IV Международная конференция

с элементами научной школы для молодежи

«Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»

Сборник Материалов

ФНМ 2012

1 - 5 октября 2012, г. Суздаль

УДК 539.21
ББК 22.36
Ф94

Ф94 IV Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА». Суздаль. 1-5 октября 2012 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2012, 476 с.

ISBN 978-5-4253-0478-0

В сборнике материалов опубликованы доклады IV Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА», содержащие результаты фундаментальных исследований в области наук о материалах и оценку экономической эффективности использования инновационных разработок. Затронуты вопросы, связанные с разработкой и созданием наноматериалов функционального назначения, в том числе металлических, особо чистых, керамических, полимерных и композиционных. Сборник предназначен для научных работников, специалистов, аспирантов, работающих в области наук о материалах, а также может быть полезен студентам старших курсов высших учебных заведений.

Конференция поддержана:

- **РФФИ грант 12-03-06058-г**
- **МИНОБРНАУКИ РФ государственный контракт № 12.741.12.01.97**

Материалы публикуются в авторской редакции.

Сборник материалов доступен на сайте *http://www.fnm.imetran.ru*

ISBN 978-5-4253-0478-0
9 785425 304780 >

© ИМЕТ РАН 2012

ОРГАНИЗАТОРЫ И ПАРТНЕРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Отделение химии и наук о материалах РАН

Научный совет РАН по химии высокочистых веществ

Научный совет РАН по аналитической химии

Научный совет РАН по наноматериалам

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

ОАО "КОМПОЗИТ" (г. Королев)

ООО "ТЕХМА" (г. Москва)
официальный сервис-агент Конференции

При поддержке

Совет молодых ученых ИМЕТ РАН

Ивановский государственный химико-технологический университет

Совет молодых ученых и специалистов при Губернаторе Ивановской области

Дорогие коллеги!

От всей души рад приветствовать вас среди участников IV Международной конференции с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества".

Настоящая научная конференция проводится в рамках Программы развития наноиндустрии в Российской Федерации до 2015 года, в которой ИМЕТ РАН является головной организацией по тематическому направлению "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества", и преследует следующие цели:

– обмен научно-технической информацией и анализ состояния разработок функциональных неорганических материалов для ключевых отраслей современной индустрии – ракетно-космической, атомной, электронной, а также для медицины;

– укрепление творческих контактов академических институтов и высших учебных заведений, фундаментальной и прикладной науки;

– формирование связей науки и бизнес-сообщества; развития сотрудничества российских ученых с учеными ближнего и дальнего зарубежья.

Основным организатором конференции выступает ИМЕТ РАН. Среди организаторов и партнеров следует отметить Министерство образования и науки РФ, Российскую академию наук, Российский фонд фундаментальных исследований, Отделение химии и наук о материалах РАН, Научный совет РАН по химии высокочистых веществ, Научный совет РАН по аналитической химии, Научный совет РАН по наноматериалам, ОАО "КОМПОЗИТ", а также Совет молодых ученых ИМЕТ РАН, Ивановский государственный химико-технологический университет, Совет молодых ученых и специалистов при Губернаторе Ивановской области, Администрацию Владимирской области и Владимирский государственный университет.

Конференция проводится каждые два года и стала одним из самых крупных и представительных международных научных форумов. Программа конференции посвящена широкому спектру неорганических наноматериалов функционального назначения – металлических, керамических, полимерных и композиционных, изучению их свойств, технологических основ создания, проблемам их анализа, аттестации, применения и производства. Особое внимание уделено вопросам глубокой очистки веществ как одному из подходов при создании функциональных наноматериалов.

География участников конференции весьма широка. Представлены практически все регионы России. В конференции принимают участие

представители Украины, Белоруссии, Казахстана, Кыргызстана, Узбекистана, Италии, Польши, Чехии.

В рамках конференции пройдет научная школа для молодежи с целью обмена опытом и информацией о своих достижениях молодых научных сотрудников, аспирантов и студентов старших курсов, работающих в областях, связанных с функциональными наноматериалами и развитием нанотехнологий, а также ознакомления молодых научных сотрудников, аспирантов и студентов старших курсов с новейшими достижениями как в химии высокочистых веществ, так и в вопросах создания и изучения функциональных наноматериалов.

