

## **Секция «Фундаментальное материаловедение»**

УДК 612741

**Влияние тенотомии экстензоров задних конечностей крыс на структурно-метаболические характеристики m. soleus на фоне вывешивания**

Ардабьевская А.В., Мухина А. М.

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**

Известно, что при гравитационной разгрузке фоновая активность m. soleus снижается, а его антагониста m. tibialis anterior повышается. Из работ Шеррингтона известно, что активности флексоров и экстензоров реципрокны и соответствующие мотонейронные пулы во многих случаях взаимно ингибируют друг друга.

Проверяли гипотезу, предполагающую, что изменения волокон m. soleus при гравитационной разгрузке, связанные со снижением его активности, развиваются в результате супрессирующего влияния активированных в этих условиях экстензорных центров. При этом, инактивация экстензорных центров путем тенотомии разгибателей может уменьшить супрессию мотонейронов, контролирующих флексоры и позволит предотвратить развитие атрофии волокон m. soleus и сдвиг миозинового фенотипа в быструю сторону. Для проверки гипотезы 20 самцов крыс линии Wistar были разделены на 3 группы: интактный контроль (К, n=7), вывешивание 14 дней (В, n=7), двухсторонняя тенотомия мышц передней группы голени (m. tibialis anterior, m. extensor digitorum longus и m. extensor hallucis longus) с последующим вывешиванием 14 дней (ВТ, n=6). На замороженных срезах m. soleus иммуногистохимически выявляли % мышечных волокон (МВ) I, IIa типа и гибридных и измеряли площадь их поперечного сечения (ППС МВ) в  $\mu\text{м}^2$ . ППС МВ I типа в группе В была достоверно ниже, а в группе ВТ достоверно от контроля ( $1132 \pm 84$  и  $1878 \pm 146$  против  $2285 \pm 153$  в контроле). ППС МВ IIa типа в группах В и ВТ снижалась по сравнению с гр. К ( $p < 0.05$ ). % МВ I типа в группе В был достоверно ниже, а в группе ВТ достоверно не отличался от гр. контроля ( $53,7 \pm 3,8$  и  $66,0 \pm 3,3$  против  $75,3 \pm 2,3$  в гр. К). % МВ IIa типа в группе В был достоверно выше, а в группе ВТ также достоверно не отличался от контроля ( $26,3 \pm 2,4$  и  $17,0 \pm 2,9$  против  $15,5 \pm 3,4$  в гр. К). Вывод: тенотомия экстензоров на фоне вывешивания препятствует снижению ППС МВ I типа в m. soleus и сдвигу миозинового фенотипа в быструю сторону.

УДК 536.422+536.657

**4f-3d гетерометаллические комплексы как прекурсоры для синтеза никелатов РЗЭ**

Абдюшев П.Р.

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**

Интерес к гетеробиметаллическим комплексам обусловлен возможностью объединения в их молекуле двух металлов разной природы, что важно для получения перспективных материалов. Поскольку функциональные свойства многих материалов обусловлены сочетанием в них 3d и 4f элементов, то 4f-3d гетерометаллические комплексы представляют особый интерес.

Благодаря высокому координационному числу редкоземельных элементов возможно образование двух типов гетеробиметаллических комплексов: на основе полидентатных лигандов (например, комплексонов) и построенных по принципу «комплекс металла как лиганд». В комплексах второго типа комплекс 3d металла входит в координационную сферу иона РЗЭ как нейтральный лиганд. Синтез гетеробиметаллических комплексов является сложной задачей, поскольку необходимо преодолеть различия в природе входящих в их состав металлов.

В данной работе получены и охарактеризованы методами элементного, масс-спектрометрического, ИК-спектроскопического, рентгенофлуоресцентного и термического анализа гетеробиметаллические комплексы обоих типов, содержащие РЗЭ и никель. Показано, что термическая устойчивость комплексов позволяет использовать их для получения пленок и керамики никелатов РЗЭ. Полученные различными методами пленочные и керамические образцы исследованы методом рентгенофазового анализа.

УДК 547.294

**Пивалат циркония как прекурсор для получения пленок диоксида циркония**

Алцыбеев А.Е.

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**

Диоксид циркония обладает уникальными термическими, механическими и электрическими свойствами. Тонкие пленки из этого материала используются в качестве буферных слоев в сверхпроводниках и огнеупорных материалах.

При нормальных условиях  $\text{ZrO}_2$  имеет моноклинную сингонию, высокотемпературная кубическая фаза его может быть стабилизирована такими добавками, как CaO и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Высокая ионная проводимость и стабильность легированного кубического оксида циркония используется в кислородных датчиках и термических элементах.

В данной работе для получения пленок были предложены новые прекурсоры – пивалаты циркония и иттрия. Пивалат иттрия был получен по известной методике, а пивалат циркония синтезировали по оригинальной методике. На 1-ой стадии был получен ацетат циркония, на 2-ой стадии было проведено замещение ацетатных лигандов на пивалатные. Состав полученных соединений был доказан элементным, ИК спектроскопическим анализом и данными ПМР спектроскопии. Совместно с ИОНХ РАН был проведен масс-спектрометрический анализ пивалата циркония.

Напыление пленки на подложку оксида магния проводилось методом MOCVD: температура испарителя  $250^\circ\text{C}$ , температура реактора  $800^\circ\text{C}$ . Пленка была охарактеризована рентгеноспектральным микроанализом, рентгенофазовым анализом.

Пивалат циркония является перспективным прекурсором для ALD в силу того, что обладают необходимыми свойствами. Разложение комплекса до оксидной фазы происходит уже при  $350^\circ\text{C}$ , что позволяет получать пленки оксида циркония при более мягких условиях. Более того, пивалат циркония является весьма легко гидрализующимся

соединением, что, с одной стороны, повышает его привлекательность для использования в ALD, но, с другой стороны, сильно затрудняет хранение прекурсора в течение даже не очень длительного времени.

УДК 546.711.620.18

### Магнетосопротивление нанокерамики $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , полученной с помощью магнитно-импульсного прессования

Антипов А.Б.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В последние 10 – 15 лет предметом интенсивного исследования стали компактные наноструктурные материалы и, в частности, нанокерамика, характеризующаяся средним размером кристаллитов порядка 100 нм и менее. Особенностью структуры такой керамики является большое количество сильно разориентированных границ, в формировании которых участвует значительная часть несвязанных атомов. Интерес к наноструктурному состоянию связан в первую очередь с ожиданием различных размерных эффектов вследствие возрастания вклада межкристаллитных границ в общие свойства материала. Одним из таких свойств является эффект «колоссального» магнетосопротивления (КМС) в легированных манганитах со структурой перовскита, общую формулу которых можно представить как  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (где R – La, Pr, Nd; A – Ca, Sr, Ba, Pb). В этих соединениях величина эффекта магнетосопротивления в слабых магнитных полях (~ 0,1 Тл) зависит от размера кристаллитов и определяется процессами туннелирования спин-поляризованных носителей через межкристаллитные границы.

Проблемы прессуемости ультрадисперсных порошков значительно сужают возможности традиционных статических методов компактирования. Для получения плотных прессовок целесообразно использовать высокоинтенсивные импульсные методы сжатия, так как за счет быстрого движения порошковой среды возможно эффективное преодоление сил межчастичного взаимодействия.

Мягкое сжатие порошков, исключающее образование трещин и обеспечивающее однородность укладки наночастиц, реализуется, например, при магнитно-импульсном (МИ) прессовании. Этот метод характеризуется рядом качеств, полезных в эксплуатационном отношении: удобством регулирования импульсного действия магнитного поля через управление первичным накопителем энергии, возможностью автоматизации процесса, экологической чистотой.

В настоящей работе метод МИ прессования использован для компактирования керамики  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , обладающей туннельным магнеторезистивным эффектом в слабых магнитных полях. Изучено влияние температуры спекания керамики  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , спрессованной МИ методом, на размер частиц, резистивные и магнеторезистивные свойства. Проведено сопоставление свойств керамик, полученных статическим и МИ прессованием.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 01-03-32930).

УДК 621.315.592:539.213:681.586

### Исследование микроструктуры ковалентного сплава $\text{a-Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$ с применением модели свободной энергии

Артёмов Е.И.

## Московский государственный институт электронной техники

Повышенный интерес к ковалентным сплавам  $\text{a-Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$  стимулировал исследователей на получение высококачественных плёнок этого материала. Однако увеличение концентрации углерода приводит к ухудшению оптоэлектронных свойств, причины которого в настоящее время до конца не ясны. В некоторых работах наблюдаемое ухудшение связывают с образованием неоднородной микроструктуры с ростом концентрации углерода.

Ранее для анализа микроструктуры сплава  $\text{a-Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$  нами была использована химическая индукционная модель (ХИМ) в приближении модели случайного связывания (МСС). Однако проведённые расчёты неудовлетворительно описали поведение экспериментальной зависимости положения пика полосы моды растяжения связи Si-H от концентрации углерода  $\square_{\text{SiH stretch}}=f(y)$ . В связи с этим нами сделаны предположения о формировании неоднородной микроструктуры в процессе осаждения плёнок  $\text{a-Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$  и наличии графитоподобной модификации углерода в них. Эти предположения были использованы при расчётах по усовершенствованной нами модели свободной энергии (МСЭ). Модификация МСЭ заключалась в учёте зависимости энтальпий образования атомов и энергий химических связей от температуры и от вида гибридизации атомных орбиталей углерода.

В результате, проведённые расчёты показали, что совместное использование усовершенствованной МСЭ и ХИМ удовлетворительно описывает экспериментальную зависимость  $\square_{\text{SiH stretch}}=f(y)$ . Это подтверждает справедливость выдвинутого предположения о присутствии атомов углерода в модификации графита в исследуемых образцах. Наличие точки перегиба на зависимости  $\square_{\text{SiH stretch}}=f(y)$  свидетельствует о локальном увеличении электроотрицательности по сравнению со средним значением по объёму, что указывает на неоднородное распределение атомов углерода в процессе формирования плёнок сплава  $\text{a-Si}_x\text{C}_y\text{H}_z$ .

Работа выполнена при поддержке грантов Минобразования №№ А03-3.14-178 и 596-ГБ-53-Гр-Асп.-МФХ, 517-ГБ-53-ТЭ, 501-ГБ-53-Гр.

УДК 542.05:546.733'732-31::546.733'175:542.921.9

### Гидротермальная кристаллизация аморфного геля гидроксида циркония при одновременном ультразвуковом воздействии

Афанасьев Д.Р.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Целью настоящей работы является изучение влияния ультразвукового воздействия на процесс гидротермальной кристаллизации аморфного геля гидроксида циркония. Гидротермально-ультразвуковую обработку аморфного геля осуществляли при следующих условиях: температура - 250<sup>0</sup> С, продолжительность - 30 мин., 1 ч. и 3 ч., частота УЗ волн - 21,5 кГц. Наряду с гидротермально-ультразвуковой обработкой также проводили обычную гидротермальную обработку исходных веществ в аналогичных условиях, с целью сравнения свойств оксидных порошков, полученных двумя данными методами. Изучение синтезированных образцов проводили с использованием методов рентгенофазового (РФА) и рентгенографического (РГА) анализа, просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), термического анализа (ТГА, ДТА) и методом капиллярной адсорбции азота.

В результате проведенной работы было установлено, что применение ультразвукового воздействия в процессе гидротермальной обработки способствует:

Увеличению скорости кристаллизации аморфного геля гидроксида циркония. Это подтверждается результатами исследования образцов, полученных гидротермальной и гидротермально-ультразвуковой обработкой аморфного геля гидроксида циркония при 250<sup>0</sup> С в течение 30 мин. Обычная гидротермальная обработка не приводит к кристаллизации аморфного геля, тогда как применение ультразвукового воздействия способствует образованию кристаллического продукта с незначительной примесью аморфной фазы.

Увеличению количества термодинамически стабильной (моноклинной) модификации ZrO<sub>2</sub> в синтезированных образцах. Так, обычная гидротермальная обработка аморфного геля при 250<sup>0</sup> С в течение 1 часа приводит к образованию порошка диоксида циркония, в котором доля моноклинной фазы диоксида циркония составляет 22%. В то же время использование ультразвукового воздействия в аналогичных условиях способствует увеличению количества моноклинной модификации в полученном образце до 33%.

УДК 541:451:538.975

### **Получение пленок никелата лантана методом МОСVD**

Батук Д. Н.

## **Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова**

Никелаты редкоземельных элементов обладают резким переходом металл-диэлектрик с большим изменением электрического сопротивления, что позволяет использовать их для изготовления различных переключающих устройств. Большой интерес представляет возможность использования никелата лантана в качестве электродных подслоев для перовскитных материалов, таких как сегнетоэлектрики, материалы с КМС и сверхпроводники.

В данной работе был проведен синтез и исследование комплексов La(thd)<sub>3</sub> и Ni(thd)<sub>2</sub> в качестве прекурсоров для осаждения пленок LaNiO<sub>3</sub>. Отработана методика осаждения стехиометрических пленок никелата лантана методом МОСVD с порошковым сбросовым источником паров прекурсоров. Однофазность и ориентированное состояние пленок LaNiO<sub>3</sub> доказано методом РФА. По результатам измерения зависимости электрического сопротивления пленок от температуры они обладают резким характерным переходом металл-диэлектрик. Полученные пленки будут использованы как подслои для осаждения сегнетоэлектрических пленок KNbO<sub>3</sub>.

УДК 621. 78

### **Теоретическое обоснование возможности одновременного насыщения покрытий из хрома и алюминия газоциркуляционным методом**

Арзамасов Б.Н., Симонов В.Н., Бахрунов К.К., Шкретов Ю.П.

## **МГТУ им. Н.Э. Баумана, ФГУП ММПП «САЛЮТ»**

Целью работы явилось теоретическое обоснование выбора рабочей газовой среды и возможности одновременного насыщения покрытий из хрома и алюминия, а также экспериментальное исследование одностадийного одновременного хромоалитирования или их совместного переноса хрома и алюминия на жаропрочные сплавы марки ЖС.

Покрытие наносили газоциркуляционным методом на экспериментальной установке УЦЛ-1 [1]. Для установления рационального выбора рабочей газовой среды (активатора) проведены расчёты равновесного состава газовой среды с использованием прикладной программы «АСТРА» [2].

Особое внимание вызывает покрытие, полученное при массовом соотношении порошков хрома и алюминия – 50%+50%. Интерес вызван тем, что покрытие отличается от других большей в 2-3 раза толщиной и специфической структурой, полученное при прочих одинаковых условиях эксперимента. В покрытии наблюдается пористость в виде линз в поперечном сечении по всей толщине слоя. При приготвлении микрошлифа покрытие оказалось весьма хрупким и имело сколы. Аномальная толщина покрытия не может быть оправдана особенностями диффузии хрома и алюминия в сплав. Причина видимо в другом механизме роста покрытия.

Предлагается расчётная методика, позволяющая определить технологические параметры ХТО, который обеспечивает одновременный массоперенос. Методика представляет собой принцип Циглера термодинамики необратимых процессов, который утверждает, что если систему вывести из равновесного состояния, то в ней возникают процессы, характеризующиеся максимальной скоростью диссипации избыточной энергии [3].

1. Арзамасов Б.Н., Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах. М.: Машиностроение, 1979, с.224.

2. Ватолин Н. А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г., Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах М.: Металлургия, 1994, с. 352.

3. Циглер Г. , Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механики сплошной среды: Пер. с англ. М.: 1973.

УДК 541.451:538.975

### **Получение и изучение смешанных проводников на основе галлата лантана как материалов для кислородных мембран**

Бледнов А.В.

## **Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**

Сложные оксиды со структурой перовскита, представляют большой интерес как материалы для твердооксидных топливных элементов (solid oxide fuel cells – SOFC), кислородоотделительных мембран, мембранных реакторов селективного окисления, твердоэлектrolитных кислородных насосов и сенсоров. Транспортные свойства (ионная и дырочная проводимость) таких оксидов определяются катионами, занимающими А и В позиции в кристаллической решетке перовскита ABO<sub>3</sub>, а также внешними условиями (температура и парциальное давление кислорода). Эти свойства изменяются в широких пределах и могут быть управляемы за счет частичного замещения в обеих катионных подрешетках. Перспективным мембранным материалом с высокой смешанной проводимостью являются твердые растворы на основе LaGaO<sub>3</sub>. Диффузионный поток кислорода через газоплотный материал обратно пропорционален толщине проводящего слоя. Поэтому эффективность тонкопленочных мембран может быть на 2-3 порядка выше, чем керамических.

Целью работы является получение твердого смешанного электронно-ионного проводника на основе галлата лантана, легированного оксидами стронция и железа, и исследование его свойств.

В работе были получены и исследованы керамические и тонкопленочные образцы состава  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . Синтез керамических образцов проводился с использованием метода химической гомогенизации (т.н. “бумажный синтез”). Измерения кислородной проницаемости полученных образцов показали отсутствие характерного экспоненциального роста потока кислорода через мембрану с ростом температуры, предположительно из-за деструкции материала мембраны на стороне с низким парциальным давлением кислорода.

Пленочные мембраны были получены методом MOCVD. В качестве прекурсоров использовались металлоорганические комплексы  $\text{La}(\text{thd})_3$ ,  $\text{Sr}(\text{thd})_2 \cdot 2\text{Phen}$ ,  $\text{Fe}(\text{thd})_3$  и  $\text{Ga}(\text{thd})_3$ . Осаждение проводили на пористые подложки  $\text{ZrO}_2/\text{CaO}$  (размер пор 5-10 мкм). Для уменьшения размера пор в приповерхностном слое подложек было предпринято внедрение в них металлического серебра и порошка того же состава, что и пленка. На модифицированных подложках получены сплошные и равномерные по толщине пленки нужного состава.

УДК 541.451:538.972

#### Получение и исследование тонкопленочных магнеторезистивных гетероструктур $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ /феррограната

Бойцова О.В.

### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В настоящее время большой интерес вызывают оксидные материалы, обладающие эффектом колоссального магнетосопротивления. Планируется, что такие материалы найдут широкое применение в качестве считывающих головок жестких дисков компьютеров, сенсоров магнитного поля, перемещения, счетчиков.

Однако для большинства практических применений необходима не столько высокая абсолютная величина магнеторезистивного эффекта, сколько высокая чувствительность электросопротивления к слабым магнитным полям. В настоящей работе в качестве решения этой задачи предложено получение гетероструктур, включающих слой ферромагнитного материала, обладающего собственным магнитным моментом. Такой слой ферромагнитного материала может выступать в роли усилителя внешнего магнитного поля. Наиболее удовлетворяют требованиям такого материала некоторые ферриты со структурой шпинели и феррогранаты.

В качестве материала с колоссальным магнетосопротивлением, нами был выбран манганит лантана – стронция  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , поскольку он имеет высокую температуру Кюри ( $T_c = 360 \text{ K}$ ) и в связи с этим значительные величина магнетосопротивления в нем может быть получена уже при комнатной температуре.

В работе были осаждены поликристаллические пленки манганита на подложках со структурой граната. Результаты проведения измерений магнетосопротивления показали усиление эффекта за счет влияния магнитной подложки-феррита ( $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.9}\text{Tm}_{0.7}\text{Sm}_{0.6}$ )( $\text{Ge}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ ) $\text{O}_{12}$  по сравнению с немагнитной  $\text{Ga}_3\text{Gd}_5\text{O}_{12}$ .

Методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) были синтезированы тонкопленочные гетероструктуры:  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / \text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} / \text{Ga}_3\text{Gd}_5\text{O}_{12}(111)$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 / (\text{Nd}_{0.75}\text{La}_{0.25})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} / \text{Ga}_3\text{Gd}_5\text{O}_{12}(111)$ .

Результаты измерения магнетосопротивления пленок ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}$ ) $\text{MnO}_3$ , нанесенных на выращенные гранатные буферные слои, выявили некоторое усиливающее влияние последних. Магнетосопротивление таких гетероструктур выше магнетосопротивления манганита осажденного непосредственно на немагнитную подложку со структурой граната.

Кроме того, величина магнетосопротивления зависит от состава буферного слоя граната: наибольшее влияние оказывает слой  $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , но его влияние уменьшается с увеличением содержания La в нем. Исследовано изменение магнетосопротивления при увеличении количества высокоугловых границ путем удлинения пути тока в пленке, используя технику химической фотолитографии.

УДК 546.32-31'881

#### Получение пленок ниобата калия методом MOCVD

Большаков И.А.

### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Развитие микроэлектронных устройств, по-видимому, в дальнейшем будет связано с использованием функциональных материалов в виде тонких пленок. Для таких областей, как опто- и акустоэлектроника, необходима разработка надежного метода получения пленок нелинейно-оптических и пьезоэлектрических материалов.

Среди прочих перовскитных сегнетоэлектриков  $\text{KNbO}_3$  выделяется своими характеристиками: большим нелинейно-оптическим коэффициентом и рекордной константой электромеханической связи.

Целью данной работы является разработка метода получения пленок  $\text{KNbO}_3$  и оптимизация условий их получения.

Одной из задач в MOCVD сложных оксидов является получение стехиометричных пленок. В случае  $\text{KNbO}_3$  возможность испарения оксида калия из пленки при высокой температуре, а также низкая и невоспроизводимая летучесть прекурсоров калия делают получение стехиометричных пленок нетривиальной задачей.

В данной работе в качестве прекурсоров калия применялись  $[\text{K}(\text{O}-t\text{-Bu})_4]$ , а также  $\text{Kthd}$  и гетеролигандные комплексы  $\text{Kthd}-\text{o}-\text{Phen}$ ,  $\text{Kthd}-2\text{o}-\text{Phen}$ , которые должны обладать более высокой стабильностью по сравнению с исходным ненасыщенным  $\text{Kthd}$ .

Другим методом получения стехиометричных пленок является изопиестический отжиг пленок, исходно бедных по калию. В качестве гетерофазной системы, определяющей активность калия в газовой фазе при отжиге, мы использовали равновесие  $\text{KNbO}_3-\text{K}_3\text{NbO}_4$ .

По результатам анализа пленок методами РФА, СЭМ пленки являются высоко ориентированными, их микроструктура зависит от температуры осаждения и подложки. Изопиестические отжиги приводят изначально неоднородную пленку в однофазное состояние, при этом также наблюдается рост зерен.

Эксперименты по измерению второй гармоники полученных пленок  $\text{KNbO}_3$  показали наличие высокого нелинейно-оптического отклика.

УДК 541.451'133.08:546.11

## Получение и исследование твёрдых растворов на основе ZnO в тонкоплёночном состоянии

Ботев А.Н.

### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Плёнки оксида цинка находят всё большее применение в различных областях электроники. Их используют в оптоэлектронике, устройствах на поверхностных акустических волнах как пьезоэлектрик, в лазерных и полупроводниковых технологиях, есть перспективы его применения в спиновой электронике. Легирование оксида цинка как в катионную, так и в анионную подрешётки может изменять ширину запрещённой зоны, а также концентрацию носителей заряда. ZnO является широкозонным полупроводником p-типа. Легирование его ионами 3-хвалентных металлов позволяет увеличить концентрацию носителей заряда (электронов), следствием чего является увеличение проводимости.

Целью данной работы было получение тонких плёнок оксида цинка, легированных ионами  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$  на подложках R-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, исследование области гомогенности этих твёрдых растворов, исследование их оптических и резистивных свойств. Также в работу входило исследование кинетики осаждения оксида цинка и выявление оптимальных условий нанесения.

Осаждение плёнок проводилось методом MOCVD (химическое осаждение из паровой фазы металлоорганических соединений) на установке с двумя типами источников летучих прекурсоров: непрерывного и импульсного типов. Исходные прекурсоры: Zn(acac)<sub>3</sub>, Al(acac)<sub>3</sub>, Ga(acac)<sub>3</sub>, In(acac)<sub>3</sub> (acac – пентан-2,4-дионат ион). Условия нанесения: T<sub>осаждения</sub> = 300-800 °C, P<sub>общее</sub> = 6 мбар, p(O<sub>2</sub>) = 3,5 мбар.

Использовались следующие методы исследования: рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, резистивные измерения по 4-хконтактной схеме.

Исследование кинетики осаждения показало, что максимальная скорость роста достигается при 550 °C. В то же время при этой температуре наблюдается переход от роста сплошной плёнки к росту вискером.

Получен ряд твёрдых растворов ZnO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Максимально полученное содержание Ga при сохранении однофазности плёнки составляет ≈ 5 ат. %.

Предполагаемый механизм роста плёнок – островковый. Об этом свидетельствует тот факт, что измеряемое сопротивление наблюдается только для плёнок с толщиной >300 нм. Минимальное удельное сопротивление плёнок ~ 0,2 Ом\*см при комнатной температуре для плёнки ZnO с 5 ат.%Ga.

УДК: 546.623'284

## Синтез полупроводниковых наночастиц ZnO в матрице мезопористого оксида кремния

Бурова Л.И.

### Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

С открытием в 1992 году семейства мезопористых материалов на основе SiO<sub>2</sub> начался новый период в создании наноконструкций, т.е. наночастиц, заключённых в матрицу. В последнее время наибольший интерес представляет создание полупроводниковых наноконструкций на основе мезопористого SiO<sub>2</sub>. Такие материалы могут иметь широкое применение в различных оптоэлектронных устройствах. Наноконструкты полупроводник/SiO<sub>2</sub> получают путем внедрения соединения полупроводника в матрицу SiO<sub>2</sub> с последующей химической модификацией. Оксид цинка ZnO - прямозонный полупроводник с широкой запрещённой зоной - ок. 3,3 эВ (при комнатной температуре) В спектрах люминесценции ZnO различают несколько полос испускания: около 370, 510, 640, и 730 нм. Получение качественных наноструктур на основе ZnO с преобладающим свечением в ультрафиолетовой и видимой областях спектра необходимо для создания мощных полупроводниковых источников света в этом диапазоне, лазеров и светодиодов.

