

Теоретическое и экспериментальное изучение строения и перегруппировок производных фуллеренов

Авдошенко С.М.

Руководитель: с.н.с. к.х.н. Иоффе И.Н.

Открытие фуллеренов стало одним из главных событий 90-х годов в области физики, химии и материаловедения. Вследствие наличия в молекулах фуллеренов большого числа доступных реакционных центров, количество теоретически возможных изомеров их производных огромно; на практике, однако, реализуются лишь некоторые варианты. Это обстоятельство порождает дополнительный интерес к исследованию химии фуллеренов и их производных. Среди последних особое место занимают галогенированные производные фуллеренов, отличающиеся высокой термической стабильностью и широким диапазоном наблюдаемых степеней присоединения. Будучи модифицированы акцепторными группами, и без того электронодефицитные молекулы фуллеренов легко образуют комплексы с переносом заряда. Возможность изменения энергетического зазора между ВЗМО и НВМО в донорно-акцепторных диадах, включающих в качестве акцептора электронов производные фуллеренов, ведет к повышению стабильности и увеличению времени жизни состояний с разделенными зарядами. Последнее делает подобные диады перспективными для практического применения в области молекулярных фоточувствительных устройств и дизайне солнечных батарей на основе органических соединений. В связи с этим важной становится проблема структурной характеристики синтезируемых галогенидов фуллеренов и выяснения закономерностей и механизмов образования тех или иных изомеров.

В настоящей работе рассматривается один из наиболее интересных аспектов химии и строения производных фуллеренов - их способность к изомеризации в результате миграции атомов и групп по углеродному каркасу. Обнаружены экспериментальные подтверждения протекания изомеризации в галогенидах фуллеренов в сравнительно мягких условиях. С помощью метода лазерной фотоэлектронной спектроскопии и квантово-химических расчетов показано, что в условиях масс-спектрометрии ИРЭП образуются двухзарядные анионы с наиболее термодинамически стабильными структурами, требующие перегруппировок атомов фтора. С этими результатами согласуются данные масс-спектрометрии МАЛДИ, где наблюдалось весьма нетипичное для этого метода исследования образование многозарядных анионов, а также дефторирование высших фторпроизводных фуллерена под действием органического донора, ведущее к образованию ранее не описанное производное $C_{60}F_{30}$. Нами предложены модели процессов взаимодействия нейтральных и отрицательно заряженных фторидов фуллеренов с донорами и растворителями, объясняющие полученные результаты. В рамках метода функционала плотности рассмотрены процессы миграции атомов фтора и хлора по углеродному каркасу в присутствии реагента-переносчика, в качестве которого может выступать органический донор или кислота Льюиса, следствием которых являются наблюдаемые в экспериментах эффекты. Предложен алгоритм «LIVE» реализующий быстрый поиск продуктов реакций присоединения и восстановления с участием производных фуллеренов в условиях как термодинамического, так и кинетического контроля. С помощью данного подхода удалось предсказать структуры соединений $C_{60}(CF_3)_n$ и $C_{70}(CF_3)_n$ ($n=12-20$), образующихся в ходе радикального трифторметилирования фуллеренов. Дальнейшее исследование описанных подходов и механизмов может развиваться в будущем в удобный способ предсказания и контроля изомерного состава производных фуллеренов.

Публикации выпускника:

1. Avdoshenko S.M., Goryunkov A.A., Ioffe I.N., Ignat'eva D.V., Sidorov L.N., Pattison P., Kemnitz E., Troyanov S.I. *Preparation, crystallographic characterization and theoretical study of $C_{70}(CF_3)_{16}$ and $C_{70}(CF_3)_{18}$* // **Chem. Commun.**, 2006, p.2463-2465.
2. Dorozhkin E., Ignat'eva D., Tamm N., Vasilyuk N., Goryunkov A., Avdoshenko S., Ioffe I., Sidorov L., Pattison P., Kemnitz E., Troyanov S. *Structure of 1,4,10,19,25,41- $C_{70}(CF_3)_6$, isomer with unique arrangement of addends* // **J. Fluorine Chem.**, 2006, №127, p.1344-1348.
3. Goryunkov A.A., Kareev I.E., Ioffe I.N., Popov A.A., Kuvychko I.V., Markov V.Y., Goldt I.V., Pimenova A.S., Serov M.G., Avdoshenko S.M., Khavrel P.A., Sidorov L.N., Lebedkin S.F., Mazej Z., Zemva B., Strauss S.H., Boltalina. *Reaction of C_{60} with $KMnF_4$. Isolation and characterization of a new isomer of $C_{60}F_8$ and re-evaluation of the structures of $C_{60}F_7(CF_3)$ and the known isomer of $C_{60}F_8$* // **J. Fluorine Chem.**, 2006, №127, p.1423-1435.
4. Goryunkov A., Ignat'eva D., Tamm N., Moiseeva N., Ioffe I., Avdoshenko S., Markov V., Sidorov L., Kemnitz E., Troyanov S. *Preparation, Crystallographic Characterization and Theoretical Study of $C_{70}(CF_3)_{14}$* // **Eur. J. Org. Chim.**, 2006, p.2508-2512.
5. Goryunkov A., Ioffe I., Khavrel P., Avdoshenko S., Markov V., Mazej Z., Sidorov L., Troyanov S. *The former " $C_{60}F_{16}$ " is actually a double-caged adduct: $(C_{60}F_{16})(C_{60})$* // **Chem. Commun.**, 2007, in press.
6. Ignat'eva D.V., Goryunkov A.A., Tamm N.B., Ioffe I.N., Avdoshenko S.M., Sidorov L.N., Dimitrov A., Kemnitz E., Troyanov S.I. *Preparation, crystallographic characterization and theoretical study of the two isomers of $C_{70}(CF_3)_{12}$* // **Chem. Commun.**, 2006, p.1778-1780.
7. Ioffe I., Avdoshenko S., Boltalina O., Sidorov L., Berndt K., Weber J., Kappes M. *Photoelectron Spectroscopy and Quantum Chemical Studies of $C_{60}F_{34}^{(2-)}$* // **Int. J. Mass Spect.**, 2005, №234, p.223-230.
8. Markov V., Aleshina V., Borschevskiy A., Khatymov R., Tuktarov R., Pogulay A., Maximov A., Kardashev S., Ioffe I., Avdoshenko S., Dorozhkin E., Goryunkov A., Ignat'eva D., Gruzinskaya N., Sidorov L. *Mass spectrometric studies of trifluoromethylated fullerenes* // **Int. J. Mass Spect.**, 2006, №251, p.16-22.
9. Ioffe I.N., Avdoshenko S. M., Boltalina O.V., Sidorov L.N., Berndt K., Weber J.M., Kappes M.M. *Photoelectron spectroscopy and quantum chemical study of $C_{60}F_{34}^{2-}$* // **International Winterschools on Electronic Properties of Novel Materials (IEWPNM)**, Kirchberg, Austria, 2004, p.216.
10. Avdoshenko S.M., Rusakova E.S., Khavrel P.A., Ioffe I.N., Boltalina O.V., Sidorov L.N. *DFT Study of Possible Fluorine Migration pathways in Fluorofullerenes* // **207th The Electrochemical Society Meeting**, Quebec City, Canada, 15-20 May 2005, p.748.
11. Avdoshenko S., Pimenova A., Ioffe I., Khavrel P., Sidorov L. *DFT study of possible rearrangement pathways in some classes of fullerenes derivatives* // **International Conference on Nanoscience and Technology**, Switzerland, Basel, August 2006, P1113.
12. Pimenova A., Avdoshenko S., Ioffe I., Khavrel P., Kozlov A., Markov, Goryunkov A. *Observation of the [6-6] opened Isomers of C_{60} Fullerene Derivative* // **International Conference on Nanoscience and Technology**, Switzerland, Basel, August 2006, P1104.
13. Ilya N. Ioffe, Stanislav M. Avdoshenko, Olga V. Boltalina, Lev N. Sidorov, Katya Berndt, Oliver Hampe, Andreas Eichoefer, J. Mathias Weber, Manfred M. Kppes. *Mass Spectrometric, Photoelectron Spectroscopic, and Quantum Chemical Studies of Multiply Charged Anions* // **17th International Mass Spectrometry Conference**, Czech Rep, Prague, 2006, MoOr-27.

Летучие координационные соединения элементов 3 и 4 групп как прекурсоры для газофазного пирогидролитического осаждения оксидных пленок

Алцыбеев А.Е.

Руководители: в.н.с., д.х.н. Кузьмина Н.П., к.х.н. Самойленков С.В.

Научный консультант: к.х.н. Махаев В.Д.

В последнее время все большее внимание уделяется осаждению тонких аморфных плёнок оксидных материалов (оксиды металлов 3 и 4 группы), обладающих различными функциональными свойствами, например, высоким значением диэлектрической проницаемости.

Такие аморфные оксидные плёнки можно получить газофазным пирогидролитическим осаждением, суть которого состоит в сочетании химического газофазного осаждения (CVD) с гидролизом при относительно низкой температуре (300-400°C). Для реализации этого варианта метода CVD необходимы летучие прекурсоры, легкогидролизующиеся в указанном интервале температуры. Целью данной работы является поиск таких прекурсоров для осаждения аморфных пленок оксидов элементов 3 и 4 группы.

Наиболее часто используемый класс прекурсоров – это β-дикетонаты и их смешанолигандные производные. Эти комплексы стабильны, количественно переходят в паровую фазу, легко получаются и удобны в хранении. Однако существенным их недостатком является неполное разложение при относительно невысокой температуре, что приводит к загрязнению пленок остаточным углеродом. В данной работе в качестве прекурсоров для пирогидролитического газофазного осаждения предложены летучие карбоксилаты (пивалаты) и β-кетоиминаты (ацетилацетониминаты) металлов. Эти соединения обладают более низкой температурой разложения и более склонны к гидролизу, чем β-дикетонаты, что является существенным преимуществом при осаждении пленок при низкой температуре. Эффективность карбоксилатов как прекурсоров изучена на примере соединений циркония и гафния, а β-кетоиминатов – на примере комплексов алюминия и галлия. Состав новых полученных соединений подтвержден совокупностью различных методов анализа: элементный, ИК спектроскопический, ПМР, термический и рентгеноструктурный анализ.

Пивалаты циркония и гафния впервые синтезированы по оригинальной методике, использующей в качестве исходного соединения доступный оксохлорид циркония и исключающей протекание гидролиза. Выявлена корреляция между составом образующихся соединений, соотношением реагентов и растворителей, отличающимися температурой кипения и составом отгоняемого азеотропа. Обнаружено, что медленная кристаллизация из растворов приводит к выделению оксопивалатов циркония и гафния, строение которых установлено методом рентгеноструктурного анализа. Впервые обнаружена летучесть пивалатов циркония и гафния, но последний сублимирует с разложением. Пивалат циркония конгруэнтно сублимирует при температуре 250°C и давлении 0.01 мм рт. ст. Состав газовой фазы и термодинамические параметры сублимации были определены методом масс-спектрометрии. Эксперименты по термогидролизу показали, что в случае пивалата циркония превращение в ZrO_2 происходит при более низкой температуре (<400°C), чем для ацетилацетоната циркония (~600°C), широко используемого для осаждения пленок ZrO_2 .

Получение β-кетоиминатов алюминия и галлия проводили в инертной атмосфере двумя способами: механохимическим и растворным. В ходе синтезов были выявлены различия в поведении соединений алюминия и галлия. β-Кетоиминаты алюминия удалось получить взаимодействием изопрропилата с соответствующим кетоимином при нагревании. В случае галлия эффективным оказался только механохимический способ: механохимическая

активация твердой эквимольной смеси хлоридов галлия и натрия и натриевой соли соответствующего β -кетоимина. Для кетоиминатов галлия не удалось добиться высокого выхода из-за гидролиза хлорида галлия в присутствии даже небольшого количества влаги в атмосфере сухой камеры. Обнаружена летучесть синтезированных β -кетоиминатов алюминия и галлия.

Все полученные соединения были опробованы как прекурсоры для осаждения аморфных оксидных пленок методом CVD с парами воды. Аналогичные эксперименты были проведены и при использовании широко известных ацетилацетонатов в качестве прекурсоров. По данным ОЖЕ- спектроскопии проведено сравнение содержания углерода в пленках, полученных при использовании в качестве прекурсоров новых пивалатов и кетоиминатов и ацетилацетонатов соответствующих металлов.

Публикации выпускника:

1. Алцыбеев А.Е., Кузьмина Н.П., Малкерова И.П., Алиханян А.С., Корсаков И.Е. *Синтез и изучение летучести пивалата циркония* // **Ж. неорганич. химии**, 2006, т.51, №1, с.1-6.
2. Kuzmina N.P., Altsybeev A.E., Korsakov I.E., Malkerova I.P., Alikhanyan A.S. Zirconium pivalate as a new precursor for ZrO₂ thin film deposition // **Electrochemical Society Proceedings**, 2005, V.8, p.968-974.
3. Алцыбеев А.Е., Малкерова И.П., Беляков М.В., Корсаков И.Е., Алиханян А.С., Кузьмина Н.П. *Пивалаты циркония и гафния* // **V школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород, 2005, с.3.
4. Алцыбеев А.Е. *Пивалат циркония как прекурсор для получения пленок диоксида циркония* // **Международная научная конференция «Ломоносов-2004»**, 2004, с.397.
5. Алцыбеев А.Е. *Осаждение пленок оксидов металлов методом МОСVD с использованием паров воды* // **Международная научная конференция «Ломоносов-2005»**, 2005, с.398.
6. Алцыбеев А.Е. *Пивалаты циркония и гафния* // **Международная научная конференция «Ломоносов-2006»**, 2006, с.394.
7. Кузьмина Н.П., Алцыбеев А.Е., Малкерова И.П., Корсаков И.Е., Алиханян А.С. *Пивалат циркония как новый прекурсор для осаждения пленок оксида циркония* // **XV Европейская конференция по химическому газофазному осаждению**, Бохум, Германия, 2005, Т.8, с.968.
8. Алцыбеев А.Е., Малкерова И.П., Беляков М.В., Корсаков И.Е., Алиханян А.С., Кузьмина Н.П. *Пивалаты циркония и гафния* // **XXII Международная чугаевская конференция по координационной химии**, Кишинев, 2005, с.279.

Получение и оптимизация термомеханических свойств буферных слоёв для сверхпроводящих покрытий на металлических лентах

Бойцова О.В.

Руководители: д.х.н., проф. Кауль А.Р., к.х.н. Самойленков С.В.

Условия изготовления и применения материалов на основе многослойных плёночных структур нередко охватывают собой широкий температурный интервал. Обеспечение термомеханической устойчивости таких материалов требует соответствующего контроля коэффициента термического расширения (КТР) отдельных слоев.

В данной работе впервые исследовалась возможность направленного изменения КТР оксидного материала путем твердорастворного замещения, приводящего к изменению температуры плавления. В работе использована известная эмпирическая закономерность: понижение температуры плавления в изоструктурных соединениях приводит к повышению КТР. Объектами исследования были твердые растворы на основе оксида магния со структурой каменной соли: $Mg_{1-x}Cu_xO$ ($x = 0 \div 0.2$) и $Mg_{1-x}Zn_xO$ ($x = 0 \div 0.5$). Такие системы являются перспективным материалом буферного слоя для сверхпроводниковых покрытий на текстурированных металлических лентах (т.н. ВТСП-ленты второго поколения). Большое различие КТР материалов металлической подложки и оксидного буферного слоя (20-30%) приводит в определенных условиях к образованию трещин, что существенно ухудшает характеристики свехпроводниковой ленты.

Экспериментально показано увеличение КТР твердых растворов MgO при замещении магния на цинк или медь, приводящем к понижению температуры плавления. Исследовано поведение керамических и тонкопленочных образцов в различных температурных режимах. Измерения КТР керамических образцов производились с использованием дилатометрии и высокотемпературной рентгеновской дифракции. Тонкопленочные образцы исследовались с помощью оптической и электронной микроскопии, элементного микроанализа и методов рентгеновской дифракции.

