

# Синтез и исследование новых сложных оксидов кобальта со структурой браунмиллерита

Абдюшева С.В.

Руководитель: к.х.н., доц. Истомин С.Я.

В данной работе были впервые получены сложные оксиды кобальта составов  $Sr_2Co_{2-x}Al_xO_5$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.5$  и  $Ca_2Co_{1.6}Ga_{0.4}O_5$  со структурой браунмиллерита.

Установлено, что соединение  $Ca_2Co_{2-x}Ga_xO_5$  неустойчиво при высоких температурах и может быть получено лишь при использовании одного из методов “мягкой химии” – цитратного метода.

Рентгенография показала, что соединения  $Sr_2Co_{2-x}Al_xO_5$  кристаллизуются в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a \approx a_{пер}$ ,  $c \approx 2 * a_{пер}$ . Изучение образцов методами электронной дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения выявило, что кристаллиты  $Sr_2Co_{2-x}Al_xO_5$  построены из доменов небольшого размера, в пределах которых наблюдается упорядочение кислородных вакансий по типу браунмиллерита.

Кристаллическая структура  $Ca_2Co_{1.6}Ga_{0.4}O_5$  была уточнена на основании нейтронографических данных. Показано, что соединение кристаллизуется в одном из упорядоченных вариантов структуры браунмиллерита. Установлено, что  $Ca_2Co_{1.6}Ga_{0.4}O_5$  является антиферромагнетиком при комнатной температуре.

## Публикации выпускника:

1. Lindberg F., Svensson G., Istomin S.Ya., Aleshinskaya S.V., Antipov E.V.. *Synthesis and structural studies of  $Sr_2Co_{2-x}Al_xO_5$ ,  $0.3 \leq x \leq 0.5$* . **Journal of Solid State Chemistry**, 2004, №177, p-p 1592-1597.
2. Istomin S.Ya., Abdyusheva S.V., Svensson G., Antipov E.V. *Synthesis, crystal and magnetic structure of a novel brownmillerite-type compound  $Ca_2Co_{1.6}Ga_{0.4}O_5$* . **Journal of Solid State Chemistry**, 2004, №177, p-p. 4251-4257.
3. Istomin S.Ya., Drozhzhin O.A., Koutcenko V.A., Aleshinskaya S.V., Antipov E.V., Svensson G., Grins J., Attfield J.P. *Novel oxygen-deficient cobalt -based oxides with perovskite-like structure*. **IX European Conference on Solid State Chemistry**, Stuttgart, september 2003, Program, P083
4. Abdyusheva S.V., Istomin S.Ya., Svensson G., Antipov E.V. *Complex cobalt oxides  $Sr_2Co_{2-x}Al_xO_5$  and  $Ca_2Co_{1.6}Ga_{0.4}O_5$  with brownmillerite structure*. **MSU-HTSC VII**, Moscow, june 2004, Program, p. P73
5. Svensson G., Grins J., Drozhzhin O.A., Abdyusheva S.V., Istomin S.Ya. *Structural studies of some perovskite related cobalt oxides*. **MSU-HTSC VII**, Moscow, june 2004, Program, O52.

# Мессбауэровское исследование на ядрах $^{57}\text{Fe}$ и $^{119}\text{Sn}$ локальной структуры и магнитных взаимодействий ферритов $\text{TlFeO}_3$ и $\text{TlFe}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_3$

Андреева О.Н.

Руководитель: к.х.н., н.с. Соболев А.В.

Научный консультант: к.х.н., с.н.с. Пресняков И.А.

Таллий нередко используется при синтезе соединений со структурами, производными от структуры типа перовскита, которые обладают различными электрофизическими свойствами. Таким образом, появляется возможность использовать эти соединения в современных технологиях при создании функциональных материалов. Однако до сих пор не было предпринято никаких попыток в исследовании особенностей поведения ионов  $\text{Tl}^{3+}$ , которые, несмотря на близость ионного радиуса с редкоземельными элементами, приводят к существенным изменениям в проявляемых свойствах материалов.

В настоящей работе были впервые синтезированы допированные  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  ферриты  $\text{TlFeO}_3$  и  $\text{TlFe}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_3$  и проведено их мессбауэровское исследование на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ , соответственно. Полученные данные были сравнены с изоструктурными соединениями  $R\text{FeO}_3$  ( $R = \text{PЗЭ}$ ).

Для мессбауэровского изучения образца  $\text{TlFeO}_3$  были синтезированы образцы, допированные  $^{57}\text{Fe}$  и проведены измерения мессбауэровских спектров в широком диапазоне температур. Синтез проводили методом соосаждения изотопов железа с дальнейшей стадией спекания с  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  при повышенном давлении кислорода. Полученный образец был охарактеризован методом рентгенофазового анализа, а также были проведены измерения магнитной восприимчивости. Аналогичным образом, допированный  $^{119}\text{Sn}$  образец  $\text{TlFeO}_3$  был охарактеризован методами РФА и мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$ , а также проведены измерения магнитной восприимчивости.

Полученные результаты исследований позволили сравнить экспериментальные Мессбауэровские параметры с теоретически рассчитанными значениями градиентов электрических полей (ГЭП) в кристаллографических позициях  $\text{Fe}^{3+}$  структуры  $\text{TlFeO}_3$ . Кроме того, с использованием полученных значений сверхтонких магнитных полей на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  и  $^{119}\text{Sn}$  произведены полуколичественные расчеты параметров ковалентности связей Fe-O и, таким образом, выявлено отличное от PЗЭ поведение таллия.

## Публикации выпускника:

1. Ким С.-Ж., Пресняков И.А., Демазо Ж., Похолок К.В., Баранов А.В., Соболев А.В., Панкратов Д.А., Андреева О.Н., Ованесян Н.С. *Исследование орбитального упорядочения в никелатах методом мессбауэровской спектроскопии*. **Ж. неорганич. химии**, 2003, т.48, №9, с.1531-1535.
2. Пресняков И.А., Андреева О.Н., Баранов А.В., Кецко В.А., Соболев А.В., Похолок К.В. *Локальная структура, электронные состояния и сверхтонкие взаимодействия  $^{57}\text{Fe}$  в кислородо-дефицитных сложных оксидах  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\gamma}$* . **IX Международная конференция “Мессбауэровская спектроскопия и ее применение”**, Екатеринбург, 21-25 июня 2004, Сборник трудов, с.126.
3. Баранов А.В., Андреева О.Н., Пресняков И.А., Соболев А.В., Демазо Ж., Немудрый А.П. *Локальное окружение и сверхтонкие взаимодействия в  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\gamma}$* . **Международная конференция “Порядок, беспорядок и свойства оксидов”**, Сочи, 8-11 сентября 2003, Сборник трудов, с.22.
4. Андреева О.Н., Баранов А.В., Пресняков И.А., Соболев А.В., Демазо Ж., Немудрый А.П. *Локальное окружение и сверхтонкие взаимодействия в  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\gamma}$* .

**Международная конференция ICAME**, Оман, 21-25 сентября 2003, Тезисы докладов, с. 25/т.5.

5. Баранов А.В., Похолок К.В., Пресняков И.А., Соболев А.В., Андреева О.Н. *Твердые растворы  $Ca_{2-x}Fe_{2-x}Sc_xO_5$  со структурой типа браунмиллерита.* **Международная конференция “Порядок, беспорядок и свойства оксидов”**, Сочи, 9-12 сентября 2002, Сборник трудов, с.17.

# Процессы окисления и морфология поверхности биаксиально текстурированных металлических лент для кабелей ВТСП II поколения

Бледнов А.В.

Руководитель: в.н.с., д.х.н. Горбенко О.Ю.

Настоящая работа посвящена изучению процессов окисления биаксиально текстурированных металлических лент, применяемых при изготовлении ВТСП кабелей II поколения. Она выполнена в рамках государственного контракта по программе «Критические технологии» (№ 02.435.11.2001).

ВТСП кабели II поколения представляют собой многослойные композиции, состоящие из металлической подложки, буферного слоя, слоя ВТСП и защитного покрытия. Важной технологической процедурой при изготовлении таких кабелей является нанесение буферного слоя на металлическую ленту. Этот процесс приходится проводить в восстановительной атмосфере, содержащей водород, чтобы предотвратить окисление металла. Однако, наличие в газовой смеси больших количеств водорода ускоряет процесс вторичной рекристаллизации никеля, что ухудшает текстуру буферного и ВТСП слоев и, как следствие, величину критического сверхпроводящего тока. Для определения оптимальных условий нанесения буферного слоя особый интерес представляет изучение процесса окисления лент с точки зрения изменения их морфологии, поскольку именно от нее зависит качество текстуры последующих слоев и эксплуатационные характеристики кабеля в целом.

С этой целью была создана экспериментальная установка, позволяющая вести процесс окисления никеля в условиях контроля  $T$ ,  $P_{\text{общ}}$ ,  $P_{\text{O}_2}$ ,  $P_{\text{H}_2}$ ,  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ . Биаксиально текстурированные ленты сплавов на основе Ni подвергались отжигам в различных газовых атмосферах. До и после отжигов ленты изучались методами оптической микроскопии, АСМ, СЭМ, РСМА, РФА, ВИМС. При этом особое внимание уделялось изменению химического и фазового состава, и морфологии поверхности лент.

В результате работы показано, что шероховатость поверхности лент значительно увеличивается в результате окисления никеля. Изучено влияние легирующих компонентов сплава (W, Pd) на процесс окисления лент. Выявлено влияние степени неравновесности состава газовой среды на положение линии окисления никеля на  $P(O_2)$ - $T$  диаграмме. Предложен оригинальный способ значительного расширения области  $P(O_2)$ - $T$  условий, в которой возможно нанесение эпитаксиального буферного слоя на основе  $\text{LaMnO}_3$ , в сторону более высоких  $P(O_2)$ .

## Публикации выпускника:

1. Muysdinov R., Parfenova A., Blednov A., Popova M., Mudretzova S., Kaul A. *Development and characterization of ceramic and film oxygen membranes. VII International Conference on High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering*, 2004, Москва, сборник тезисов, с.148.
2. Бледнов А.В. *Получение и изучение смешанных проводников на основе галлата лантана как материалов для кислородных мембран. Всероссийский Симпозиум по термодинамике сложных и неравновесных систем*, Москва, 2004, сборник тезисов, с.б.
3. Бледнов А.В. *Морфология и микроструктура биаксиально текстурированных металлических лент и буферных слоев для кабелей ВТСП II-го поколения. Студенческая конференция по материаловедению, ИОНХ РАН, Москва, 2005.*
4. Кауль А.Р., Горбенко О.Ю., Корсаков И.Е., Мельников О.В., Досовицкий Г.А., Бледнов А.В. *Разработка технологии получения высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) - материалов второго поколения. Аннотационный отчет по договору в рамках проекта “Критические технологии” № 252/05, Москва 2005, 2-й этап.*

# Разработка методики осаждения тонких защитных слоев металла для воспроизводимой модификации ультраострых кремниевых зондов в химической и биологической атомно-силовой микроскопии

*Висицкий Е.В.*

Руководители: д.ф.-м.н., проф. Гиваргизов Е.И., д.ф.-м.н., проф. Яминский И.В.

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) стала в последние годы широко распространенным междисциплинарным методом исследований. Особенно бурно развивается этот метод применительно к биологическим наукам, причем в области атомно-силовой микроскопии (АСМ) за последние 3-5 лет активно развивается биологическая силовая микроскопия (БСМ), которая, наряду с высокой разрешающей способностью, характерной для АСМ, отличается также распознавательной способностью к биологическим объектам на атомарно-молекулярном уровне.

Целью данной работы являлось освоение методов модификации ультраострых кремниевых зондов нанослоями титана и золота для последующего их использования в БСМ.

Выполнен литературный обзор по темам: рост кристаллов и образование вискерсов; нанесение тонких пленок в вакууме; биологическая атомно-силовая микроскопия.

В ходе работы были освоены следующие методы: химическая подготовка плоских мишеней для катодного распыления (кислотное травление), термическое напыление в вакууме и катодное распыление в газе пониженного давления. Приобретен опыт по термическому напылению тонких (~ 30 нм) слоев меди и золота.

Было выяснено, что термическое напыление не обеспечивает адгезии напыляемых материалов с кремниевой подложкой и не позволяет строго контролировать толщину напыления; катодное распыление, во-первых, обеспечивает хорошую адгезию пленки к подложке, во-вторых, его скорость достаточно мала, а потому толщина пленки легко контролируется длительностью процесса.

Однако, в имеющейся в лаборатории установке магнетронного распыления (которую предполагалось переделать под катодное распыление) подложка была расположена сверху; это не позволяло размещать очень маленькие образцы зондов. Поэтому было принято решение собрать новую вакуумную установку для катодного распыления, в которой подложка с образцами находится внизу. Для разных режимов работы собранной и отлаженной установки определена скорость напыления тончайших пленок Ti, Cu и Au на кварцевое стекло и на кремний. Проведена качественная оценка адгезии полученных слоев к соответствующим подложкам.

В дальнейшем планируется оптимизировать технологию напыления нанослоев Ti и Au с хорошей адгезией на кремниевые подложки, анализируя полученные образцы методами атомно-силовой и электронной микроскопии.

## **Публикации выпускника:**

1. Висицкий Е.В. Синтез и люминесцентные свойства твердых растворов на основе CdS в системе CdS–ZnTe. Тезисы международной конференции “Ломоносов-2000”, секция “Фундаментальное материаловедение”, 2000.
2. Один И.Н., Висицкий Е.В., Рубина М.Е. T-x-y фазовые диаграммы систем CdS+ZnTe=ZnS+CdTe, CdS–CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>–CdTe, ZnS–In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>–ZnTe. **Ж. неорганической химии**, 2005, т.50, №6, с.1018-1023.

3. Висицкий Е.В., Петров А.Г. *О структурировании твердых частиц в жидкости в поле ультразвуковой стоячей волны. Доклады Академии Наук*, серия “Механика” (в редакции).

