

**VII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
С ЭЛЕМЕНТАМИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ ДЛЯ МОЛОДЕЖИ**



**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ
И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА**

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ



**1 - 5 октября 2018
г. Суздаль**

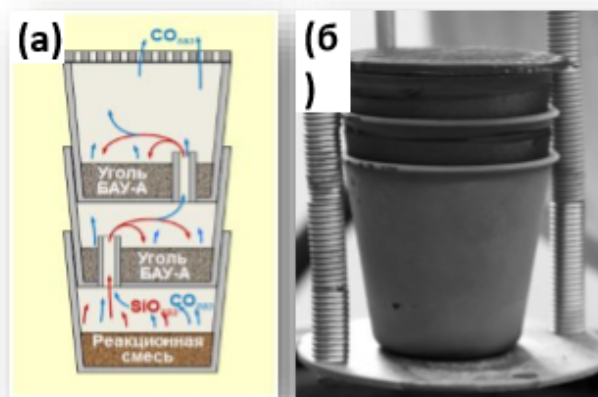


Рис.1. Трёхсекционный реактор для синтеза MAX фаз: а – схема; б – фото.

Было обнаружено, что при восстановлении ZrO_2 образуются ZrC и $ZrSi$; при восстановлении Nb_2O_5 образуются NbC и $NbSi_2$; а при восстановлении V_2O_5 образуется только силицид V_5Si_3 . Тройные соединения структуры типа MAX фаз образуются только при совместном карбосиликотермическом восстановлении соответствующих оксидов с оксидом TiO_2 . Таким образом были получены твердые растворы $(Zr, Ti)_3SiC_2$, $(Zr, Ti)_4SiC_3$, $(Nb, Ti)_3SiC_2$, $(V, Ti)_3SiC_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-08-01460.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Е.И. Истомина, П.В. Истомин, А.В. Надуткин. Неорганические материалы, 2016, 52, 2, 166-172.
2. P.V. Istomin, E.I. Istomina, A.V. Nadutkin, V.E. Grass, M.Y. Presniakov. Inorganic chemistry, 2016, 55, 21, 11050–11056.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ И ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ ИЗ РАСТВОРОВ КАРБОКСИЛАТОВ ВАНАДИЯ(IV)

Иванов А.В.¹, Макаревич О.Н.², Бойцова О.В.^{2,3}, Макаревич А. М.²

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

² *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

³ *Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, Москва, Россия
ivanov_alexey13@mail.ru*

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF VANADIUM DIOXIDE POWDERS AND FILMS FROM SOLUTIONS OF VANADIUM(IV) CARBOXYLATES

Ivanov A.V., Makarevich O.N., Boytsova O.V., Makarevich A.M.

Vanadium dioxide (VO_2) has a semiconductor-metal transition at $68^\circ C$ with a sharp change in the resistivity. This unique property could be used in sensors, memory devices and so on. The goal of this scientific research is to synthesize vanadium dioxide by hydrothermal method. Hydrothermal method provides numerous advantages by offering several variable preparation parameters: time, temperature, pH, concentration, pressure, precursor composition, etc. The obtained VO_2 powders and films on r-sapphire substrates were characterized by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, and Raman spectroscopy. High resistivity transition characteristics were achieved for vanadium dioxide films: the resistance change in temperature range $30-80^\circ C$ was 4 orders of magnitude with the width of the hysteresis loop of $5^\circ C$.

Диоксид ванадия (VO_2) при температуре $68^\circ C$ демонстрирует переход полупроводник-металл, сопровождающийся резким изменением удельного сопротивления и коэффициента пропускания в ИК, ТГц и СВЧ диапазонах. Электрический переход сопровождается фазовым превращением первого рода с изменением кристаллической структуры из моноклинной (M_1) в тетрагональную (R) [1].

Уникальные свойства диоксида ванадия позволяют использовать его для создания электронных и оптических переключателей, полевых транзисторов, электронных осцилляторов, термических датчиков, визуализаторов ИК излучения и пр.