Публикации выпускника:

1. Anton A. Kamenev, Olga V. Boytsova, Sergey V. Atonov, Oleg Yu. Gorbenko, Andrei R. Kaul, *Thin film heterostructures containing La-Sr manganite and soft ferromagnets: metal-organic chemical vapor deposition, characterization and tunneling magnetoresistance* // **Mend. Comm.**, 2004, p133-134.
2. Anton A. Kamenev, Olga V. Boytsova, Alexander V. Mikhaylov, Andrei R. Kaul, Vasili L. Svetchnikov, *Epitaxial stabilization of rare-earth garnets $(La_{1-x}Nd_x)_3Fe_5O_{12}$ and perovskites $RInO_3$ ($R=Sm-Pm$)* // **Mend. Comm.**, 2004, p131-132.
3. Kaul A., Gorbenko O., Novojilov M., Kamenev A., Bosak A., Mikhaylov A., Boytsova O., Kartavtseva M. *Epitaxial stabilization – a tool for synthesis of new thin film oxide materials* // **J. of Crystal Growth**, 2005, v.275, e2445-e2451.
4. Бойцова О.В. Пленки $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$: материал мембран с кислородной проницаемостью // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2002»**, Москва, 9-12 апреля 2002, тезисы докладов, вып. 8, с.413-414.
5. Бойцова О.В. Получение и исследование тонких эпитаксиальных пленок со структурой граната // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2003»**, Москва, 15-18 апреля 2003, тезисы докладов, вып. 9, с.372-373.
6. Бойцова О.В. Получение и исследование тонкопленочных магнеторезистивных гетероструктур $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ /феррограната // **Международная научная**

- конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2004»**, Москва, 12-15 апреля 2004, тезисы докладов, вып. 11, с.288-289.
7. Бойцова О.В. *Тонкие пленки ванадитов редкоземельных элементов RVO_3 : эпитаксиальная стабилизация полиморфных форм* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2005»**, Москва, 12-15 апреля 2005, тезисы докладов, вып. 15, с.405-406.
 8. Бойцова О.В. *Получение тонких пленок $BiFeO_3$ методом золь-гель* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006»**, Москва, 12-15 апреля 2006, тезисы докладов, т.4, с.404.
 9. Бойцова О.В. *Получение и исследование тонкопленочных магнеторезистивных гетероструктур $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ /феррограната* // **Всероссийский симпозиум «Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем»**, Москва, 13-24 апреля 2004.
 10. Anton A. Kamenev, Olga V. Boytsova, Alexander V. Mikhaylov, Andrei R. Kaul, Vasili L. Svetchnikov, *Epitaxial stabilization of new unstable rare-earth garnets $(La_xNd_{1-x})_3Fe_3O_{12}$ and perovskites $RInO_3$ ($R=Sm-Tm$)* // **7th International Workshop «High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering»**, Moscow, 20-25 June 2004.
 11. Anton A. Kamenev, Olga V. Boytsova, Sergey V. Atonov, Oleg Yu. Gorbenko, Andrei R. Kaul, *Thin film heterostructures containing La-Sr manganite and soft ferromagnetics: metal-organic chemical vapor deposition, characterization and tunneling magnetoresistance* // **7th International Workshop «High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering»**, Moscow, 20-25 June 2004.
 12. Kaul A.R., Gorbenko O.Yu., Novojilov M.A., Kamenev A.A., Bosak A.A., Boytsova O.V., Mikhaylov A.N., Botev A.N. *Epitaxial stabilization – a tool for synthesis of new thin film oxide materials* // **14th «International Conference on Crystal Growth»**, Grenoble, France, 9-13 August 2004, ICCG14-1013.

Разработка микросенсоров для клинической диагностики на основе наноразмерных структур Берлинской лазури

Большаков И.А.

Руководитель: д.х.н., проф. Карякин А.А.

Датчик на основе электрохимически осажденной Берлинской лазури является высокоэффективным электрокатализатором восстановления пероксида водорода. В последнее десятилетие большое внимание уделяется использованию микроэлектродов. Их применение в качестве сенсоров позволяет повысить чувствительность анализа и понизить предел обнаружения определяемых веществ по сравнению с обычными электродами.

Целью настоящей работы было создание высокоэффективных микросенсоров на пероксид водорода для целей клинической диагностики и демонстрация возможности применения созданных сенсоров для анализа реальных объектов.

Микроэлектроды получали путем вклеивания золотой проволоки с диаметром 125 мкм в полиэтиленовый катетер для внутрисосудистых вливаний. Вторым, более перспективным, вариантом изготовления микроэлектродов было использование коаксиального кабеля с диаметром внутренней жилы 100 мкм. Оплетку из медно-серебряного сплава модифицировали серебряной пастой, затем электрохимически покрывали ее хлоридом серебра, вследствие чего она может исполнять роль хлоридсеребряного электрода сравнения. Поверхность рабочего электрода модифицировали углеродной пастой, никелем, золотом, чтобы избавиться от мешающего влияния меди, из которой изготовлен кабель. Последним этапом создания микросенсоров было электрохимическое осаждение Берлинской лазури на поверхность электродов.

Поверхность микросенсоров была исследована методом атомно-силовой микроскопии.

Полученные микросенсоры имеют следующие аналитические характеристики: предел обнаружения пероксида водорода $1 \cdot 10^{-8}$ М, линейный интервал определяемых концентраций от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М пероксида водорода. Общее время отклика составляет 30-60 секунд.

Таким образом, создан микросенсор на пероксид водорода, который может быть использован в целях клинической диагностики.

Публикации выпускника:

1. Romanov M.V., Korsakov I.E., Kaul A.R., Stefanovich S.Yu., Bolshakov I.A., Wahl G. *MOCVD of $KNbO_3$ Ferroelectric Films and their Characterization // Chemical Vapor Deposition*, 2004, v.10, №6, p.318-324.
2. Большаков И.А. *Получение буферных слоев алюмината лантана методом MOCVD // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2002»*, Москва, апрель 2002, сборник тезисов, с.414.
3. Большаков И.А. *Получение пленок ниобата и ниобата-танталата калия методом MOCVD // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2003»*, Москва, апрель 2003, сборник тезисов, с.373.
4. Большаков И.А. *Получение пленок ниобата калия методом MOCVD // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2004»*, Москва, апрель 2004, сборник тезисов.
5. Большаков И.А., Корсаков И.Е., Цымбаренко Д.М. *Получение пленок ниобата калия методом MOCVD // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2005»*, Москва, апрель 2005, сборник тезисов, с.406.
6. Romanov M.V., Korsakov I.E., Kaul A.R., Stefanovich S.Yu., Bolshakov I.A., Wahl G. *MOCVD of $KNbO_3$ ferroelectric films and their characterization // 14th «International Conference on Crystal Growth»*, Grenoble, France, August 2004, p.1335.

7. Большаков И.А., Корсаков И.Е., Цымбаренко Д.М. *Получение пленок ниобата калия методом MOCVD // IV-я школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»*, Звенигород, ноябрь 2004, сборник тезисов.
8. Korsakov I., Romanov M., Bolshakov I., Logunova M., Prisyazhnaya N., Tsymbarenko D., Batuk D., Kaul A., Stefanovich S., Wahl G. *KNbO₃ ferroelectric films obtained by MOCVD // VII International conference on high temperature superconductors and novel inorganic materials engineering*, Moscow, June, 2004.
9. Karyakina E.E., Sabitov A.N., Bolshakov I.A., Karyakin A.A. *Novel approach for assessing of total antioxidant activity of food samples // International Congress on Analytical Sciences*, Moscow, June 25-30, 2006, Book of Abstracts, v.1, p.251.
10. Karyakina E.E., Sabitov A.N., Bolshakov I.A., Morozov S.V., Karyakin A.A. *Kinetic approach for assessing of total antioxidant activity of food samples // The 9th International Symposium «Kinetics in analytical chemistry»*, Marrakesh, Morocco, 02-04 November, 2006.

Синтез субмикронных частиц гексаферритов стронция и бария из легкоплавких оксидных стекол

Гравчикова Е.А.

Руководители: д.х.н., доц. Казин П.Е., к.х.н., асс. Зайцев Д.Д.

Получение высокодисперсных частиц гексаферритов стронция и бария из оксидных стекол дает возможность контроля размера и формы образующихся частиц путем варьирования состава стекла совместно с различными режимами термической обработки. Проведение термообработки стекол при относительно низких температурах, позволяет частично решить проблему высоких энергозатрат, а также обеспечивает рост анизотропных частиц, толщиной порядка 10 нм. Понижению температур стеклования стекла и кристаллизации гексаферритов способствует использование легкоплавких оксидных систем для синтеза стекол.

Целью данной работы являлось получение субмикронных частиц гексаферритов стронция и бария различного размера и формы путем кристаллизации легкоплавкого оксидного стекла.

Синтез исходных стекол систем $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{MO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, $\text{M}=\text{Sr, Ba}$ осуществлялся закалкой оксидных расплавов исходных реагентов, полученных при температурах $1250\div 1400^\circ\text{C}$. Для получения стеклокерамики термообработку стекла производили при температурах $500\div 950^\circ\text{C}$. Магнитные порошки получали путем растворения немагнитной матрицы в уксусной кислоте. Для характеристики полученных образцов использовались следующие методы анализа: ДТА, РФА, РЭМ, ПЭМ, РСМА, АЭС, магнитные измерения.

Данные дифференциально-термического анализа показали, что температура стеклования в стеклах боратно-силикатной системы уменьшается с увеличением содержания боратной компоненты в системе и составляет $562\div 617^\circ\text{C}$. Наиболее низкую температуру стеклования (540°C) имеют боратные стекла, не содержащие оксида кремния. Модифицирование боратной системы оксидом натрия приводит к уменьшению температуры стеклования стекол, которая составляет $460\div 380^\circ\text{C}$.

По данным магнитных измерений были построены зависимости коэрцитивной силы и намагниченности образцов от температуры термообработки. Коэрцитивная сила образцов стеклокерамики увеличивается с увеличением температуры термообработки и достигает значений 5300-6050 Э в боратно-силикатной системе и 4000-6100 Э в боратной системе, модифицированной оксидом натрия. По данным магнитных измерений можно сказать, что процессы кристаллизации гексаферрита в боратно-силикатных стеклах, содержащих большое количество боратной компоненты происходят при температурах более низких, чем в стеклах, содержащих большее количество кремния. Добавление в систему оксида натрия также способствует кристаллизации гексаферрита при относительно низких температурах. Коэрцитивная сила стеклокерамики, полученной при 500°C в этой системе достигает 300-500 Э, а намагниченность – 5-7 э.м.е./г.

Магнитные характеристики были соотнесены с морфологией магнитных частиц, полученной по данным электронной микроскопии. Было показано, что увеличение температуры термообработки приводит к увеличению размеров кристаллитов. Соотношение диаметра к толщине при этом уменьшается, что приводит к увеличению коэрцитивной силы.

С целью определения геометрических характеристик частиц так же были обработаны рентгенограммы порошков гексаферрита стронция и определены размеры анизотропных частиц. С увеличением температуры термообработки диаметр и толщина магнитных частиц увеличиваются: 30 нм×10 нм (550°C), 50 нм×13 нм (600°C), 110 нм×30 нм (650°C).

Публикации выпускника:

1. Zaytsev D.D., Kazin P.E., Trusov L.A., Kushnir S.E., Gravchikova E.A., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Synthesys of magnetic glass ceramics containing fine $SrFe_{12}O_{19}$ particle* // **Mendeleev Commun.**, 2004, № 4, p.171-173.
2. Зайцев Д.Д., Гравчи́кова Е.А., Казин П.Е., Гаршев А.В., Третьяков Ю.Д., Янзен М. *Получение магнитной стеклокерамики, содержащей гексаферрит стронция, путем кристаллизации стекла системы $Na_2O-SrO-Fe_2O_3-B_2O_3$* // **Неорганич. материалы**, 2006, т.42, № 3, с.373-377.
3. Гравчи́кова Е.А., Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Попов М.В., Третьяков Ю.Д., Янзен М. *Кристаллизация из стекла высокодисперсных частиц гексаферрита стронция, легированного оксидами лантана и кобальт* // **Неорганич. материалы**, 2006, т.42, №8, с.1007-1010.
4. Zaitsev D.D., Gravchikova E.A., Kazin P.E., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Glass-ceramic composites with strontium hexaferrite ultrafine particles in the $SrO-Fe_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ system* // **Int. J. of Applied Ceramics Technol.**, 2006, v.3, №4, p.279-283.
5. Гравчи́кова Е.А., Зайцев Д.Д. *Получение наночастиц гексаферрита стронция кристаллизацией стекла системы $Na_2O-B_2O_3-SrO-Fe_2O_3$* // **Международная конференция «Ломоносов-2004»**, Москва, апрель 2004, сборник тезисов, с.297-298.
6. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Gravchikova E.A., Trusov L.A., Kushnir S.E., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Preparation of magnetic glass-ceramics containing fine $SrFe_{12}O_{19}$ particles* // **7-th International Workshop «High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering»**, Moscow, June 2004, Book of abstracts, p.76.
7. Гравчи́кова Е.А., Зайцев Д.Д. *Получение магнитной стеклокерамики на основе гексаферрита стронция в системе $Na_2O-B_2O_3-SrO-Fe_2O_3$* // **Международная конференция «Ломоносов-2005»**, Москва, апрель 2005, сборник тезисов, с.414-415.
8. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Trusov L.A., Kushnir S.E., Gravchikova E.A., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Synthesis of magnetic composites, containing $SrFe_{12}O_{19}$ submicroparticles, from the oxide glasses* // **Moscow International Symposium on Magnetism**, Moscow, June 2005, Book of abstracts, p.671-672.
9. Зайцев Д.Д., Гравчи́кова Е.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. *Получение магнитной стеклокерамики, содержащей частицы $SrFe_{12}O_{19}$, в системе $SrO-Fe_2O_3-Na_2O-B_2O_3$* // **Международная конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, Воронеж, октябрь 2004, сборник тезисов, с.69-70.
10. Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Гравчи́кова Е.А., Третьяков Ю.Д., Янзен М. *Получение магнитных композитов, содержащих субмикро-и нановключения $SrFe_{12}O_{19}$ кристаллизацией стекла* // **Международная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»**, Кисловодск, сентябрь 2004, сборник тезисов, с.323-325.
11. Гравчи́кова Е.А., Зайцев Д.Д. *Получение наночастиц гексаферрита стронция кристаллизацией стекла системы $Na_2O-B_2O_3-SrO-Fe_2O_3$* // **Всероссийский симпозиум «Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем»**, Москва, апрель 2004, сборник тезисов, с.46.
12. Гравчи́кова Е.А., Зайцев Д.Д., Казин П.Е. *Получение магнитной стеклокерамики в системе $SrO-Fe_2O_3-Na_2O-B_2O_3$* // **Всероссийская конференция «XV Менделеевская школа-конференция молодых ученых»**, Волгоград, апрель 2005, сборник тезисов, с.26-27.
13. Гравчи́кова Е.А., Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. *Получение магнитной стеклокерамики, содержащей частицы $SrFe_{12}O_{19}$, в системе $SrO-Fe_2O_3-Na_2O-B_2O_3$* // **IV школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород, ноябрь 2004, сборник тезисов, с.12.
14. Гравчи́кова Е.А. *Получение магнитной стеклокерамики на основе гексаферрита стронция, путем кристаллизации боратно-силикатного стекла* // **XIII Международная**

- научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-06», Москва, апрель 2006, сборник тезисов, с.411-412.
15. Гравчикова Е.А., Зайцев Д.Д., Катаева Н.А., Губин С.П. *Выделение наночастиц ферритов путем растворения стеклокерамики и модифицирование их поверхности биополимерами* // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, Москва, июнь 2006, сборник тезисов, с.182-183.
 16. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Trusov L.A., Kushnir S.E., Gravchikova E.A., Tretyakov Yu.D. *Synthesys of SrFe₁₂O₁₂ or (La,Sr)MnO_(3-x) based magnetic composites from the oxide glasses* // **Structural chemistry of partially ordered system, nanoparticles and nanocomposites**, Saint-Petersburg, June 2006, Book of abstracts, p.40.
 17. Гравчикова Е.А., Вишняков Д.А., Зайцев Д.Д. *Синтез частиц гексаферритов стронция и бария из легкоплавких оксидных стекол* // **VI школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Москва, ноябрь 2006, сборник тезисов, с.4.
 18. Вишняков Д.А., Гравчикова Е.А., Зайцев Д.Д. *Фазовые соотношения в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂* // **VI школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Москва, ноябрь 2006, сборник тезисов, с.2.