# Изучение региоселективности фторирования углеродных нанотрубок методами квантовой химии

*Головачева А.Ю.*

Руководитель: к. ф.-м. н. Щербинин А. В.

Углеродные нанотрубки являются объектом интенсивных исследований в области материаловедения. Модификация свойств нанотрубок, например, при фторировании, позволяет значительно расширить область их потенциального применения. Однако эксперименты по изучению состава и структуры поверхности отдельных фторированных нанотрубок затруднены. В отсутствие прямых экспериментальных данных единственным источником сведений о структуре углеродных нанотрубок и их производных могли бы быть квантовохимические расчеты, однако большие размеры нанотрубок делают проблематичным использование здесь методов квантовой химии высокого уровня, а переход к более простым приближениям порождает вопрос о надежности получаемых результатов, который до сих пор систематически не изучался. В данной работе проведен сравнительный анализ возможностей различных приближений и методов квантовой химии в плане предсказания относительной стабильности фторированных углеродных нанотрубок различного состава и строения.

Первой частью работы было изучение электронного строения чистых углеродных нанотрубок на основе простого  $\pi$ -электронного приближения. Изучались открытые и закрытые с одной или с двух сторон нанотрубки типа «кресло» (5, 5) и «зигзаг» (9, 0) различной длины. Исследовались структура молекулярных орбиталей, их энергия, характеристики распределения электронной плотности (заряды на атомах, порядки связей, индексы свободной валентности). В зависимости от строения граничных орбиталей и электронного спектра нанотрубки можно поделить на три класса: с открытой электронной оболочкой и нелокализованной электронной плотностью; с открытой оболочкой и существенной локализацией электронной плотности на концах нанотрубки; с закрытой электронной оболочкой без локализации плотности граничных орбиталей.

Изучение региоселективности фторирования углеродных нанотрубок было выполнено как на основе простого  $\pi$ -электронного приближения, так и в рамках более последовательных подходов, включая полуэмпирический метод PM3, неэмпирический метод Хартри-Фока (HF), а также теорию функционала плотности в параметризации B3LYP. Был проведен сравнительный анализ указанных методов квантовой химии для предсказания относительной стабильности изомеров на примере небольшого фрагмента нанотрубки – коронена  $C_{24}H_{12}$ . Сравнивались такие характеристики, как относительные энергии фторпроизводных коронена, их равновесные геометрические параметры, а также заряды на атомах. Для изучения влияния выбора базиса на результаты расчетов были использованы следующие базисы атомных орбиталей: STO-3G, 4-31G, 6-31G, 6-31G\*. Было показано, что использование поляризационных функций заметно улучшает описание геометрического строения изомеров (длина связи C-F уменьшается и приближается к типичному значению для небольших органических молекул). Геометрические характеристики фторпроизводных коронена, рассчитанные методом PM3, показывают хорошее согласие с данными, полученными с помощью более строгого метода HF/6-31G\*.

Изучение относительной энергетической стабильности различных изомеров вышеперечисленными методами показало, что наиболее стабильными, независимо от числа атомов фтора, являются изомеры, получающиеся при последовательном присоединении пар атомов фтора в орто-положениях друг относительно друга. При сравнении результатов, полученных различными методами, оказалось, что на относительную энергию изомеров в неэмпирических расчетах практически не влияет ни добавление поляризационных функций в

базисный набор, ни дополнительная релаксация структуры по отношению к полученной более простым полуэмпирическим методом РМЗ. Метод РМЗ в целом дает практически такие же результаты, как и более строгие неэмпирические теории, что говорит о надежности его параметризации для изучения фторирования нанотрубок.

#### **Публикации выпускника:**

1. Богомолова А.Ю.(Головачева), Лобанов М.В., Абакумов А.М. *Новый сложный оксид марганца  $Sr_4Mn_{2,5}O_{9-\delta}$* . **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов»**, Москва, Апрель 2001, Выпуск 6, с.454-455.
2. Богомолова А.Ю.(Головачева), Ермилов А.Ю., Щербинин А.В. *Моделирование поведения  $Be$ ,  $Be_2$  в высокосимметричных полостях*. **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2003»**, секция Химия, Москва, Апрель 2003, Материалы (том 2), с.252.
3. Bogomolova A.Yu.(Golovacheva), Ermilov A.Yu., Scherbinin A.V. *Potential curves of the  $Be_2$  molecule in cylinder-like cavities*. **6<sup>th</sup> Session of the V.A.Fock School on Quantum and Computational Chemistry**, Velikiy Novgorod, May 2003, Book of abstract, с.110.
4. Bogomolova A.Yu.(Golovacheva), Scherbinin A.V., Zaitsevskii A.V. *Simulation of the electron structure of finite grapheme tubules within the  $\pi$ -electron effective Hamiltonian approximation*. **8<sup>th</sup> Session of the V.A.Fock School on Quantum and Computational Chemistry**, Velikiy Novgorod, April 2004, Book of abstract, с.69.
5. Bogomolova A.Yu.(Golovacheva), Ermilov A.Yu., Scherbinin A.V. *Potential curves of the  $Be_2$  molecule in cylinder-like cavities*. **Int. J. of Quantum Chem.**, 2004, vol. 100, p.581-588.
6. Golovacheva A.Yu., Romanov A.N., Sulimov V.B. *Ab initio calculation of torsion and inversion barriers of the amino group in aminopyrimidines*. **J. Phys. Chem. A**, 2005, vol. 109, №14, с.3244-3249.
7. Golovacheva A.Yu., Scherbinin A.V., Pupyshev B.I. *The  $\pi$ -electron effective Hamiltonian approximation study of electronic properties of finite size nanotube*. **9<sup>th</sup> Session of the V.A.Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry**, Velikiy Novgorod, May 2005, Book of abstract, с.73.

# Разработка активных элементов сенсоров на основе нанотрубок оксида ванадия (V)

*Григорьева А.В.*

Руководитель: д.х.н. Гудилин Е.А., асп. Пёрышков Д.В.

Научный консультант: к.х.н., зав. лаб. Волков В.В.

На основе оксида ванадия получено большое количество перспективных гибридных неорганно-органических материалов с необычными свойствами. Одним из таких материалов являются нанотрубки на основе  $V_2O_5$ , получаемые с использованием гидротермальной обработки различных ванадиевых соединений в присутствии поверхностно-активных веществ. Синтезированные этим способом нанотрубки  $VO_x$  характеризуются высокой стабильностью в водных растворах, высокой площадью поверхности и специфическими интеркаляционными и электропроводящими свойствами. Подобные материалы рассматриваются, в частности, в качестве электродных материалов нового поколения, катализаторов и газовых сенсоров. Целью настоящей работы являлся анализ возможностей создания амперометрического сенсорного устройства на основе нанотрубок  $VO_x$ .

В работе были оптимизированы условия синтеза нанотрубок гидротермальным методом. Показано, что повышение температуры гидротермального синтеза с  $180^\circ\text{C}$  до  $190 - 200^\circ\text{C}$  приводит к существенному увеличению выхода нанотрубок, позволяя уменьшить продолжительность гидротермальной обработки от 2 – 7 суток до нескольких часов. Полученные продукты были исследованы методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, инфракрасной микроскопии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии с электронной микродифракцией, с использованием термического анализа и импеданс – спектроскопии. Было установлено, что нанотрубки на основе  $V_2O_5$  и гексадециламина стабильны до температур порядка  $250 - 300^\circ\text{C}$ , продуктом разложения на воздухе является  $V_2O_5$ .

Была обнаружена связь между морфологией продукта синтеза и межслоевыми расстояниями в образующихся агрегатах. С увеличением диаметра нанотрубок, а также в случае образования слоистых ламеллярных структур, предшествующих образованию нанотрубок, происходит уменьшение межплоскостных расстояний, что может быть вызвано сравнительно легким удалением адсорбированной воды при промывании и высушивании за счет большего числа незамкнутых слоев. Продемонстрирована возможность расчета среднего числа слоев в нанотрубках путем анализа профиля одного из максимумов.

Исследованы транспортные свойства нанотрубок  $VO_x$ . Показано, что нанотрубки, обладают полупроводниковым характером проводимости с величинами удельного сопротивления в спрессованных таблетированных образцах порядка 460 кОм, которое экспоненциально уменьшается с ростом температуры.

Для исследования сенсорных свойств использовались ксерогели оксида ванадия, гибридные материалы – микрокомпозиты «ксерогель-полианилин» и нанотрубки пентоксида ванадия. Изучение редокс-процессов, протекающих на электроде в интервале потенциалов -1В–1В, проводили с помощью трехэлектродной ячейки с переносом заряда, хлорсеребряным электродом сравнения  $Ag|AgCl|KCl_{\text{насыщенный}}$  и контр- электродом в виде платиновой проволоки. Изучение влияния рН проводилось в водных растворах, концентрационные зависимости отклика для буферных фосфатных растворов (рН=5) субстрата определяли методом постепенного разбавления, а также путем постепенного увеличения концентрации. Установлено, что электрохимические характеристики процесса зависят от концентрации модельных органических веществ (таких, как глюкоза, аскорбиновая кислота, гидрохинон), а также от формы, в которой оксид ванадия нанесен на электрод. Полученные данные

свидетельствую о том, что для создания активных элементов амперометрических сенсоров нанотрубки пентоксида ванадия могут служить наиболее перспективными материалами.

#### **Публикации выпускника:**

1. Grigorieva A.V., Goodilin E.A., Givargizov E.I., Tretyakov Yu.D. *Crystallization of aminoacids on substrates with superficial chiral reliefs*. **Mendeleev Commun.**, 2004, V.4, P.150.
2. Один И.Н., Рубина М.Э., Григорьева А.В., Козловский В.Ф. Взаимная система  $Zn_3Te_3 + Ga_2S_3 = Zn_3S_3 + Ga_2Te_3$ . **Ж. неорганической химии**, 2005, т.50, №5, с.848-850.
3. Григорьева А.В. *Синтез и катодолюминесценция образцов в системах  $ZnS - Ga_2Te_3$  и  $ZnS - ZnGa_2Te_4$* . **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов»**, Москва, апрель 2001, Выпуск 6, Секция «Фундаментальное материаловедение», с.462 – 463.
4. Григорьева А.В. *Мономолекулярные слои ассоциатов желатинины с низкомолекулярным поверхностно-активным веществом (Аэрозоль ОТ)*. **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, апрель 2002, выпуск 8, секция «Фундаментальное материаловедение», с.420.
5. Григорьева А.В. *Изменение кислотно – основных свойств желатинины при введении в систему ПАВ и твердых адсорбентов*. **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, Апрель 2003, ч.2, секция «Фундаментальное материаловедение», с.381 – 382.
6. Григорьева А.В., Левачев С.М. *Изменение кислотно – основных свойств желатинины при введении в систему ПАВ и твердых адсорбентов*. **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2003»**, Москва, Апрель 2003, т.2, секция «Химия», с.260.
7. Григорьева А.В. *Кристаллизации аминокислот на подложках с искусственным рельефом поверхности*. **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, Апрель 2004, т.1, секция «Фундаментальное материаловедение», с.298 – 299.
8. Grigorieva A.V., Goodilin E.A., Pomerantseva E.A., Givargizov E.I. *Biocrystalline planarstructures of aminoacids on patterned substrates*. **MSU-HTSC VII International Workshop**, Moscow, June 2004, Program (Part II), P-95 .
9. Григорьева А.В., Гудилин Е.А., Гиваргизов Е.И. *Влияние искусственного рельефа поверхности на кристаллизацию аминокислот в микрокаплях анизотропной формы*. **V Международная конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, Воронеж, Октябрь 2004, с.73-75.
10. Григорьева А.В., Аникина А.В. *Изучение пленок геля оксида ванадия*. **XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, Апрель 2005, т.1, секция «Фундаментальное материаловедение», с.420 – 421.
11. Григорьева А.В., Гудилин Е.А., Гиваргизов Е.И. *Влияние искусственного рельефа поверхности на кристаллизацию аминокислот в микрокаплях анизотропной формы*. **IV школа молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород, Ноябрь 2004, с. 55.
12. Перышков Д.В., Григорьева А.В., Семененко Д.А., Гудилин Е.А., Волков В.В., Дембо К.А., Третьяков Ю.Д. *Влияние предистории получения на упорядочение структурных элементов ксерогелей пентоксида ванадия*. **ДАН**, 2006, принята в печать.

# Синтез, строение и свойства новых соединений на основе карбоксилатов Cu(II), Be(II), Tm(III)

Гутников С.И.

Руководители: к.х.н., ст. преп. Карпова Е.В., к.х.н., доцент Болталин А.И.

В последние время активное развитие получило направление “химического конструирования” соединений с каркасной структурой. Карбоксилатные комплексы металлов считаются перспективными “строительными единицами” (SBU - secondary building unit) для получения низкоплотных соединений. В данной работе рассматриваются уже известные подходы к синтезу каркасных соединений на основе карбоксилатов металлов, а также предложен новый - на основе сшивки “строительных единиц” (SBU - secondary building unit) различными би- и полидентатными лигандами. В качестве SBU выбраны карбоксилатные комплексы меди(II), бериллия(II) и тулия(III).

Всего в ходе работы синтезировано и структурно изучено 10 новых соединений:  $[\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**1**),  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4$  (**2**),  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4$  (**3**),  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**4**),  $(\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{NH})_6[\text{Cu}_2\text{Cl}_6(\text{CF}_3\text{COO})_2][\text{Cu}_4\text{Cl}_{12}(\text{CF}_3\text{COO})_4]$  (**5**),  $\text{Tm}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**6**),  $\text{Tm}_2(\text{CF}_3\text{COO})_6 \cdot 2\text{CF}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**7**),  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{HNC}_3\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_4\text{NH})$  (**8**),  $\text{Cu}((\text{CH}_2)_4\text{COO}_2) \cdot 2\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**9**),  $(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (**10**).