Для практического применения диоксида ванадия необходимо синтезировать в виде тонких пленок, известные методы получения которых требуют создания технически сложных установок, работающих в условиях высокого вакуума. В случае синтеза порошков диоксида ванадия широкое применение приобрели различные варианты гидротермального метода, в котором можно варьировать множество параметров, таких как концентрация, время выдержки, степень заполнения автоклава, температура, давление, pH [2]. Используя данные методики, получают наноструктурированные порошки диоксида ванадия при сравнительно низких температурах и давлениях при помощи легко доступных, недорогих и нетоксичных прекурсоров. Полученные порошки метастабильной ($\text{VO}_2(\text{B})$) фазы обладают хорошей диффузией ионов лития и вскоре могут начать использоваться в качестве катодного материала для литий-ионных батарей [3]. В настоящее время гидротермальный метод находит все большее применение и в синтезе пленочных материалов [4]. Целью данной работы является исследование возможности получения эпитаксиальных пленок диоксида ванадия на монокристаллических подложках методом гидротермального синтеза с использованием в качестве прекурсоров карбоксилатов ванадия.

В работе рассмотрено два подхода к гидротермальному синтезу порошков и пленок диоксида ванадия, основанные на использовании растворов двух различных прекурсоров, полученных путем взаимодействия источника ванадия (V) и органической кислоты. Первый получали смешиванием растворов метаванадата аммония и щавелевой кислоты, второй – смешиванием растворов пентаоксида ванадия и моногидрата лимонной кислоты. Состав твердых продуктов, полученных при концентрировании растворов прекурсоров, исследовали методами РФА, ИК спектроскопии и ТГА.