Программа научной школы предусматривает молодежные сессии, на которых будут представлены устные и стендовые доклады, лекции ведущих специалистов из крупнейших научных центров России, а также семинары с элементами круглого стола и публичной дискуссии, посвященные основам современной грантовой политики и вопросам коммерциализации и инновационной деятельности в науке. Лучшие работы будут отмечены наградами и рекомендованы для публикации в высокорейтинговых научных журналах.

Программа конференции напряжённа и разнообразна, насыщена интересными докладами. Хочу пожелать всем участникам конференции преисполненной вдохновения работы, укрепление прежних и создание новых творческих контактов, генерации ярких идей и новых инновационных решений.

Выражаю надежду, что конференция будет всемерно способствовать развитию национальной нанотехнологической сети и консолидации научной общественности для решения задач в области функциональных наноматериалов и высокочистых веществ.

Председатель организационного комитета,
академик Солнцев К.А.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Председатель: академик Солнцев К.А.

Сопредседатели: академик Третьяков Ю.Д.
академик Иевлев В.М.
академик Чурбанов М.Ф.

Заместитель председателя: чл.-корр. РАН Бурханов Г.С.

Члены организационного комитета:

академик Алёшин Н.П.
академик Банных О.А.
академик Бузник В.М.
академик Горынин И.В.
академик Дианов Е.М.
академик Елютин А.В.
академик Золотов Ю.А.
академик Каблов Е.Н.
академик Калинников В.Т.
академик Кузнецов Н.Т.
академик Леонтьев Л.И.
академик Мержанов А.Г.
академик Саркисов П.Д.
академик Счастливцев В.М.
академик Холькин А.И.
академик Цивадзе А.Ю.
академик Цветков Ю.В.
академик Шевченко В.Я.
чл.-корр. РАН Рудской АИ.
чл.-корр.РАН Карпов Ю.А.

МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОМИТЕТ

Члены международного комитета:

академик АН Узбекистана Расулев У.Х.
академик НАН Беларуси Достанко А.П.
проф. Клямут Я. (Международная лаборатория сильных магнитных полей и низких температур, Вроцлав, Польша)
проф. Курса М. (Технический университет, Острава, Чехия)
д.т.н. Ковтун Г.П. (Институт физики твердого тела, материаловедения и технологии ННЦ ХФТИ, Украина)
д.т.н. Пирматов Э.А. (Степногорский ГХК, Казахстан)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

чл.-корр. РАН Бурханов Г.С. (ИМЕТ РАН)

Члены программного комитета:

чл.-корр. РАН Алымов М.И. (ИМЕТ РАН)
чл.-корр. РАН Баринов С.М. (ИМЕТ РАН)
к.т.н. Бутрим В.Н. (ОАО «Композит»)
Васекин В.В. (директор ФГУП «Суперметалл»)
к.т.н. Горина Н.Б. (ИМЕТ РАН)
д.т.н. Глебовский В.Г. (ИФТТ РАН)
д.т.н. Глезер А.М. (ЦНИИЧЕРМЕТ)
чл.-корр. РАН Григорович К.В. (ИМЕТ РАН)
д.т.н. Добаткин С.В. (ИМЕТ РАН)
д.ф.-м.н. Заболотный В.Т. (ИМЕТ РАН)
д.т.н. Коваленко Л.В. (ИМЕТ РАН)
д.т.н. Колмаков А.Г. (ИМЕТ РАН)
д.т.н. Лилеев А.С. (НИТУ МИСиС)
д.т.н. Лещинская А.Ф. (НИТУ МИСиС)
Лебедев В.В. (директор Ковровского Электоро-механического завода)
д.т.н. Недорезов В.Г. (генеральный директор ФГУП «НИИЭМП»)
д.ф.-м.н. Пастушенков Ю.Г. (Тверской ГУ)
д.т.н. Роберов И.Г. (ФГУП «НИИСУ»)
к.ф.-м.н. Савченко А.Г. (НИТУ МИСиС)
чл.-корр. РАН Севостьянов В.Г. (ИОНХ РАН)
д.т.н. Смирнов О.М. (НИТУ МИСиС)
д.т.н. Тарасов В.П. (НИТУ МИСиС)
к.т.н. Тимофеев А.Н. (ОАО «Композит»)
д.ф.-м.н. Терешина И.С. (ИМЕТ РАН)
к.т.н. Фармаковский Б.В. (ЦНИИ КМ «Прометей»)
д.т.н. Шефтель Е.Н. (ИМЕТ РАН)
д.ф.-м.н. Шмаков А.А. (Минобрнауки РФ)
чл.-корр. РАН Чекмарёв А.М. (РХТУ им. Д.И. Менделеева)
д.т.н. Юсупов В.С. (ИМЕТ РАН)
чл.-корр.РАН Юртов Е.В. (РХТУ им. Д.И. Менделеева)
д.т.н. Ягодкин Ю.Д. (НИТУ МИСиС)

ИСПОЛНИТЕЛЬНЫЙ КОМИТЕТ

Учёный секретарь:

к.т.н. Просвирнин Д.В.

