста». Ростовая микроморфология прожилок пенокерамики (*оптическая микроскопия в поляризованном свете*). Видны островки роста на поверхности пенокерамики, а также эшелоны ступеней роста. Образец не шлифован и сохраняет естественные неровности поверхности, в которых «записана» история кристаллизации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

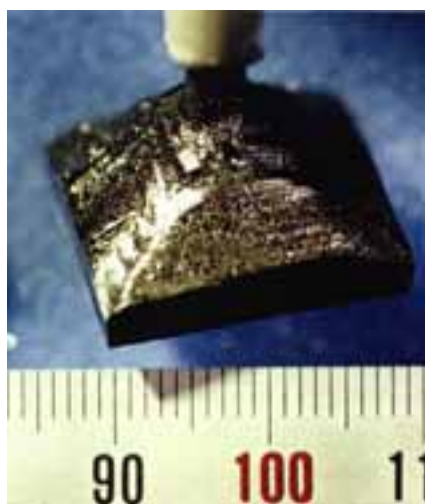
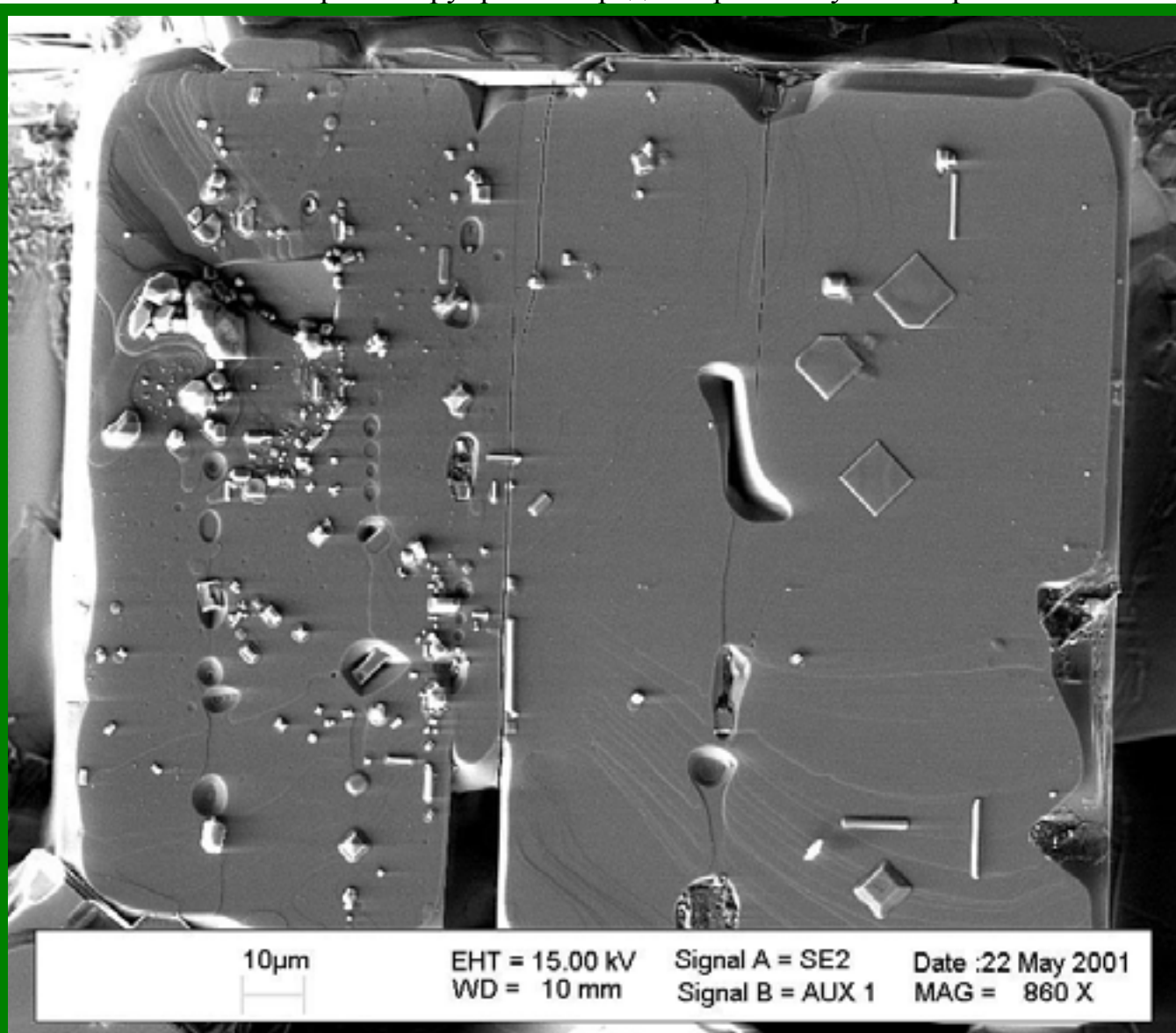
«Пиршество скелетных кристаллов». Образование первых кристаллов неодим-бариевого ВТСП-купрата $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ при охлаждении расплава, содержащего игольчатые кристаллы проперитектической фазы $\text{Nd}_4\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (оптическая микроскопия 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 *Leo Supra 50 VP*, Германия). На поверхности видны квадратные и палочкообразные кристаллы BaCuO_2 , эпитаксиально (ориентированно) выросшие на поверхности большого кристалла $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. BaCuO_2 являлся компонентом тонкой пленки маточного расплава, смачивавшей кристалл иттрий-бариевого купрата при высокой температуре во время его роста, которая превратилась в смесь твердых фаз при затвердевании во время понижения температуры. Справа внизу на фотографии отчетливо видны эшелоны ступеней роста, свидетельствующие о послойном росте кристалла в условиях достаточно низкого пересыщения.

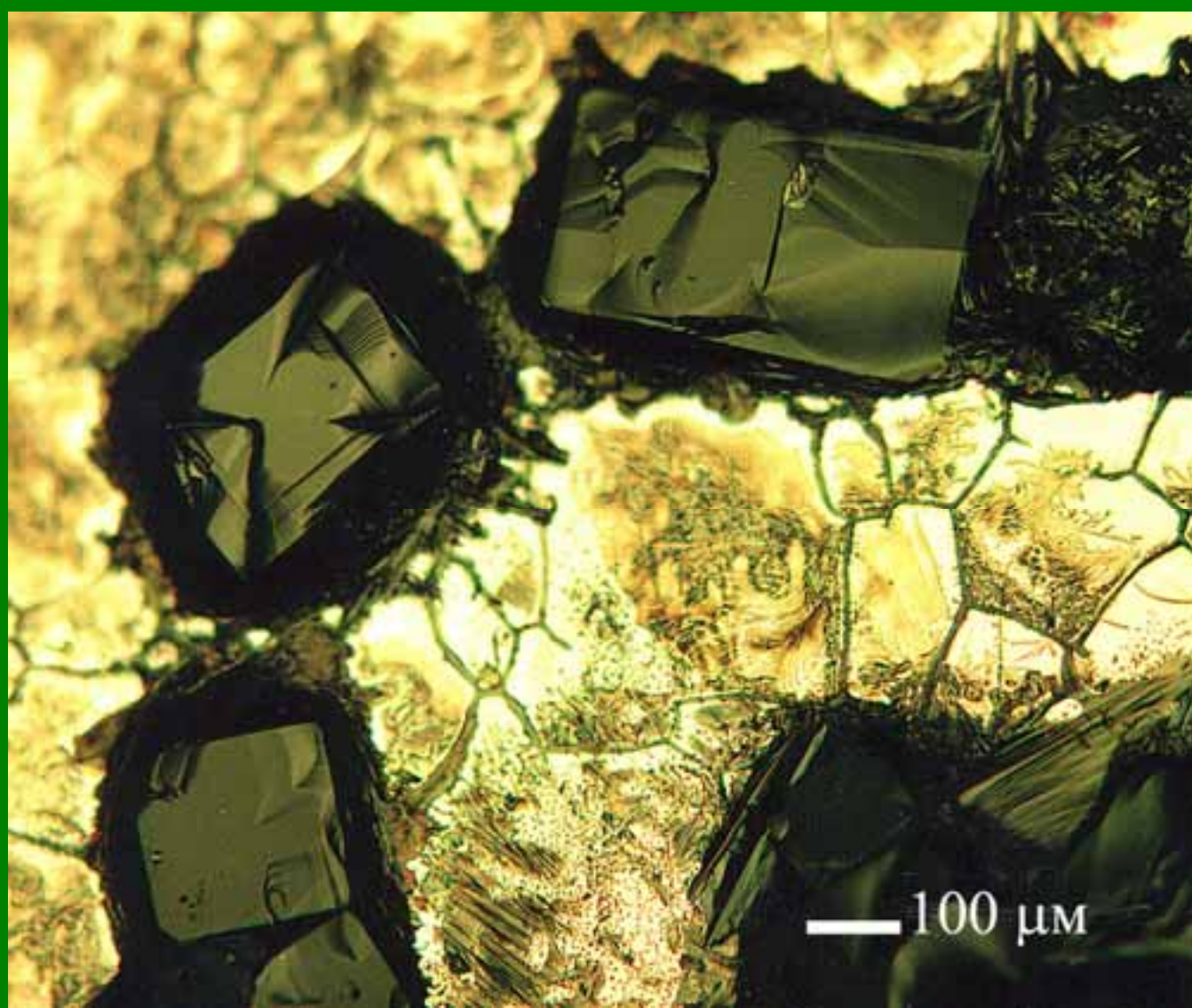


Наличие овальных впадин свидетельствует о «голодании» кристалла (недостатке ростового вещества) во время роста. Наличие продольных трещин – результат термического шока при быстрой закалке кристалла после стадии роста. В принципе, ростовая морфология кристаллов сугубо индивидуальна и, как по отпечаткам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

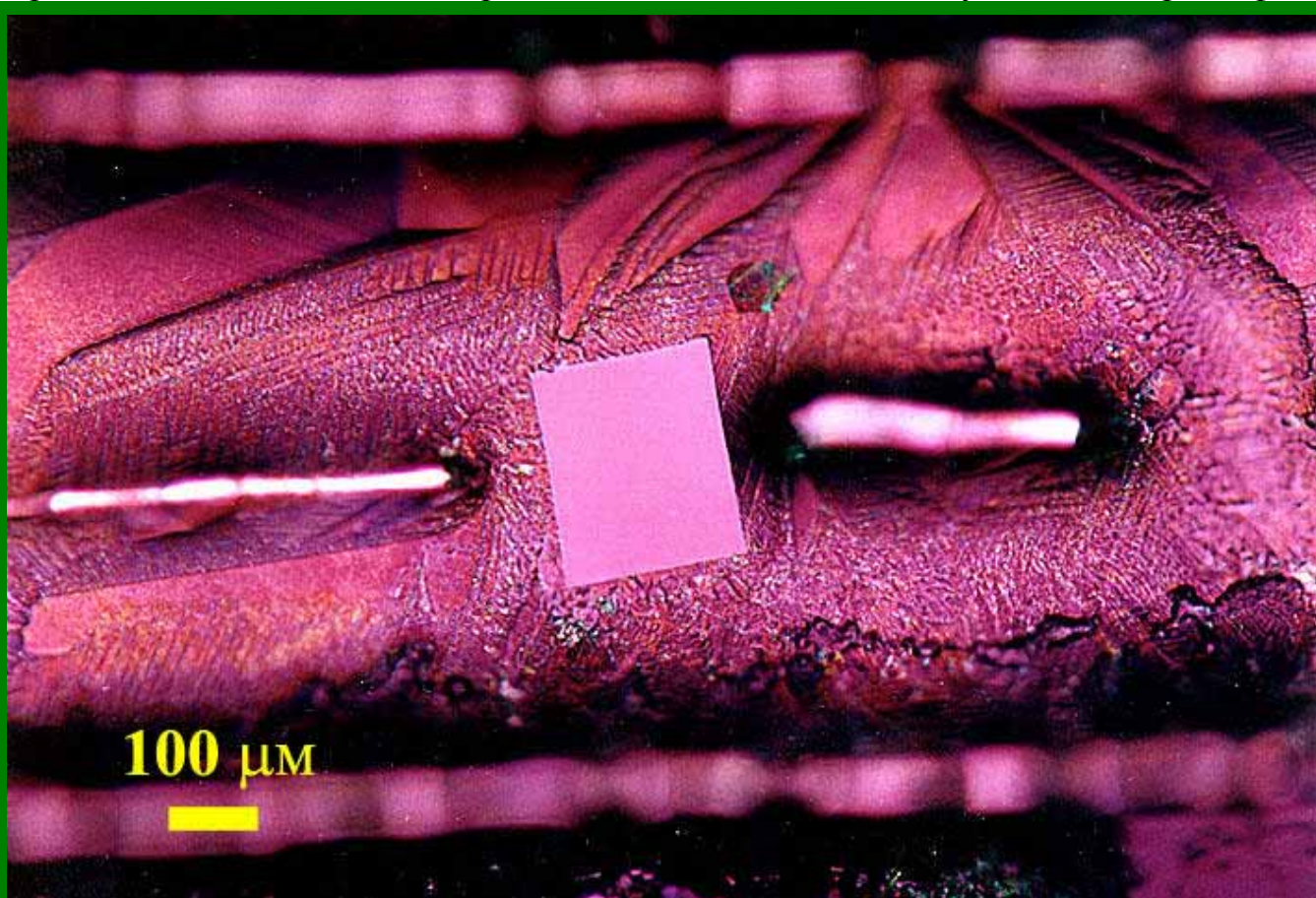


Самый крупный в мире кристалл ВТСП неодиm-бариевых купратов (2 см), полученный модифицированным методом Чохральского. (SRL ISTEС, Япония)

«Правый переворот». Графоэпитаксия: «умные затравки» (оптическая микроскопия, металлографический микроскоп Eclipse 600pol (Nikon), Япония). Впервые удалось использовать графотекстурирование 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 $970-990^\circ\text{C}$. Название «умные затравки» объясняется тем, что кристаллы сами образовывались в уже 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, металлографический микроскоп Eclipse 600pol (Nikon), Япония*). 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.