Золь-гель синтез ион-кислородных проводников на основе силикатов и силикофосфатов со структурой апатита

Данцкер И.А.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Турова Н.Я., д.ф.-м.н., в.н.с. Стефанович С.Ю.

Ионные проводники с высокой проводимостью по кислороду широко изучаются сейчас как твердые электролиты в системах преобразования химической энергии природного газа в электричество. Основное требование к материалу твёрдого электролита - сочетание высокой подвижности ионов кислорода с химической и механической стойкостью при температурах порядка 1000°C. Этими свойствами обладают ортосиликаты РЗЭ и ЩЗМ с апатитоподобной структурой общей формулы $M^{II}_2Ln_8(SiO_4)_6O_2$ ($M^{II} = Ca, Sr, Pb$; $Ln = La, Pr, Nd, Gd, Er, Yb$). Для дальнейшего повышения их кислород-ионной проводимости с кристаллохимической точки зрения целесообразно использовать гетеровалентное замещение в анионной подрешётке, призванное «разрыхлить» структуру и, тем самым, облегчить транспорт ионов кислорода.

Основной задачей работы было проведение замещения атома Si в вышеуказанных составах и им подобных на атомы металлов – Mg, Ga, Zn и получение соответствующей керамики с помощью золь-гель метода, используя целлозольваты металлов. Попутно проводились исследования возможностей золь-гель метода для синтеза группы ортосиликатов состава $M^{II}_2Ln_8(SiO_4)_6O_2$ ($M^{II} = Ca, Sr, Pb$; $Ln = La, Pr, Nd, Gd, Er, Yb$) и близких им по строению силикатов и силикофосфатов РЗЭ со структурой типа апатита.

Было использовано два способа золь-гель синтеза: из нитратов металлов и ТЭОС в кислой и щелочной среде и из целлозольватов и ТЭОС. Обнаружено, что более гомогенный и устойчивый гель образуется во втором случае. В обоих способах из геля при термообработке получался аморфный ксерогель. При помощи РФА установлено, что кристаллизация ксерогеля начинается при $T = 900^\circ C$ и завершается при $T = 1100-1200^\circ C$. Всего синтезировано более 50 кристаллических образцов различных составов.

Для некоторых составов получена керамика с плотностью 92-97% от теоретической, исследованная методом импедансной спектроскопии. Близость проводимости полученных нами керамических образцов и монокристаллов свидетельствует о высоком качестве керамики. Время синтеза и спекания керамики по сравнению с твердофазным методом удалось снизить в несколько раз, а температуру спекания керамики на 200-300°C.

Найдено, что максимальной проводимостью обладает керамика состава $La_{9,6}Si_{5,7}Mg_{0,3}O_{26,1}$ ($1,1 \cdot 10^{-4}$ См/см при $T=600^\circ C$), что свидетельствует о наиболее благоприятных условиях для ионного транспорта в случае разупорядочения анионной подрешетки в апатитоподобных ортосиликатах.

Публикации выпускника:

1. Данцкер И.А., Тетерский А.В., Фурсина А.А., Саввин С.Н., Стефанович С.Ю., Турова Н.Я., Лазорьяк Б.И. *Электрические свойства апатитоподобных оксосиликатов при гетеровалентном легировании* // **Изв. АН, Сер. физическая** (в печати)
2. Starikova Z.A., Kessler V.G., Turova N.Ya., Dantsker I.A., Bobyljov A.P., Mit'yaev A.S. *Interaction of barium oxide and hydroxide with methanol. X-ray single crystal study of Ba(OH)₂ methanol solvates* // **Polyhedron**, 2006, v.25, p.2401-2406.
3. Данцкер И.А., Тетерский А.В., Фурсина А.А., Стефанович С.Ю., Турова Н.Я., Лазорьяк Б.И. *Кристаллохимическое конструирование, синтез и электрические свойства оксосиликатов со структурой апатита* // **9-й Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов»**, Ростов-на-Дону, 19-23 сентября 2006, сборник тезисов, т.2, с.147-149.

4. Данцкер И.А., Тетерский А.В. *Золь-гель синтез твердых электролитов на основе ортосиликатов и силикофосфатов со структурой апатита* // **V Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород, 18-22 ноября 2005, сборник тезисов, с.18.
5. Данцкер И.А. *Золь-гель синтез твёрдых электролитов на основе ортосиликатов и силикофосфатов со структурой апатита* // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006»**, Москва, 2006.

Экспериментальное и теоретическое изучение поведения галлия в теллуриде свинца

Дедюлин С.Н.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Штанов В.И., к.ф.-м.н., в.н.с. Зюбин А.С.

Теллурид свинца, легированный галлием, является перспективным материалом для длинноволновой оптоэлектроники. Интерес к нему не ослабевает, так как до настоящего времени не ясна природа возникающих в узком интервале концентраций легирующей примеси задержанной фотопроводимости и повышенной фоточувствительности материала. В литературе нет точных сведений о многих элементах Т-х-у фазовой диаграммы системы Pb-Ga-Te (не определены пределы растворимости галлия в теллуриде свинца по различным разрезам, области первичной кристаллизации фаз и т.д.), что затрудняет выбор условий получения фаз с необходимыми свойствами. Понимание механизма внедрения примеси галлия в решетку теллурида свинца позволит как управлять свойствами твердого раствора $Pb_{1-x}Ga_xTe$, так и обеспечить основу для поиска материалов с аналогичными свойствами.

Целью настоящей работы было уточнение Т-х-у фазовой диаграммы тройной системы Pb – Ga – Te в области $PbTe$ - $GaTe$ - Ga_2Te_3 и исследование механизма внедрения Ga в решетку теллурида свинца на основании анализа экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчетов *ab initio*. Объектом исследования настоящей работы являлись поликристаллические образцы $Pb_{1-x}Ga_xTe$ с содержанием GaTe до 3 мол.% и многофазные образцы в области составов $PbTe$ - $GaTe$ - Ga_2Te_3 , полученные сплавлением в вакуумированных и запаянных ампулах теллуридов свинца и галлия. Часть сплавов отжигалась при различных температурах с заданным отклонением от стехиометрии в твердом растворе $Pb_{1-x}Ga_xTe$.

Определение координат поверхности ликвидуса и невариантных равновесий проводилось методом ДТА, поверхности солидуса – измерением термоЭДС, микротвердости, с помощью РФА, оптической и электронной микроскопии, анализом состава первых выпавших кристаллов. С помощью квантово-химических расчетов *ab initio* (DFT, B3LYP) в рамках кластерного подхода исследовано внедрение галлия в идеальную и дефектную решетку PbTe. Методом позитронной спектроскопии определялся характер изменений вида и концентрации отрицательно заряженных точечных дефектов в твердом растворе $Pb_{1-x}Ga_xTe$ от концентрации галлия.

По результатам исследования и с использованием литературных данных построены изотермические сечения поверхности ликвидуса на Т-х-у фазовой диаграмме системы Pb – Ga – Te в области $PbTe$ - $GaTe$ - Ga_2Te_3 , определены поля первичной кристаллизации фаз и границы области гомогенности твердого раствора $Pb_{1-x}Ga_xTe$ по разрезу $PbTe$ - $GaTe$ при температурах выше 650К. В интервале концентраций до 1 мол.% GaTe установлены немонотонные изменения термоЭДС, микротвердости и отрицательно заряженных атомных дефектов от состава твердого раствора, согласующиеся между собой. Квантово-химическим моделированием определено энергетически выгодное строение атомных дефектов, образующихся в решетке теллурида свинца при внедрении в нее галлия. Предложена модель встраивания атомов галлия в решетку PbTe.

Публикации выпускника:

1. Зюбин А.С., Дедюлин С.Н., Штанов В.И., Яшина Л.В. *Моделирование структуры, электронного строения и свойств примесных дефектов с участием германия в теллуриде свинца* // **Ж. неорганич. химии**, 2007, в печати.
2. Зюбин А.С., Дедюлин С.Н., Яшина Л.В., Штанов В.И. *Моделирование химических сдвигов основных электронных уровней в кристаллическом PbTe с примесью Ge* // **Ж. неорганич. химии**, 2007, в печати.

3. Zyubin A.S., Dedyulin S.N., Shtanov V.I. *Ab initio modeling of Ge behaviour in PbTe semiconductor* // **Second conference of the Asian Consortium for computation materials science «ACCMS-2»**. Novosibirsk, July 14-16, 2004, Abstracts, p.173.
4. Дедюлин С.Н. *Квантово-химическое моделирование поведения Ge в PbTe* // **IV школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород, 9-23 ноября 2004 г., тезисы докладов, с.14.
5. Дедюлин С.Н. *Поведение примеси германия в теллуриде свинца* // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005»**, секция Химия, Москва, 12-15 апреля 2005, сборник тезисов, т.2, с.78.
6. Дедюлин С.Н. *Влияние примеси галлия на механические и электрофизические свойства теллурида свинца* // **Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006»**, секция Химия, Москва, 12-15 апреля 2006, сборник тезисов, т.2, с.111.

Особенности формирования оксо- и гидроксосоединений иттрия, получаемых методами «мягкой химии»

Дмитриев А.В.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Иванов В.К., к.х.н., н.с. Баранчиков А.Е.

Оксид иттрия является многофункциональным материалом и привлекает внимание исследователей в связи с высокой температурой плавления, химической устойчивостью и отсутствием фазовых переходов в широком диапазоне температур. Материалы на основе оксида иттрия могут быть использованы в качестве барьерных, термоизоляционных, нагревательных, оптических материалов.

Целью настоящей работы явилась разработка методов синтеза высокодисперсных порошков оксида иттрия из водных растворов с использованием гидротермального, ультразвукового и микроволнового воздействий.

В работе использовали следующие методы анализа: рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, термогравиметрический анализ с масс-спектрометрией отходящих газов, метод динамического светорассеяния.

В ходе работы было проведено систематическое исследование влияния условий осаждения из водных растворов нитрата иттрия на микроморфологию и фазовый состав синтезируемых из водных растворов иттрий-содержащих порошков. Показано, что при проведении осаждения в присутствии аммиака формируются осадки плохо закристаллизованного гидроксонитрата иттрия валового состава $Y(OH)_{2.53}(NO_3)_{0.47} \cdot 0.16H_2O$, состоящие из сильноагрегированных частиц неправильной формы размером от 100 до 500 нм. С другой стороны, в результате осаждения в присутствии мочевины образуется рентгеноаморфный гидроксокарбонат иттрия $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$, микроморфология которого характеризуется наличием относительно слабо агрегированных частиц сферической формы размером 300–400 нм. Установлено, что введение поверхностно-активных веществ (ПЭГ-400), по-видимому, не позволяет изменить микроморфологию порошка, осаждаемого в присутствии мочевины. Увеличение концентрации раствора нитрата иттрия, а также использование микроволнового излучения для нагрева раствора, позволяет заметно снизить средний размер формирующихся индивидуальных частиц осадка и, в СВЧ-поле, снизить степень их агрегированности.

Показано, что гидротермальная обработка не приводит к заметному изменению микроморфологии и фазового состава обрабатываемых осадков, в то время как в условиях гидротермально-ультразвуковой обработки удается получить кристаллические продукты: обработка $Y(OH)_{2.53}(NO_3)_{0.47} \cdot 0.16H_2O$ в таких условиях приводит к формированию достаточно крупных (размером до нескольких мкм) сильно анизотропных кристаллов $Y_4O(OH)_9(NO_3)$ с хорошо выраженной огранкой, а обработка $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$ приводит к формированию относительно крупных пластинчатых кристаллов гидроксокарбоната иттрия $Y(OH)CO_3$.

Установлено, что микроморфология оксида иттрия, получаемого при термическом отжиге прекурсоров с различной химической предысторией, полностью определяется микроморфологией исходного осадка и не зависит от условий проведения термообработки (температура и скорость нагрева).

Публикации выпускника:

1. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Дмитриев А.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П., Третьяков Ю.Д., Осико В.В. *Химические превращения основных нитратов иттрия в условиях гидротермально-ультразвуковой обработки // Ж. неорганич. химии*, 2006, т.51, №11, с.1797-1803.

2. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Дмитриев А.В. *Химические превращения основных нитратов иттрия в условиях гидротермальнор-ультразвуковой обработки* // **6-й Международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, Астрахань, 22–25 ноября 2006, сборник тезисов, АС-7.

Синтез интеркалированных соединений графита с платиновыми комплексами и получение на их основе углерод-платиновых материалов

Дунаев А.В.

Руководитель: к.х.н., в.н.с. Архангельский И.В.

Одним из методов, позволяющим осуществить синтез частиц нанометрового размера, является метод матричной изоляции, в котором наночастицы одного вещества формируются в упорядоченной матрице другого. Достаточно удобной матрицей для внедрения различных веществ является графит. Благодаря своей слоистой структуре он обладает уникальной способностью образовывать так называемые соединения внедрения в графит (СВГ). При внедрении интеркалята в графитовую матрицу происходит увеличение расстояния между соседними графитовыми слоями сопровождающееся перераспределением электронной плотности и последующим внедрением в расширенное межплоскостное пространство молекул внедряемого вещества, которые образуют мономолекулярный слой.

Целью данной работы было исследование процесса образования соединений внедрения в графит гексахлороплатиновой кислоты и получения на их основе углеродных материалов, содержащих наночастицы платины.

Для синтеза соединений внедрения с гексахлороплатиновой кислотой было предложено два различных метода: обменное взаимодействие СВГ с внедренной азотной кислотой (нитрат графита) с расплавом гидрата гексахлороплатиновой кислоты и электрохимическое окисление графита в расплаве гексахлороплатиновой кислоты. В дальнейшем как наиболее перспективный был выбран метод обменного взаимодействия. Синтезирован спектр соединений внедрения.

По данным РФА установлено, что во всех СВГ слой интеркалята содержится в каждом втором межслоевом промежутке графитовой матрицы, толщина слоя интеркалята в данных образцах находится в прямой зависимости от содержания азотной кислоты в исходном нитрате графит. Методами ТГ и ТГ с ИК анализом выделяющихся газов определено количественное отношение платина-углерод в образцах, показано, что замещение молекул азотной кислоты в графитовых галереях происходит не полностью, в образующихся соединениях в одном и том же межслоевом пространстве сосуществуют как молекулы азотной кислоты, так и платиновые комплексы. Для установления структуры внедряемого платинового комплекса проведен анализ образцов методами XANES и спектроскопии КР. Установлено, что ион платины имеет степень окисления +4 и находится в октаэдрическом окружении атомов хлора.

Для получения терморасширенного графита с нанокластерами платины на поверхности, синтезированные соединения подвергались одновременному вспениванию (быстропротекающий процесс испарения вещества из межслоевого пространства, сопровождающийся значительным увеличением межслоевого расстояния) и восстановлению в газообразной среде водорода. С помощью метода ДСК установлено, что за счет присутствия совнедренной азотной кислоты процесс протекает при достаточно низких температурах 120-200°C. Методом СЭМ показано критическое влияние температуры восстановления на размер кластеров платины, обуславливающее важность достижения низких температур восстановления. Оптимальные условия восстановления: время и температура определены методам РФА и СЭМ.

Полученные углерод-платиновые материалы диспергировались путем последовательных механического и ультразвукового воздействий. Испытание каталитических свойств проводилось путем формирования каталитических слоев водородно-воздушного топливного элемента и испытания его мощностных характеристик.

