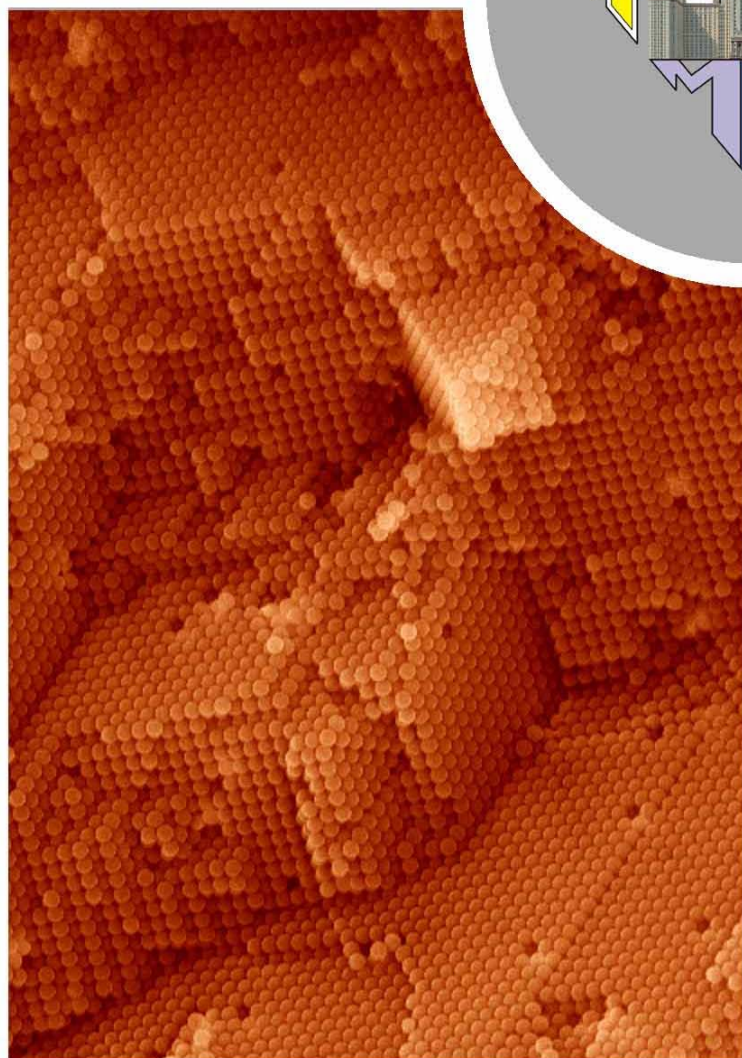


Материалы к
защитам
магистерских
квалификационных
работ

2017



Факультет
наук о
материалах
МГУ

www.fnm.msu.ru
www.nanometer.ru

СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке магистров на факультете наук о материалах МГУ	1
Состав Государственной экзаменационной комиссии	4
Расписание защит магистерских квалификационных работ	6
Аннотации магистерских квалификационных работ	10

О ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

Факультет наук о материалах – это междисциплинарное учебное заведение, задачей которого является подготовка высококвалифицированных специалистов, способных проводить исследования в смежных областях химии, физики и механики. За время обучения на ФНМ студенты приобретают усиленную общенаучную подготовку и хорошие навыки экспериментальной работы.

Факультет наук о материалах проводит обучение студентов по двух-ступенчатой (бакалавр-магистр) системе подготовки специалистов. В 2009 году прошел выпуск первых магистров по направлению 020100 – «Химия» (магистерская программа «Химия твердого тела»). С 2013 года выпускались магистры, прошедшие подготовку по указанной программе, реализуемой в рамках собственного образовательного стандарта МГУ (ОС МГУ) по направлению «Химия». С 2015 года подготовка магистров ведется по направлению «Химия, физика и механика материалов», и в 2017 году будут впервые выпущены студенты, подготовленные по этой программе.

Программа подготовки магистров включает в себя базовую часть, состоящую из цикла общекультурной подготовки («Философские вопросы естествознания», «Основы научного перевода», «Компьютерные технологии в науке и образовании»), а также профессионального цикла («Перспективные неорганические материалы со специальными функциями», «Современные проблемы материаловедения», «История и методология науки о материалах», «Методика преподавания естественнонаучных дисциплин», спецпрактикум «Методы диагностики материалов», 4 зач.ед./80 часов лабораторных занятий, в рамках которого знакомятся с основными принципами работы современных приборов, применяемых при исследовании физико-химических и механических свойств материалов). Вариативная часть подготовки содержит лекционные курсы дисциплин магистерской программы (такие как, «Супрамолекулярная химия», «Бионеорганическая химия», «Координационная химия. Современные аспекты», «Нанохимия», «Металлоорганическая химия», 6 зач.ед.), спецкурсы по выбору студента (5 зач.ед.), а также практические

занятия, позволяющие студентам освоить разнообразные методы синтеза веществ и материалов в рамках спецпрактикума «Методы получения материалов» (5 зач.ед., 108 часов лабораторных занятий). Магистранты второго года обучения проходят заключительную, расширенную часть спецпрактикума по современным приборам для диагностики материалов (так называемый «Приборный практикум», 18 зач.ед./180 часов лабораторных занятий), основной задачей которого является подготовка высококвалифицированных пользователей (операторов) для самостоятельной работы на сложном научном оборудовании. Следует отметить, что объектами аналитического исследования в ходе выполнения задач спецпрактикумов являются, в значительной мере, вещества и материалы, создаваемые в рамках приоритетных для факультета научных направлений, развиваемых на факультетских кафедрах наноматериалов (зав. кафедрой – чл.-корр. РАН, проф., д.х.н. Е.А. Гудилин) и междисциплинарного материаловедения (зав. кафедрой – акад. РАН, проф., д.ф.-м.н. В.М. Иевлев).

Студенты ФНМ имеют уникальную возможность осуществлять научную деятельность и выполнять квалификационные работы не только в подразделениях Московского университета, но и в крупнейших научных центрах России, в зарубежных научных центрах. Наладить научные контакты позволяют стажировки, которые в рамках научно-производственной практики проходят все магистранты первого года обучения. Такие стажировки позволяют студентам знакомиться с работой ведущих научных коллективов, развивать свои навыки материаловедов-исследователей в рамках разных научных школ, а во время зарубежных стажировок – еще и практиковаться в общении на иностранных языках. Во время практики студенты обогащаются научными идеями, закладывают фундамент своей научной репутации для следующих уровней образования (аспирантура, докторантура).

Магистранты-выпускники 2017 года проходили практику в таких крупных учебно-научных и научных центрах России как Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, НИЦ «Курчатовский институт», Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Институт биохимической фмзкм им. Н.М. Эмануэля РАН, Центр коллективного пользования «Наукоемкие технологии в машиностроении» Университета машиностроения МАМИ, Институт физики твердого тела РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институт теоретической и прикладной электродинамики РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ФГБУ «Федеральный медицинский исследовательский центр психиатрии и наркологии им. В.П. Сербского», Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН. Зарубежную стажировку студенты-выпускники проходили в Technische Universität Wien (Австрия), Fraunhofer Institute for Organic Electronics, Electron Beam and Plasma Technology FEP (Германия), Karlsruher Institute of Technical Physics (Германия), Bundesanstalt

für Materialforschung und –prüfung (Германия), École Polytechnique Fédérale de Lausanne (Швейцария).

Важным фактором, способствующим развитию творческой активности студентов, является то, что научная работа входит в учебный план. Форма отчетности – обязательные студенческие конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. О высокой научной активности студентов свидетельствует большое количество публикаций в научных журналах, а также участие студентов в российских и международных научных конференциях. Общее число публикаций выпускников магистратуры за 2012-2017 годы представлено в таблице.

	2012	2013	2014	2015	2016
Число студентов, защищавших диплом	21	23	18	19	12
Число работ, выполненных в институтах РАН	0	1	0	3	0
Число студентов, имеющих публикации	20	21	16	19	11
Общее число публикаций,	222	247	132	196	85
из них статей,	52	54	29	32	16
заявок на патент	0	0	1	7	3
патентов	6	0	0	3	0
Число оценок «отлично»	20	20	14	17	11
«хорошо»	1	1	3	2	1
«удовлетв.»	0	2	1	0	0
«неудовл.»	0	0	0	0	0
Число работ, отмеченных ГАК	4	5	5	5	4
Число дипломов с отличием	7	15	7	7	5
Число выпускников, поступивших в аспирантуру ФНМ	12	10	11	12	10

В 2017 году магистерские квалификационные работы будут защищать 22 выпускника. Общее число их публикаций составляет 231, из них 40 статей, и 7 патентов на изобретение. Магистерские работы выполнялись на кафедрах неорганической химии, физической химии, электрохимии, химической технологии и новых материалов, энзимологии химического факультета МГУ, на кафедрах наноматериалов и междисциплинарного материаловедения ФНМ МГУ, в ИМЕТ РАН.

Оценивать работы будет высококвалифицированная и объективная комиссия, возглавляемая директором Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, членом-корреспондентом РАН, доктором химических наук Алымовым Михаилом Ивановичем. В состав Комиссии, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета, входят представители Российской академии наук, ведущие специалисты институтов РАН. Секретарь ГАК – кандидат химических наук, ассистент ФНМ Колесник Ирина Валерьевна.

СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ

1.	Алымов Михаил Иванович (председатель)	член-корр. РАН, доктор техн. наук, проф., директор Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
2.	Новоторцев Владимир Михайлович	академик РАН, доктор хим. наук, проф., Институт общей и неорганической химии РАН
3.	Цивадзе Аслан Юсупович	академик РАН, доктор хим. наук, проф., директор Института физической химии и электрохимии РАН
4.	Кузнецов Николай Тимофеевич	академик РАН, доктор хим. наук, проф., Институт общей и неорганической химии РАН
5.	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, доктор физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой, ФНМ МГУ
6.	Бузник Вячеслав Михайлович	академик РАН, доктор хим. наук, гл. н.с. ИМЕТ РАН, директор Инновационно-технологического центра РАН «Черноголовка»
7.	Иванов Владимир Константинович	член-корр. РАН, доктор хим. наук, директор Института общей и неорганической химии РАН
8.	Колмаков Алексей Георгиевич	член-корр. РАН, доктор техн. наук, зам. директора Института металлургии и материаловедения РАН
9.	Чекмарев Александр Михайлович	член-корр. РАН, д.т.н., проф., научный руководитель Института материалов современной энергетики и нанотехнологий РХТУ им. Д.И. Менделеева
10.	Гудилин Евгений Алексеевич	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, ФНМ МГУ
11.	Антипов Евгений Викторович	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, химический ф-т МГУ
12.	Добровольский Юрий Анатольевич	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, Институт проблем химической физики РАН
13.	Мешалкин Валерий Павлович	чл. корр. РАН, доктор техн. наук, профессор, директор МИ-ЛРТИ, зав. кафедрой логистики РХТУ

14.	Шевельков Андрей Владимирович	доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, химический ф-т МГУ
15.	Ярополов Александр Иванович	доктор хим. наук, проф., зав. лаборатори- ей, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы био- технологии» РАН
16.	Ерёмин Вадим Владимирович	доктор физ.-мат. наук, проф., химиче- ский ф-т МГУ
17.	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
18.	Румянцева Марина Николаевна	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
19.	Яшина Лада Валерьевна	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
20.	Кнотько Александр Валерьевич	доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
21.	Путляев Валерий Иванович	кандидат хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
22.	Гаршев Алексей Викторович	кандидат хим. наук, доцент, ФНМ МГУ

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ СТУДЕНТАМИ ФНМ в 2017 г.

26 мая (пятница)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполне- ния работы	Руководитель	Рецензент
1	Скориков Александр Сергеевич	Получение магнитных наночастиц оксида железа, загруженных цисплатином, для диагностики и терапии злокачественных новообразований	к.х.н., асс. Абакумов М.А.	лаб. химического дизайна бионаноматериалов, каф. энзимологии, химический ф-т МГУ	к.х.н. Низамов Тимур Радикович, НИТУ "МИСиС"
2	Белич Николай Андреевич	Темплатный синтез и исследование свойств $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в матрице анодного TiO_2	к.х.н., зав. лаб. Тарасов Алексей Борисович	лаб. новых материалов для солнечной энергетики, ф-т наук о материалах МГУ	к.х.н., с.н.с. Баранчиков Александр Евгеньевич, ИОНХ РАН
3	Петров Андрей Андреевич	Получение, исследование особенностей формирования и свойств нанонитей перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ и $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	к.х.н., зав. лаб. Тарасов Алексей Борисович	лаб. новых материалов для солнечной энергетики, ф-т наук о материалах МГУ	д.х.н., в.н.с. Котов Виталий Юрьевич, ИОНХ РАН
4	Гришко Алексей Юрьевич	Поиск подходов к управлению морфологией перовскита состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, получаемого из металлического свинца путем конверсии в расплаве $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} - \text{I}_2$	к.х.н., зав. лаб. Тарасов Алексей Борисович	лаб. новых материалов для солнечной энергетики, ф-т наук о материалах МГУ	д.х.н., в.н.с. Козюхин Сергей Александрович, ИОНХ РАН
5	Губарева Валерия Евгеньевна	Гетеровалентное модифицирование керамики на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттербия: синтез, фазообразование, свойства	к.х.н., в.н.с., Подзорова Людмила Ивановна, к.х.н., доц. Путляев Валерий Иванович	лаб. баротермических процессов, ИМЕТ РАН; лаб. неорганического материаловедения, каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ	д.ф.-м.н., зав. лаб. Политова Екатерина Дмитриевна, НИФХИ им. Л. Я. Карпова
6	Лелюк Дарья Петровна	Получение метаматериалов на основе текстурированных плёнок диоксида ванадия с переходом диэлектрик-металл	к.х.н., н.с. Макаревич Артем Михайлович	лаб. химии корд. соед., каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ	к.ф.-м.н., доц. Кытин Владимир Геннадьевич, физический ф-т МГУ

27 мая (суббота)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполне- ния работы	Руководитель	Рецензент
1	Воейков Роман Владиславович	Синтез модифициро- ванных мицелл на основе полиамино- кислот и их исследо- вание в качестве по- тенциальных систем для адресной достав- ки лекарств в орга- низме	д.х.н., проф. Кляч- ко Наталья Львов- на; к.б.н., н.с. Абакумова Татъя- на Олеговна	лаб. химическо- го дизайна био- наноматериалов, каф. энзимоло- гии, химический ф-т МГУ	к.б.н., н.с. Шейн Сергей Александрович ООО "Меж- дународный Биотехноло- гический Центр "Гене- риум"
2	Ахроров Ахмад Юсуфович	Селениты железа и хрома, как потенци- альные низкоразмер- ные магнетики	к.х.н., доц. Бердо- нов Петр Сер- геевич, д.х.н., в.н.с, Долгих Ва- лерий Афанась- евич	лаб. направлено- го неорганиче- ского синтеза. каф. неоргани- ческой химии, химический ф-т МГУ	к.х.н., асс. Дейнеко Ди- на Валерьев- на каф. хими- ческой тех- нологии и новых мате- риалов , хи- мический ф-т МГУ
3	Ашуров Матин Сухробидино- вич	Получение двухуров- невых дифракцион- ных структур из кол- лоидных растворов и их свойства	к.ф.-м.н., доц. Климонский Сер- гей Олегович	каф. междисци- плинарного ма- териаловедения, ф-т наук о мате- риалах МГУ	к. ф.-м. н., доц. Лаптин- ская Татьяна Васильевна, физический ф-т МГУ
4	Нормахмедов Офок Окилович	Криохимический синтез и свойства катодных материалов на основе $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_4$ для литий-ионных аккумуляторов	к.х.н. доц., Брылёв Олег Александро- вич	лаб. неорганич. материаловеде- ния, каф. неор- ганической хи- мии, химиче- ский ф-т МГУ	к.х.н., с.н.с. Лысков Ни- колай Викто- рович, ИПХФ РАН