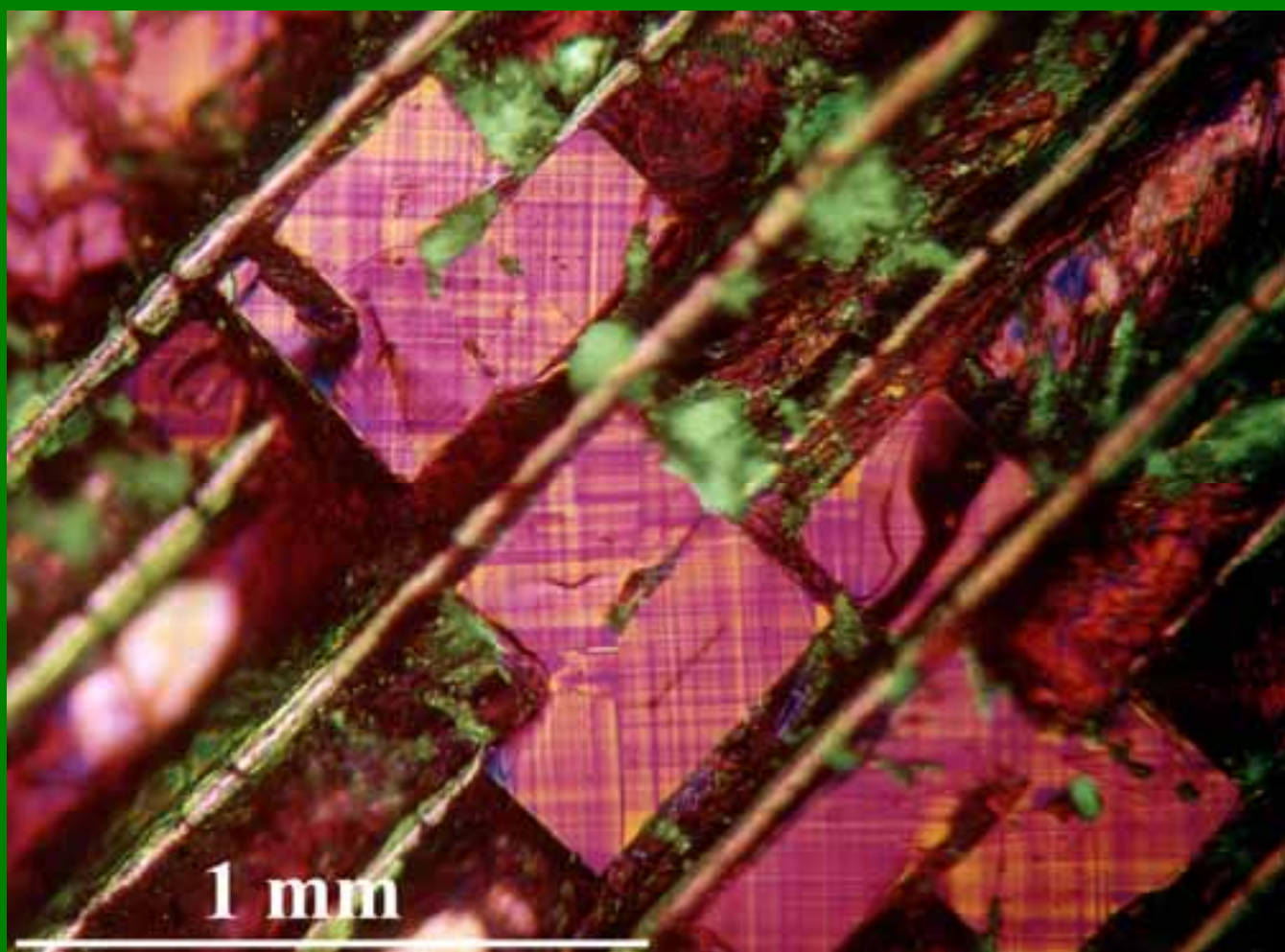
«Графокристаллическое дерево». Графоэпитаксия: «дерево кристаллитов», образовавшееся за счет последовательного разрастания исходного кристалла (внизу) через элементы искусственного рельефа поверхности (стенки канавок размером 0.1 мм на поверхности ленты из сплава серебро-палладий, формирующие полосчатый рельеф, вид сверху) (*оптическая микроскопия, металлографический микроскоп Eclipse 600pol (Nikon), Япония*). Проникновение кристаллитов в соседние канавки снизу вверх вызвано тем, что при температурах

920-930⁰С, которые применялись для кристаллизации, в металлическом сплаве уже появляются следы эвтектической жидкой фазы, которые приводят к зернограничному «подплавлению» сплава и формированию микрозоров в стенках искусственного рельефа поверхности. Результирующая структура – «дерево» сросшихся сверхпроводящих кристаллитов фазы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ интересна тем, что достигается совершенная взаимная ориентация составляющих «дерево» кристаллитов, что является жизненно-важным для сверхпроводящих материалов.



«Тесное соседство». Поверхностный рельеф как «геометрическое поле», управляющее ростом кристаллитов (оптическая микроскопия в поляризованном свете (металлографический микроскоп Eclipse 600pol (Nikon), Япония). 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

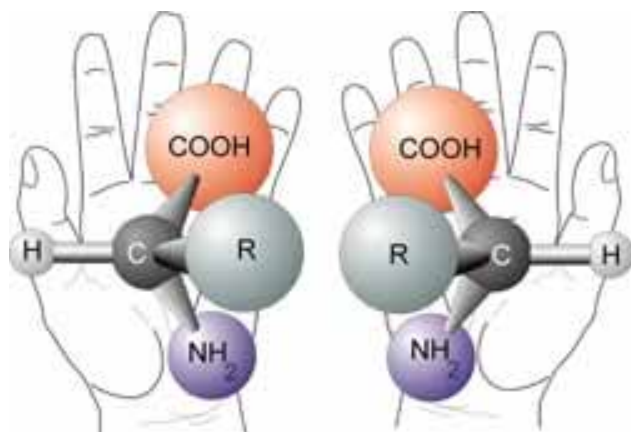
граням кристалла. Именно такое, достигнутое искусственно (за счет полосчатого рельефа поверхности), расположение кристаллов наиболее выгодно с точки зрения реализации транспортных сверхпроводящих характеристик, поскольку ВТСП фазы обладают высокой кристаллографической анизотропией свойств. Кристаллы 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.

Рисунок из «молекул жизни»*

Органо - неорганические гибридные материалы обладают необычными химическими и физическими свойствами, принципиально важными для конструирования биоимплантантов, биосенсоров и лекарственных препаратов пролонгированного действия.



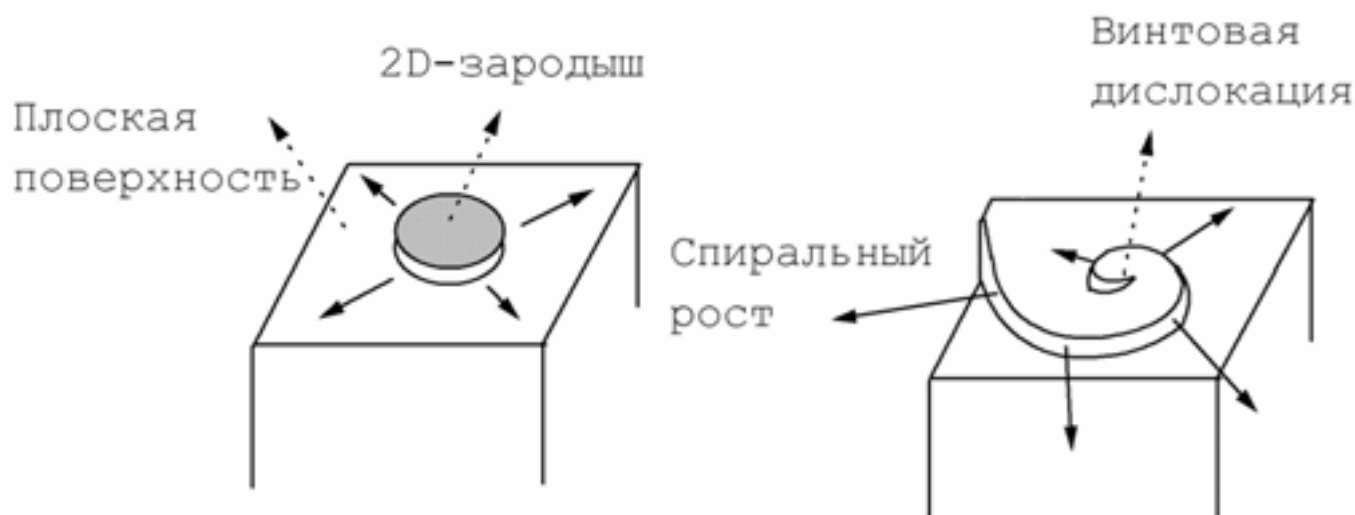
Оптические изомеры - хиральные, лево- и правовращающие молекулы, являющиеся зеркальным отражением друг друга.

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

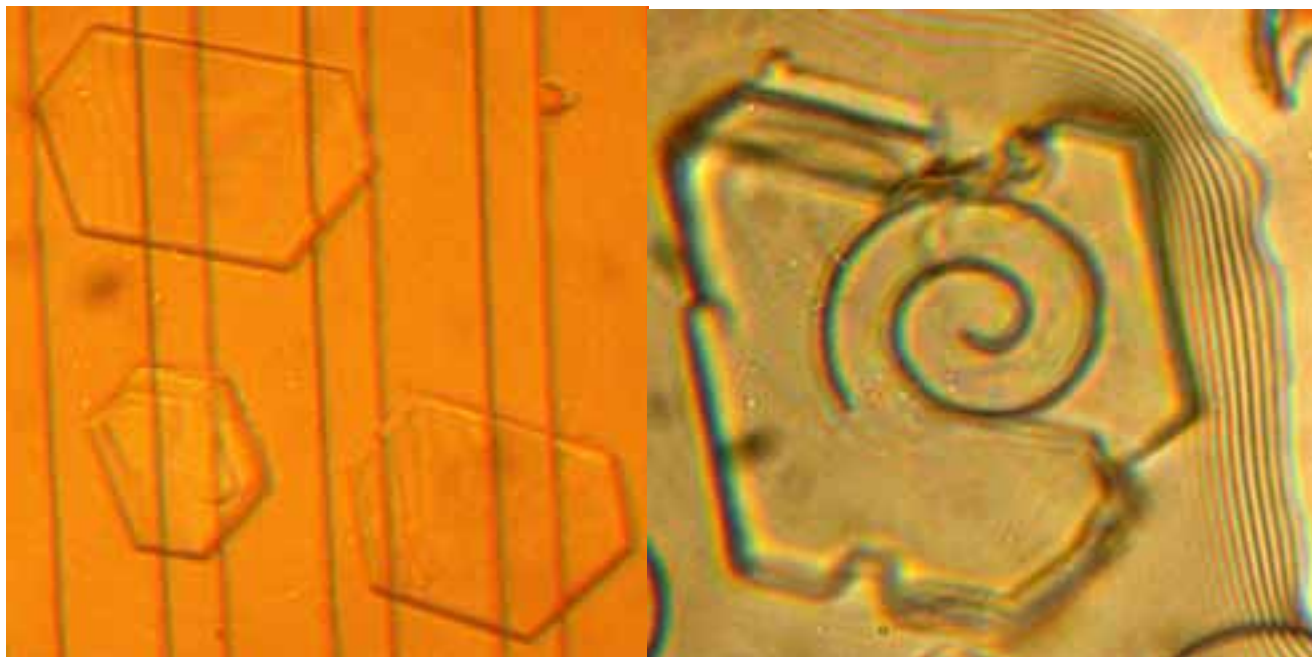
тестирования, скрининга, создания хиральных меток и специфических к антителам рецепторов, установления связи структура - функция.

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 меняться 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.