Публикации выпускника:

1. Дунаев А.В., Сорокина Н.Е., Максимова Н.В., Авдеев В.В. *Электрохимическое поведение пирографита в неводных растворах $FeCl_3$* // **Неорганич. материалы**, 2005, т.41, №2, с.170-176.
2. Shornikova O.N., Dunaev A.V., Maksimova N.V., Avdeev V.V. *Synthesis and properties of ternary GIC with iron or copper chlorides* // **J. Phys. Chem. Solids**, 2006, v.67, №5-6, p.1193-1197.
3. Дунаев А.В., Архангельский И.В., Добровольский Ю.А., Авдеев В.В., Алдошин С.М. *Получение материала для формирования каталитически активного покрытия для газодиффузионных слоев, заявка на патент.*
4. Смирнова Т.Н., Саввин С.Н., Дунаев А.В., Рогачева А.Е., под ред. Архангельского И.В. *Низкотемпературные топливные элементы с протонпроводящей полимерной мембраной: теоретические основы, материалы и конструкции, Учебно-методическое пособие*, 2006, Москва, МГУ.
5. Саввин С.Н., Дунаев А.В., Смирнова Т.Н., Лысков Н.В., под ред. Добровольского Ю.А. *Сборка и тестирование топливного элемента с протонпроводящей полимерной мембраной, Учебно-методическое пособие*, 2006, Москва, МГУ.
6. Лешин В.С., Дунаев А.В., Сорокина Н.Е. *Анодное окисление графита в растворах H_2SO_4 - CH_3COOH* // **Международная конференция «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики»**, Саратов, 2002, сборник тезисов, с.91.
7. Дунаев А.В., Подгорнов К.В., Шорникова О.Н., Сорокина Н.Е., Авдеев В.В. *Электрохимический синтез соединений внедрения $FeCl_3$ в графит* // **Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»**, Москва, 2003, сборник тезисов, с.97.
8. Дунаев А.В., Максимова Н.В., Коробков В.И., Мандругин А.А. *Радионуклидная диагностика соединений внедрения в графит с хлоридом железа (III) и уксусной кислотой* // **Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»**, Москва, 2004, сборник тезисов, с.98.
9. Shornikova O.N., Dunaev A.V., Maksimova N.V., Avdeev V.V. *Synthesis and properties of GIC with transition metallic chlorides* // **13th International symposium on intercalation compounds**, France, 2005, book of abstracts, p.33.
10. Дунаев А.В. *Получение наночастиц платины в графитовой матрице* // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006»**, Москва, 2006, материалы конференции, с.417.
11. Дунаев А.В., Архангельский И.В. *Электрохимический синтез соединений внедрения в графит с платиновыми комплексами* // **Фундаментальные проблемы ионика твердого тела**, Черноголовка, 2006, сборник тезисов, с.295.
12. Дунаев А.В., Букалов С.С. *Исследование углеродного волокна, полученного высокотемпературной термомеханической обработкой полиакрилонитрильной нити (ПАН-нити), методами спектроскопии КР и рентгеновской дифракции* // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, Москва, 2006, сборник тезисов, с.184.
13. Дунаев А.В., Архангельский И.В. *Формирование каталитических слоев на основе графитовых материалов содержащих наночастицы платины* // **Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»**, Москва, 2006, сборник тезисов, с.79.

Синтез, структура и свойства твёрдого раствора $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

Иткис Д.М.

Руководитель: чл.-корр. РАН Гудилин Е.А.

Открытые в 1975 году манганиты $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ с родственной перовскиту структурой $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ недавно привлекли внимание как КМС-материалы, обладающие рядом особенностей функциональных и фундаментальных физических свойств: электрофизические и магнитные характеристики этих соединений в существенной мере зависят от условий получения материалов, на их основе; механизм собственного магнетосопротивления (МС) для этих фаз не может быть объяснен в рамках «классической» модели двойного обмена, а температурная стабильность эффекта МС выше, чем в других манганитах, что улучшает перспективы практического использования.

В данной работе исследована термическая стабильность фаз $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ($x = 0 - 1.5$) на воздухе и в атмосфере кислорода; в координатах состав (x) – температура (T) построена схема фазовых соотношений для данного твёрдого раствора при 1 атм кислорода. Для интенсификации взаимодействия между компонентами при получении керамики химически гомогенизированные оксидные прекурсоры подвергались механоактивации и прессованию при повышенной температуре. Эта методика не только позволяет получать однофазные образцы с $x = 0 - 1.5$ в широком диапазоне температур, но и дает возможность контролировать микроструктуру керамики. На примере керамики $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ показана прямая корреляция между микроструктурными характеристиками и значением МС, что свидетельствует о существенном вкладе туннельного МС; получены керамические образцы с рекордными для данного класса значениями МС (до -65% при 35К в поле 5 Тл, что в два раза превышает ранее опубликованные результаты для данной системы).

С помощью методов рентгеновской и нейтронной порошковой дифракции было показано, что в структуре $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ возможно антиструктурное разупорядочение атомов меди. Переход части (до 5%) атомов меди в несвойственные им октаэдрические позиции в наибольшей степени проявляется при высоких температурах синтеза, что, видимо, связано с энтропийным фактором. В результате повышение температуры синтеза приводит к увеличению параметра элементарной ячейки и уменьшению температуры магнитного упорядочения в системе. В то же время, спекание (синтез) синтез при повышенных температурах ($\sim 950^\circ\text{C}$) способствует формированию высокоплотных образцов с размером зерен до нескольких десятков микрон, обладающих низкой пористостью и большой площадью межзеренных контактов.

Данные низкотемпературной нейтронной дифракции и измерений на SQUID-магнетометре позволили построить модель магнитной структуры для $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$. Магнитные моменты различных ионов внутри каждой из подрешеток В и С в структуре $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ антинаправлены, в то время как суммарные моменты В и С сонаправлены. Предложенная модель хорошо согласуется с результатам измерений магнитных свойств образцов с разупорядоченными ионами меди.

Публикации выпускника:

1. Померанцева Е.А., Иткис Д.М., Пресняков И.А., Гудилин Е.А., Хестер Дж., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. *Локальная структура каркасных манганитов $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ и $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$* // Доклады Академии Наук, 2002, т.387, №2, с.207-212.
2. Померанцева Е.А., Иткис Д.М., Гудилин Е.А., Макарова М.В., Лобанов М.В., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. *Синтез и свойства твёрдого раствора $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ с колоссальным магнетосопротивлением* // Доклады Академии Наук, 2003, т.388, №3, с.33-37.

3. Pomerantseva E.A., Itkis D.M., Goodilin E.A., Noudem J.G., Lobanov M.V., Greenblatt M., Tretyakov Yu.D. *Homogeneity field and magnetoresistance of the $\text{Ca}(\text{Mn},\text{Cu})_7\text{O}_{12}$ solid solution prepared in oxygen* // **J. of Materials Chemistry**, 2004, v.14, p.1150-1156.
4. Itkis D.M., Goodilin E.A., Pomerantseva E.A., Lobanov M.V., Greenblatt M., Sivov R.B., Noudem J.G., Tretyakov Yu.D. *Processing-dependent CMR Properties of $\text{Ca}(\text{Cu},\text{Mn})_7\text{O}_{12}$ Manganites* // **Mendeleev Commun.**, 2004, v.4, p.153-155.
5. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А., Перышков Д.В., Иткис Д.М. *Структурные и микроструктурные особенности функциональных материалов на основе купратов и манганитов* // **Успехи химии**, 2004, т.73, №9, с.954-973.
6. Goodilin E.A., Pomerantseva E.A., Krivetsky V.V., Itkis D.M., Hester J., Tretyakov Yu.D. *A simple method of growth and lithiation of $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ whiskers* // **J. of Materials Chemistry**, 2005, v.15, p.1614-1620.
7. Itkis D.M., Goodilin E.A., Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Sinitskii A.S., Tretyakov Y.D. *Preparation-dependent properties of $\text{Ca}(\text{Mn},\text{Cu})_7\text{O}_{12}$ CMR materials* // **Solid State Commun.**, 2006, v.139, p.380-385.
8. Померанцева Е.А., Иткис Д.М., Пресняков И.А., Гудилин Е.А., Хестер Дж., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. *Локальная структура каркасных манганитов $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ и $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$* // **Вестник Воронежского государственного технического университета**, 2002, т.1.12.
9. Померанцева Е.А., Иткис Д.М., Гудилин Е.А., Макарова М.В., Лобанов М.В., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. *Синтез и свойства твердого раствора $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ с колоссальным магнетосопротивлением* // **Вестник Воронежского государственного технического университета**, 2002, т.1.12.
10. Иткис Д.М. *Локальная структура каркасных манганитов $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$ и $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$* // **VIII Международная конференция «Мессбауэровская спектроскопия и ее применения»**, Санкт-Петербург, июль 2002.
11. Иткис Д.М., Померанцева Е.А., Гудилин Е.А. *Синтез и свойства твердого раствора $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ с колоссальным магнетосопротивлением* // **Международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, Астрахань, октябрь 2002.
12. Pomerantseva E.A., Itkis D.M., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. *Magnetoresistivity in the $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ Solid Solution* // **9th European Conference of Solid State Chemistry**, Штутгарт, Германия, 3-6 сентября 2003.
13. Pomerantseva E.A., Itkis D.M., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. *Low-Field Colossal Magnetoresistance in $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ Solid Solution: a Synthesis Technique and Magnetic Behavior* // **IV European Congress Chemical Engineering**, Гранада, Испания, 21-25 сентября 2003.
14. Майорова А.Ф., Мудрецова С.Н., Гудилин Е.А., Иткис Д.М. *Термоаналитические исследования сложных манганитов с перспективными функциональными свойствами* // **Герасимовские чтения**, Москва, 29-30 сентября 2003.
15. Иткис Д.М., Померанцева Е.А., Гудилин Е.А. *Магнитные и магнеторезистивные характеристики $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$* // **V международная конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, Воронеж, 2-5 октября 2004.
16. Goodilin E.A., Itkis D.M., Pomerantseva E.A., Tretyakov Yu.D., Lobanov M.V., Greenblatt M., Noudem J. *Synthesis, Structure and Properties of $\text{Ca}(\text{Cu},\text{Mn})_7\text{O}_{12}$ CMR Manganites* // **VII Conference «High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering»**, Москва, 20-25 июня 2004.
17. Иткис Д.М. *Синтез и магнеторезистивные свойства манганитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$* // **III Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Дубна, 26-29 сентября 2003.

18. Иткис Д.М. Синтез и исследование свойств медьсодержащих манганитов $\text{Ca}(\text{Mn}, \text{Cu})_7\text{O}_{12}$ с эффектом колоссального магнетосопротивления // **13-ая Менделеевская школа-конференция студентов-химиков**, Москва, ноябрь 2002.
19. Иткис Д.М., Померанцева Е.А., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. Синтез и магнеторезистивные свойства манганитов $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ // **Международная конференция студентов и аспирантов «Ломоносов-2003»**, Москва, 2003.
20. Иткис Д.М., Померанцева Е.А., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д., Балагуров А.М., Ноудем Ж. Изучение магнитных и транспортных характеристик $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ // **Международная конференция студентов и аспирантов «Ломоносов-2004»**, Москва, 2004.
21. Иткис Д.М. Изучение магнитных и магнеторезистивных свойств манганитов $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ // **IV школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород, 29-30 сентября 2003.

Синтез и свойства мезопористого диоксида титана

Колесник И.В.

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

Мезопористые оксиды переходных элементов привлекают внимание ученых благодаря своим уникальным каталитическим и адсорбционным свойствам. Оксид титана считается перспективным каталитическим материалом, а также может быть использован в хроматографии. Для применения оксида титана такие параметры, как пористость, удельная площадь поверхности, степень кристалличности и соотношение содержаний кристаллических модификаций (анатаза, рутила, брукита).

Одним из способов получать материалы с порами заданного размера и формы является темплатный синтез. Этот подход был связан с использованием в качестве темплата мицелл, образуемых в растворе при взаимодействии амфифильных органических молекул и полигидоксокомплексов металла, образовавшихся в результате гидролиза. При этом получается аморфный гидратированный оксид, в структуре которого находятся мицеллы темплата, а при удалении органической составляющей образуются поры, размеры и форма которых повторяют размер мицелл. Однако синтез мезопористых оксидов сопряжен с рядом трудностей, связанных со слишком быстрым гидролизом прекурсоров или разрушением мезопористой структуры при удалении темплата. Поэтому целью данной работы было получение мезопористого оксида титана методом темплатного синтеза и выявление взаимосвязи между параметрами синтеза, фазовым составом и удельной площадью поверхности полученных образцов, а также изучение их фотокаталитической активности на примере окисления метилового оранжевого.

Образцы синтезировали путем гидролиза соединений титана ($Ti(O^iPr)_4$, $Ti(O^nBu)_4$, $TiO(NO_3)_2$, $TiCl_4$) в водно-спиртовых растворах (вода-этанол, вода-метанол) при различных значениях pH. В качестве темплатов были использованы бромид цетилтриметиламмония ($C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$) и полиэтиленоксид триблок сополимер ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$). Часть образцов подвергали ультразвуковому воздействию. Удаление темплата проводили путем отжига в токе кислорода при 180-600°C.

Полученные образцы охарактеризованы методами РФА, ТГ, ДТА, ПЭМ, дифракции рентгеновского излучения на малых углах, капиллярной конденсации азота при 77 К, ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения в УФ- и видимой областях спектра. Определены оптимальные условия синтеза, позволяющие получать мезопористый TiO_2 с удельной площадью поверхности до 580 м²/г. Показано, что ультразвуковое воздействие способствует формированию сравнительно более прочной структуры, которая не разрушается при удалении темплата. С точки зрения фазового состава образцы содержат анатаз, его смесь с рутилом или брукитом, или смесь всех трех фаз.

Фотокаталитическую активность синтезированных образцов исследовали в модельной реакции разложения метилового оранжевого в водных суспензиях TiO_2 под действием УФ-излучения (240-320 нм). Были установлены корреляции фотокаталитической активности с микроморфологией и условиями синтеза оксида титана.

Публикации выпускника:

1. Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Mesoporous Molecular sieves for the preparation of magnetic nanowires arrays // Advanced Engineering materials*, 2005, v.7, №4, p.213-217.
2. Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Lukashin A.V., Goernert P., Maksimov Yu.V., Suzdalev I.P., Tretyakov Yu.D. *Iron-containing nanocomposites based on mesoporous aluminosilicates // Progress in Solid State Chemistry*, 2005, №33, p.171-178.

3. A.A. Eliseev, K.S. Napolskii, I.V. Kolesnik, Yu.V. Kolenko, A.V. Lukashin, P. Goernert, Yu.D. Tretyakov. *Mesoporous aluminosilicates as a host and reactor for preparation of ordered metal nanowire* // **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.
4. И.В. Колесник, А.А. Елисеев, А.П. Малахо, А.В. Гаршев, В.П. Тарасов, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков. *Синтез мезопористых алюмосиликатов с высоким содержанием алюминия* // **Доклады Академии Наук, серия химическая**, 2004, т.395, №6, с.776-780.
5. Andrei A. Eliseev, Irina V. Kolesnik, Alexey V. Lukashin, Roman V. Vasiliev, Yuri D. Tretyakov. *Nanoparticles separation by mesoporous molecular sieves* // **Mendeleev Communications**, 2004, №4, p.173-174.
6. И.В. Колесник, А.А. Елисеев, А.В. Гаршев, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков. *Синтез наночастиц серебра в матрицах мезопористых алюмосиликатов с высоким содержанием алюминия* // **Изв. Акад. Наук, серия химическая**, 2004, №11, с.2391-2394.
7. К.С. Напольский, И.В. Колесник, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, А.А. Вертегел, Ю.Д. Третьяков. *Синтез нитевидных наночастиц железа в матрице мезопористого диоксида кремния* // **Доклады Академии Наук, серия химическая**, 2002, т.386, №2, с.207-210.
8. Kolesnik I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., *Synthesis of mesoporous titania with high surface area and semicrystalline anatase walls* // **7-th International Conference Solid State Chemistry-2006**, Pardubice, Czech Republic, 24-29 September 2006, Book of abstracts, p. 151.
9. Колесник И.В. *Синтез и свойства мезопористого оксида титана с высокой удельной площадью поверхности* // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006»**, Москва, 2006, сборник тезисов, с.428-429.