В настоящей работе предпринята попытка синтеза наночастиц ZnO в матрице мезопористого SiO<sub>2</sub>. Синтезированный по стандартной методике мезопористый оксид кремния пропитывали спиртовым раствором ацетата цинка или спиртовым раствором ацетилацетоната цинка, затем образцы отжигали в атмосфере кислорода. По данным просвечивающей электронной микроскопии, высокоупорядоченная пористая структура не разрушается при введении в нее соединений цинка, однако расположение наночастиц ZnO в порах мезопористого SiO<sub>2</sub> не доказано. С полученных образцов были сняты спектры оптического поглощения и спектры фотолюминесценции. Ширина запрещённой зоны, рассчитанная по спектрам оптического поглощения, составляет 3,1-3,2 эВ, что соответствует ширине запрещённой зоны для объемного ZnO. В спектрах люминесценции полученных образцов наблюдается широкий максимум при 420-450 нм.

УДК 621.771.23.016.2.

## Оптимизация температуры конца прокатки стали 10Г2С1 при помощи микроструктурного и фрактографического анализа

Великоцкий Р.Е.

### Национальная металлургическая академия Украины

Многочисленные исследования стали 10Г2С1 [1-3 и др.], а также аналогичных низколегированных сталей [4 и др.], с помощью микроструктурного и фрактографического анализа выявляют всю сложность процессов, происходящих в сталях при термо-деформационном нагружении. Для стали 10Г2С1, в литературе практически отсутствуют сведения о закономерностях между структурообразованием и температурой конца прокатки. Однако, именно температура конца прокатки оказывает одно из самых весомых влияний на свойства стали.

В настоящей работе установлена закономерность между микроструктурой и фрактурой скола стали 10Г2С1. Температура конца прокатки находилась в интервале 870-1170°C. Наиболее плотный и максимально дифференцированный перлит наблюдался при температуре 940-960°C. Фрактурная скола в интервале температур 870-920°C имеет вид фарфоровидного излома; в интервале 920-935°C и 960-1105°C – ручейный излом; в интервале 935-960°C – вязкий излом. Наилучшие механические свойства ( $\delta_5$ ,  $\sigma_T$ ,  $\sigma_B$ , KV и др.) имеют место, также в температурном интервале – 935-950°C.

Таким образом, наиболее оптимальной температурой конца прокатки для стали 10Г2С1 можно считать 940<sup>±10</sup>°C.

1. Архаров В.И., Пятакова Л.Л., Гурский Г.Л. и др. «Влияние добавок силикокальция при окончательном раскислении стали 10Г2С1 на строение изломов низколегированной стали в горячекатаном и термически обработанном состоянии» // Термическая обработка металлов, 1974. Тем. отр. сб. № 3. С.185-188.

2. Подгайский М.С., Максимов А.Б. «Сравнительная эффективность термического и механо-термического упрочнения листовой низколегированной стали» // Прокатка и термообработка толстого листа, 1986. Тем. сб. науч. тр. С.69-71.

3. Хутоярский М.И., Шитляк Ю.Г., Маринин А.В. и др. «Влияние температурно-деформационных условий прокатки на ударную вязкость толстолистного проката» // Повышение эффективности производства толстолистного проката, 1984. Тем. сб. науч. тр. С.67-69.

4. Великоцкий Р.Е. «Исследование влияния температуры конца прокатки на механические свойства горячекатаных листов стали 10ХСНД» // Бюллетень «Чёрная металлургия», 2003, № 2. С.42-47.

УДК 536.7

### Исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз в системе $Du_2O_3$ - $Mn_2O_3$ - $O_2$ .

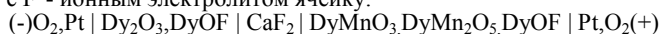
Веряева Е.С.

#### Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

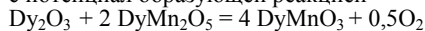
Поиск оптимальных условий синтеза материалов на основе сложных оксидов марганца - обладающих уникальными магнитными свойствами, в том числе эффектом- CMR, во многом определяется знанием термодинамических свойств манганитов редкоземельных элементов.

Для этого были синтезированы фазы:  $DuMnO_3$ ,  $DuMn_2O_5$  - по керамической методике, из оксидов  $Du_2O_3$  и  $Mn_2O_3$  при температурах 800-1100°C на воздухе и  $DuOF$  - в вакуумированной кварцевой ампуле. Однофазность синтезированных образцов контролировали рентгенографически.

Термодинамические свойства манганитов диспрозия могут быть определены методом ЭДС с  $F^-$  - ионным электролитом. Для создания электрохимических ячеек проверили взаимодействие фазы  $DuOF$  с фазами  $DuMn_2O_5$  и  $DuOF$ . Смеси были прокалены в кварцевых ампулах с парциальным давлением кислорода 1атм при температуре 900°C. Рентгенофазовый анализ показал, что  $DuOF$  равновесно сосуществует с  $DuMn_2O_5$ , что позволяет измерить методом ЭДС с  $F^-$  - ионным электролитом ячейку:

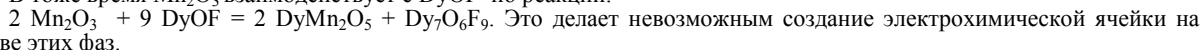


с потенциал образующей реакцией

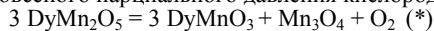


По которой можно определить изменение энергии Гиббса реакции образования  $DuMnO_3$  из сосуществующих фаз.

В тоже время  $Mn_2O_3$  взаимодействует с  $DuOF$  по реакции:



Для определения термодинамической стабильности  $DuMn_2O_5$  была измерена температурная зависимость равновесного парциального давления кислорода для реакции диссоциации



Для этого использовалась экспериментальная установка, представляющая собой циркуляционный контур, объединяющий электрохимическую ячейку с кислород-ионным электролитом ( $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ), и кварцевый реактор с таблеткой исследуемой оксидной смеси.

Такая конструкция позволяет поддерживать оптимальную температуру над кислородным датчиком и максимально варьировать ее над исследуемым образцом. Полученные значения  $lgP(O_2)=f(1/T)$  позволили рассчитать температурную зависимость энергии Гиббса реакции (\*):

$$\Delta G^0 = 281.52 - 184.48 \cdot 10^{-3} T$$

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 03-03-32707)

УДК 661.183.6

### Синтез функциональных нанокompозитов с использованием цеолитов в качестве твердофазных нанореакторов

Вячеславов А.С.

#### Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

В последнее время особый интерес представляет получение наночастиц с контролируемыми физическими свойствами и морфологией, а также создание материалов на их основе. Однако, использование наносистем в качестве материалов сильно затруднено ввиду метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии. Для решения этой проблемы наиболее широко применяется подход, связанный с получением нанокompозитных материалов, т.е. наночастиц, заключенных в химически инертную матрицу. Использование данного приема позволяет избежать агрегации наночастиц, защитить их от внешних воздействий, что существенно облегчает практическое применение таких материалов. Наиболее перспективным представляется подход, связанный с непосредственным формированием наноструктур в объеме матрицы в процессе ее химической модификации. В этом случае в качестве матрицы могут выступать различные цеолиты, что обуславливается большим выбором различных каркасных структур, позволяющим контролировать форму и размеры получаемых в ходе синтеза частиц.

В настоящей работе была предпринята попытка синтеза нанокompозитов на основе замещенных цеолитов. Так, железосодержащие нанокompозиты синтезировали путем восстановления железозамещенных  $NaY$  цеолитов. Железосодержащие цеолиты синтезировали как методом катионного обмена в растворе солей железа, так и пропиткой пентакарбонилем железа. Восстановление проводили в токе водорода при различных температурах. Исходные цеолиты были охарактеризованы методами РФА и ТГА. Полученные композиты железо-цеолит охарактеризованы РФА, мессбауэровской спектроскопией и просвечивающей электронной микроскопией.

УДК 541.123.2

### Гидротермальный синтез и исследование одномерных (1 D) наноструктур диоксида титана

Гаврилов А.

#### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В последнее десятилетие, со стороны ученых всего мира, проявляется постоянно возрастающий интерес к одномерным (1 D) наноструктурам (нанопроволоки, нанопалочки, наноленты и нанотрубки) в связи с их уникальными свойствами и огромным потенциалом применения.

В настоящей работе 1 D наноструктуры диоксида титана (нанотрубки и нанопалочки) были синтезированы гидротермальной обработкой различных прекурсоров на основе  $TiO_2$  в среде 10 M NaOH ( $T = 110-250^\circ C$ ,  $t = 12, 20$  ч), с последующим ультразвуковым диспергированием в 0,1 M HCl. Полученные образцы были исследованы

рентгенофазовым анализом (РФА), просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопией, а также методом капиллярной адсорбции азота (БЭТ).

При гидротермальной обработке коммерческого  $\text{TiO}_2$  и нанокристаллического  $\text{TiO}_2$  в среде 10 М NaOH ( $T=110$ ,  $140^\circ\text{C}$ ;  $t=12, 20$  ч) получены нанотрубки диоксида титана с шириной  $\sim 20$  нм и длиной  $\sim 100-600$  нм. Гидротермальной обработкой аморфного геля  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $T=110 - 250^\circ\text{C}$ ;  $t=20$  ч) синтезированы нанопалочки диоксида титана с шириной  $\sim 120$  нм и длиной  $\sim 5$  мкм.

УДК 537.311.33

### Электрофизические свойства структур Si/por-Si/PbSe

Гамарц А.Е., Иошт М.А., Канагеева Ю.М.

## Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к пористым материалам. Благодаря специфике своих свойств, они находят широкое применение в микро- и оптоэлектронике. Пористый кремний используется в качестве изолятора в технологии SOI интегральных микросхем, на легированном пористом кремнии наблюдается люминесценция, также на его основе получают фотонные кристаллы. На подложках из пористых материалов возможно вырастить эпитаксиальные слои высокого структурного совершенства, кроме того такие подложки используются в ИК-технике.

Целью настоящей работы являлось изучение электрофизических свойств структур Si/por-Si/PbSe. Применение таких слоев может быть найдено для создания излучающих и фоточувствительных структур, работающих в среднем ИК-диапазоне.

Формирование пористого кремния проводилось в двухкамерной электролитической ячейке Унно-Имаи по методике жидкостного контакта. В качестве электролита применялся водный раствор плавиковой кислоты. Пористость полученного материала оценивалась гравиметрическим и акустическим методами. Образцы пористого кремния были получены в Ярославском государственном университете [2].

Поликристаллические слои селенида свинца получали путем термического испарения в вакууме методом горячей стенки на подложки пористого кремния.

Были получены вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур Si/por-Si и Si/por-Si/PbSe. ВАХ структуры Si/por-Si имеет линейный характер. ВАХ структуры Si/por-Si/PbSe соответствует характеристике структуры с потенциальным барьером, величина которого изменяется в диапазоне 0,35-0,1 эВ. Следует отметить, что на вольт-амперных характеристиках структур Si/por-Si/PbSe наблюдался гистерезис. Таким образом, наблюдаемый переход Si/por-Si является невыпрямляющим (омическим), в отличие от структуры, содержащей поликристаллический PbSe, в которой переход Si/por-Si/PbSe является выпрямляющим.

1. Н. В. Голубченко, В. А. Мошников, Д. Б. Чеснокова, «Влияние условий окисления на фазовый состав и свойства слоев селенида свинца, легированных висмутом» // *«Известия ЛЭТИ»* сентябрь 2003г.

2. Зимин С.П. Электрофизика пористого кремния и структур на его основе. *Автореферат докторской диссертации*. Ярославль, 2003.

УДК 621.315.592

### Стабилизация уровня Ферми в сплаве $\text{Pb}_{1-x}\text{Si}_x\text{Te}$ при легировании индием

Ганжина Т. В., Яковлев Ф. Ю., Певницкая В. Д.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Легирование узкощелевых полупроводниковых сплавов на основе теллурида свинца некоторыми элементами, в частности, индием, приводит к появлению новых эффектов, не характерных для исходного нелегированного материала. К числу таких эффектов относятся стабилизация уровня Ферми и задержанная фотопроводимость, наблюдающаяся при низких температурах. Кроме того, наблюдается значительная гомогенизация электрофизических параметров материала, приводящая к существенному повышению подвижности носителей заряда по сравнению с нелегированными сплавами. Указанные эффекты находят объяснение в рамках представлений о переменной валентности примеси индия.

Особый интерес представляет исследование характера смещения стабилизированного уровня Ферми при изменении состава твердого раствора на основе теллурида свинца. Так, в твердых растворах  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}(\text{In})$  удается реализовать полуизолирующее состояние с крайне высокой чувствительностью к излучению дальнего инфракрасного диапазона. Поэтому поиск других элементов IV группы, которые формировали бы твердый раствор с теллуридом свинца, и исследование изменения положения уровня Ферми в этих твердых растворах является актуальной задачей.

В настоящей работе докладывается об обнаружении эффекта стабилизации уровня Ферми в твердом растворе  $\text{Pb}_{1-x}\text{Si}_x\text{Te}(\text{In})$ . Образцы были выращены методом Бриджмена в Черновицком отделении института проблем полупроводникового материаловедения АН Украины в группе Е.И.Сльнько. В работе проведены измерения температурной зависимости сопротивления и коэффициента Холла в области температур (4.2 – 300) К. Показано, что с понижением температуры концентрация электронов возрастает приблизительно на порядок, что является характерным признаком стабилизации уровня Ферми. Расположение стабилизированного уровня Ферми оказывается выше по энергии, чем в  $\text{PbTe}(\text{In})$ , что косвенно свидетельствует об уменьшении ширины запрещенной зоны при образовании твердого раствора  $\text{Pb}_{1-x}\text{Si}_x\text{Te}(\text{In})$ .

УДК 537.312

### Окисление твердых растворов на основе Bi-2212, содержащих РЗЭ и Pb

Гаршев А.В.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Распад пересыщенного твердого раствора в процессе окисления является перспективным приемом создания центров пиннинга в купратных сверхпроводниках.

В ходе данной работы изучались твердые растворы  $\text{Pb}_x\text{Bi}_{2-1-x}\text{Sr}_{1.8}\text{Nd}_{0.2}\text{CaCu}_2\text{O}_y$  ( $x=0.4-0.8$ ) и  $\text{Pb}_x\text{Bi}_{2-1-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-y}\text{Nd}_y\text{Cu}_2\text{O}_y$  ( $x=0.4-0.8$ ). При одновременном замещении Bi на Pb и Ca на Nd в атмосфере азота могут быть получены твердые растворы только с относительно высоким (0.6 и более при содержании Nd 0.2 на формульную единицу) содержанием свинца. Для этих твердых растворов наблюдается замедление первой стадии окисления, связанной с

кислородной диффузией (но значительно меньше, чем в ранее исследованном случае замещения Са на Y, что, вероятно, связано с различным распределением IIIЭ и РЭ по кристаллографическим позициям) и замедление огрубления образующейся спинодальной микроструктуры. В случае одновременного замещения Вi на Рb и Sr на Nd нижняя граница области гомогенности по свинцу несколько понижается по сравнению с предыдущим случаем, а концентрационное расслаивание на начальной стадии окисления интенсифицируется, что может являться следствием различия в распределении катионов по позициям.

Фазовый состав образцов определялся методом РФА с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М. Кинетика процесса распада твердых растворов изучалась методом термогравиметрического анализа с использованием дериватографа Q-1500D (МОМ, Венгрия). Микроструктура образцов изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JEM-2000FX (Jeol, Япония).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-03-33270а).

УДК 537.228.1 + 620.22 + 621.38

### Modelling of piezoelectric behaviour of 0–3 composites with spheroidal inclusions

Glushanin S.V., Topolov V.Yu., Krivoruchko A.V.

#### Rostov State University

At this moment there are many publications on theoretical and experimental studies of two-component granular piezoactive composites of the “ferroelectric ceramic – polymer” type with 0–3 connectivity. However, there is no systematic approach to the theoretical analysis of the effective piezoelectric properties of these materials. This work deals with a determination of the full set of the effective piezoelectric coefficients  $d_{ij}^*$ ,  $e_{ij}^*$ ,  $g_{ij}^*$ , and  $h_{ij}^*$  and their anisotropy for the 0–3-composites based on the known perovskite-type ferroelectric ceramics. According to our model, spheroidal piezoactive inclusions are surrounded by a bulk polymer matrix. The shape of each inclusion is characterized by the constant aspect ratio of the spheroid. The calculation of the effective electromechanical constants of this composite is carried out using the matrix method for averaging and the effective field approximation [1,2].

Our calculations are related to the 0–3 composite that contains one of the  $Pb(Zr, Ti)O_3$ - or  $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$ -based poled ceramics and one of piezopassive polymers such as araldite, polyethylene, polyurethane, etc. An influence of the ceramic composition, volume fraction and domain structure in ceramic grains, shape of the spheroidal inclusions, mechanical and/or piezoelectric components' anisotropy, etc. of the chosen components on the piezoelectric properties of the composites is analysed. Of special interest are extreme points of the effective piezoelectric coefficients  $d_{3j}^*$ ,  $e_{3j}^*$ ,  $g_{3j}^*$ , and  $h_{3j}^*$  in a volume fraction range  $0 < m < 0.5$ . The appearance of these extreme points and their possible role in piezotechnical applications is discussed.

The author is grateful to Ministry of Education of the Russian Federation for financial support of this work (Grant Nr. A03-2.9-413).

1. Levin V.M., Rakovskaja M.I., Kreher W.S. // Internat. J. Solids a. Struct.- 1999.- Vol.36, N19, - P.2683-2695.
2. Topolov V.Yu., Glushanin S.V. // Tech. Phys. Lett.- 2002.- Vol. 28, N4, - P.279-282.

УДК 537.228.1 + 620.22 + 621.38

### Piezoelectric coefficients of novel composites of the single crystal - ceramic type

Glushanin S.V.

#### Rostov State University

Among the modern functional materials, the piezoactive single crystal – ceramic composites (SC-CCs) are of special interest. For the past years, the synthesis [1] and experimental study [1,2] of these composites containing two ferroelectric components have been carried out. In our recent papers [3,4], the model concepts and proper averaging procedures have been proposed to describe the piezoelectric properties of the SC-CCs based on  $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$  solid solutions. Now we report the results of the theoretical study of the effective piezoelectric coefficients that characterize the piezoelectric activity and response of the SC-CCs in dependence on the volume concentration of the single-crystalline component.

The following examples of the SC-CCs with 0-3 connectivity and different shapes of the single-crystalline inclusions are considered:

- (i) single-domain  $PbTiO_3$  crystal –  $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$  ceramic [3],
- (ii) polydomain  $PbTiO_3$  crystal –  $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$  ceramic [3,4] and
- (iii) polydomain  $PbTiO_3$  crystal –  $Pb(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$  ceramic.

Analyzed are the effect of the 90° domain structure of the inclusions, the effect of the remanent polarization of the ceramic matrix and the effect of the molar concentration x or y of the modifying ions on the piezoelectric behaviour of the SC-CCs and their anisotropy. Examples of the unique piezoelectric response of the  $(Pb_{1-x}Ca_x)TiO_3$ -based SC-CCs and their advantages in comparison with the known piezoactive materials are also considered and explained.

Author is grateful to Ministry of Education of the Russian Federation for financial support of this work (Grant Nr. A03-2.9-413).

1. Smotrakov V.G., Eremkin V.V., Aleshin V.A., Tsikhotskii E.S. // Izv. RAN. Ser. Fiz.- 2000.- Vol. 64, № 6.- P.1220-1223 (in Russian).
2. Takahashi H., Tukamoto S., Qiu J., Tani J., Sukigara T. // Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1.- 2003.- Vol. 42, № 9B.- P.6055-6058.
3. Topolov V.Yu., Glushanin S.V. // Tech. Phys. Lett.- 2002.- Vol. 28, № 4.- P.279-282.
4. Glushanin S.V., Topolov V.Yu. // Cryst. Repts.- 2003.- Vol. 48, № 3.- P.491-499.

УДК 546.723-31'284

### Получение и свойства наночастиц оксидов железа в матрице мезопористого диоксида кремния

Горожанкин Д.Ф.

#### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В последние годы бурное развитие информационных технологий вызывает необходимость хранения и обработки огромных объемов информации, в связи с чем разработка новых устройств со сверхвысокой плотностью записи является



одной из актуальнейших проблем современного материаловедения. Наиболее перспективными материалами с этой точки зрения являются анизотропные магнитные наноконкомпозиты.

В настоящей работе предложен и реализован метод синтеза упорядоченных нитевидных наночастиц оксидов железа в матрице мезопористого диоксида кремния с цилиндрической структурой пор. Для введения прекурсора в поры матрицы образцы пропитывали неполярным карбонилем железа, который адсорбировался гидрофобной частью мицелл композита  $\text{SiO}_2$ /темплат. Полученные образцы подвергали термической обработке в различных условиях.

Методами РФА, электронной дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и мессбауэровской спектроскопии было показано, что отжиг композита  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{SiO}_2$ /темплат в токе кислорода при различных температурах приводит к образованию упорядоченных нанонитей антиферромагнитного  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в матрице  $\text{SiO}_2$ . Для наноконкомпозитов  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  обнаружен красный сдвиг ширины запрещенной зоны, что может быть объяснено наличием избыточного внутреннего давления в наночастицах.

Использование закалки предварительно восстановленного композита  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{SiO}_2$ /темплат позволило получить  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в порах, доля которого возрастает с увеличением температуры закалки. Магнитные характеристики синтезированных таким образом наноконкомпозитов значительно выше, чем в случае отжига в  $\text{O}_2$ . Однако по данным ПЭМ при закалке с высоких температур наблюдается частичное разрушение пористой структуры  $\text{SiO}_2$  и формирование сферических частиц на поверхности матрицы.

Наиболее интересные результаты с точки зрения магнитных характеристик были достигнуты при комбинации отжига и закалки, что позволяет рассматривать применение полученных наноконкомпозитов в устройствах магнитной записи информации.

УДК 546;544.236.2

### Получение наночастиц гексаферрита стронция кристаллизацией стекла системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3$ .

Гравчикова Е.А., Зайцев Д.Д.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Гексаферрит стронция является перспективным магнитным материалом для использования в качестве носителя информации. Основной задачей на данный момент является получение композитов, содержащих достаточно мелкие частицы гексаферрита стронция, распределенные в немагнитной матрице. Одним из способов получения таких композитов является кристаллизация многокомпонентного стекла.

В ходе выполнения работы исследованы процессы стеклования и кристаллизации образцов стекла номинальных составов:  $\{\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} + n\text{Na}_2\text{Sr}_2\text{B}_4\text{O}_9\}$ ,  $n = 4, 6, 8$ . Синтез стёкол проведен закалкой между вращающимися стальными валками оксидного расплава, полученного в платиновых тиглях при температурах 1100-1250 °С. Термической обработкой стекла при температурах 450-750°С в течение 2, 4 и 40 часов синтезированы образцы стеклокерамики.

Полученные образцы охарактеризованы методами РФА, термического анализа и магнитометрии (весы Фарадея).

Частично определена последовательность фазовых превращений, происходящих при кристаллизации стекла.

Показано, что при увеличении температуры отжига, значения коэрцитивной силы в образцах плавно увеличиваются, достигая для составов с  $n = 6$  и  $8$  значений 4800 и 3300 Ое соответственно. При достаточно низкой температуре (450°С) при длительном отжиге в течении 40 часов получены образцы магнитной стеклокерамики со значениями коэрцитивной силы 2800 Ое.

В ходе работы сделан вывод о возможности получения образцов с заданными значениями коэрцитивной силы при варьировании условий термообработки.

УДК 542.65, 547.466, 62-408

### Кристаллизации аминокислот на подложках с искусственным рельефом поверхности

Григорьева А.В.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В последнее время большую роль приобретают исследования гибридных (органико-неорганических) материалов, проявляющих необычные функциональные свойства и являющихся исключительно важным объектом для изучения взаимодействий «живое-неживое» при создании биоимплантантов, носителей лекарств пролонгированного действия, биосенсоров и т.д. [1]. Одним из наиболее перспективных подклассов гибридных материалов являются биокристаллические пленки, для которых наибольшее значение приобретает характер взаимодействия органической компоненты с подложкой.

В настоящей работе в качестве модельных органических соединений, обладающих хиральностью, амфифильностью и небольшим молекулярным весом, были выбраны аминокислоты, для которых изучались особенности процесса кристаллизации из водных растворов на кремниевых подложках с искусственным рельефом (графоэпитаксия) [2] и различной гидрофильностью поверхности. Кристаллизация проводилась также на поверхностях с анизотропной смачиваемостью и в каплях анизотропной формы, получаемых при осаждении на подложку микрокапель раствора (3-5 мкм) из ультразвукового аэрозоля. В экспериментах варьировались ионная сила, вязкость раствора, степень пересыщения относительного органического компонента (аминокислоты) и pH. Были исследованы системы с аминокислотами (валин, глутаминовая кислота, аланин, фенилаланин, серин, цистин, пролин, лейцин, лизин), различающимися по своим физико-химическим свойствам, в числе которых были D- и L- энантиомеры и рацематы. Наблюдения проводились *in situ* в поле оптического микроскопа в поляризованном свете. В ходе эксперимента было установлено, что элементы микрорельефа могут являться центрами гетерогенного зародышеобразования, а асимметрия микрорельефа может приводить к изменению морфологии кристаллов аминокислот в силу взаимодействия граней кристаллов со стенками микрорельефа, изменением концентрации ростового вещества и силы поверхностного натяжения в центральной части и периферии испаряющихся капель раствора аминокислоты.