Е.А.Гудилин, А.В.Григорьева

Фото: Е.А.Гудилин

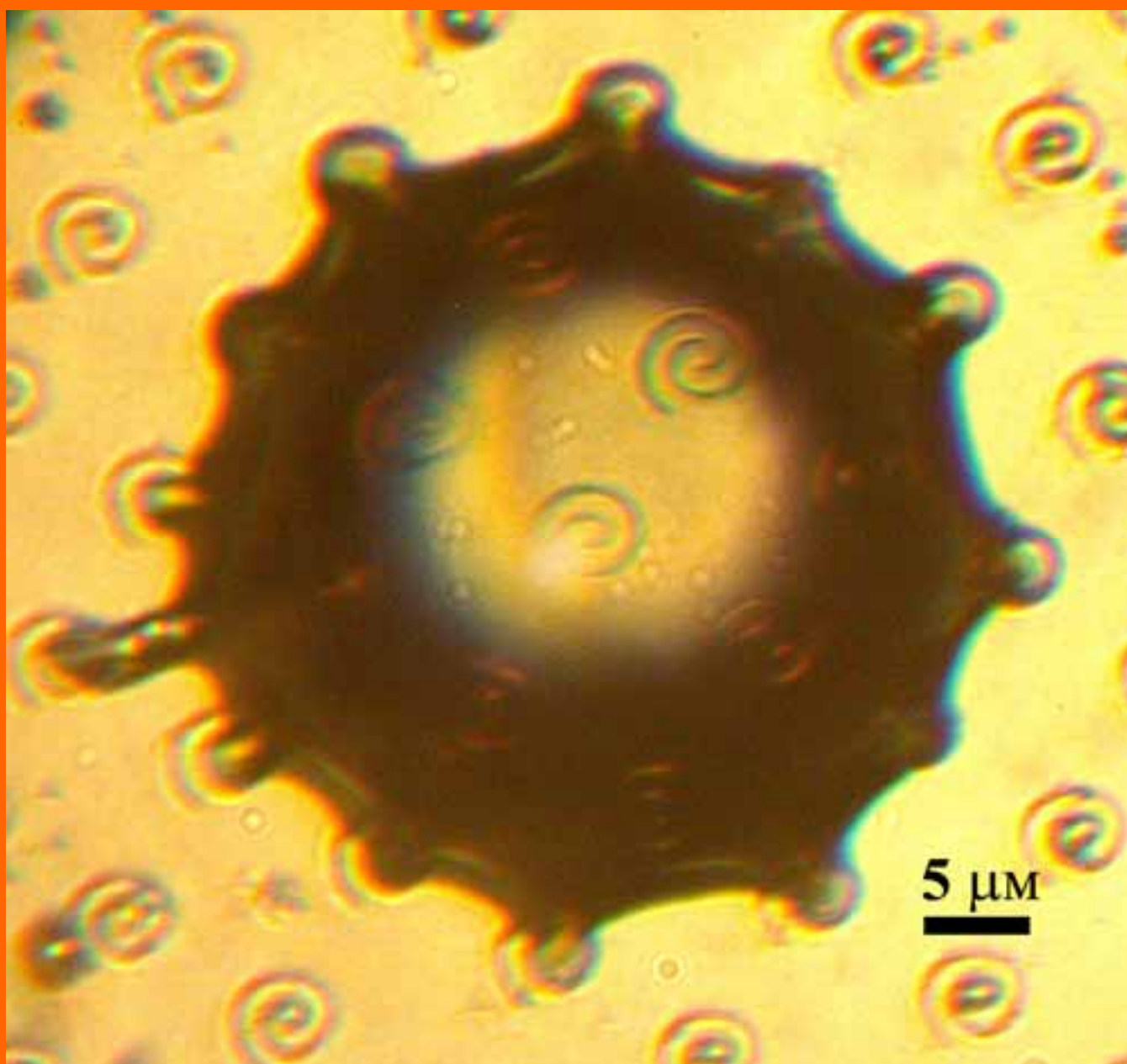
Литература

A.V.Grigoireva, 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.

*** финалист IV Всероссийского конкурса «Наука-Обществу 2005», специальная премия Министерства науки и образования РФ за лучшую научно-популярную фотографию**



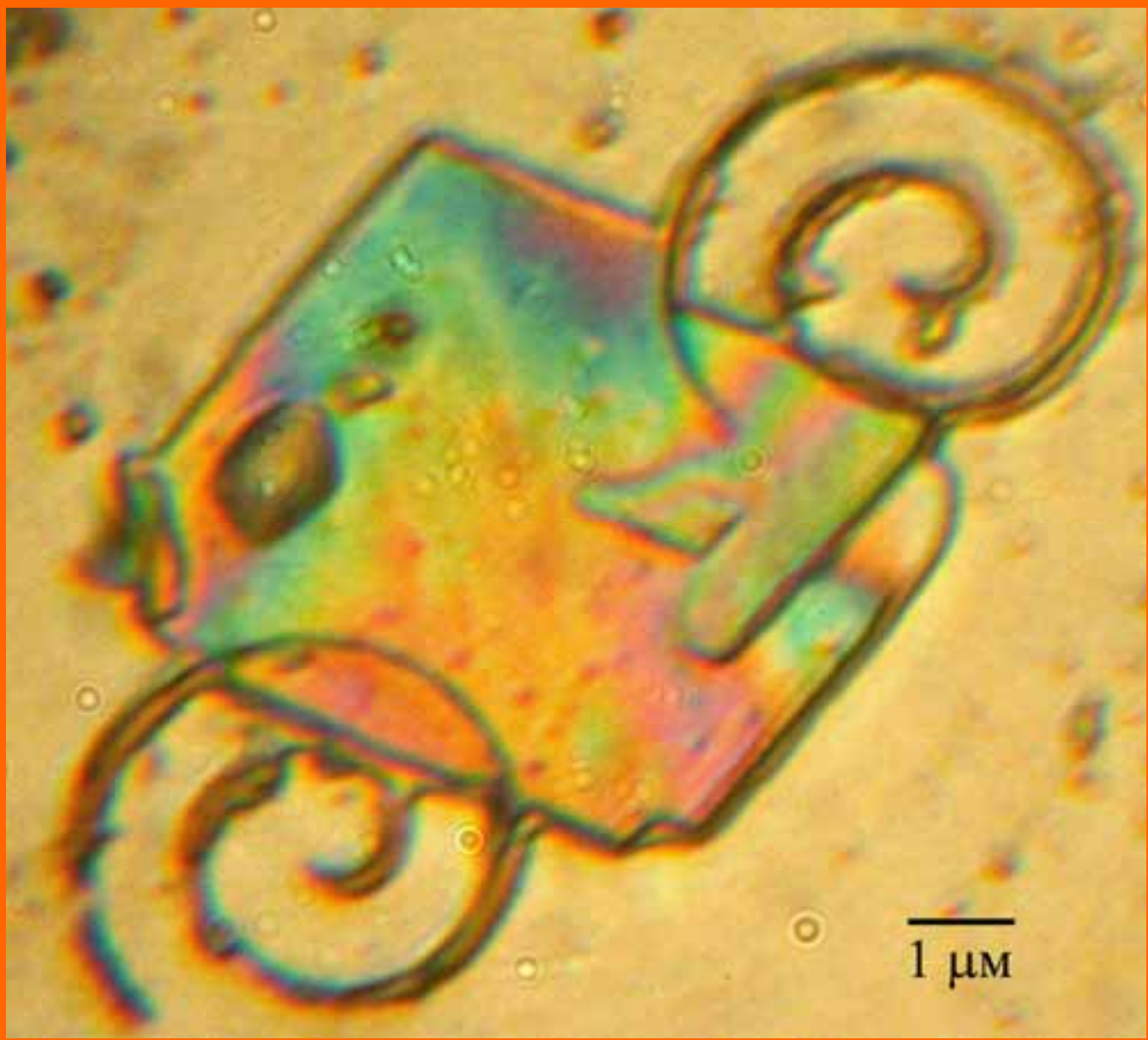
«Медуза». Капля водного раствора аминокислоты L-валина, обладающая анизотропной формой после напыления «росы» на кремниевую подложку с хиральным (асимметричным) рельефом поверхности (размер поверхностных спиралей, полученных фотолитографией и создающих «жидкостные щупальца» «медузы», составляет 5 микрон в ширину и около 1 микрона в высоту). (оптическая микроскопия в конфигурации «на отражение», Ломо - Метам PB21, Россия). 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, микроскоп Ломо - Метам PB21, Россия). 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.

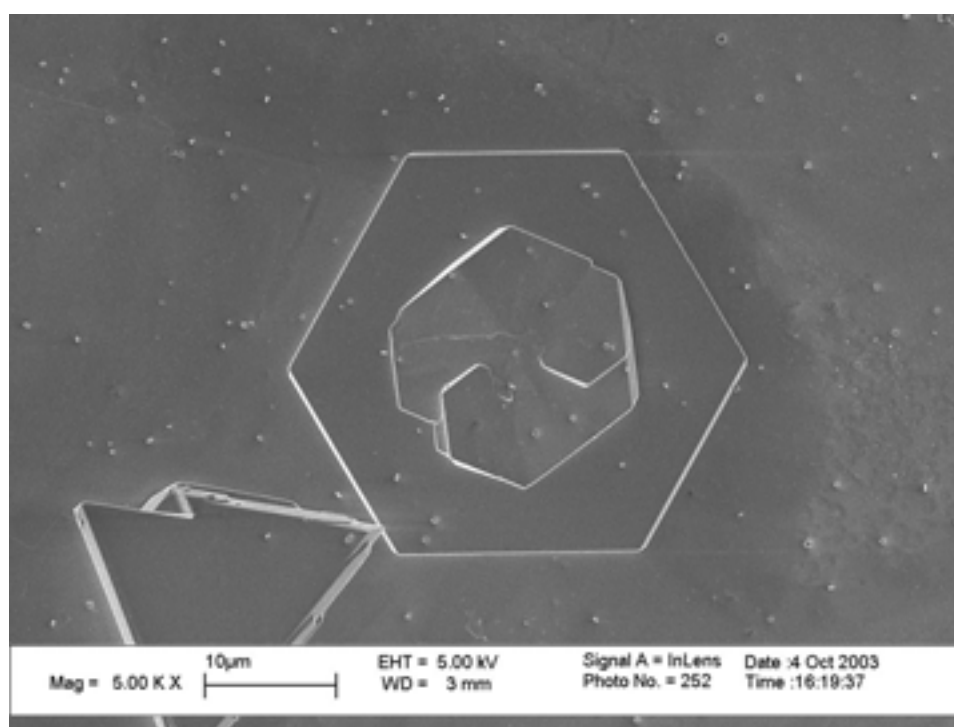
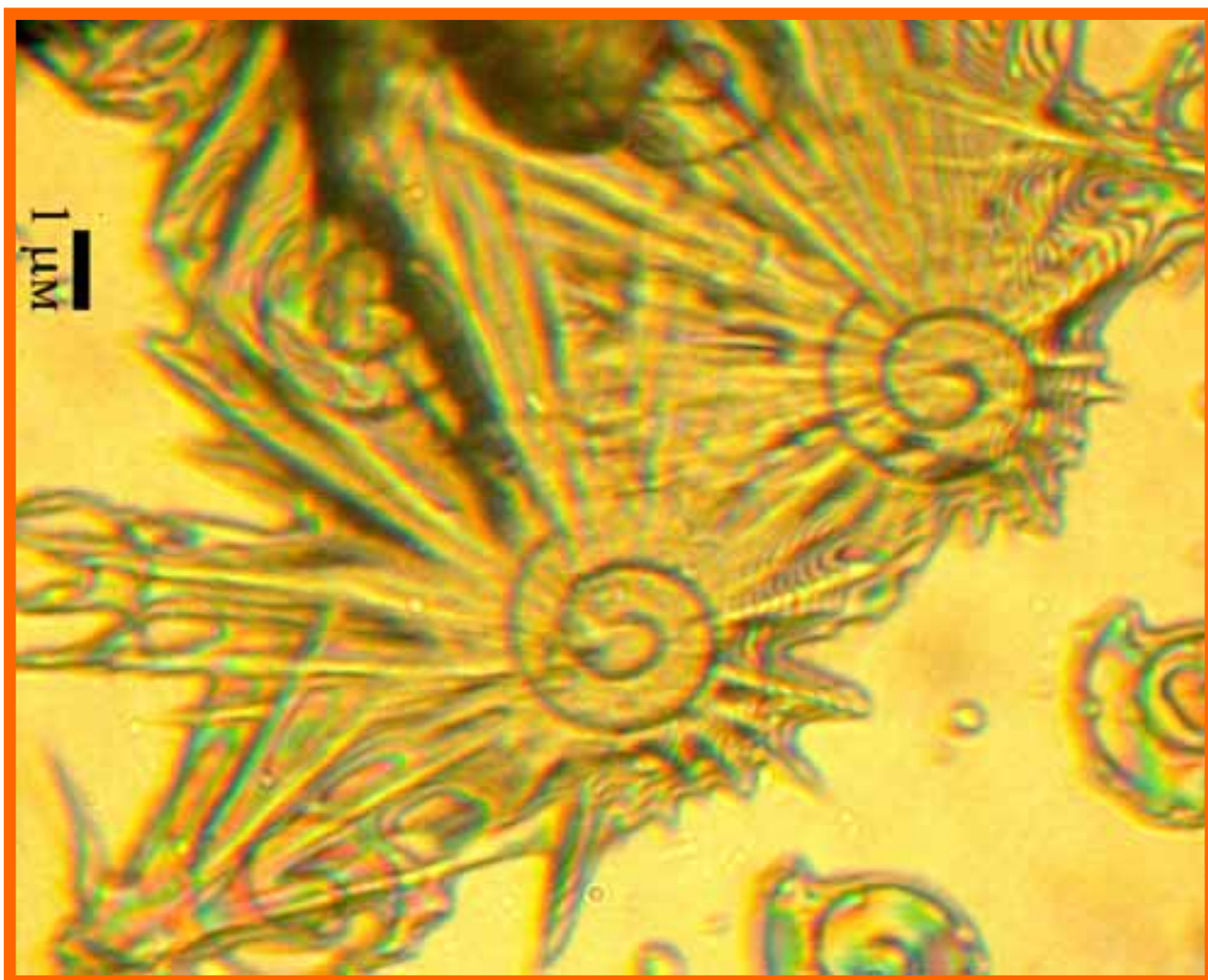


«Анизотропный микрореактор с «первичным бульоном». Анизотропное смачивание подложки с искусственным рельефом приводит к образованию капель раствора аминокислот («первичного бульона») анизотропной формы (оптическая микроскопия в конфигурации «на отражение», микроскоп Ломо - Метам PB21, Россия). Подобные 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» (микроскоп Ломо - Метам PB21, Россия). 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 кристаллизуемого 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.