В случае комплексов Cu(II) исследовано влияние растворителя на образование димерного фрагмента, а также устойчивость димерного фрагмента в присутствии лиганда с различными донорными свойствами.

Стабилизация димерной структурной единицы происходит в системах, в которых отсутствуют соединения с ярко выраженными донорными свойствами. Например, использование ацетонитрила приводит к стабилизации биядерного фрагмента  $\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  в соединении (**1**).

Показано, что биядерный фрагмент неустойчив по отношению к лигандам с сильными донорными свойствами, так в присутствии воды происходит образование моноядерного комплекса тетрагидрата трифторацетата меди.

В системе ацетонитрильный комплекс трифторацетата меди – этилендиамин происходит разрушение биядерного фрагмента. В зависимости от соотношения исходных компонентов получены комплексы (**2**)-(4). Комплекс **2** представляет собой ионное соединение, в котором роль катиона выполняет комплекс  $\text{Cu}(\text{en})_3^{2+}$  (en-этилендиамин), а роль аниона – трифторацетат-ион. При разложении комплекса **2** при температуре 150°C происходит образование комплекса **3**, с дальнейшим разложением до оксида меди. Структуры **3** и **4** относятся к классу молекулярных структур, в которых координационный полиэдр меди представляет собой искаженный октаэдр и тетрагональную пирамиду соответственно.

В системе, где в качестве растворителя был выбран четыреххлористый углерод, наблюдалось его разрушение с образованием соединения **5**. Координационных полиэдры атомов меди представляют собой квадрат и тетрагональную пирамиду.

В ходе работы исследована возможность получения соединений с пространственно протяженной структурой.

Отсутствие в системе лигандов или наличие легко протонируемого лиганда способствует проявлению трифторацетат анионами мостиковых функций

Так перекристаллизация из трифторуксусной кислоты соединения **6**, структуру которого уточняли методом Ритвельда на основании порошкограммы, приводит к образованию соединения **7**, которое является первым трифторацетатом лантанида с цепочечным характером структуры. А добавление в систему трифторацетат меди-

трифторуксусная кислота бипиридила приводит к образованию соединения **8** с цепочечной структурой. Изучены термические свойства в атмосфере азота этого соединения; разложение происходит в 2 стадии. На первой стадии до 100С происходит отщепление молекул трифторуксусной кислоты. На второй в области 260°С - разложение комплекса трифторацетата меди с бипиридилем до фторида меди.

На основании полученных данных сделан вывод, что сшивку биядерных и триядерных фрагментов трфиторацетатных комплексов необходимо проводить с помощью лигандов со слабыми донорными свойствами. Или проводить сшивку лигандами с сильными донорными свойствами в апротонных растворителях.

Получение каркасных соединений на основе комплексов меди и двухосновных карбоновых кислот методами гидротермального синтеза и медленного введения реагентов сопровождалось протеканием побочных реакций гидролиза и восстановления. Синтезированы каркасные соединения на основе солей двухосновных кислот тулия и бериллия. На основании данных РФА сделан вывод о получении новых соединений в системах адипиновая кислота – ацетат бериллия, фумаровая кислота – ацетат тулия.

### **Публикации выпускника:**

1. Гутников С.И. Синтез и исследование фторацетатов  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Zn$  и их ацетонитрильных сольватов. **XI международная научная конференция молодых ученых “Менделеев 2001”**.
2. Elena V. Karpova, Maxim A. Zakharov, Sergey I. Gutnikov and Roman S. Alekseyev. *Bis(dimethylammonium) terephthalate*. **Acta Cryst.**, 2004, E60, p.2491–2492.
3. Гутников С.И., Карпова Е.В., Захаров М.А., Болталин А.И. Синтез и кристаллическая структура трифторацетатов тулия(III):  $Tm(CF_3COO)_3 \cdot 3H_2O$  и  $Tm_2(CF_3COO)_6 \cdot 2CF_3COOH \cdot 3H_2O$ . **Журн. неорганической химии**, 2006, № 4.

# Поверхностная микросегрегация в сплавах на основе Ni и ее роль в технологии ВТСП-материалов 2-го поколения

Досовицкий Г.А.

Руководитель: д.х.н. проф. Кауль А.Р.

Огромный интерес в настоящее время представляет задача получения протяженных токонесущих элементов на основе ВТСП. Среди подходов к получению таких крайне перспективной представляется технология RABiTS, состоящая в том, что на биаксиально текстурированные металлические ленты из Ni сплавов наносят последовательно буферный слой и слой ВТСП, которые наследуют текстуру ленты. Конечная структура ВТСП-слоя, близкая к структуре эпитаксиальных пленок на монокристаллических подложках, обеспечивает плотность критического тока, превышающую  $10^6$  А/см<sup>2</sup>. Данная работа направлена на развитие технологии RABiTS и выполнена в лаборатории химии координационных соединений в рамках Госконтракта по программе “Критические технологии”. Цель работы - выявление сегрегационных процессов, формирующих химический состав и структуру поверхности на поверхности текстурированных сплавов Ni-W, Ni-Pd и их влияния на текстуру буферного слоя.

В работе исследовались текстурированные ленты из сплавов Ni – 4.8 ат.% W, Ni – 6 ат.% Pd, изготовленные в Институте физики металлов УРО РАН методом прокатки с высокой степенью деформации (>98%). Ленты подвергали текстурообразующему отжигу (1050-1100 °С), а затем сегрегационному отжигу (500-1000 °С), после чего их поверхность исследовали различными методами. Методом РФЭС (синхротрон BESSY-II, Берлин) был установлен факт обогащения поверхности лент из Ni-Pd сплава Pd и S после сегрегационного отжига при T=600 °С. Методом оже-электронной спектроскопии с отжигом образцов in-situ в установке УСУ-3 была найдена зависимость содержания W, Pd, S и O на поверхности лент от температуры отжига. Для построения профиля распределения примесей по нормали к поверхности лент проведены исследования образцов методом ВИМС. Методом рентгеновской дифракции доказано влияние сегрегации примесей на текстуру буферных слоев MgO, полученных на поверхности лент химическим осаждением из паров β-дикетоната магния.

## Публикации выпускника:

1. Кауль А.Р., Горбенко О.Ю., Корсаков И.Е., Мельников О.В., Бледнов А.В., Досовицкий Г.А. *Разработка технологии получения высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) - материалов второго поколения. Аннотационный отчет по договору в рамках проекта “Критические технологии” № 252/05, Москва 2005, 2-й этап.*
2. Ryzhikov A.S., Vasiliev R.B., Romyanceva M.N., Ryabova L.I., Dossovitsky G.A., Gilmutdinov A.M., Kozlovsky V.F., Gaskov A.M. *Microstructure and electrophysical properties of SnO<sub>2</sub>, ZnO and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystalline films prepared by reactive magnetron sputtering. Materials Science and Engineering*, 2002, В96, p.268-274.
3. Новожилов М.А., Бочков Е.А., Досовицкий Г.А., Кауль А.Р. *Исследование возможности получения химическим осаждением из паровой фазы керамических слоев из ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) для теплозащитных покрытий лопаток ГТД. Технический отчет по договору № 254/03 – 1098-3-3, Москва 2003.*
4. Новожилов М.А., Бочков Е.А., Досовицкий Г.А., Кауль А.Р. *Усовершенствование технологии получения химическим осаждением из паровой фазы керамических слоев из ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) для теплозащитных покрытий лопаток ГТД с целью увеличения толщины керамического слоя. Научно-технический отчет по договору с ФГУП ВИАМ № 254/04, Москва, 2004.*

5. Novozhilov M., Bochkov E., Dosovotsky G., Kaul A. *MOCVD of yttria stabilized zirconia thermal barrier coating for turbine blades*. **MSU-HTSC VII – High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**, Москва, июнь 20-25, 2004.
6. Новожилов М.А., Бочков Е.А., Досовицкий Г.А., Кауль А.Р. *Получение теплозащитных покрытий из  $ZrO_2(Y_2O_3)$  методом MOCVD*. **Школа-конференция “Актуальные проблемы современной неорганической химии”**, Звенигород, ноябрь 2005.
7. Бочков Е.А., Досовицкий Г.А., Новожилов М.А. *Получение теплозащитных покрытий из  $ZrO_2(Y_2O_3)$  на лопатках ГТД методом MOCVD*. **Международная конференция студентов и аспирантов “Ломоносов 2004”**, Москва, 2004.
8. Досовицкий Г.А., Бочков Е.А., Новожилов М.А. *Получение теплозащитных покрытий из  $ZrO_2(Y_2O_3)$  на лопатках ГТД методом MOCVD*. **Международная конференция студентов и аспирантов “Ломоносов 2005”**, Москва, 2005.
9. Досовицкий Г.А. *Применение MOCVD для получения теплозащитных покрытий  $ZrO_2(Y_2O_3)$* . **Студенческая конференция по материаловедению, ИОНХ РАН**, июнь 2005.

# Новые кислороддефицитные сложные оксиды кобальта

Дрожжин О.А.

Руководитель: к.х.н., доц. Истомин С. Я.

Сложные оксиды переходных металлов с перовскитоподобной структурой привлекают внимание исследователей многообразием своих физико-химических свойств, а также практически безграничными возможностями для кристаллохимического моделирования. Целью настоящей работы был синтез и исследование кристаллической структуры и свойств новых соединений в системах  $Sr_{1-x}R_xMO_{3-\delta}$ ,  $R = Y, Sm-Tm$ ;  $0.1 \leq x \leq 0.5$ ;  $M = Co, Fe, Ga$ .

При исследовании систем  $Sr_{1-x}R_xCoO_{3-\delta}$ ,  $R = Y, Sm-Tm$ ,  $0.1 \leq x \leq 0.5$  были обнаружены фазы с совершенно новым типом упорядочения кислородных вакансий. Было найдено, что соединение  $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{3-\delta}$  кристаллизуется в тетрагональной I-центрированной ячейке  $a \approx 2 \times a_{пер} = 7.6237(8) \text{ \AA}$ ,  $c \approx 4 \times a_{пер} = 15.3144(8) \text{ \AA}$ . Изоструктурные фазы были обнаружены и для ряда других РЗЭ. Параметры и симметрия элементарных ячеек были подтверждены при помощи электронной дифракции, а катионный состав полученных фаз определен методом локального рентгеноспектрального анализа. Из данных иодометрического титрования, а также термогравиметрических данных для  $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{3-\delta}$  и  $Sr_{0.7}Ho_{0.3}CoO_{3-\delta}$  следует, что кислородное содержание отвечает формулам  $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{2.62}$  и  $Sr_{0.7}Ho_{0.3}CoO_{2.63}$ . Структура  $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{2.62}$  была уточнена на основании нейтронографических данных ( $\lambda = 1.47 \text{ \AA}$ ), а также данных синхротронной рентгеновской дифракции ( $\lambda = 0.40027 \text{ \AA}$ ): пр. группа  $I4/mmm$ ,  $R_1 = 0.0348$  и  $0.0407$ ,  $R_p = 0.0390$  и  $0.0940$ ,  $S = 1.458$  и  $1.909$ . Структура  $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{2.62}$  построена из слоев, связанных по вершинам октаэдров  $CoO_6$ , разделенных слоями, содержащими кислородные вакансии. Вакансионный слой состоит из равного количества тетраэдров  $CoO_4$  и тетрагональных пирамид  $CoO_5$ . Идеальный состав новой фазы соответствует формуле  $Sr_{0.75}R_{0.25}CoO_{2.625}$ , или  $Sr_3RCoO_{10.5}$  (далее - 314-фаза).

Кроме образцов, содержащих новую 314-фазу, в системе  $Sr_{1-x}R_xCoO_{3-\delta}$ ,  $R = Y, Sm-Tm$ ,  $0.1 \leq x \leq 0.5$ , были обнаружены новые соединения с кубической структурой перовскита (по данным РФА). Однако исследования методами электронной дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения показали, что эти образцы состоят из доменов небольшого размера (порядка  $50 \text{ \AA}$ ), в пределах которых наблюдается упорядочение кислородных вакансий.

Следующей частью работы стало замещение кобальта на катионы железа и галлия. Образцы состава  $Sr_3YCo_{1-x}(Fe,Ga)_xO_{12-\delta}$ ,  $x = 0.5-3.5$  были синтезированы цитратным методом. Было обнаружено, что 314-фазы образуются при  $x \leq 1.5$  в случае Ga и при  $x \leq 2$  в случае Fe. Рентгенофазовый анализ показал, что при  $2.5 \leq x \leq 3.5$  в случае Fe-замещенных образцов образуются фазы со структурой перовскита. Однако исследования методом нейтронной дифракции показали наличие 314-сверхструктуры в соединении  $Sr_3YCo_{1.5}Fe_{2.5}O_{10.5}$ .

С помощью нейтронографических исследований установлено, что соединения  $Sr_3DyCo_4O_{10.5}$  и  $Sr_3YCo_2Fe_2O_{10.5}$  являются антиферромагнетиками G-типа с  $T_N$  выше комнатной; магнитные моменты атомов кобальта и железа направлены параллельно оси элементарной ячейки. С помощью высокотемпературной нейтронографии была определена высокотемпературная структура 314-фаз. Исследования электропроводности в случае  $Sr_3HoCo_4O_{10.5}$  показали, что высокотемпературные транспортные свойства этого соединения сопоставимы с  $La_{0.4}Sr_{0.6}CoO_{3-y}$  с кубической структурой перовскита.