1. Weiner S., Addadi L. "Design strategies in mineralized biological materials"// Journal of Material Chemistry, 1997, N7(5), С. 689–702.

2. Xia Y., Whitesides G.M. "Soft Lithography"// Angewandte Chemie Int. Ed., 1998, N37, С. 550-575.

УДК 536.7

## Расслаивание твердых растворов в системе CdTe-ZnTe

Грошева А.А., Пентин И.В.

### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Твердые растворы на основе теллуридов цинка и кадмия относятся к числу перспективных материалов для электронной техники, поэтому их термодинамическая устойчивость представляет особый интерес. Ранее устойчивость этой фазы при низких температурах не изучалась.

Цель данной работы - экспериментальное исследование распада твердых растворов в системе ZnTe-CdTe.

В качестве исходных образцов были взяты чистые Zn, Te и CdTe. Был получен однофазный образец ZnTe. Образцы твердых растворов  $Cd_xZn_{1-x}Te$  ( $0.1 \leq x \leq 0.9$ ) получали спеканием при 950°C теллуридов цинка и кадмия в вакуумированных кварцевых ампулах. Для полученных образцов был проведен рентгенофазовый анализ; параметры решетки, в пределах погрешности, совпадают с литературными данными.

Для проверки термодинамической устойчивости при низких температурах полученные твердые растворы выдерживались при 250-350°C. Координаты границ области расслаивания планируется определять с помощью металлографического, рентгенофазового и локального рентгеноспектрального анализа отожженных при заданной температуре исходных растворов и образовавшихся при их распаде гетерогенных смесей. Положения фазовых границ будут уточнены методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 02-0333065).

## Исследование пленок Ленгмюра-Блоджетт на основе фторфуллерена C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> методом штарк-спектроскопии

Денисенко Н.И.

### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Фуллерен C<sub>60</sub> обладает рядом интересных свойств, не наблюдаемых в других молекулярных материалах. Эти свойства связаны с квази-сферическим углеродным каркасом молекул и сопряженной π-системой, делокализованной по всей поверхности сферы.

Открытие в 1990 г. Кречмером метода получения фуллеренов в макроскопических количествах дало начало интенсивным исследованиям. Это привело к появлению фактически новых разделов в физике твердого тела, химии ароматических соединений, молекулярной электронике и др.

Фуллеренсодержащие материалы, из-за своих сильно нелинейных оптических свойств, перспективны для применения в качестве оптических ограничителей интенсивного лазерного излучения, фоторефрактивных сред для записи динамических голограмм, частотных преобразователей.

Фуллериты, как полупроводники с запрещенной зоной порядка 2 эВ, можно использовать для создания электронных приборов, например, полевых транзисторов, фотовольтаических приборов, солнечных батарей, и примеры такого использования уже есть. Так, в работе разработаны физические принципы создания аналога транзистора на одной молекуле фуллерена, который может служить усилителем токов в нанометровом диапазоне.

В последнее время особенно привлекательны пленки фуллеренов, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт. Методика Ленгмюра-Блоджетт позволяет получать монослойные пленки или стопки твердых монослоев слабо взаимодействующих друг с другом. Пленки Ленгмюра-Блоджетт на основе фуллеренов вызывают значительный интерес из-за сферической формы молекул фуллерена и возможности формирования гетероструктур.

Получение качественных ЛБ пленок на основе фуллерена представляет собой достаточно сложную задачу в силу гидрофобности фуллерена и, как следствие, его склонности к образованию агрегатов и мультислоев уже на поверхности воды. Стабильные монослои могут быть получены внедрением C<sub>60</sub> в монослойную амфифильную матрицу или присоединением к нему полярных групп, уменьшающих гидрофобность.

В данной работе мы выбрали в качестве объекта изучения молекулу C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>. Эта молекула является уникальным представителем ряда фторпроизводных фуллерена, в которой на "уплощенной" половинке сферы находится бензольное кольцо, окруженное «коронной» атомов фтора, а другая половина имеет такую же сферическую форму, как и исходный C<sub>60</sub>. Исследование спектров люминесценции пленок на основе C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> указывает на существование двух центров люминесценции, которые связываются с необычной электронной структурой молекулы.

Для изучения пленок ЛБ на основе C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> мы применили штарк-спектроскопию – удобный метод для изучения природы фотовозбуждений в пленках и молекулярных кристаллах, который позволяет определять изменения молекулярных параметров (дипольный момент и поляризуемость) при переходе молекулы из основного в возбужденное состояние и, таким образом, судить о природе электронных возбуждений.

Ранее на основе спектров эффекта Штарка, поглощения, флуоресценции, фосфоресценции были детально изучены свойства пленок на основе C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>. Теоретически предсказанный статический дипольный момент C<sub>60</sub>F<sub>18</sub> в основном состоянии достаточно велик – 13.3 Дебай. Таким образом, большой интерес для нас представлял вопрос о возможности образования полярных ЛБ пленок из этих полярных молекул.

УДК 541.451:538.975

## Получение теплозащитных покрытий из ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на лопатках ГТД методом МOCVD

Бочков Е.А., Досовицкий Г.А., Новожилов М.А.

### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Лопатки газотурбинных двигателей (ГТД) вследствие жестких условий эксплуатации (большие термические и механические нагрузки) являются одними из основных элементов, которые ограничивают ресурс авиационного двигателя. Продление срока службы лопаток или увеличение КПД двигателя за счет повышения рабочей температуры может дать существенный экономический выигрыш. Для достижения этих целей можно использовать теплозащитные покрытия, которые снижают температуру на поверхности лопатки, тем самым, продлевая срок ее эксплуатации.

Цель данной работы – получение методом МOCVD покрытий из ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на модельных образцах из никелевого суперсплава, а также изучение влияния условий осаждения на эксплуатационные характеристики покрытий. Для нанесения покрытий была создана установка МOCVD с питателем порошкового типа и нагревом образца индуктивным методом. В качестве прекурсоров использовали безводные ацетилацетонаты циркония и иттрия. Эти соединения имеют высокую летучесть, а также они достаточно дешевы, что очень важно при получении покрытий в промышленном масштабе. В ходе работы проводили поиск условий осаждения, в которых реализуется максимальная скорость роста покрытий. Варьировали температуру осаждения, парциальное давление кислорода, суммарный газовый поток, скорость подачи прекурсоров. Также изучали зависимость микроструктуры покрытий от условий осаждения (наилучшими эксплуатационными характеристиками обладают покрытия с микроструктурой колончатого типа).

В ходе работы были отработаны методики исследования фазового и элементного состава полученных керамических слоев и их микроструктуры. Показана возможность осаждения керамических слоев  $ZrO_2(Y_2O_3)$  с заданными параметрами (по элементному и фазовому составу, чистоте, допустимым примесным элементам, толщине). Показано, что при повышении температуры осаждения до 900 °С в покрытие формируется развитая микроструктура колончатого типа.

УДК 546.723-31'284

#### **Синтез и свойства наноструктур в одномерных твердотельных нанореакторах**

Елисеев А.А.

### **Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**

Бурное развитие информационных технологий повлекло необходимость хранения и обработки огромных объемов информации, что требует создания новых устройств со сверхвысокой плотностью записи. Наиболее перспективными магнитными материалами для устройств хранения информации являются наноматериалы. Однако ферромагнитные наноразмерные системы зачастую обладают малыми значениями температур блокировки и практически нулевой коэрцитивной силой при комнатной температуре. Одним из вариантов решения настоящей проблемы является получения анизотропных наночастиц. Другим важным требованием к магнитным материалам на основе наноструктур является условие жесткого “закрепления” наночастиц для предотвращения их перемещения, агрегации и химического взаимодействия. Для решения этой проблемы применяется подход, связанный с получением нанокомпозитных материалов, т.е. наночастиц, заключенных в инертную матрицу.

Одной из наиболее перспективных матриц для получения наночастиц является мезопористый оксид кремния. Особый интерес представляют цилиндрические структуры с гексагональной плотнейшей упаковкой пор, длина которых достигает 10000 Е (в некоторых случаях может превышать сотни микрометров), а диаметр можно варьировать от 20 до 500 Е. Такие структуры обладают наибольшими параметрами анизотропии среди всех известных пористых материалов и могут рассматриваться как одномерные. Для получения требуемых композитов нами был предложен метод, основанный на введении неполярного комплекса металла в гидрофобную часть жидкокристаллической мицеллы темплата в матрице  $SiO_2$ .

Параметры анизотропии наночастиц определяли по данным температурной зависимости магнитной восприимчивости и малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов. Показано, что при повышении температуры разложения комплекса металла происходит более полная кристаллизация и рост нанокристаллов в длину. Так, для образца характеризующегося параметром анизотропии равен  $\sim 40$ , значение коэрцитивной силы составило  $\sim 450$  эрстед, а намагниченность насыщения  $\sim 3$  етл/г, что фактически соответствует требованиям, предъявляемым к современным носителям информации.

УДК: 546.62-31:74

#### **Синтез и исследование наночастиц Ni в матрице пористого $Al_2O_3$**

Есин Н.В.

### **Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**

Одно из важнейших направлений современного материаловедения связано с проблемами получения наноструктур с заданными характеристиками и созданием функциональных наноматериалов на их основе. Однако использование наносистем в качестве материалов сильно затруднено ввиду метастабильности вещества в нанокристаллическом состоянии. Для решения этой проблемы наиболее широко применяется подход, связанный с получением нанокомпозитных материалов, т.е. наночастиц, заключенных в химически инертную матрицу.

В связи с этим в настоящей работе была проведена попытка синтеза наночастиц Ni в матрице пористого оксида алюминия. Он представляет собой пленку оксида с упорядоченной структурой пор на алюминиевой подложке, получаемую анодным окислением алюминия (диаметр пор возможно варьировать от 10 до 100 нм). Пористый оксид алюминия превосходно подходит для синтеза нанокомпозитов из-за возможности ограничения реакционной зоны стенками пор. Можно ожидать, что размер и форма внедренных в матрицу пористого оксида алюминия наночастиц будет напрямую зависеть от размеров пор темплата. Важным преимуществом данной системы является возможность синтеза многих соединений электрохимическими методами, что позволяет контролируемым образом изменять свойства получаемых наноструктур.

В настоящей работе синтезирована серия образцов пористого оксида алюминия с различным диаметром пор (от 25 до 80 нм). Синтез проводился по двухстадийной методике анодного окисления алюминиевой подложки с последующим травлением в щавелевой кислоте. Наночастицы никеля получали электрохимическим осаждением Ni из кислого водного раствора солей никеля ( $NiSO_4$ ,  $NiCl_2$ ,  $H_3BO_3$ , pH=4.5). Синтезированные нанокомпозиты были охарактеризованы методами СЭМ, РФА, МСМ. Полученные данные свидетельствуют об образовании анизотропных наночастиц Ni, повторяющих форму матрицы.

УДК 536.7

#### **Фазовые равновесия в системе Sm-Ba-Cu-O.**

Ефремова М.М.

### **Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**

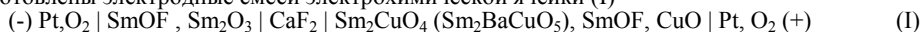
Настоящая работа посвящена изучению фазовых соотношений в системе Sm-Ba-Cu-O и определению ряда термодинамических параметров ее фаз. Работа проводится в рамках систематического исследования систем, включающих высокотемпературные сверхпроводники. Актуальность работы обусловлена необходимостью оптимизации условий направленного синтеза и эксплуатации ВТСП-материалов.

Имеющиеся в литературе данные по гетерогенным превращениям и физико-химическим свойствам фаз в системе Sm-Ba-Cu-O фрагментарны и, в ряде случаев, противоречивы. В этой связи возникла необходимость уточнить субсолидусные равновесия в рассматриваемой системе и определить некоторые термодинамические характеристики образующихся соединений, что и является целью представленной работы.

К настоящему времени нами получены и охарактеризованы методом РФА следующие фазы рассматриваемой системы:  $Sm_2CuO_4$  (201),  $Sm_2BaCuO_5$  (211),  $SmBa_2Cu_3O_y$  (123),  $Sm_3Ba_3Cu_6O_y$  (336). Синтез препаратов проводили по керамической методике. В качестве реагентов использовали взятые в заданных соотношениях  $BaCO_3$  (ч.д.а.),  $Sm_2O_3$

(99.99%) и CuO (ч.д.а.). Гомогенизированную реакционную смесь прессовали и отжигали в течение нескольких суток при температуре 850-950°C.

Определение ряда термодинамических параметров полученных образцов предполагается провести методом ЭДС. С этой целью нами получен однофазный образец SmOF, использующийся в качестве фторсодержащей добавки, и приготовлены электродные смеси электрохимической ячейки (I)



УДК 546.72'621'21'663

### Наночастицы фторида европия – синтез и исследование

Журавлева Н.Г.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В настоящее время достаточно остро стоит проблема получения люминесцентных материалов, обладающих высокими оптическими характеристиками (высокий выход света, чистота цвета, возможность использования УФ-излучения для возбуждения люминесценции).

В данной работе было проведено исследование возможности получения наночастиц фторида европия как свободных, так и импрегнированных в матрицу слоистого двойного гидроксида (СДГ). Интерес к таким материалам обусловлен возможностью реализации в них квантовых выходов вплоть до 200 процентов за счет каскадных процессов, так называемого эффекта «quantum-cutting», заключающегося в поглощении одного фотона в ультрафиолетовой области с испусканием двух фотонов в видимой области спектра.

Ранее предпринимались попытки синтеза наночастиц фторида европия в различных матрицах, однако до сих пор никаких существенных результатов достигнуто не было ввиду высокой склонности фторидов РЗЭ к пирогидролизу. В то же время в случае участия в процессах испускания уровней с переносом заряда от европия к кислороду происходит испускание лишь одного фотона, т.е. получение квантовых выходов меньше ста процентов.

Первым из рассмотренных способов получения наночастиц фторида европия было разложение фторсодержащих комплексов в межслоевом пространстве СДГ, гидроксидные слои которого играют роль своеобразного нанореактора и ограничивают рост частиц.

Однако, температурное разложение во всех случаях приводит к образованию оксифторидов или изолированных атомов РЗЭ, координированных как фторид-ионами, так и кислородом оксидного слоя. Поэтому для получения наночастиц фторида европия в межслоевом пространстве был предложен другой метод: свободные наночастицы  $\text{EuF}_3/\text{ТОРО}$  были синтезированы методом разложения фторсодержащих комплексов европия в растворе в триоктилфосфин оксиде (ТОРО) при температуре 320°C, и введены в СДГ методом деструктуризации додецилсульфат-замещенного СДГ в хлороформе.

УДК 546;544.236.2

### Получение магнитных композитов на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ кристаллизацией стекол.

Зайцев Д.Д.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Для изготовления современных носителей информации большой интерес представляют магнитотвердые гексаферриты М-типа, такие как  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Они имеют высокое значение коэрцитивной силы, а помимо того обладают химической инертностью по отношению к окружающей среде.

Материал для магнитной записи на основе гексаферрита может представлять собой композит, состоящий из высококоэрцитивных зерен гексаферрита, равномерно распределенных в немагнитной матрице. Один из способов получения такого композита – кристаллизация стеклообразного предшественника.

В данной работе исследуется влияние химического состава исходного стекла на размер и форму полученных в результате кристаллизации частиц  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Быстрой закалкой расплавов, полученных с использованием плазменной дуговой горелки, синтезированы образцы стекол номинальных составов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} + 8\text{SrB}_2\text{O}_4$  (I),  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} + 12\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$  (II),  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} + 12\text{SrB}_{1.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_4$  (III),  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} + 12\text{SrSiO}_3$  (IV). Термическим отжигом в течении 2 часов при температурах 600 - 1250° С получены образцы магнитной стеклокерамики.

С использованием рентгенофазового анализа и дифференциально-термического анализа определены процессы фазовых превращений происходящих при кристаллизации стекол.

Для составов I и II, III и IV получены максимальные значения коэрцитивной силы 6300, 5700, 6300 и 5050 Э соответственно.

С использованием электронной микроскопии установлено, что в зависимости от химического состава стекла и условий термообработки формируются нано- и субмикронные частицы гексаферрита стронция с различным соотношением толщины к диаметру. Показано, что в случае формирования частиц с большим соотношением толщины к диаметру, образцы характеризуются более высокими значениями коэрцитивной силы.

УДК 666.9.002.8

### Влияние трехкомпонентного сульфферрита, синтезированного на основе отхода Сумского химического комбината, на свойства цемента

Зозулев И.П.

## Белгородский Государственный Технологический Университет имени В.Г. Шухова

В настоящее время цементной промышленности необходимы добавки, способные обеспечить повышенную прочность на ранних сроках твердения. Такой эффект можно получить введением в портландцемент новой сульфферритной добавки, при получении которой можно использовать значительную долю отходов Сумского химического комбината.

Ранее в качестве сырьевых материалов при выпуске сульфоферритного клинкера использовали: известняк, мел; железосодержащие отходы – пиритные огарки [1].

Сульфоферритное вяжущее, включающее сульфат кальция и мел, дополнительно содержит отход Сумского химического комбината, заменитель пиритных огарков.

Полученную смесь тщательно перемешивали, формовали, а затем обжигали. После обжига, полученный сульфоферрит кальция размалывали и использовали как добавку к портландцементу.

Результаты рентгенофазового анализа показали последовательное образование следующих фаз при обжиге:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $3(\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ . Появление именно  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$  обеспечивает повышенную гидравлическую активность портландцемента в ранние сроки.

Приготовлено модифицированное вяжущее на основе портландцемента марки 500 ОАО «Осколцемент» с добавкой сульфоферрита. Прочность образцов определяли в возрасте 3, 7, 28 суток. Испытывали по три образца близнеца.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- данные использования сульфоферрита кальция, синтезированного на основе отхода Сумского химического комбината, как добавки к портландцементу, согласуются с эффектом, полученным автором изобретения А.П. Осокиным [1], который использовал как основной компонент пиритные огарки.

- наше исследование позволяет использовать отход химического комбината, повышая такой важный показатель как активность портландцемента, в возрасте 3,7,28 суток на 30, 18, 15 % соответственно, а также позволит избавиться окружающую среду негативного влияния отхода.

1. Осокин А.П., Кривбородов Ю.Р., Потапова Е.Н. Модифицированный портландцемент. М., 1993, с. 328.

УДК 546.87+546.815+546.22+546.23+546.24

### Анизотропные квазидвумерные смешанные халькогениды никеля

Исаева А.А.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Открытые ранее в ходе наших работ низшие смешанные халькогениды никеля-олова [1], [2] являются представителями довольно обширного класса неорганических соединений с необычными блочными структурами, в которых чередуются различные гетерометаллические и никель-халькогенидные слои. Данная работа посвящена дальнейшему изучению этого интересного класса соединений, в частности поиску аналогов и оптимизации условий получения больших монокристаллов.

В результате поисков в системах Ni-Ge-Ch и Ni-Si-Ch (Ch=S, Se, Te) обнаружено 8 новых соединений, предположительно также имеющих блочное строение. Методами химического транспорта и кристаллизации из расплавленных солей были выращены монокристаллы 3 соединений, для которых определены кристаллические структуры (Пр.гр. 14/mmm,  $Z = 2$ ,  $\text{Ni}_{1.69}\text{SiSe}_2$ ,  $a = 3.5760(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.339(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni}_6\text{Ge}_2\text{S}_2$ ,  $a = 3.578(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.687(5) \text{ \AA}$ ,  $\text{Ni}_{5.545}\text{GeSe}_2$ ,  $a = 3.609(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.293(4) \text{ \AA}$ ), составы подтверждены рентгеноспектральным микроанализом. Эти фазы имеют блочное строение, аналогичное описанным ранее фазам [1]. В настоящее время ведутся попытки получения монокристаллов остальных соединений.

Детальное изучение рентгеновских дифрактограмм показало, что в структурах соединений данного класса могут иметь место сверхструктуры или модуляции. По данным повторного рентгено-структурного эксперимента сделано предположение о наличии в структурах данных фаз модуляций в плоскости *ab*. В настоящее время для подтверждения этого проводятся исследование методом просвечивающей электронной микроскопии.

С использованием собирательной рекристаллизации в парах йода получены пригодные для изучения физических свойств монокристаллы  $\text{Ni}_{5.76}\text{SnTe}_2$ , а в настоящее время проводится аналогичный эксперимент по получению монокристаллов  $\text{Ni}_{5.63}\text{SnSe}_2$ .

1. A.L.Lyubimtsev, A.A.Isaeva, A.I.Baranov, A.Fischer, B.A.Popovkin. 6-th International Workshop on High Temperature and Novel Inorganic Materials Engineering, 2001, Book of Abstracts, PIII-10, Moscow-St. Petersburg.

2. A.I.Baranov, A.A.Isaeva, L.Kloo, B.A.Popovkin. Inorganic Chemistry, 2003, 42, 6667-6672.

УДК 54-165:537.621.18.02

### Исследование фазообразования в системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ho}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

Исаева А.С., Тугова Е.В.

## Санкт-Петербургский государственный университет

Алюминаты редкоземельных элементов и стронция  $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  (Ln – PЗЭ) перспективны для создания высокотемпературных керамик, обладающих высокой механической и термической устойчивостью. В частности, эти оксиды изоструктурны слоистым купратам и манганитам, применяемым как материалы для электронной техники; алюминаты могут быть использованы в качестве подложек для данных материалов. С практической точки зрения изучение систем слоистых алюминатов PЗЭ необходимо для оценки эксплуатационных свойств керамических материалов на их основе. Целью работы являлось изучение процессов фазообразования и фазовых равновесий в системе  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ho}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Исследование проводилось методами обжига–закалки в интервале температур 1200–1530<sup>0</sup>С и термического анализа (визуального политермического и ДТА) в интервале 1600–2000<sup>0</sup>С. Состав твердых фаз определялся методом рентгенофазового анализа. Основное внимание было уделено изучению “псевдобинарных” разрезов  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  (I),  $\text{LaSrAlO}_4 - \text{LaAlO}_3$  (II) и  $\text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{Ho}_2\text{O}_3$  (III). Выбор систем (II) и (III) обусловлен различиями в структурно-химическом механизме формирования оксидов  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  – компоненты этих систем являются промежуточными продуктами синтеза рассматриваемых алюминатов.

В системе  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7 - \text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  был получен непрерывный ряд твердых растворов  $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). В ходе исследования формирования твердых растворов установлено образование промежуточных гольмий-содержащих соединений  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{HoO}_{7.5}$  и  $\text{SrHo}_2\text{O}_4$ , не обнаруженных при синтезе чистого оксида гольмия. Изучение замещения атомов лантана атомами гольмия в алюминате  $\text{La}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  показало стабилизирующую роль катионов гольмия в процессе формирования перовскитоподобной слоистой структурой типа P<sub>2</sub>/RS.

Авторы благодарят научного руководителя – доц. И.А.Звереву, а также с.н.с. ИХС РАН В.Ф.Попову. Работа выполнена в рамках ФЦП «Интеграция» (проект Б0028/1365) и поддержана программой “Университеты России” (проект УР.06.01.020).

**Изучение магнитных и транспортных характеристик  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$** 

Иткис Д.М., Померанцева Е.А., Сивов Р.Б., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д.

**Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова**

Возможности применения современных магнеторезистивных (МР) материалов в качестве сенсоров магнитного поля, активных элементов магнетосчитывающих головок и устройств магнитной оперативной памяти (MagRAM) обуславливают большой интерес к изучению кристаллической и локальной структуры, магнитного упорядочения и механизмов магнетосопротивления в марганец-содержащих МР оксидных системах. На сегодняшний день установление корреляции «структура – электрофизические и магнитные характеристики» является важнейшим аспектом исследования оксидных систем, в которых проявляются МР-эффекты. В данной работе были изучены магнитные и магнеторезистивные свойства керамических образцов состава  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ , который принадлежит семейству манганитов с общей формулой  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  ( $x \sim 0 - 3$ ), обладающих структурой, родственной перовскиту, и проявляющих отрицательный магнеторезистивный эффект. Твердый раствор  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  обладает рядом интересных особенностей: механизм собственного магнетосопротивления для этих фаз не может быть объяснен в рамках традиционной модели «двойного обмена»; большой вклад в магнеторезистивный эффект вносится туннельным магнетосопротивлением (ТМС); температурная стабильность МР эффекта выше, чем в других манганитах.

Керамику  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$  получали методом теплового прессования механоактивированных реагентов (MAD-technique). Была приготовлена серия образцов, которые отличались временем механоактивации в мельнице планетарного типа (15 – 120 мин) и усилием при прессовании (0.8 – 4.6 кбар). Отжиг таблеток производился в токе чистого кислорода при  $850^\circ\text{C}$ . Было показано, что при различных условиях синтеза существенно изменяется как микроструктура получаемых керамик, так и величина МР-эффекта, что подтверждает предположение о туннелировании носителей заряда через границы зерен. Разработанная методика синтеза позволяет получать однофазные образцы состава  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$  в диапазоне температур 750 -  $950^\circ\text{C}$ , что согласуется с полученными ранее данными об области гомогенности твердого раствора. Рентгенограммы образцов, закаленных с различных температур отжига, показывают, что параметры элементарной ячейки линейно изменяются с изменением температуры синтеза; кроме этого, изменяется температура Нееля ферромагнитного упорядочения, что может свидетельствовать о различном упорядочении ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в образцах, полученных при разных температурах.

**Тонкие пленки твердых растворов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в  $\text{ZnO}$** 

Калитка В.С.

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**

В последнее время оксид цинка пользуются все большей популярностью. А именно: устройства на его основе находят широкое применение в устройствах на поверхностных акустических волнах, так как  $\text{ZnO}$  является пьезоэлектриком; в полупроводниковых технологиях ( $\text{ZnO}$  - широкозонный полупроводник n-типа), лазерных технологиях, оптоэлектронике, спиновой электронике. Легирование его трехвалентными ионами металлов ( $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Al}$ ) может существенно улучшить проводимость вследствие увеличения концентрации носителей заряда (электронов).