29 мая (понедельник)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполне- ния работы	Руководитель	Рецензент
1	Орлов Николай Константинович	Тройные фосфаты $\text{Ca}_{3-x}(\text{K}_y\text{Na}_{1-y})_2(\text{PO}_4)_2$ как основа для создания резорбируемой биокерамики	к.х.н., доц. Путляев Валерий Иванович, к.х.н., асс. Евдокимов Павел Владимирович	лаб. неорганического материала- ловедения, каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ; каф. междисциплинарного материала- ловедения, ф-т наук о материалах МГУ	к.ф.-м.н., с.н.с. Гребенев Вадим Вячеславович, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
2	Казакова Гиляна Константиновна	Пористые резорбируемые керамические материалы в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	к.т.н., с.н.с, Сафронова Татьяна Викторовна	лаб. неорганического материала- ловедения, каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ; каф. междисциплинарного материала- ловедения, ф-т наук о материалах МГУ	к.х.н., в.н.с. Фадеева Инна Вилоровна, ИМЕТ РАН
3	Рыжов Александр Павлович	Брушитовые цементы на основе трикальцийфосфатов	к.х.н., в.н.с. Фадеева Инна Вилоровна, к.х.н., доц. Путляев Валерий Иванович	лаб. керамических и композиционных материалов, ИМЕТ РАН; лаб. неорганического материала- ловедения, каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ	к.т.н., инженер 1 кат. Лукина Юлия Сергеевна, ЦНИИ травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова
4	Латипов Егор Викторович	Замещенные пирозолкарбоксилаты лантанидов: синтез и люминесцентные свойства	к.х.н., н.с. Уточникова Валентина Владимировна	лаб. химии координационных соединений, каф. неорганической химии, химич.ф-т МГУ	д.х.н., с.н.с. Дмитрий Сергеевич Перекалин, ИНЭОС РАН
5	Горбачев Анатолий Валерьевич	Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$	к.х.н., с.н.с., Восков Алексей Леонидович	лаб. химической термодинамики, каф. физической химии, химический ф-т МГУ	д.х.н., в.н.с. Морозов Игорь Викторович, каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ
6	Саиджонов Бедил Мукимжонович	Люминесцентные гетероструктуры CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS на основе квазидвумерных наночастиц CdSe	к.х.н., доц., Васильев Роман Борисович.	лаб. химии и физики полупроводников и сенсорных материалов, каф. неорганической химии, химич. ф-т МГУ	д.ф.-м.н, проф. Александр Иванович Лебедев, физический ф-т МГУ

30 мая (вторник)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполне- ния работы	Руководитель	Рецензент
1	Лазарева Елизавета Петровна	Квазидвумерные наночастицы теллурида кадмия и гетероструктуры на их основе	к.х.н., доц. Васильев Роман Борисович	лаб. химии и физики полупроводников и сенсорных материалов, каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ	д.ф.-м.н., в.н.с. Форш Павел Анатольевич, физический ф-т МГУ
2	Куимов Александр Николаевич	Влияние водорода и азота на структуру и магнитные свойства соединений $(\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x)_2\text{Fe}_{16}\text{V}$, $\text{R}=\text{Ho}, \text{Er}$; $x=0; 0,2; 0,4$	д.х.н., проф. Вербецкий Виктор Николаевич	лаб. энергоемких и каталитически активных веществ, каф. химического технологий, химический ф-т МГУ	к.х.н., в.н.с. Грибанов Александр Викторович, каф. общей химии, химический ф-т МГУ
3	Нигаард Рой Роевич	Двойные перовскиты Ba_2YMO_6 ($\text{M}=\text{Nb}; \text{Ta}$) в виде тонких плёнок и плёночных композиций с высокотемпературным сверхпроводником YBaCuO : синтез, структура и свойства	д.х.н., проф. Кауль Андрей Рафаилович	лаб. химии координационных соединений, каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ	к.х.н. ведущий инженер Маркелов Антон Викторович, ЗАО "СуперОкс"
4	Солдатенко Алексей Валерьевич	Получение и свойства слоёв высокотемпературных сверхпроводников с искусственными центрами пиннинга для длинномерных сверхпроводящих материалов второго поколения	д.х.н., проф. Кауль Андрей Рафаилович	лаб. химии координационных соединений, каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ	к.х.н., ведущий исследователь Манкевич Алексей Сергеевич, ЗАО "СуперОкс"
5	Клименко Алексей Алексеевич	Джозефсоновские переходы на основе единичных металлических нанонитей	к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич	каф. электрохимии химического факультета МГУ, каф. наноматериалов, ф-т наук о материалах МГУ	с.н.с., к.х.н., Кривецкий Валерий Владимирович, каф. неорганической химии, химич. ф-т МГУ
6	Фалалеев Николай Сергеевич	Закономерности в изменении электронных свойств одностенных углеродных нанотрубок, модифицированных внедрением неорганических соединений	к.х.н., доц. Елисеев Андрей Анатольевич	лаб. неорганического материала, каф. неорганической химии, химич. ф-т МГУ, каф. наноматериалов, ф-т наук о материалах МГУ	к.ф.-м.н. Тонких Александр Александрович, ИОФ РАН им. А.М. Прохорова

Аннотации магистерских квалификационных работ

Получение магнитных наночастиц оксида железа, загруженных цисплатином, для диагностики и терапии злокачественных новообразований

Скорилов А.С.

Руководители: к.х.н., ассистент Абакумов М.А., ассистент Сёмкина А.С.,

Магнитные наночастицы (МНЧ) оксида железа являются перспективной системой для одновременной диагностики и терапии злокачественных новообразований благодаря тому, что они сочетают в себе свойства контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ) и носителей для направленной доставки химиотерапевтических препаратов в опухолевые ткани. Данная особенность открывает перспективы к реализации с помощью таких частиц подхода персонализированной медицины – определения терапевтического эффекта того или иного препарата для конкретного пациента.

Целью данной работы является разработка магнитных частиц оксида железа, которые обладали бы низкой токсичностью, высокой коллоидной стабильностью и способностью эффективно увеличивать контраст на МРТ изображениях, а также иммобилизация химиотерапевтического препарата цисплатин на поверхности частиц для осуществления его дальнейшей направленной доставки в опухоли.

МНЧ оксида железа были получены термическим разложением ацетилацетоната железа (III) в бензиловом спирте. Покрытие частиц человеческим сывороточным альбумином (ЧСА) осуществлялось путем его адсорбции на поверхности частиц с последующей стабилизацией покрытия ковалентной сшивкой глутаровым альдегидом. Гидродинамический диаметр и ζ -потенциал частиц определялись с помощью метода динамического светорассеяния. T2-релаксивность частиц оценивалась в экспериментах на МРТ. Концентрации железа и платины в образцах определялись с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии. Цитотоксичность МНЧ оценивалась в МТТ-тестах на клетках аденокарциномы 4T1.

Полученные МНЧ оксида железа, стабилизированные покрытием ЧСА, имеют структуру типа ядро-оболочка, что подтверждено с помощью исследования частиц методом просвечивающей электронной микроскопией с параллельным элементарным картированием. Частицы устойчивы к агрегации в модельных физиологических жидкостях и демонстрируют низкую цитотоксичность, что обеспечивается наличием биосовместимого белкового покрытия. Частицы демонстрируют суперпарамагнитные свойства и имеют T2-релаксивность, сравнимую с коммерчески доступными препаратами на основе частиц оксида железа ($161 \pm 4 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$). Противоопухолевый препарат цисплатин был иммобилизован на поверхности частиц за счет координационных взаимодействий с аминокислотами, входящими в состав белка. Максимальная практически достижимая емкость загрузки цисплатина составила 20% по массе. Было продемонстрировано, что после загрузки на частицы цисплатин сохраняет цитотоксическое действие, что свидетельствует о высоком потенциале применения полученной системы для доставки препарата в опухолевые клетки.

Таким образом, получены и охарактеризованы биосовместимые МНЧ оксида железа, стабилизированные оболочкой ЧСА, и осуществлена их загрузка противоопухолевым препаратом цисплатином. Продemonстрировано, что частицы имеют высокую Т2-релаксивность и емкость загрузки цисплатином, а также способны доставлять его в опухолевые клетки.

Публикации студента:

1. Semkina A., Abakumov M., Grinenko N., Abakumov A., Skorikov A., Mironova E., Davydova G., Majouga A., Nukolova N., Kabanov A., Chekhonin V. *Core-shell-corona doxorubicin-loaded superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles for cancer theranostics* // **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 2015, 136, 1073-1080
2. Abakumov M., Semkina A., Skorikov A., Majouga A., Chekhonin V. *Targeted albumin coated iron oxide nanoparticles for pH sensitive tumor therapy and diagnostics* // **European and Global summit for clinical nanomedicine and targeted medicine**, Базель, Швейцария, 26-29 июня 2016, с.178
3. Скориков А.С., Сёмкина А.С., Абакумов М.А., Гриненко Н.Ф., Чехонин В.П. *Получение магнитных наночастиц оксида железа, загруженных цисплатином, для диагностики и терапии злокачественных новообразований* // **IX Международный конгресс "Биотехнология: Состояние и перспективы развития"**, Москва, Россия, 20-22 февраля 2017, с.166
4. Абакумов М.А., Сёмкина А.С., Скориков А.С., Гриненко Н.Ф., Габашвили А.Н., Мельников П.А., Нуколова Н.В., Кабанов А.В., Чехонин В.П. *Векторные магнитные наночастицы с доксорубицином для терапии аденокарциномы молочной железы* // **XXIII Российский национальный Конгресс «Человек и лекарство»**, Москва, Россия, 11-14 апреля 2016, с.202
5. Скориков А.С., Сёмкина А.С. *Получение магнитных наночастиц оксида железа, загруженных цисплатином, для диагностики и терапии злокачественных новообразований* // **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2017»**, Москва, Россия, 11-13 апреля 2017, с.87

Темплатный синтез и исследование свойств CH₃NH₃PbI₃ в матрице анодного TiO₂

Белич Н.А.

Руководитель: к.х.н., зав. лаб. Тарасов А.Б.

Одним из наиболее бурно развивающихся направлений современной химии и наук о материалах является исследование гибридных органо-неорганических галогенидов со структурой перовскита с общей формулой ABX₃, где A=Cs⁺, CH₃NH₃⁺, CH(NH₂)₂⁺; B = Sn²⁺, Pb²⁺; X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, и создание оптоэлектронных устройств на их основе. Эффективность солнечных ячеек на основе данных соединений – т.н. перовскитных солнечных ячеек – с момента их создания в 2009 году возросла с 3.8% до 22.1% в 2016 г и превысила эффективность фотоэлементов на основе поликристаллического кремния. При этом все слои перовскитной солнечной ячейки могут быть получены растворными методами, и их синтез не требует высокотемпературной обработки, что существенно снижает потенциальную стоимость устройств в сравнении с классическими кремниевыми солнечными ячейками.

В перовскитной солнечной ячейке поглотитель света, как правило, находится между n- и p-проводящими слоями. В настоящий момент наиболее эффективным материалом для p-проводящего контакта является мезопористый массив наночастиц диоксида титана.

тана, в поры которого инфильтрован перовскит, что обеспечивает большую площадь контакта между слоями и повышает эффективность транспорта носителей заряда. При этом существуют альтернативы мезопористому TiO_2 , например, массивы нанотрубок анодного диоксида титана, которые отличаются от наночастиц лучшими транспортными свойствами и возможностью повысить стабильность устройства за счёт изоляции поглотителя света от окружающей среды внутри двумерных пор TiO_2 . В настоящий момент не описаны методы, позволяющие добиться полного заполнения пор анодного TiO_2 перовскитом и плотнейшего контакта между поглотителем света и диоксидом титана. Целью данной работы был поиск подходов к получению композита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /анодный TiO_2 , характеризующегося полным заполнением пор диоксида титана.

В данной работе был предложен новый подход для плотнейшего заполнения пор анодного диоксида титана перовскитом – электрохимическое осаждение металлического свинца в поры TiO_2 с последующей конверсией свинца в $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, при которой плотное заполнение пор достигается за счёт увеличения мольного объёма вещества в порах в ходе конверсии. Морфология, фазовый состав и оптические свойства материалов были изучены методами растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и УФ-видимой спектроскопии.

В рамках работы на титановой фольге и прозрачных проводящих субстратах получены упорядоченные массивы нанотрубок анодного диоксида титана различной геометрии (длина трубок от 300 нм до 2 мкм, диаметр трубок от 40 до 120 нм). Методом электрохимического осаждения в импульсном гальваностатическом режиме получены композиты анодный TiO_2/Pb с металлическим свинцом, заполняющим поры TiO_2 . Обработкой плёнок TiO_2/Pb в парах $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$, а также в растворе $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ в изопропиловом спирте получены композиты $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$. Также были собраны пробные перовскитные солнечные ячейки на основе композита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{TiO}_2$.

В результате работы были подобраны условия контролируемого электрохимического осаждения Pb в матрицу анодного TiO_2 . Предложен не описанный ранее метод прямой конверсии металлического свинца в $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Совокупность данных методов позволяет создавать композиты $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /анодный TiO_2 с полным заполнением пор диоксида титана.

Публикации студента:

1. Petrov A.A., Belich N.A., Grishko A.Y., Stepanov N.M., Dorofeev S.G., Maksimov E.G., Shevelkov A.V., Zakeeruddin S.M., Graetzel M., Tarasov A.B., Goodilin E.A., *New formation strategy of hybrid perovskites via room temperature reactive polyiodide melts* // **Materials Horizons**, 2017, in press, doi:10.1039/C7MH00201G
2. Petrov A.A., Pellet N., Seo J.-Y., Belich N.A., Kovalev D.Yu. Shevelkov A.V., Goodilin E.A., Zakeeruddin S.M., Tarasov A.B., Graetzel M., *New insight into the formation of hybrid perovskite nanowires via structure directing adducts* // **Chemistry of Materials**, 2017, 29, №2, pp 587–594, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b03965.
3. Gavrilov A.I., Belich N.A., Shuvaev S.V., Gil' D.O., Churagulov B.R., Gudilin E.A.//*Synthesis of Perovskite Sodium Neodymium Titanates and Study of Their Photocatalytic Properties*// **Doklady Akademii Nauk**, 2014, V . 454, No1, P . 9-12, doi: 10.1134/S0012500814010030
4. Белич Н.А., Григорьева А.В., Петухов Д.И., Сидоров А.В., Гольдт А.Е., Гудилин Е.А.//*Методы иммобилизации серебра на поверхности анодного диоксида титана для создания композитов с поверхностным плазмонным резонансом* // **Российские Нанотехнологии**, 2015, Т. 10, No 5-6, С. 8-13, doi: 10.1134/S1995078015030027
5. Белич Н.А., Тарасов А.Б., Темплатный синтез $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в матрице анодного диоксида титана // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2017»**, сборник тезисов [Электронный ресурс]

Получение, исследование особенностей формирования и свойств нанонитей перовскитов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ и $\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

Петров А.А.