### Публикации выпускника:

1. Istomin S.Ya., Grins J., Svensson G., Drozhzhin O.A., Kozhevnikov V.L., Antipov E.V., Attfield J.P. *Crystal Structure of the Novel Complex Cobalt Oxide  $Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_{2.62}$* , **Chem. Mater.**, 2003, 15(21), p. 4012 – 4020.
2. Istomin S.Ya., Drozhzhin O.A., Svensson G., Antipov E.V. *Synthesis and characterization of  $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$   $Ln = Y, Sm - Tm, 0.1 \leq x \leq 0.5$* . **Solid State Sciences**, 2004, №6(6), p.539-546.
3. Istomin S.Ya., Drozhzhin O.A., Koutcenko V.A., Aleshinskaya S.V., Antipov E.V., Svensson G., Grins J., Attfield J.P. *Novel oxygen-deficient cobalt-based oxides with perovskite-like structure*, **9th European conference on Solid State Chemistry**, Stuttgart, Germany, September 3-6, 2003, P083.
4. Svensson G., Istomin S.Ya., Grins J., Drozhzhin O.A., Attfield J.P., Antipov E.V., Kozhevnikov V.L..  *$Sr_{0.7}Y_{0.3}CoO_3$  a novel compound containing tetra-cyclic units of tetrahedra*. **9th European conference on Solid State Chemistry**, Stuttgart, Germany, September 3-6, 2003, P108.
5. Istomin S.Ya., Drozhzhin O.A., Svensson G., Grins J., Antipov E.V. *Novel oxygen deficient complex cobalt oxides*. **IV Workshop on investigations at the IBR-2 pulsed reactor**, Dubna, Russia, June 15-28, 2005, O10.
6. Istomin S.Ya., Drozhzhin O.A., Svensson G., Grins J., Antipov E.V. *Novel oxygen deficient complex cobalt oxides*. **Perovskites - Properties and Potential Applications**, Empa, 8600 Duebendorf, Switzerland, September 05-07, 2005, O10, book of abstracts, p.34.
7. Drozhzhin O.A., Istomin S.Ya., Svensson G., Grins J., Antipov E.V. *Complex cobalt oxides  $Sr_3RCO_4O_{10.5}$ ,  $R = Y, Ho-Eu$  - new type of ordering of the oxygen vacancies in the perovskite structure*. **High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**, June 20-25, 2004, Moscow, Russia, P68.
8. Svensson G., Grins J., Drozhzhin O., Abdyusheva S., Istomin S. *Structural study of some perovskite related cobalt oxides*, **High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**, June 20-25, 2004, Moscow, Russia, O52.
9. Istomin S.Ya., Drozhzhin O.A., Svensson G., Grins J., Antipov E.V., Kozhevnikov V.L. *Novel oxygen-deficient complex cobalt oxides*, **High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**, June 20-25, 2004, Moscow, Russia, O76.
10. Дрожжин О.А., Истомин С.Я., Антипов Е.В., Свенссон Г. *Синтез и исследование новых сложных оксидов кобальта  $Sr_{1-x}M_xCoO_{3-y}$ ,  $M = Y, Sm-Tm, 0.0 < x \leq 0.5$* . **III Национальная кристаллохимическая конференция**, 19-23 мая, 2003, Черногоровка, 4-53.
11. Истомин С.Я., Дрожжин О.А., Абдюшева С.В., Антипов Е.В., Свенссон Г. *Новые сложные оксиды кобальта с перовскитоподобной структурой*, **7-е международное совещание "Фундаментальные проблемы ионика твердого тела"**, 16-18 июня 2004, Черногоровка, сборник тезисов, с.32.
12. Дрожжин О.А., Истомин С.Я., Антипов Е.В., Свенссон Г. *Новые сложные оксиды кобальта  $Sr_{1-x}R_xCoO_{3-y}$ ,  $R = Y, Ho-Eu$* . **7-е международное совещание "Фундаментальные проблемы ионика твердого тела"**, 16-18 июня 2004, Черногоровка, сборник тезисов, с.66.
13. Дрожжин О.А. *Синтез и исследование новых сложных оксидов кобальта*. **II Школа-семинар "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения"**, 2-5 марта 2002, Дубна, сборник тезисов, с.14.
14. Дрожжин О.А., Истомин С.Я., Антипов Е.В., Свенссон Г. *Синтез и исследование новых сложных оксидов кобальта  $Sr_{1-x}M_xCoO_{3-y}$ ,  $M = Y, Sm-Tm, 0.0 < x \leq 0.5$* . **III Школа-семинар "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения"**, 26-29 сентября 2003, Дубна, сборник тезисов, с.11.
15. Дрожжин О.А., Истомин С.Я., Антипов Е.В., Свенссон Г. *Синтез и исследование кристаллической структуры новых сложных оксидов  $Sr_3YCo_{4-x}(Fe,Ga)_xO_{12-y}$* . **IV Школа-семинар "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения"**, 19-23 сентября 2004, Звенигород, сборник тезисов, с.17.

16. Дрожжин О.А., Истомин С.Я. *Синтез и исследование новых сложных оксидов кобальта. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов - 2002"*, секция "Химия", 9-12 апреля 2002, Москва, сборник тезисов, т.2, с.174.
17. Дрожжин О.А., Истомин С.Я., Антипов Е.В., Свенссон Г. *Синтез и исследование новых сложных оксидов кобальта. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов - 2003"*, секция "Химия", 15-18 апреля 2003, Москва, сборник тезисов, т.2, с.193.
18. Дрожжин О.А., Истомин С.Я., Антипов Е.В., Свенссон Г. *Синтез и исследование кристаллической структуры новых сложных оксидов  $Sr_3YCo_{4-x}(Fe,Ga)_xO_{12-y}$ . Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов - 2005"*, секция "Химия", 12-15 апреля 2005 г., Москва, сборник тезисов, т.2, с.79.

# Влияние ионного обмена на локальную структуру нитевидных кристаллов состава $Ba_6Mn_{24}O_{48}$

*Козлова М.Г.*

Руководители: д.х.н. Гудилин Е.А., к.х.н. Пресняков И.А.

Неорганические волокна (вискеры) – удобная форма для создания новых типов перспективных кристаллических материалов с уникальным комплексом свойств. Одной из наиболее известных адаптивных химических систем, обладающих к тому же широкой распространенностью и низкой стоимостью, малой токсичностью и экологической безопасностью, является система Mn-O. Из-за ярко выраженных катион - обменных и адсорбирующих свойств, сложные оксиды марганца могут использоваться как потенциальный суперионный проводник и электродные материалы, для создания ионно-обменных и «молекулярных сит», катализаторов, матриц для захоронения радиоактивных отходов. Присутствие в кристаллической структуре туннелей приводит к высокой кристаллографической анизотропии и делает такие материалы важными модельными объектами для исследования влияния внедряющихся в структуру катионов на свойства конечной фазы.

В качестве одного из важнейших направлений исследований может рассматриваться введение в структуру манганитов катиона гидроксония  $H_3O^+$  («Н-форма»). Целью данной работы являлась разработка методики получения, исследование структуры и свойств Н-формы для фаз манганитов с туннельной кристаллической структурой. Для достижения основной цели решались задачи по изучению механизма ионного обмена и анализа изменений локальной структуры образцов с помощью метода мессбауэровской спектроскопии в зависимости от их состава. Объектами исследования являлись керамические образцы и нитевидные кристаллы фазы  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ , обладающей композитной туннельной структурой.

Рост нитевидных кристаллов (толщиной 100 нм – 10 микрон и длиной до нескольких миллиметров) барий-содержащих манганитных фаз с туннельной структурой проводили при изотермическом (900-950°C) испарении флюса (расплава KCl) за счет транспорта марганец-содержащих компонентов через газовую фазу. Н-форма вискероов была впервые получена путем ионного обмена  $Ba^{2+}$  и гидратированных протонов, содержащихся в растворе концентрированной азотной кислоты. Было установлено, что образование Н-формы возможно лишь для окисляющих кислот, не образующих с компонентами вискероов нерастворимых соединений. Показано, что такая обработка ведет к деламинированию сросшихся вискероов с образованием нановолокон толщиной 30-50 нм. Исследовалась сорбционная способность полученных вискероов по отношению к ионам металлов  $Li^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ .

Образование Н-формы было доказано с помощью РФА (уменьшение параметров решетки с сохранением основного структурного мотива), ТГА (многоступенчатая потеря массы, связанная с наличием хемосорбированной и химически связанной воды), ДТА, ИК-спектроскопии и ЯМР. Локальная структура манганитов исследована методом мессбауэровской спектроскопии. Установлено, что зондовые атомы железа преимущественно входят в позиции атомов марганца в октаэдрическом кислородном окружении, и находятся в степени окисления +3. При этом спектральные характеристики компонент мессбауэровских спектров в существенной степени зависят от искажений полиэдров, существующих в исходной структуре и определяющихся как типом сочленения полиэдров каркаса, так и распределением металлических атомов в туннелях структуры.

### **Публикации выпускника:**

1. Козлов М.А., Козлова М.Г., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А. *Ксерогель, модифицированный хромазуолом-S. Индикаторный порошок и индикаторная трубка для определения алюминия(III) в растворе. Журнал аналитической химии*, 2000, т.55, №8, с.873.
2. Чапорова (Козлова) М.Г. *Тест-методы определения алюминия(III) в водных растворах с использованием иммобилизованного хромазуола-S. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-1999»*, Москва, МГУ, 1999.
3. Козлова М.Г. *Тест-методы определения алюминия(III) в водных растворах с использованием иммобилизованного хромазуола-S. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2000»*, Москва, МГУ, 2000.
4. Северин А.В., Рудин В.Н., Козлова М.Г. *Условия возникновения морфологического отбора в нанодисперсном гидроксипатите при кипячении. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005»*, Москва, МГУ, 2005.
5. Северин А.В., Мелихов И.В., Рудин В.Н., Ветошкин Д.А., Козлова М.Г. *Способы управления текстурированием наногидроксипатита. V Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы»*, Сыктывкар, 20-27 июня 2004, тезисы докладов, с.203.
6. Северин А.В., Комаров В.Ф., Божевольнов В.Е., Рудин В.Н., Горбачевский А.Я., Козлова М.Г. *Явление морфологического отбора при агломерации нанодисперсного гидроксипатита в движущихся средах. III Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации»*, Иваново, Россия, 12-14 октября 2004, тезисы докладов, с.54.
7. Северин А.В., Комаров В.Ф., Рудин В.Н., Ветошкин Д.А., Козлова М.Г. *Управление многоступенчатой агломерацией нанодисперсного гидроксипатита на различных иерархических уровнях. III Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации»*, Иваново, Россия, 12-14 октября 2004, тезисы докладов, с.177.

# Статистические подходы к анализу влияния среды на механические свойства твердых тел

Куликов-Костюшко Ф. А.

Руководители: д.ф.-м.н. Малкин А.И., к.х.н. Траскин В. Ю.

Прочность твердых тел является важнейшей технической и научной проблемой, и ее решение неизбежно требует выяснения природы процессов разрушения. Роль дефектов в процессах разрушения общепризнанна. Однако традиционные модели разрушения базируются на двух противоположных подходах: термодинамическом и кинетическом.

В первом случае возможность разрушения образца определяется исключительно силовыми или энергетическими критериями (Гриффитс). Одним из распространенных соотношений, выводимых в рамках этого подхода, является распределение прочности Вейбулла:

$$F(\sigma) = 1 - \exp [-(V/V_0)(\sigma/\sigma_0)^n] \quad (1).$$

Во втором случае рассматриваются процессы роста отдельных трещин. Характеристическим параметром является долговечность твердого тела под нагрузкой, по Журкову:

$$\tau = \tau_0 \exp [(U - v_a \sigma)/kT] \quad (2).$$

Следует заметить, что соотношения (1) и (2) одновременно выполняются для большого количества твердых тел, в частности для стекол. Вместе с тем, как показано в настоящей работе, традиционное теоретическое оправдание соотношений (1) и (2) является взаимоисключающим.

В работе был предложен новый подход к описанию процесса *квазихрупкого разрушения* в твердых телах, основанный на одномерной модели роста трещины. В рамках данного подхода удалось удовлетворительно описать распределения прочности (1) и долговечности (2) твердых тел под нагрузкой. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

В работе также рассмотрен другой класс твердых тел — *материалы зернистой структуры*. Для таких материалов представляется продуктивным использование перколяционного подхода (Челидзе). Теория перколяции описывает образование бесконечно-связной системы элементов в регулярных и нерегулярных системах, наступающее при превышении критической концентрации  $p_c$  связующих элементов этих систем. Такими элементами выступают границы зерен, которые могут быть смоченными или несмоченными. Очевидно, что исчезновение связности по несмоченным границам зерен отвечает потере механической прочности системы.

В работе рассмотрены процессы смачивания и разрушения в многофазных зернистых системах на решеточных моделях. Установлено, что в случае сильно различающихся вероятностей смачивания межзеренных границ разного вида наблюдаются значительные отклонения порога перколяции от «стандартного» значения, которое наблюдалось бы в однофазных системах с той же долей смоченных межзеренных границ. Также рассмотрен вопрос о связи между распределением кластеров смоченных границ по размеру и гриффитсовским критерием разрушения.

## Публикации выпускника:

1. Куликов Ф.А., Олейников Н.Н., Муравьева Г.П. *Исследование взаимодействия нитрата бария с оксидом железа (III) различной дисперсности. Ломоносов: Электрон. журнал, 2001.*

2. Kulikov F.A., Oleinikov N.N., Murav'eva G.P., Tret'yakov Yu.D. *Topochemical Memory Effect in the Formation of Barium Hexaferrite*. **Inorg. Materials**, 2002, v.38, №11, p.1183-1185.
3. Kulikov F.A., Vanetsev A.S., Murav'eva G.P., Ilinskii A.L., Oleinikov N.N., Tret'yakov Yu.D. *Microwave Synthesis of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. **Inorg. Materials**, 2003, v.39, №10, p.1074-1075.
4. Куликов-Костюшко Ф. А. *Технические средства защиты экземпляров произведений, охраняемых авторским правом*. **Информационные ресурсы России**, 2005, №5 (87), принята к печати.
5. Малкин А. И., Шумихин Т. А., Куликов-Костюшко Ф. А. *О закономерностях статистической кинетики квазихрупкого разрушения*. **ДАН**, 2006, принята к печати
6. Куликов Ф.А. *Особенности взаимодействия нитрата бария с оксидом железа (III) различной дисперсности*. **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2001»**, секция «Фундаментальное материаловедение», Москва, 2001, с.470-471.
7. Куликов Ф.А. *Проявление эффекта топохимической памяти в реакции образования гексаферрита бария*. **XII Менделеевской школы-конференции студентов-химиков**, 2001.
8. Куликов Ф.А. *Использование микроволнового излучения в неорганическом синтезе*. **Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2003»**, секция «Фундаментальное материаловедение», Москва, 2003.
9. Traskine V., Skvortsova Z., Kulikov-Kostyushko F., Kucherinenko Ya. *A Percolation Approach to Grain Boundary Wetting in Polyphase Materials*. **EUROMAT-2005**, Programme, 2005, p.19.
10. Куликов-Костюшко Ф.А. *Математические модели статистической кинетики разрушения*. **Вторая школа-конференция молодых ученых и студентов по химической синергетике**, 2005, с.43.