Члены исполнительного комитета:

Огарков А.И.
Лещинская К.В.
Шаньгина Д.С.
Лайшева Н.В.

Основная тематика конференции

Секция 1	Теория и технология глубокой очистки веществ
Секция 2	Металлические материалы функционального назначения
Секция 3	Магнитные материалы и системы
Секция 4	Функциональные керамические материалы
Секция 5	Композиционные наноматериалы, включая полимерные
Секция 6	Инновационные наукоемкие технологии наноиндустрии

МЕЖДУНАРОДНАЯ МОЛОДЕЖНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА»

На дифрактограмме нанокомпозита идентифицируются пики отражения наночастиц α-Co и β-Co (рис. 1). Их соотношение зависит от температуры образца и времени прогрева. Также в зависимости от температуры образца, времени прогрева и концентрации кобальта по загрузке, помимо Co образуется CoO. Найдены оптимальные условия для получения в структуре металлополимерного нанокомпозита только наночастиц Co. ИК нагрев необходимо проводить в инертной среде при температуре образца в интервале 450–600°C в течение 10 мин.

По данным ПЭМ наночастицы Co имеют размеры 2<d<8 нм. По данным ААС содержание кобальта в нанокомпозите Co/полидифениламин, полученном при 350°C, составляет 14.5 мас.%.

Исследование магнитных характеристик нанокомпозита Co/ПДФА при комнатной температуре (рис. 2) показало, что полученный наноматериал является суперпарамагнитным (Ms = 0.984 emu/g, Hc = 142 Э, Mr/Ms = 0.08). Показано, что нанокомпозит Co/ПДФА характеризуется исключительно высокой термостабильностью.

1. А.В. Орлов, С.Ж. Озкан, Г.Н. Бондаренко, Г.П. Карпачева. Высокомолек. соед. Б., 2006, 48, 126-133.
2. А.В. Орлов, С.Ж. Озкан, Г.П. Карпачева. Высокомолек. соед. Б., 2006, 48, 134-141.
3. S.Zh. Ozkan, V.V. Kozlov, G.P. Karpacheva. J. Balk. Tribol. Assoc., 2010, Book 3, 16, 393-398.
4. С.Ж. Озкан, Г.П. Карпачева, В.В. Козлов. Персп. матер., 2010, 9, 187-191.
5. С.Ж. Озкан, Э.Л. Дзидзигури, Г.П. Карпачева, Г.Н. Бондаренко. Рос. нанотехн., 2011, 6, 36-41.

МАГНИТОСТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОНОКРИСТАЛЛЕ АРСЕНИДА МАРГАНЦА

Панкратов Н.Ю.[1], Митюк В.И.[2], Смаржевская А.И.[1], Говор Г.А.[2], Никитин С.А.[1]
[1] *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия*
[2] *Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь*
pankratov@phys.msu.ru

MAGNETOSTRUCTURE PHASE TRANSITION IN MANGANESE ARSENIDE SINGLE CRYSTAL

Pankratov N.Yu., Mitsiuk V.I., Smarzhevskaya A.I., Govor G.A., Nikitn S.A.

The influence of magnetic field on magnetic phase transition of MnAs single crystal was investigated. It was established, that thee are unstable crystal and magnetic structures in temperature range above Curie temperature T_c = 308 K. The shifts of Mn and As atoms from equilibrium sites at manetostructural transition were determined. The temperature change of first order magnetic phase transition under applied magnetic field was obtained. It was established that the magnitude of magnetocaloric effect ΔT ~ 13 K in temperate range close to T_c in field 140 kOe. The model of superparamagnetic condition in MnAs at temperatures above T_c was introduced. It was shows that around T_c besides the magnetic part of entropy the significant contribution of crystal lattice transformation arise.