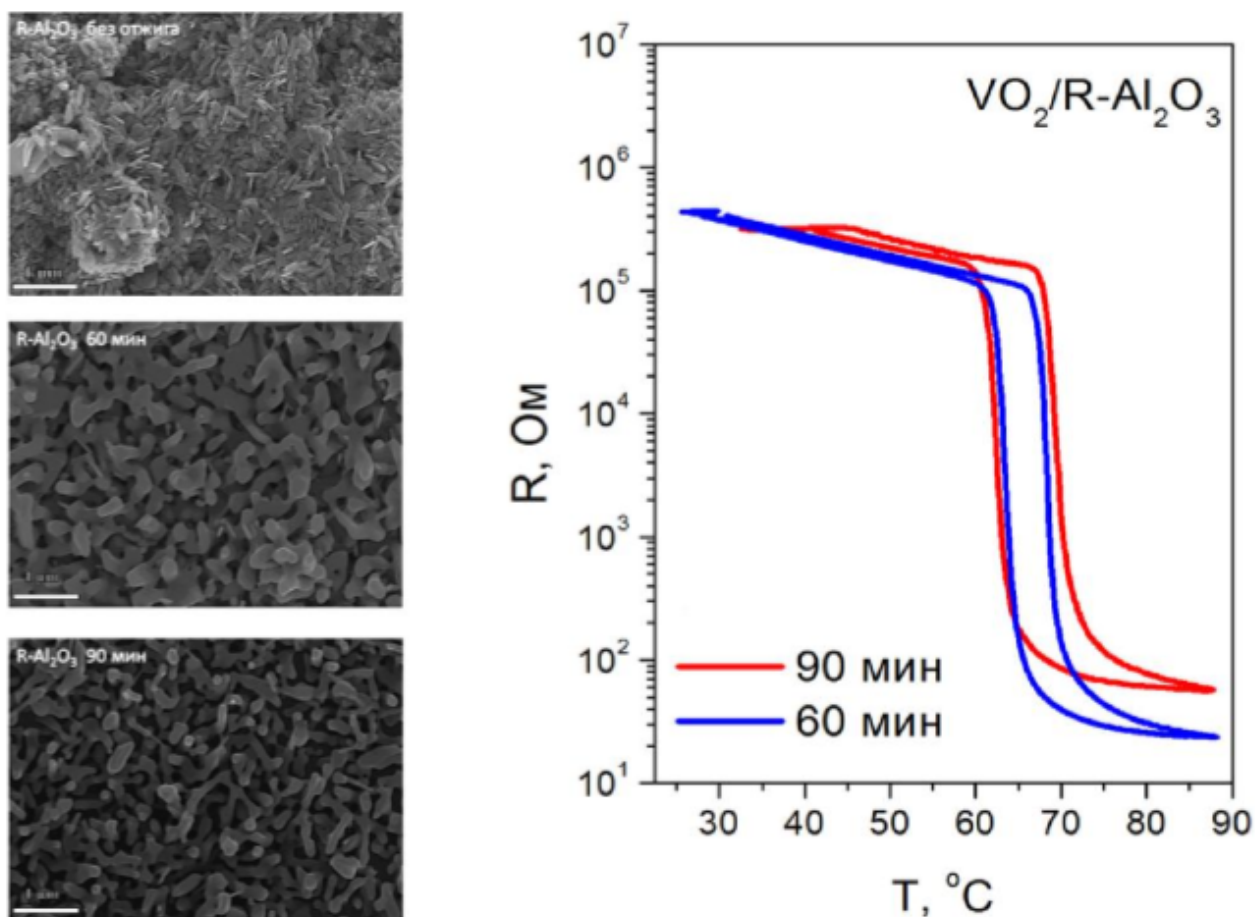


Рис.1 Пленка $\text{VO}_2/\text{r-Al}_2\text{O}_3$, полученная гидротермальным методом с последующей термообработкой: микрофотография (слева) и электрические свойства (справа).

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах с тефлоновыми вставками объемом 10 мл при

температурах 190 – 220°C в течение 1 – 8 ч. Полученные продукты исследовали методами РФА, КР-спектроскопии и СЭМ. Для получения пленок на монокристаллических подложках проводили исследование влияния температуры синтеза, времени выдержки и концентрации растворов на кинетику роста пленок. Образцы в дальнейшем подвергались температурному отжигу в инертной атмосфере с целью перевода диоксида ванадия в фазу M_1 и улучшения контактов между кристаллитами.

В ходе работы установлено, что варьирование соотношения и состава компонентов в прекурсорной смеси оказывает значительное влияние на фазовый состав продуктов синтеза, при этом можно получить однофазные образцы, содержащие только фазу $VO_2(B)$. Впервые получен и исследован прекурсор на основе лимонной кислоты. Экспериментально определены оптимальные длительность и температура отжига пленочных образцов. Разработана методика, позволяющая получать пленочные образцы, демонстрирующие отличные характеристики фазового перехода ПП-металл: изменение удельного сопротивления в интервале 30-80°C составляет четыре порядка при ширине петли гистерезиса 5°C.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00858 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Nag J., Haglund R.F. // J. Phys. Cond. Matt., 2008, V. 20, P. 264016.
2. Popuri S.R., Miclau M., Artemenko A. et al. // Inorg. Chem., 2013, V. 52, P. 4780–4785.
3. Wang Q., Pan J., Li M. et al. // J. Mater. Scien. Tech., 2015, V. 31, P. 630–633.
4. Zhang J., Jin H., Chen Z. et al. // Chem. Mater., 2015, V. 21, P. 7419–7424.

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СУБСТРУКТУРУ НАНОКОМПОЗИТОВ $Co_x(MgF_2)_{1-x}$

Домашевская Э. П.¹, Ивков С. А.¹

¹*Воронежский государственный университет, физический факультет, Воронеж
ftt@phys.vsu.ru*

MUTUAL INFLUENCE OF THE RELATIVE CONTENT OF THE METALLIC AND DIELECTRIC COMPONENT ON THE PHASE COMPOSITION AND SUBSTRUCTURE OF NANOCOMPOSITES

$Co_x(MgF_2)_{1-x}$

Domashevskaya E.P.¹, Ivkov S.A.¹

XRD and IR studies have shown that the relative content of the metallic and dielectric components determines the substructure and the formation of nanocrystals in $Co_x(MgF_2)_{100-x}$ composites.

Наногранулированные композиты 3d-металл-диэлектрик вызывают интерес благодаря наличию таких свойств, как гигантское магнитосопротивление, аномальный эффект Холла и других.

Исследуемые нами гетерогенные пленочные наноконпозиты разного состава $Co_x(MgF_2)_{100-x}$, были получены ионно-лучевым распылением составной мишени на ситалловую подложку [1]. Мишень представляла собой металлическую пластину Co с расположенными на её поверхности пластинами диэлектрика MgF_2 одинакового размера, но на различном расстоянии друг от друга. Это позволяло напылять наноконпозиты с разным процентным соотношением металлической и диэлектрической компонент. Исследуемые образцы были исследованы методом рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре ДРОН-4 и ИК-спектроскопии на спектрофотометре Vertex 70, Bruker Optik GmbH.