Руководитель: к.х.н. зав. лаб. Тарасов А.Б.

Гибридные соединения со структурой перовскита на основе галогенидов олова и свинца обладают уникальной совокупностью свойств, таких как высокий коэффициент поглощения, низкая энергия связи экситона и высокая амбивалентная проводимость, и положили начало развитию нового класса фотовольтаических устройств – перовскитных солнечных ячеек, эффективность которых с момента создания первых прототипов в 2009 году возросла с 3% до 22% в 2016 году.

В 2015 году перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ впервые был получен в виде нанонитей, в которых наблюдалось повышенное время жизни носителей заряда в сравнении с обычной кубической морфологией, однако причины анизотропного роста кристаллов перовскита до сих пор объяснены не были. Целью данной работы являлось получение нанонитей перовскитов состава MAPbX_3 и FAPbX_3 ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3$; $\text{FA} = \text{HC}(\text{NH}_2)_2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), а также изучение особенностей их формирования.

Нанонити перовскитов MAPbI_3 и FAPbI_3 были получены путём конверсии плёнок иодида свинца в растворах MAI и FAI в смеси растворителей изопропанол + диметилформамид с последующей температурной обработкой при 100 °C в течение 5 минут. Нанонити перовскитов MAPbBr_3 , MAPbCl_3 и FAPbBr_3 были получены из нанонитей MAPbI_3 и FAPbI_3 путём ионного обмена в растворах MABr , MACl и FABr в изопропаноле соответственно. Эволюция фазового состава и морфология образцов исследовались при помощи время-разрешённого рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии, время жизни носителей зарядов определялось с помощью время-разрешённой фотолюминесцентной спектроскопии.

Для получения нанонитей перовскитов MAPbI_3 и FAPbI_3 использовался новый метод, позволяющий воспроизводимо контролировать условия образования нанонитей – дипкоатинг. Установлено, что уменьшение концентрации MAI с 8 мг/мл до 2 мг/мл приводит к увеличению длины нанонитей перовскита с 3 до 56 мкм и диаметра с 230 нм до 1 мкм. Среднее время жизни носителей зарядов полученных нанонитей составляет ~60 нс. Было обнаружено, что при погружении плёнок иодида свинца в реакционную смесь образуется промежуточная фаза, имеющая нитевидную морфологию. При нагревании промежуточная фаза разлагается с образованием перовскита, при этом исходная нитевидная морфология сохраняется. Методом рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения были установлены состав и кристаллическая структура промежуточной фазы.

Таким образом, в работе был предложен новый метод получения нанонитей перовскитов с различным катионным и анионным составом из плёнок иодида свинца. Было показано, что нанонити перовскитов MAPbI_3 и FAPbI_3 являются псевдоморфами, наследующими морфологию промежуточных фаз $(\text{DMF})_2(\text{MA})_2\text{Pb}_3\text{I}_8$ и DMF-FAI-PbI_2 , выступающих в роли структурно направляющих агентов.

Публикации студента:

1. Petrov A.A., Belich N.A., Grishko A.Y., Stepanov N.M., Dorofeev S.G., Maksimov E.G., Shevelkov A.V., Zakeeruddin S.M., Graetzel M., Tarasov A.B., Goodilin E.A., *New formation strategy of hybrid perovskites via room temperature reactive polyiodide melts* // **Materials Horizons**, 2017, *in press*, doi: 10.1039/C7MH00201G.

2. Petrov A.A., Pellet N., Seo J.-Y., Belich N.A., Kovalev D.Yu. Shevelkov A.V., Goodilin E.A., Zakeeruddin S.M., Tarasov A.B., Graetzel M., *New insight into the formation of hybrid perovskite nanowires via structure directing adducts* // **Chemistry of Materials**, 2017, 29, №2, pp 587–594, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b03965.
3. Petrov A.A., Goodilin E.A., Tarasov A.B., Lazarenko V.A., Dorovatovskii P.V., Khrustalev V.N., *Formamidinium iodide: crystal structure and phase transitions* // **Acta Crystallographica Section E: Structure Reports**, 73, № 4, pp. 569-572, doi: 10.1107/S205698901700425X.
4. Petrov A.A., Tarasov A.B. Synthesis and investigation of properties of organo-inorganic perovskites with whisker morphology for application in photovoltaics // **V International Conference State-of-the-art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects**, Saint-Petersburg, Russia, April 26-29, 2016, pp. 66-67.
5. Petrov A.A., Tarasov A.B. Investigation of growth of organo-inorganic perovskite crystals with whisker morphology // **3rd International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures “Saint Petersburg OPEN 2016”**, St. Petersburg, Russia, March 28-30, 2016, pp. 102-103.

Поиск подходов к управлению морфологией перовскита состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, получаемого из металлического свинца путем конверсии в расплаве $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I} - \text{I}_2$

Гришко А.Ю.

Руководитель: к.х.н., зав. лаб. Тарасов А.Б.

В последние 4 года произошло становление перовскитной фотовольтаики. Эффективность солнечных элементов со светопоглощающим слоем из перовскитов AMX_3 , где $\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$, Cs^+ , Rb^+ ; $\text{M} = \text{Sn}$, Pb , $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I в период 2009-2016 гг возросла с 3.8% до 22.1%. Бурный взрыв популярности данного типа ячеек связан с возможностью их нанесения методами растворной химии с эффективностями близкими к рекордному полученным на таких материалах как Si , GaAs . Как следует из последних публикаций по данной теме, потенциал известных методов нанесения пленок перовскита почти исчерпан и научное сообщество ведет поиск новых подходов к получению светопоглощающих слоев перовскитных солнечных ячеек.

В нашей лаборатории был обнаружен реагент, который открывает принципиально новые возможности формирования тонких пленок свинец-галогенидных перовскитов. MAI ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) и I_2 при смешении при комнатной температуре образуют реакционный расплав MAI-xI_2 ($x = 1 \div 3$), который взаимодействует с металлическим свинцом с образованием перовскита состава MAPbI_3 . [1]

Целью настоящей работы стала разработка способов получения сплошных крупнозернистых пленок перовскита состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при конверсии металлического свинца расплавами состава MAI-xI_2 ($x = 1 \div 3$) для использования в солнечных ячейках. Задачи, решаемые в ходе работы: установление влияния условий конверсии (температура, состав реакционного расплава, время конверсии, наличия пространственных ограничений при росте) на состав и морфологию пленок перовскита, анализ времени жизни фотовозбужденных состояний полученного в различных условиях материала.

Конверсии расплавом состава MAI-xI_2 ($x = 1 \div 3$) были подвергнуты порошок и тонкие пленки свинца. Полученные материалы проанализированы совокупностью методов: рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, спектроскопия диффузного отражения, люминесцентная спектроскопия, время-разрешенная люминесценция.

Установлено, что расплав MAI-xI_2 высоко реакционноспособен по отношению к металлическому свинцу, а также приводит к интенсивной перекристаллизации $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и его растворению в расплаве. Конверсия расплавом состава MAI-xI_2 в диапазоне $x = 1.25 \div 2$ позволяет получить чистую фазу $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Увеличение мольного объема при конверсии $\text{Pb} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, перекристаллизация на границе с подложкой и перерастворение образовавшейся фазы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ приводят к отслаиванию пленки. Замедлить отслаивание удастся путем насыщения расплава MAI-xI_2 по $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ или за счет понижения его реакционной способности различными добавками. Высокая концентрация реагентов в расплаве MAI-xI_2 позволяет проводить конверсию в условиях пространственного ограничения путем прижатия штампа с рельефом к пленке свинца с нанесённым слоем расплава; данный подход позволяет дозировать высокореакционный расплав, обеспечивает 100% сплошность получаемой пленки перовскита и придает ей рельеф. Полученные методом конверсии в расплаве MAI-xI_2 пленки перовскита характеризуются малыми (<10 нс) временами жизни люминесценции (τ_{obs}), однако температурная обработка в инертной атмосфере или парах ДМСО позволяет увеличить τ_{obs} примерно на порядок.

В работе были подобраны условия проведения конверсии пленок металлического свинца в перовскит $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ расплавом MAI-xI_2 , при которых получают однофазные пленки с размером зерен ~ 1 мкм и 100% сплошностью.

Публикации студента:

1. Petrov A.A., Belich N.A., Grishko A.Y., Stepanov N.M., Dorofeev S.G., Maksimov E.G., Shevelkov A.V., Zakeeruddin S.M., Graetzel M., Tarasov A. B., Goodilin E.A., *New formation strategy of hybrid perovskites via room temperature reactive polyiodide melts* // **Materials Horizons**, 2017. In press. DOI: 10.1039/C7MH00201G
2. Utochnikova, V.V., Grishko A.Yu., Koshelev D.S., Averin A.A., Lepnev L.S., Kuzmina N.P., *Lanthanide heterometallic terephthalates: Concentration quenching and the principles of the "multiphotonic emission"* // **Optical Materials**, 2017. In press. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.02.052
3. Grishko, A. Y., Utochnikova, V.V., Averin, A.A., Mironov, A.V. and Kuzmina, N.P., *Unusual Luminescence Properties of Heterometallic REE Terephthalates* // **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2015, p. 1660–1664. DOI:10.1002/ejic.201403071
4. Гришко А.Ю. Конверсия пленок металлического свинца в перовскит состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в условиях пространственного ограничения // **Материалы XXIV Международной научной конференции студентов, аспирантов "Ломоносов-2017", секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы»**
5. Гришко А.Ю. Необычные люминесцентные свойства гетерометаллических терефталатов состава $(\text{Eu}_x\text{M}_{1-x})_2(\text{tph})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}$) // **Материалы XXV Менделеевской конференции молодых ученых**, Томск, 2015, с.9

Гетеровалентное модифицирование керамики на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттербия: синтез, фазообразование, свойства

Губарева В.Е.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Подзорова Л.И., к.х.н., доц. Путляев В.И.

Одним из наиболее развиваемых и перспективных направлений материаловедения является создание керамических материалов трансформационно-упрочненного класса, обладающих высокой устойчивостью к хрупкому разрушению. Керамика на основе твердых растворов тетрагонального диоксида циркония, принадлежащая данному классу, широко используется в медицине: в ортопедии, ортопедической стоматологии, травматологии в качестве материалов имплантатов, благодаря химической стабильности, высокой механической прочности и устойчивости к хрупкому разрушению, а также биологической инертности. В настоящее время проводятся многочисленные исследования, направленные на усовершенствование данных материалов в целях достижения долговечности службы имплантатов и исключения ревизионных операций. Настоящая работа направлена на создание нового материала для ортопедической стоматологии с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Целью работы стала разработка керамического материала на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами иттербия, путём модифицирования катионами Me^{3+} , Me^{2+} . Для достижения поставленной цели был сформулирован ряд задач: оптимизация способа введения ПАВ и концентрации растворов исходных солей в процессе золь-гель синтеза прекурсоров нанопорошков модифицированных твердых растворов на основе тетрагонального диоксида циркония; исследование влияния модификаторов двух- и трехвалентных катионов на процессы термофазообразования ксерогелей; разработка режимов формования и спекания нанопорошков, обеспечивающих получение материалов с высокими механическими свойствами и относительной плотностью не менее 99%; оценка стабильности фазового состава и свойств разработанного керамического материала, в условиях, имитирующих длительное нахождение в биосреде согласно ISO 13356 (4.8 Accelerated Aging Test).

Наиболее развиваемой технологией получения наноразмерных оксидных порошков является жидкофазный синтез с использованием водных растворов. Поведение циркониевых комплексов в водных растворах характеризуется реакциями гидролиза, полимеризации и поликонденсации. Золь-гель синтез позволяет осуществлять контроль процесса агломерирования с первых этапов с помощью регулирования структурированности порошков посредством пространственного разделения реакций гидролиза и конденсации за счёт введения поверхностно-активных веществ. В данной работе в качестве ПАВ был использован поливинилпирролидон, обладающий выраженными поверхностно-активными свойствами.

В ходе работы были получены порошки, сохраняющие наноразмерность после термообработки при 950°C за счет оптимизации условий проведения золь-гель синтеза. Изучено влияние гетеровалентного модифицирования на термофазообразование ксерогелей.

В результате работы получен керамический материал состава $[\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3]\text{Y}_2\text{O}_3$ с плотностью более 99% от теоретической, обладающий высокой стабильностью фазового состава, что отвечает требованиям ISO 13356. Керамика имеет средние размеры зерна микроструктуры 300 нм, высокие значения прочности (σ при изгибе 900 МПа) и трещиностойкости ($K_{Ic} = 13 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{-1/2}$). Канцерогенные и вредные элементы находятся в допустимых нормах. На разработанный материал подана заявка на предполагаемое изобретение «Керамический материал и способ его получения».

Публикации студента:

1. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Михайлина Н.А., Пенькова О.И., Титов С.А., Шворнева Л.И., Губарева В.Е., Пенкина Т.Н. *Низкотемпературное старение керамики на основе Y-TZP и Yb-TZP* // **Перспективные материалы**, №2-2017г., с.27-34
2. Губарева В.Е., Ильичёва А.А., Михайлина Н.А., Пенькова О.И., Подзорова Л.И., Куцев С.В. *Формирование структурированности ксерогелей системы Y-TZP в присутствии поливинилпирролидона* // **труды XII Всероссийской конференции с международным участием "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам"** ИХР РАН, г. Иваново, 29 июня - 3 июля 2015 г., С.97-98
3. Губарева В.Е., Ильичева А.А., Коновалов А.А., Пенькова О.И., Подзорова Л.И. *Влияние гетеровалентного модифицирования на фазовый состав диоксида циркония, стабилизированного катионом иттербия* // **Труды IX Международной научной конференции "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего"**, ИХР РАН, г. Иваново, 13 - 16 сентября 2016.с.142-143
4. Губарева В.Е. *Изучение влияния гидротермальной обработки на фазовый состав и морфологию керамик TZP* // **Труды XIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»** 18-21 октября 2016., Москва.. С.201
5. Губарева В.Е., Михайлина Н.А., Пенькова О.И., Подзорова Л.И., Баикин А.С., Фомина А.А., Шворнева Л.И. *Гидротермальное старение керамики на основе тетрагонального диоксида циркония Yb—TZP* // **Сборник тезисов докладов Всероссийского совещания «Биоматериалы в медицине»** г.Москва. 6 декабря 2015.

Получение метаматериалов на основе текстурированных пленок диоксида ванадия с переходом диэлектрик-металл

Лелюк Д.П.