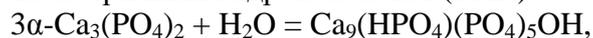
Получение химически связанных компактных биоматериалов на основе фосфатов кальция

Кузнецов А. В.

Руководители: к.х.н., асс. Вересов А.Г., к.х.н., доц. Путляев В. И.

Восстановление и замена костной ткани – одна из задач, которую необходимо решить для улучшения качества и продолжительности жизни человека. Для восстановления дефектов кости используют искусственные материалы на основе фосфатов кальция (керамика, композиты, цементы). Остеозамещающие материалы нового поколения должны обладать развитой пористой микроструктурой. Желательно, чтобы ортопедические биоматериалы резорбировались в организме по мере замещения растущей костной тканью и в то же время выполняли опорную функцию. В свете этих требований перспективными представляются кальций-фосфатные цементы. Технология низкотемпературного компактирования особенно привлекательна из-за возможности создания объемного материала *in situ*. Однако основным недостатком цементов - низкий уровень механических свойств (прочности), препятствует широкому внедрению данного класса биоматериалов.

Целью данной работы было получение резорбируемых химически связанных компактных материалов на основе трикальциевого фосфата. Объектом исследования в данной работе был выбран α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (трикальциевый фосфат, ТКФ), при гидролизе превращающийся в нестехиометричный гидроксипатит (ГАП):



и компактные материалы на его основе.

В рамках настоящего исследования решали следующие задачи: 1) получение однофазного α -ТКФ (высокотемпературной фазы, активной в реакции гидролиза), 2) разработка методов упрочнения химически связанных материалов на его основе, 3) исследование влияния условий получения материалов на их прочностные характеристики (статическую прочность на сжатие и кратковременную ползучесть).

Было изучено влияние нестехиометрии по Ca/P, примесей, скорости закалки образцов ТКФ на получение однофазного продукта. В качестве примеси, стабилизирующей высокотемпературную α -форму ТКФ, был выбран кремний (0.5 вес. %). Гидролитическая активность порошков кремнийсодержащего ТКФ была изучена при 100°C. Компактные образцы химически связанных биоматериалов были получены прессованием суспензий ТКФ при 400 МПа и последующим отверждением в водной среде при 40, 60, 80°C. Полное превращение ТКФ \rightarrow ГАП происходит в течение трёх суток при физиологической температуре, и менее чем за сутки в случае повышенных температур. На основании механических испытаний были сделаны выводы о положительном влиянии добавок, вводимых на этапе приготовления пасты (золь SiO_2 , раствор биополимеров желатина и хитозана, цитрата натрия), на механические характеристики образцов. В ряде случаев значения прочности на сжатие полученных в данной работе материалов превышали 100 МПа, что сопоставимо с прочностными характеристиками кортикальной кости. Синтезированные материалы обладают микроструктурой, состоящей из пластинчатых (размер в плоскости около 1 мкм) и игольчатых кристаллов ГАП (размером порядка 650 нм).

В работе применялись следующие методы исследования: РФА, РЭМ/РСМА, химический анализ АЭС (ИСП), ИК-спектроскопия, динамическое светорассеяние, ионометрия растворов, а также механические испытания компактных образцов.

Публикации выпускника:

1. Третьяков Ю.Д., Соин А.В., Кузнецов А.В., Пулькин М.Н., Вересов А.Г., Путляев В.И. *Кальций-фосфатные биоматериалы: путь к биоактивности пролегает через анионную*

- модификацию химического состава // **Технологии живых систем**, 2005, т.2, №1,2, с.11-17.
2. Ковалева Е.С., Кузнецов А.В., Соин А.В., Вересов А.Г. *Исследование биоактивности материалов с использованием модельных сред* // **Вестник молодых ученых МГУ**, 2005, №2, с.221-225.
 3. Ковалева Е.С., Кузнецов А.В., Соин А.В., Вересов А.Г. *Исследование биоактивности материалов с использованием модельных сред* // **Доклады академии наук**, 2005, т.405, №1, с.1-4.
 4. Plokhikh N., Soин A., Kuznetsov A., Veresov A., Putlayev V., Tretyakov Yu. *Synthesis of silicon-substituted hydroxylapatite* // **Mendeleev Communications**, 2004, №4, p.178-179.
 5. Veresov A., Sinitsina O., Kuznetsov A., Putlyaev V., Ravaglioli A., Krajewski A., Mazzocchi M. *Calcium silicate - phosphates cements loaded with gentamycin sulphate* // **8th Annual Seminar & Meeting «Ceramics, cells and tissues»**, Faenza, Italy, March 2003.
 6. Кузнецов А.В. *Исследование силикофосфатов кальция в системе $Ca_2SiO_4-Ca_3(PO_4)_2$* // **X Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2003»**, Москва, апрель 2003, сборник тезисов, с.395.
 7. Veresov A., Sinitsina O., Putlyaev V., Kuznetsov A., Tretyakov Yu. *Novel calcium silicophosphate cements* // **9th European conference on solid state chemistry**, Stuttgart, Germany, September 2003, Book of abstracts, P 225.
 8. Кузнецов А.В. *Синтез и исследование карбонатсодержащего гидроксилатапата* // **XI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2004»**, Москва, апрель 2004, сборник тезисов, с.312-313.
 9. Кузнецов А.В. *Синтез и исследование карбонатсодержащего гидроксилатапата* // **Всероссийский симпозиум «Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем»**, Москва, апрель 2004, сборник тезисов, с.68.
 10. Кузнецов А.В. *Исследование силикофосфатов кальция в системе $Ca_2SiO_4-Ca_3(PO_4)_2$* // **XIV Менделеевская школа-конференция студентов-химиков**, Иваново, май 2004.
 11. Plokhikh N., Soин A., Kuznetsov A., Veresov A., Putlyaev V., Tretyakov Yu. *Synthesis of silicon-substituted hydroxylapatite* // **7th International Workshop «High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering»**, Moscow, June 2004, Book of abstracts, P 96.
 12. Кузнецов А.В. *Синтез и анализ биоактивности карбонатсодержащего гидроксилатапата* // **IV школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород, ноябрь 2004, сборник тезисов, с.30.
 13. Кузнецов А.В. *Синтез и анализ биоактивности карбонатсодержащего гидроксилатапата* // **XII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2005»**, Москва, апрель 2005, сборник тезисов, с.447-448.
 14. Кузнецов А.В., Вересов А.Г., Путляев В.И. *Синтез порошков карбонат-замещенного гидроксилатапата с регулируемой биорезорбируемостью* // **V школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород, ноябрь 2005, сборник тезисов, с.41.
 15. Кузнецов А.В. *Цементные материалы на основе полиакрилатов алюминия* // **XIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006»**, Москва, апрель 2006, сборник тезисов, с.434.
 16. Veresov A., Kuznetsov V., Kuznetsov A., Putlyaev V., Tretyakov Yu., Ravaglioli A., Krajewski A., Mazzocchi M. *Cements as «cold ceramics» materials: from composition to strength* // **10th Annual Seminar & Meeting: Materials for scaffolding of biologically engineered systems**, Faenza, Italy, May 2006, Book of abstracts, p.55.
 17. Кузнецов А.В., Вересов А.Г., Баринов С.М. *Влияние различных условий синтеза на морфологию ГАП при использовании ультразвукового воздействия* // **3 Школа-**

конференция молодых ученых по химической синергетике, Москва, июль 2006, сборник тезисов, с.187-188.

18. Кузнецов А.В., Фомин А.С., Фадеева И.В., Вересов А.Г., Баринов С.М. *Морфология гидроксиапатита, синтезированного при ультразвуковом воздействии* // **Всероссийское совещание «Биокерамика в медицине»**, Москва, ноябрь 2006, сборник тезисов, с.17-18.
19. Кузнецов А.В., Ларионов Д.С., Вересов А.Г., Путляев В.И. *Получение биорезорбируемой кальций фосфатной реакционно-связанной керамики повышенной прочности* // **VI школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Москва, ноябрь 2006, сборник тезисов, с.14.
20. Кузнецов А.В., Фомин А.С., Фадеева И.В., Вересов А.Г., Баринов С.М. *Морфология гидроксиапатита, синтезированного при ультразвуковом воздействии* // **VI школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Москва, ноябрь 2006, сборник тезисов, с.13
21. Alexander G. Veresov, Alexander V. Kuznetsov, Valery I. Putlayev, Alexander Stepuk, Kamilla G. Agahi and Vladimir N. Kuznetsov. *Strength Calcium Phosphate Cements* // **MRS Fall Meeting 2006**, Boston, USA, November 2006, program book, P.305.

Смачивание границ зёрен в системе Zn-Sn: морфология, термодинамика и кинетика

Мурашов В.А.

Руководитель: к.х.н., с.н.с., Проценко П.В.

Одной из причин ухудшения механических свойств и разрушения конструкционных материалов могут быть процессы травления или смачивания границ зёрен при взаимодействии с расплавом. Потеря прочности поликристалла при его контакте с жидкой фазой носит название жидкометаллического охрупчивания. Даже при отсутствии внешних напряжений скорость образования жидкой прослойки может достигать нескольких микрон в секунду (система Al-Ga), чаще десятые доли микрона в секунду (системы Zn-Ga, Cu-Bi). В большинстве систем формируются канавки с равновесным двугранным углом со скоростью 1-100 микрон в час.

Величина двугранного угла, образующего при контакте жидкой фазы с границами зёрен определяется соотношением свободной межфазной энергией и энергией границ зёрен. Экспериментальное определение двугранного угла может служить для определения величины межзёренной энергии при условии постоянства межфазной энергии и выявления зависимости межзёренной энергии от геометрических характеристик зёрен.

В последнее время интенсивно изучаются так называемые фазовые переходы на границах зёрен. В частности, было показано, что фазовые переходы на границах зёрен приводят к резкому изменению таких свойств границ зёрен, как диффузионная проницаемость, энергия, прочность, подвижность.

Целью данной работы является изучение закономерностей жидкометаллического травления границ зёрен на примере системы Zn-Sn в широком температурном интервале.

Процессы, происходящие на межфазных границах, сильно зависят от величины межзёренной энергии, поэтому эксперименты на поликристаллах дают усреднённые значения как скорости внедрения расплава, так и величин двугранного угла. Эксперименты по определению кинетики внедрения расплава олова вдоль границ зёрен цинка проводились на границах наклона с углом разориентации 16° бикристаллов цинка. Температура отжига выбиралась из температурной зависимости двугранного угла цинка. После отжига образцы исследовались с помощью оптической и электронной микроскопии. Показано, что кинетика внедрения расплава олова описывается параболическим законом. Выдвинуто предположение о переходе от кинетического режима травления к диффузионному.

Для определения температуры фазового перехода травление-смачивание использовались бикристаллы олова со специальными границами $\Sigma 5$ и $\Sigma 17$, которые приводились в контакт с цинком и затем отжигались в течение 15 минут в температурном интервале 202 – 227 °С. Обнаружен переход травление-смачивание, происходящий на обеих границах при температуре ≈ 212 °С.

В работе была предпринята попытка установления зависимости межзёренной энергии цинка от геометрических характеристик зёрен (положение плоскости границы и угла разориентации базисов соседних зёрен). Сплав Zn-5%Sn отжигался при температуре 210 °С выше температуры эвтектики и затем подвергался закалке. Двугранный угол и ориентация зёрен были определены более чем для 1000 границ с помощью сканирующей электронной микроскопии и EBSD анализа.

Публикации выпускника:

1. Vladimir Murashov, Boris Straumal, Pavel Protsenko. *Grain boundary wetting in Zn bicrystals by a Sn-based melt* // **Defect and Diffusion Forum**, 2006, v.249, p.235-238.
2. Vladimir Murashov, Boris Straumal, Pavel Protsenko. *Grain boundary wetting in Zn bicrystals by a Sn-based mel* // **European Congress on Advanced Materials and Processes**, Prague, Czech Republic, 5-8 September 2005.
3. Vladimir Murashov, Florence Rabaux, Vladimir Traskine, Yaroslav Kucherinenko, Boris Straumal, Alexey Rodin, Pavel Protsenko. *Grain boundary wetting in Zn: effect of misorientation* // **2nd International Conference on Diffusion in Solids and Liquids**, Aveiro, Portugal, 26-28 July 2006.

Новые полимерные материалы медицинского назначения с наноструктурированной поверхностью, модифицированные органическими производными фуллерена C₆₀

Овчинникова Н.С.

Руководители: д.х.н., проф. Юровская М.А., д.х.н., проф. Сидоров Л.Н.

Биология и медицина представляют собой широчайшие области для использования синтетических нанобиоматериалов, отдельным классом которых являются материалы с наноструктурированной поверхностью (НСП). НСП эффективны для создания имплантатов и матриц для культивирования клеток, медицинских препаратов и лечебных систем наружного применения, средств для внутренней адресной доставки лекарств и т.д.

Принципиально новым и перспективным направлением в данной области является создание новых биоматериалов с НСП с применением в качестве биологически активного компонента органических производных C₆₀, что и стало целью данной работы

В качестве исходного материала для формирования НСП был выбран биосовместимый полимер – полиэтилентерефталат (ПЭТФ). Формирование НСП на его основе проводили ионно-плазменными методами в два этапа:

1. обработкой исходной поверхности потоками ионов химически активных смеси O₂ + N₂ при пониженном давлении;
2. модифицирование сформированных НСП путем нанесением пленок углерода различной толщины (10, 20, 50, 100 нм) методом ионно-стимулированного осаждения из газовой фазы циклогексана.

Синтез производных фуллерена проводили по реакции Прато – [2+3]-циклоприсоединение азометинилидов. С выходом более 40% были получены ковалентно связанные через пирролидиновый цикл диады C₆₀-хинолин, C₆₀-индол и C₆₀-2Н-тетрафенилпорфирин.

Дальнейшее модифицирование НСП образцов ПЭТФ с различными вышеуказанными видами обработки проводили путем нанесения органических производных фуллерена – диад C₆₀-хинолин и C₆₀-индол – методом *spin-coating*.

Для испытаний антимикробного действия полученных материалов в качестве тест-организмов был использован ряд бактерий: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* и грибы *Candida albicans*. В большинстве случаев наблюдается либо появление, либо усиление антимикробной активности полученных материалов по сравнению с исходными полимерами с НСП без фуллеренового модификатора. Обнаруженное антимикробное действие новых материалов крайне перспективно, например, для создания трансдермальных перевязочных средств, бактерицидных покрытий и так далее.

Предварительные исследования диады C₆₀-2Н-тетрафенилпорфирин, как потенциального агента для фотодинамической терапии, показали, что оно не оказывает цитодепрессивного действия на иммунокомпетентные клетки человека (лимфоциты). Проведены также исследования ее влияния на функциональную активность нейтрофильных лейкоцитов периферической крови доноров в широком спектре концентраций. Установлено, что после воздействия данного вещества происходит увеличение числа активных нейтрофилов и их фагоцитарная активность существенно увеличивается. Таким образом, диада C₆₀-2Н-тетрафенилпорфирин проявляет высокую иммуностимулирующую активность.

Результаты биологических испытаний показали перспективность применения органических производных фуллерена C₆₀ для создания новых материалов медицинского назначения.