В рамках настоящего исследования было проведено изучение кинетики осаждения тонких пленок оксида цинка на подложке  $\text{R-Al}_2\text{O}_3$  для выявления оптимальных условий осаждения и осуществлена попытка нанесения пленки твердого раствора. Осаждение пленок проводилось методом МOCVD (химическое осаждение из паровой фазы металлорганических соединений). В качестве летучих прекурсоров использовались  $\text{Zn}(\text{acac})_2$  и  $\text{Al}(\text{acac})_3$  ( $\text{acac}$  = пентан-2,4-дионат ион). Условия осаждения:  $T=300-800^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{в системе}} = 6$  мбар,  $P(\text{O}_2) = 3$  мбар.

Кинетические исследования показали, что скорость осаждения пленок оксида цинка на подложке  $\text{R-Al}_2\text{O}_3$  достигает максимума при температуре  $\approx 550^\circ\text{C}$ . При повышении температуры осаждения кристалличность пленок улучшается, но в то же время при температурах выше  $600^\circ\text{C}$  происходит реиспарение  $\text{ZnO}$ . При температуре  $\approx 500^\circ\text{C}$  наблюдается рост вискозоров, которые исчезают при повышении температуры. Оптимальная температура нанесения  $600^\circ\text{C}$ .

В дальнейшем планируется установить границу области гомогенности данного твердого раствора и изучить его резистивные и оптические свойства

**Синтез и исследование тонких пленок манганитов с колоссальным магнетосопротивлением состава  $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$** 

Картавцева М.С.

**Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова**

Для замещенных манганитов редкоземельных элементов со структурой перовскита характерны такие уникальные явления, как переходы металл-диэлектрик, сосуществование ферромагнитных и антиферромагнитных упорядочений, фазовое расслоение и эффект колоссального магнетосопротивления (КМС).

Система  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  интересна тем, что в ней проявляется взаимосвязь электронной, магнитной и фононной подсистем, возможно сосуществование ферромагнитной металлической и антиферромагнитной диэлектрической фаз. Для керамики этого состава наблюдается эффект гигантской магнитострикции, то есть изменения размеров образца в магнитном поле. Целью работы было получить ориентированные пленки  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,4 - 0,5$ ) на различных подложках для исследования влияния изотопного замещения кислорода  $^{16}\text{O}$  на  $^{18}\text{O}$  на магнитные и электрические свойства пленок. Методом МOCVD ( $p\text{O}_2=4,5$  мбар,  $T=900^\circ\text{C}$ ) были получены пленки  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0,45-0,49$ ) на подложках  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$  с использованием летучих дивалоилметанатов (2,2,6,6-тетраметилпептандионат) соответствующих металлов в качестве прекурсоров. Состав пленок определялся методом рентгено-локального микроанализа. Также было выполнено их рентгенографическое исследование на дифрактометре ДРОН-3М и исследована температурная зависимость электросопротивления четырехконтактным методом. В отличие от керамики того же состава в тонкопленочных образцах переход металл-диэлектрик не наблюдается. Известно, что переход в этих составах сопровождается резким изменением параметров решетки. Адгезия эпитаксиальных пленок  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  к

поверхности подложки тормозит фазовый переход в пленке. Альтернативное объяснение может быть связано с различием кислородной стехиометрии керамики и пленок. Для проверки этого предположения были получены эпитаксиальные пленки твердых растворов  $(Nd_{1-x}Sm_x)_{0,55}Sr_{0,45}MnO_3$  ( $x = 0; 0,5; 0,75; 0,87$ ), так как в  $Nd_{0,55}Sr_{0,45}MnO_3$  переход металл-диэлектрик не сопровождается резким изменением параметров решетки. Переход металл-диэлектрик наблюдался при температурах 264К, 193К, 135К, 121К соответственно. Для пленок  $Nd_{0,55}Sr_{0,45}MnO_3$  и  $(Nd_{0,5}Sm_{0,5})_{0,55}Sr_{0,45}MnO_3$  температуры перехода металл-диэлектрик хорошо совпадают с экспериментальными данными для керамических образцов (265К и 190К соответственно). С увеличением количества Sm в твердом растворе  $(Nd_xSm_{1-x})_{0,55}Sr_{0,45}MnO_3$  происходит рост сопротивления и понижение температуры перехода металл-диэлектрик.

УДК 543.554+541.138

**Электропроводные полимеры поли(о-фенилендиамин) и поли(о-аминофенол) – новые материалы для создания pH-сенсоров**

Картамышев С. В.

### **Тверской государственный университет**

В качестве индикаторного электрода для измерения pH наиболее часто используется стеклянный электрод (СЭ). Вместе с тем актуальным является создание новых материалов для pH-индикаторных электродов, лишенных недостатков СЭ, таких, как отклонение от функции Нернста при экстремальных значениях pH, большие геометрические размеры. В настоящей работе предложены pH-сенсоры на основе электропроводных полимеров – поли(о-фенилендиамина) (ПФДА) и поли(о-аминофенола) (ПАФ), полученных методом окислительной электрохимической полимеризации соответствующих мономеров. В качестве сенсоров использовали Pt электроды, покрытые пленкой полученных полимеров. Было проведено сопоставление электродных характеристик pH-сенсоров с различными толщинами пленок. Для pH-сенсоров на основе ПФДА наклон электродной функции (ЭФ) составлял 55.8 – 46.1 мВ/рС, уменьшаясь с увеличением толщины электропроводной пленки. pH-сенсоры на основе ПАФ такой особенностью не отличались, при разных толщинах пленок наклон ЭФ составлял около 50 мВ/рС. ЭФ изготовленных сенсоров имели достаточно протяженные линейные участки: от 1.1 до 10.2 единиц pH. Для обоих типов pH-селективных электродов характерно небольшое время отклика, несколько возрастающее с увеличением толщины пленок. С другой стороны, время жизни больше у pH-сенсоров с более толстыми полимерными пленками. Селективность изготовленных pH-чувствительных электродов по отношению к  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $NH_4^+$  достаточно высока, коэффициенты селективности порядка  $10^{-6}$ , небольшое преимущество имели электроды на основе ПФДА.

Результаты проведенных исследований показывают, что сенсоры на основе ПФДА и ПАФ удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к индикаторным электродам для измерения pH. В этом отношении они не уступают СЭ, но превосходят его по возможности миниатюризации.

Настоящая работа выполнена при поддержке гранта УР.06.01.025 программы «Университеты России».

УДК 546.311:539.26

**Синтез, изучение кристаллического строения и термического поведения пивалата магния**

Киселева Е.А., Корнев Ю.М., Троянов С.И.

### **Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова**

Способность пивалатов многих металлов переходить в газовую фазу делает их возможными альтернативными источниками ионов металла при получении оксидных покрытий методом химического осаждения из газовой фазы, наряду с известными  $\beta$ -дикетонатами.

В представленной работе взаимодействием металлического магния с безводной пивалевой кислотой  $((CH_3)_3CCOOH=HPiv)$  и последующей кристаллизацией раствора над щелочью в вакууме были выделены неустойчивые кристаллы сольвата (I). Согласно данным РСтА их структура относится к молекулярному типу и построена из связанных Ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями мономеров  $MgPiv_2 \cdot 4HPiv$ , в которых нейтральные молекулы  $HPiv$  удерживаются за счет моновалентной координации атомами Mg и легко отщепляются при нагревании в интервале 120-140°C ( $P=1.2 \cdot 10^{-2}$  мм.рт.ст.) с образованием летучего  $MgPiv_2$ . Методом масс-спектрометрии было показано, что насыщенный пар пивалата магния состоит, преимущественно, из димеров  $Mg_2Piv_4$ . При хранении сольвата (I) на воздухе происходит изменение его состава в результате процесса гидролиза. Для выделения гидрата насыщенный раствор пивалата магния в пивалевой кислоте оставляли кристаллизоваться на воздухе. Образующееся соединение (II) построено из димерных молекул  $Mg_2Piv_4 \cdot 4HPiv \cdot H_2O$ , в которых атомы магния объединены мостиковой молекулой воды и двумя мостиковыми бидентатными  $Piv$ -анионами, оставшиеся пивалатные анионы и молекулы пивалевой кислоты координированы моновалентно и участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей. Мостиковая координация молекул воды приводит к тому, что при нагревании гидрата параллельно процессу отщепления лигандов протекает термическое разложение с образованием оксопивалата магния  $Mg_4OPiv_6$ . Масс-спектральное исследование насыщенного пара этого соединения показало, что оксопивалат способен переходить в газовую фазу, однако при его нагревании протекают одновременно несколько процессов: сублимация  $Mg_4OPiv_6$ , его разложение на оксид магния и пивалат  $MgPiv_2$ , сублимация образующегося пивалата.

Проведенное исследование позволяет сделать вывод, что использование пивалата магния при получения магний-содержащих покрытий со строго заданной стехиометрией осложняется гидролизом соединения, в результате которого состав пара становится трудно контролируемым.

УДК 542.65

**Исследование биоактивности материалов на основе фосфатов кальция**

Ковалева Е.С.

### **Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова**

В медицинской практике для восстановления костной ткани используется большое количество биоматериалов на основе фосфатов кальция. Важной научной задачей является априорная оценка физико-химических характеристик этих материалов. Это позволит отобрать «удачные» биоматериалы не прибегая к экспериментам *in vivo* на начальном этапе.

Биоактивные материалы характеризуются быстрым срастанием с костной тканью посредством образования промежуточного слоя гидроксилapatита (ГАП), образующегося:

1) по механизму растворения фосфата кальция – осаждение ГАПа,

2) за счёт осаждения гидроксилатапата на поверхности имплантанта из пересыщенной межтканевой жидкости.

Объекты исследования:  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_9\text{Na}_{0.5}(\text{PO}_4)_4.5(\text{CO}_3)_{1.5}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ .

Целью данной работы является получение материалов на основе фосфатов кальция с заданной биоактивностью.

Задача работы: синтез фосфатов кальция и исследование их физико-химических характеристик в модельных условиях.

Методы исследований: электронная микроскопия (РЭМ), ионометрия растворов (рН, рСа), рентгенография.

УДК 546.72.28-31

### Получение магнитных нанокомпозитов на основе мезопористого диоксида кремния

Колесник И.В.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Развитие информационных технологий влечет за собой необходимость хранения и обработки гигантских объемов информации, что в свою очередь требует создания новых устройств со сверхвысокой плотностью записи. На сегодняшний день наиболее распространенными являются магнитные устройства хранения информации, и пока никакие другие технологии записи не могут соперничать с ними по совокупности объема хранимых данных и скорости доступа. Однако ферромагнитные наноразмерные системы зачастую обладают малыми значениями температур блокировки и практически нулевой коэрцитивной силой при комнатной температуре. Одним из вариантов решения настоящей проблемы является получения анизотропных наночастиц. Важным требованием к магнитным материалам на основе наноструктур является условие жесткого “закрепления” намагниченных наночастиц в некоторой матрице для предотвращения их перемещения, агрегации и химического взаимодействия. В связи с этим наиболее широко применяется подход, связанный с получением нанокомпозитных материалов, т.е. наночастиц, заключенных в химически инертную матрицу. Одной из наиболее перспективных матриц для получения наночастиц является мезопористый оксид кремния, обладающий упорядоченной системой однородных по размеру пор, диаметр которых можно легко варьировать в достаточно широких пределах.

В работе предложен новый метод синтеза анизотропных магнитных наночастиц, основанный на использовании матриц мезопористого  $\text{SiO}_2$  с различным диаметром пор в качестве нанореакторов. Были получены мезопористые матрицы с использованием  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$  ( $n=12, 16, 18$ ) в качестве темплата. Методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения было показано, что полученные образцы обладают высокоупорядоченной пористой структурой с гексагональной решеткой пор ( $a = 35\text{--}65 \text{ \AA}$ ).

Синтез наночастиц железа в полученных матрицах проводили путем введения  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  в неполярную часть мицелл темплата с последующим восстановлением в токе водорода при  $T=300\text{--}400^\circ\text{C}$ . Формирование нитевидных наночастиц в матрице мезопористого оксида кремния подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии. Синтезированные нанокомпозиты являются ферромагнетиками при комнатной температуре, что позволяет использовать данные наноматериалы для создания запоминающих устройств с высокой плотностью записи.

УДК 546.65

### Тонкопленочные электролюминесцентные (ЭЛ) материалы на основе комплексов РЗЭ (III)

Котова О.В.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Комплексы некоторых РЗЭ (III) с органическими лигандами обладают люминесцентными свойствами. На основе таких соединений могут быть созданы ЭЛ устройства, например экраны с плоской панелью. Для создания эффективного ЭЛ устройства необходимо выбрать комплекс, обладающий возможно более высоким квантовым выходом люминесценции, подобрать оптимальную структуру электрон- и дырководящих слоев, а также выбрать способ получения пленочных покрытий. Наиболее часто используемые способы получения покрытий ЭЛ материалов это - накапывание раствора вещества на вращающуюся подложку (spin-coating) и метод осаждения из газовой фазы.

Основные классы координационных соединений РЗЭ (III), используемые в ЭЛ устройствах – это  $\beta$ -дикетонаты, карбоксилаты и пиразоломаты. В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны следующие  $\beta$ -дикетонаты и карбоксилаты –  $\text{TbL}_3$  ( $L=\text{Hdpm}, \text{HSal}, \text{Hbz}$ );  $\text{EuL}_3$  ( $L=\text{HDBM}$ );  $\text{Tb}(\text{Sal})_3\text{-Q}_n$  ( $Q=\text{TPPO}, n=1,2$ ) и  $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{-Q}$  ( $Q=\text{Phen}, \text{Bath}$ ), так как они термически стабильны и обладают высоким квантовым выходом люминесценции. Каждый из этих комплексов охарактеризован методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, термического анализа и спектрофотометрии.

Трисбензоат тербия ( $\text{Tb}(\text{bz})_3$ ) обладает наибольшим квантовым выходом люминесценции среди выбранных комплексов, он устойчив при нагревании до  $350^\circ\text{C}$ , но нелетуч и плохо растворим в органических растворителях. В данной работе предложен способ получения пленок этого комплекса за счет проведения реакции обмена лигандами в газовой фазе между летучими дипивалоилметанатом тербия ( $\text{Tb}(\text{dpm})_3$ ) и бензойной кислотой ( $\text{Hbz}$ ).

### $\text{H}^+$ , $\text{O}^{2-}$ - соионная проводимость в перовскитоподобных фазах $\text{Me}_4(\text{Me}_2\text{M}_2)\text{O}_{11}$ {Me=Ca, Sr, Ba; M=Nb, Ta}

Кочетова Н.А., Корона Д.В.

## Уральский государственный университет им. А. М. Горького

Среди перовскитоподобных структур известны фазы состава  $\text{Me}_4^{\text{II}}(\text{Me}_2^{\text{II}}\text{M}^{\text{V}}_2)\text{O}_{11}[\text{V}_0^{\text{s}}]_1$  (Me-щелочноземельный металл, M - Nb или Ta), где 1/12 часть позиций в кислородной подрешетке вакантна. Наличие структурных вакансий кислорода создает предпосылки для облегченного кислородно-ионного транспорта и обуславливает при определенных внешних условиях (высокая влажность, низкие температуры) возможность внедрения воды и появления водородной проводимости.

Высокая толерантность структуры перовскита  $\text{ABO}_3$  позволяет варьировать количественное соотношение различного сорта катионов, как в А- (кубооктаэдрических), так и в В- (октаэдрических) позициях. В частности,



возможно изменение соотношения  $Me^{II}/Me^V$  в В-подрешетке, что приводит к изменению концентрации структурных вакансий кислорода-  $Me_4Me_{2-2x}M_{2+2x}O_{11+3x}[V_o^s]_{1-3x}$ .

В настоящей работе изучены два ряда твердых растворов:  $Sr_{6-2x}Ta_{2+2x}O_{11+3x}$  и  $(Ba_{1-x}Ca_x)_6Nb_2O_{11}$ ; проанализировано изменение транспортных свойств в зависимости от состава и от термодинамических параметров внешней среды.

Установлено, что в сухой атмосфере ( $p_{H_2O}=10^{-5}$  атм.) исследуемые составы проявляют существенную кислородно-ионную проводимость; в атмосфере с высоким содержанием паров воды ( $p_{H_2O}=10^{-2}$  атм.) при  $T < 500^\circ C$  - становятся преимущественно протонными проводниками. Появление протонных носителей обусловлено внедрением воды в структуру данных фаз. Методом ПМР установлена природа  $H^+$ -содержащих группировок. Показано, что протоны содержатся в форме  $OH^-$  групп, занимающих различные кристаллографические позиции.

Количество внедряющейся воды пропорционально  $[V_o^s]$  и для фаз состава  $Me_4(Me_2M_2)O_{11}[V_o^s]_1$  достигает 1 моль на формульную единицу, что соответствует теоретическому пределу насыщения. Обнаружено, что внедрение таких существенных количеств воды может приводить к структурно-химической трансформации, сопровождающейся превращением сложного оксида в оксигидратную фазу переменного состава.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-03-32741), Министерства образования (грант А03-2.11-570) и фонда CRDF.

УДК 542.65

### Синтез и исследование карбонатсодержащего гидроксилатапата

Кузнецов А.В.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Гидроксилатапат  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (ГАП) является химическим аналогом минеральной компоненты костной ткани. Апатит биологического происхождения отличается от ГАП тем, что содержит определенное количество «примесных» ионов. Например, содержание  $CO_3^{2-}$  в кости достигает 5-8 % масс.: карбонатные группы замещают фосфатные в структуре  $Ca_{10-x-y/2}(HPO_4)_x(CO_3)_y(PO_4)_{6-x-y}(OH)_{2-x}$ . Поэтому карбонатсодержащая ГАП-керамика представляет большой интерес как материал с улучшенной биосовместимостью [1].

В ходе данной работы был проведен синтез гидроксилатапата (методом осаждения в водных растворах) с различным содержанием карбоната (до 2.5 % масс.). Анализ содержания  $CO_3^{2-}$  проводился с использованием ИК-спектроскопии и термogrавиметрии.

Задачей данной работы являлось установление количественной корреляции между уровнем искажения кристаллической решетки, вызываемым примесным анионом, и растворимостью модифицированных порошков гидроксилатапата в модельных средах (биоактивностью).

Для априорной оценки активности материала в процессах растворения был проведен рентгенографический анализ микродеформаций в синтезированных порошках  $CO_3$ -замещенных ГАП, размеры кристаллитов были определены из электронномикроскопического исследования. Была оценена растворимость полученных порошков в модельных реакциях растворения в слабокислой среде и осаждения ГАП из растворов искусственной межтканевой жидкости (SBF); выявлена закономерность «величина микродеформаций – резорбируемость».

1. I.R. Gibson, W. Bonfield "Effect of sintering parameters on the density and microstructure of carbonate hydroxyapatite" // J.Mater.Sci.: Mat. in Med., 2000, 11, p. 719-724.

УДК 546;544.236.2

### Синтез и магнитные свойства стеклокерамики на основе гексаферритов свинца и стронция

Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д.

## Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Магнитотвердый гексаферрит М-типа  $SrFe_{12}O_{19}$  обладает высоким значением коэрцитивной силы, а также устойчив по отношению к окружающей среде. Композиты, состоящие из немагнитной матрицы и равномерно распределенных в ней частиц гексаферрита, являются перспективными материалами для магнитной записи. Один из способов получения подобных композитов – кристаллизация стекла.

В ходе выполнения данной работы были синтезированы стёкла номинальных составов  $\{PbFe_{12}O_{19} + 12PbB_2O_4\}$  (I),  $\{SrFe_{12}O_{19} + 8SrB_{1.5}Pb_{0.5}O_x\}$  (II),  $\{SrFe_{12}O_{19} + 12SrB_{1.5}Pb_{0.5}O_x\}$  (III),  $\{SrFe_{12}O_{19} + 10SrB_2O_4 + 4Bi_2O_3\}$  (IV),  $\{SrFe_{12}O_{19} + 10SrB_2O_4 + 8Bi_2O_3\}$  (V). Синтез стёкол проводился быстрой закалкой оксидного расплава между медными пластинами. Расплав получали при помощи плазменной дуговой горелки "Алплаз – 2,2" в платиновых тиглях при температуре  $\sim 1200^\circ C$ . Синтезированные стекла были подвергнуты термической обработке при температурах 500 - 800  $^\circ C$ .

Указанные выше образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа и магнитометрии (весы Фарадея).

С помощью рентгенофазового анализа были определены последовательности фазовых превращений, происходящих при кристаллизации стекол. Было показано, что в образцах составов II и III первыми кристаллизуются бораты стронция  $SrB_2O_4$  и  $Sr_2B_2O_5$ , далее кристаллизуется  $SrFe_{12}O_{19}$ . Так как других фазы отсутствовали, был сделан вывод, что свинец находится в данных соединениях в позиции стронция. В образцах составов IV, V были выявлены фазы  $(Sr_{1-x}Bi_x)FeO_3$ ,  $SrB_2O_4$ ; при этом фаза  $SrFe_{12}O_{19}$  наблюдалась только для IV состава. В образце I была обнаружена фаза  $Pb(B_2O_3)_2$ . Также в составах I, IV, V находились неидентифицированные фазы.

Было показано, что коэрцитивная сила образцов с увеличением температуры термообработки в целом возрастает, достигая 1750, 2000, 2100 и 4550 эрстед для образцов составов I, II, III и IV соответственно. У образцов состава V сильных магнитных свойств обнаружено не было.

УДК 541.135

### Оценка электролитических свойств твердых растворов в системах, содержащих сульфиды бария, диспрозия и эрбия

Лутков А.С., Калинина Л.А., Ушакова Ю.Н., Попков А.В.

#### Вятский государственный университет

Одним из сравнительно малоизученных классов неорганических материалов являются твердые электролиты с проводимостью по сере.

Для получения соединения в системе, образованной сульфидами бария и диспрозия использовали следующие методы: синтез из оксидов в потоке аргона с сероуглеродом; твердофазный синтез и отжиг из индивидуальных сульфидов в вакуумированных ампулах при 1473К; твердофазный синтез из бинарных сульфидов в вакуумированных ампулах с последующим отжигом в атмосфере сероуглерода.

Контроль за полнотой сульфидизации и фазовым состоянием полученных образцов осуществлялся методами химического анализа, РФА, электропроводности.

Среднеионные числа переноса определяли методом ЭДС в химических цепях с электродами, обратимыми относительно сульфид-иона, среднеэлектронные числа переноса—методом поляризационных кривых Хебба-Вагнера.

Проведенное исследование позволило рекомендовать в качестве основного метод высокотемпературного сульфидирования оксидов бария и диспрозия (III) сероуглеродом в потоке аргона при 1323 К в течение восьми часов с последующим отжигом в атмосфере сероуглерода и аргона в течение десяти часов. РФА показал наличие соединения  $BaDy_2S_4$  и фаз на его основе в системе  $BaS-Dy_2S_3$ . Температурный электролитический интервал, определенный методом кондуктометрии, равен 600-750К.

Исследования  $t_e$  и  $t_i$  показали, что в фазах с избытком сульфида бария природа проводимости преимущественно электронная, а в области твердых растворов с избытком сульфида диспрозия проводимость в основном ионная ( $t_i \sim 0,8-0,9$ ) с небольшим вкладом электронной.

Синтез образцов системы, образованной сульфидами бария и эрбия, проводили сероуглеродным методом по режиму, отработанному для тиодиспрозиата бария.

РФА показал наличие в синтезированных образцах бинарных сульфидов  $BaS$  и  $ErS$ , которые могут образовывать ряд непрерывных твердых растворов  $Er_xBa_{1-x}S$ .

Изучение электропроводности образцов в системе с  $BaS-ErS$  показало, что в температурном интервале 550-600К происходит изменение механизма проводимости. Однако величины энергий активаций указывают на значительный вклад электронной составляющей проводимости даже в температурном интервале 600-750К, являющимся электролитическим для  $BaDy_2S_4$ .

УДК 54.16+541.135.4

### Эволюция микроструктуры и проводимости оксидных композитов вблизи точки плавления эвтектики

Лысков Н.В.

#### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Явление смачивания границ зерен может сопровождаться формированием так называемых жидкочанальных зернограницных структур (ЖЗС), что может быть использовано при создании нового поколения материалов со смешанной проводимостью. ЖЗС сформирована зернами (обладающими электронной проводимостью) и жидкими каналами (обладающими ионной проводимостью), локализованными на границах зерен.

В данной работе нами детально исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии микроструктура композитов  $Bi_2CuO_4-Bi_2O_3$  и  $Bi_2MoO_6-Bi_2O_3$  вблизи точки плавления эвтектики. С этой целью образцы керамики были быстро нагреты до температур близких к точке эвтектики и сразу же (без выдержки при этой температуре) закалены на воздух. Микроструктура образцов, закаленных от температур, лежащих ниже температуры эвтектики, характеризуется случайным распределением оксида висмута по объему керамики. Однако в образцах, закаленных от температур, находящихся выше плавления эвтектики, наблюдается совсем иная картина - оксид висмута локализован в тройных стыках и на некоторых границах зерен. Такое резкое изменение характера распределения оксида висмута, по всей видимости, обусловлено смачиванием границ зерен и формированием жидкочанальной зернограницной структуры.