Руководитель: к.х.н., н.с. Макаревич А.М.

Диоксид ванадия при температуре 68°C проявляет резкий переход металл-полупроводник, сопровождающийся значительным изменением проводимости (до 10^5 раз) и оптической прозрачности в ИК- и ТГц-диапазонах, что открывает перспективы его использования в микроэлектронике и оптике. Однако для практического применения необходимо синтезировать пленки VO_2 высокого качества, например, в виде эпитаксиальных покрытий на различных подложках. Металлические ленты с буферными слоями могут заменить монокристаллические подложки, так как они позволяют получать высококачественные эпитаксиальные пленки функциональных оксидов в текстурированном виде, обладают высокой гибкостью и низкой стоимостью. В качестве металлических лент с буферными слоями могут быть использованы архитектуры, широко известные в технологии получения ВТСП-проводов второго поколения и содержащие оксидные слои, близкие по кристаллографическим параметрам к VO_2 (MgO , YSZ , Y_2O_3 , CeO_2).

Целью данной работы является получение длинномерных биаксиально текстурированных пленок диоксида ванадия с заданной топографией поверхности. В соответствии с этим были поставлены следующие задачи: синтез прекурсоров оксидных пленок на основе β -дикетонатов металлов, оптимизация процесса химического осаждения тонкопленочных оксидных гетероструктур (YSZ , Y_2O_3) на подложках Hastelloy с подслоями MgO и CeO_2 , получение эпитаксиальных пленок VO_2 на них, формирование изображений методом фотолитографии и изучение свойств полученных материалов.

В ходе работы синтезированы и идентифицированы прекурсоры на основе β -дикетонатов металлов. Химическое газофазное осаждение проводили на металлические ленты MgO/Hastelloy, $\text{CeO}_2/\text{LaMnO}_3/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$ и монокристаллические подложки (001)YSZ, $\text{r-Al}_2\text{O}_3$. Получение буферных слоев $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (YSZ) и Y_2O_3 проводилось по реакциям окислительного разложения дипивалоилметанатов металлов. Нанесение пленок VO_2 проводили по реакции пирогидролитического разложения гексафторацетилацетоната ванадила в инертной атмосфере. Изображения на поверхности пленок получали методом фотолитографии.

Полученные пленочные материалы характеризовали совокупностью физико-химических методов анализа с целью определения их фазового состава (РФА, КР-спектроскопия), ориентации кристаллических зерен ($2\theta/\omega$ -, ϕ -сканирование), морфологии (СЭМ, АСМ). Транспортные свойства полученных пленочных материалов на основе VO_2 изучены четырехконтактным методом.

В ходе работы впервые в мировой практике получены пленки диоксида ванадия на металлических подложках с системой буферных слоев. По результатам исследований свойств пленочных материалов сделан вывод, что нанесение на систему буферных слоев $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{YSZ}/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$ приводит к лучшим транспортным свойствам диоксида ванадия, чем в случае системы $\text{YSZ}/\text{MgO}/\text{Hastelloy}$, что связано с особенностями эпитаксиального роста пленок VO_2 . Полученные пленочные материалы демонстрируют высокие характеристики перехода металл-полупроводник (изменение сопротивления составляет 10^4 Ом). Изучена возможность проведения фотолитографии на поверхности эпитаксиальных пленок VO_2 . Подобран оптимальный травитель диоксида ванадия - $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}=16:1:1:2$. Полученные пленки VO_2 могут быть рассмотрены в качестве ключевых компонентов волноводов-модуляторов ТГц-излучения.

Публикации студентки:

1. Лелюк Д.П., Химическое газофазное осаждение длинномерных биаксиально-текстурированных пленок диоксида ванадия - материала с переходом диэлектрик-металл// конференция «Ломоносов – 2016», 2016, С. 81. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
2. Лелюк Д.П., Химическое газофазное осаждение длинномерных биаксиально-текстурированных пленок диоксида ванадия - материала с переходом диэлектрик-металл// конференция «Ломоносов – 2015», 2015, С. 61. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
3. Лелюк Д.П., Химическое осаждение из пара бета-дикетонатов твердого раствора $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ // конференция «Ломоносов – 2014», 2014, С. 75. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_29_2737.htm
4. Лелюк Д.П., Оптимизация условий осаждения тонких пленок YSZ в качестве буферного слоя для ВТСП-проводов 2-го поколения// конференция «Ломоносов – 2013», 2013, С. 106. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm
5. Лелюк Д.П., Оптимизация условий осаждения тонких пленок YSZ в качестве буферного слоя для ВТСП-проводов 2-го поколения// X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, 2013, С. 400-401. <http://m.imetran.ru/arhiv.html>

Синтез модифицированных мицелл на основе полиаминокислот и их исследование в качестве потенциальных систем для адресной доставки лекарств в организме

Воейков Р.В.

Руководитель: д.х.н., проф. Клячко Н.Л., к.б.н., н.с. Абакумова Т. О.

Среди множества материалов для адресной доставки лекарств особой интерес вызывают полимерные мицеллы, т.к. они обладают относительно высокой ёмкостью загрузки и стабильностью. Использование биосовместимых аминокислот для синтеза и их последующая конъюгация с опухоль-специфичными молекулами позволяет увеличить уровень накопления терапевтических препаратов в опухоли и снизить побочные эффекты химиотерапии.

Целью данной работы является разработка биodeградируемых мицелл на основе полиаминокислот, загруженных лекарственным препаратом и модифицированных векторными молекулами, для направленной доставки лекарств в организме и их изучение *in vitro* и *in vivo*.

На первом этапе работы была отработана методика получения мицелл. Для этого раствор блок-сополимера полиэтиленгликоля- β -полилизина переносили в диметилформамид и проводили модификацию полилизинового блока сополимера фенилизотиоционатом. В результате в полилизиновый блок были введены гидрофобные фенильные группы, что придало полимеру амфифильные свойства и способствовало образованию мицелл за счёт самоорганизации в водном растворе. Затем была проведена модификация полученных мицелл моноклональными антителами к фактору роста эндотелия сосудов (VEGF). Была определена острая токсичность мицелл, изучена их интернализация и накопление в организме лабораторной мыши BALB/c. После чего производили загрузку препарата метотрексат (MTX) в мицеллы за счёт электростатического или ковалентного связывания и затем изучали цитотоксичность и кинетику высвобождения препарата.

Были определены физико-химические характеристики полученных частиц методом динамического светорассеяния: диаметр составил 35 нм, ζ -потенциал +32 мВ. Помимо этого был проведен анализ интернализации и цитотоксичности полученных мицелл на культуре опухолевых клеток 4T1. Было показано, что в случае VEGF-векторных наноконтейнеров наблюдается преимущественное накопление в клетках по сравнению с контролем (неспецифическими IgG-мицеллы). Также было продемонстрировано отсутствие острой токсичности мицелл при введении вплоть до 5-кратной расчётной терапевтической дозы. С помощью прижизненной системы визуализации была исследована локализация векторизованных мицелл в организме мыши. Также была изучена ёмкость и эффективность загрузки мицелл метотрексатом и процесс его высвобождения в зависимости от способа загрузки. При ковалентном связывании мицелл с лекарством снижается скорость высвобождения препарата из частиц, что может значительно повысить эффективность препарата в случае достаточно долгой циркуляции данных частиц в организме. Анализ цитотоксичности полученных образцов показал, что при ковалентном связывании MTX с мицеллами увеличивается величина среднелетальной дозы препарата, что может быть связано с отсутствием свободного лекарства и с более медленной кинетикой высвобождения.

В результате работы можно сделать следующие выводы: мицеллы могут быть получены по разработанной методике; они не проявляют острой токсичности в терапевтических дозах; векторизованные мицеллы демонстрируют более высокие скорости интернализации и селективность накопления в опухоли; ковалентная сшивка метотрексата с мицеллами снижает скорость высвобождения препарата из мицелл.

Публикации студента:

1. Voeikov R., Abakumova T., Grinenko N., Melnikov P., Besspalov V., Stukov A., Chekhonin V., Klyachko N., Nukolova N., *Dioxadet-loaded nanogels as a potential formulation for glioblastoma treatment* // **Journal of Pharmaceutical Investigation**, 2017, doi: 10.1007/s40005-016-0294-4
2. Воейков Р.В., *Использование полимерных мицелл на основе полилизина для адресной доставки лекарств в организм*// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017», секция "Инновации в химии"**, Москва, 2017, с. 842-842
3. Воейков Р.В., Абакумова Т.О., Клячко Н.Л., Челушкин П.С., Чехонин В.П., *Синтез и исследование мицелл на основе полиаминокислот для адресной доставки лекарств в организм*// **IX Международный конгресс «Биотехнологии: состояние и перспективы развития»**, Москва, 2017, с. 160-162
4. Воейков Р.В., Нуколова Н.В., *Получение и анализ наноконтейнерной формы доксорубицина*// **XI Международная Пироговская научная медицинская конференция студентов и молодых ученых**, Москва, 2016, с.343.
5. Воейков Р.В., Нуколова Н.В., Абакумова Т.О., Чехонин В.П., Кабанов А.В., *Polymeric nanogels as systems for drug delivery*// **IX INTERNATIONAL CONFERENCE OF YOUNG SCIENTISTS ON CHEMISTRY «MENDELEEV 2015»**, Санкт-Петербург, 2015, с. 325

Селениты железа и хрома как потенциальные низкоразмерные магнетики

Ахоров Ахмад Юсуфович

Руководители: к.х.н. доц. Бердонос П.С., д.х.н. в.н.с. Долгих В.А.

В настоящее время особый интерес привлекают магнитные материалы с пониженной магнитной размерностью. В литературе указывается потенциальная возможность использования их в качестве управляемых магнитным полем переносчиков тепла или фильтров микроволнового излучения. Обычно низкоразмерные магнетики получают на основе ионов Cu^{2+} со спином $S = 1/2$ и Ni^{2+} со спином $S = 1$. Однако в последние годы в литературе появились сообщения о синтезе соединений железа (III), которые также проявляют свойства низкоразмерных магнитных систем. Между тем для химического аналога иона Fe^{3+} — иона Cr^{3+} соединений с подобным магнитным поведением до настоящего времени в литературе не описано. Полагают, что введение в состав соединений теллуридных или селенитных группировок, обладающих стереохимически активными парами электронов, вызывает возникновение низкоразмерных кристаллических структур и способствует образованию низкоразмерной магнитной подсистемы. Однако до сегодняшнего момента не все селениты железа (III) магнитно охарактеризованы, и практически отсутствует информация о селенитах хрома.

Указанные обстоятельства предопределили цель представляемой работы: поиск селенитов железа и хрома, диагностика их магнитных свойств, выполнение которой требовало решения следующих задач: 1) установление фазовых соотношений в системах Fe_2O_3 – SeO_2 , Cr_2O_3 – SeO_2 ; 2) получение монофазного $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ и характеристика его магнитных свойств; 3) проведение поиска селенитов магния-железа (хрома); 4) выявление температурной зависимости магнитной восприимчивости новых фаз.

Фазовые соотношения в тестируемых системах устанавливали с помощью РФА отожженных образцов промежуточных составов. Синтез искоемых соединений осуществляли методом твердофазного взаимодействия различных наборов соответствующих прекурсоров, гидротермальным методом и методом химических транспортных реакций. Идентификацию конечных продуктов проводили методом рентгеновской дифракции, EDX анализа. Характеризацию свойств полученных веществ осуществляли с использованием методов ДТГ, мессбауэровской спектроскопии, измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости, теплоемкости.

Показано, что при температуре 500°C в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2$ набор равновесных соединений ограничивается селенитами $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$, $\text{Fe}_2(\text{Se}_2\text{O}_5)_3$, в то же время в системе $\text{Sr}_2\text{O}_3\text{-SeO}_2$ при 550°C обнаружили формирование новой фазы. Установлено, что в исследованных системах образуются магнийсодержащие сложные селениты, отличные по своему составу от известных $\text{M}(\text{II})\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$), что мы связываем с размерным фактором М.

Разработана методика синтеза монокристалльных и порошкообразных образцов селенита железа $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ методами газового транспорта и гидротермальной обработки. Магнитная характеристика этого оксоселенита выявила наличие у него антиферромагнитного упорядочения при 110К, что согласуется с результатами мессбауэровской диагностики этой фазы. В процессе изучения фазовых соотношений селенита хрома и селенита магния обнаружена новая кристаллическая модификация MgSeO_3 , рентгенографически схожая с CoSeO_3 .

Публикации:

1. Ахроров А.Ю. Селениты железа и хрома как потенциальные низкоразмерные магнетики// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017»**, 2017, Материалы 8 научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы», стр. 349
2. Ахроров А.Ю., Митрофанова Е.С., Бердоносков П.С. Синтез и магнитная характеристика селенита железа – $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ // **XV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники»**, 2016, Программа лекций и тезисы докладов, стр 29-30.
3. Титов Д.Д., Ахроров А.Ю. Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф., Горшков В.А., Баикин А.С. Изучение IN-SITU процесса спекания керамики в системе $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ // **Второй междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы»**, 2016, Тезисы докладов, стр. 25-26
4. Ахроров А.Ю., Титов Д.Д. Исследование процессов спекания и стойкости к низкотемпературному окислению керамического композита $\text{MoSi}_2\text{-WSi}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4$ // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, 2016, Секция фундаментального материаловедения и наноматериалов
5. Ахроров А.Ю., Бердоносков П.С. Поиск селенитов железа, как веществ с возможным низкоразмерным магнетизмом // **XIV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: Перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, 2015, Программа лекций и тезисы докладов, стр. 33-34

Получение двухуровневых дифракционных структур из коллоидных растворов и их свойства

Ашу́ров М.С.

Руководитель: к.ф.-м.н., доцент Климонский С.О.

Микросферная литография с использованием маски из коллоидных частиц представляет собой недорогой метод для создания наноструктур. Применяется в различных областях физики, химии и биологии. Одним из применений может быть создание дифракционных структур для видимого и ультрафиолетового (УФ) диапазонов спектра. Дифракция света на упорядоченных структурах из коллоидных частиц хорошо известна. Однако наблюдение аналогичной дифракции в области длин волн, превышающих диа-

метр коллоидных частиц (инфракрасный (ИК) диапазон), невозможно. Применение микросферной литографии для этой цели требует принципиально иных подходов.

Недавно (в 2015г) в научном сообществе было высказана идея о создании дифракционных структур с двумя иерархическими уровнями упорядочения с помощью варьирования толщины коллоидных пленок в масштабе порядка длины волны света. Мелкомасштабный (порядка сотен нанометров) период таких структур связан с упорядочением осажденных частиц, а крупномасштабный (порядка нескольких сотен микрон) – с колебаниями толщины пленки. Вместе с тем, двухуровневые структуры с хорошей периодичностью и данные о дифракции света на таких структурах представлены не были. В связи с этим мы предлагаем свой подход, который позволяет получать двухуровневые дифракционные структуры, способные давать дифракцию одновременно в ИК, видимой и УФ областях спектра световых волн.