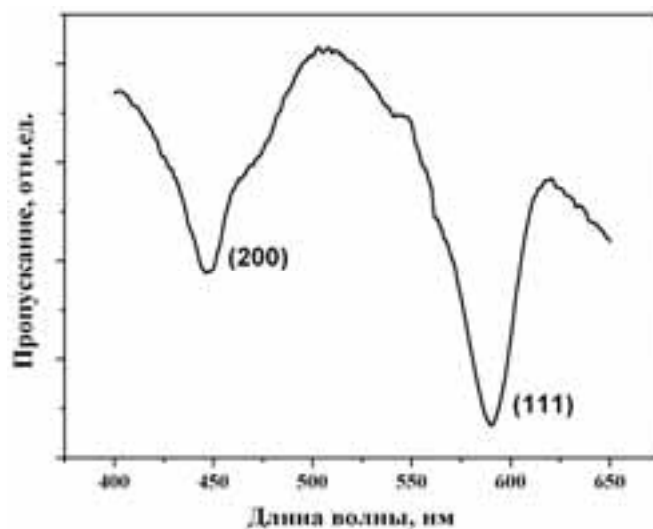
Фотонные кристаллы*

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 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

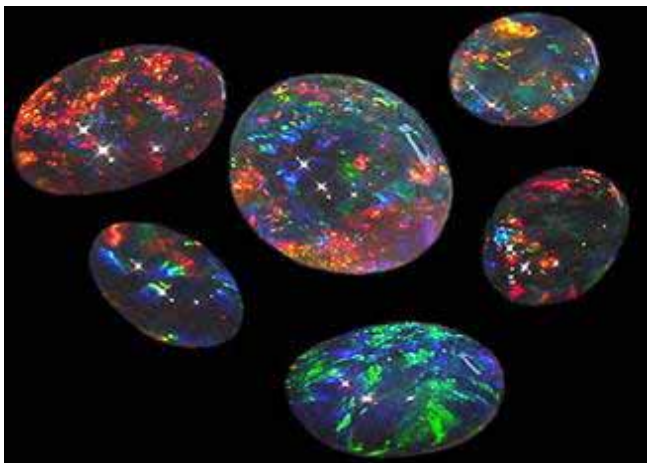
изготовления фотонных кристаллов с оптическим контрастом и структурой, удовлетворяющих достижению полной фотонной запрещенной зоны в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Однако даже используя самые современные и дорогостоящие методы субмикронной электронной литографии и анизотропного ионного 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 гранецентрированную 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 центробежных 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.

А.С.Синицкий, В.В.Абрамова

Фото: А.В.Гаршев

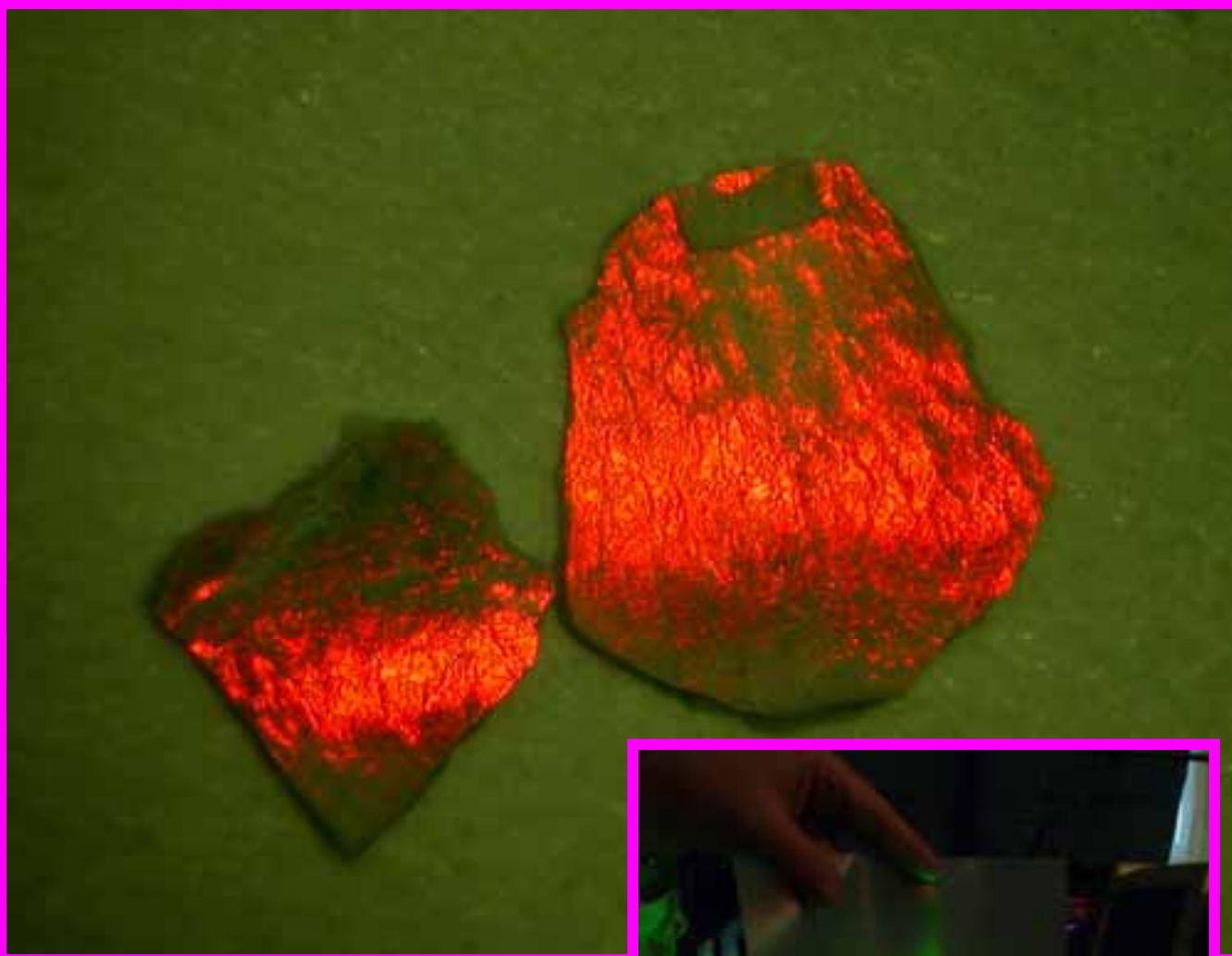
Литература

1. E.Yablonovich. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics // Physical Review Letters, 58 (1987) 2059.
2. 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.
3. A.S.Sinitskii, S.O.Klimonsky, A.V.Garshev, A.E.Primenko, Yu.D.Tretyakov. Synthesis and microstructure of silica photonic crystals., Mendeleev Communications, Vol. 14, 2004, p. 165-167.
4. A.S.Sinitskii, A.V. Knot'ko, Yu.D. Tretyakov. Synthesis of Photonic Crystals via Self-Assembly of Monodisperse Colloidal Microspheres. Inorganic Materials Vol. 41, No. 11, p. 1001-1007.

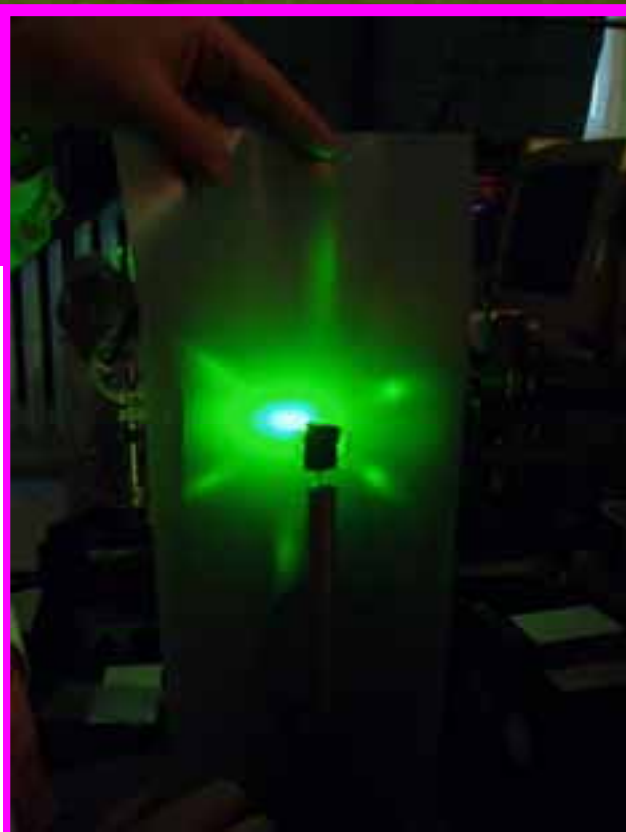
*** финалист IV Всероссийского конкурса «Наука-Обществу 2005», специальный приз компании Epson за лучшую научно-популярную фотографию**



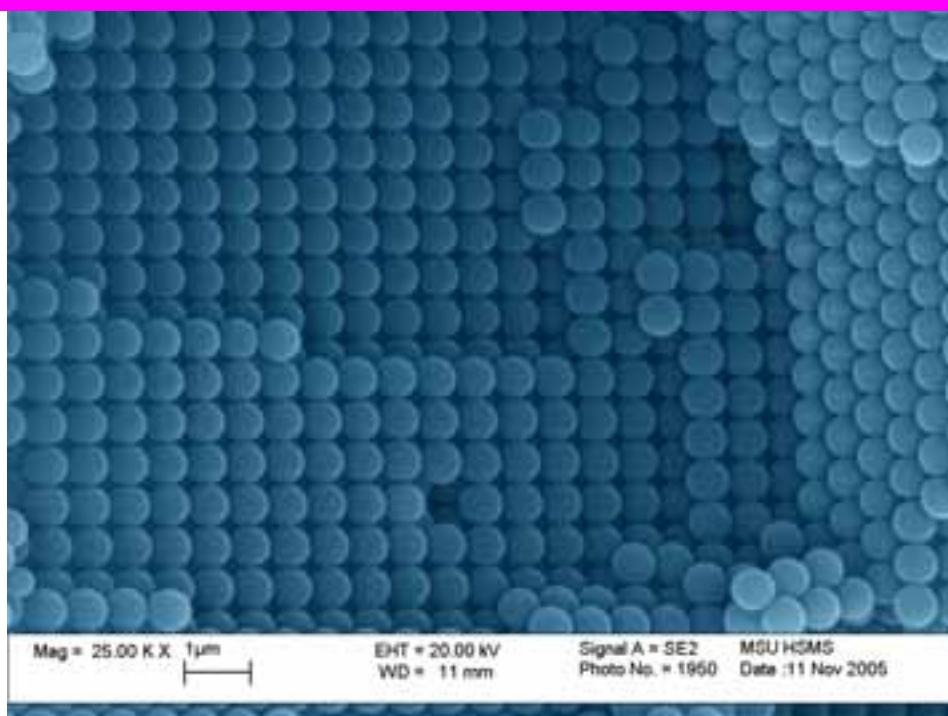
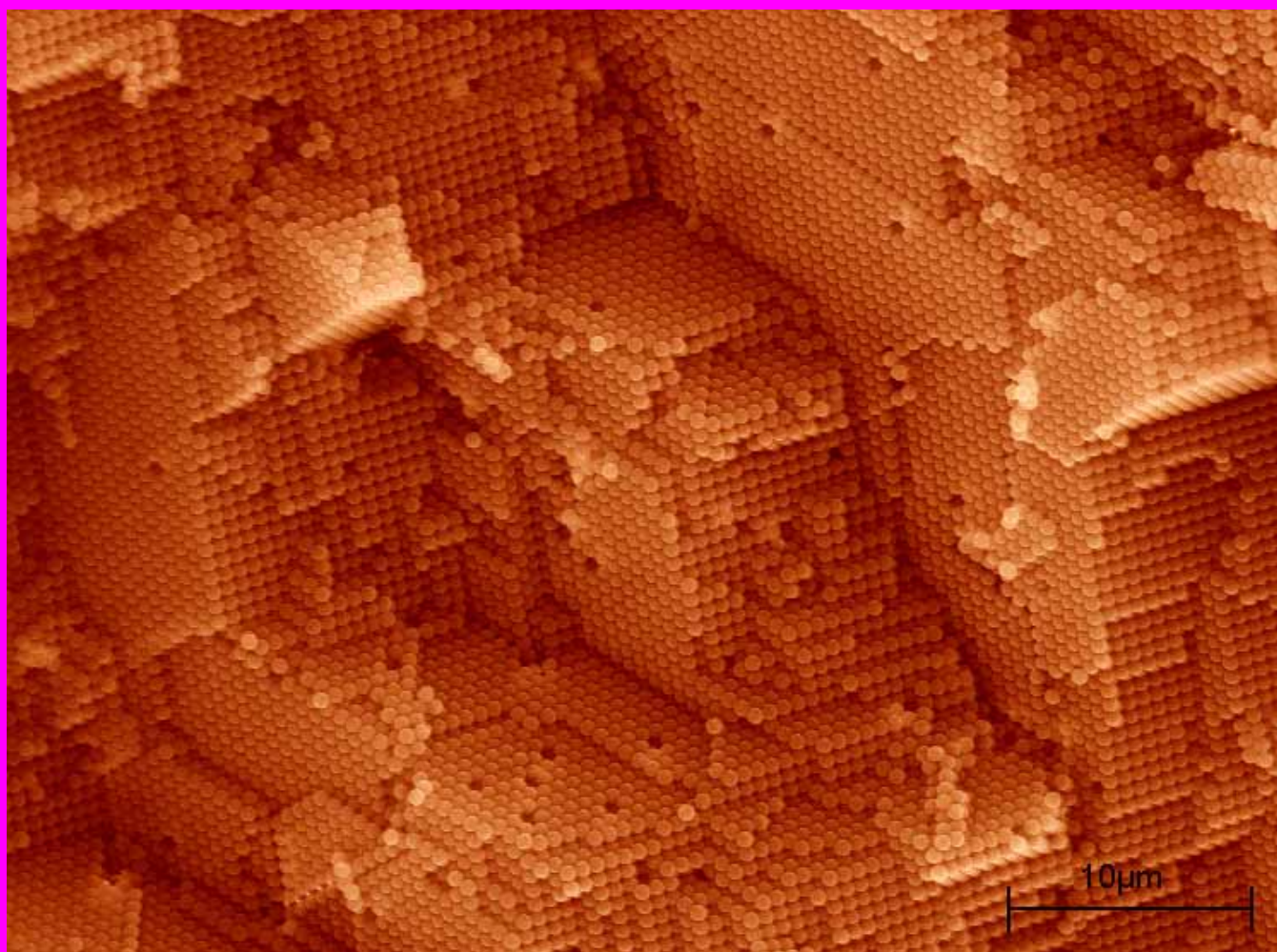
«Опалы из пробирки». Искусственные опалы, аналоги одних из наиболее популярных полудрагоценных камней, основные месторождения которых находятся в Австралии. Характерная для опалов необычная игра света делает этот камень непохожим ни на один другой. На фотографии изображены опалы, полученные в Лаборатории Неорганического Материаловедения Химического факультета МГУ. Хорошо видна характерная для опалов специфическая игра света – под 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, Leo Supra VP 50, Германия).