Публикации выпускника:

1. Aleshina V.E, Borschchevsky A.Ya., Dorozhkin E.I., Goryunkov A.A., Astahov A.V., Shustova N.B., Ovchinnikova N.S. *Negative Ions of Trifluoromethyl Fullerene Derivatives: First Thermodynamic Data* // **Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures**, 2004, v.12, №1&2, p.201-207.
2. Елинсон В.М., Юровская М.А., Овчинникова Н.С., Лямин А.Н., Никитин Д.И., Пономарев Г.В., Морозова Ю.В., Сидоров Л.Н. *Синтез новых материалов медицинского назначения на основе полимеров с наноструктурированной поверхностью* // **Вакуумная техника и технология**, 2005, т.5, №3, с.257-264.
3. Елинсон В.М., Юровская М.А., Лямин А.Н., Овчинникова Н.С. *Создание новых композитных материалов на основе полимеров с наноструктурированной поверхностью, модифицированных производными фуллерена[60]* // **XIII научно-техническая конференция «Вакуумная наука и техника»**, 2006, сборник тезисов, с.231-235.
4. Ovchinnikova N.S., Shustova N.B., Yurovskaya M.A. *Study of nucleophilic substitution in $C_{60}Br_8$ by aromatic amines* // **205th ECS Meeting**, San-Antonio, USA, May, 2004, Book of abstracts, p.476.
5. Астахов А.В., Шустова Н.Б., Овчинникова Н.С., Алешина В.Э., Борщевский А.Я. *Получение термодинамических величин газообразных производных фуллерена C_{60} методом ион-молекулярных равновесий* // **Юбилейная научная конференция «Герасимовские чтения»**, Москва, 29-30 сентября 2003, сборник тезисов, с.42.
6. Korepanov V.I., Pоров A.A., Senyavin V.M., Ovchinnikova N.S., Yurovskaya M.A. *Vibrational spectra and electronic structure of [60]fullerene-quinoline dyad* // **7th International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters»**, St-Petersburg, June 27 – July 1, 2005, Book of abstracts, p.104.
7. Yurovskaya M.A., Ovchinnikova N.S., Elinson V.M., Lyamin A.N., Nikitin D.I., Ponomarev G.V., Morozova Yu.V., Sidorov L.N. *New polymeric materials with nanostructured surface (NSS) modified with organic fullerene derivatives for medical applications* // **7th International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters»**, St-Petersburg, June 27 – July 1, 2005, Book of abstracts, p.239.
8. Goryunkov A.A., Ignatyeva D.V., Dorozhkin E.I., Markov V.Yu., Pimenova A.S., Ovchinnikova N.S., Khavrel P.A. *Combined application of HPLC and MALDI mass spectrometry for analyzing trifluoromethyl derivatives of [70]Fullerene* // **IX International Conference on Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials**, Sevastopol, Ukraine, September 05 – September 11, 2005, Book of abstracts, p.740-741.

Формирование наноструктурных материалов на основе ZnO: морфологические аспекты

Парфенова А.В.

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

В последние годы изучение одномерных наноматериалов становится приоритетным направлением в нанотехнологиях. Структуры из ориентированных нитевидных нанокристаллов идеально подходят для исследования различных процессов в одномерных объектах, что необходимо не только для понимания фундаментальных основ специфических свойств наноматериалов, но также для создания и развития нового поколения наноустройств с высокими характеристиками.

ZnO – один из ключевых материалов для нанотехнологий. Его пьезо- и пироэлектрические свойства позволяют использоваться в механических усилителях и пьезоэлектрических сенсорах, ZnO является широкозонным полупроводником ($E_g = 3,37$ эВ), подходящим для коротковолновых оптоэлектронных устройств. Высокая энергия экситона (60 эВ) обеспечивает УФ-люминесценцию ZnO при комнатной температуре. На электрические и оптические свойства ZnO сильное влияние оказывает допирование.

Морфология наноматериалов ZnO очень многообразна, он существует в виде наноколец, наноспиралей, нанолент, нанопроволок и др. Механизмы образования и роста наноструктур ZnO пока не вполне изучены и представляют значительный фундаментальный и технологический интерес. Одним из основных предполагаемых механизмов является Пар-Жидкость-Кристалл и различные его вариации, в связи с этим большой интерес представляет изучения влияния материала и размера частиц металла катализатора, ориентирующего влияния подложки и условий роста на морфологию наноструктур ZnO.

В данной работе методами СЭМ, РСМА, РФА, АСМ, люминисцентной спектроскопии исследовались структуры ZnO, как чистого, так и допированного Mg и Ga, полученные методом МOCVD в широком интервале температур (400-700⁰С), при различных парциальных давлениях кислорода на монокристаллических подложках с-сапфир и Si (111), модифицированных пленками и наночастицами золота различной толщины и размеров соответственно.

В результате работы было изучено влияние температуры и парциального давления кислорода на морфологию наноструктур, определены оптимальные условия МOCVD-процесса. Выявлено влияние на процессы роста материала подложки, показана зависимость характера роста наноструктур от морфологии нанесённого металла-катализатора, подтверждена люминесценция ZnO на длине волны ~ 370 нм.

Публикации выпускника:

1. Парфёнова А.В. *Керамика $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$: материал мембран с кислородной проницаемостью* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2002»**, Москва, 2002, сборник тезисов, с.441.
2. Парфёнова А.В. *Исследование усадки керамики на основе смешанного оксида $La_{0,3}Sr_{0,7}FeO_{3-\delta}$, обладающего селективной проницаемостью по кислороду* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2003»**, Москва, 2003, сборник тезисов, с.408.
3. Парфёнова А.В., Муйдинов Р.Ю. *Синтез и свойства керамических и плёночных мембран $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2004»**, Москва, 2004, сборник тезисов, с.326.
4. Muysidinov R., Parfenova A., Blednov A., Popova M., Mudretsova S., Kaul A. *Development and characterization of ceramic and film oxygen membranes* // **7-th International workshop High Temperature Superconductors and Novel Materials Engineering**, Book of Abstracts, p.149.

5. Парфёнова А.В., Муйдинов Р.Ю. *Синтез и свойства керамических и пленочных мембран $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$* // **IV школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2004, Программа лекций и тезисы докладов, с.45.
6. Ruslan Muysdinov, Maria Popova, Anna Parfenova, Andrey Kaul, Dirk Stiens, Georg Wahl, *Development and characterization of thin-film perovskite membranes with oxygen permeability* // **MRS 2004**, Boston, November 29 – December 3, 2004, K3.16, p.190-191.
7. Парфёнова А.В. *Исследование свойств керамических и пленочных мембран $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2005»**, Москва, 2005, сборник тезисов, с.452-453.
8. Бурова Л.И., Горбенко О.Ю., Парфёнова А.В., Самойленков С.В., Кауль А.Р. *Эпитаксиальные пленки твердых растворов на основе оксида цинка* // **Национальная конференция по росту кристаллов. НКРК-2006**, Москва, 2006, сборник тезисов, с.37.

Синтез и свойства магнитных наночастиц оксидов железа III

Петрова О.С.

Руководители: асп. Чеканова А.Е., д.х.н., проф. Гудилин Е.А.

В настоящее время возрастает потребность в получении нетоксичных магнитоуправляемых препаратов для использования в медицине, в частности, для гипертермии и направленного транспорта лекарств. Поскольку магнитные жидкости чаще всего представляют собой стабилизированные коллоидные растворы ферромагнитных материалов в воде, актуальной является проблема получения и хранения магнитных наночастиц в неагрегированном состоянии.

В связи с этим целью настоящей работы была разработка методик получения магнитных наночастиц оксидов железа III с заданными размерами и морфологией.

С использованием микроэмульсионного метода синтеза была предпринята попытка глубокой морфологической модификации магнитных наночастиц на основе оксида железа (III) путем создания в них мезопористой структуры с размером пор менее 10 нм. Определены условия получения метастабильной магнитной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с использованием метода микроэмульсий. Установлено, что образцы содержат более 90 масс.% ферромагнитной фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при температуре отжига в интервале 350-450°C на воздухе. Методом ПЭМ было показано, что средний размер полученных наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляет 15-25 нм. С помощью Мессбауэровской спектроскопии подтверждено, что при $T = 400^\circ\text{C}$ образуется метастабильная фаза $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, которая выше 600°C переходит в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При темплатном синтезе с использованием микроэмульсий формируются мезопористые магнитные наночастицы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с площадью поверхности 40 м²/г и средним размером пор около 6 нм.

Получение наночастиц ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером 4-6 нм) в oleиновой оболочке с использованием высококипящих неводных растворителей и карбонила железа дало возможность поверхностной модификации магнитных наночастиц маггемита, например, аминокислотами, ДНК и пр. Методами РФА и Мессбауэровской спектроскопии было доказано наличие фазы $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, методами АСМ и ПЭМ определены размеры и установлена морфология наночастиц.

Метод пиролиза аэрозолей является одним из самых универсальных, высоконерасовесных, методов химической гомогенизации, использование, которого позволяет контролировать микроморфологию частиц. В настоящей работе использование метода аэрозолей из растворов нитратных комплексов железа (III) и хлорида натрия с различным соотношением функциональных и инертных компонентов, позволяет получать на выходе полые оксидно-солевые микросферы размером 0.1-2 мкм, оболочка которых состоит из субмикронных кристаллов NaCl с включениями наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ размером около 10-30 нм. Полученные из таких длительно хранящихся нетоксичных гранул магнитные жидкости стабильны в виде коллоидного раствора в течение нескольких десятков часов и могут быть использованы в качестве магнито-терапевтических препаратов для гипертермии.

Публикации выпускника:

1. Петрова О.С., Якубович Е.В., Муравьева Г.П., Кецко В.А., Ильинский А.Л., Олейников Н.Н. Синтез перовскитоподобных фаз состава $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$) // **Неорганич. материалы**, 2004, т.40, №9, с.985-988.
2. Петрова О.С., Якубович Е.В., Муравьева Г.П., Кецко В.А., Олейников Н.Н. Физико-химические свойства твердых растворов состава $\text{R}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) // **Вестник Воронежского государственного технического университета, Серия «Материаловедение»**, 2004, выпуск 1.15, с.3-6.

3. Петрова О.С., Якубович Е.В., Муравьева Г.П., Кецко В.А., Олейников Н.Н. *Физико-химические свойства твердых растворов состава $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ($R = La, Pr, Nd, Sm$)* // **Конденсированные среды и межфазные границы**, 2004, т.6, №4, с.362-366.
4. Петрова О.С., Гудилин Е.А., Чеканова А.Е., Кнотько А.В., Муравьева Г.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К., Суздаев И.П., Третьяков Ю.Д. *Получение мезопористых наночастиц γ - Fe_2O_3 с использованием микроэмульсий* // **Доклады Академии Наук**, 2006, т.410, №5, с.1-5.
5. Петрова О.С., Якубович Е.В., Муравьева Г.П., Кецко В.А., Олейников Н.Н. *Особенности синтеза твердых растворов замещения состава $R_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-z}$ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Yb$)* // **Международная конференция студентов и аспирантов «Ломоносов-2003»**, Москва, 2003, с.409.
6. Петрова О.С., Якубович Е.В., Муравьева Г.П., Кецко В.А., Олейников Н.Н. *Новые материалы для кислородпроводящих мембран* // **30-я Всероссийская конференция**, Краснодар, 2004, с.31.
7. Петрова О.С., Муравьева Г.П., Якубович Е.В., Кецко В.А., Олейников Н.Н. *Свойства материалов на основе замещенного кобальтита стронция состава $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ($Ln = La, Nd, Pr, Sm, Eu$)* // **Международная конференция студентов и аспирантов «Ломоносов-2004»**, Москва, 17 апреля 2004, с.119.
8. Петрова О.С., Якубович Е.В., Муравьева Г.П., Кецко В.А., Олейников Н.Н. *Получение новых материалов для кислородпроводящих мембран* // **Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы»**, Екатеринбург, 2004, с.317.
9. Якубович Е.В., Петрова О.С., Муравьева Г.П., Кецко В.А., Олейников Н.Н. *Химическое конструирование новых материалов для кислородпроводящих мембран на основе кинетических методов исследования* // **II Всероссийская конференция по физико-химическим процессам в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН»**, Воронеж, 2004, с.398-399.
10. Lyskov N., Iakoubovitch E., Petrova O., Oleynikov N.N., Ketsko V.A. *Synthesis and properties of perovskite materials $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z}$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu$)* // **4th Conference of Solid State Chemistry**, Czech Republic, Prague, September 13-17, 2004, p.103.
11. Петрова О.С., Якубович Е.В., Муравьева Г.П., Кецко В.А., Олейников Н.Н. *Синтез и свойства твердых растворов состава $Ln_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z}$ $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Dy, Yb$)* // **Международная конференция студентов и аспирантов «Ломоносов-2005»**, Москва, 2005, с.455.
12. Петрова О.С., Чеканова А.Е., Гудилин Е.А. *Разработка методики получения мезопористых наночастиц γ - Fe_2O_3* // **Международная конференция студентов и аспирантов «Ломоносов-2006»**, Москва, 2006, с.451.
13. Petrova O.S., Chekanova A.E., Eremina E.A., Goodilin E.A., Philippov Ya. Yu., Klimov K.V., Vasiliev A.N., Tret'yakov Yu.D. *Microstructure - properties correlation for neck-grained CMR ceramics of $CaCuMn_6O_{12}$ prepared from highly-dispersed ASP precursors* // **Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposite**, Saint-Petersburg, June 27-29, 2006, p.26.
14. Петрова О.С., Гудилин Е.А., Чеканова А.Е., Третьяков Ю.Д., Фишлер М., Симон У. *Синтез и свойства магнитных наночастиц гамма- Fe_2O_3* // **Конференция «Новые материалы и технологии»**, Киев, Украина, 2006, с.100.

Электронная структура и магнитные свойства разбавленных магнитных полупроводников $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Cr}_y\text{Te}$

Пичугин Н.А.

Руководитель: д.ф.-м.н., проф. Скипетров Е.П.

Легиrowание полупроводников на основе халькогенидов свинца переходными и редкоземельными элементами приводит к появлению в энергетическом спектре носителей заряда глубоких примесных уровней и превращает их в разбавленные магнитные полупроводники. При этом магнитная активность примесных ионов оказывается непосредственно связанной с их зарядовым состоянием и, подобно последнему, в конечном счете, определяется особенностями электронной структуры – взаимным расположением глубокого примесного уровня, уровня Ферми и краев разрешенных зон.

С целью изучения кинетики формирования магнитных центров и установления связи между магнитными свойствами и параметрами электронной структуры разбавленных магнитных полупроводников на основе теллурида свинца в настоящей работе исследованы магнитные и гальваномагнитные свойства твердых растворов $n\text{-Pb}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Cr}_y\text{Te}$ в интервале температур 4.2-300 К, в магнитных полях $B \leq 0.5$ Т, при вариации состава матрицы ($0.02 \leq x \leq 0.13$, $0.01 \leq y \leq 0.05$) и гидростатическом сжатии до 17 кбар.

Установлено, что в области низких температур ($T < 40$ К) магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри, связанному, по-видимому, с наличием парамагнитных ионов хрома в состоянии Cr^{3+} . Кроме того, на температурных зависимостях магнитной восприимчивости при $T < 300$ К обнаружен дополнительный аномальный ферромагнитный вклад, а на кривых намагничивания при $T = 4.2$ К – ферромагнитный гистерезис, обусловленные, возможно, непрямым обменным взаимодействием между магнитными ионами хрома через электроны проводимости.

Исследования температурных зависимостей удельного сопротивления и коэффициента Холла показали, что в области составов $x < 0.10$ уровень Ферми стабилизирован резонансным уровнем хрома, расположенным в зоне проводимости. Увеличение содержания германия приводит к уменьшению концентрации свободных электронов и переходу типа металл-диэлектрик, связанному с пересечением уровня хрома с дном зоны проводимости при $x \approx 0.10$.

Гидростатическое сжатие твердого раствора $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Cr}_y\text{Te}$ ($x = 0.10$, $y = 0.03$), находящегося при атмосферном давлении в диэлектрической фазе, индуцирует переход диэлектрик-металл при $P \approx 2$ кбар, а дальнейшее увеличение давления – монотонное увеличение концентрации свободных электронов в результате перетекания электронов с примесного уровня в зону проводимости.

Полученные результаты объясняются в рамках модели, учитывающей появление глубокого примесного уровня хрома, стабилизирующего уровень Ферми в зоне проводимости или в запрещенной зоне сплавов, и предполагающей образование парамагнитных ионов Cr^{3+} вследствие самоионизации ионов $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + e_{\text{band}}$. Изменение состава матрицы и гидростатическое сжатие приводят к перемещению глубокого примесного уровня хрома из зоны проводимости в запрещенную зону и наоборот, соответственно, что сопровождается перераспределением электронов между зонными и локализованными состояниями и изменением электрической и магнитной активности ионов хрома. В рамках этой модели определены концентрации магнитных ионов хрома в сплавах, получены зависимости энергии Ферми и концентрации электронов от содержания германия и давления и предложены диаграммы перестройки электронной структуры при изменении состава матрицы и под давлением.