Предложенный нами метод основан на прерывистом движении мениска в процессе испарения коллоидного раствора. Несмотря на то, что данный эффект давно известен, о существовании режима осаждения, в котором скачки мениска периодически повторялись бы в течение длительного времени, до сих пор ничего не сообщалось. Отсутствие таких наблюдений, вероятно, связано с тем, что на движение мениска влияет огромное множество факторов: состав и концентрация коллоидного раствора, температура, скорость осаждения, размер частиц, геометрия сосуда, уровень жидкости в нем и т.д. Реализация периодического скачкообразного движения мениска позволила нам в итоге расширить пределы микросферной литографии в область периодов порядка сотен микрон.

В представленной работе описаны методы синтеза узкодисперсных коллоидных частиц; найдены условия осаждения, позволяющие получать двухуровневые дифракционные структуры, состоящие из периодически повторяющихся полос осажденных частиц; продемонстрирована лазерная дифракция на полученных структурах; предложены литографические подходы, связанные с осаждением или имплантацией металлов через микросферную маску, позволяющие повысить оптический контраст и механическую прочность изготавливаемых дифракционных структур.

В итоге были получены периодические двухуровневые структуры (дифракционные решетки) с крупномасштабным периодом порядка 100-300 мкм, состоящие из повторяющихся полос осажденных микрочастиц. Было установлено, что период структур растет с ростом скорости осаждения, а также обнаружено наличие критической скорости осаждения, ниже которой периодические структуры не формируются. Было выявлено, что при большом содержании воды (больше 40 об. %) в бинарной смеси вода-этанол периодичность структур нарушается. Изготовленные структуры обладали ярко выраженной дифракцией лазерного луча.

Публикации:

1. Ashurov M.S., Kazakova T.A., Stepanov A.L., Klimonsky S.O., *The formation of diffraction gratings by the deposition of SiO₂ colloidal microspheres* // **Appl. Phys. A**, 2016, 122, с. 1054 (1-6). doi: [10.1007/s00339-016-0593-7](https://doi.org/10.1007/s00339-016-0593-7)
2. Ашуров М.С., Горелик В.С., Климонский С.О. *Оптические свойства одномерных фотонных кристаллов* // **Сборник научных трудов VI Международной конференции по фотонике и информационной оптике**, Москва НИЯУ МИФИ 2017, с. 290-291.
3. Ашуров М.С., *Получение двухуровневых дифракционных структур из коллоидных растворов и их свойства* // **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2017"**, Москва, 2017.
4. Ашуров М.С., Степанов А.Л., Климонский С.О. *Изготовление дифракционных решеток методом осаждения коллоидных микрочастиц* // **Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии**, Екатеринбург, 2016, том 2, с. 170

5. Gorelik V.S., Ashurov M.S., *Mesoporous 1D photonic crystalline films of aluminium oxide as sensitive sensors of molecular compounds* // **The 15th Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics**, Khabarovsk 2016, с. 57.
6. Ашуров М.С., *Изготовление дифракционных решеток методом осаждения коллоидных микрочастиц* // **XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016»**, Москва 2016.
7. Ашуров М.С., Горелик В.С., Напольский К.С., Климонский С.О., *Рефрактометрический сенсор на основе одномерных фотонных кристаллов* // **Тезисы докладов XV Конференции молодых учёных "Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники"**, Звенигород 2016, с. 31-32.
8. Ashurov M.S., Stepanov A.L., Klimonsky S.O. *Two-level diffraction structures prepared by vertical deposition of SiO₂ microspheres* // **Progress In Electromagnetics Research Symposium (PIERS)**, St Petersburg, 2017, (принято в печать).

Криохимический синтез и свойства катодных материалов на основе $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_4$ для литий-ионных аккумуляторов

Нормахмедов Офок Окилович

Научный руководитель: к.х.н., доцент Брылев Олег Александрович

Литий-ионные аккумуляторы занимают лидирующее место среди источников тока для современных портативных устройств, а их характеристики в значительной степени определяются свойствами электродных материалов. Одним из широко используемых в настоящее время катодных материалов является литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 , которая характеризуется высокими значениями потенциала разряда (4 В), невысокой стоимостью и безопасностью. Однако основным недостатком данных материалов является их деградация при циклировании, которая во многом обусловлена возможностью фазового перехода в LiMnO_2 за счет эффекта Яна-Теллера из-за увеличения количества ионов Mn^{3+} при разряде аккумулятора. Одним из решений данной проблемы является создание смешанных оксидов, изоструктурных LiMn_2O_4 , состава $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-2x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$).

В настоящей работе исследована возможность синтеза $\text{LiMn}_{1.95}\text{Co}_{0.025}\text{Ni}_{0.025}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.95}\text{Co}_{0.025}\text{Ni}_{0.025}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$ криохимическим методом, который широко и успешно используется для синтеза сложных оксидов, в том числе, катодных материалов для литиевых аккумуляторов. В качестве исходных солей использовались ацетаты соответствующих металлов.

По результатам ТГА и РФА были выбраны оптимальные условия синтеза $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_4$: термическое разложение прекурсоров проводили на воздухе при температуре 700 °С (нагрев со скоростью 5°/мин и внесение, время изотермической выдержки – 4 часа).

Из результатов анализа данных растровой электронной микроскопии порошков $\text{LiMn}_{1.9}\text{Co}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$, полученных при разной температуре, видно, что при 600°С образуются мелкие пластинчатые кристаллиты размером 20-50 нм, при 700°С размер кристаллитов увеличивается до 200-300 нм, а при 800°С он меняется скачкообразно до 500 нм.

Согласно данным циклической вольтамперометрии образцов, обратимый процесс внедрения-экстракции лития происходит в двух областях потенциалов: 4.07 – 4.18 и 3.92 – 4.07 В (относительно Li/Li^+). Гальваностатические зарядно-разрядные кривые образцов различного катионного состава также свидетельствуют о двухступенчатом процессе интеркаляции/деинтеркаляции лития, что согласуется с данными циклической вольтампе-

рометрии. Обратимая удельная емкость составила около 118 мАч/г при токе C/5 и практически не уменьшалась при циклировании.

Результаты циклической вольтамперометрии свидетельствуют о диффузионном режиме процесса и позволяют рассчитать эффективные коэффициенты диффузии лития в твердой фазе. Его значение оценивали из уравнения Рэндлса-Шевчика, оно составляет $1,33 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ при потенциале заряда 4,18 В, что хорошо согласуется с значениями коэффициентов диффузии, рассчитанными по данным импедансной спектроскопии и литературными данными.

Публикации студента:

1. Норммахмедов О.О., Брылёв О.А., Кулова Т. Л., *Криохимический синтез и свойства катодных материалов на основе $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_4$ для литий-ионных аккумуляторов* // **XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017»**, МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия, 10-14 апреля 2017.
2. Норммахмедов О.О., *Криохимический синтез и исследование катодных материалов на основе $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{O}_4$ для литий-ионных аккумуляторов* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 11-15 апреля 2016
3. Норммахмедов О.О., Сафронова Т.В., Ахроров А.Ю., *Фазовый состав и микроструктура керамики в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}$* // **XIV Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: Перспективные методы синтеза веществ и материалов"**, ЗВЕНИГОРОД, 2015, тезисы, с. 180-181
4. Норммахмедов О.О., Мухиддинов З. К., *Турбидиметрическое титрование зерна кукурузной муки.* // **XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2014"**, МГУ, Россия, 7-11 апреля 2014

Резорбируемая биокерамика на основе $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_{2x(1-y)}\text{K}_{2xy}(\text{PO}_4)_2$

Орлов Н.К.

Руководитель: к.х.н., доц. Путляев В.И., к.х.н., асс. Евдокимов П.В.

В настоящее время для создания костных имплантатов все еще широко используются основной неорганический компонент кости – гидрок시아патит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГА) или трехзамещенный ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (трикальцийфосфат, β -ТКФ); их применение имеет свои недостатки, главный из которых - низкая скорость резорбции. Поиск новых кальцийфосфатных составов ведется среди соединений с $\text{Ca}/\text{P} < 1.5$. В этой связи значительный интерес представляет ортофосфаты с $\text{Ca}/\text{P} = 1$, так называемые ренаниты: двойные фосфаты кальция и щелочных металлов CaMPO_4 (где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$). Увеличение содержания калия приводит к увеличению резорбируемости (растворимости) материала, прочности соответствующей керамики, но усиливает ее цитотоксичность. Компромисс между биологическими и механическими характеристиками может быть достигнут в области 2-х или 3-х фазных составов системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaKPO_4 - CaNaPO_4 , содержащих $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{CaK}_{1-x}\text{Na}_x\text{PO}_4$ (и CaKPO_4). Обоснованный выбор конкретных составов $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_{2x(1-y)}\text{K}_{2xy}(\text{PO}_4)_2$ должен опираться на детальное исследование фазовых равновесий $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - NaCaPO_4 - KCaPO_4 , одним из шагов которого является подробное изучение системы CaNaPO_4 – CaKPO_4

Целью работы являлась разработка материалов для остеопластики, обладающих большей резорбируемостью по сравнению с ГА и β -ТКФ на основе фосфатов кальция и щелочных металлов системы. Были поставлены и решены следующие задачи: 1) определе-

ние условий синтеза тройных фосфатов кальция, натрия и калия общей формулой $\text{CaK}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_4$; 2) установление фазовых отношений в субсолидусной области системы $\text{CaKPO}_4 - \text{CaNaPO}_4$; 3) изготовление плотных модельных керамик и изучение природы и микроструктурных особенностей $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазовых превращений на предмет использования их для трансформационного упрочнения керамики; 4) оценка резорбируемости керамических материалов на основе $\text{CaK}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_4$ на основании изучения их растворимости в модельной среде.

Впервые построена фазовая диаграмма $\text{CaKPO}_4 - \text{CaNaPO}_4$; исследованы сегнетоэлектрические и сегнетоупругие особенности фазовых переходов $\alpha \leftrightarrow \beta$ 1-го рода в CaMPO_4 ; показано, что промежуточное соединение представляет собой глазеритоподобную фазу переменного состава $\beta\text{-CaK}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_4$ с достаточно широкой областью гомогенности ($x=0.45 - 0.75$ при 500°C). Протекающее в промежуточном соединении при охлаждении фазовое превращение первого рода характеризуется небольшим увеличением мольного объема.

Синтезированные в работе материалы, в частности, промежуточная фаза $\beta\text{-CaK}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_4$ обладают высокой растворимостью и могут быть использованы для создания на их основе резорбируемой биокерамики.

Публикации студента:

<http://istina.msu.ru/profile/OrlovNK/>

1. В. И. Путляев, П. В. Евдокимов, Т. В. Сафронова, Е. С. Климашина, and Н. К. Орлов. Формирование osteoconductive кальцийфосфатной Биокерамики $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) методом стереолитографической 3d-печати. Неорганические материалы, 53(5):534–541, 2017.
2. В. И. Путляев, П. В. Евдокимов, Т. В. Сафронова, Н. К. Орлов, and П. А. Милькин. Фазовые равновесия в системе $\text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$. В *Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума Новые материалы и технологии*, т. 2, с. 577–581. Интерконтакт Наука Москва, Россия, 2015.
3. П. В. Евдокимов, В. И. Путляев, В. К. Иванов, А. В. Гаршев, Т. Б. Шаталова, Н. К. Орлов, Е. С. Климашина, and Т. В. Сафронова. Фазовые равновесия в системах трикальциевый фосфат – смешанный фосфат кальция и натрия (калия). Журнал неорганической химии, 59(11):1462–1471, 2014.
4. V. Putlayev, P. Evdokimov, N. Orlov, E. Klimashina, T. Safronova, and A. Garshev. Osteoconductive ceramics based on $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_{2x(1-y)}\text{K}_{2xy}(\text{PO}_4)_2$: fabrication and resorbability testing. In *Biomaterials for Healthcare, Biomaterials For Tissue And Genetic Engineering And The Role Of Nanotechnology*, pages 119–122. CNR edizioni Roma, Italy, 2016.
5. В. И. Путляев, П. В. Евдокимов, Т. В. Сафронова, Н. К. Орлов, and П. А. Милькин. Формование osteoconductive кальцийфосфатной керамики методами 3d-печати. In *XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов в пяти томах*, volume 2 of *Химия и технология материалов, включая наноматериалы*, т.2b, pages 56–56. ООО ДжиЛайм Екатеринбург, 2016.

Пористые резорбируемые керамические материалы в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на основе порошков фосфатов кальция и магния

Казакова Г.К.

Руководитель: к.т.н., с.н.с. Сафронова Т.В.

В современной реконструктивно-восстановительной хирургии и ортопедии актуальны имплантаты для регенерации костной ткани. В то же время, идеальный материал в отношении таких характеристик как остеокондуктивность, остеоиндуктивность, способность связываться с костной тканью до настоящего времени не создан. Биорезорбция костного имплантата коррелирует со способностью материала, из которого он изготовлен, к растворению. Способность к растворению кальций-фосфатных материалов возрастает с уменьшением соотношения Ca/P , которое достигается введением в состав материала фаз, включающих конденсированные фосфат-ионы, например, пирофосфат-ионы. Повысить биоактивность и прочность кальций-фосфатной керамики можно за счет добавления фосфатов магния, так как магний интегрирован в решетку гидроксиапатита костной ткани и принимает участие в процессах клеточного метаболизма. Поскольку актуальна разработка материала, обладающего высокой проницаемостью для проникновения крови, прорастания нервной ткани, распространения и прорастания костных клеток, необходимо создание пористого каркаса имплантата. Подобные материалы, компенсируя утраченный участок костной ткани, должны создавать необходимые условия для ее регенерации.

Целью работы было получение пористых композиционных керамических материалов в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на основе синтетических порошков гидратированных фосфатов кальция и магния.

Для достижения поставленной цели методом химического осаждения из смешанно-катионных растворов были синтезированы высокодисперсные порошки фосфатов кальция и магния. В качестве прекурсоров при синтезе использовали водные растворы гидрофосфата аммония, нитратов/сахаратов/ацетатов/глюконатов кальция и магния (соотношение Ca/Mg в исходных растворах составляло $(1-x)/x$, где $x=0; 0,1; 0,25; 0,5; 1$). Свойства синтезированных порошков и полученной из них керамики изучены методами рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрии (ТГ), дифференциального термического анализа (ДТА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), инфракрасной спектроскопии (ИК), механических испытаний и исследованием цитотаксичности.

Фазовый состав порошков после синтеза был представлен гидратированным фосфатом кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, струвитом $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или двойным фосфатом кальция/ магния $(\text{Ca,Mg})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Выбранные пары прекурсоров создавали в зоне протекания реакции необходимый уровень pH, что позволяло проводить синтез без его дополнительного регулирования. Порошки содержали подвергающиеся карбонизации и удаляемые при нагревании сопутствующие продукты реакции.

После термической обработки фазовый состав был представлен трикальцийфосфатом ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), пирофосфатом магния ($\beta\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$), твердыми растворами ортофосфатов кальция/магния $(\text{Ca,Mg})_3(\text{PO}_4)_2$ и пирофосфатов кальция/магния CaMgP_2O_7 . Изготовленные порошки использованы для получения пористых керамических материалов.

Данные керамические материалы могут применяться для создания неорганической пористой основы конструкций тканевой инженерии и лечения дефектов костной ткани.