В настоящей работе выполнены исследование магнитных и магнитокалорических свойств соединения MnAs на монокристаллических образцах, определено смещения атомов Mn и As в кристаллической решетке в результате магнитоструктурного фазового перехода и установлена корреляция смещений атомов с магнитным упорядочением в области этого фазового перехода. Также исследовано влияния сильных магнитных полей до 140 kOe на фазовые переходы в монокристалле арсенида марганца и определены магнитный и структурный вклады в энтропию.

Монокристаллы эквиатомного арсенида марганца получены выращиванием из расплава по методу Стокбаргера-Бриджмена в вакуумированных кварцевых ампулах. Рентгеноэмиссионный анализ показал, что отличие от стехиометрического состава не превышало 0,01 ат.%. Для определения фазового состава измерены дифрактограммы в Cu K_α излучении на порошковых образцах. Найдено, что соединение MnAs при комнатной температуре обладает кристаллографической структурой типа NiAs с пространственной группой P6/mmm, параметры

элементарной ячейки: a = 3,722 Å, c = 5,699 Å. Для исследования микроструктуры применялась металлография.

Из температурной зависимости намагниченности в поле 10 kOe, определено, что при нагреве фазовый переход наблюдается при температуре $T_c' = 315$ K, а при охлаждении - при более низкой температуре $T_c = 308$ K. Из полевых зависимостей намагниченности вдоль и перпендикулярно гексагональной оси *c* монокристалла арсенида марганца определено, что при температурах выше T_c наблюдаются скачки намагниченности в критических полях H_{cr}, вследствие того, что внешнее магнитное поле индуцирует фазовый переход из неупорядоченного магнитного состояния в ферромагнитное. Критическое поле возрастает с температурой $dH_{cr}/dT \sim 2$ kOe/K. Заметный полевой гистерезис также указывает на существование метастабильных парамагнитных и ферромагнитных фаз. Величина гистерезиса максимальна в области температур 312-317 K. Обнаружена магнито-кристаллическая анизотропия (МКА) с осью легкого намагничивания ориентированной перпендикулярно гексагональной оси *c*. МКА влияет на величину H_{cr} и этот вклад можно оценить через поле магнитной анизотропии $H_a \sim 7$-8 kOe в области перехода и с повышением температуры поле анизотропии слабо изменяется в интервале температур 308-325 K, в то время как H_{cr} возрастает до 40 kOe. Это указывает на то, что энергия МКА не вносит основной вклад в энергетический барьер между ферро- и парамагнитными фазами.

Из кривых намагничивания на основе соотношения Максвелла рассчитано изменение энтропии ΔS и построены температурные зависимости ΔS(T). Показано, что максимальное изменение магнитной энтропии для изменения магнитного поля от 0 до 140 kOe составляет 40 J/kg·K. Поскольку энтропия включает в себя вклады от решеточной, магнитной и электронной подсистем, мы оценили на основании уравнения Клапейрона-Клаузиса вклады в энтропию вследствие скачка намагниченности $\Delta S_m = 17$ J/kg·K и скачка объема элементарной ячейки при переходе из орторомбической фазы в гексагональную $\Delta S_T \approx 17$ J/kg·K. Следовательно, суммарное изменение энтропии $\Delta S_m + \Delta S_T = 33$ J/kg·K, что несколько меньше значения полученного из соотношения Максвелла. Из температурной зависимости энтропии получено значение хладоемкости q = 442 J/kg для поля 140 kOe.

Используя значения энтропии и теплоемкости, вычислены значения магнитокалорического эффекта ΔT. Максимум ΔT в случае оценки из соотношения Максвелла дает значение ΔT ~ 13 K, в то время как из уравнения Клапейрона-Клаузиса — ΔT ~ 9,5 K, поскольку уравнение Клапейрона-Клаузиса учитывает, что вследствие магнитоструктурного перехода происходят скачки, как намагниченности, так и объема элементарной ячейки при $T > T_c$.

Из рентгеновских исследований статических и динамических смещений атомов следует, что в ферромагнитной области ниже температуры $T_f' = 240$ K смещения атомов марганца Z_{Mn} и мышьяка X_{As} с позиций идеальной решетки типа NiAs ($B8_1$) минимальны. С повышением температуры $T > T_f'$ происходит аномальный рост смещений Z_{Mn} и X_{As}, и при температуре T_c величины смещений достигают максимальных значений. При $T > T_c$ возникают орторомбические искажения кристаллической решетки. При повышении температур в интервале от T_c до $T_f = 350$ K наблюдается некоторое уменьшение величины смещений. Зависимость упорядочения статических смещений атомов, их величины от степени магнитного порядка указывает, что значения свободной энергии в минимуме примерно одинаковы для ферромагнитного упорядочения с одноосно упорядоченными смещениями ниже T_c и разупорядоченного магнитного состояния выше T_c. В результате фазовый переход 1-го рода в арсениде марганца при температуре $T_c = 308$ K может быть рассмотрен как изоэнергетический переход с возможностью его активации. Нестабильные кристаллическая и магнитная структуры существуют в интервале температур от $T_f' \sim 240$ K до $T_f \sim 350$ K.