Исследование проводимости керамических композитов  $Bi_2CuO_4-Bi_2O_3$  и  $Bi_2MoO_6-Bi_2O_3$  проведено 4-х контактным методом на постоянном токе и 2-х контактным методом с использованием импедансной спектроскопии в диапазоне частот 1Гц – 1МГц на воздухе. Обнаружено, что электропроводность керамики вблизи эвтектики резко увеличивается в несколько раз. Такой скачок электропроводности лишней раз подтверждает происходящие в керамике процессы смачивания границ зерен и формирования жидкочанальной структуры.

УДК.544.6

### Корреляция между электронными параметрами и фармакологической активностью сульфаниламидных препаратов

Магомедова Э.Ф., Аминова Ш.А.

#### Дагестанский государственный университет

Изучению фармакологического действия сульфаниламидов (СА), их метаболитов и связанных с ними побочных эффектов посвящено большое количество работ.

В исследованиях связи структура-активность для сульфаниламидных препаратов перспективным для нас представляется сочетание квантово-химических расчетов с рассчитанными по компьютерной программе PASS для прогноза спектра биологической активности низкомолекулярных органических соединений на основе их структурных формул. Исследование проводилось для шести сульфаниламидов: стрептоцида, сульгина, сульфадимезина, сульфадиметоксина, норсульфазола и фталазола.

Квантово-химические расчеты в нашей работе проведены с использованием полуэмпирических методов PM3 и MNDO (программа PC GAMESS). В результате проведенной работы установлена корреляция между электронными зарядами на атомах азота и серы сульфаниламидной группы и антибактериальной активностью: чем больше заряд на атомах азота и серы, тем больше антибактериальная активность.

Соединение	Антибактериальная активность	Заряд на атоме азота, $q_{Ns}$ (a.e)
------------	------------------------------	--------------------------------------

Стрептоцид	0,259	-0,45
Сульгин	0,281	-0,43
Сульфадиметоксин	0,318	-0,42
Сульфадимезин	0,355	-0,41
Фталазол	0,408	-0,39
Норсульфазол	0,473	-0,39

Анализ антибактериальной активности СА и их побочных эффектов подтверждает обоснованность отказа в современной антибактериальной химиотерапии от такого сульфаниламидного препарата, как стрептоцид, т.к. проявляя самую низкую антибактериальную активность, он обладает множеством побочных эффектов: эмбриотоксичностью, токсичностью, канцерогенностью и мутагенностью.

Нами для СА получена зависимость между значениями дипольных моментов и структурой молекул. Так, самое большое рассчитанное значение дипольного момента наблюдается у фталазола – 9,41 (Дебай), молекула которого обладает самой сложной и несимметричной геометрией из исследованных нами сульфаниламидов.

УДК 536.422+536.657

### Получение никелатов РЗЭ из гетерометаллического прекурсора

Макаревич А.М.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Благодаря наличию резко выраженного температурного перехода диэлектрик-металл никелаты РЗЭ состава  $RNiO_3$  могут быть использованы в качестве материалов для изготовления сенсоров, датчиков и болометров. Основной проблемой получения никелатов тяжелых РЗЭ является их термодинамическая неустойчивость. Одним из путей решения этой проблемы может быть синтез никелатов РЗЭ в виде тонких пленок, в которых проявляется эффект эпитаксиальной стабилизации.

Целью данной работы является синтез тонких пленок никелата самария из гетерометаллических прекурсоров. В ходе работы исследовалось влияние комплексонатной гомогенизации и эпитаксиальной стабилизации в тонких пленках на фазообразование никелата самария. В качестве прекурсора был выбран гетерометаллический комплекс, содержащий катионы РЗЭ и никеля в мольном соотношении 1:1, с диэтилентриаминпентауксусной кислотой ( $H_5DTPA$ ). Комплексы  $LaNiDTPA$  и  $SmNiDTPA$  синтезированы и охарактеризованы методами элементного (С, Н, N), рентгенофлуоресцентного, термогравиметрического анализа и ЭС масс-спектрометрии (ЭС – электроспрей).

В сравнительных синтезах керамических образцов методом рентгенофазового анализа установлено, что образование керамической фазы никелата лантана происходит при отжиге прекурсора в токе кислорода в течение 5 часов в температурном интервале 600 - 800°C. Продуктами отжига  $SmNiDTPA$  в тех же условиях являются смесь оксидов никеля и самария.

Для получения тонких пленок использовали растворы гетерометаллических прекурсоров  $LaNiDTPA$  и  $SmNiDTPA$  и методы Spin-Coating и Deep-Coating.

Методика получения пленок методами Spin-Coating и Deep-Coating была отработана на примере никелата лантана, так как для получения этой фазы не требуется эпитаксиальной стабилизации и использования дорогостоящих перовскитных подложек. Тонкие пленки никелата самария получали на подложке  $LaAlO_3$ .

УДК 548.5

### Кристаллизация нанокристаллического диоксида циркония при гидротермальных условиях

Максимов В.Д.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В настоящей работе нанокристаллические порошки диоксида циркония были получены гидротермальной обработкой 0,25 М растворов нитрата  $ZrO(NO_3)_2$  и хлорида  $ZrOCl_2$  циркониила (размер кристаллитов 4-10 нм, площадь удельной поверхности 68 – 190 м<sup>2</sup>/г), а также аморфного геля гидроксида циркониила (размер кристаллитов 9 - 13 нм). Полученные образцы были исследованы следующими методами: рентгенофазовым анализом (РФА), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопией, а также методом капиллярной адсорбции азота (БЭТ). Выявлено влияние температуры Т (150°-250°C), продолжительности гидротермальной обработки τ (от 10 мин до 24 ч), а также величины твердофазного давления (3-4 ГПа) на фазовый состав и физико-химические свойства полученных нанокристаллических порошков  $ZrO_2$ . Установлено, что при различных температурах (150-250°C) механизмы кристаллизации диоксида циркония существенно различаются.

Была изучена кинетика взаимодействия полученных образцов диоксида циркония двух различных модификаций (моноклинной и тетрагональной) с карбонатом кальция (мольное соотношение  $ZrO_2 : CaCO_3 = 1:1$ ). Проведено сравнение на основе полученных данных реакционной способности термодинамически равновесной (m- $ZrO_2$ ) и метастабильной (t- $ZrO_2$ ) кристаллических модификаций.

УДК 541.135

### Изучение деградации сульфидпроводящих твердых электролитов

Медведева О. В., Калинина Л. А., Метлин Ю. Г., Окишева Е. С.

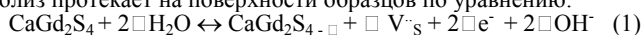
## Вятский государственный университет

Сульфиды РЗМ и ЦЗМ достаточно не устойчивы к парам воды и легко гидролизуются с образованием окисульфидов. С целью проверки стабильности синтезированных тернарных сульфидов проводили исследование деградации тиагодолината кальция в зависимости от способа получения оксидного прекурсора методом рН-метрии в водной среде. Оксидные прекурсоры получали с использованием золь-гель и криохимического методов, а затем проводили высокотемпературное сульфидирование при  $t=1050^\circ C$  в потоке аргон сероуглерод.

В результате гидролиза растворы, прекурсоры которых получены золь-гель методом практически сразу, в течение 1-2 минут достигают значения  $pH=9,5$ , которое остается постоянным в течение 1,5-2 часов. Гидролиз сульфидов, полученных с привлечением криохимического метода, приводит к повышению рН в течение 2-3 минут, а затем рН раствора медленно увеличивается в течение 1,5-2 часов до 7,4. Описанную кинетику гидролиза можно объяснить с привлечением данных электронной микроскопии. У образцов, полученных золь-гель методом, размеры кристаллитов

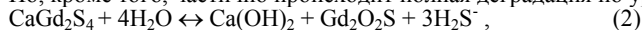
значительно больше и межблочные поры крупнее и глубже, чем у образцов, полученных криохимическим методом. Поэтому диффузия молекул воды протекает в области внутренних пор. Гидролиз сразу проходит по всему объему образца. Постепенный рост pH в результате гидролиза сульфидов, полученных с привлечением криохимического метода, можно объяснить протеканием гидролиза, в основном, во внешней области и медленным опусканием его вглубь образца.

Все образцы были подвержены рентгенофазовому анализу до и после эксперимента. На рентгенограммах образцов, кроме рефлексов, принадлежащих чистому тернарному сульфиду, появились рефлексы оксифазы. Проведенный эксперимент позволил предположить следующий механизм деградации изучаемых тернарных сульфидов. В основном гидролиз протекает на поверхности образцов по уравнению:



что приводит к повышению pH среды и увеличению вклада электронной проводимости.

Но, кроме того, частично происходит полная деградация по уравнению:



что подтверждается присутствием оксифазы в продуктах гидролиза.

УДК 537.311.33

### Исследование влияния кислорода на фотопроводимость поликристаллических слоев на основе селенида свинца

Гамарц А.Е., Медкова А.А.

## Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Во многих отраслях народного хозяйства широко используются газоанализаторы для определения качественного и количественного состава атмосферы. Для этой цели наиболее перспективными являются использование газоанализаторов на основе оптопар. Основными преимуществами таких приборов являются высокая селективность и быстрое действие.

Фотоприемники для области спектра 2 – 5 мкм, использующиеся в таком газоанализаторе, представляют собой фотопроводящие поликристаллические слои селенида свинца. Их достоинством является относительно высокая чувствительность при значительно меньших затратах на производство фотоприемников на основе поликристаллических материалов по сравнению с монокристаллическими.

В процессе формирования фоторезисторы на основе PbSe проходят стадию сенсibiliзирующего отжига. При этом на границе поликристаллических зерен образуются энергетические барьеры, эффективно разделяющие носители заряда и позволяющие таким элементам функционировать при комнатной температуре. Ключевую роль в этом процессе играет адсорбция кислорода на поверхности структуры.

В рамках данной работы в качестве фактора, стимулирующего десорбцию кислорода с поверхности чувствительных структур, использовалось ультрафиолетовое излучение. При этом темновое сопротивление и фоточувствительность образца уменьшались в процессе облучения. После прекращения освещения исходные значения этих параметров восстанавливались. Так же при освещении наблюдалось смещение максимума спектральной характеристики.

Можно предположить, что основной причиной уменьшения фоточувствительности слоев на основе селенида свинца является десорбция с их поверхности кислорода. Это приводит к уменьшению изгиба зон на границе поликристаллических зерен, обеспечивающего разделение носителей заряда и, как следствие, к уменьшению фотопроводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОАО «РНИИ «Электронстандарт».

### Резистивные и магнеторезистивные свойства тонких пленок $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$

Мельников О.В., Горбенко О.Ю.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Манганиты РЗЭ со структурой перовскита, легированные одно- и двузарядными катионами обладают высокой температурой Кюри и эффектом КМС. Для практического применения таких материалов в качестве датчиков магнитного поля или датчиков движения, необходимо, чтобы эти материалы обладали высокой чувствительностью к внешнему магнитному полю при комнатной температуре.

Манганиты, легированные двузарядными катионами ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ), обладая высокой температурой Кюри, мало чувствительны к магнитному полю при комнатной температуре, Однако в случае легирования  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ag}^+$  была обнаружена высокая чувствительность к магнитному полю уже при комнатной температуре. Поэтому, манганиты легированные серебром представляют интерес для возможных практических применений. Однако для практического применения необходимо иметь эти материалы в виде пленок.

В данной работе получены эпитаксиальные тонкие пленки  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x$ ) на подложках  $\text{SrTiO}_3$  (100),  $\text{SrTiO}_3$  (110),  $\text{ZrO}_2$  (100). Из-за малой термической устойчивости летучих соединений серебра, была предложена двухступенчатая методика синтеза: 1) получение тонких пленок лантан-дефицитного манганита лантана методом МOCVD ( $v(\text{O}_2)=7\text{л/ч}$ ,  $v(\text{Ar})=7\text{л/ч}$ ,  $P(\text{общ.})=10\text{мбар}$ ,  $T=830^\circ\text{C}$ ), 2) насыщение пленок серебром путем отжига лантан дефицитных составов в парах серебра в атмосфере кислорода.

Изучены магнитные, резистивные и магнеторезистивные характеристики ряда составов  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x \leq 0.3$ ). Зависимость максимума температуры электрического сопротивления ( $T_p$ ) от состава имеет максимум при  $x=0.15-0.2$ . Наблюдается соответствие между температурой Кюри ( $T_c$ ) и  $T_p$  в полученных тонкопленочных образцах.

Пленки на перовскитных подложках обладают свойствами магнетомягких ферромагнетков (коэрцитивное поле до 50 Э). Для образца  $\text{La}_{0.85}\text{Ag}_{0.15}\text{MnO}_3$  на подложке  $\text{SrTiO}_3$  (110)  $T_p$  достигает 370 К, что заметно выше, чем наблюдалось для керамик того же состава. Пленки  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$  ( $y \leq x \leq 0.3$ ) на подложках  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) (100) обладают вариантной структурой с высокой плотностью специальных высокоугловых границ. Они показали высокую чувствительность к внешнему магнитному полю. В области технического намагничивания наблюдается пики положительного магнетосопротивления до 10% в поле  $\sim 100$  Э. В больших полях наблюдается отрицательное туннельное магнетосопротивление. Установлена взаимосвязь между микроструктурой пленок и формой петель гистерезиса магнетосопротивления в слабых магнитных полях.

УДК 541.124

### Структурно-химический механизм и кинетика образования фаз Раддлсдена-Поппера в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ln}'_2\text{O}_3\text{-SrO-Al}_2\text{O}_3$

Миссюль А.Б.

#### Санкт-Петербургский государственный университет

Фазы Раддлсдена-Поппера вызывают значительный интерес, связанный с рядом необычных физико-химических и электрофизических свойств (ВТСП, колоссальное магнетосопротивление). Однако, несмотря на большое количество синтезированных соединений этого типа, механизм их образования изучен недостаточно. В данной работе представлены результаты изучения процесса образования соединений, кристаллизующихся в структурном типе  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-SrO-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ln}'_2\text{O}_3\text{-SrO-Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Ho}$ ).

В качестве исходных веществ для синтеза использовались оксиды алюминия и лантаноидов, а также карбонат стронция. Исследование проводилось методом изотермического отжига-заковки в интервале температур 1200–1530°C. Состав образцов определялся по данным рентгенофазового анализа. Проведенное исследование позволило сделать следующие выводы:

1. Процесс образования фаз Раддлсдена-Поппера в изученных системах является многостадийным. В зависимости от радиуса иона  $\text{Ln}^{3+}$  возможно образование промежуточных продуктов  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  или  $\text{LnAlO}_3$  и  $\text{LnSrAlO}_4$ .

2. Механизм, включающий в качестве промежуточных соединений  $\text{LnAlO}_3$  и  $\text{LnSrAlO}_4$ , является предпочтительным (кроме случаев, когда  $\text{LnAlO}_3$  нестабилен в условиях синтеза).

3. В случае образования твердых растворов  $(\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  реализуются одновременно оба механизма. Соотношение количеств продукта, получаемого по каждому из механизмов определяется температурой и величиной  $x$ .

4. В области температур 1300÷1400°C кинетика процесса описывается уравнением Журавлева-Лесохина-Темпельмана.

Работа выполнена при поддержке программы “Университеты России” (пр. УР.06.01.020) и в рамках НТП “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники” (код НИР 202.03.02.019). Автор благодарит научных руководителей – доц. И.А.Звереву и проф. А.М.Тойкка.

УДК 007:539.216.669

### Молекулярно-динамическое моделирование влияния вакансий на ориентацию кластеров Au на поверхности (111) $\text{CaF}_2$

Москалев Д.В., Шведов Е.В.

#### Воронежский государственный технический университет

В работе моделируется процесс образования кластеров золота на поверхности флюорита с использованием модельного потенциала Леннарда-Джонса [1] для парного взаимодействия атомов конденсат-конденсат (глубина потенциала  $D_1$ ) и конденсат-подложка ( $D_2$ ) с целью сравнения ориентаций малоатомных кластеров относительно подложки, образующихся на активных центрах конденсации (фторных вакансиях) и на бездефектной плоскости (111)  $\text{CaF}_2$ . В результате компьютерных экспериментов (расчет проводился до размера кластера в 50 атомов) установлено, что при соотношении глубин потенциалов  $D_2/D_1 > 0.3$  наблюдается различие в ориентации кластеров. Различие состоит в том, что вместо шести равновероятных положений кластеров, повернутых относительно друг друга на  $60^\circ$  и обусловленных симметрией плоскости (111) ГЦК кристаллов, при формировании кластеров на фторных вакансиях наблюдается три эквивалентных положения с углом поворота  $120^\circ$ , т.е. исчезают кластеры в двойниковой ориентации. Поведение модельной системы объясняет результаты экспериментальных исследований дискриминации двойниковой ориентации в островковых эпитаксиальных пленках Au при конденсации на зеркальные сколы  $\text{CaF}_2$  в области температур ориентированной кристаллизации [2] и изменения ориентации островков Au на  $180^\circ$  при переходе через ступень на плоскости скола (0001)  $\text{MoS}_2$  [3].

1. Гулд Х., Тобочник Я. “Компьютерное моделирование в физике”, Т1., М., Мир, 1990, с. 349

2. Иевлев В.М., Шведов Е.В., Аммер В.А. “Дискриминация двойниковой ориентации в островковых эпитаксиальных пленках золота на поверхности (111) флюорита” // Кристаллография, 1978, Т.23, С. 670-671.

3. Takajanagi K., Shinozawa H., Yagi K., Honjo G. “Discrimination of double positioning by the nucleation of crystallites on molybdenite” // Cryst. Growth, 1974, V.24/25, P. 302-306.

УДК 546.831/682:541/165:537.311

### Поликристаллические наноструктурированные пленки на основе оксидов кобальта и никеля: синтез, электропроводность и сенсорные свойства

Накусов А. Т.

#### Институт химии силикатов им. Гребенщикова РАН

В последние годы тонкие пленки, в связи с рядом уникальных магнитных, электрофизических и оптических свойств, приобретают важное значение в разнообразных отраслях науки и техники. Наиболее актуальным является их использование в качестве базового материала для химических адсорбционных слоев при создании газочувствительных сенсоров.

Основной задачей экспериментальной работы является получение перспективных пленочных материалов и исследование их свойств с помощью различных методов физико-химического анализа.

В ходе проделанной работы получены следующие результаты:

Проведен синтез поликристаллических наноструктурированных слоёв на основе оксидов никеля и кобальта гидропиролитическим методом в потоке аэрозоля из водных растворов солей нитратов соответствующих металлов на горячую керамическую подложку. Полученные образцы обладают высокой селективностью, однородным распределением по поверхности подложечного материала, высокой адгезией исходного оксида с подложкой [1].

С помощью различных методов электронной микроскопии, таких как микрорентгеноспектральный анализ, и метод просвечивающей электронной микроскопии, исследована морфология поверхности, структура поликристаллических зерен и начальные стадии формирования синтезированных пленок [2]. На основании полученных результатов можно сказать, что размеры первично образованных наночастиц составляют величину: для  $\text{NiO}_{1+x}$  15 – 25 нм, для  $\text{Co}_3\text{O}_4$  60 – 70 нм. При синтезе гидропиролитическим методом происходит фрактальное послойное образование пленок на основе  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Проведен синтез нанопорошков термолизом водных растворов азотнокислых солей на основе исследуемых оксидов.

В дальнейшем для достижения условий близких к условиям формирования пленок на подложке, порошки, полученные на первом этапе, прокачивают при различных температурах в зависимости от материала, использованного для синтеза.

Полученные порошки исследовались с помощью РФА, на основании полученных рентгенограмм установлена последовательность образования и кристаллизация оксидных фаз исследуемых порошков. Так же проведены расчеты по определению параметров элементарной ячейки и размеров кристаллитов [3].

Проведено исследование электрофизических и сенсорных свойств полученных образцов в различных газовых средах, таких как аргон, гелий и воздух. Измерение проводилось в температурном интервале от 473К до 873К. Измерялось сопротивление участка длиной 3мм и шириной 2мм. Изменение сопротивления в исследуемом температурном интервале происходит в пределах  $10^5 \div 10^8$  Ом для пленки  $NiO_{1+x}$  и в пределах  $10^3 \div 10^5$  Ом для пленки  $Co_3O_4$ . Сопротивление пленки на основе  $Co_3O_4$  в среде гелия увеличивается на полпорядка по сравнению со средой воздуха, что говорит о возможности использования полученных образцов в качестве чувствительных слоев при создании резистивных датчиков для определения пониженных значений  $pO_2$  [4], [5].

С учетом абсолютного значения сопротивления, а так же морфологии поверхности пленки на основе  $Co_3O_4$  можно использовать в качестве электродного материала при создании твердотельных электрохимических ячеек.

Исследование электрофизических и сенсорных свойств полученных образцов в различных газовых средах, как окислительных, так и восстановительных позволит выбрать из числа исследуемых оксидов наиболее чувствительные газовые сенсоры для исследования конкретных газовых сред, а также оптимальный температурный интервал для таких измерений.

1. Давыдов С. Ю., Мошников В. А., Томаев В. В., Полупроводниковые адсорбционные датчики. Владикавказ. Изд. Северо – Осетинского государственного университета., 1998. С. 117.

2. Калинина М. В., Мошников В. А., Тихонов П. А., Томаев В. В., Дроздова И. А., “Электронно–микроскопические исследования структуры газочувствительных наноконструктов, полученных гидротермическим методом” // Журнал Физика и Химия стекла, 2003, Т. 29, №3, С. 450 – 456.

3. Б. Ф. Ормонт., Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М. “Высшая школа”. 1976. С. 423.

4. Калинина М. В., Тихонов П. А., Накусов А. Т. “Получение, электропроводность и сенсорные свойства оксидных пленок в системах  $In_2O_3 - SnO_2$ ,  $In_2O_3 - ZrO_2$ ” // Журнал Физики и Химии стекла, 2003, Т. 29, №6, С. 862 – 869.

5. Тихонов П.А., Накусов А. Т., Дроздова И. А. Тонкие пленки на основе оксидов кадмия и диспрозия в качестве газочувствительных элементов сенсоров и электродных материалов Журнал Физ. и Хим. стекла. 2003. Т.30. № 1 с.137 – 145..

УДК: 546.62-31:74

#### Синтез и исследование анизотропных наночастиц в пленках пористого оксида алюминия

Напольский К.С.

### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В настоящее время пленки пористого оксида алюминия, полученные анодным окислением, интенсивно изучаются в связи с возможностью их использования в качестве шаблонов при формировании наноструктурированных композитов. Они представляют собой пленки аморфного оксида алюминия на Al подложке, обладающие упорядоченной системой однородных по размеру пор, диаметр которых можно варьировать от 15 до 200 нм. При проведении химической реакции внутри мезопор реакционная зона ограничена их стенками, что создает условия для синтеза нанопористой фазы, сходные с условиями синтеза в одномерном нанореакторе.

Важным преимуществом данной системы является возможность синтеза многих соединений электрохимическими методами, что позволяет контролируемым образом изменять свойства получаемых наноструктур.

В настоящей работе была получена серия образцов пористого оксида алюминия с различным диаметром пор (от 25 до 80 нм). Синтез матриц  $Al_2O_3$  проводился по двухстадийной методике анодного окисления Al подложки с последующим травлением в щавелевой кислоте. На заключительной стадии работы была проведена попытка синтеза анизотропных магнитных (Ni) и полупроводниковых (ZnO) наночастиц на основе пористых шаблонов методом импульсного электроосаждения.

Синтезированные наноконструкты были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, магнитносиловой микроскопии, спектроскопии УФ и видимой области, а также была изучена температурная зависимость магнитной восприимчивости. Полученные данные свидетельствуют об образовании анизотропных наночастиц, повторяющих форму матрицы.

УДК 678.6.:66.091:541.68

#### Термопластичная композиция, содержащая полибутиленерефталат, модифицированный полиэтиленерефталат

Нафадзокова Л.Х., Зумакулова Л.Б., Умеров Ш.И., Шурдумов А.Б., Шурдумов Б.К., Хараев А.М., Мирзоева А.А.

### Кабардино- Балкарский государственный университет

Из огромного числа композиционных материалов (КМ) в последние годы особое место занимают КМ на основе полибутиленерефталата (ПБТ). Хорошие технологические и эксплуатационные свойства ПБТ обусловили его широкое применение при разработке и производстве новых полимерных КМ конструкционного и электроизоляционного назначения.[1,2] В настоящей работе была исследована композиционная полимер- полимерная система: ПБТ и ПЭТ (полиэтиленерефталат). Также интересным представляется рассмотреть свойства композиции на основе ПБТ и ПЭТ бутылочного (б), т.к. утилизация бутылок из ПЭТ является актуальной во всем мире. По результатам (ПТР, диэлектрических и термомеханических свойств) было определено наиболее оптимальное соотношение концентраций полимеров в композиции: 60%ПБТ+40%ПЭТ; 60%ПБТ+40%ПЭТ(б). В исследуемые нами полимер- полимерные композиции были введены наполнители на основе натрий-вольфрамовой бронзы состава  $Na_{0,84}WO_3$ . Нами исследовано влияние добавок разной концентрации в пределах от 0,01% до 10% по массе. Результаты реологических исследований по значениям ПТР образцов, показали, что введение высокодисперсной  $Na_{0,84}WO_3$  в композицию: ПБТ+ ПЭТ и ПБТ+ПЭТ (б) приводит к снижению значения ПТР. Причем содержание оксида в композиции ПБТ+ПЭТ (б) порядка 0,1% по массе, приводит к тому, что значение ПТР соответствует значению исходного промышленного полимера. Это по –видимому свидетельствует об изменении молекулярной массы полимера, что означает снижение подвижности

молекулярных сегментов композиции. Эти данные были подтверждены результатами диэлектрических исследований. Присутствие высокодисперсной добавки  $\text{Na}_{0.84}\text{WO}_3$  способствует снижению тангенса угла диэлектрических потерь.