Публикации студентки:

1. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Казакова Г.К., Корнейчук С.А., Евдокимов П.В., Шаталова Т.Б., Кнотко А.В., Короткова А.В. *Керамика на основе порошка фосфата кальция, синтезированного из сахара кальция и гидрофосфата аммония*// **Материаловедение**, 2016, № 3, с. 46-50
2. Safronova T.V., Kazakova G.K., Evdokimov P.V., Shatalova T.B., Knotko A.V., Korotkova A.V., Putlyayev V.I. *Ceramics Based on Calcium Phosphate Powder Synthesized from Calcium Saccharate and Ammonium Hydrophosphate*// **Inorganic Materials: Applied Research**, 2016, v. 7, № 4, pp. 635-640, doi:10.1134/S2075113316040316
3. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Казакова Г.К., Корнейчук С.А. *Двухфазная керамика в системе CaO-P₂O₅ на основе порошка, синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата аммония*// **Стекло и керамика**, 2013, № 2, с. 34-41
4. Safronova T.V., Putlyayev V.I., Kazakova G.K., Korneichuk S.A. *Biphase CaO-P₂O₅ ceramic based on powder synthesized from calcium acetate and ammonium hydrophosphate*// **Glass and Ceramics** (English translation of Steklo i Keramika), 2013, v. 70, № 1-2, pp 65-70, doi: 10.1007/s10717-013-9510-0
5. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Евдокимов П.В., Казакова Г.К., Иванов В.К. *Способ получения субмикронной бифазной керамики на основе трикальцийфосфата и гидроксиапатита*// **Патент РФ** № 2013134721, 24.07.2013

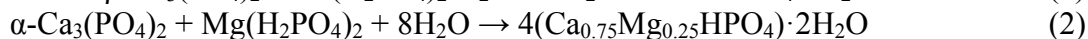
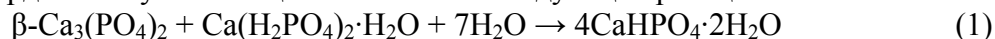
Брушитовые цементы на основе трикальцийфосфатов

Рыжов А.П.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Фадеева И.В., к.х.н., доц. Путляев В.И.

Травмы, хирургические вмешательства при онкологических и других операциях являются причиной возникновения обширных дефектов костной ткани. В медицине в настоящее время развивается регенеративный подход, направленный на восстановление собственных костных структур организмом посредством остеогенеза. Среди материалов, применяемых для этих целей в медицине, наибольший интерес представляют фосфаты кальция, в частности, в форме кальцийфосфатных цемента.

Цель настоящей работы – исследование двух брушитовых цемента на основе альфа- и бета- трикальцийфосфатов (ТКФ) в соответствии со следующими требованиями: отсутствие токсичности, нейтральная реакция среды (рН =6.5-7.9); прочность при сжатии не менее 15 МПа; резорбируемость; время схватывания ~10 мин. В основе процессов схватывания и твердения изучаемых цемента лежат следующие реакции:



Были разработаны два состава брушитовых цемента – на основе альфа-ТКФ и бета-ТКФ. Их свойства изучены методами РФА, РЭМ, рН-метрии, прочность цемента при сжатии исследована с помощью универсальной испытательной машины Р-05, снабженной многоканальной измерительной системой Spider (Германия). Установлено, что фазовый состав обоих цемента после схватывания включает брушит, ТКФ, апатит, цитрат кальция. Время схватывания несколько больше в случае цемента на основе бета-ТКФ (12 мин). Кислотность обоих цемента находится на уровне физиологических значений (рН 7,2-7,4). Прочность через 7 суток после схватывания составляет более 17 МПа (для цемента из альфа-ТКФ) и 23 МПа (из бета-ТКФ), что удовлетворяет требованиям для их использования в медицине. Введение в состав цементного порошка керамических гранул карбонатгидроксиапатита (КГА) позволяет достичь нейтральных значений кислотности цемента после его затворения: оптимальное для этой цели количество гранул КГА для

цемента на основе альфа-ТКФ составляет 8% масс., для цемента на основе бета-ТКФ – 16,7% масс. Введение цитрат-иона увеличивает время схватывания в случае цемента на основе бета-ТКФ до 10-12 мин, совместное использование цитрата аммония и керамических гранул КГА увеличивает прочность цемента при сжатии до 23 МПа. Прочность цемента на основе альфа-ТКФ обусловлена как присутствием керамических гранул КГА, так и использованием фосфата магния в составе ЗЖ. Экспериментально установлено количество полифосфата натрия (2%), обеспечивающее время схватывания цемента на основе альфа-ТКФ около 10 мин. Использование цемента в сочетании с полилактидным каркасом позволяет получить более прочный и деформируемый композит. В экспериментах *in vitro* для цемента на основе альфа-ТКФ установлены удовлетворительные матриксные свойства и отсутствие цитотоксичности. Повышение кислотности композиционного цемента в результате гидролиза полилактидного каркаса несколько замедляет пролиферацию клеток.

Разработанные цементы удовлетворяют всем вышеперечисленным требованиям, предъявляемым к кальцийфосфатным цементам.

Публикации студента:

1. Фадеева И.В., Филиппов Я.Ю., Фомин А.С., Петракова Н.В., Кнотько А.В., Рыжов А.П., Путляев В.И., Баринов С.М. / *Формирование микроструктуры и свойства костного цемента на основе α -трикальцийфосфата* // **Неорганические материалы.** — 2017. — Т. 53, № 3. — С. 281–288.
2. Рыжов А. П. *Брушитовый цемент на основе α -трикальцийфосфата* // **XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов Физико-химия и технология неорганических материалов** / М: ИМЕТ РАН, 2016, — С. 213–215.
3. Рыжов А.П., Фомин А.С., Фадеева И.В., Баринов С.М., Кнотько А.В. / *Брушитовый цемент на основе альфа-трикальцийфосфата, армированный керамическими гранулами карбонатгидроксиапатита* // **IX Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего"**. Тезисы докладов. — Ивановский издательский дом Иваново, 2016. — С. 192–193.
4. Фомин А.С., Божкова С.А., Фадеева И.В., Рыжов А.П., Полякова Е.М., Баринов С.М. / *Брушитовый цемент, содержащий антибиотики, для костной пластики* // **VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. Москва. 22-25 ноября 2016 г.** / Сборник материалов. — ИМЕТ РАН Москва, 2016. — С. 575–576.
5. Свиридова И.К., Ахмедова С.А., Кирсанова В.А., Фадеева И.В., Фомин А.С., Рыжов А.П., Евдокимов П.В., Путляев В.И., Кнотько А.В., Сергеева Н.С. / *Исследование цитосовместимости брушитового цемента на основе альфа-трикальцийфосфата, предназначенного для замещения костных дефектов* // **Всероссийская конференция с международным участием "StemCellBio-2016: фундаментальная наука как основа клеточных технологий"**. — 2016. — С. 111–112.

Замещенные пиразолкарбоксилаты лантанидов: синтез и люминесцентные свойства

Латинов Е.В.

Руководитель: к.х.н., н.с. Уточникова В.В.

Ароматические карбоксилаты лантанидов удовлетворяют большинству требований, предъявляемых к современным люминесцентным материалам, однако одним из лимитирующих факторов для применения данного класса функциональных материалов является их низкая растворимость. Кроме того, для применения в качестве эмиссионных слоев органических светоизлучающих светодиодов (OLEDs, organic light emitting diodes) требуется транспорт носителей заряда, которым ароматические карбоксилаты обычно не обладают.

Введение донорного гетероатома азота в α -положении относительно COO^- -группы может способствовать насыщению координационной сферы лантанида, тем самым препятствуя образованию координационных полимеров, являющихся основной причиной низкой растворимости, а также способствовать проявлению электрон-транспортных свойств. В то же время высокое поглощение и растворимость в воде и/или ДМСО без диссоциации позволяют рассматривать данные материалы для использования люминесцентной биовизуализации.

Таким образом, в качестве лигандов для синтеза КС лантанидов нами были выбраны анионы замещенных пиразолкарбоновых кислот ($L = L^1 - L^{11}$), а целью данной работы стал синтез пиразолкарбоксилатов лантанидов и исследование их люминесцентных свойств, а также их тестирование в качестве материалов для электролюминесценции и биовизуализации.

КС $\text{Tb}(L)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($L = L^1 - L^4, L^6 - L^{11}$) были протестированы в качестве эмиссионных слоев OLED с общей структурой ITO/PEDOT:PSS/PVK/EML/TAZ/Al, где EML – эмиссионный слой. Эффективную электролюминесценцию проявили диоды на основе арилзамещенных пиразолкарбоксилатов, что связано с наличием как эффективной люминесценции, так и транспортных свойств. Для улучшения транспортных свойств тонких пленок пиразолкарбоксилатов РЗЭ, не обладающих подвижностью носителей заряда, был применен новый подход, а именно введение в состав эмиссионного слоя хоста – матрицы, обладающей подвижностью носителей заряда, - способного быть координированным ионом лантанида и сенсibilизировать его люминесценцию. Композитные пленки $\text{EML} = \text{Tb}(L^2)_3:10\text{TPPO}$, где TPPO выполняет функцию как хоста, так и лиганда, продемонстрировали эффективную электролюминесценцию.

Комплексы $\text{Eu}(L)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ($L = L^1, L^3, L^6$) были протестированы в качестве люминесцентных агентов для клеточной биовизуализации с использованием клеток HeLa. Комплексы с L^3 и L^6 при введении в клетку в виде растворов ДМСО не проявляющих цитотоксичность, обладают интенсивной люминесценцией.

Таким образом, в работе было показано, что введение гетероатома азота в α -положение относительно COO^- -группы способствует повышению растворимости ароматических карбоксилатов РЗЭ, а также в ряде случаев повышает подвижность носителей заряда. Использование особого подхода при выборе хоста позволяет добиться эффективной электролюминесценции ароматических карбоксилатов РЗЭ, не обладающих подвижностью носителей заряда. В то же время замещенные пиразолкарбоксилаты РЗЭ, ввиду их высокого поглощения, отсутствия цитотоксичности и устойчивости в ДМСО могут быть успешно применены в биовизуализации.

Публикации студента

1. Utochnikova V., Latipov E., Dalinger A., Nelyubina Y., Vashenko A., Kalyakina A., Vatsadze S., Schepers U., Brase S., Kuzmina N. *Lanthanide Pyrazolecarboxylates for Bioimaging and OLEDs* // Dalton, submitted.
2. Уточникова В.В., Ващенко А.А., Латилов Е.В., Асландуков А.Н., Горячий Д.О., Далингер А.И., Петрашкевич М., Вацадзе С.З., Кузьмина Н.П. *Способ получения эмиссионного слоя на основе соединений редкоземельных элементов и органический светоизлучающий диод* // Заявка на патент РФ №20171000855, 27.04.2017.
3. Уточникова В.В., Латилов Е.В., Абрамович М., Вацадзе С.З., Вацадзе И.А., Далингер И.Л., Далингер А.И., Кузьмина Н.П. *Пиразолкарбоксилаты лантанидов, проявляющие люминесцентные свойства в видимом диапазоне* // Заявка на патент РФ №2017100582, 11.01.2017.
4. Латилов Е.В., Калякина А.С. *Замещенные пиразолкарбоксилаты лантанидов: синтез и люминесцентные свойства.* // VIII Научная конференция молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы», Москва, Россия, 10-14 апреля, 2017.
5. Латилов Е.В., Калякина А.С. *Люминесцентные материалы на основе пиразолкарбоксилатов РЗЭ.* // XV конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники», Звенигород, Россия, 18-20 ноября, 2016.

Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$

Горбачев А.В.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Восков А.Л.

В нефтегазовой промышленности широко используются концентрированные растворы солей в качестве жидкостей для ремонта скважин и пакерных жидкостей. В качестве таких жидкостей находят применение водные растворы солей цинка и кальция из-за их высокой плотности и низкой стоимости. Однако основными проблемами для применения данных растворов является коррозия и потеря гомогенности при условиях эксплуатации. Проблема коррозии решается добавлением специальных ингибиторов, в то время как для решения второй проблемы необходимы знания о фазовых равновесиях в конкретной системе. В данной работе в качестве объекта исследования была выбрана тройная система $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$, которая представляет интерес для применения в качестве пакерных жидкостей и жидкостей для ремонта скважин при низких температурах. Поскольку в ее бинарных подсистемах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ наблюдаются низкотемпературные эвтектики, то рассматриваемая тройная система также может сохранять гомогенность в области низких температур. Для взаимного согласования, экстраполяции и обобщения имеющихся экспериментальных данных о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах фаз необходимо построение термодинамической модели данной тройной системы.

Целью данной работы является построение термодинамической модели системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. В задачи работы входит сбор имеющихся в литературе данных по этой тройной системе и её бинарным подсистемам, выбор термодинамической модели и ее программная реализация, а также оптимизация параметров модели по имеющимся экспериментальным данным.

В данной работе для решения поставленных задач была выбрана модель Питцера в шкале моляльностей. Для оптимизации значений параметров модели в случае бинарных

подсистем были использованы имеющиеся в литературе измерения активности воды методом давления пара и изопиестическим методом, данные по фазовым равновесиям, энтальпиям разбавления, а также плотности и теплоемкости жидкой фазы. Для тройной системы использовались имеющиеся экспериментальные данные по плотности растворов, изотермические сечения ликвидуса и данные по давлению пара.

В результате выполнения данной работы был собран и проанализирован большой массив литературных данных по системе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. На языке программирования MATLAB были реализованы модель Питцера для данной системы, а также поиск оптимальных значений параметров этой модели методом наименьших квадратов. Найденные параметры имеют вид температурных зависимостей со статистически значимыми коэффициентами.

Таким образом, в данной работе построена термодинамическая модель тройной системы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$. Предложенная модель согласуется с экспериментальными данными и описывает термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в данной системе в широком интервале температур и концентраций.

Публикации студента:

1. Charkin D.O., Kazakov S.M., Kalmykov S.N., Gorbachev A.V., Kuznetsov A.N., Zakharov A.Yu., Teterin Yu.A., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., *Synthesis and XPS studies of uranium-bearing Aurivillius-derived layered perovskites* // **Journal of Alloys and Compounds**, 2016, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.03.230.
2. Горбачев А.В., Чаркин Д.О., Плохих И.В. *Новые слоистые оксогалогениды висмута со структурой, производной от BiMeVO_x* // **XIV конференция молодых учёных "актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов"**, 2015.

Люминесцентные гетероструктуры CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS на основе квазидвумерные наночастиц CdSe

Саиджонов Бедил Мукимжонович

Руководитель: к.х.н., доцент Васильев Р.Б.

Коллоидные полупроводниковые нанокристаллы рассматриваются как люминофоры для применений в оптоэлектронике, что связано с размерно-зависимой и перестраиваемой фотолюминесценцией. Новый класс коллоидных нанокристаллов, квазидвумерные нанокристаллы на основе халькогенидов кадмия, представляет собой анизотропные двумерные структуры, в которых носители заряда квантуются строго в одном измерении. Квазидвумерные нанокристаллы халькогенидов кадмия характеризуются экстремально узкой полосой фотолюминесценции и также коротким временем жизни носителей заряда, что делает их привлекательным для создания светоизлучающих элементов и лазеров. Одним из основных подходов к модификации оптических свойств нанокристаллов является получение гетероструктур на их основе.