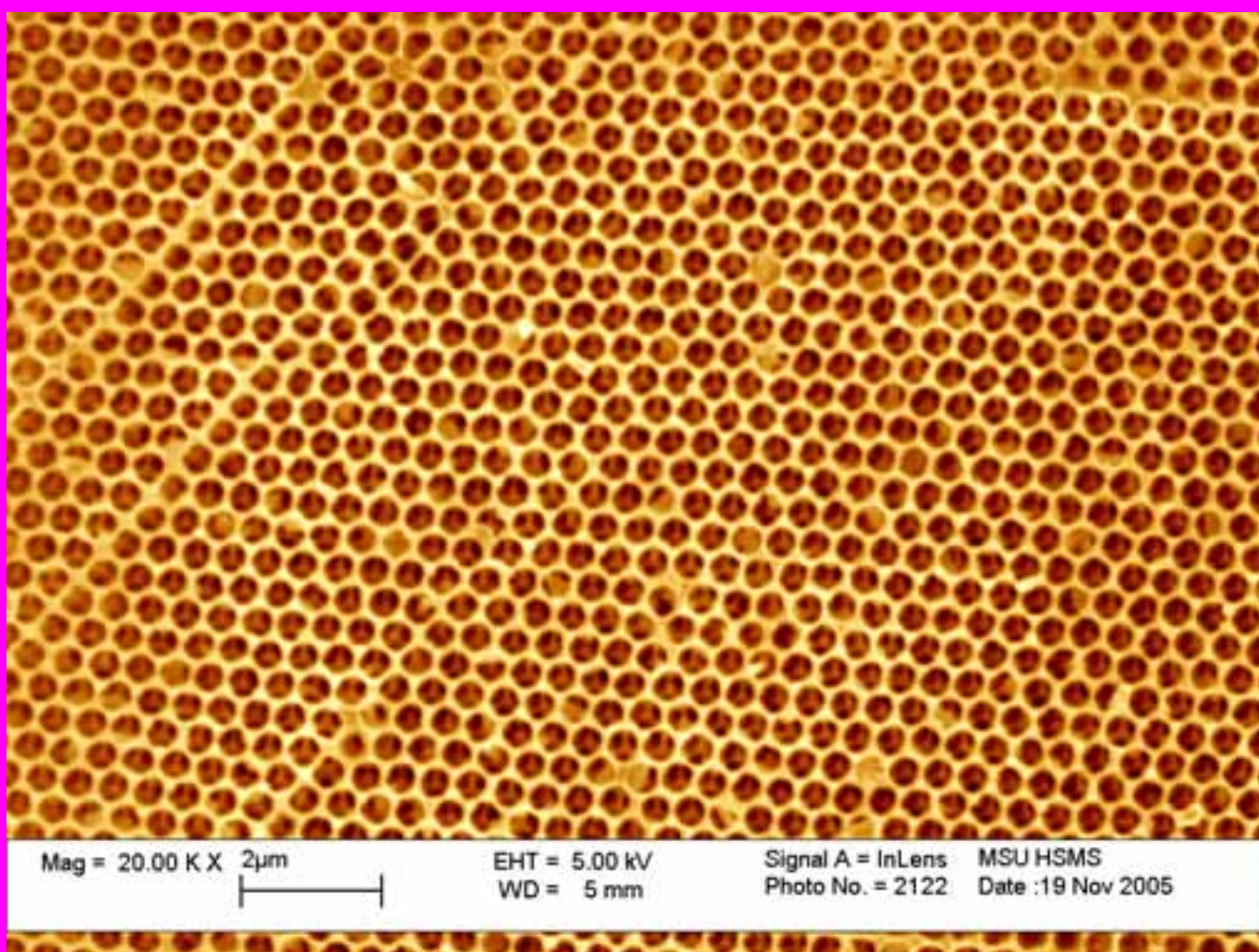


Микрофотография фотонного кристалла на основе сферических микрочастиц полистирола при большом увеличении. Кубическое упорядочение микросфер обуславливает наилучшие оптические свойства материала.



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 Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (сканирующая электронная микроскопия (электронный микроскоп *Leo Supra VP 50*, Германия).

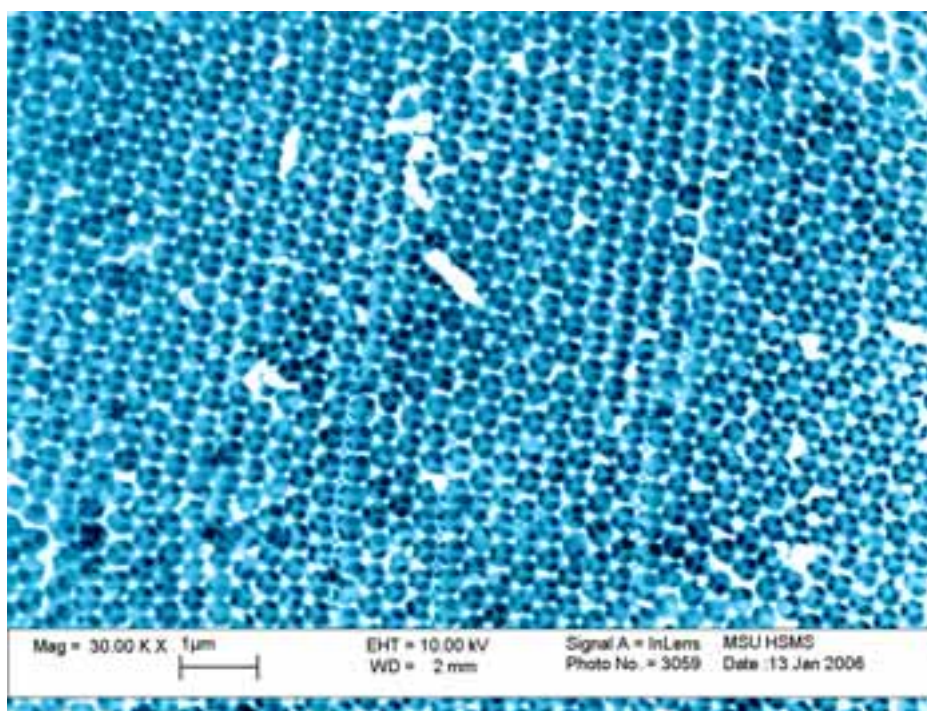


(Материал стенок «наносот» – SiO_2)

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

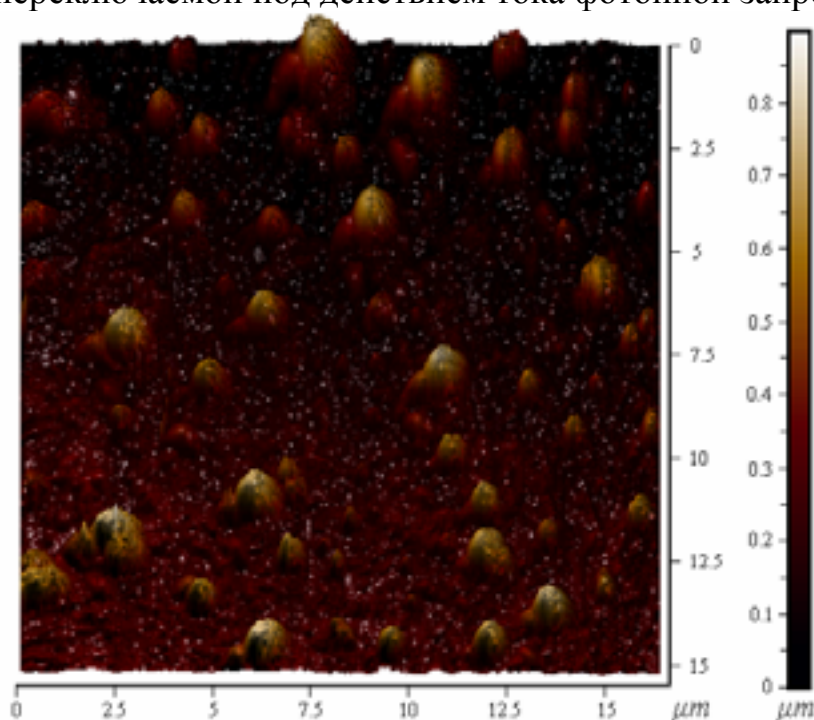


многостадийного химического процесса: наносборки полимерных сферических частиц, пропитки пустот полученного материала веществом и удалением полимерной матрицы путем термической обработки.

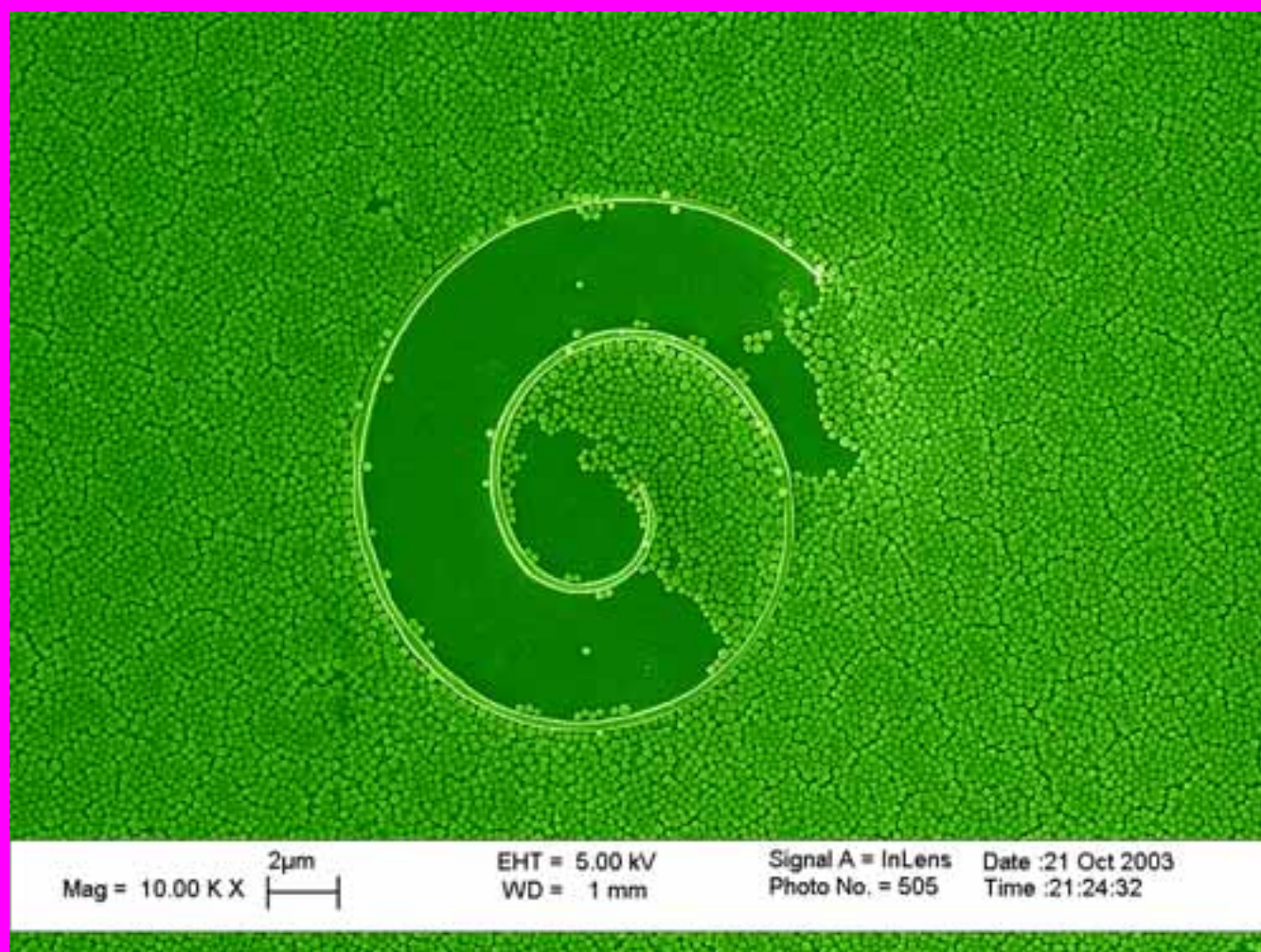


(Материал стенок «наносот» – WO_3)

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



«Улитка на газоне микрошариков». Микросферы и спираль на атомно-гладкой поверхности кремния, полученная методом фотолитографии (диаметр спиральки – 5 микрон, толщина стенок – около 100 нанометров) (*электронный микроскоп Leo Supra 50 VP, Германия*). Поверхность кремния покрыта монодисперсными сферическими частицами диоксида кремния. Данная структура получена в результате модельного эксперимента по распределению микрочастиц на поверхности с хиральным рельефом.