Таким образом наиболее оптимальным соотношением ПБТ/ПЭТ является 60/40 соотв. Введение высокодисперсной добавки  $\text{Na}_{0.84}\text{WO}_3$  0,1% (по массе) повышает термоокислительную устойчивость КМ. Показана возможность использования ПЭТ(б) в качестве одного из компонентов композиции, который не ухудшает физ-механические свойства.

1. Cimino S, Greco R, Maglio G// Polym Engng Sci.-1985.-№25.-C193.
2. Copola F, Greco R, Ragosta G// Matter Sci.-1988.-№28-C1392

УДК 678.6.: 66.091:541.68

#### Наполненный полибутилтерефталат природными материалами

Нафадзокова Л.Х. \*, Васнев В.А.\* \*, Тарасов А.И. \*\*, Умеров Ш. И. \*, Зумакулова Л.Б. \*, Хараев А.М. \*, Мирзоева А.А.

\*

#### \*Кабардино-Балкарский государственный университет им.Х.М. Бербекова \*\*Институт элементоорганических соединений им. Н.Е. Несмеянова РАН

Значительное повышение эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов (КМ) связано с использованием дисперсных неорганических наполнителей [1]. При выборе приемов модифицирования существенную роль играют точности регулирования химического состава, равномерность распределения функциональных добавок на поверхности, прочность связи. [2]

В настоящей работе проводили физическую и химическую модификацию поверхности твердых тел, в частности слюды типа флагопит. Представлены результаты исследований влияния химического состава, природы наполнителей как на превращение композиционных полимеров на примере полибутилтерефталата (ПБТ), так и на прочностные характеристики полученных продуктов. В качестве наполнителей полимерных материалов были использованы слюда типа флагопит, каолинит, монтморилонит. Их удельная поверхность 20-25 м<sup>2</sup>/г. В качестве веществ – модификаторов использовали тетрабутоксититан, ацетат цинка, хлорид сурьмы, хлориды калия и бария. Обработка вышеперечисленными соединениями приводит к образованию на поверхности группировок: R-O Э. Э-элемент – модификатор(Ti, Zn, Sb, Ba,Ca). Химический анализ на содержание модификаторов в наполнителях осуществляли рентгеноспектральным, флуоресцентным методом. Физическую модификацию поверхности слюды типа флагопит, механически смешанную с вышеперечисленными наполнителями, проводили облучением ускоренными электронами дозой 8\*10<sup>14</sup> см<sup>-2</sup> на линейном ускорителе ЛУ (E=4-5 МэВ, I- 300-400мА) в КБГУ на каф. физики тв. тела.

Наполненный ПБТ, в присутствии исходных и модифицированных наполнителей получали высокотемпературной полиперэтерификацией диметилтерефталата, бутандиолом –1,4 в 2 стадии. По значениям приведенной вязкости наполненного ПБТ рассмотренные системы можно расположить в следующий ряд:слюда модифицированная ТБТ>слюда модифицированная хлоридом сурьмы>слюда модифицированная ацетатом цинка

1. Брык М.М. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия.1990. 193с.
2. Malygin A.A., Malkov A.A., Dubrovenskii S.D.// Absorption on new and modified inorganic sorbents.N99. Studies in Surface Science and Catalysis/Eds. V.A.Terty Kh. Amsterdam: Elsevier.1996.p/213

УДК 547.567

#### Нуклеофильное замещение в $\text{C}_{60}\text{Br}_n$ (где n= 6, 8) ароматическими аминами

Овчинниковой Н.С.

#### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Известно, что соединения с внутримолекулярным переносом заряда на основе фуллерена  $\text{C}_{60}$  входят в круг поиска новых органических полупроводников, веществ, пригодных для нелинейной оптики. В этом плане необходим поиск соединений, в электронных спектрах которых полоса внутримолекулярного переноса заряда проявлялась бы в широком спектральном диапазоне [1].

Усиление акцепторных свойств фуллерена галогенными заместителями позволяет проводить реакции нуклеофильного замещения с такими слабыми нуклеофилами, как ароматические амины.

В нашем эксперименте мы использовали  $\text{C}_{60}\text{Br}_6$ ,  $\text{C}_{60}\text{Br}_8$  и ароматические амины: п-толуидин, бензиламин, N-этиланилин. По данным MALDI в случае реакции  $\text{C}_{60}\text{Br}_8$  с п-толуидином получено соединение, в котором восемь фрагментов п-толуидина ковалентно связаны с фуллереновой сферой. В масс-спектре обнаружен пик молекулярного иона состава  $\text{C}_{60}(\text{-NH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_8^+$ .

Такие соединения содержат, как донорную, так и акцепторную группу, что позволяет предположить возможность образования соединения с внутримолекулярным переносом заряда.

1. И.Г. Ильина, А. Ю. Лаухин, Е.В. Иванова, К.П. Бутин. «Синтез и спектральные исследования автокомплексов хинониминового ряда» //ЖОХ. 1998.Т. 34. Вып. 7. С. 1053-1055.

УДК 546,431'831'841'655'824'562.31

#### Изучение спекания порошков $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ( $0 \leq x \leq 0,02$ )

Орлов А.В., Винокуров А.Л., Ванецев А.С., Шляхтин О.А., Третьяков Ю.Д.

#### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова

Ранее было показано отсутствие химического взаимодействия сложных оксидов  $\text{BaMO}_3$  (M = Zr, Ce) со смесью оксидов  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{BaCuO}_2$  и  $\text{CuO}$ . Это указывает на возможность практического использования плотной керамики данного оксида в технологии ВТСП. Для ее изготовления было предложено опробовать микроволновое (МВ) спекание.

Для увеличения поглощения МВ излучения были использованы легирующая добавка  $Y^{3+}$  в количестве 0-2 мольных процентов и активатор спекания CuO в количестве 0-2 массовых процента.

Для изучения и сравнения поведения данных систем при МВ и термическом спекании исследуемые сложные оксиды бария были синтезированы методом соосаждения оксалатов и разложены при  $1000^{\circ}C$  в течение 6 часов. Синтезированные таким образом образцы вещества были проанализированы с помощью РФА. РФА отожженных образцов показал отсутствие побочных фаз в системе после отжига.

Полученные образцы подвергали помолу в планетарной мельнице под слоем гексана с добавлением определенного количества CuO и прессовали диски  $2*8$ мм при усилении 2 т. Сырая плотность данных таблеток составляла порядка 58% от теоретической. Образцы нагревали за 6 часов до температуры  $1500^{\circ}C$ , спекали в течение 6 часов и охлаждали с пчью. Плотность полученных образцов измерялась геометрическим и гидростатическим методами.

Максимальная геометрическая плотность была достигнута на образцах  $BaCe_{0,99}Y_{0,01}O_{3-\delta} + 0,5\%CuO$  – 97% от теоретической и  $BaZr_{0,995}Y_{0,005}O_{3-\delta} + 1\%CuO$  – 95% от теоретической.

Настоящая работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-0333263).

УДК 546.723-31.34.562.732.742

#### Микроволновой синтез порошков $Mn_3O_4$ , $Co_3O_4$ , CuO и исследование их морфологии

Павленко Б.И.

### Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Одним из перспективных путей к созданию методов, позволяющих снизить энергозатраты и сократить время синтеза конечного продукта, является использование микроволновой обработки в процессе синтеза твердофазных материалов. Перед обычными методами нагрева твердых и жидких тел микроволновой нагрев имеет ряд преимуществ, среди которых следует отметить: быстроту и низкую инерционность нагрева, отсутствие контакта нагреваемого тела/нагревателя, равномерность прогрева материала по всему объему и высокий коэффициент полезного действия [1, 2].

В настоящей работе был осуществлен синтез  $Mn_3O_4$ ,  $Co_3O_4$ , CuO путем микроволновой обработки нитратов марганца (II), кобальта (II) и меди (II) и изучено влияния продолжительности микроволновой обработки на состав и морфологию образующихся при этом оксидных порошков. Установлено, что равномерность нагревания при микроволновой обработке на стадии разложения соли приводит к образованию существенно большего (по сравнению с термической обработкой) числа зародышей оксидной фазы. Интенсификация процессов массопереноса под действием микроволнового поля, при более длительной обработке приводит к существенному увеличению скорости процессов рекристаллизации и заметному припеканию кристаллитов оксидного порошка.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной Программы РАН «Новые принципы и методы создания и направленного синтеза веществ с заданными свойствами» и Программы целевых расходов Президиума РАН «Поддержка молодых ученых».

1. Кингстон Г.М., Джесси Л.Б. Пробоподготовка в микроволновых печах – М.: Мир. 1991. 333 с.

2. Thostenson E.T., Chou T.-W. Microwave processing: Fundamentals and Applications // Composites: Part A 30, 1999, P. 1055-1071.

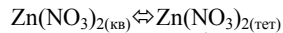
#### Неэмпирический квантовохимический расчет геометрии и термодинамических свойств нитратов 3d-металлов

Паламарчук Д.В.

### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

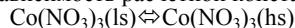
Среди методов изучения строения и физико-химических свойств молекул и ионов в газовой и конденсированной фазах, все большее значение приобретают расчетные методы. В ряде случаев такие методы являются единственным способом исследования частиц. Это относится к большинству нитратов 3-d металлов, существующих в газовой фазе. В данной работе для расчета применялся ограниченный и неограниченный метод Хартри-Фока с использованием компьютерного программного комплекса PC GAMESS. Полная энергия частиц рассчитывалась с использованием поправки по Меллеру-Плессету второго рода. Данный метод был применен для изучения геометрического строения ряда безводных нитратов металлов:  $Zn(NO_3)_2$  (КЧ4),  $Me(NO_3)_3$  ( $Me=Co, Fe, Al$ ) (КЧ6) и  $VO(NO_3)_3$  (КЧ7).

Для нитрата цинка (II) в газовой фазе проведен расчет для двух моделей строения: квадратной и тетраэдрической. Расчет константы равновесия реакции



показал, что тетраэдрическая геометрия является значительно более устойчивой.

Расчет строения соединений вида  $Me(NO_3)_3$  показал, что по мере увеличения радиуса металла геометрия меняется от октаэдра к тригональной призме. Для нитрата кобальта(III) было рассчитано как высоко-спиновое (hs), так и низко-спиновое состояние (ls). Показано хорошее совпадение рассчитанной геометрии  $Co(NO_3)_3$  (ls) с экспериментально изученной в конденсированной фазе. Показана зависимость расчетной константы реакции:



в газовой фазе от температуры.

Рассчитана геометрия соединения  $VO(NO_3)_3$ . Достоверность полученных данных подтверждена данными ИК-спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке грант РФФИ №04-03-32734-а

УДК 541.451'133.08:546.11

#### Получение и исследование керамических и пленочных кислородных мембран

Парфенова А.В.

### Московский государственный университет им. Ломоносова

Твердые растворы  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$  относятся к группе соединений со структурой перовскита, обладающих высокой смешанной (кислород-ионной и дырочной) проводимостью. Материалы на их основе могут быть использованы как мембраны для выделения кислорода из воздуха, в реакторах каталитического окисления органических веществ, а также в качестве электродов в топливных элементах. Известно, что диффузионный поток кислорода  $j$  (моль/см<sup>2</sup>·с) обратно



пропорционален толщине проводящего слоя, поэтому, ставя задачу увеличения селективной проницаемости мембран, целесообразно получать их в виде пленок толщиной 10-30 мкм на пористых подложках.

В работе были получены и исследованы как керамические, так и пленочные мембраны состава  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$ . Газоплотные керамические образцы были получены с использованием химической гомогенизации (т.н. «бумажный» синтез). Для увеличения газоплотности в мембрану вводилось 10% (по массе)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Были произведены измерения кислородной проницаемости полученных образцов, поток кислорода при  $900^\circ\text{C}$  составил  $\sim 1.2 \cdot 10^{-7}$  л/см<sup>2</sup>\*мин, при этом было показано, что наличие оксида висмута не влияет на кислородную проницаемость. Было показано, что поток кислорода может быть заметно увеличен ( $\sim 20\%$ ) за счет каталитического ускорения стадии поверхностного обмена кислорода мембраны с газовой фазой. В качестве катализатора использовался  $\text{PrO}_x$ , нанесенный на поверхность мембраны.

Пленочные мембраны были получены методом МOCVD. В качестве прекурсоров использовались синтезированные в работе соединения  $\text{La}(\text{thd})_3$ ,  $\text{Sr}(\text{tht})_2 \cdot 2\text{Phen}$  и  $\text{Fe}(\text{thd})_3$ . Осаждение производили на подложки  $\text{ZrO}_2(\text{CaO})$  с размером пор 5-10 мкм. Для уменьшения размера пор в поверхностном слое подложек они были модифицированы двумя способами: внедрением порошка  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$  и металлического серебра. На модифицированных подложках обоих типов были получены сплошные пленки толщины 1-2,5 мкм.

УДК 536.7

## Распад твердых растворов в полупроводниковых системах типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$

Пентин И.В.

### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Для современной физической химии и материаловедения характерным является сочетание расчетных и экспериментальных методов построения фазовых диаграмм оксидных, полупроводниковых и других сложных систем. Так как условия равновесия можно представлять как в графическом, так и аналитическом виде, то при расчете диаграмм состояний можно заменять недостающие термодинамические данные координатами исследованных участков диаграммы, рассчитывая, например, кривую ликвидуса по известной кривой солидуса. Недавно [1,2] было показано, что, применяя термодинамические расчеты, можно предсказать положения области расслаивания твердых растворов по известной кривой солидуса. Этот подход является перспективным, поскольку фазовые равновесия в сложных системах изучены обычно лучше, чем термодинамические свойства.

Цель данной работы - оценить фазовые равновесия, основываясь на экспериментальных данных о координатах солидуса и свойствах чистых компонентов системы.

В качестве объектов исследования были выбраны твердые растворы  $\text{CdTe-ZnTe}$ ,  $\text{HgTe-ZnTe}$ . Для этих систем имеются ограниченные сведения о положении куполов расслаивания. В этой ситуации с помощью термодинамических прогнозов можно оптимизировать экспериментальные исследования. Распад твердых растворов в рассматриваемых системах возможен, т.к. в аналогичной системе ( $\text{HgTe-CdTe}$ ) он установлен и хорошо изучен [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 02-03-33065).

1. И.В.Пентин, Г.Ф.Воронин. Тезисы докладов юбилейной научной конференции «Герасимовские чтения», Москва, МГУ, 2003. С.95

2. И.В.Пентин Тезисы докладов всероссийской ежегодной научно-технической конференции «Наука-Производство-Технология-Экология», г.Киров, ВятГУ, 2003 (в печати)

3. Г.Ф. Воронин, И.В. Пентин, В.П. Васильев. ЖФХ, 77(12) с.2119-2125 (2003)

УДК 541.0.182.023

## Особенности локальной структуры и твердофазные превращения псевдокубической модификации $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$

Пёрышков Д.В.

### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В работе исследованы изменения свойств сверхпроводящей фазы  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  в зависимости от температуры и продолжительности изотермического отжига на воздухе и впервые построена диаграмма Время – Температура – Превращение (ТТТ). Исследование полученных ТТТ - диаграмм показало, что одной из основных причин ухудшения сверхпроводящих свойств купрата неодима-бария является отжиг реагентов при температурах ниже  $900^\circ\text{C}$  на воздухе с формированием фаз тождественного  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  состава с разупорядочением катионов неодима и бария. Такие образцы имеют «псевдокубические» параметры кристаллической решетки ( $a \sim b \sim c/3$ ) и низкие температуры перехода в сверхпроводящее состояние ( $50-70\text{K}$ ). Установлено, что получение катионно-упорядоченной фазы  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  возможно лишь за счет длительного (до 50-100 часов) отжига при температурах  $950-1000^\circ\text{C}$ . Особенности локальной структуры «псевдокубических» РЗЭ-бариевых купратов  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}(\text{Cu}_{0.97}{}^{\text{57}}\text{Fe}_{0.03})_3\text{O}_z$  ( $x=0, 0.6$ ) были впервые исследованы с помощью мессбауэровской спектроскопии. В спектрах разупорядоченных образцов ( $x=0$ ) обнаружена компонента ( $\delta = 0.02$  мм/с,  $\Delta = 0.7$  мм/с), никогда ранее не наблюдавшаяся для упорядоченных образцов с аналогичной степенью замещения, однако характерная для твердых растворов замещения ( $x=0.6$ ) со статистической заселенностью позиции Nd и Ba. По изменению вклада этой компоненты при окислении было проведено отнесение данной компоненты к атомам железа в позиции меди Cu1 с искаженным октаэдрическим окружением. По результатам моделирования, проведенного с помощью программы GULP, энергия дефекта катионного разупорядочения возрастает при уменьшении кислородного индекса z. Данные термического анализа свидетельствуют о «аномальном» поведении разупорядоченных образцов при нагревании, в частности об увеличении содержания кислорода при нагреве интервале температур  $600^\circ\text{C}-700^\circ\text{C}$ . Совокупность полученных экспериментальных и расчетных результатов позволила предложить модель, описывающую образование дефектов антиструктурного разупорядочения и демонстрирующую взаимосвязь поведения катионной и анионной подрешеток РЗЭ-бариевых купратов.

## Физико-химические свойства твердых растворов состава $\text{R}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (R= La, Pr, Nd, Sm, Eu)

Петрова О.С.

### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Синтезирован ряд твердых растворов замещения состава  $\text{R}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (R=La, Pr, Nd, Sm, Eu). По данным рентгенофазового анализа образцов доказана однофазность твердых растворов состава  $\text{R}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , где R= La, Pr, Nd, Sm. Образец состава  $\text{Eu}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  содержит примесные фазы  $\text{Eu}_3\text{O}_4$  и  $\text{SrCoO}_{2.97}$ .

Анализ микрофотографий образцов однофазных аниондефицитных перовскитов, спеченных при 1100°C показывает, что для них характерна достаточно однородная микроструктура с развитой системой пор. При этом размер кристаллитов и пор спеченной при 1100°C керамики составляют ~ 3 - 4 мкм.

Проведены эксперименты по измерению скорости каталитического разложения пероксида водорода. На основании полученных данных построены зависимости  $f(t) = da/dt$  и показано, что наиболее каталитически активным является твердый раствор, состав которого  $Pr_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ .

Проведены эксперименты по измерению скорости процесса деградации твердых растворов состава  $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  в водных растворах методом потенциометрического титрования. На основании полученных данных построены зависимости  $f(t) = dpH/dt$  и показано, что наиболее устойчивым является состав  $Sm_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ .

УДК 666.972

#### **Удешевление строительства автомобильных дорог за счет использования отходов производств**

Романенко И.И., Пилясов Б.В.

### **Пензенская государственная архитектурно-строительная академия**

Развитие сети автомобильных дорог и повышение их технико-эксплуатационных качеств вызвано бурным ростом автомобильного транспорта и количеством перевозимого груза меж регионами страны. Быстрое и безопасное движение транспорта во многом зависит от качества дорожного полотна и, прежде всего, от деформативности основания линейного сооружения.

Одним из перспективных направлений является укрепление дорожного полотна минеральными вяжущими на основе молотых металлургических шлаков, а так же устройства монолитных бетонных покрытий.

Асфальтобетонные покрытия дорог федерального уровня и городских улиц являются на сегодняшний день основным типом. Эти покрытия недостаточно устойчивы и долговечны, на них появляются дефекты которые приводят к отказам дорожного полотна что обуславливает проведение дорогостоящих ремонтных работ, особенно в зимнее - весенний и осеннее - зимние периоды.

*Цель Проекта:* разработка новых материалов для использования в дорожном строительстве, при этом решая такие проблемы как снижение технико-экономических показателей по устройству дорог, решение экологической проблемы, утилизация отходов химической и металлургической промышленности.

Описание исходных данных, на основании которых производился анализ: в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии химических веществ на стойкость оснований. Считается, что применяемые конструкции покрытий из плотного асфальтобетона полностью закрывают и изолируют основание от коррозионного воздействия сред. В эксперименте рассматривается влияние органических веществ на дорожное покрытие из отходов производства. Испытания на коррозионную стойкость шлакогрунтов проводились по статической и предложенной нами «динамической» модели. Для уточнения представлений о процессах структурообразования в исследуемых средах нами проводились исследования по снятию рентгенограмм с образцов, электронно-микроскопические исследования.

*Выводы:*

1. Выявлена высокая коррозионная стойкость шлакогрунта к действию органических агрессивных сред (минеральное масло, дизельное топливо, бензин).

2. Предлагаемая методика ускоренного определения коррозионной стойкости материалов требует дальнейшей апробации с неорганическими средами и набором данных для статистической обработки.

3. Активатор твердения шлакового вяжущего на основе комплекса  $(NaOH+Na_2SiO_2)$  является наиболее сбалансированным.

#### **Применение кондуктометрического метода для исследования полиядерных комплексов**

Пимнева М.В.

### **Тюменский государственный университет**

В настоящее время растет интерес к исследованию полиядерных комплексных соединений, одним из необходимых условий образования которых является участие в реакции полидентантных лигандов, способных к связыванию двух и более ионов металлов. Образование полиядерных комплексов в растворах приводит к экспериментальным и теоретическим трудностям при количественном изучении равновесных систем и аналитическом определении ионов металлов.

В работе впервые предпринята попытка применения кондуктометрии для исследования комплексообразования в растворах, содержащих несколько комплексных форм. Изучены системы  $ML$ ,  $M'L$ ,  $MM'L$ , где  $M$  –  $Bi(III)$ ,  $M'$  –  $Cu(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $L$  – ЭДТА, Cit, Oks.

Проведенные экспериментальные исследования показали возможность использования метода электропроводности как косвенного метода изучения комплексообразования в сложных системах с учетом доработки методики выполнения анализа.

По положению экстремума или точки перегиба на зависимости изменения электропроводности от объема лиганда при одинаковой молярной концентрации исходных растворов солей металлов и лиганда определяют стехиометрический состав комплекса. При изменении соотношения концентрации металла и лиганда по модернизированной математической модели с учетом предполагаемого механизма реакции комплексообразования можно рассчитать константы устойчивости комплексов для случаев образования в растворе: 1) одного моноядерного комплекса; 2) двух моноядерных комплексов; 3) полигетероядерных соединений.

Рассчитанные константы устойчивости для моноядерных комплексов соответствуют константам, приведенным в справочной литературе, что свидетельствует о корректности выполненного эксперимента и сделанных выводов.

Анализ экспериментальных данных для исследуемых систем  $MM'L$  показал, что образование полигетероядерных соединений происходит только в определенных условиях. Это согласуется с полученными ранее результатами спектрофотометрических и термодинамических исследований в данных системах.

УДК. 537.226

**Теоретическое и экспериментальное исследование нелинейно-оптической восприимчивости веществ со структурой типа хильгардита**

Плачинда П.А.

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**

Одной из актуальных задач теории нелинейной оптики (НЛО) является разработка методики априорного расчета величин НЛО восприимчивостей ( $d_{ijk}$ ) для соединений с известной структурой. Современное состояние квантовой теории твердого тела позволяет провести подобный расчет для простых соединений, исходя из зонной структуры кристалла, но для фаз сложного состава такой подход реализовать затруднительно.

В данной работе мы провели теоретическую оценку величин  $d_{ijk}$  для соединений общего состава  $M_2B_5O_9X$  ( $M = Pb, Sr, Eu; X = Cl, Br$ ) со структурой хильгардита на основе подхода, Филиппсам[1] и Ван Вехтена[2], и экспериментально изучили зависимость интенсивности сигнала генерации второй оптической гармоники (ГВГ) от состава в указанном семействе фаз. Выбор объектов для исследования обусловлен чрезвычайной перспективностью боратов для создания твердотельных источников лазерного излучения в УФ диапазоне на основе эффекта ГВГ и ожидаемой эффективностью  $Pb_2B_5O_9Br$  в качестве конвертора частот.

Для теоретических расчетов мы воспользовались моделью Левина[3] –Жанга [4], которая позволяет применить идеи подхода Филиппса-Ван Вехтена к сложным соединениям. В основе модели лежит представление об эффективном заряде на связи  $q$ , размещенном в месте максимального пересечения орбиталей, формирующих эту связь. Из уравнения полевого смещения  $q$  найдены искомые параметры нелинейности. Полученные нами рассчитанные величины НЛО характеристик хильгардитных фаз приведены в таблице (верхняя строчка). Там же представлены измеренные экспериментально на поликристаллических образцах значения интенсивностей сигнала второй гармоники (в относительных

M \ X		Ca	Sr	Ba	Pb	Eu
l	$\langle d_{ijk} \rangle$ (pm/V)	0.454	0.	0.	0.	0.
	$\bullet \Gamma^{2\omega}/\Gamma^{2\omega}_{SiO_2}$	4	7	8	20	-
r	$\langle d_{ijk} \rangle$ (pm/V)	0.482	0.		0.	0.
	$\Gamma^{2\omega}/\Gamma^{2\omega}_{SiO_2}$	5	12	32	80	-

единицах по кварцу), генерируемой теми же веществами. Из данных таблицы следует хорошая корреляция между теоретическими и эмпирическими результатами.

1. J. C. Phillips, Rev. Mod. Phys. **42**, 317 (1970)
2. J. A. Van Vechten, Phys. Rev. **182**, 891 (1969)
3. B. F. Levine, J. Chem. Phys. **59**, 1463 (1973)
4. S. Zhang, Chin. J. Chem. Phys. **47**, 109 (1991)

УДК 546.711.620.18

**Исследование влияния состава и условий синтеза на микроструктуру и свойства твердого раствора  $CaCu_xMn_{3-x}Mn_4O_{12}$**

Померанцева Е. А., Иткис Д. М., Сивов Р. Б., Гудилин Е. А., Третьяков Ю.Д.