Из результатов настоящего исследования также следует, что выше температуры Кюри T_c образуется суперпарамагнитная структура из микро- и наноразмерных областей, внутри которых оси легкого намагничивания направлены по одной из кристаллографических осей, лежащих в базисной плоскости. При $T > T_c$ эта структура разрушается в магнитном поле $H > H_{cr}$ с образованием ферромагнитного упорядочения.

Магнитоструктурный фазовый переход в MnAs сопровождается сильным изменением магнитной энтропии ΔS_m и энтропии, связанной с трансформацией кристаллической структуры ΔS_T. Таким образом, наши результаты демонстрируют, что магнитоупругие взаимодействия играют важную роль в области перехода, что, по-видимому, проявляется в колоссальном магнитокалорическом эффекте, который индуцируется при комбинированном воздействии магнитного поля и давления.

В работе показано, что при рассмотрении фазового перехода в MnAs следует учитывать не только вклад в энтропию от резкого изменения магнитного упорядочения, но и вклад в энтропию от трансформации кристаллической решетки. Следовательно, основные вклады в термодинамический потенциал, изменяющиеся при фазовом переходе первого рода в MnAs, обусловлены изменением как энергии обменного взаимодействия, так и энергии электронной и кристаллической подсистем вследствие структурной трансформации и магнитоупругого взаимодействия между кристаллической и магнитной подсистемами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ гранты № 10-02-00721 и 12-02-90049.

НАНОКРИСТАЛЛИТЫ В ПОРАХ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Fe- И Co-СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ ОКСИДИРОВАНИЕМ НА Ti И Al

Руднев В. С.[1,2], Лукиянчук И. В.[1], Морозова В. П.[1], Адигамова М. В.[1], Ткаченко И. А.[1], Устинов А. Ю.[1,2], Харитонский П. В.[2], Фролов А. М.[2]

[1]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия*

[2]*Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

rudnevvs@ich.dvo.ru

NANOCRYSTALLITES IN PORES AND NAGNETIC PROPERTIES OF Fe- AND Co-CONTAINING OXIDE COATINGS FORMED ON ALUMINUM AND TITANIUM BY PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION

Rudnev V.S.[1,2], Lukiyanchuk I.V.[1], Morozova V.P.[1], Adigamova M.V.[1], Tkachenko I.A.[1], Ustinov A.Yu.[1,2], Kharitonskii P.V.[2], Frolov A.M.[2]

Fe- and Co-containing coatings having ferri- and ferromagnetic properties have been formed on aluminum and titanium by Plasma Electrolytic Oxidation technique, which is non-traditional for these purposes. It has been shown that magnetism of the coatings is related with metal-containing nano-crystalline grains with typical sized of ~50-100 nm located in the pores of the coatings. The approach proposed allows one to effect on chemical composition of nano-crystallites and thereby to obtain the coatings with various magnetic properties.

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) – анодное или переменно-токовое анодно-катодное электрохимическое окисление поверхности металлов и сплавов в электролитах при напряжениях искрения и микродуг. Особенности процесса позволяют вводить в слои компоненты из электролита, т.е. формировать слои сложного оксидного состава, в том числе, с оксидами переходных металлов, например, железа, никеля или кобальта. Ранее нами показано, что сформированные одностадийным методом ПЭО Fe и/или Ni-содержащие слои на алюминии и титане обладают ферромагнитными свойствами [1,2].

В докладе будут представлены результаты недавних исследований взаимосвязей между строением и магнитными свойствами Fe- и Co-содержащих ПЭО-покрытий на титане и алюминии. Покрытия формировали в течение от нескольких до десятков минут в одну стадию в водном электролите Na_3PO_4+$Na_2B_4O_7$+Na_2WO_4 (электролит PBW) с добавлением оксалата Fe(III) и ацетата Co(II) (электролиты PBWFe и PBWFeCo).