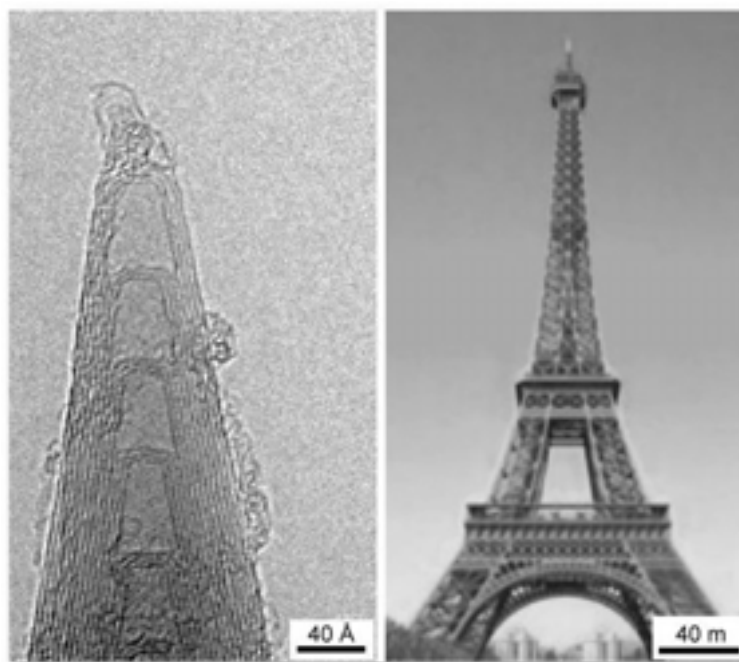


Нанотрубки

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. 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 возможный 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 не только прочные, но и гибкие, 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.



Сравнение размеров многостенных нанотрубок и Эйфелевой башни (литературные данные).

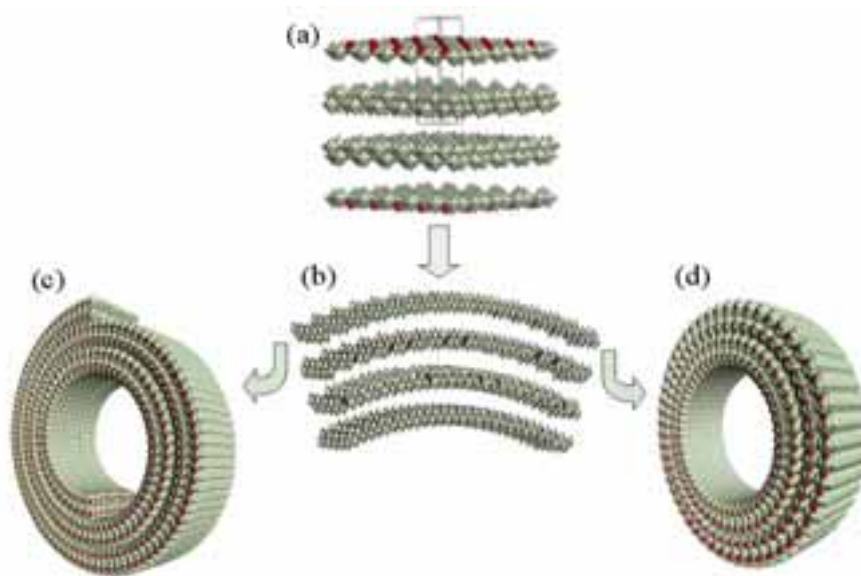
Нанотрубки – идеальный материал для безопасного хранения газов во внутренних полостях. На 500 км пробега автомобиля требуется всего около 3 кг H_2 ; заполнять «бензобак» с нанотрубками можно было бы стационарно под давлением, а извлекать топливо – небольшим подогреванием «бензобака». Сстыковки нанотрубок удастся 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-n-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 (литературные данные).

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 палочковидные 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 неорганические 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.

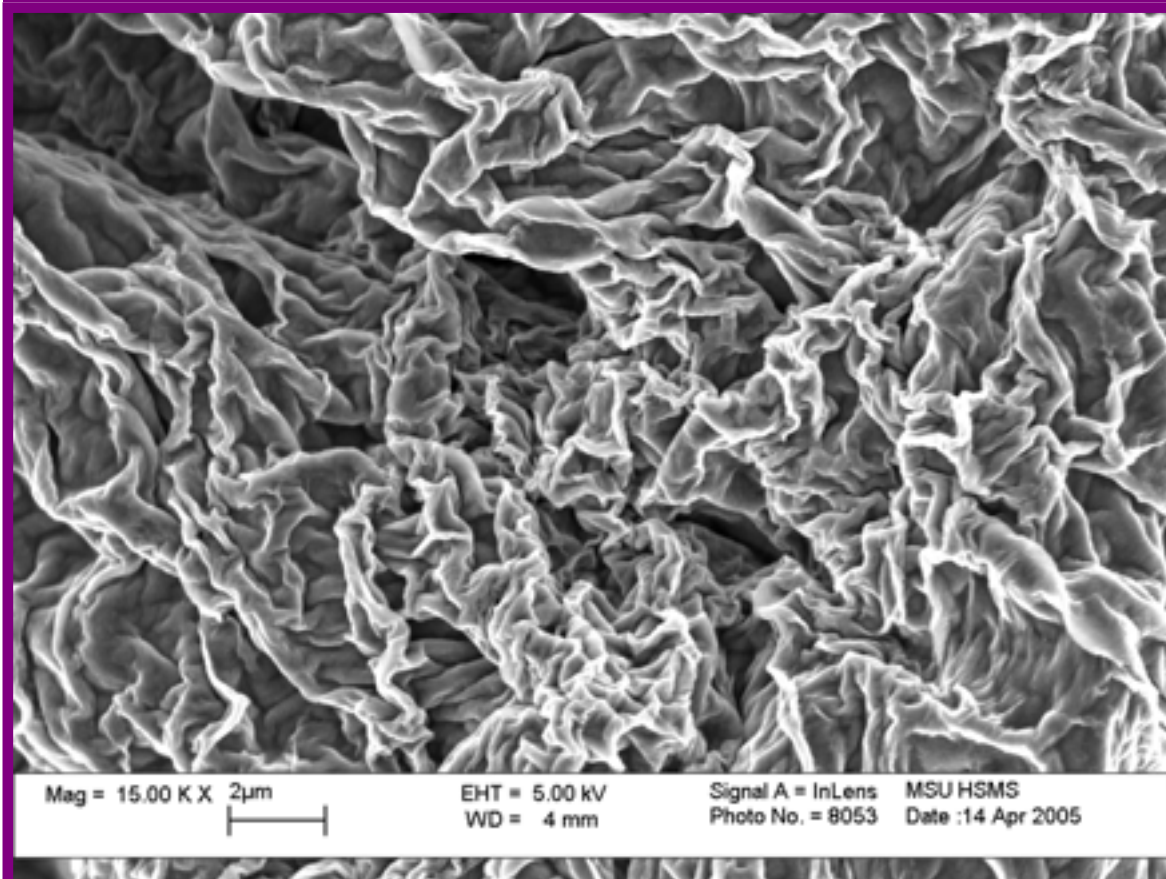
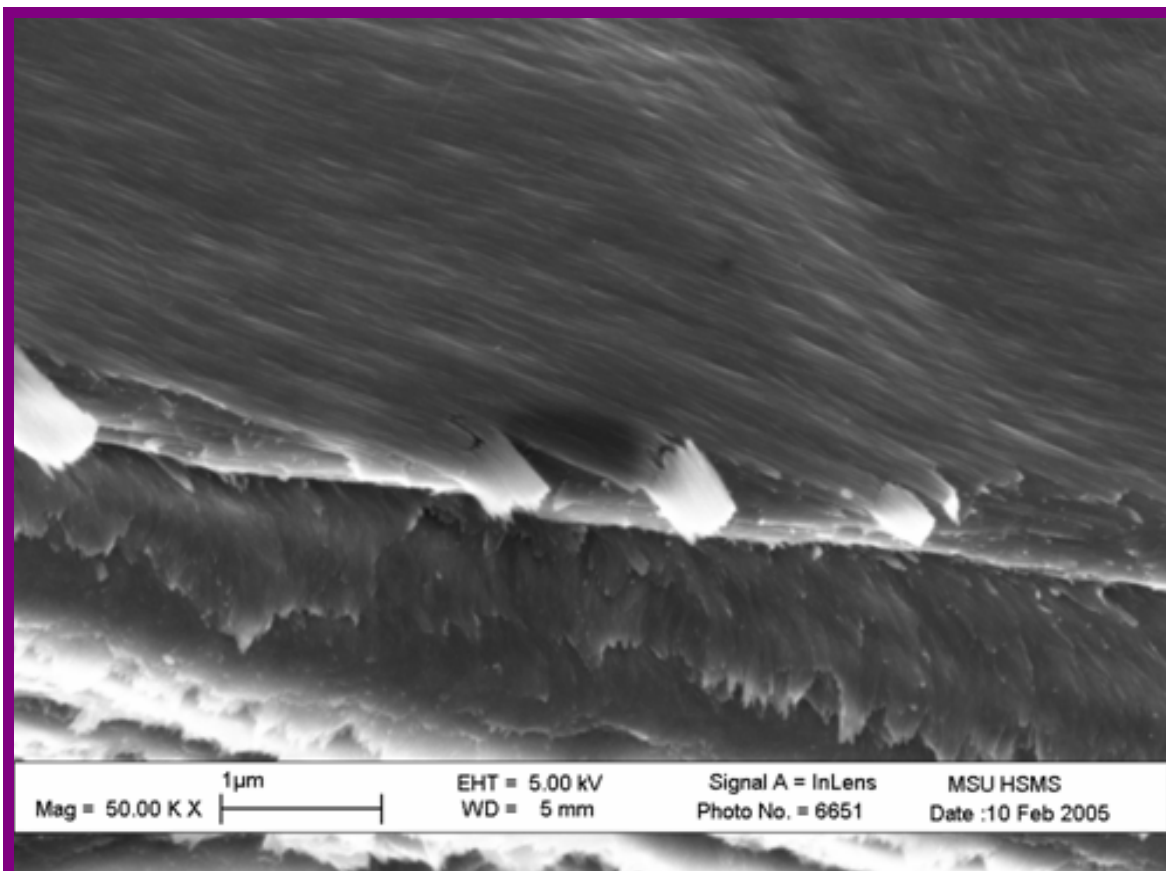
Д.М.Иткис, А.В.Григорьева, Е.А.Гудилин
Фото: А.Г.Вересов, А.В.Гаршев, А.В.Кнотько

Литература

Д.В.Перышков, А.В.Григорьева, Д.А.Семененко, 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.

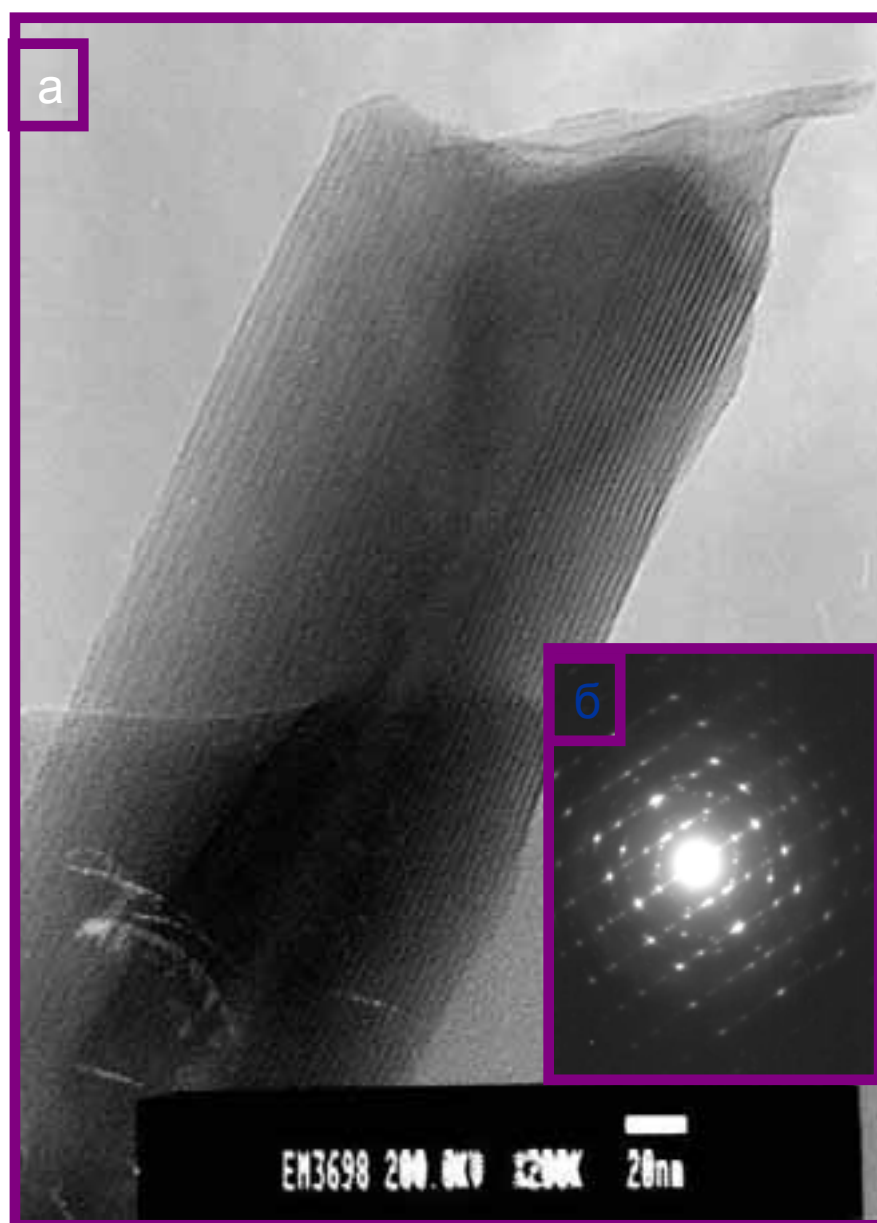


«Мумия жидкого кристалла». Микроструктура пленки ксерогеля пентоксида ванадия, синтезированного пропусканием водного раствора метаванадата аммония через катион-обменную смолу в Н-форме (вверху), гидролизом эфира ванадила $\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3$ (внизу) и высушиванием при комнатной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