# Синтез галогенид-гидридным методом кристаллов и пленок AlN и их свойства

*Манчуковский А. В.*

Руководители: д.х.н. Спицын Б. В., д.х.н. Горбенко О.Ю.

Дипломная работа посвящена синтезу и исследованию ряда свойств кристаллов и тонких пленок нитрида алюминия.

Нитрид алюминия является перспективным широкозонным полупроводником и относится к категории высокотвердых и высокотемпературных материалов.

Эффективным методом для получения кристаллического нитрида алюминия является его химическая кристаллизация из газовой фазы. В работе были синтезированы и использованы в качестве исходных веществ монопрекурсоры, содержащие в составе молекул одновременно алюминий, азот и травящий компонент – галогеноводород.

Данные подготовленного литературного обзора позволили рассмотреть как преимущества, так и ограничения известных к настоящему времени методов осаждения нитрида алюминия из газовой фазы (МЛЭ, МО CVD, лазерная абляция и др.). Избранный нами метод наращивания пленок и кристаллов нитрида алюминия отличается простотой аппаратного решения и удобством проведения экспериментов. Важно отметить, что в использованном методе может быть теоретически оценена и экспериментально реализована степень отклонения от равновесия между газовой кристаллизационной средой и растущим из нее кристаллическим AlN.

Были разработаны и испытаны три вида реакторов для синтеза пленок, нано- и микрокристаллов AlN из газовой фазы.

Приблизиться к прогнозированию форм получаемого AlN позволили термодинамические расчеты на основе базы данных программы Fact Sage. При большом удалении от равновесия, обеспечиваемого использованием в качестве газа-носителя аммиака при температуре выше 1050 °С, происходит гомогенное образование и рост кристаллических частиц AlN. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и микродифракции, частицы имеют размер от 5 до 20 нм и вюрцитную структуру с параметрами «а» и «с», близкими к табличным для массивного w-AlN.

При использовании оцененных по данным термодинамических расчетов относительно малых пресыщений в газовой фазе были получены совершенные, по данным Раман-спектроскопии, кристаллы AlN размером до 0.1 мм.

Изучена температурная зависимость скорости роста пленок, их структура и некоторые свойства.

Ряд из кратко изложенных выше теоретических и экспериментальных результатов были получены впервые.

## **Публикации выпускника:**

1. Самарин Р. Г., Черных К. Ю., Спицын Б. В., Горбенко О. Ю., Манчуковский А. В. *Особенности синтеза из газовой фазы и структура тонких пленок нитрида алюминия на кремниевых подложках. 3-я Всероссийская конференция «Нитриды галлия индия и алюминия – структуры и приборы»*, Москва, 07 июня 2004, Тезисы докладов, ч. I, с.12-13.

# Синтез, исследование нелинейнооптических и диэлектрических свойств сложных фосфатов и ванадатов со структурой витлокита

*Милюкова А. В.*

Руководители: д. ф.-м. н. Стефанович С.Ю, асп. Богуславский М.В.

Материалы, сочетающие сегнетоэлектрические, нелинейно-оптические свойства и ионную проводимость, интересны в научном отношении и перспективны для создания интегральных оптических устройств. Многим требованиям к материалам интегральной оптики удовлетворяют проводящие по ионам кальция нецентросимметричные ортофосфаты и ортованадаты со строением минерала витлокита. К настоящему времени синтезировано и изучено строение большого числа нецентросимметричных фосфатов и ванадатов данного структурного типа, однако лишь для отдельных их представителей проведены исследования диэлектрических и оптических характеристик. При этом, по крайней мере, для одного соединения – ванадата кальция висмута – уже установлена высокая нелинейно-оптическая эффективность. Однако диэлектрические и нелинейно-оптические свойства подавляющего большинства соединений этой группы пока еще остаются не изученными.

В настоящей работе были исследованы нелинейно-оптические и диэлектрические свойства твердых растворов построенных на основе ортованадата и ортофосфата кальция с замещением Са на Рb, который является электронным аналогом трехвалентного висмута и обладает неподеленной электронной парой.

В системе  $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_7$  определена область гомогенности витлокитоподобных твердых растворов ( $x \leq 2.5$ ). Все однофазные образцы были исследованы методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ). Из температурных зависимостей сигнала ГВГ было установлено что в данных твердых растворах реализуются переходы второго рода из полярной в центросимметричную фазу, что так же было подтверждено методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). С увеличением содержания свинца температуры фазовых переходов понижаются а интенсивность сигнала ГВГ возрастает. На кривых зависимости диэлектрической проницаемости от температуры присутствует характерный максимум, который указывает на сегнетоэлектрическую природу фазового перехода. С увеличением содержания свинца пик фазового перехода размывается.

В системе  $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$  изоструктурными витлокиту являются составы с  $x \leq 5$ , при  $x > 5$  - появляется примесь пальмерита. Для всех витлокитоподобных фаз определены параметры элементарной ячейки, измерены значения ГВГ при комнатной температуре, причем, наибольшим сигналом ГВГ характеризовался состав  $\text{Ca}_{16.5}\text{Pb}_4(\text{VO}_4)_7$ . В исследуемых твердых растворах обнаружены обратимые переходы второго рода из полярной в центросимметричную фазу. С увеличением содержания свинца температуры фазовых переходов понижаются.

# Получение и исследование физико-механических и термических свойств железосодержащих стеклянных волокон.

*Моисеев Е.А.*

Руководитель: профессор Лазорьяк Б.И.

Стекловолоконистые материалы находят все большее применение в различных областях техники. Рост объемов производства непрерывного стекловолокна сдерживается из-за дефицитных сырьевых материалов, поэтому ведется поиск новых источников сырья для получения высококачественного, обладающего высокими физико-механическими характеристиками непрерывного стекловолокна. Одним из таких источников сырья являются изверженные железосодержащие горные породы основного состава, которые сейчас во многих случаях называют собирательным термином "базальты". К настоящему времени не выявлено влияние содержания оксидов железа в стеклянном волокне на их физико-механические и термические свойства.

В работе получены стекла с разным содержанием оксидов железа (10; 7,5; 5; 2,5; 0 масс.%). Стекла с различным содержанием оксида железа получали путем смешения стекла, полученного из андезито-базальта Подгорнянского месторождения (Украина, Карпаты) и полученного стекла, соответствующего химическому составу андезито-базальту Подгорнянского месторождения, не содержащего оксидов железа. После смешения стекол их варили по заданному температурному графику, затем закаляли в металлической форме.

Из стекол при разных температурах получены непрерывные стеклянные волокна различного диаметра. Для получения непрерывного стеклянного волокна создана установка, позволяющая поддерживать температуру в печи до 1500 °С, точность поддержания температуры  $\pm 2$  °С; и плавно регулировать скорость вытяжки стеклянного волокна в интервале линейных скоростей 50 – 3000 м/мин, точность поддержания линейной скорости  $\pm 1$  м/мин. Определены температуры верхнего и нижнего предела формования волокон. Установлена зависимость температурного интервала выработки волокон от состава стекла. Для каждого состава определены зависимости прочности волокон от температуры формования волокон, а так же от его диаметра. Показано, что наибольшей прочностью обладают стеклянные волокна, полученные из стекла с содержанием оксида железа 2,5 масс.%. Для волокон диаметром 7 мкм она составляет 2,5 ГПа, для волокон диаметром 10 мкм – 2,2 ГПа, и превосходит на 10 % по прочности стекловолокно Е соответствующего диаметра, полученного на данной установке. Оценены модули упругости волокон различного состава, показана малая зависимость от химического состава.

Методом ДСК установлены температуры расстекловывания ( $T_g$ ) волокон, определена зависимость  $T_g$  от химического состава. Максимальная температура расстекловывания - 787 °С - соответствует волокну, полученному из стекла, не содержащего оксидов железа. Методом РФА определены первые кристаллизующиеся фазы в стеклянном волокне. Для стеклянных волокон определены температурные зависимости деформаций от химического состава и температуры предварительной термообработки.

## **Публикации выпускника:**

Тихонов Р.Д., Моисеев Е.А., Авдеев В.В., Годунов И.А., Лазорьяк Б.И., Тихнова В.Р. *Способ получения расплава из горных пород и отходов минераловатного производства и устройство для его осуществления. Заявка на патент РФ*, регистрационный номер 2005136747.

# Пленки пористого оксида алюминия: синтез, исследование и возможные применения

*Напольский К.С.*

Руководители: к. х. н., доц. Лукашин А. В., к. х. н., асс. Елисеев А. А.

Быстрое развитие информационных технологий в последнее время требует создания новых устройств со сверхвысокой плотностью записи информации. Наиболее перспективными на сегодняшний день являются магнитные устройства хранения информации, среди которых особое место занимают наноразмерные структуры. Однако эти системы, как правило, обладают низкими значениями температур блокировки и практически нулевой коэрцитивной силой при комнатной температуре. Возможным решением этой проблемы является создание анизотропных магнитных наночастиц, заключенных в химически инертную матрицу, предотвращающую агрегацию наночастиц, а также позволяющую избежать их магнитно-дипольного взаимодействия.

Пленки пористого оксида алюминия диамагнитны и обладают химической инертностью по отношению к большинству материалов, что делает возможным их использование в качестве матрицы для синтеза различных нанокompозитов. Структура таких пленок может быть представлена как система упорядоченных пор с плотнейшей гексагональной упаковкой. При этом поры располагаются перпендикулярно поверхности подложки, а их диаметр (от 3 до 160 нм), равно как и расстояние между соседними порами (от 5 до 500 нм), можно варьировать в широких пределах. Возможность контроля параметров пористой структуры  $Al_2O_3$  позволяет использовать его в качестве фильтров, носителей для катализаторов, а также матриц для синтеза функциональных наноматериалов.

В настоящей работе синтез пленок пористого  $Al_2O_3$  проводили двухстадийным анодным окислением Al в щавелевой кислоте при потенциале 40 В и температуре 4°C. Структура полученных мембран была охарактеризована методами сканирующей электронной микроскопии, конденсации азота при 77К, малоуглового рассеяния нейтронов, а также была измерена газоплотность мембран в зависимости от диаметра пор и толщины пленки.

Для иллюстрации использования  $Al_2O_3$  в качестве шаблона для получения наночастиц в настоящей работе был проведен синтез нитевидных частиц Ni в матрице пористого оксида алюминия. Наночастицы никеля получали электрохимическим осаждением Ni в потенциостатическом режиме из водного раствора, содержащего  $NiSO_4$ ,  $NiCl_2$  и  $H_3BO_3$ , pH=4.2. Данный подход, в отличие от методов пропитки с последующей химической модификацией, позволяет варьировать количество осаждаемой фазы, зависящее от времени осаждения, что дает возможность получать нанокompозиты с заданными свойствами.

Синтезированные магнитные нанокompозиты были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов, а также были изучены магнитные характеристики с помощью SQUID магнетометра. Полученные данные свидетельствуют об образовании анизотропных наночастиц Ni, повторяющих форму матрицы. Максимальное значение коэрцитивной силы при комнатной температуре составило 750 Э для нитевидных частиц диаметром 50 нм и длиной 5 мкм.