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**

Твердый раствор  $CaCu_xMn_{3-x}Mn_4O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ), обладающий эффектом колоссального магнетосопротивления (КМС), привлекает интерес в связи с большей температурной и полевой стабильностью эффекта, а также специфическими особенностями температурной зависимости сопротивления и намагниченности. Кроме того существенный вклад в МС в системе Ca-Mn-Cu-O вносит туннелирование заряда через межзеренные границы. Возможности исследования данного семейства манганитов в значительной мере ограничены трудностями синтеза. В настоящей работе разработана методика получения керамики  $CaCu_xMn_{3-x}Mn_4O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) с применением теплого прессования механоактивированных образцов и отжига в токе кислорода при  $800 - 1050^\circ C$ . Установлено, что при данных условиях синтеза максимальная степень замещения марганца на медь  $x = 1.5$  достигается при  $T = 850^\circ C$  и  $pO_2 = 1$  атм. Параметр твердого раствора уменьшается с увеличением содержания меди, термическая стабильность образцов при этом падает, а МС увеличивается. Для образца состава  $CaCuMn_6O_{12}$ , обладавшего наибольшим КМС, исследовано влияние условий синтеза: времени помола в гептане (15 – 120 мин.) и усилия при «теплом» ( $T \sim 250^\circ C$ ) прессовании (0.8 – 4.6 кбар). При увеличении времени помола и усилия при прессовании уменьшается размер зерен и увеличивается число межзеренных контактов, что в результате приводит к увеличению МС. Для образца  $CaCuMn_6O_{12}$ , синтезированного с использованием механоактивации в течение 2 часов и усилием при прессовании 4.6 кбар МС составляет -65% при 35 К в поле 5 Т. Изменение параметра элементарной ячейки, а также температуры магнитного упорядочения для  $CaCuMn_6O_{12}$ , синтезированного при различных температурах (800 – 950 $^\circ C$ ) свидетельствуют о высокой структурной чувствительности функциональных свойств манганитов в системе Ca-Cu-Mn-O, определяющихся не только значительным вкладом туннельного магнетосопротивления (ТМС) для образцов с различной микроструктурой, но и возможным разупорядочением ионов  $Mn^{3+}$  и  $Cu^{2+}$  в матрице твердого раствора при изменении температуры синтеза.

УДК 536.422+536.657

**Получение и исследование керамических мембран состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$**

Попова М.Н.

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова*

Сложный оксид состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  относится к группе перовскитов, обладающих высокой смешанной (кислород-ионной и электронной) проводимостью. Материалы на их основе могут быть использованы как мембраны для выделения кислорода из воздуха, в реакторах каталитического окисления органических веществ, а также в качестве электродов в топливных элементах.

Целью настоящей работы является получение смешанного электронно-ионного проводника состава  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  со структурой перовскита и исследование его свойств.

Синтез вещества проводился с использованием метода химической гомогенизации («бумажный» синтез) и последующим отжигом при  $800^\circ\text{C}$  в токе кислорода. Далее порошок молотся в планетарной мельнице, прессовался в таблетки ( $200\text{ МПа/см}^2$ ) и спекался 8 часов при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в токе кислорода. По данным РФА полученная керамика содержит одну фазу со структурой кубического перовскита ( $a=3.9780\text{ \AA}$ ). Плотность керамики измерялась методом гидростатического взвешивания и составила 93% от теоретической. Методами иодометрии и ТГА определены значения кислородных индексов  $\delta$  при различных  $p(\text{O}_2)$ -Т условиях. Методом мёсс-бауэровской спектроскопии определялись степени окисления железа в условиях измерения кислородной проницаемости. Измерена кислородная проницаемость полученной керамики.

### Синтез, микроструктура и сенсорные свойства нанокмпозитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ для газовых сенсоров

Поташникова Ю.М.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Синтез нанокристаллического оксида индия, легированного кобальтом, осуществлен путем осаждения геля  $\text{In}(\text{OH})_3$  с последующей пропиткой раствором  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и отжигом при температуре 350, 500 и  $700^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. Методом рентгеновской дифракции исследован фазовый состав синтезированных образцов, по формуле Дебая-Шерера оценен средний размер кристаллических зерен  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Во всех синтезированных образцах присутствует фаза  $\text{In}_2\text{O}_3$ , оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  обнаружен в серии образцов, отожженных при  $700^\circ\text{C}$  и содержащих более 3 вес.% Co. Размер кристаллических зерен  $\text{In}_2\text{O}_3$  составляет 15-35 нм в зависимости от температуры отжига и слабо меняется с увеличением содержания Co. Для серий образцов, отожженных при 350 и  $500^\circ\text{C}$  обнаружено уменьшение параметра  $a$  кристаллической структуры  $\text{In}_2\text{O}_3$  с увеличением содержания Co, что свидетельствует об образовании твердого раствора. Предполагается, что  $\text{Co}^{2+}$  ( $r = 0.61\text{ \AA}$ ) замещает  $\text{In}^{3+}$  ( $r = 0.70\text{ \AA}$ ) в регулярных позициях кристаллической структуры. При этом фаза оксида кобальта не образуется. Таким образом, температура отжига оказывает влияние на степень окисления и распределение кобальта между поверхностью и объемом кристаллических зерен  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Сенсорные свойства  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Co})$  изучены по отношению к CO,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{NO}_2$  и парам воды. В качестве источников газов использованы аттестованные газовые смеси: 990 ppm CO в азоте, 1800 ppm  $\text{C}_3\text{H}_8$  в воздухе, 90 ppm  $\text{NO}_2$  в азоте. Определены оптимальные рабочие температуры для детектирования CO ( $300^\circ\text{C}$ ) и  $\text{C}_3\text{H}_8$  ( $350^\circ\text{C}$ ). Обнаружено, что введение 0.5-1 вес.% Co увеличивает сенсорный сигнал  $\text{In}_2\text{O}_3$  по отношению к  $\text{NO}_2$ . Это может представлять практический интерес для разработки материала, обладающего селективной чувствительностью к  $\text{NO}_2$ . Увеличение содержания кобальта свыше 3 вес.% приводит к полной потере сенсорной чувствительности.

УДК 541.1+541.133+546.87:161

### Транспортные свойства тисонитоподобного твердого раствора $Ba_{0.035}Bi_{0.965}(\text{O},\text{F})_{3-\gamma}$

Питужалов В.А.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Одной из задач химии и материаловедения является поиск новых твердотельных ионных проводников с высокими значениями проводимости при температурах ниже  $300^\circ\text{C}$ . В настоящее время широко используются F-проводящие электролиты на основе  $\text{LaF}_3$ . Трифторид лантана имеет структуру тисонита. В этом же структурном типе кристаллизуется твердые растворы на основе  $\text{BiF}_3$  при легировании фторидами щелочноземельных элементов [1]. Также тисонитоподобные твердые растворы образуются при замещении в  $\text{BiF}_3$  части фтора на кислород:  $\alpha\text{-BiO}_x\text{F}_{3-2x}$  [2]. Твердые растворы, содержащие висмут, характеризуются достаточно высокой анионной проводимостью в указанном температурном диапазоне. Целью настоящей работы является исследование транспортных и рентгенографических характеристик тисонитоподобных твердых растворов  $Ba_{0.035}Bi_{0.965}(\text{O},\text{F})_{3-\gamma}$ .

Образцы твердого раствора получали твердофазным синтезом при температуре  $600^\circ\text{C}$ . Для предотвращения пиролиз отжиг образцов проводили в течение трех часов в атмосфере сухого аргона в медных ампулах. Однофазность полученных образцов контролировали методом РФА. Определены параметры гексагональной элементарной ячейки тисонитоподобных образцов:  $PZc1$ ,  $z=6$ ,  $a = 7.143(2) - 7.138(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 7.298(1) - 7.307(2)\text{ \AA}$ . Транспортные свойства образцов изучали методом спектроскопии комплексного импеданса в интервале температур 20- $300^\circ\text{C}$  и частот  $1-10^6\text{ Гц}$ . Зависимость проводимости от температуры для всех измеренных образцов имеет 2 линейных участка с различными энергиями активации: высокотемпературный участок  $E_a = 0,15\text{ эВ}$ , низкотемпературный участок  $E_a = 0,4\text{ эВ}$ . Излом наблюдается при температурах 150-  $170^\circ\text{C}$ , что хорошо согласуется с литературными данными [1]. Построена зависимость проводимости от состава твердого раствора при температуре  $150^\circ\text{C}$ . Показано, что проводимость образцов возрастает при увеличении содержания кислорода и, соответственно, анионных вакансий от  $1.13 \cdot 10^{-3}$  до  $5.68 \cdot 10^{-3}\text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Прослежена корреляция проводимости, параметров элементарных ячеек и состава образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 02-03-32847) и министерства общего и профессионального образования (грант T02-094-1158).

1. Rhandour A., Reau J.M., Matar S.F., Tian S.B., Hagenmuller R., "New fluorine ion conductors with tysonite-type structure"//Mat. Res. Bull., 1985, vol.20, pp. 1309-1327

2. Ардашникова Е. И., Борзенкова М. П., Калиниченко Ф. В., Новосёлова А. В. "Полиморфизм  $\text{BiF}_3$  при высоком давлении"// Журн. Неорг. Химии, 1981. Т. 26. С. 1727-1730.

УДК 537.312

### Синтез и исследование процесса окисления твердых растворов $\text{Pb}_x\text{Bi}_{2.1-x}\text{Sr}_{1.8}\text{Nd}_{0.2}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ .

Пулькин М. Н.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Распад пересыщенного твердого раствора в процессе окисления является перспективным приемом создания центров пиннинга в купратных сверхпроводниках. Показано [1], что практическое использование могут иметь свинецзамещенные растворы  $\text{Pb}_x\text{Bi}_{2.1-x}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ . Невысокий предел замещения Pb, равный  $x=0.3$  (при  $p\text{O}_2=0.21\text{ атм}$ ) и  $x=0.6$  (при  $p\text{O}_2 \approx 10^{-3}\text{ атм}$ ) [1], определяет термодинамические и кинетические особенности распада указанных растворов. Можно полагать, что прием двойного гетероалентного замещения, расширяющий область гомогенности твердого

раствора, окажет существенное влияние на характеристики распада и, как следствие, на величину критического тока конечного материала.

В ходе данной работы изучались твердые растворы  $Pb_xBi_{2.1-x}Sr_{1.8}Nd_{0.2}CaCu_2O_y$  ( $x=0.4-0.8$ ), полученные модифицированным керамическим методом. Параметры элементарной ячейки, кинетика окисления, изменение микроструктуры при окислении твердых растворов были сопоставлены с таковыми для допированных иттрием составов.

Для исследования применялся рентгенофазовый анализ (с использованием дифрактометра ДРОН-3М), рассчитаны параметры элементарной ячейки исходных и отожженных на воздухе образцов. Кинетика процесса распада исходного твердого раствора  $Pb_xBi_{2.1-x}Sr_2Ca_{1-z}Y_zCu_2O_y$ ,  $Pb_xBi_{2.1-x}Sr_2Ca_{1-z}Nd_zCu_2O_y$  изучалась методом термогравиметрического анализа при 650 - 750 °С (на дериватографе Q-1500D (МОМ, Венгрия)). Микроструктура образцов изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии (с использованием электронного микроскопа JEM-2000FX (Jeol, Япония)).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-03-33270а).

I. Hiroi Z., Chong I., Takano M., «Two-phase microstructures generating efficient pinning centers in heavily Pb-substituted  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$  single crystals»// J.Solid State Chem., 1998, Vol.138, pp.98-110

УДК 54-165:537.621.18.02

### Катионное замещение $Ca \rightarrow Sr$ в структуре оксида $Gd_2SrAl_2O_7$

Пылкина Н.С.

## Санкт-Петербургский государственный университет

Замещение  $Ca \rightarrow Sr$  в структуре сложных оксидов представляет существенный интерес в связи с возможностью модификации электрофизических свойств таких материалов, как ВТСП или манганитов с КМС. Вместе с тем, катионное замещение  $Ca \rightarrow Sr$  влияет на устойчивость фаз, особенно в случае перовскитоподобных слоистых оксидов, например,  $Ln_2SrM_2O_7$  или  $LnSr_2M_2O_7$ . Несмотря на важность проблемы, взаимосвязь характера распределения катионов и устойчивости слоистой структуры мало изучена. В докладе представлены результаты структурного исследования твердых растворов  $Gd_2Sr_{1-x}Ca_xAl_2O_7$ , цель которого – оценка влияния катионного замещения  $Ca \rightarrow Sr$  на устойчивость слоистой структуры типа  $P_2/RS$  в оксидах  $Ln_2SrAl_2O_7$ .

Синтез твердых растворов  $Gd_2Ca_xSr_{1-x}Al_2O_7$  (область гомогенности  $x=0.7$ ) осуществляли керамическим методом при температурах 1300 – 1600 °С. Фазовый состав контролировали с помощью рентгенофазового анализа. Определены температуры и характер плавления  $Gd_2SrAl_2O_7$  и твердых растворов.

Сложные алюминаты  $Ln_2SrAl_2O_7$  принято рассматривать как структуры, построенные из слоев перовскита (P) и каменной соли (RS), чередующихся в последовательности  $P_2/RS$ . Катионы  $Gd^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  занимают две неэквивалентные позиции – центры двух кислородных полиэдров (кубookтаэдры  $AO_{12}$  и антипризмы  $AO_6$ ) первая находится в сдвоенных слоях перовскита PP а вторая – в слоях RS.

Заселенность структурных позиций катионами  $Gd^{3+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  была определена в процессе рентгеноструктурного анализа (уточнение по методу Ритвелда). Найдено, что образование твердых растворов с кальцием сопровождается перераспределением катионов ПЗЭ (катионы  $Ca^{2+}$  предпочтительно заселяют антипризмы  $AO_6$ ), и приводит к вытеснению гадолиния из слоя RS, в результате стабилизирующая роль позиционного упорядочения катионов  $Gd^{3+}$  и  $Sr^{2+}$ , существующая в оксиде  $Gd_2SrAl_2O_7$ , ослабевает. Именно это объясняет то, что замещение  $Ca^{2+} \rightarrow Sr^{2+}$  в матрице  $Gd_2SrAl_2O_7$  дестабилизирует слоистую структуру типа  $P_2/RS$ .

Автор благодарит научного руководителя – доц. И.А.Звереву, а также с.н.с. ИХС РАН В.Ф.Попову. Работа выполнена в рамках ФЦП «Интеграция» (проект Б0028/1365) и поддержана программой «Университеты России» (проект УР.06.01.020).

УДК 537.311.33

### Исследование спектральной характеристики фоточувствительности слоев на основе селенида свинца

Гамарц А.Е., Сергеев П.А

## Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Измерение концентрации различных газов является одной из важных проблем в системах обеспечения охраны труда, техники безопасности, экологической безопасности и эффективной работы многих технических процессов на различных промышленных объектах. Для этой цели используется большое число различных газоанализаторов, но наиболее перспективными является использование ИК-абсорбционных газоанализаторов. Создание малогабаритных, дешевых, с низким энергопотреблением ИК-абсорбционных газоанализаторов невозможно без получения фотоприемников, работающих в диапазоне 2-5 мкм и способных функционировать при комнатной температуре. Для этой цели наиболее подходят фотоприемники на основе поликристаллических слоев селенида свинца.

Одним из основных параметров фотоприемника наряду с интегральной чувствительностью и постоянной времени фотответа является спектральная характеристика фоточувствительности. Она определяет область применения такого элемента.

В случае фоторезистора на основе PbSe вид спектральной характеристики может существенно меняться от технологических условий получения, поэтому её изучение важно как для определения механизмов фотопроводимости в таких материалах, так и для входного контроля при производстве газоанализаторов.

В рамках данной работы для определения спектральной характеристики фотопроводимости описанных приемников был создан стенд. Была использована методика оценки положения максимума фоточувствительности по относительному фотоответу приемника при освещении его через различные оптические фильтры. Основными преимуществами использованного технического решения являются экспрессность и возможность измерения параметров образцов, имеющих низкую чувствительность за счет применения широких фильтров. Последнее особенно важно при исследовании механизмов фотопроводимости.

Для восстановления вида спектральной характеристики в среде LabVIEW 6.0 была написана специальная программа. Стенд в сочетании с программным обеспечением позволяет проводить экспресс-анализ положения максимума спектральной характеристики фотопроводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОАО «РНИИ «Электронстандарт».

УДК 546.711.620.18

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Возможности применения современных магнеторезистивных (МР) материалов в качестве сенсоров магнитного поля, активных элементов считывающих головок и т.д. обуславливают большой интерес к изучению кристаллической и локальной структуры, магнитного упорядочения и механизмов магнетосопротивления в марганец-содержащих оксидных системах. В данной работе была предпринята попытка исследовать зависимость свойств фазы  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ , являющейся представителем твердого раствора  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ , от термической предыстории синтеза. Манганиты  $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$  ( $x \sim 0 - 3$ ), обладающие структурой, родственной перовскиту, и проявляющие отрицательный магнеторезистивный эффект представляют фундаментальный и практический интерес за счет ряда интересных особенностей: механизм собственного магнетосопротивления для этих фаз отличается от традиционного, большой вклад в магнеторезистивный эффект вносится туннельным магнетосопротивлением (ТМС), температурная стабильность эффекта МС выше, чем в других манганитах.

Керамику  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$  получали по методике теплового прессования механоактивированных реагентов, разработанную ранее нами в лаборатории. Для изучения зависимости характеристик фазы от температуры синтеза получаемых керамик была приготовлена серия образцов, при синтезе которых варьировалась температура отжига таблеток в токе чистого кислорода (800, 850, 900, 950°C). Разработанная методика синтеза позволяет получать однофазные образцы состава  $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$  в диапазоне температур от 750 до 950°C, что согласуется с полученными ранее данными об области гомогенности твердого раствора. Рентгенограммы однофазных образцов одного и того же состава, закаленных с различных температур отжига, показывают, что параметры элементарной ячейки линейно изменяются с изменением температуры синтеза, что может свидетельствовать о различном упорядочении ионов  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в образцах, полученных при разных температурах.

Было показано, что различные условия синтеза существенно изменяют температуру магнитного упорядочения и микроструктуру материала и, как следствие, возможно, величину МР-эффекта, в значительной мере определяющуюся туннельным магнетосопротивлением (ТМС).

УДК 535.44

### Синтез фотонных кристаллов со структурой обратного опала на основе диоксида титана

Синицкий А.С.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Фотонные кристаллы (photonic crystals) – это материалы с упорядоченной структурой, характеризующейся строго периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн излучений в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах. Это интенсивно развивающееся направление современного материаловедения связано с возможностью создания высокоэффективных светоизлучающих элементов, лазеров, световых волноводов и т.д., а в перспективе – устройств цифровой вычислительной техники на основе фотоники [1].

Многочисленные теоретические оценки показывают, что полная фотонная запрещенная зона появляется в зонной структуре фотонного кристалла при большом отношении коэффициентов преломления его различных фазовых пространств  $n_2/n_1$  [1]. В связи с этим, фотонные кристаллы на основе  $\text{TiO}_2$  представляют значительный интерес, поскольку оксид титана в форме рутила характеризуется высоким значением коэффициента преломления ( $n \approx 2.9$ ), а также низкой абсорбцией в видимой части спектра.

В представленной работе синтез фотонных кристаллов на основе диоксида титана был осуществлен темплатным методом [2]. В различных случаях для формирования трехмерного темплата использовались сферические коллоидные частицы полистирола и диоксида кремния, синтезированные методами гетерофазной полимеризации стирола [2] и контролируемого гидролиза тетраэтоксисилана  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  [3], соответственно. При этом особое внимание было уделено сепарации синтезированных микрочастиц и поиску оптимальных условий их упорядочения. В качестве источника  $\text{TiO}_2$  использовался алкоколят титана  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ .

После удаления темплата и термической обработки полученные материалы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, оптической спектроскопии, термогравиметрического, дифференциально-термического и рентгенофазового анализов.

1. Krauss T.F., De La Rue R.M., “Photonic crystals in the optical regime – past, present and future” // *Progress in Quantum Electronics*, 1999, № 23, С. 51-96.

1. Holland B.T., Blanford C.F., Do T. and Stein A., “Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites” // *Chemistry of Materials*, 1999, № 11, С. 795-805.

2. Stöber W., Fink A. and Bohn E., “Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range” // *Journal of colloid and interface science*, 1968, № 26, С. 62-69.

УДК 542.65

### Синтез модифицированного гидроксилпатита состава $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ ( $x < 1.5$ )

Соин А.В.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Материалы на основе фосфатов кальция (например, гидроксилпатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) используются для создания искусственных заменителей костной ткани человека. Химическое модифицирование гидроксилпатита является основным методом управления биологической активностью материала, изготовленного на его основе. Поскольку речь идет о материалах медицинского назначения, то выбор модифицирующих добавок существенно ограничен. В настоящее время большой интерес представляет синтез термически стабильных керамических материалов на основе кремнийсодержащего гидроксилпатита: показано, что присутствие силанольных групп на поверхности материала способствует сращиванию имплантата с костью.

Целью данной работы является получение кремниймодифицированных биоматериалов на основе гидроксилпатита, стабильных в области температур до 1300°C.

#### Задачи данной работы:

- Оптимизация условий синтеза высокодисперсных порошков кремнийсодержащего гидроксилпатита с заданным химическим составом
  - Исследование физико-химических характеристик полученных порошковых материалов (термической стабильности, растворимости)
- Авторы благодарят РФФИ (грант № 02-03-33271-а) и программу «Университеты России» (грант УР.06.03.006) за финансовую поддержку работы.

УДК 54-165:537.621.18.02

### Структурное исследование твердых растворов $(\text{Ho}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$

Стадничук Е.Б.

## Санкт-Петербургский государственный университет

Сложные алюминаты  $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ , кристаллизующиеся в структурном типе  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$  (пространственная группа  $I4/mmm$ ), относят к перовскитоподобным слоистым фазам Раддлесдена-Поппера  $A_nA'B_nO_{3n+1}$  ( $A - \text{PЗЭ}$ ,  $A' - \text{ЦЗЭ}$ ,  $B - \text{Al}$ ,  $3d$ -элемент), построенным по блочному принципу из взаимопроникающих фрагментов структур перовскита (P) и каменной соли (RS) с последовательностью чередования слоев ... $(P)(P)(RS)$   $(P)(P)(RS)$ ... В таких структурах изоморфные катионы  $\text{Ln}^{+3}$  и  $\text{Sr}^{+2}$  заселяют две общие структурные позиции – центры кислородных полиэдров с координационными числами 12 (кубоктаэдры  $\text{AO}_{12}$ ) и 9 (антипризмы  $\text{AO}_9$ ). Распределение по неэквивалентным позициям зависит от природы атомов PЗЭ. Вариации катионного замещения в соединениях  $A_nA'B_nO_{3n+1}$  способствуют модификации электрофизических, оптических свойств и каталитической активности.

Синтез непрерывного ряда твердых растворов изоморфного изовалентного замещения  $(\text{Ho}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  был проведен керамическим методом при 1500 °С. Структура полученных образцов изучалась с применением метода полнопрофильного рентгеноструктурного анализа по Ритвельду (пакет FULLPROF). Для твердых растворов  $(\text{Ho}_x\text{Nd}_{1-x})_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  получены параметры элементарных ячеек, координаты атомов, их изотропные тепловые факторы и заселенность структурных позиций в зависимости от состава, рассчитаны межатомные расстояния. При увеличении содержания гольмия в твердом растворе имеют место следующие закономерности:

–монотонное уменьшение параметров и объема элементарной ячейки;

–постепенное изменение распределения катионов Nd, Ho, Sr от практически статистически беспорядочного (при небольшом содержании Ho в матрице  $\text{Nd}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ ) к упорядоченному с преимущественным заселением полиэдров  $\text{AO}_9$  атомами гольмия (в  $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ );

–увеличение анизотропии межатомных взаимодействий в координационных полиэдрах  $\text{AO}_{12}$ ,  $\text{AO}_9$  и  $\text{AO}_6$ .

Автор благодарит научного руководителя – доцента И.А.Звереву. Работа выполнена в рамках ФЦП «Интеграция» (проект Б0028/1365) и при поддержке Конкурсного центра фундаментального естествознания (грант Е 02-5.0-153).

### Исследование многозарядных анионов фторфуллеренов в газовой фазе

Стрелецкий А.В.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В настоящей работе изучается процесс захвата электрона с образованием многозарядных (ди-, три-) анионов при ударно-столкновительных взаимодействиях между ионами и газом-мишенью (пары натрия). В качестве исследуемых анионов были рассмотрены фторфуллерены, с различным содержанием атомов фтора ( $\text{C}_{60}\text{F}_n^-$ ,  $18 < n < 47$  и  $\text{C}_{70}\text{F}_n^-$ ,  $35 < n < 55$ ). Данные ионы были получены ионизацией при распылении в электрическом поле (электроспрей ионизация) при использовании в качестве растворителя толуола и ацетонитрила. Настоящий метод мягкой ионизации позволил получать преимущественно однозарядные молекулярные анионы с незначительной долей фрагментации с отщеплением атомов фтора. Взаимодействие сформированного ионного пучка энергией 50 кэВ с атомами натрия в ячейке соударения приводит к образованию двух- и трехзарядных анионов.

Получены абсолютные значения сечения электронного захвата процессов, приводящих к образованию дианионов и трианионов для  $\text{C}_{60}\text{F}_{47}$  и  $\text{C}_{70}\text{F}_{55}$ . Определены зависимости сечений от числа  $n$  присоединенных атомов фтора к углеродному каркасу, значения которых линейно возрастают с ростом  $n$ .

УДК 546;544.236.2

### Изучение фазовых соотношений и синтез стеклокерамики в системе $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ .

Трусов Л.А., Зайцев Д.Д.

## Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Магнитные композиты, содержащие в оксидной матрице мелкодисперсные частицы гексаферрита стронция, являются перспективными материалами для создания носителей информации с высокой плотностью записи. Такие композиты можно сформировать путем кристаллизации многокомпонентного оксидного стекла.

Известно, что малое замещение железа на алюминий в гексаферрите стронция (до 20%) приводит к увеличению коэрцитивной силы. Поэтому перспективным направлением является получение легированного алюминием  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  из боратного стекла, что невозможно без знания фазовых равновесий в системе  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ .

Твердофазным отжигом при температуре 900 °С в течение 48 часов (с промежуточным помолом) получены образцы номинальных составов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\cdot\text{Sr}_x\text{B}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{3+x}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\cdot\text{Sr}_x\text{BAlO}_{3+x}$  ( $x=1, 2, 3$ ).

Стекла номинальных составов  $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}\cdot n(3\text{SrO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3)$  ( $n=4, 5$ ) синтезированы закалкой между вращающимися стальными валками оксидного расплава, полученного в платиновых тиглях при температуре 1250 °С. Образцы стеклокерамики синтезированы термической обработкой стекла при температурах 450-800 °С.

Полученные образцы исследованы методами РФА, термического анализа и магнитометрии (весы Фарадея).

Изучены фазовые соотношения в субсолидусной области в системе  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ , подтверждены данные о совместимости гексаферрита стронция с боратами  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ . Определена зависимость степени замещения железа на алюминий в  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  от содержания оксида стронция в системе  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ .

Определена последовательность фазовых превращений, происходящих при кристаллизации стекла, изучены магнитные свойства стеклокерамики.

УДК 546.65

## Изучение возможности получения бензоата тербия по реакции обмена лигандами между дипивалоилметанатом тербия и бензойной кислотой

Уточникова В. В.

### Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В настоящее время для создания плоских цветных экранов широко применяются люминесцентные материалы. Уже созданы цветные мониторы на основе органических полимеров, а также комплексов некоторых s-, p-, d- элементов с органическими лигандами. Проблемой использования мониторов на основе полимерных материалов является то, что они неустойчивы и способны к окислению в режиме работы устройства. Комплексы же s-, p-, d- элементов с органическими лигандами являются гораздо более устойчивыми, но, несмотря на это, спектры их люминесценции, как и у органических материалов, содержат широкие пики люминесценции, что не позволяет получать на их основе монохроматичные источники света. Использование комплексов РЗЭ(III) с органическими лигандами позволяет решить эти проблемы, так как это стабильные материалы, спектры их люминесценции содержат узкие пики, присутствие которых обусловлено переходами между энергетическими уровнями центрального иона РЗЭ(III).

Электр люминесцентное устройство состоит из стекла, покрытого слоем анода, эмиссионного материала и катода. Пленки эмиссионного материала получают методом осаждения из газовой фазы (летучий материал) и методом spin-coating (нелетучий материал).

Известно, что комплекс трисбензоат тербия ( $Tb(bz)_3$ ) обладает высоким квантовым выходом люминесценции и термически устойчив в интервале температур до  $350^\circ C$ , поэтому это перспективный материал для создания высокоэффективных электр люминесцентных устройств. Однако данный комплекс нелетуч и мало растворим, что исключает возможность получения гладких и непрерывных пленок на его основе.

Целью данной работы является изучение возможности проведения реакции обмена лигандами в газовой фазе между летучими дипивалоилметанатом тербия ( $Tb(dpm)_3$ ) и бензойной кислотой (Hbz) с образованием нелетучего  $Tb(bz)_3$ . Характеристика комплексов проводится с использованием методов комплексонометрического титрования, элементного анализа, ИК-спектроскопии и спектрофотометрии.

### Формирование на металлическом носителе покрытия из оксида алюминия, содержащего платину

Мальчиков Г.Д., Тупикова Е.Н., Фесик Е.В.(докладчик)

### Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П.Королева

Применение в качестве носителей металлических материалов позволяет создать катализаторы с хорошими теплофизическими, прочностными и газодинамическими характеристиками. Однако, такие свойства металлов как низкая удельная поверхность, отсутствие пористости и сорбционная инертность приводят к необходимости формирования поверхностного слоя вторичного оксидного носителя, на который за тем можно нанести каталитически активный металл. Данная работа посвящена решению проблем получения равномерного слоя вторичного носителя ( $Al_2O_3$ ), содержащего Pt, регулирования его количества и толщины.

В работе использовали сталь, содержащую 5% Al и 20% Cr. Образцы для исследований готовили путем последовательной обработки стали: очистка поверхности (в УЗ-мойке в растворе  $Na_2CO_3$  или травлением в HCl); термообработка на воздухе; кипячение в щелочи; однократное окунание в суспензию  $Al(OH)_3$ , содержащую платину в виде растворимого комплекса или дисперсного металла; сушка и прокатка. Суспензию получали осаждением аморфного  $Al(OH)_3$  из раствора  $Al(NO_3)_3$  избытком  $NH_3$  с последующей кристаллизацией в бемит путем нагревания в автоклаве. При введении в суспензию аморфного  $Al(OH)_3$  аммиачнохлоридного комплекса платины одновременно с процессом кристаллизации в автоклаве протекает восстановление платины до дисперсного металлического состояния. Было изучено влияние режима обработки стали на топографию поверхностного слоя и количества в нем алюминия, а также на толщину слоя вторичного носителя из  $Al_2O_3$  и равномерность распределения элементов (Al, Pt) по поверхности. Поверхность исследовали методами рентгенофотозлектронной спектроскопии, растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа.

Было установлено, что максимальное количество алюминия в поверхностном слое Fe-Cr-Al сплава достигается после травления в HCl с последующей термообработкой в течение 15 ч (21 ат.%) и 20 ч (22 ат.%). Максимальная толщина слоя  $Al_2O_3$  отмечена для образцов после травления в HCl, термообработки в течение 20 ч и кипячении в щелочи (23,9 ат.% Al). Для всех образцов наблюдали равномерное распределение дисперсной платины в слое  $Al_2O_3$ .

УДК 539.291

### Синтез и субструктура ориентированных пленок CIS

Харин А.Н.

### Воронежский государственный технический университет

Цель работы - установить закономерности ориентированного роста пленок  $CuInSe_2$  (CIS), синтезированных совместной конденсацией In и Se на монокристаллические поверхности селенида меди ( $Cu_2Se$ ). При выборе метода синтеза учитывали возможность эпитаксиального роста  $Cu_2Se$  на поверхности кристаллов NaCl и малое размерное несоответствие параметров кристаллических решеток CIS и  $Cu_2Se$ . Монокристаллические пленки  $Cu_2Se$ , толщиной 50-60 нм, синтезировали при температуре подложки ( $T_p$ ) 300-750K в вакууме из двухкомпонентной паровой фазы (Cu и Se) на поверхностях (001), (111) и (112) кристалла NaCl. In и Se наносили без нарушения вакуума на поверхность пленки  $Cu_2Se$  при  $T_p=500-700K$ . Исследование фазового состава и субструктуры пленок проводили методами ПЭМ и электронографии (ЭМВ-100 АК, ЭГ-100 М). Установлено следующее.

1. При совместной конденсации Cu и Se на (001), (111) и (112) NaCl при  $T_p=500-750K$  образуются монокристаллические пленки  $Cu_2Se$ .

2. При совместной конденсации In и Se на (001), (111) и (112)  $Cu_2Se$  при  $T_p=570-700K$  происходит синтез эпитаксиальных пленок CIS.

3. На (001)  $Cu_2Se$  пленки CIS имеют двухдольную (двухориентационную) субструктуру, обусловленную реализацией двух ориентационных соотношений относительно подложки: (010), [001] CIS || (001), [100] и [010] NaCl. В пределах зерен каждой ориентации выявлены двумерные дефекты по плоскостям (001), обусловленные наличием сдвига на вектор  $R=1/2[110]$ ; на (111) и (112)  $Cu_2Se$  образуются одноориентационные пленки CIS в ориентациях:  $(\bar{1}12), [110]$  CIS ||  $(\bar{1}11), [110]$  NaCl;  $(\bar{1}14), [110]$  CIS ||  $(\bar{1}12), [110]$  NaCl.

4. Для всех пленок CIS характерно сверхструктурное упорядочение кристаллической решетки.



УДК 539.217 : 546.824-31

### Синтез микропористого композита TiO<sub>2</sub>/YSZ

Хохлов П.Е., Сеницкий А.С.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В настоящее время пористые материалы находят все более широкое применение в различных областях науки и техники, например, в фотонике, сепарации, катализе, в качестве сорбентов и т.д., поэтому разработка новых методов получения таких материалов является актуальной задачей. В частности, особый интерес представляют микропористые материалы на основе диоксида титана, для которого характерны химическая стабильность, нетоксичность и относительно низкая стоимость. По этим причинам, а также ввиду ряда уникальных свойств TiO<sub>2</sub>, пористые материалы на его основе находят широкое применение в фотокатализе и фотонике [1].

Один из наиболее интересных синтетических подходов, используемых для получения микропористого TiO<sub>2</sub>, описан в работе [1]. На первом этапе органические (полистирол или полиметилметакрилат) коллоидные сферические микрочастицы равномерно “упаковывали” в виде трёхмерных каркасов, которые в дальнейшем выступали в качестве шаблонов. На втором этапе пустоты в шаблонной структуре пропитывали алкоголятом титана (например, Ti(OEt)<sub>4</sub>), гидролиз которого приводил к образованию твёрдого каркаса TiO<sub>2</sub>. На последнем этапе коллоидные сферы удаляли методом термического разложения.

Высокая удельная поверхность делает синтезированный по описанной методике пористый TiO<sub>2</sub> перспективным материалом для фотокатализа и фотоники. Тем не менее, пористость ~74% при толщине стенок трёхмерного каркаса ~50 нм обуславливают плохие механические характеристики материала, что значительно ограничивает его практическое применение.

В представленной работе для увеличения механической прочности композита в качестве исходной матрицы применяли пористые (средний размер пор ~10 мкм) пластинки YSZ (~20×20×3 мм), которые фактически использовались в качестве “несущей конструкции” будущего композита. Внутри пор формировали органический шаблонный каркас, а дальнейший синтез по описанной выше методике приводил к получению микропористого композита TiO<sub>2</sub>/YSZ.

Образцы синтезированного композита TiO<sub>2</sub>/YSZ исследовали методами оптической и сканирующей микроскопии, рентгенофазового, термогравиметрического и дифференциально-термического анализов.

1. Holland B.T., Blanford C.F., Do T. and Stein A., “Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates and hybrid composites” // *Chemistry of Materials*, 1999, № 11, С. 795-805.

УДК 546.32-31'881

### Получение и исследование новых прекурсоров калия

Цымбаренко Д. М.

## Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

В последние годы метод МОСVD получил широкое распространение как один из наиболее перспективных для технологических применений методов осаждения плёнок неорганических материалов. В частности, метод CVD применяется для получения плёнок полупроводников A<sub>3</sub>B<sub>5</sub> в промышленности. Однако в случае функциональных материалов на базе сложных оксидов со структурой перовскита метод широко не применяется. Одной из причин этого является отсутствие надежных стабильных при хранении прекурсоров.

Проблема с прекурсорами наиболее остро стоит для металлов с малыми зарядами и большими координационными числами; в случае, щелочноземельных металлов частично проблема снимается при насыщении координационной сферы  $\square$ -дикетонатов металлов нейтральными N или O – донорными лигандами. Для щелочных металлов такой подход пока не применялся.

В данной работе для K нами были получены и охарактеризованы новые комплексы Kthd, Kthd-O-phen, Kthd-1O-phen, Kthd-2O-phen. Для получения исходного безводного Kthd использовалась реакция обмена лигандами [K(O-t-Bu)]<sub>4</sub> с Hthd в среде абсолютного бензола, синтез аддуктов в фенантролином также проводился в среде абсолютных растворителей для исключения возможности гидратации комплексов. По результатам вакуумной сублимации, все соединения переходят в газовую фазу количественно и демонстрируют высокую стабильность при хранении.

УДК: 546.714-383.543.422.27

### Синтез манганита состава Nd<sub>0,7</sub>Ba<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> с использованием золь-гель метода, микроволновой, ультразвуковой и криохимической обработки

Чеканова А.Е.<sup>а)</sup>, Ерёмкина Е.А.<sup>б)</sup>, Ванцев А.С.<sup>в)</sup>, Баранчиков А.Е.<sup>б)</sup>, Третьяков Ю.Д.<sup>б)</sup>

**а) – Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, б) – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, в) – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова**

Для получения манганитов со структурой перовскита общей формулы Ln<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (A- Ca, Sr, Ba, Pb), проявляющих эффект колоссального магнетосопротивления (КМС), необходимо решить целый ряд физико-химических проблем, связанных с влиянием на свойства материалов состава, микроструктуры, предыстории и условий синтеза. Наиболее часто используемый метод синтеза таких материалов – керамический, при котором необходимо проводить длительный высокотемпературный отжиг исходных реагентов, чередуемый с помолем реакционных смесей, что негативным образом сказывается на функциональных характеристиках конечного материала. Поэтому целесообразно разрабатывать новые приёмы синтеза, позволяющие уменьшить температуру и продолжительность отжига.

Для оптимизации метода синтеза манганита состава Nd<sub>0,7</sub>Ba<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub> были использованы микроволновая, ультразвуковая и криохимическая обработка растворов соответствующих веществ, и использование золь-гель метода.

Образец, подвергнутый только микроволновой обработке в течение 15 минут (температура в печи составила 750° С), имел значительно большую долю фазы манганита состава  $Nd_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$  по сравнению с образцами, имеющими ультразвуковую, криохимическую и золь-гель предысторию, также отожженных при 750° С.

Для определения оптимального температурного режима синтеза однофазных образцов с различными предысториями проводились термические обработки. Показано, что для получения чистой фазы конечного состава для образцов с микроволновой предысторией и золь-гель методом необходимо отжиг при 850 и 900° С соответственно, для образца с предварительной ультразвуковой обработкой – 1100° С, криохимического образца – 1000° С.

Проведены измерения магнитной восприимчивости от температуры и определены температуры Кюри всех полученных образцов.

УДК 542.65

#### **Кристаллизация гидроксилатапата в присутствии хондроитинсульфата**

Шатахцян А.Р.

### **Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**

Материалы на основе фосфата кальция, в частности в форме гидроксилатапата, используются в медицине для замены поврежденной или утраченной костной ткани человека. С точки зрения материаловедения, кость - это композит, состоящий из неорганических веществ (гидроксилатапата и аморфного фосфата кальция) в органической матрице (коллаген, эластин, фибронектин и протеогликаны). Хондроитинсульфат – высокомолекулярный полисахарид, который относится к группе гликозаминогликанов (или протеогликанов). Он также как и глюкозамин обладает «тропностью» к хрящевой ткани, способствует активной регенерации хряща, инициирует процесс фиксации серы в процессе синтеза хондроитинсерной кислоты, что в свою очередь, способствует отложению кальция в костях.

*Целью данной работы является получение композиционных материалов на основе модифицированного органическими веществами гидроксилатапата.*

*Задачи данной работы:*

- 1) поиск оптимальных условий (по концентрации) синтеза гидроксилатапата в присутствии хондроитинсульфата
- 2) анализ взаимодействия неорганической и органической составляющих композита.

Авторы благодарят РФФИ (грант № 02-03-33271-а) и программу «Университеты России» (грант УР.06.03.006) за финансовую поддержку работы.

УДК 666.3:539.3

#### **Диэлектрические свойства поликристаллического ZnS**

Шеваренков Д.Н., Яшина Э.В., Степанов С.П., Писаревский В.О.

### **Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского**

В ряду ИК материалов наиболее перспективным материалом, сочетающим в себе оптимальные оптические и механические свойства, является сульфид цинка, полученный методом химического газофазного осаждения (CVD) с последующей высокотемпературной газостатической обработкой (HIP).

Микроструктура CVD образцов имела слоистый характер. Методом рентгеноструктурного анализа было установлено, что материал содержит высокую плотность дефектов: точечных дефектов, дислокаций и др.

В результате HIP обработки ( $T=800-1200$  К,  $P=800-2000$  атм, время =6-24 ч) сформировались крупные зерна (размер зерна увеличился с 10-20 мкм для CVD образцов до 50-200 мкм), с узкими межзеренными границами, характерная слоистость исчезла.

Изучение частотной зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  в интервале частот 0,1-30000 кГц показало, что в CVD-ZnS наблюдается значительное увеличение диэлектрической проницаемости в низкочастотной области ( $\epsilon=12$  при 0,1 кГц и  $\epsilon=9,5$  при 10 кГц). Такой характер поведения  $\epsilon(\nu)$  свидетельствует о том, что основной механизм поляризации в CVD-ZnS – миграционная поляризация. Этот вид поляризации обусловлен наличием зарядов на дислокациях и локализацией их на различных поверхностях раздела. В сульфиде цинка такими зарядами являются заряды на оборванных связях в ядрах дислокаций, локализованных в межслоевых и межзеренных границах.

После высокотемпературной газостатической обработки диэлектрическая проницаемость ZnS практически не зависит от частоты, основными механизмами поляризации являются упругие механизмы. Такое поведение  $\epsilon(\nu)$  подтверждает микроструктурные и рентгеновские исследования, которые показали, что в результате HIP обработки в материале уменьшается плотность дефектов (в первую очередь, дислокаций) и, соответственно, уменьшается число оборванных связей.

Таким образом, совместный анализ экспериментальных исследований диэлектрических свойств и микроструктуры поликристаллического сульфида цинка показал природу изменений диэлектрических свойств при газостатической обработке.

УДК 546.26+546.131

#### **Новые методы хлорирования фуллеренов и их галогенопроизводных**

Шустова Н.Б.

### **Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**

Хлориды фуллеренов являются важными прекурсорами для получения производных с определенными свойствами, однако литературные данные об этом классе соединений весьма ограничены и противоречивы. В работе были изучены известные методы хлорирования фуллеренов (газообразным хлором, хлоридом йода(I)), а также предложены новые реангенты для синтеза хлорпроизводных фуллеренов.

Хлорирование раствора  $C_{60}$  в четыреххлористом углероде газообразным хлором при различных условиях приводило к смеси продуктов. Отсутствие селективности установлено и при нагревании  $C_{60}Br_{24}$  в потоке хлора в интервале температур 200-300°С. При взаимодействии растворов фуллеренов в бензоле с монохлоридом йода получены  $C_{60}Cl_6$ ,  $C_{70}Cl_{10}$ , описанные в литературе, а также продукты, содержащие фенильные группы.

Впервые изучены реакции взаимодействия фуллеренов и их производных с неорганическими хлорирующими агентами: хлоридом фосфора(V), хлоридом сурьмы(V), хлоридом ванадия(IV). Синтез проводили в вакуумированных ампулах в интервале температур от 25 до 180°С в течение 1-60 дней. При взаимодействии фуллерена  $C_{60}$  с  $SbCl_5$  и  $PCl_5$  образуются сложные смеси продуктов хлорирования, в то время как использование в качестве прекурсора  $C_{60}Br_{24}$  приводит к образованию соединения состава  $C_{60}Cl_{24}$ . В рамках данной работы была впервые изучена возможность

использования метода РФЭС для определения состава хлорпроизводных фуллеренов на примере  $C_{60}Cl_{24}$ . Показано, что результаты, полученные методом РФЭС, согласуются с данными элементного анализа. При хлорировании  $C_{70}Br_{10}$  пентахлоридом сурьмы образовывались хлорпроизводные  $C_{70}$  с максимальной степенью хлорирования 26-28 атомов хлора на одну молекулу фуллера. Наиболее перспективным для синтеза  $C_{60}Cl_{24}$  и  $C_{70}Cl_{28}$  оказался  $VCl_4$ , позволяющий получать индивидуальные хлорфуллерены при взаимодействии с немодифицированными  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . По сравнению с другими хлорирующими агентами использование тетраоксида ванадия позволяет также сократить время проведения синтеза с одного месяца до двух недель.

Таким образом, разработанный в данной работе новый подход позволяет проводить селективное хлорирование для синтеза высших хлоридов фуллеренов  $C_{60}Cl_{24}$  и  $C_{70}Cl_{28}$ .

УДК 541.135

### Синтез и исследование фаз на основе тиосамарата бария

Юрлов И.С. (докладчик), Ушакова Ю.Н., Калинина Л.А.

### Вятский государственный университет

В настоящей работе были поставлены задачи получения тернарного соединения в системе  $BaSm_2S_4$  и фаз на его основе, а также исследования зависимости электропроводности от количества легирующих добавок для предварительной оценки области гомогенности и определения температурного электролитического интервала.

С термодинамических позиций наиболее предпочтительным является метод получения сульфидсодержащих систем высокотемпературной обработкой карбоната бария и оксида самария (III) сероуглеродом.

Использовался следующий режим сульфидирования: сухие растертые смеси помещали в графитовую лодочку, которую загружали в реактор. Далее вещества нагревали в потоке аргона ( $0,3 \text{ дм}^3/\text{ч}$ ) до 1073К, выдерживали при этой температуре в течение трех часов для полного разложения карбоната до оксида, а затем начинали подавать в реактор аргон, несущий сероуглерод. При этом температуру повышали до 1323К и поддерживали постоянной в течение десяти часов. После этого система охлаждалась. Синтезированные образцы таблетировались и подвергались гомогенизирующему отжигу.

Контроль за стехиометрией и наличием возможных примесей проводился как для синтезированных порошков, так и для отожженных образцов методами химического и рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы полученных образцов содержали рефлексы только одной фазы  $BaSm_2S_4$ . Контроль за полнотой отжига проводили путем измерения линейной усадки образцов, оптимальное время отжига выбирали с учётом достижения постоянной усадки.

Исследование характера температурной зависимости электропроводности проводили двухэлектродным методом на фиксированной частоте 10кГц, являющейся частотно-независимой, в интервале температур 293-823К.

Для всех полученных образцов наблюдалось изменение наклона зависимости  $\lg \sigma = f(1/T)$  в области температур 620-680К. Рассчитанные с привлечением уравнения Аррениуса температурные коэффициенты электропроводности позволили считать, что в области температур 680-833К электропроводность является преимущественно ионной.

УДК: 85003746

### Модификация политетрафторэтилена углеродными волокнами

Ючюгяева Т.С.

### Якутский государственный университет

Исследование взаимодействия природы и исходных физических и химических параметров полимера и модификатора в композиционной системе – одно из основных и наиболее рациональных решений при реализации задачи создания новых материалов различного функционального назначения.

В работе исследованы различные технологии получения композиционных материалов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ): 1) активация полимерного связующего в планетарной мельнице под действием центробежных сил; 2) активация углеродных волокон (УВ) и последующее их введение в полимер; 3) использование различных компонентов неорганической природы (шпинели магния со средним размером частиц 70 нм) и органической природы (олигомера Флуорекса) для увеличения адгезии на границе полимер-углеродный наполнитель.

Исследованы деформационно-прочностные и триботехнические характеристики материалов на основе ПТФЭ и УВ. Установлено, что самая лучшая рецептура получена при модифицировании ПТФЭ углеродными волокнами и шпинелью магния. Износостойкость повысилась при этом 500 раз, а прочность при сжатии – в 3-3,5 раза. Показано, что повышение износостойкости полимерных композиционных материалов антифрикционного назначения обусловлено изменением их надмолекулярной структуры.

Выявлены закономерности структурообразования в ПТФЭ в зависимости от концентрации, времени механоактивации углеродных волокон. Показано, введение в полимерную матрицу УВ происходит трансформация ленточной структуры ПТФЭ. С увеличением количества модификаторов доля межфазных слоев возрастает, при этом дефективность структуры полимера уменьшается, что можно объяснить вероятным механизмом модифицирующего действия является увеличение плотности структуры вследствие формирования межфазных слоев с особой укладкой молекул на границе раздела «полимер-наполнитель».

Таким образом, в данной работе показана эффективность модифицирования ПТФЭ углеродными волокнами. Выявлены технологические аспекты введения наполнителей в ПТФЭ, включающие механоактивирование и использование олигомерных адгезивов, позволившие разработать рецептуры материалов триботехнического назначения, характеризующиеся улучшенным комплексом служебных свойств для техники и технологического оборудования, эксплуатируемых в условиях холодного климата.

УДК: 546.73.541.133-573.312

### Свойства материалов на основе замещенного кобальтита стронция состава $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ ( $Ln = La, Nd, Pr, Sm, Eu$ )

Петрова О.С., Муравьева Г.П., Якубович Е.В., Кецко В.А., Олейников Н.Н.\*

\* - Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,

\*\* - Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН

Образцы твердых растворов состава  $Ln_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$  (где  $Ln = La, Nd, Pr, Sm, Eu$ ) были синтезированы с использованием модифицированного керамического метода синтеза. По данным рентгенофазового анализа образцы

твердых растворов состава  $\text{Ln}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (где Ln= La, Pr, Nd, Sm) являлись однофазными. Европийсодержащий образец содержал примесную фазу -  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Проведен анализ микроструктуры керамических материалов на основе замещенных кобальтитов состава  $\text{R}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_z$  где R=La, Pr, Nd, Sm, Eu, полученных спеканием при  $T=1100, 1125, 1150, 1175^{\circ}\text{C}$ . Анализ микрофотографий образцов показал значительное уменьшение пористости образцов по мере увеличения температуры отжига, увеличение размера зерна, что соответственно приводит к увеличению плотности керамики.

При изучении физико-химических свойств синтезированных образцов были проведены эксперименты по измерению скорости модельной реакции каталитического разложения пероксида водорода, протекающего с использованием легированных кобальтитов редкоземельных элементов в качестве катализатора и изучена кинетика деградации таблетированных образцов в воде методом потенциометрического титрования.