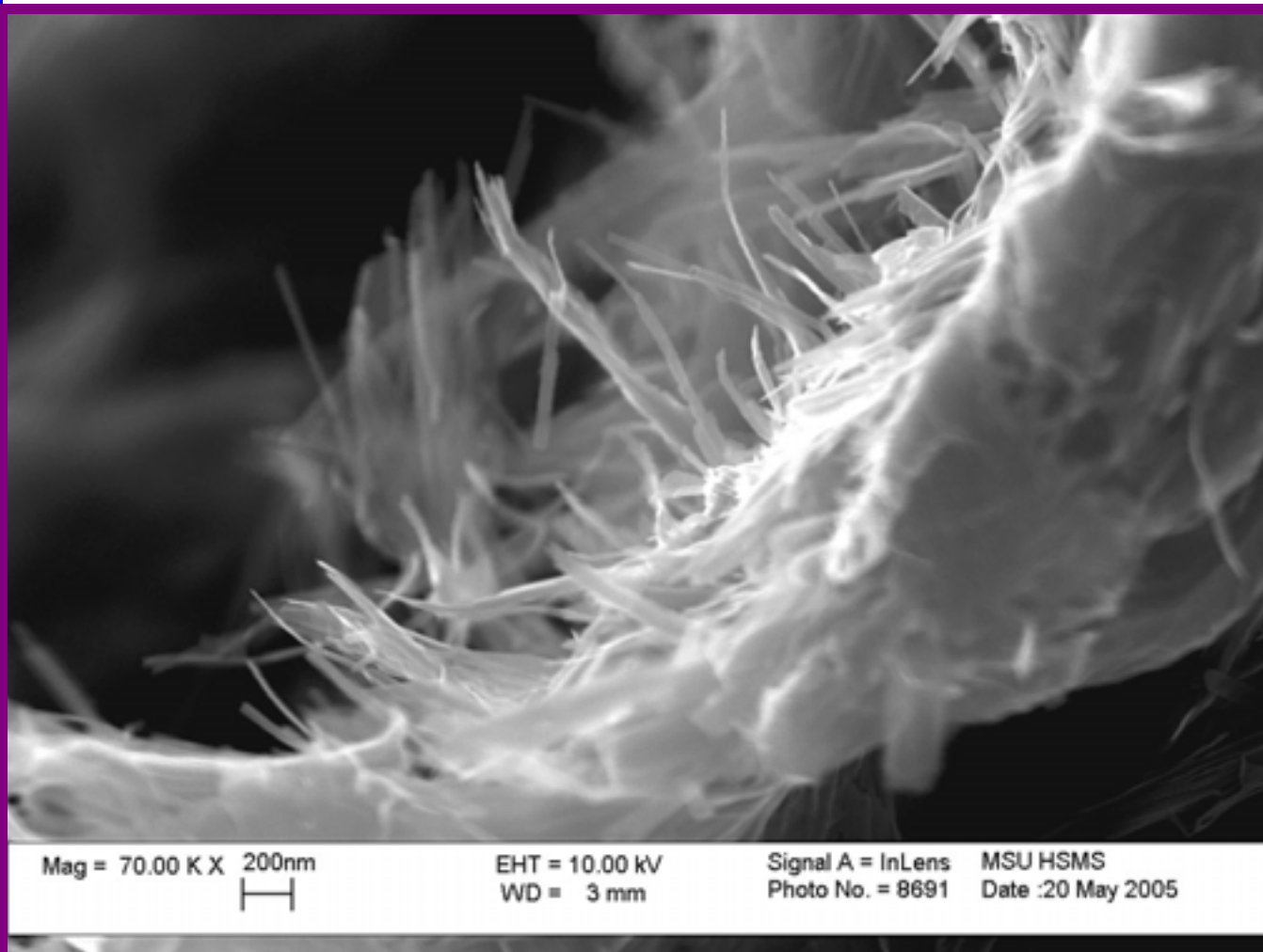


Высокая степень упорядочения в пленках, полученных конденсацией в водных растворах, связана с тем, что при подкислении растворов ванадий становится шестикоординированным, при этом одна из молекул воды находится напротив короткой двойной связи $V=O$. Вследствие этого рост цепей происходит преимущественно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



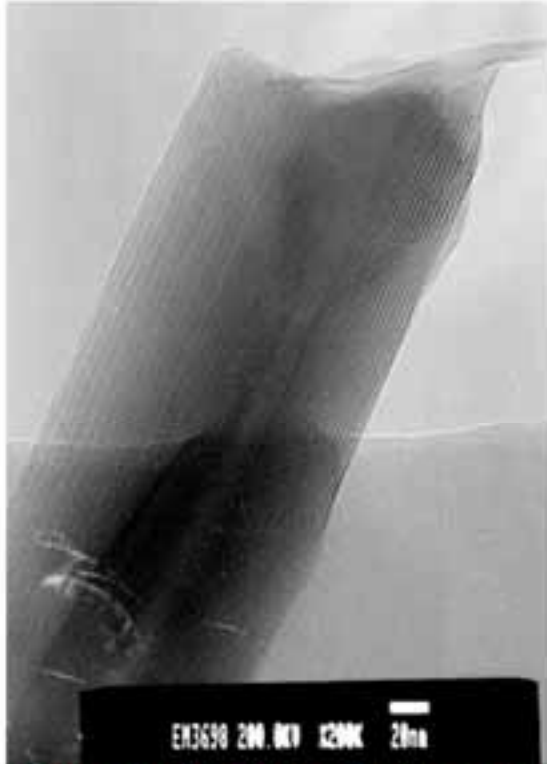
«Правая» сторона стенки трубки на микрофотографии образована слоями, расположенными на эквидистантных расстояниях, соответствующих 2 – 3 нм. Противоположная стенка ВНТ (на рисунке слева) образована слоями V-O, расстояния между которыми в несколько раз больше, чем в первом случае. Толщина «правой» стенки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



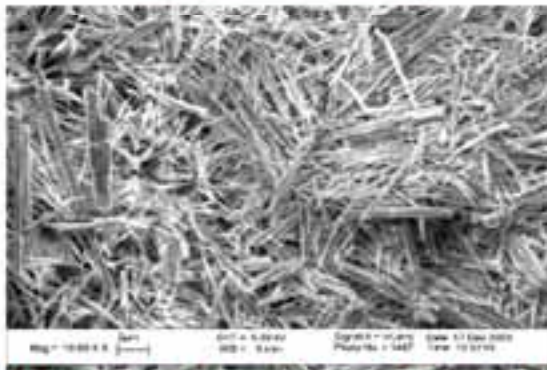
Отдельные ВНТ образуют агрегаты («жгуты») большого диаметра. Геометрические размеры (длина, толщина), структура (количество слоев, межплоскостные расстояния, толщина стенок и внутренний диаметр) отдельных ВНТ в такой связке могут быть различны, что связано со сложной природой взаимодействий при гидротермальном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



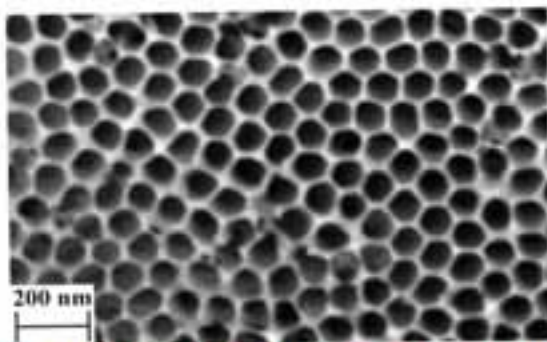
Системы и люди



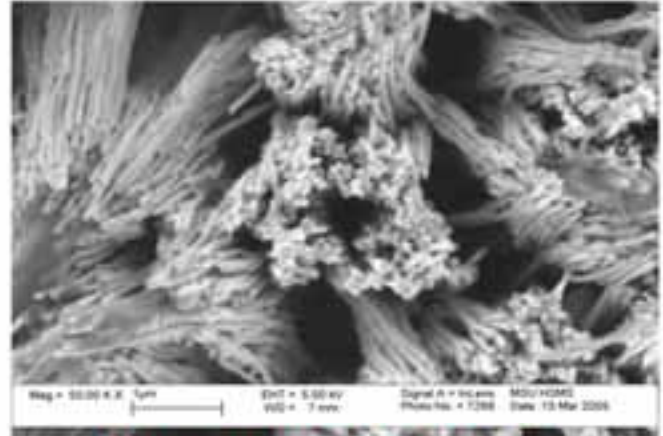
Нанотрубки оксида ванадия, источники тока



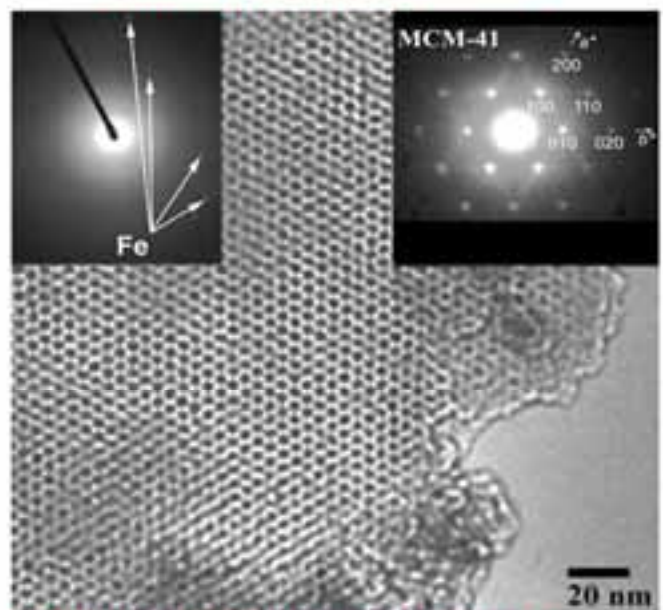
Нанопроволока оксида титана, фотокатализаторы