## **Публикации выпускника:**

1. Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Okorokov A.I., Eckerlebe H., Eliseev A.A., Lukashin A.V., K.S. Napolskii. *Iron Nanowires Embedded in Mesoporous Silica: Polarized Neutron Scattering Study*. **Physica E**, 2005, v. 28, pp. 286-295.
2. Горожанкин Д.Ф., Елисеев А.А., Напольский К.С., Лукашин А.В., Кнотько А.В., Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Гернерт П., Третьяков Ю.Д. *Получение и свойства*

- наночастиц оксидов железа в матрице мезопористого диоксида кремния, **ДАН**, 2004, т.396, №6, с. 1-4.
3. Kelberg E.A., Grigoriev S.V., Okorokov A.I., Eckerlebe H., Grigorieva N.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Vertegel A.A., Napolskii K.S. *Magnetic Properties of the Iron Nanoparticles in Mesoporous Silica Studied by SANS*. **Physica B**, 2004, V. 350, 1-3, E305-E308.
  4. Eliseev A.A., Napolskii K.S., Gorozhankin D.F., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Vorobiev A.A., Görnert P. *The Use of Mesoporous Systems for Preparation of One-Dimensional Ordered Magnetic Nanowires*, **MRS Proc.**, v. 788, 2004, L6.1.1.
  5. Eliseev A.A., Napolskii K.S., Kolesnik I.V., Kolenko Yu.V., Lukashin A.V., Goernert P., Tretyakov Yu.D. *Mesoporous aluminosilicates as a host and reactor for preparation of ordered metal nanowires*. In: *Frontiers in molecular science and technology of nanocarbon, nanosilicon and biopolymer integrated nanosystems*. Eds. E.V. Buzaneva and P. Scharff. **NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry**, 2004, p. 109-121.
  6. Eliseev A.A., Napolskii K.S., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Ordered Iron Nanowires in the Mesoporous Silica Matrix*. **J. Magn. Magn. Mater.**, 2004, v.272-276, p.2, p.1609-1611.
  7. Kelberg E.A., Grigoriev S.V., Okorokov A.I., Eckerlebe H., Grigorieva N.A., Kraan W.H., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Vertegel A.A., Napolskii K.S. *SANS study of new magnetic nanocomposites embedded into the mesoporous silica*. **Physica B**, v. 335, 2003, p. 123–126.
  8. Никифоров М.П., Напольский К.С., Перышков Д.В., Сеницкий А.С. *Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (по мотивам конференции)*, **Химическая Технология**, 2003, № 2, с. 45.
  9. Napolsky K.S., Eliseev A.A., Knotko A.V., Lukashin A.V., Vertegel A.A., Tretyakov Yu.D. *Preparation of ordered magnetic iron nanowires in the mesoporous silica matrix*. **Materials Science and Engineering C**, 2003, v. 23, N1-2, p. 151-154.
  10. Напольский К.С., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д. *Синтез нитевидных наночастиц железа в матрице мезопористого диоксида кремния*. **ДАН**, 2002, т.386, №2, с.207-210.
  11. Напольский К.С., Елисеев А.А., Кнотко А.В., Лукашин А.В., Вертегел А.А., Третьяков Ю.Д. *Синтез магнитных нанокомпозигов на основе мезопористого диоксида кремния*. **Вестник ВГТУ**, Сер. Материаловедение, 2002, т. 1.11, с. 3-7.
  12. Eliseev A. A., Napolskii K.S., Lukashin A. V., Tretyakov Y. D., Görnert P. *Preparation of Ordered Nanowire Arrays Using Porous Alumina Templates*, **DGK-DGKK meeting**, March 15-19, 2004, Jena, Germany, p. 203.
  13. Eliseev A.A., Napolskii K.S., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Görnert P. *Preparation of Ordered Nanowire Arrays Using Porous Alumina Templates*. **E-MRS Spring Meeting 2004**, Symp. G., Strasbourg, France, May 24-28, 2004, G/PI.32.
  14. Napolskii K.S., Esin N.V., Garshev A.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Mesoporous Anodic Alumina Films as Nanoreactors for preparation of One-dimensional nanoparticles*. **MSU-HTSC VII**, International Workshop on High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering, Moscow, Russia, June 20-25, 2004, P-133.
  15. Eliseev A.A., Napolskii K.S., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Preparation of Ordered Magnetic Nanowires Using Porous Alumina Template*. **Joint European Magnetic Symposia 2004**, Dresden, Germany, September 5 – 10 2004, p. 50.
  16. Напольский К.С., Есин Н.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Синтез и исследование анизотропных наночастиц в пленках пористого оксида алюминия*. **1-я всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2004»**, 16-17 декабря 2004, Москва, ИМЕТ РАН, с. 90.
  17. Напольский К.С. *Синтез и исследование анизотропных наночастиц в пленках пористого оксида алюминия*. **Международная научная конференция студентов, аспирантов и**

молодых ученых “Ломоносов-2004”, секция «Фундаментальное материаловедение». Москва, МГУ, 12-15 апреля 2004 г., с. 321.

18. Напольский К.С. *Синтез и исследование анизотропных наночастиц в пленках пористого оксида алюминия. Всероссийский симпозиум «Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем».* Москва, 13-24 апреля 2004 г., с. 82.
19. Колесник И.В., Напольский К.С., Есин Н.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Синтез и исследование анизотропных наночастиц в пленках пористого оксида алюминия. IV Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии».* Кисловодск, 19-24 сентября 2004, с. 322.
20. Колесник И.В., Напольский К.С., Есин Н.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Синтез и исследование анизотропных наночастиц в пленках пористого оксида алюминия. V Международная конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении».* Воронеж, Россия, 3-5 октября 2004 г., с. 133.
21. Напольский К.С. *Анизотропные наночастицы никеля в пленках пористого оксида алюминия – синтез и исследование. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2005”, секция «Фундаментальное материаловедение».* Москва, МГУ, 12-15 апреля 2005 г., с. 450.
22. Napolskii K.S., Esin N.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Preparation of ordered magnetic nanowire arrays using porous alumina templates. MISM 2005, Moscow, Russia, June 25-30, 2005, 26PO-8-1, p. 72.*

# Выращивание эпитаксиальных слоев PbSe на рассогласованных подложках

Новоселова А.С.

Руководители: д.ф.-м.н., проф. Засавицкий И.И., д.х.н., проф. Зломанов В.П.

Узкозонные ( $E_g \sim 0,1$  эВ) полупроводники типа  $A^4B^6$ , к которым относится PbSe, характеризуются «прямой» запрещенной зоной, высокими значениями диэлектрической проницаемости и подвижности носителей заряда. На их основе успешно разрабатываются и применяются перестраиваемые по частоте источники и приемники излучения для ИК области спектра, термоэлектрические устройства. Благодаря этому они представляют интерес как с практической, так и с научной точек зрения.

При выращивании качественных эпитаксиальных слоев необходимо удовлетворение следующих условий: одинаковый тип кристаллической решетки; минимальное рассогласование постоянных решеток и коэффициентов термического расширения. Однако для полупроводников типа  $A^4B^6$  подложек, удовлетворяющих одновременно всем вышеописанным условиям, не существует. Использование же Si подложек позволяет интегрировать полученные элементы непосредственно в кремниевую технологию. При этом для гетеропары PbSe/Si рассогласование параметров решетки составляет  $\Delta a/a \sim 12$  % и коэффициентов линейного термического расширения при низкой температуре  $\sim 18$  %.

В настоящей работе были определены оптимальные условия выращивания методом горячей стенки эпитаксиальных слоев PbSe на подложках  $BaF_2(111)$ , Si(100), а также на Si(111) с буферным слоем  $CaF_2$ , и изучены их структурные и электрические свойства. Выращивание проводилось в условиях безмасляного вакуума ( $10^{-6}$ – $10^{-5}$  Па). Тип проводимости слоев можно было изменять без легирующей примеси, варьируя температуру (давление паров) Se в дополнительном источнике.

Отработка технологии проведена на подложках  $BaF_2(111)$ . Получены слои с достаточно высокой подвижностью носителей заряда при желаемой их концентрации. Эпитаксиальные слои на Si(100) трескались при охлаждении до температуры около 180 К, в то время как структуры PbSe/ $CaF_2$ /Si(111) выдерживали многократные охлаждения до 77К. Методом рентгеновской дифракции было показано, что данные структуры являются эпитаксиальными, а полуширина кривых качания для них составляла 500-700". Тип проводимости, концентрация и подвижность носителей заряда определялись из измерений эффекта Холла при 77 К. Максимальная подвижность, полученная на образцах, составляла  $2.8 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/В·с для электронов и  $1.1 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/В·с для дырок при концентрациях  $\sim 5 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>.

## Публикации выпускника:

1. Новоселова А.С., Алфимов М.В., *Кристаллизация и химические превращения в малых объемах. Вторая школа-конференция молодых ученых и студентов по химической синергетике*, Москва, 27-28 июня 2005, Тезисы докладов, с. 45.
2. Новоселова А.С., Пашкеев Д.А., Засавицкий И.И. *Выращивание эпитаксиальных слоев PbSe на рассогласованных подложках. V Школа-семинар актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения*, Звенигород, 18-22 ноября 2005, Тезисы докладов, с. 58.

# Исследование гидрохимических и экстракционных способов переработки диатомита

*Пятовский П.А.*

Руководители: к.х.н. Вошкин А.А., д.х.н. Комиссарова Л.Н.

До недавних пор использование кремнистых пород в основном ограничивалось производством строительных материалов. Однако технологические исследования кремнеземного природного сырья последних лет подтвердили мнения авторитетных экспертов, что более перспективно и экономически выгодно использовать эти природные ископаемые для производства адсорбентов, фильтровальных порошков, наполнителей и катализаторов. Разработка малозатратной, экологически безопасной схемы получения диатомита требуемой чистоты позволит значительно увеличить объемы производимого диатомита, а также существенно расширить область его применения. Целью работы являлась разработка безотходной схемы процесса получения диатомита с низким содержанием примесей.

Используя литературные данные по методам переработки и обогащению кремнеземсодержащего сырья, был выбран круг перспективных методик. Наиболее целесообразным можно считать использование для очистки диатомита реагентов, представляющих собой растворы, содержащие органические добавки или высокоэффективные комплексообразователи.

Предложена малозатратная, экологически безопасная схема гидрохимической очистки диатомита, которая представляет собой процесс обработки исходного сырья комбинацией доступных, дешевых экологически безопасных химических реагентов без использования высоких температур и давлений при минимальных материально-технических затратах.

Получен диатомит следующего состава:

Содержание основных компонентов, масс. %				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4.52	90.76	0.11	0.26	0.99

Для очистки предложено использовать водные растворы со следующим содержанием активных веществ: 10% глицерина, 5% тиомочевины, 10% соды кальцинированной, 10% жидкого стекла, 10% щавелевой кислоты.

Изучена экстракция Fe(III) из хлоридных растворов 0,025 М раствором динонилнафталинсульфокислоты в гексане, найдены коэффициенты распределения, построены изотермы экстракции.

# Синтез и исследование сложных сульфидов ниобия

Рупасов Д.П.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Дьяченко О.Г.

Сложные сульфиды и дисульфиды переходных металлов интересны как с точки зрения структурных, так и физических свойств, таких как сверхпроводимость, двумерный магнетизм, термоэлектрические и механические свойства. Так, смешанные сульфиды на основе  $\text{NbS}_2$  ( $T_c=6.23$  К) – металлические проводники с удельным сопротивлением  $\rho_{ab}$  около  $10^{-6}$  Ом·м.

Сложность структур многих смешанных сульфидов на основе  $\text{NbS}_2$  и слабое взаимодействие атомов между слоями приводит к трудностям при интерпретации результатов, полученных методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. По этой причине влияние внедрения того или иного катиона, которое может приводить к образованию как соразмерных, так и несоизмерных структур, было мало изучено.

В ходе выполнения работы 3 класса соединений были получены и исследованы методами РФА, ЛРСА, ЭД, РСА:

- 1)  $\text{Nb}_{1+x}\text{S}_2$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ );
- 2)  $\text{A}_x\text{NbS}_2$  ( $\text{A}=\text{Cu}, \text{Nd}$ );
- 3) Несоразмерные слоистые сульфиды  $(\text{Ln}_{1-y}\text{Sr}_y\text{S})_{1+x}\text{NbS}_2$  ( $1Q/1H$ ) ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ ;  $0 \leq y \leq 0.4-0.45$ ) и  $[(\text{Ln}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{S})_{1.5}]_{1+x}\text{NbS}_2$  ( $1.5Q/1H$ ) ( $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ), где  $1+x=2a_{\text{MS}_2}/a_{\text{AS}}$ .

Соединения  $\text{Nb}_{1+x}\text{S}_2$  формально можно рассматривать как интеркалаты, полученные внедрением дополнительных атомов ниобия в структуру  $\text{NbS}_2$ . По данным РФА и ЛРСА установлены границы образования ромбоэдрической (3R) и гексагональной фаз (2H) в зависимости от значения  $x$  (и, как следствие, от формальной степени окисления ниобия) и от температуры синтеза.

Исследована возможность применения метода монослоевого диспергирования для синтеза сложных сульфидов ниобия.  $\text{A}_x\text{NbS}_2$  получены при взаимодействии водного раствора соли соответствующего А-катиона с монослоевой дисперсией  $\text{Li}_x\text{NbS}_2$ . По данным РФА и электронной дифракции показано, что данные соединения являются интеркалатами и обладают соразмерными структурами.

Полученные сложные сульфиды в системе Ln-Sr-Nb-S можно одновременно рассматривать как структуры срастания и как интеркалаты, полученные внедрением блоков AS (Q-блок) со структурой типа NaCl между слоями  $\text{NbS}_2$  (H-блок). Эти соединения обладают несоизмерной слоистой структурой с орторомбической сингонией для обеих подъячеек –  $(\text{Ln}, \text{Sr})\text{S}$  и  $\text{NbS}_2$ . Несоразмерность структур была подтверждена данными электронной дифракции. Для лантанидов начала ряда – La, Ce – наблюдается образование соединений, принадлежащих только гомологическому ряду  $1Q/1H$ . Тогда как для остальных лантанидов возможно образование сульфидов обоих структурных типов:  $1.5Q/1H$  и  $1Q/1H$ .

Существование несоизмерных слоистых сульфидов ниобия ( $1.5Q/1H$  и  $1Q/1H$ ) возможно благодаря переносу заряда с  $(\text{Ln}, \text{Sr})\text{S}$ -блока на блок  $\text{NbS}_2$ . Исследование ряда твердых растворов  $(\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{S})_{1.15}\text{NbS}_2$  ( $0.1 \leq y \leq 0.9$ ;  $\Delta y=0.1$ ) показало, что минимальная величина переноса заряда, необходимая для стабилизации таких структур, составляет  $\sim 0.6e$  на один атом Nb.

Определены структуры соединений  $(\text{Pr}_{0.55}\text{Sr}_{0.45}\text{S})_{1.15}\text{NbS}_2$  ( $1Q/1H$ ) и  $[(\text{Sm}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{S})_{1.5}]_{1.15}\text{NbS}_2$  ( $1.5Q/1H$ ). Атомы Pr в Q-блоке частично замещены атомами Sr со статистическим распределением по катионной позиции. В случае соединения с самарием, катионы РЗЭ находятся в центре Q-блока, а катионы Sr – в его внешних слоях.