Публикации выпускника:

1. Skipetrov E.P., Pakpour F.A., Skipetrova L.A., Pichugin N.A., Slyn'ko V.E. *Electrical and magnetic characterization of impurity states in diluted magnetic semiconductor* $Pb_{1-x}Ge_xTe:Cr$ // **Proceeding of 12th International Conference on Narrow Gap Semiconductors**, Toulouse, France, 2005, p.27-32.
2. Skipetrov E.P., Pakpour F.A., Skipetrova L.A., Pichugin N.A., Slyn'ko V.E. *Electrical and magnetic characterization of impurity states in diluted magnetic semiconductors* $Pb_{1-x}Ge_xTe:Cr$ // **Narrow Gap Semiconductors**, ed. J. Kono and J. Leotin, Inst. Phys. Conf. Ser., 2006, v.27, p.27-32.
3. Skipetrov E.P., Golubev A.V., Pichugin N.A., Plastun A.A., Dmitriev N.N., Slyn'ko V.E. *Resonant impurity states in PbTe-based alloys doped with gallium and chromium under pressure* // **Phys. Stat. Sol. (b)**, 2006, DOI 10.1002/pssb.200672539.
4. Skipetrov E.P., Golubev A.V., Pichugin N.A., Plastun A.A., Dmitriev N.N., Slyn'ko V.E. *Resonant impurity states in PbTe-based alloys doped with gallium and chromium under pressure* // **Phys. Stat. Sol. (b)**, 2006, DOI 10.1002/pssb.200672539.
5. Skipetrov E.P., Pakpour F.A., Skipetrova L.A., Pichugin N.A., Slyn'ko V.E. *Electrical and magnetic characterization of impurity states in diluted magnetic semiconductors* $Pb_{1-x}Ge_xTe:Cr$ // **12th International Conference on Narrow Gap Semiconductors**, Toulouse, France, 2005, p.64.
6. Skipetrov E.P., Pakpour F.A., Primenko A.E., Pichugin N.A., Slyn'ko V.E. *Magnetic properties and electronic structure of $Pb_{1-x}Ge_xTe$ doped with chromium* // **23rd International Conference on Defects in Semiconductors**, Awaji Islands, Hyogo, Japan, 2005, TuP.94.
7. Скипетров Е.П., Пакпур Ф.А., Пластун А.А., Пичугин Н.А., Слынько В.Е. *Электронная структура и магнитные свойства разбавленных магнитных полупроводников $Pb_{1-x}Ge_xTe:Cr$* // **VII Российская конференция по физике полупроводников**, Москва, 2005, с.305.
8. Пичугин Н.А., Скипетров Е.П. *Электронная структура разбавленных магнитных полупроводников $Pb_{1-x}Ge_xTe:Cr$* // **12 Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых**, Новосибирск, 2006, с.232-233.
9. Пичугин Н.А., Пластун А.А., Топчевская Т.А. *Энергетический спектр носителей заряда в разбавленных магнитных полупроводниках $Pb_{1-x}Ge_xTe:Cr$* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006»**, секция «Физика», Москва, 2006, с.37-38.
10. Скипетров Е.П., Михеев М.Г., Скипетрова Л.А., Пластун А.А., Пичугин Н.А., Слынько В.Е. *Магнитные свойства разбавленных магнитных полупроводников $Pb_{1-x}Ge_xTe:Cr$* // **XX Международная школа-семинар «Новые магнитные материалы микроэлектроники»**, Москва, 2006, с.786-787.
11. Skipetrov E.P., Golubev A.V., Pichugin N.A., Plastun A.A., Dmitriev N.N., Slyn'ko V.E. *Resonant impurity states in PbTe-based alloys doped with gallium and chromium under pressure* // **12th International Conference on High Pressure Semicond. Phys.**, Barcelona, Spain, 2006, Mo-P1-42.

Исследование методом мессбауэровской спектроскопии валентного состояния и локального окружения ионов олова ^{119}Sn в титанатах со структурой ильменита MgTiO_3 и CdTiO_3

Помишин В. И.

Руководитель: к.х.н. Короленко М.В.

Цель работы заключалась в изучении условий заселения поверхностных позиций зондовыми ионами ^{119}Sn в титанатах магния и кадмия со структурой ильменита.

Оловосодержащие образцы MgTiO_3 получены отжигом (900°C , 2 ч) соосажденных гидроксидов магния и титана с последующей их пропиткой раствором хлорида $^{119}\text{Sn(IV)}$. Содержание олова соответствовало отношению $\text{Sn}/(\text{Mg}+\text{Ti}) = 0,001; 0,003$ и $0,006$. Образец CdTiO_3 синтезирован спеканием на воздухе (900°C , 1 ч) CdO и $\text{TiO}_2:0,6$ ат.% Sn(IV) .

Спектры ^{119}Sn образцов MgTiO_3 при 80 К содержат неразрешенный дублет с параметрами $\delta = 0,11$ мм/с, $\Delta = 0,48$ мм/с, отвечающими ионам $^{119}\text{Sn(IV)}$. Параметры этой спектральной компоненты близки к наблюдавшимся для $^{119}\text{Sn(IV)}$ в объеме MnTiO_3 (при 80 К $\delta = 0,17$ мм/с, $\Delta = 0,42$ мм/с), что согласуется с вхождением олова в структуру MgTiO_3 . Для идентификации места локализации Sn(IV) проведен расчет значений главной компоненты ГЭП V_{ZZ} в позициях Mg и Ti. Найдено, что V_{ZZ} имеет положительный знак для позиции Mg ($V_{ZZ}^{\text{Mg}} = + 0,13$ е/Å³) и отрицательный для позиции Ti ($V_{ZZ}^{\text{Ti}} = - 0,10$ е/Å³), однако незначительное отличие $|V_{ZZ}|$ не позволяет отдать предпочтение одной из двух позиций. Для изоструктурного MnTiO_3 $V_{ZZ}^{\text{Mn}} = +0,12$ е/Å³, $V_{ZZ}^{\text{Ti}} = - 0,08$ е/Å³.

Отжиг в H_2 при 850°C в течение 1 ч образцов MgTiO_3 приводит к переходу большей части ионов Sn(IV) в Sn(II) (при 80 К $\delta = 3,05$ мм/с, $\Delta = 1,57$ мм/с, спектральный вклад $A = 70$ %). Сделан вывод о том, что ионы Sn(II) , обладающие стереохимически активной неподеленной электронной парой (электронная конфигурация $5s^{1,70}5p^{0,30}$), занимают позиции с низким координационным числом на поверхности кристаллитов. Обнаружена аномально высокая устойчивость Sn(II) в H_2 (вплоть до 1000°C). Сохранение олова в степени окисления +2 демонстрирует высокое стабилизирующее действие соседних с оловом катионов, стремящихся сохранить октаэдрическую координацию анионами O^{2-} . Сравнение устойчивости Sn(II) в атмосфере H_2 для субстратов MgO и MnTiO_3 показывает, что в случае MgTiO_3 ионы Sn(II) занимают позиции над граничным слоем катионов магния. В спектре ^{119}Sn в MgTiO_3 также присутствовал синглет ($A = 20$ %) с изомерным сдвигом $\delta = 1,55$ мм/с, не соответствовавшим ни одному из ожидавшихся состояний олова. Значение этого сдвига, свидетельствующее о произошедшем увеличении заселенности валентных орбиталей ионов Sn(IV) ($\delta = 0,12$ мм/с) не менее, чем на 0,6 е, указывает на промежуточное зарядовое состояние олова. Его образование объяснено восстановлением незначительной части катионов Ti(IV) до Ti(III) при отжиге в H_2 . Аналогичное промежуточное зарядовое состояние наблюдалось при нагревании твердых растворов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}$ и было объяснено однократной ионизацией донорного центра Sn(II) . В одном из экспериментов обнаружен полный переход Sn(IV) в новое состояние с $\delta = 1,55$ мм/с. Установлено, что оно образуется при $\text{Sn}/(\text{Mg}+\text{Ti}) \leq 0,001$, устойчиво на воздухе при 295 К, окисляется при 600°C и регенерируется при отжиге в H_2 .

Примесные ионы $^{119}\text{Sn(II)}$ также удалось стабилизировать в позициях с низким координационным числом на поверхности кристаллитов CdTiO_3 (при 80 К $\delta = 2,97$ мм/с, $\Delta = 1,83$ мм/с).

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 06-03-32007).

Синтез нанокompозитов $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Co})$ для газовых сенсоров

Рудый Ю.М.

Руководитель: к.х.н., ст. преп. Румянцева М.Н..

Целью работы является синтез нанокompозитов $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Co})$, исследование их состава, микроструктуры и сенсорных свойств по отношению к NO_2 .

Синтез нанокристаллического оксида индия проводили методом химического осаждения из раствора и гидротермальным методом с последующим отжигом при 350, 550, 750 и 1000°C в течение 24 часов. Синтез In_2O_3 , легированного кобальтом, осуществляли путем осаждения геля $\text{In}(\text{OH})_3$ с последующей пропиткой раствором $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и отжигом при тех же температурах. Таким образом, были получены образцы с содержанием 0.2, 0.4, 0.6 и 0.8 вес.% Co.

Методом рентгеновской дифракции исследован фазовый состав синтезированных образцов, а также по формуле Дебая-Шерера оценен средний размер кристаллических зерен In_2O_3 . Во всех синтезированных образцах присутствует фаза In_2O_3 , фаза, содержащая Co, не обнаружена. Размер кристаллических зерен In_2O_3 составляет 13-42 нм в зависимости от температуры отжига и слабо меняется с увеличением содержания Co. Параметр кристаллической решетки In_2O_3 не зависит от содержания Co.

Методом ПЭМ исследованы форма и размер частиц In_2O_3 , полученных методом химического осаждения из раствора и гидротермальным методом. Обнаружена мезопористая структура, однако, мезопоры являются закрытыми, поскольку методом низкотемпературной адсорбции азота была получена площадь удельной поверхности 30-35 м²/г. По полной изотерме адсорбции азота определено распределение открытых пор по размерам. Средний диаметр открытых пор составляет 70 нм. Увеличение температуры и длительности гидротермальной обработки, приводит к сдвигу распределения открытых пор по размерам в область больших значений и его расширению.

Методом спектроскопии полного импеданса и поляризационным методом Вагнера исследовано влияние размера кристаллита на электронную и ионную проводимость In_2O_3 . При увеличении размера зерна ионная проводимость падает от $3 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Электронная компонента проводимости монотонно возрастает при увеличении температуры отжига и, соответственно, размера зерна от $3 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-7}$ Ом⁻¹·см⁻¹.

Исследована зависимость проводимости (G) образцов In_2O_3 и $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Co})$ от парциального давления кислорода (P_{O_2}) в газовой фазе. Обнаружена линейная зависимость $\lg G$ от $\lg P_{\text{O}_2}$, характер зависимости свидетельствует о том, что основной вклад в изменение электропроводности вносят различные формы хемосорбированного кислорода.

Сенсорные свойства $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Co})$ изучены по отношению к NO_2 (газовая смесь 24 ppm NO_2 в воздухе) в температурном интервале 200-400°C. Обнаружено, что введение 0.4 вес% Co увеличивает сенсорный сигнал In_2O_3 по отношению к NO_2 при температуре измерения 350°C.

Публикации выпускника:

1. Васильев Р.Б., Поташникова Ю.М., Румянцева М.Н., Дорофеев С.Г., Гаськов А.М., *Влияние размера кристаллитов на ионную и электронную проводимость в ультрадисперсных SnO_2 и In_2O_3* // **Сенсор**, 2004, №1, с.33-36.
2. Vasiliev R.B., Potashnikova Yu.M., Rumyantseva M.N., Dorofeev S.G., Ryabova L.I., Gaskov A.M. *Crystallite size effect on the conductivity of the ultradisperse ceramics of SnO_2 and In_2O_3* // **Mendeleev Commun.**, 2004, №14, с.167-169.
3. Поташникова Ю.М., Румянцева М.Н., *Синтез, микроструктура и сенсорные свойства нанокристаллического $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Co})$* // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2003»**, Москва, апрель 2003.

4. Васильев Р.Б., Поташникова Ю.М., Румянцева М.Н., Дорофеев С.Г., Гаськов А.М. *Влияние размера кристаллита на ионную и электронную проводимость в ультрадисперсных SnO₂ и In₂O₃* // **VII Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела»**, Черноголовка, июнь 2004.
5. Vasiliev R.B., Potashnikova Yu.M., Rumyantseva M.N., Dorofeev S.G., Ryabova L.I., Gaskov A.M. *Crystallite size effect on the conductivity of the ultradisperse ceramics of SnO₂ and In₂O₃*, **E-MRS Fall Meeting**, Warsaw, Poland.
6. Vasiliev R.B., Potashnikova Yu.M., Rumyantseva M.N., Dorofeev S.G., Gaskov A.M. *Impedance study of electronic and ionic conductivity in nanocrystalline SnO₂ and In₂O₃* // **7-th International Workshop on High- Temperature Superconductors and novel inorganic materials Engineering**, Moscow, Russia.
7. Поташникова Ю.М., Румянцева М.Н. *Синтез, микроструктура и сенсорные свойства нанокмполитов In₂O₃/Co₃O₄* // **III школа-семинар Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**, Дубна, сентябрь 2003.

Синтез и исследование анионмодифицированных кальциевых апатитов

Соин А.В.

Руководители: доц., к.х.н. Путляев В.И., асс., к.х.н. Вересов А.Г.

Интерес к получению материалов на основе фосфатов кальция обусловлен тем, что костная ткань представляет собой композит, состоящий из гидроксилapatита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) и аморфного фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в органической матрице белка коллагена. От материалов, используемых в современной медицине, требуется высокая биоактивность и контролируемая резорбируемость.

Считается, что биоактивность материалов определяется их химическим составом, морфологией кристаллов и физико-химическими свойствами поверхности материалов. Интерес к получению кремнийсодержащего ГАП проистекает из требования к имплантату активно срастаться с костной тканью с образованием так называемого “цементного слоя” - промежуточной области, состоящей из нанокристаллического ГАП биогенного происхождения. Активное срастание кости и имплантатов наблюдали еще при использовании материалов марки *Bioglass*, высокую биоактивность таких материалов объясняют: наличием реактивных силанольных групп. Таким образом, считается, что химическое модифицирование ортофосфатов кальция кремнием является очень перспективным: методом управления биоактивностью имплантационных материалов. Направленный синтез кремнийсодержащих апатитов представляет собой сложную физико-химическую задачу.

Основной задачей данной работы являлось получение образцов модифицированных кальциевых апатитов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x\text{OH}_{2-x}$ и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-2x}(\text{SiO}_4)_x(\text{SO}_4)_xA_2$ (где $A = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$), используя различные методы (осаждение, золь-гель, гидролиз и твердофазный). В результате предложены механизмы замещения фосфатных групп апатита силикатными ионами, оценены предельные степени замещения. Исследована термическая стабильность полученных порошков – соединения со степенью замещения $x=0.5$ устойчивы до 1100 °С. Проведен анализ кинетики роста частиц в порошках при нагревании. Получены образцы плотной (до 99 %) и пористой керамики на основе анионмодифицированных апатитов. Исследование биоактивности полученных материалов в модельных растворах показало высокую биоактивность и резорбируемость модифицированных кремнием образцов по сравнению с немодифицированным гидроксилapatитом.

Полученные образцы анализировали следующими методами: РЭМ (РСМА), РФА, АЭС (ИСП), ИК, ТГ (ДТА), рН-метрия, измерение Z-потенциала в коллоидных растворах и метод динамического светорассеяния.