Мезопористый оксид алюминия, молекулярные сита



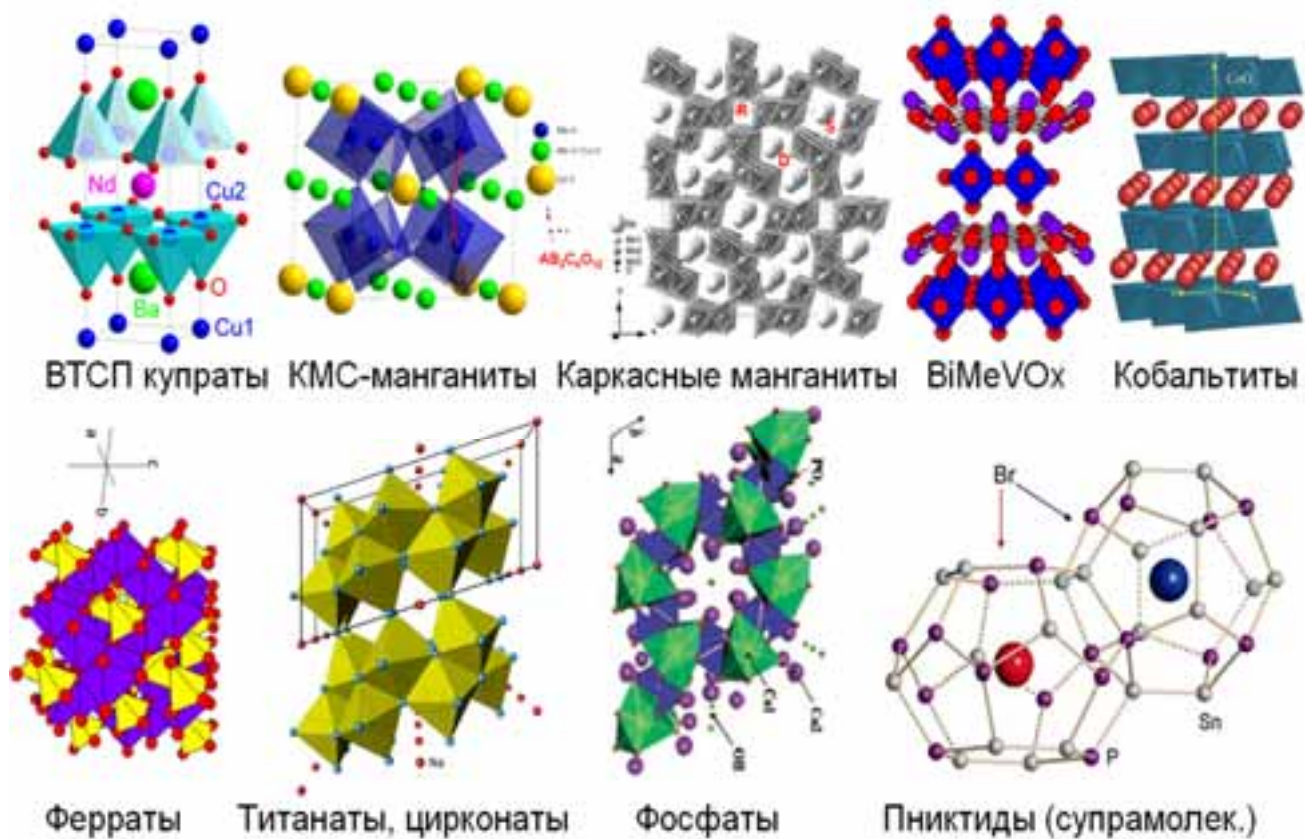
Нанопроволока никеля



Магнитные нанокompозиты, мезопористый оксид кремния, запись информации

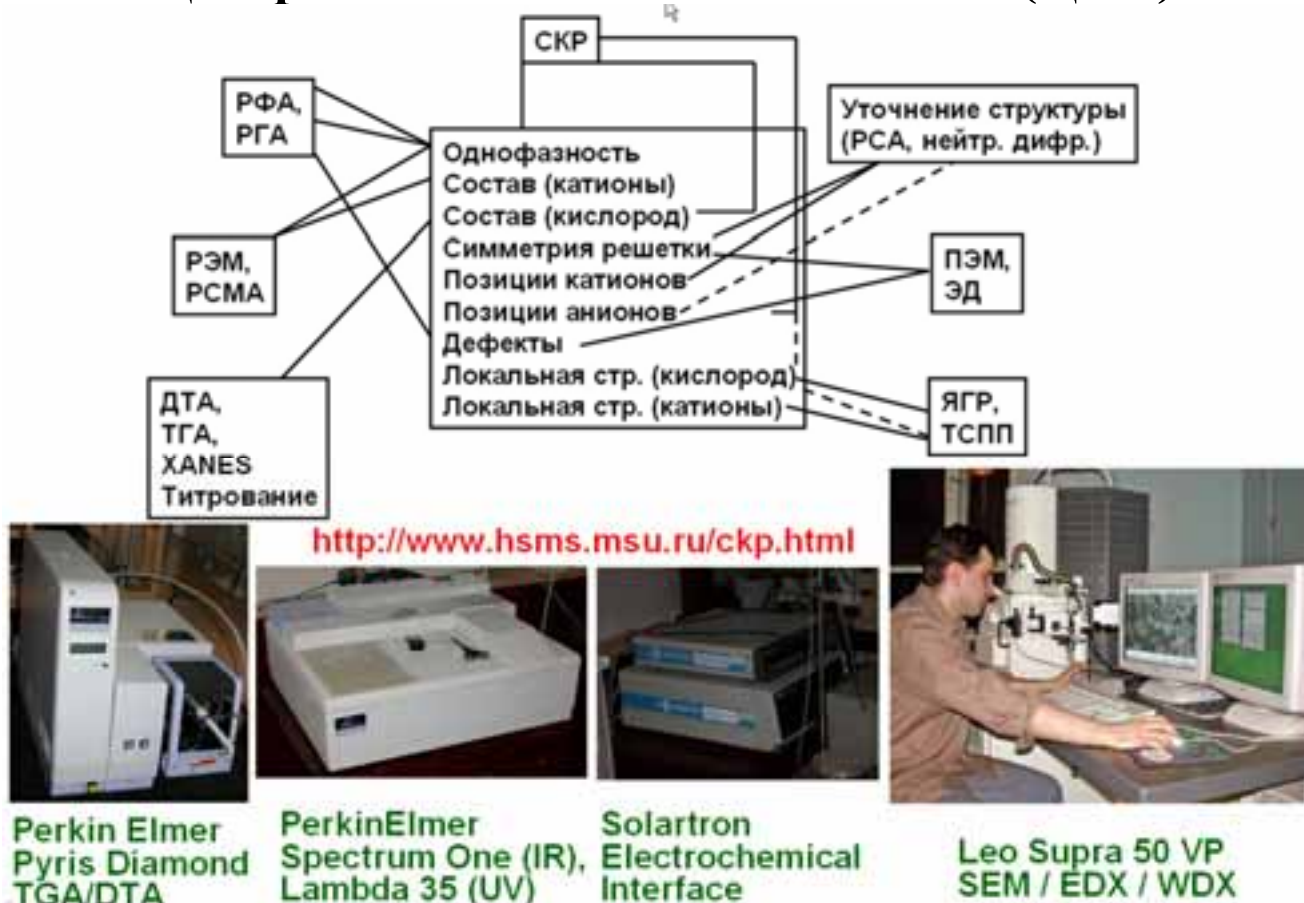


Биокерамика, биоматериалы



Кафедра неорганической химии химфака МГУ

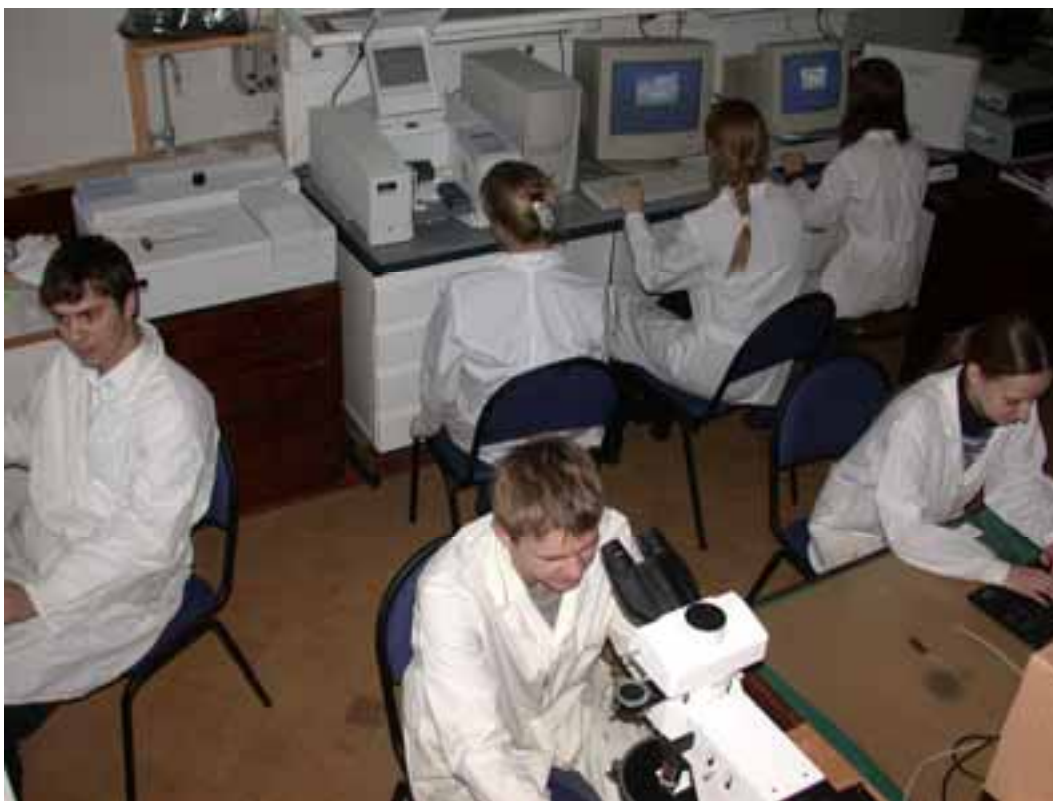
Центр коллективного пользования (ЦКП)



На ФНМ МГУ совместно с кафедрой неорганической химии Химического факультета МГУ функционирует отделение Центра 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). **Рентгеновское оборудование:** порошковый дифрактометр STADI P STOE; монокристалльный дифрактометр CAD-4 (ENRAF); порошковая камера-монокроматор FR-552 (ENRAF-NONIUS). **Электрофизические измерения:** установка для измерения температурной зависимости сопротивления материалов; установка для измерения комплексной магнитной восприимчивости SCC (APD Cryogenics); весы Фарадея; электрохимическая система потенциостат Solartron 1287/ анализатор частот Solartron 1255B (Solartron). **Термоаналитическое оборудование:** комплекс дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) 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 °С) прессования (CARVER); трубчатые и камерные печи различных конструкций до 1200-1650°С. Центр обладает необходимыми средствами вычислительной техники (19 нодовый кластер “Beowulf” на основе двухпроцессорных 2,2 ГГц Intel Xeon нод) и современным программным обеспечением. В рамках сотрудничества с институтами РАН имеется возможность проводить исследования растворов и твердых фаз на ЯМР спектрометре MSL-300 (Bruker), исследовать пленочные наноматериалы с помощью атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии, проводить изучение по деполяризации и малоугловому рассеянию нейтронов. В рамках совместных работ с компанией INNOVENT Jena, возможно проводить исследования на SQUID-магнетометре Criogenics S 600, просвечивающим электронном микроскопе высокого разрешения JEM-4000 (JEOL), XPS-спектрометре и установке ядерного гамма-резонанса.



Авторы образцов и фотографий: *Е.А.Гудилин, А.Г.Вересов, А.В.Гаршев, А.В.Лукашин, А.А.Елисеев, А.С.Синицкий, А.Е.Чеканова, Д.М.Иткис, А.В.Григорьева, Д.В.Семененко, М.Г.Козлова*. Синтез и анализ образцов проведен на ФНМ МГУ и Химфаке МГУ с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП МГУ), а также в сотрудничестве с SRL ISTEС (Япония), ACCESS e.V., INNOVENT e.V. (Германия).

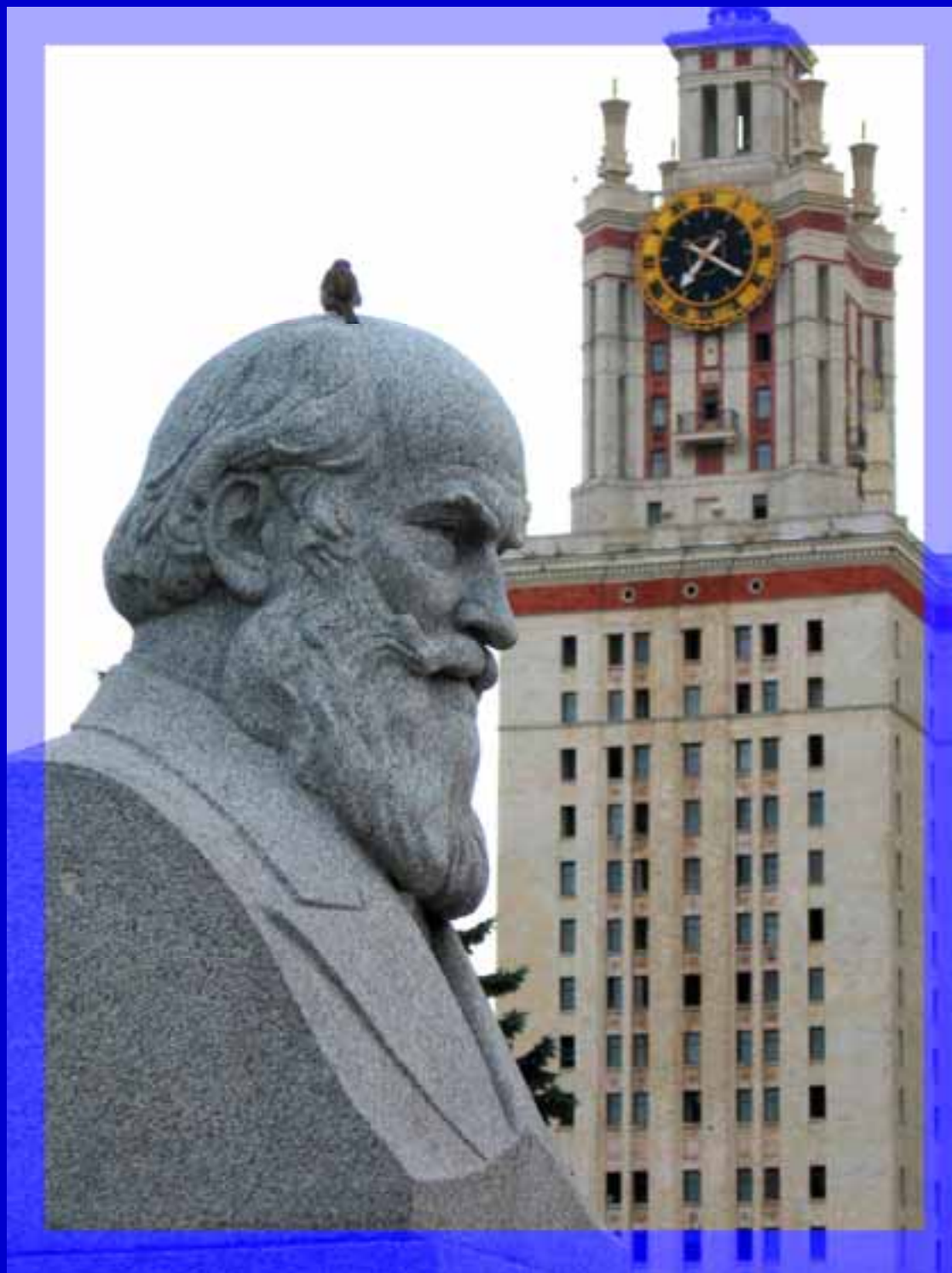


Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку **Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (РФФИ), Федеральной Целевой Научно-Технической Программе РФ (ФЦНТП), INTAS, Программе Междисциплинарных Проектов МГУ им.М.В.Ломоносова** и лично Ректору МГУ акад. В.А.Садовничему.



✉ 119992, Москва, Ленинские горы, Химфак МГУ, каф. неорг. химии, лаб. неорг. материаловедения, goodilin@inorg.chem.msu.ru, fmg.inorg.chem.msu.ru, тел. (095)-939-47-29, факс (095)-939-09-98





Идея, подбор материала и оформление: **Е.А.Гудилин**, редакторская
правка: **акад. Ю.Д.Третьяков**, фотография обложки: **Ю.Г.Метлин**,
фотография форзаца: **Е.А.Гудилин**, goodilin@inorg.chem.msu.ru

119992, Москва, Ленинские горы, Химфак МГУ, каф. неорг. химии, лаб.
неорг. материаловедения, fmg.inorg.chem.msu.ru, www.hsms.msu.ru

тел. (095)-939-47-29

факс (095)-939-09-98