**Публикации выпускника:**

1. Grippa A.Yu., Lidin S., Svensson G., Rupasov D.P., Khasanova N.R., D'yachenko O.G., Antipov E.V. *New strontium and rare earth-based mixed niobium misfit sulfides*. **Solid State Sciences**, 2003, №5, p.495-502.
2. D'yachenko O.G., Grippa A.Yu., Lidin S., Rupasov D.P., Antipov E.V. *New Sr-substituted niobium-based misfit layered sulfides*. **Ferroelectrics**, 2004, v.305, p.3-6.
3. Grippa A.Yu., Lidin S., D'yachenko O.G., Rupasov D.P., Antipov E.V. *Synthesis and study of Sr-substituted misfit layer sulfides*. **Materials Research Bulletin**, 2005, v.40, p.79-91.
4. Rupasov D.P., D'yachenko O.G., Khasanova N.R., Antipov E.V. *New niobium-based misfit layered sulfides*. **High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**. June 20-25, 2004, Moscow, Russia, Book of Abstract, P113.
5. D'yachenko O.G., Grippa A.Yu., Lidin S., Rupasov D.P., Antipov E.V. *New Sr-substituted niobium-based misfit layered sulfides*. **Aperiodic 2003**, September 08-13, 2003, Brazil, Abstract Book, Comp-P01.
6. Rupasov D.P. *New niobium-based misfit layered sulfides*. **5<sup>th</sup> SCENET School On Superconducting Materials And Applications**, August 30 – September 10, 2004, Salamanca, Spain, Abstract Book, p. 45.
7. Рупасов Д.П., Дьяченко О.Г., Гриппа А.Ю., Антипов Е.В. *Синтез и исследование несоизмерных слоистых сульфидов в системе Ln-Sr-Nb-S*. **III Национальная Кристаллохимическая конференция**. 19-23 мая, 2003, Черногоровка, Россия, Тезисы докладов, с.136.
8. Дьяченко О.Г., Гриппа А.Ю., Хасанова Н.Р., Рупасов Д.П., Замиралова А.В., Антипов Е.В. *Новые сложные сульфиды ниобия*. **III Национальная Кристаллохимическая конференция**. 19-23 мая, 2003, Черногоровка, Россия, Тезисы докладов, с.105-106.
9. Рупасов Д.П., Дьяченко О.Г., Гриппа А.Ю., Антипов Е.В. *Синтез и исследование несоизмерных слоистых сульфидов в системе Ln-Sr-Nb-S*. **Актуальный проблемы современной неорганической химии и материаловедения**. 26-29 сентября, 2003, Дубна, Россия, Тезисы докладов, с.36.
10. Рупасов Д.П., Маланин А.Н. *Синтез и исследование несоизмерных слоистых сульфидов ниобия*. **Актуальный проблемы современной неорганической химии и материаловедения**. 19-23 ноября, 2004, Звенигород, Россия, Тезисы докладов, с.49.
11. Рупасов Д.П. *Синтез и исследование сложных сульфидов ниобия*. **Актуальный проблемы современной неорганической химии и материаловедения**. 18-22 ноября, 2005, Звенигород, Россия, Тезисы докладов, с.70.

# **Синтез и свойства 2D и 3D фотонных кристаллов методом самосборки монодисперсных микросфер**

*Синицкий А.С.*

Руководитель: д.х.н. Гудилин Е.А.

Научный консультант: акад. РАН Третьяков Ю.Д.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают *фотонные кристаллы* (photonic crystals) – новый тип оптических материалов, обладающих периодическим изменением коэффициента преломления на субмикронном масштабе из-за существования строго упорядоченной «решетки» из повторяющихся надмолекулярных элементов. Будучи прозрачными для широкого спектра электромагнитного излучения, фотонные кристаллы вследствие брэгговской дифракции не пропускают свет с длиной волны, сравнимой с периодом решетки. Эти спектральные диапазоны получили название “*фотонные запрещенные зоны*” (photonic band gap). Как ожидается, практическое использование фотонных кристаллов должно привести к значительному повышению эффективности светодиодов и лазеров, созданию новых типов световых волноводов, оптических переключателей и фильтров с перспективой создания устройств цифровой вычислительной техники на основе фотонных элементов.

В настоящей работе были получены фотонные кристаллы в виде объемных образцов и пленок на основе сферических микрочастиц диоксида кремния и полистирола, синтезированных методами контролируемого гидролиза тетраэтоксисилана и гетерофазной безэмульгаторной полимеризации стирола. Средний размер микросфер SiO<sub>2</sub> и полистирола контролировался условиями синтеза в интервалах 270-400 нм и 400-700 нм соответственно. Использование микрочастиц различного размера позволило контролируемо изменять период структуры фотонного кристалла и, как следствие, получать образцы с фотонной запрещенной зоной как в видимой, так и в инфракрасной области спектра. Для упорядочения микросфер в работе применяли естественную седиментацию с фракционированием, центрифугирование, осаждение на вертикальную подложку с использованием самосборки в области медленно перемещающегося мениска, формирование прототипов опаловых «чипов» на искусственном полосчатом рельефе и др., что позволило получить как 2D, так и 3D фотонные кристаллы с различными оптическими свойствами. Для формирования пленочных структур было изучены термическая стабильность фотонных кристаллов и влияние термообработки на адгезию структурных элементов фотонных кристаллов к подложке и изменение микроструктуры фотонных кристаллов. В ходе работы был впервые выделен самостоятельный этап синтеза фотонных кристаллов, связанный с сепарацией микрочастиц по размерам в поле силы тяжести. Указанный прием позволил существенно улучшить качество синтезируемых фотонных кристаллов и добиться рекордных оптических характеристик.

Большое внимание в работе было уделено описанию дефектов, связанных с несовершенством упаковки сферических микрочастиц. Было убедительно показано, что для фотонных кристаллов характерны практически все типы дефектов, свойственные кристаллическим твердым телам (вакансии, междуузлия, вакансионные комплексы, дислокации, мало- и высокоугловые границы, дефекты упаковки, мозаичность и т.д.), которые могут оказывать существенное влияние на оптические свойства фотонных кристаллов.

Оптические измерения продемонстрировали наличие фотонной запрещенной зоны в энергетических спектрах всех синтезированных фотонных кристаллов, положение которой согласуется с модифицированным законом Брэгга-Вульфа. Впервые установлена корреляция между структурными и оптическими свойствами фотонных кристаллов с использованием комплекса различных взаимодополняющих друг друга аналитических методов, таких как электронная микроскопия, оптическая спектроскопия и дифракция лазерного излучения. В работе также показана возможность использования полученных матриц в качестве темплатов для синтеза фотонных кристаллов со структурой обратного опала (на основе диоксида кремния, диоксида титана или углерода), обладающими улучшенными оптическими характеристиками.

### **Публикации выпускника:**

1. Sinitskii A.S., Knot'ko A.V., Tretyakov Yu.D. *Silica photonic crystals: synthesis and optical properties*. **Solid State Ionics**, 2004, Vol.172, p.477-479.
2. Sinitskii A.S., Klimonsky S.O., Garshev A.V., Primenko A.E., Tretyakov Yu.D. *Synthesis and microstructure of silica photonic crystals*. **Mendeleev Communications**, 2004, Vol.14, p.165-167.
3. Sinitskii A.S., Knot'ko A.V., Tretyakov Yu.D. *Synthesis of Photonic Crystals via Self-Assembly of Monodisperse Colloidal Microspheres*. **Inorganic Materials**, 2005, Vol.41, p.1178-1184.
4. Abramova V.V., Sinitskii A.S., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. *Preparation and properties of electrochromic coatings based on nanoparticle tungsten oxide*. **Mendeleev Communications**, 2005, Vol.15, p.178-180.
5. Синицкий А.С., Кецко В.А., Пентин И.В., Муравьева Г.П., Олейников Н.Н. *Дегидратация гидрофильных оксидов  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  при высоких температурах*. **Ж. Неорганической химии**, 2003, т.48, №3, с.475-479.
6. Данилин А.А., Синицкий А.С., Кецко В.А., Муравьева Г.П., Олейников Н.Н. *Твердофазное взаимодействие рентгеноаморфного оксида алюминия, имеющего различную химическую предысторию, с карбонатом натрия*. **Ж. Неорганической химии**, 2003, т.48, №11, с.1769-1774.
7. Синицкий А.С., Олейников Н.Н., Муравьева Г.П., Третьяков Ю.Д. *Особенности взаимодействия рентгеноаморфного оксида алюминия, имеющего различную химическую предысторию, с карбонатом лития*. **Неорганические материалы**, 2003, т.39, №3, с. 346-351.
8. Синицкий А.С., Кецко В.А., Муравьева Г.П., Олейников Н.Н. *Кинетика и механизм процессов дегидратации гидрофильных оксидов  $ZrO_2$  и  $Al_2O_3$  при высоких температурах*. **Ж. Неорганической химии**, 2004, т.49, № 6, с.1001-1005.
9. Синицкий А.С. *Методы синтеза фотонных кристаллов*. **Вестник ВГТУ**, 2002, т.1.12, с.53-64.

Кроме того, результаты научной работы опубликованы в более чем 30 тезисах российских и международных конференций.

# Сканирующая зондовая микроскопия поверхности графита.

Синицына О.В.

Руководитель: д.ф.-м.н., проф. Яминский И.В.

Кристаллы графита имеют слоистое строение и при скалывании образуют стабильные на воздухе атомно-гладкие поверхности значительной протяженностью, поэтому их используют в качестве подложек в зондовой микроскопии. В настоящее время графит также находит широкое применение для создания инертных электродов, замедлителей нейтронов, рентгеновских монохроматоров, прочных и термостойких покрытий для ракет. В природе кристаллы графита высокого качества встречаются редко, поэтому в технике и для исследований используют высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ). На его поверхности с помощью зондовых микроскопов могут наблюдаться различные дефекты: ступени, волокна, винтовые и краевые дислокации, межзеренные границы, точечные дефекты. Несмотря на большой объем накопленного экспериментального материала, до сих пор нет единого мнения о механизме формирования изображений многих дефектов и непосредственно атомной структуры графита.

В настоящей работе получены изображения поверхности ВОПГ методами зондовой микроскопии: атомно-силовой (АСМ), сканирующей туннельной (СТМ) и резистивной (СРМ). В экспериментах использовался ВОПГ с мозаичностью  $0.4$  и  $0.8^\circ$ , синтезированный в НИИ «Графит». С помощью сканирующей электронной микроскопии было установлено, что диаметр кристаллитов в образцах составляет от 2 до 10 мкм.

На поверхности ВОПГ визуализированы такие дефекты как ступени, углеродные волокна, «звезды», винтовые и краевые дислокации. По данным АСМ для образцов пирографита с мозаичностью  $0.4$  и  $0.8^\circ$  протяженность ступеней на единицу площади составляет  $1-3 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^{-1}$ . Большой разброс значений связан как с неоднородностью самих образцов графита, так и с неравномерным распределением напряжений, возникающих при скалывании графита. Для ВОПГ с мозаичностью  $0.4^\circ$  доля монослойных ступеней составляет порядка 50%, для ВОПГ с мозаичностью  $0.8^\circ$  – 35%, что связано с более дефектной структурой второго образца.

Сравнение АС и СР изображений одного и того же участка поверхности ВОПГ показало, что локальная проводимость не однозначно связана с топографией поверхности. Из-за сильной анизотропии проводимости в графите, сигнал в СРМ в основном определяется тем, насколько верхний слой связан с субстратом посредством дефектов.

С помощью СТМ визуализированы линейчатые структуры с высотой  $1-2 \text{ \AA}$ , шириной –  $15-30 \text{ нм}$ , расположенные с периодом, превышающим  $30 \text{ нм}$ . По нашему предположению, данные структуры соответствуют линейным рядам дислокации с вектором Бюргерса, лежащим в базисной плоскости.

В рамках работы систематизированы данные по асимметрии изображений атомной структуры поверхности графита, полученных методами зондовой микроскопии. Рассмотрены механизмы формирования изображений с атомным разрешением.

## Публикации выпускника:

1. Синицына О.В., Плохих Н.В., Коленько Ю.В., Вересов А.Г., Путляев В.И. *Гидролиз  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при термическом и ультразвуковом воздействии*. Вестник Воронежского государственного университета, серия «Материаловедение», 2002, выпуск 1.11, с.14-16.
2. Veresov A., Sinitsina O., Putlayev V., Tretyakov Yu., Ravaglioli A., Krajewski A., Mazzocchi M. *Novel calcium silicate – phosphates cements*. «**Bioceramics Surfaces. Behavior in vitro and in vivo**» Edited by: Ravaglioli A. and Krajewski A., Editions of IRTEC-CNR (Faenza, 2003), p. 246-248.

3. Синицына О.В., Вересов А.Г., Ковалева Е.С., Коленько Ю.В., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. *Получение гидроксипатита гидролизом  $\alpha$ -Са<sub>3</sub>(РО<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*. **Изв. АН, сер. хим.**, 2005, №1, с. 78-85.
4. Синицына О.В., Куликов Л.М., Семенов-Кобзарь А.А., Зубавичус Я.В. *Исследование структурных и электронных эффектов внедрения водорода в диселенид ниобия*. **РСНЭ НАНО**, Москва, ноябрь 2005, тезисы докладов, с. 136.
5. Синицына О.В., Яминский И.В. *Зондовая микроскопия поверхности графита с атомным разрешением*. Находится на рассмотрении в журнале «Успехи химии».

# Композитные протонпроводящие материалы на основе гетерополисоединений для низкотемпературных газовых сенсоров.

Треглазов И.В.

Руководитель: к.х.н. Добровольский Ю.А..

Среди известных материалов кристаллогидраты  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и ее соли обладают максимальной протонной проводимостью при стандартных условиях, поэтому их применяют в различных электрохимических устройствах, органическом катализе и т.д. Однако существенным недостатком таких соединений является сильная зависимость их физических свойств от температуры и влажности окружающей среды, что ограничивает их применение.

Целью настоящей работы являлось получение протонпроводящих материалов на основе гетерополисоединений со стабильностью, превышающей стабильность исходных веществ, и исследование их свойств, а также разработка на их основе низкотемпературных газовых сенсоров.