Целью данной работы был поиск условий синтеза и изучение оптических и структурных свойств гетероструктур типа «ядро-оболочка» CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS на основе квазидвумерных нанокристаллов CdSe с выраженной экситонной фотолюминесценцией. Задачами работы являлись синтез гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/CdS/ZnS на основе квазидвумерных наночастиц CdSe коллоидным методом, анализ фазового состава наночастиц, их размеров и морфологии, а также определение их оптических и электронных характеристик в зависимости от условий синтеза.

Синтез гетероструктур проводился в две стадии: получение квазидвухмерных нанокристаллов CdSe коллоидным методом на первой стадии и синтез гетероструктур на основе нанокристаллов CdSe на второй стадии. Синтез гетероструктур проводился низкотемпературным методом послойного осаждения материала оболочки на поверхности квазидвухмерных нанокристаллов CdSe в полярной среде. Были получены гетероструктуры с толщиной CdSe 1.5 нм и толщиной оболочки CdS 1-4 ML. Латеральный размер составил порядка 100 нм.

Были получены гетероструктуры с люминесценцией в видимом спектральном диапазоне 463-632 нм. Было показано, что независимо от состава полученных гетероструктур их оптические свойства соответствуют свойствам двухмерных полупроводниковых систем. Полная ширина на полувысоте (ПШПВ) полос фотолюминесценции гетероструктур составила порядка 18 нм, что намного меньше аналогичной характеристики нанокристаллов других морфологий.

Полученные гетероструктуры с узкими полосами фотолюминесценции и фотостабильностью могут представлять интерес для создания светоизлучающих элементов и лазеров.

Публикации студента:

1. Саиджонов Б.М. Люминесцентные гетероструктуры CdSe/CdS на основе 2D-нанокристаллов CdSe.// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2017»**, МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 10-14 апреля 2017.
2. Саиджонов Б.М. Синтез и оптические свойства квазидвухмерных наночастиц CdSe легированных медью.// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 11-15 апреля 2016.
3. Саиджонов Б.М., Шлёнская Н.Н., Васильев Р.Б. Синтез и оптические свойства 2D-полупроводниковых нанокристаллов CdSe/CdS.// **XV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники»**, Звенигород, Россия, 19-21 ноября 2016.
4. Шлёнская Н.Н., Гаршев А.В., Лазарева Е.П., Саиджонов Б.М., Рябова Л.И., Васильев Р.Б. Коллоидные квазидвухмерные гетероструктуры CdSe/CdS: синтез и оптические свойства.// **VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016)**, Москва, Россия, 22-25 ноября 2016.

Квазидвухмерные наночастицы теллурида кадмия и гетероструктуры на их основе

Лазарева Е.П.

Руководитель: к.х.н., доц. Васильев Р.Б.

Уникальные функциональные свойства полупроводниковых наночастиц связаны с квантово-размерным эффектом, что позволяет находить им применение в различных областях – в качестве материалов для солнечных батарей, биологических меток и светоизлучающих диодов. В последнее время большое внимание исследователей привлекают полученные растворными методами квазидвухмерные частицы. В отличие от квантовых точек они обладают узкими полосами поглощения и люминесценции, положение которых определяется толщиной пластин – количеством монослоев. Наряду с варьированием размеров и формы наночастицы, создание полупроводниковых гетероструктур позволяет модифицировать электронные свойства материала, непосредственно управляя простран-

ственным распределением носителей заряда.

Среди опубликованных на данный момент работ по коллоидным квазидвумерным наночастицам халькогенидов кадмия значительное внимание уделено CdSe и гетероструктурам на его основе, тогда как теллурид кадмия, обладающий самой узкой шириной запрещенной зоны среди халькогенидов кадмия, практически не исследован. Целью данной работы было изучение возможности получения полупроводниковой системы CdTe/CdS, относящейся к типу II гетеропереходов, путем наращивания оболочки с сохранением исходных латеральных параметров ядра. Для достижения поставленной цели были поставлены задачи разработки методики синтеза, исследования состава, морфологии и оптических свойств частиц.

Синтез квазидвумерных наночастиц CdTe проводили в высококипящем неполярном некоординирующем растворителе октадецене-1 (ODE) при различной температуре и скорости инъекции; для исследования кинетики роста проводился отбор проб. В качестве катионного прекурсора использовали соль кадмия; анионным прекурсором выступал раствор TOPTe в ODE. Для создания гетероконтакта была проведена замена олеиновой кислоты, выступавшей в роли стабилизатора частиц, на следующие тиол-содержащие лиганды: 1-гексадекантиол, TOPS и тиогликолевая кислота. Изучение морфологии нанопластин проводилось на просвечивающем электронном микроскопе. Оптические свойства изучали методом спектроскопии поглощения и люминесценции. Для определения фазового состава с ряда образцов был использован метод рентгеновской и электронной дифракции.

В работе были определены температурные диапазоны переходов популяций (наборов частиц с одинаковой толщиной) из тонкой в более толстую, что позволило получить индивидуальные популяции нанопластин теллурида кадмия, различающиеся между собой на целое число монослоев. Данные образцы представляют собой плоские пластины с латеральными размерами порядка нескольких сотен нанометров при толщине 4-7 монослоев. Замещение олеиновой кислоты на тиол-содержащие лиганды привело к смещению максимумов поглощения в красную область (вплоть до 40 нм в случае 1-гексадекантиола), а также их уширению; скорость смещения различается при выборе лиганда. По результатам ПЭМ гетероструктуры представляют собой скрученные в рулоны наночастицы, при этом расстояние между слоями практически соответствует двум длинам лигандов (~4,5 нм для 1-гексадекантиола).

Таким образом, в работе были получены и исследованы отдельные популяции квазидвумерных наночастиц CdTe с наращенными на них оболочками из тиол-содержащих лигандов.

Публикации студента:

1. R.B. Vasiliev, A.I. Lebedev, E.P. Lazareva, N.N. Shlenskaya, V.B. Zaytsev, A.G. Vitukhnovsky, Y. Yuanzhao, and S. Kazuaki, *High-energy exciton transitions in quasi-two-dimensional cadmium chalcogenide nanoplatelets* // **Physical Review B**, 2017, DOI: 10.1103/PhysRevB.95.165414
2. A.G. Vitukhnovsky, A.S. Selyukov, V.R. Solovey, R.B. Vasiliev, and E.P. Lazareva. *Photoluminescence of CdTe colloidal quantum wells in external electric field* // **Journal of Luminescence**, 2017, DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.02.041
3. Лазарева Е.П., *Квазидвумерные наночастицы CdTe и гетероструктуры на их основе* // **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2017"**, Москва, Россия, 2017.
4. M.S. Sokolikova, E.P. Lazareva, R.B. Vasiliev, A.M. Gaskov, *Formation of heteronanostructures with quasi-2D geometry based on atomically thin CdSe and CdTe nanoplates via ligand exchange* // **XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014)**, Москва, Россия, 2014.
5. Лазарева Е.П., Васильев Р.Б., Соколикowa М.С., *Получение квазидвумерных нано-*

Влияние водорода и азота на структуру и магнитные свойства соединений (Sm_{1-x}R_x)₂Fe₁₆V, R = Ho, Er; x = 0; 0.2; 0.4

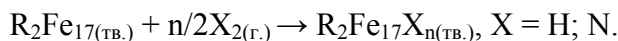
Куимов А.Н.

Руководитель: д.х.н., проф. Вербецкий В.Н.

На протяжении последних десятилетий активно ведутся исследования в направлении улучшения магнитных характеристик интерметаллических соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) с железом R₂Fe₁₇. Невысокие значения температур магнитного упорядочения и наличие магнито-кристаллической анизотропии (МКА) типа «легкая плоскость» у подавляющего большинства соединений являются препятствием для промышленного производства мощных и недорогих постоянных магнитов. Однако в ряде работ сообщается о возможностях улучшения магнитных свойств R₂Fe₁₇. Наиболее распространенные способы достижения роста температур магнитного упорядочения и смены знака константы магнитной анизотропии – замещение R-атомов и железа немагнитными металлами. Кроме того, внедрение легких атомов, таких как водород и азот в решетку R₂Fe₁₇ оказывает трансформирующее влияние на магнитные характеристики R₂Fe₁₇. Возможность изменения МКА на тип «легкая ось» определяется знаками факторов Стивенса РЗЭ.

Целью данной работы является изучение влияния водорода и азота на структуру и магнитные свойства указанных в названии соединений. Задачами работы являются получение сплавов, исследование их взаимодействия с водородом, азотом и изучение структурных и магнитных свойств полученных соединений.

Сплавы приготовлены путем сплавления чистых металлов электродуговым и индукционным методом в атмосфере аргона. Для компенсации частичной потери самария дополнительно вводился избыток этого элемента в количестве 5; 10%. Проведен гомогенизирующий отжиг полученных сплавов в течение 50-120 часов при 1000°C. Контроль химического состава литых сплавов выполнялся методом РФЛА, образцы после отжига исследовались методами СЭМ, РСМА и РФА. Взаимодействие измельченных сплавов с водородом и азотом осуществлялось на экспериментальных установках для синтеза гидридов/ нитридов при давлении до 40 атм. в условиях нагревания до 200 и 430°C соответственно.



Определение параметров кристаллической решетки исходных сплавов, их гидридов и нитридов проводилось уточнением дифракционных профилей по методу Ритвельда. Магнитные измерения гистерезисных свойств синтезированных материалов выполнялись в вибромагнетометре.

Получены и проанализированы вышеперечисленными методами сплавы состава (Sm_{1-x}R_x)₂Fe₁₆V, R = Ho, Er; где x = 0; 0.2; 0.4, а также их гидриды и нитриды. Найдено, что сплавы являются многофазными. Азотированные сплавы с целью увеличения их коэрцитивной силы были измельчены в планетарной мельнице в интервалах 15; 30; 45 минут.

Показано, что периоды и объем элементарной ячейки после гидридования и азотирования сплавов увеличиваются, в то время как структурный тип остается неизменным. Коэрцитивная сила образцов после гидридования и азотирования увеличивается.

Измельчение азотированных сплавов приводит к их аморфизации и увеличению коэрцитивной силы.

Публикации студента:

1. Веселова С.В., Куимов А.Н., *Влияние водорода и азота на свойства сплавов (Sm, R)-(Fe, M), где R=Ho, Er; M=V, Al // XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017»*, Москва, 2017 г.
2. Веселова С.В., Куимов А.Н., *Синтез, структура и магнитные свойства гидридов и нитридов на основе сплавов Sm-R-Fe-V, где R=Ho, Er // IV Школа-конференция молодых ученых // Неорганические соединения и функциональные материалы «ICFM-2017»*, Новосибирск, 2017 г.
3. Kuimov A.N., Kharchenko A.V., *HF-CONTAINING OXIDE THIN FILMS OBTAINING FROM CARBOXYLATES SOLUTIONS // IX International chemistry conference “Mendeleev 2015”*, Saint Petersburg, Russia, 2015
4. Куимов А.Н., *Дизайн новых мезо-ароматических соединений семейства нафтиридина и процессов с их участием // XXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2015»*, Москва, 2015 г.
5. Харченко А.В., Чепиков В.Н., Щукин А.Е., Куимов А.Н., Григорьев А.Н., *Диэлектрические тонкие пленки $La_2Hf_2O_7$ и HfO_2 : получение из раствора, свойства и применение в составе сверхпроводящих лент второго поколения // IV КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ*, Москва, 2014 г.

Двойные перовскиты Ba_2YMO_6 (M=Nb, Ta) в виде тонких пленок и пленочных композитов с высокотемпературным сверхпроводником $YBaCuO$: синтез, структура и свойства

Нигаард Р.Р.

Руководитель: д.х.н., проф. Кауль А.Р.

Обладая структурой упорядоченного перовскита с удвоенным параметром, оксидные фазы состава Ba_2YMO_6 (M=Nb, Ta), вызывают большой интерес в связи с возможностью их введения в качестве искусственных центров пиннинга (ИЦП) в тонкие пленки высокотемпературных сверхпроводников ряда $REBa_2Cu_3O_{7-d}$ (RE=атом РЗЭ). Эффективность ИЦП находится во взаимосвязи с их морфологией, а морфология – с методом получения нанокompозитов. При том, что МОСVD является одним из основных методов при получении эпитаксиальных оксидных пленок, получение этим методом тонкопленочных нанокompозитов $REBa_2Cu_3O_{7-d}$ с ИЦП Ba_2YMO_6 (M=Nb, Ta) практически не изучено.

В связи с этим целью данной работы было получение тонких пленок двойных перовскитов Ba_2YMO_6 (M=Nb, Ta) с дальнейшим переходом к выращиванию их нанокompозитов с высокотемпературным сверхпроводником $YBa_2Cu_3O_{7-d}$, а также изучение структуры и сверхпроводящих свойств композитов. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- выявить основные закономерности роста двойных перовскитов Ba_2YMO_6 (M=Nb, Ta) методом МОСVD в виде тонких пленок на подложках $LaAlO_3$, $SrTiO_3$ и MgO ;
- вырастить тонкопленочные нанокompозиты $YBa_2Cu_3O_{7-d}/Ba_2YMO_6$ (M=Nb, Ta), изучить их структуру и сверхпроводящие свойства, выявить эффекты введения ИЦП.

Пленки Ba_2YMO_6 и нанокompозиты $YBa_2Cu_3O_{7-d}/Ba_2YMO_6$ (M=Nb, Ta) выращивались на установке с вертикальным горячестеночным реактором и импульсной подачей

прекурсоров в испаритель. В качестве прекурсоров использовались дипивалоилметанаты $Y(thd)_3$ и $Cu(thd)_2$, аддукт $Ba(thd)_2 \cdot tgm$ и смешанно-лигандные комплексы $Nb(i-C_3H_7O)_4(thd)$ и $Ta(i-C_3H_7O)_4(thd)$. Рост пленок двойных перовскитов проводили в интервале температур 890-950°C, нанокompозитов – 830-850°C, и pO_2 5,2 и 2 мбар, соответственно. Состав и структуру пленок исследовали методом РСМА, рентгеновской дифракции (θ -2 θ - и φ -сканирование) и ПЭМ. На основании данных РСМА делали итерационные поправки состава смеси прекурсоров. Полевые зависимости критической плотности тока нанокompозитов измеряли на системе PPMS 9 при 4,2-77К.

Анализ дифрактограмм показал, что все полученные пленки (как чистых двойных перовскитов, так и нанокompозитов) содержат фазу двойных перовскитов с направлением [100], перпендикулярным плоскости подложки. Показано, что созданные ИЦП вызывают существенное повышение устойчивости критической плотности тока в магнитном поле (эффект пиннинга).