Публикации выпускника:

1. Соин А.В., Вересов А.Г., Путляев В.И., *Синтез и исследование аморфных фосфатов кальция* // Вестник Воронежского государственного университета, 2002, т.1, №12, с.36-39.
2. Соин А.В., Вересов А.Г., Путляев В.И., *Синтез модифицированного гидроксилapatита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$* // Вестник молодых ученых МГУ, 2004, №1, с.228-234.
3. Соин А., *Synthesis and characterisation of amorphous calcium phosphates* // Chemistry Preprint Archive, 2004, v.3, p.212-220.
4. Третьяков Ю.Д., Соин А.В., Кузнецов А.В., Пулькин М.Н., Вересов А.Г., Путляев В.И., *Кальций-фосфатные биоматериалы: путь к биоактивности пролегает через анионную модификацию химического состава* // Технологии живых систем, 2005, т.2, №1,2, с.11-17.

5. Ковалева Е.С., Кузнецов А.В., Соин А.В., Вересов А.Г. *Исследование биоактивности материалов с использованием модельных сред* // **Вестник молодых ученых МГУ**, 2005, №2, с.221-225.
6. Ковалева Е.С., Кузнецов А.В., Соин А.В., Вересов А.Г. *Исследование биоактивности материалов с использованием модельных сред* // **Доклады академии наук**, 2005, т.405, №1, с.1-4.
7. Plokhikh N., Soin A., Kuznetsov A., Veresov A., Putlayev V., Tretyakov Yu. *Synthesis of silicon-substituted hydroxylapatite* // **Mendeleev Communications**, 2004, №4, p.178-179.
8. Soin A., Sinitsina O., Plokhikh N., Veresov A., Putlayev V. *Calcium phosphates with different micromorphology* // **Diffusion and Reactions at Solid-Solid Interfaces**, Halle, Germany, September 2001, Book of abstracts, p.63.
9. Soin A., Plokhikh N., Veresov A., Eremina E., Putlayev V., Bobylev A. *Massive cristallization of calcium phosphates: kinetics and product morphology* // **9th European Conference on Solid State Chemistry**, Stuttgart, Germany, September 2003, Book of abstracts, p.224.
10. Соин А.В. *Синтез и исследование модифицированного гидроксиапатита состава $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$ ($x < 1,5$)* // **Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем**, Москва, апрель 2004, сборник тезисов, с.104.
11. Соин А.В., Вересов А.Г., Путляев В.И. *Синтез и исследование модифицированного гидроксиапатита состава $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$* // **Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**, Звенигород, ноябрь 2004, сборник тезисов, с.54.
12. Соин А.В., Пулькин М.Н., Вересов А.Г., Путляев В.И. *Синтез и исследование модифицированного гидроксиапатита состава $Ca_{10}(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_{2-x}$* // **Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**, Звенигород, ноябрь 2005, сборник тезисов, с.76.
13. Soin A., Kuznetsov A., Plokhikh N., Veresov A., Putlayev V., Tretyakov Yu. *Synthesis of silicon-substituted hydroxylapatite* // **High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**, June 2004, Book of abstracts, p.96.
14. Евдокимов П.В., Соин А.В., Вересов А.Г. *Синтез и исследование сульфатзамещенных гидроксиапатитов* // **3 Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, июль 2006, сборник тезисов, с.69.
15. Soin A., Pulkin M., Veresov A., Putlayev V. *Synthesis and analysis of silicon-substitution hydroxylapatite* // **Electron microscopy of future industrial materials**, Berlin, Germany, October 2005, Book of abstracts, p.22.
16. Soin A., Pulkin M., Veresov A., Putlayev V., Kuznetsov V. *Silicon-substituted hydroxyapatite ceramics (Si-HAp): densification and grain growth through the prism of sintering theories* // **8th Essen Symposium on Biomaterials and Biomechanics: Fundamental and Clinical Applications**, Essen, Germany, September 2005, Book of abstracts, p.16.
17. Soin A., Pulkin M., Garshev A., Veresov A., Putlayev V. *The effect of silicon-substitution on densification and grain growth processes in hydroxylapatite ceramics* // **8th Essen Symposium on Biomaterials and Biomechanics: Fundamental and Clinical Applications**, Essen, Germany, September 2005, Book of abstracts, p.155.
18. Ковалева Е., Соин А. *Кинетика осаждения гидроксиапатита в водных растворах* // **Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**, Москва, ноябрь 2006, сборник тезисов, с.8.
19. Vanetsev A., Soin A., Tretyakov Yu. *Microwave sintering of lanthanum-strontium cobaltites for SOFC* // **Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites**, Saint-Petersburg, June 2006, Book of abstracts, p.72.

Формирование наночастиц оксида цинка в солевых матрицах

Соколов П.С.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Баранов А.Н.

В последние годы наблюдается возрастающий интерес к наноматериалам на основе оксида цинка. Оксид цинка это уникальный многофункциональный полупроводниковый материал. Материалы на основе ZnO могут быть использованы в качестве компонентов газовых сенсоров, люминесцентных материалов, полупроводниковых устройств. Одномерные или квазиодномерные структуры на основе оксида цинка являются многообещающим материалом для наноэлектроники. Важным условием синтеза наноструктур является наличие возможности контроля их формы и размера, поскольку эти параметры, а также фазовая чистота и химический состав, в значительной мере влияют на электрические и оптические свойства конечного материала.

Цель настоящей работы заключалась в синтезе и изучении закономерностей формирования наночастиц и наностержней оксида цинка из солевых матриц на основе хлорида натрия с гидроксокарбонатом цинка ($Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O$). Состав солевого композита и условия высокотемпературного отжига играют ключевую роль в образовании, росте и морфологии наночастиц и наностержней ZnO.

Гидроксокарбонат цинка был получен при смешивании водных растворов нитрата цинка и карбоната аммония, и последующей сублимационной сушкой образовавшегося осадка. Смесь гидроксокарбоната цинка и NaCl помола в планетарной мельнице. Высокодисперсный оксид цинка образовывался при отжиге помольных солевых нанокомпозитов. Оксидный материал отмывали от соли дистиллированной водой. Были проведены систематические исследования зависимости микроморфологии порошков ZnO от условий помола солевых смесей, температуры и продолжительности отжига, состава солевого композита. Микроструктура исходного гидроксокарбоната цинка и его взаимодействие с солевой матрицей оказывают существенное влияние на морфологию получающегося материала. Полученные порошки были охарактеризованы методами РФА, ТЭМ, РЭМ. Предложена модель, описывающая закономерности изменения микроструктуры ZnO в зависимости от условий синтеза.

Солевые нанокомпозиты $Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O/NaCl$ были изучены методом высокотемпературной импедансной спектроскопии. Ионная проводимость солевых композитов на основе нанокристаллического оксида цинка на порядок превышает проводимость композитов с крупнокристаллическим ZnO. Существенное различие в величине проводимости композитов говорит об активном взаимодействии материала матрицы с нанокристаллическим ZnO и химической инертности крупнокристаллического ZnO.

Состав газовой фазы над системой в диапазоне температур 500-700°C определяли методом масс-спектрометрии в эффузионной ячейке Кнудсена. Отмечено образование цинк-хлоридных комплексов $ZnCl_2$ и $NaZnCl_3$ над некоторыми составами $Zn_2(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O/NaCl$. Над композитами аналогичного состава, но с крупнокристаллическим оксидом цинка образование комплексов в условиях масс-спектрального эксперимента обнаружено не было.

Методом калориметрии теплового потока исследованы термохимические процессы происходящие при разложении $Zn(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O$ в солевой матрице на основе NaCl. На основе полученных данных определены оптимальные условия проведения синтеза нано-ZnO из солевых матриц.

Публикации выпускника:

1. Соколов П.С., Баранов А.Н., Пинус И.Ю., Ярославцев А.Б. *Ионная проводимость композитов ZnO-NaCl* // Журнал неорганической химии, 2007, в печати.

2. Sokolov P.S., Baranov A.N. *Synthesis of ZnO nanoparticles and nanorods from a salt mixture with NaCl* // **Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites**, Saint-Petersburg, June 27 – 29, 2006, Book of abstracts, p.70.
3. Соколов П.С., Баранов А.Н. *Исследование солевых нанокомпозитов состава ZnO-NaCl методами масс-спектрометрии и кондуктометрии* // **VI Международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, Астрахань, ноябрь 2006.
4. Соколов П.С. *Синтез наночастиц и нанородов ZnO из солевых смесей на основе NaCl* // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-06»**, Москва, 2006, Материалы конференции, с.467.
5. Соколов П.С., Баранов А.Н. *Синтез и изучение механизма формирования оксида цинка в солевых матрицах* // **I Международная Школа-Семинар «Химия неорганических материалов и наноматериалов»**, Москва, 27-29 октября, 2006.
6. Соколов П.С., Алиханян А.С. *Изучение состава газовой фазы над Zn(OH)₂CO₃-NaCl системой методом масс-спектрометрии* // **III Школа-конференция молодых ученых и студентов по химической синергетике**, Москва, 27-28 июня 2005 г., сборник тезисов, с.250.

Синтез высокодисперсных частиц гексаферрита стронция, легированного алюминием, методом кристаллизации оксидных стекол

Трусов Л.А.

Руководители: к.х.н., асс. Зайцев Д.Д., д.х.н., доц. Казин П.Е.

Гексаферриты М-типа характеризуются сильной магнитокристаллической анизотропией, химической стабильностью и относительной дешевизной, что в совокупности с отработанными технологиями получения делает их самыми распространенными магнитотвердыми материалами. Особый интерес представляет синтез однодоменных частиц гексаферритов, имеющих размеры в субмикронном диапазоне. Подобные частицы могут характеризоваться как повышенными значениями коэрцитивной силы, так и проявлять суперпарамагнитное поведение при уменьшении их размеров до нескольких нанометров.

Для улучшения характеристик гексаферритов можно производить замещение различных атомов в кристаллической решетке. В частности, легирование гексаферритов алюминием приводит к значительному росту коэрцитивной силы.

Целью настоящей работы являлся синтез высокодисперсных частиц гексаферрита стронция методом кристаллизации оксидных стекол в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

Исходные стекла были получены путем закалки расплава реагентов между стальными валками. Образцы стеклокерамики формировались в процессе термообработки стекол. Путем растворения немагнитной матрицы были синтезированы высокодисперсные порошки гексаферрита. Полученные материалы были охарактеризованы методами РФА, ДТА, РЭМ, ПЭМ, РСМА, АЭС и магнитных измерений (весы Фарадея и СКВИД-магнетометр).

Были определены фазовый состав стеклокерамики, степень замещения железа на алюминий в гексаферрите, размеры и форма частиц гексаферрита в зависимости от состава исходных стекол и условий синтеза. Также было исследовано влияние добавок оксидов натрия и лантана на кристаллизацию гексаферрита.

Были получены гексагональные пластинчатые частицы гексаферрита с размерами от 70 нм × 10 нм до 450 нм × 150 нм. Коэрцитивная сила образцов возрастает при увеличении степени замещения железа на алюминий и уменьшении отношения диаметра частиц к толщине. Ряд полученных образцов характеризуется рекордными для материалов на основе гексаферритов значениями коэрцитивной силы свыше 10000 Э.

Публикации выпускника:

1. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Gravchikova E.A., Trusov L.A., Kushnir S.E., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Synthesis of Magnetic Glass Ceramics Containing Fine $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Particles* // **Mendelevov Communications**, 2004, v.14, №4, p.171-173.
2. Зайцев Д.Д., Трусов Л.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. *Синтез стеклокерамики, содержащей высокодисперсные частицы гексаферрита стронция М-типа, легированного алюминием* // **Известия Академии наук. Серия химическая**, 2005, №1, с.74-77.
3. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Trusov L.A., Vishnyakov D.A., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Synthesis of Magnetic Glass-Ceramics in the System $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$* // **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2006, v.300, №1, p.473-475.
4. Yakuphanoglu F., Zaitsev D.D., Trusov L.A., Kazin P.E. *Electrical conductivity and electrical modulus properties of $13\text{SrO-5.5Fe}_2\text{O}_3\text{-0.5Al}_2\text{O}_3\text{-8B}_2\text{O}_3$ magnetic glass ceramic* // **Journal of Magnetism and Magnetic Materials. In Press.**

5. Трусов Л.А., Зайцев Д.Д. *Изучение фазовых соотношений и синтез стеклокерамики в системе SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃* // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004»**, Москва, 2004, сборник тезисов, с.338.
6. Трусов Л.А., Зайцев Д.Д. *Изучение фазовых соотношений и синтез стеклокерамики в системе SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃* // **Всероссийский симпозиум «Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем»**, Москва, 2004, сборник тезисов, с.107.
7. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Gravchikova E.A., Trusov L.A., Kushnir S.E., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Preparation of Magnetic Glass Ceramics Containing Fine SrFe₁₂O₁₉ Particles* // **International Workshop MSU-HTSC VII**, Moscow, 2004, book of abstracts, p. 76.
8. Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Трусов Л.А., Третьяков Ю.Д. *Синтез магнитной стеклокерамики на основе гексаферрита стронция, легированного алюминием* // **Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**, Звенигород, 2004, сборник тезисов, с.58.
9. Трусов Л.А., Вишняков Д.А. *Синтез магнитной стеклокерамики на основе гексаферрита стронция, легированного алюминием* // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005»**, Москва, 2005, сборнике тезисов, с.483.
10. Трусов Л.А., Вишняков Д.А. *Синтез стеклокерамики в системе SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃ и исследование фазовых соотношений в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂* // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005»**, Москва, 2005, сборник тезисов, с.410.
11. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Trusov L.A., Gravchikova E.A., Kushnir S.E., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Synthesis of magnetic composites containing SrFe₁₂O₁₉ submicroparticles from the oxide glasses* // **Moscow International Symposium on Magnetism**, Moscow, 2005, book of abstracts, p.671.
12. Вишняков Д.А., Трусов Л.А., Зайцев Д.Д. *Исследование фазовых соотношений в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂ и синтез магнитной стеклокерамики в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂-B₂O₃* // **Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**, Звенигород, 2005, сборник тезисов, с.11.
13. Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., Вишняков Д.А., Петров Н.А. *Синтез магнитной стеклокерамики в системе SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃* // **Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**, Звенигород, 2005, сборник тезисов, с.82.
14. Вишняков Д.А., Трусов Л.А. *Фазовые соотношения в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂*. // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006»**, Москва, 2006, сборник тезисов, с.407.
15. Трусов Л.А., Вишняков Д.А. *Синтез магнитных материалов в системе SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃*. **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006»**, Москва, сб. тезисов, с. 470.
16. Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. *Высококоэрцитивная стеклокерамика на основе гексаферрита стронция, легированного алюминием* // **Магниты и магнитные материалы**, 2006, Суздаль.
17. Трусов Л.А., Гравчикова Е.А., Кушнир С.Е. *Синтез магнитных наноматериалов кристаллизацией магнитных стекол* // **Индустрия наносистем и материалы**, Москва, 2006, сборник тезисов, с.209.
18. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Trusov L.A., Gravchikova E.A., Kushnir S.E., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Synthesis of SrFe₁₂O₁₉ or (La,Sr)MnO_{3-x} Based Magnetic Composites from the Oxide Glasses* // **Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites**, Saint-Petersburg, 2006, book of abstracts, p.40.

19. Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., Максимов Ю.В. *Исследование замещенных гексаферритов методом мессбауэровской спектроскопии* // **III школа-семинар молодых ученых по химической синергетике**, Москва, 2006, сборник тезисов, с.197.
20. Трусов Л.А., Вишняков Д.А., Зайцев Д.Д., Казин П.Е. *Исследование фазовых соотношений в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂* // **I междисциплинарная школа-семинар «Химия неорганических материалов и наноматериалов»**, Москва, 2006, сборник тезисов, с.44.
21. Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Трусов Л.А., Гравчинова Е.А., Кушнир С.Е., Третьяков Ю.Д. *Магнитные нанокмозиты на основе гексаферрита стронция* // **VI Международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, Астрахань, 2006, сборник тезисов, с.19.
22. Петров Н.А., Трусов Л.А., Зайцев Д.Д. *Синтез гексаферрита стронция из стекла системы Na₂O-SrO-Fe₂O₃-B₂O₃-Al₂O₃* // **Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**. Москва, 2006, сборник тезисов, с.21.