Исходными материалами являлись гетерополисоединения  $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $x=0-3$ , гидратированный диоксид олова  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=1.5$ ). Композитные материалы получали механическим смешиванием исходных компонентов с последующим перетиранием.

По данным СТМ частицы диоксида олова в однокомпонентной системе имели сферическую форму диаметром 6–16 нм, объединяясь в глобулы с характерным размером ~200 нм. При образовании композитных материалов глобулярная структура гидроксида разрушается.

По данным DTG/DSC полученные материалы обладают меньшими вариациями количества воды при различной влажности, чем исходные ГПС. Также их термическая стабильность выше.

Протонная проводимость, измеренная методом импедансной спектроскопии, для  $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  катастрофически падает с ростом  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , для  $(\text{NH}_4)_2\text{HPW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – монотонно падает с составом, а для системы  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  наблюдается плато на зависимости «проводимость – состав». Это можно объяснить с помощью «правила фаз» для солей и приняв во внимание количество протонов и воды для кислоты.

С использованием полученных материалов на основе потенциометрической электрохимической ячейки  $\text{Pt, H}_2/\text{композитный электролит}/\text{PbO}_2$  получены газовые сенсоры. Чувствительность и скорость установления потенциала не зависят от состава до 30%  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и падают по мере дальнейшего увеличения содержания низкопроводящей фазы.

Полученные материалы являются достаточно высокоактивными в реакциях детектирования водорода, их стабильность к колебаниям влажности окружающей среды и температуры превышает стабильность исходных материалов.

## Публикации выпускника:

1. Треглазов И.В., Добровольский Ю.А., Леонова Л.С., Васильев С.Ю. *Проводимость и морфология композитных твердых электролитов  $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -гетерополисоединения. Электрохимия*, 2003, т.39, №5, с.559-564.
2. Цяя Treglazov, Lyudmila Leonova, Yury Dobrovolsky, Alexander Ryabov, Alexandra Vakulenko and Sergey Vassiliev *Electrocatalytic effects in gas sensors based on low-temperature superprotonics. Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, v.106, p.164-169.

3. Leonova L., Dobrovolsky Yu., Treglazov I. *Features of behavior of solid state CO<sub>2</sub> sensors at low temperature.* **Journal of Solid State Electrochemistry**, 2003 7:87-90.
4. Dobrovolsky Yu., Leonova L., Treglazov I., Vassiliev S. *The relaxation of the boundaries gas/composite superprotonic at pulsed changes of H<sub>2</sub> and CO concentration,* **12th Solid State Proton Conductor Conference**, 15th-19th August 2004, Uppsala, Sweden.
5. Treglazov I.V., Ryabov A.N., Dobrovolsky Yu.A., Leonova L.S. *Conductivity and electrocatalytic effects in composite materials based on heteropolycompounds.* **14<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics**, 22-27 June, 2003, Monterey, California, U.S.A.
6. Treglazov I., Leonova L., Dobrovolsky Y., Ryabov A. *Electrocatalytic effects in gas sensors based on lowtemperature superprotonics.* **The 10<sup>th</sup> International Symposium on Olfaction and Electronic Nose**, 25-28 June, 2003, Riga, Latvia.
7. Добровольский Ю.А., Леонова Л.С., Писарева А.В., Треглазов И.В. *Новые гетерогенные и гомогенные мембраны для низкотемпературных топливных элементов.* **7-е Совещание “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”**, 16-18 июня 2004, Черногоровка, стр. 49.
8. Dobrovolsky Yu., Leonova L., Treglazov I., Vassiliev S., Vakulenko A. *The humidity dependences of conductivity of homogeneous films and composite materials polyvinyl alcohol – H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·nH<sub>2</sub>O.* **12th Solid State Proton Conductor Conference**, 15th-19th August 2004, Uppsala, Sweden.
9. Треглазов И.В., Охрименко Д.В. *Протонпроводящие мембраны на основе гетерополисоединений.* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов-2005”**, Секция «Фундаментальное материаловедение», Москва, 12-15 апреля 2001.
10. Треглазов И.В., Добровольский Ю.А., Леонова Л.С. *Новые протонпроводящие материалы на основе гетерополисоединений: строение, транспортные свойства, электрокатализ.* **Fundamental Problems of Physics and Chemistry of Nanomaterials**, 27 сентября - 01 октября 2004, Сочи.
11. Treglazov I., Ryabov A., Vassiliev S., Leonova L., Dobrovolsky Y. *Features of electrocatalytic behavior of composite materials based on heteropolycompounds.* **54<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry**, 31 August - 5 September, 2003, Sao Pedro, State of Sao Paulo, Brazil.

# Синтез, структура и ионная проводимость сложных фосфатов со структурами Аллаудита и $\alpha$ -CrPO<sub>4</sub>

*Фурсина А.А.*

Руководитель: к. х. н., ст. н. с. Морозов В.А.

Явление суперионной проводимости (СИ) в твердых телах вызывает большой научный интерес, подкрепляемый, в дальнейшем, разнообразием технологических и практических применений. СИ проводники могут использоваться в качестве топливных элементов и оптических материалов, в батареях, сенсорах для различных газов (таких как, O<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>), материалов для гальванических ячеек, фото- и электрохромных устройствах, и т.д. Соединения, кристаллизующиеся в структурном типе Nasicon (Na Super Ionic Conductor) обнаруживают высокие значения ионной проводимости (ИП), реализуемой по туннельному механизму. Многочисленные исследования позволили выявить взаимосвязи между структурными характеристиками и величиной ионной проводимости. Помимо структурного типа Nasicon, сложные фосфаты схожей стехиометрии кристаллизуются в других структурных типах, в частности Аллаудита и  $\alpha$ -CrPO<sub>4</sub>. Соединения этих структурных типов мало изучены, хотя являются перспективными с точки зрения наблюдения в них ионной проводимости.

В настоящей работе методом твердофазного синтеза были синтезированы восемь новых соединений со структурами Аллаудита и  $\alpha$ -CrPO<sub>4</sub> с общим составом Na<sub>x</sub>N<sub>y</sub>M<sub>z</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, x = 0, 0.5; N = Co, Ni, y = 2, 1.5; M = Fe, Cr, z = 1, 1.5, соответственно. Величина ИП исследовались в зависимости от количества катионов Na в решетке (от полностью заполненных позиций до заполненных на три четверти), а также от размера и природы катионов, входящих в M-позицию структуры аллаудита. Сложные фосфаты, содержащие Ni: Na<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>M(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>1.5</sub>Ni<sub>1.5</sub>M<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M=Cr, Fe) изоструктурны  $\alpha$ -CrPO<sub>4</sub>, в то время как фосфаты, содержащие Co, Na<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>M(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M=Cr, Fe), Na<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, кристаллизуются в структурном типе аллаудита. Соединение Na<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>Cr<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> также принадлежит к структурному семейству  $\alpha$ -CrPO<sub>4</sub>.

Структуры синтезированных соединений уточнены методом Ритвельда. На основании полученных данных проведен детальный сравнительный анализ таких структурных характеристик, как размер и форма структурных полиэдров, расстояние между катионами Na в каналах проводимости, ширина узких мест каналов и т.д. Для подтверждения правильности выбора моделей для описания структур образцы, содержащие катионы Fe<sup>3+</sup>, изучены методом Мессбауэровской спектроскопии. Соединения Na<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Cr(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Na<sub>1.5</sub>Co<sub>1.5</sub>Cr<sub>1.5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> исследованы методом ИК-спектроскопии. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрия (ТГ) показали отсутствие фазовых переходов I рода и существенной потери массы вплоть до температуры конгруэнтного плавления соединений.

Измерения ИП всех соединений проводились методом импедансной спектроскопии на керамических цилиндрических образцах. Для получения достоверных данных и корректной интерпретации результатов необходимы низкопористые керамические образцы. Подбор условий спекания керамики (температуры и времени спекания, режима нагрева и охлаждения) позволил получить высокоплотную керамику, пригодную для измерений. Величина ионной проводимости исследуемых соединений при 573К меняется в пределах 10<sup>-7</sup>-10<sup>-5</sup> (Ом·см)<sup>-1</sup> в зависимости от состава. Температурная зависимость проводимости подчиняется закону Аррениуса, отсутствие перегибов на прямой зависимости lgσT от 1/T свидетельствует об отсутствии фазовых переходов, что согласуется с данными ДСК. Значение ИП выше для  $\alpha$ -CrPO<sub>4</sub>-подобных, чем для аллаудитных соединений. Кроме того,

значение ИП выше для соединений, содержащих вакансии в Na-подрешетке. Энергия активации практически не зависит от состава и равняется примерно 0.85 эВ. В работе обсуждается взаимосвязь структурных параметров и величины ионной проводимости для полученных соединений.

### **Публикации выпускника:**

1. Baryshnikova O.V., Malakho A.P., Kobeletskii K.K., Fursina A.A., Leonidova O.N., Morozov V.A., Leonidov I.A., Stefanovich S.Yu., Lazoryak B.I. *Ferroelectric Solid Solutions in the  $Ca_3(VO_4)_2 - BiVO_4$  System*, **J. Inorg. Chem.(Russ.)**, 2005, v.50, p.823-835.
2. Lazoryak B.I., Baryshnikova O.V., Vorontsova O.L., Kobeletskii K.K., Fursina A.A., *Ferroelectric –ionic conductor phase transitions in nonlinear vanadates  $Ca_{9+2/3x}Bi_{1-x}(VO_4)_7$* . The abstracts of **International Meeting "Order, Disorder and Properties of Oxides. ODPO – 2002"**, Sochi, Russia, 9-12 September 2002, p.145.
3. Morozov V.A., Fursina A.A., Malakho A.P., Lazoryak B.I., *The Synthesis and Structure of Double Phosphates  $Na_3R(PO_4)_2$ ,  $R = Sc, C$* . **J. Solid State Chem.**, accepted, 2006.

# Гидротермальный синтез и исследование фотокаталитической активности высокодисперсных порошков оксида цинка

Шапорев А.С.

Руководитель: с.н.с. к.х.н. Иванов В.К.

Оксид цинка является многофункциональным полупроводниковым материалом и привлекает внимание исследователей в связи с обширной сферой возможных применений. Материалы на основе ZnO могут быть использованы в качестве компонентов газовых сенсоров, катализаторов, прозрачных проводников, люминесцентных материалов, солнечных батарей, полупроводниковых устройств, УФ-лазеров, пьезоэлектрических устройств.

Целью настоящей работы было исследование закономерностей формирования высокодисперсных порошков ZnO в гидротермальных условиях и анализ влияния параметров гидротермального синтеза на микроморфологию и фотокаталитическую активность получаемых порошков.

Оксид цинка синтезировали гидротермальной обработкой суспензий гидроксида цинка, полученных осаждением гидроксидом натрия из водных растворов нитрата цинка. Методом калориметрии теплового потока исследован механизм формирования ZnO из Zn(OH)<sub>2</sub>. Показано, что дегидратация гидроксида цинка происходит в 2 стадии: на первой стадии происходит кристаллизация Zn(OH)<sub>2</sub> из аморфного геля, на второй стадии кристаллический Zn(OH)<sub>2</sub> разлагается с образованием ZnO. Определен температурно-временной интервал дегидратации гидроксида цинка, проведены систематические исследования зависимости микроморфологии порошков ZnO от концентрации осадителя, температуры и продолжительности синтеза, скорости нагрева, применения дополнительных микроволнового и ультразвукового воздействий в гидротермальных и догидротермальных условиях. Полученные порошки охарактеризованы методами РФА, РГА, РЭМ, низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Предложена модель, описывающая закономерности изменения микроструктуры ZnO в зависимости от условий синтеза.

Фотокаталитическую активность синтезированных образцов исследовали в модельной реакции разложения метилового оранжевого в водных суспензиях ZnO под действием УФ-излучения (240-320 нм). Исследованы кинетика фотодегградации метилового оранжевого и зависимость скорости фотокатализа от концентрации красителя и концентрации суспензии оксида цинка. Определены оптимальные условия проведения фотокаталитической реакции разложения метилового оранжевого. Установлены корреляции фотокаталитической активности с микроморфологией и условиями синтеза оксида цинка.

## Публикации выпускника:

1. Шариков Ф.Ю., Шапорев А.С., Иванов В.К., Шариков Ю.В., Третьяков Ю.Д. *Формирование высокодисперсных порошков ZnO в гидротермальных условиях. Журнал неорганической химии*, 2005, т.50, №12, с. 1947-1953.
2. Meskin P.E., Gavrilov A.I., Shapurev A.S., Sharikov F.Yu., Ivanov V.K., Churagulov B.R. *Ultrasonically-assisted and microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline titania. The 10th European Conference of Solid State Chemistry*, August 29 – September 1, 2005, Sheffield, United Kingdom, Book of abstracts, p. 143.
3. Шапорев А.С., Иванов В.К. *Синтез оксида цинка методами "мягкой химии" с использованием МВ и УЗ воздействий. II Школа-конференция молодых ученых и студентов по химической синергетике*, 27-28 июня 2005 г., Москва, сб. тезисов, с. 49.
4. Федорова А.А., Ванецев А.С., Морозов И.В., Шапорев А.С., Третьяков Ю.Д. *Синтез катализаторов полного окисления метана разложением смесей нитратов в жидком NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> при микроволновом воздействии. Химич. технология*, 2005, № 12, с.18-23.

5. Шапоров А.С. Синтез и исследование композитов, состоящих из наночастиц металлического железа в матрице никель-цинкового феррита. **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-01»**, 2001, Материалы конференции, с.493.
6. Senyavin V.M., Popov A.A., Shaporev A.S., Granovsky A.A. *Large-scale quantum-chemical calculations of the force fields and energetics of C60 fullerene polymers*. **XXVII European Congress on Molecular Spectroscopy**, 5-10 September 2004, Krakow, Poland.
7. Шапоров А.С. Синтез и исследование нанокompозитов металлического железа в оксидной матрице. **XII Менделеевская школа-конференция студентов-химиков**, декабрь 2001 г.