Публикации студента:

1. A.P. Menushenkov, V.G. Ivanov, V.N. Chepikov, R.R. Nygaard, A.V. Soldatenko, I.A. Rudnev, M.A. Osipov, N.A. Mineev, A.R. Kaul, O. Mathon and V. Monteseguro, *Correlation of local structure peculiarities and critical current density of 2G MOCVD YBCO tapes with BaZrO₃ nanoinclusions* // **Superconductor Science and Technology**, 2017, 30, 8pp.
2. R.R. Nygaard, *The growing of Ba₂YMO₆ (M=Nb, Ta) thin films with MOCVD* // **Scoltech & MIT conference “Shaping the Future: Big Data, Biomedicine, and Frontier Technologies”** theses collection, 2017.
3. Р.Р. Нигаард, *MOCVD двойных перовскитов Ba₂YMO₆ (M=Nb, Ta)* // **Сборник тезисов IV семинара по проблемам химического осаждения из газовой фазы**, 2017.
4. Р.Р. Нигаард, *Исследование пиннинга квантовых вихрей искусственными дефектами в тонких пленках Y/GdBa₂Cu₃O_{7-δ}* // **Сборник тезисов XV конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники»**, 2016.
5. Р.Р. Нигаард, *Исследование влияния условий окислительного отжига ВТСП II поколения на их критические параметры* // **Сборник тезисов конференции «Ломоносов»**, 2016.

Получение и свойства слоев высокотемпературных сверхпроводников с искусственными центрами пиннинга для длинномерных сверхпроводящих материалов второго поколения

Солдатенко А.В.

Руководитель: д.х.н., проф. Кауль А.Р.

На сегодняшний день одними из наиболее перспективных сверхпроводящих материалов являются ВТСП-провода второго поколения, которые представляют собой пленки высокотемпературных сверхпроводников редкоземельного семейства $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, нанесенные на металлические ленты с оксидными буферными слоями. Для повышения критических токов этих материалов во внешних магнитных полях используется введение в пленку ВТСП искусственных центров пиннинга – наноразмерных включений несверхпроводящих фаз, на которых происходит закрепление магнитных вихрей. Несмотря на большое количество исследований пленок с такими включениями как Y_2O_3 , перовскиты $BaMO_3$ ($M = Zr, Hf, Sn, Ce$), Y_2BaCuO_5 (211), большинство работ посвящено исследованиям пленок на монокристаллах, в то время как пленки на металлических лентах с буферными слоями, остаются мало изученными.

Целью данной работы являлась апробация новых сверхпроводящих композитов на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) с искусственными центрами пиннинга. Задачами работы являлись: 1) получение методом PLD (импульсного лазерного осаждения) длинномерных ВТСП-лент, содержащих центры пиннинга в виде наночастиц фазы 211; 2) синтез методом МОСVD (химическое осаждение из паровой фазы металло-органических прекурсоров) ВТСП-лент, содержащих включения Y_2O_3 и BaZrO_3 ; 3) исследование структуры и свойств полученных композитов.

В качестве подложки была выбрана лента с архитектурой буферных слоев $\text{LaMnO}_3/\text{IBAD-MgO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Hastelloy}$. Получение слоя LaAlO_3 , а также слоя YBCO с введенными частицами 211 осуществлялось методом PLD из керамических мишеней LaAlO_3 и $\text{YBCO} + 20\%(\text{мас.})211$, соответственно. В МОСVD в качестве прекурсоров использовались дивалоилметанаты иттрия, бария (аддукт с тетраглимом), меди и циркония. По критерию величины критического тока были найдены оптимальные pO_2 -Т-условия получения методами PLD и МОСVD пленок YBCO и слоев LaAlO_3 методом PLD. Полученные образцы были аттестованы рядом дифракционных методов (РФА, ϕ - и ω -сканирования), а также РЭМ и РСМА. Значение критического тока определялось двумя способами: бесконтактно и прямыми транспортными измерениями четырехконтактным методом.

В результате экспериментов методом PLD получены гетероструктуры YBCO/ $\text{LaMnO}_3/\text{IBAD-MgO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Hastelloy}$, а также YBCO/ $\text{LaAlO}_3/\text{LaMnO}_3/\text{IBAD-MgO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Hastelloy}$ с критическими плотностями тока $1,3\text{МА}/\text{см}^2$ при 77К (толщина слоя YBCO $\sim 2\text{мкм}$). Установлено, что при использованных высоких скоростях роста из мишени $\text{YBCO}+20\%(\text{масс.})211$ в пленках не успевает формироваться фаза 211, а кристаллизуется Y_2O_3 . Для пленок, осажденных методом МОСVD, по результатам РФА выявлено наличие ориентированных включений Y_2O_3 и BaZrO_3 , находящихся в упруго-деформированном состоянии. Критическая плотность тока этих композитов (толщина $\sim 1,7\text{мкм}$) при 77К составила $1,4\text{МА}/\text{см}^2$ в собственном поле и $0,33\text{МА}/\text{см}^2$ в поле $0,5\text{Тл}$ перпендикулярном подложке. Т.о. введение искусственных центров пиннинга BaZrO_3 в пленку YBCO повышает устойчивость критического тока ВТСП-проводов второго поколения в магнитном поле.

Публикации студента (<http://istina.msu.ru/profile/SoldatenkoAV/>):

1. Солдатенко А.В. *Химическое осаждение из паровой фазы, структура и свойства тонкопленочных гетероструктур на основе высокотемпературных сверхпроводников $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, С. 90.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
2. Солдатенко А.В. *Подбор оптимальных условий для газофазного осаждения слоев $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ в составе ВТСП-проводов второго поколения* // **XIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы», Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 14 - 16 ноября 2014 г., С. 139.**
http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928/PROP_FILE_files_1/%D1%E1%EE%F0%ED%E8%EA_%EC%EE%EB%EE%E4%FB%E5+%F3%F7%E5%ED%FB%E5-2014.pdf
3. Солдатенко А.В. *Осаждение тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ на металлическую подложку методом МОСVD* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, С. 159.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm
4. Чепиков В.Н., Нигаард Р.Р., Солдатенко А.В., *Синтез нанокompозитов на основе тонких пленок $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($R = \text{Y, Gd}$) методами МОСVD и PLD* // **XIV Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные ме-**

тоды синтеза веществ и материалов", Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 19 - 23 ноября 2015 г.

5. Menushenkov A.P., Ivanov V.G., Chepikov V.N., Nygaard R.R., Soldatenko A.V., Rudnev I.A., Osipov M.A., Mineev N.A., Kaul A.R., Mathon O.V., *Correlation of local structure peculiarities and critical current density of 2G MOCVD YBCO tapes with BaZrO₃ nanoinclusions*// *Superconducting Science and Technology*, 2017, DOI: 10.1088/1361-6668/aa599c

Джозефсоновские переходы на основе единичных металлических нанонитей

Клименко А.А.

Руководитель: к.х.н., в.н.с. Напольский К.С.

Основными проблемами в области современной микроэлектроники являются высокое тепловыделение и проявление квантовых эффектов при уменьшении размеров активных элементов. Для дальнейшего увеличения быстродействия логических элементов необходим выбор принципиально нового вектора развития технологий. Привлекательным подходом является создание низкоразмерных сверхпроводящих структур, обладающих свойствами джозефсоновских переходов.

Целью данной работы является создание джозефсоновских переходов на основе единичных металлических нанонитей с применением темплатного электроосаждения. В качестве пористых матриц для формирования нанонитей были использованы плёнки анодного оксида алюминия (АОА), полученные анодированием алюминия в 0,3 М Н₂С₂О₄ при 120 В. Для электрокристаллизации металлов в каналах АОА использовали трёхэлектродную ячейку с Pt вспомогательным электродом и Ag/AgCl электродом сравнения. Медные нанонити были синтезированы из электролита, содержащего 1 М CuSO₄, 0,5 М Н₂SO₄, 0,01 М НСl, при потенциале 0,05 В. Осаждение никеля проводили из 0,6 М NiSO₄, 0,1 М NiCl₂ и 0,3 М Н₃ВО₃ раствора в интервале потенциалов от -0,8 до -1,1 В. В работе были получены Cu и Ni нанонити диаметром 100-150 нм, а также сегментированные (Au-Ni)_n анизотропные наноструктуры с чередующимися слоями Au и Ni. Установлено, что структура медных нанонитей является монокристаллической. В никелевых нанонитях размер кристаллитов сравним с их диаметром. Также в структуре присутствуют монокристаллические сегменты длиной, по крайней мере, 700 нм.

Для проведения транспортных измерений к единичным нанонитям были подведены Nb контакты с помощью электронной литографии и магнетронного напыления. Было определено удельное сопротивление никеля с помощью измерения проводимости индивидуальных Ni нанонитей, которое составило 2,68 мОм·см при 0,3 К. На дифференциальной кривой ВАХ при 0,3 К обнаружен эффект близости. Измерение проводимости индивидуальных Cu нанонитей позволило определить удельное сопротивление меди при 1,2 К, составившее 1,62 мОм·см, и рассчитать удельное контактное сопротивление Nb/Cu – 2,31·10⁻⁴ мОм·см². С помощью 4-х контактной методики при 1,2 К через участок Cu нанонити длиной 450 нм была зарегистрирована плотность сверхпроводящего тока в 2,34·10³ А/см².

Публикации студента:

1. Skryabina O.V., Egorov S.V., Goncharova A.S., Klimenko A.A., Kozlov S.N., Ryazanov V.V., Bakurskiy S.V., Kupriyanov M.Yu., Golubov A.A., Napolskii K.S. and Stolyarov V.S. *Josephson coupling across a long single-crystalline Cu nanowire* // **Applied Physics Letters**, accepted April 2017.
2. Клименко А.А. Джозефсоновский переход в Cu и Ni нанонитях // **Международный молодежный научный форум "ЛОМОНОСОВ-2017"**, 2017.

3. Клименко А.А. *Получение нитевидных металлических гетероструктур методом темплатного электроосаждения* // **Международный молодежный научный форум "ЛОМОНОСОВ-2016"**, 2016.
4. Клименко А.А., Напольский К.С., Столяров В.С., Скрыбина О.В. *Получение нитевидных металлических гетероструктур методом темплатного электроосаждения* // **VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. Москва. 22-25 ноября 2016 г.**, 2016.
5. Кушнир С.Е., Леонтьев А.П., Клименко А.А., Яковлев М.В., Напольский К.С. *Самодвижущиеся коллоидные частицы на основе сегментированных нанонитей* // **Научная конференция грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века» 20-24 ноября. Москва, 2016.**

Закономерности в изменении электронных свойств одностенных углеродных нанотрубок, модифицированных внедрением неорганических соединений

Фалалеев Н.С.

Руководитель: к.х.н., доцент Елисеев А.А.

Основной прогресс в микроэлектронике обеспечивается развитием кремниевой технологии производства микросхем, однако здесь уже близок предел возможностей экстенсивного развития. Один из альтернативных подходов, не связанный с применением кремния, но позволяющий использовать весь накопленный опыт создания традиционных полупроводниковых приборов, заключается в создании активных элементов с применением одностенных углеродных нанотрубок (ОСНТ), модифицированных внедрением неорганических соединений. Это позволяет направленно изменять электронные свойства нанокompозита без необходимости разделения ОСНТ по хиральностям. В настоящий момент накоплен большой объем эмпирических сведений об изменении электронной структуры нанотрубок при заполнении различными веществами, однако, общей модели, достаточно полно описывающей закономерности в изменении электронных свойств и обладающей определенной предсказательной силой, представлено не было.

В связи с этим, целью настоящей работы стало установление корреляций электронной структуры и свойств ОСНТ, модифицированных внедрением неорганических соединений, с параметрами электронной структуры модификаторов и направленное изменение электронных свойств ОСНТ путем внедрения соединений различной стехиометрии.

Для достижения этих целей был проведен статистический анализ результатов исследования полученных ранее нанокompозитов вида $X@ОСНТ$ (X – галогениды и халькогениды 3d, 4d и 4f металлов), а также новой серии образцов: $MI_n@ОСНТ$ ($M = Rb, Sr, Y, Zr, Ag$), $RbAg_4I_5@ОСНТ$, полученной методом заполнения из расплава. Исследование электронной структуры нанокompозитов проводилось методами: спектроскопии оптического поглощения, спектроскопии комбинационного рассеяния, спектроскопии рентгеновского поглощения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. Также проводился анализ атомной структуры образцов методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с последующей верификацией модельных структур и определением уровня допирования ОСНТ внедренными соединениями путем расчетов из первых принципов.

В результате экспериментальной части работы получены новые нанокompозиты со степенью заполнения 20-90%. Спектроскопическими методами показано изменение электронных свойств ОСНТ при заполнении их внутреннего канала неорганическими соеди-

нениями. Показана корреляция перераспределения электронной плотности между стенками ОСНТ и внедренным кристаллом с изменением работы выхода электронов из нанокомпозитов. Относительный диаметр интеркалированного кристалла и формирование частичного заряда на атомах углерода являются основными параметрами, отвечающими за изменение электронной структуры ОСНТ при заполнении.

В результате данной работы предложена модель, объясняющая наблюдаемые изменения электронной структуры ОСНТ, основанная на изменении степени перекрывания p_z -орбиталей атомов углерода вследствие формирования частичного заряда на внедренном нанокристалле. Полученные результаты также позволили предложить простой метод оценки уровня допирования ОСНТ при заполнении, основанный на применении рамановской спектроскопии или спектроскопии оптического поглощения.

Публикации студента:

1. Eliseev A.A., Falaleev N. S., Verbitskiy N.I., Volykhov A.A., Yashina L.V., Kumskov A.S., Zhigalina V. G., Vasiliev A. L., Lukashin A.V., Sloan J., Kiselev N.A., *Size-Dependent Structure Relations between Nanotubes and Encapsulated Nanocrystals* // **Nano Letters**, 2017, 17, №2, с. 805–810, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b04037.
2. Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Vasiliev A.L., Sloan J., Falaleev N.S., Verbitskiy N.I., Eliseev A.A., *The structure and continuous stoichiometry change of $IDTbBr_x@SWCNTs$* // **Journal of Microscopy**, 2016, 262, №1, с. 92–101, doi: 10.1111/jmi.12348.
3. Lukashin A.V., Falaleev N.S., Verbitskiy N.I., Volykhov A.A., Verbitskiy I.I., Yashina L.V., Kumskov A.S., Kiselev N.A., Eliseev A.A., *Quasi free-standing one-dimensional nanocrystals of PbTe grown in 1.4 nm SWNTs* // **Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics**, 2015, 6, №6, с. 850–856, doi: 10.17586/2220-8054-2015-6-6-850-856.
4. Eliseev A.A., Falaleev N.S., Verbitskiy N.I., Verbitskiy I.I., Brzhezinskaya M.M., Volykhov A.A., Kumskov A.S., Zhigalina V.G., Yashina L.V., Sloan J., Kiselev N.A., *Doping of Single-Walled Carbon Nanotubes by Encapsulation of Inorganic Compounds* // **The Sixth International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics**, Krasnaya Polyana, Sochi, Russia, March 19-24, 2017, с. 7.
5. Фалалеев Н.С., *Заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок неорганическими соединениями* // **XXIII Менделеевская конференция молодых учёных**, Казань, Россия, Апрель 21-26, 2013, с. 27.