

Секция «ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

Получение и свойства электрохромных покрытий на основе оксида вольфрама

Абрамова В.В., Сеницкий А.С., Гудилин Е.А.

Студент 1 курса

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

amneriss@rambler.ru

Synthesis and properties of electrochromic coatings based on tungsten oxide

Abramova V.V., Sinitskii A.S., Goodilin E.A.

1th year student

Lomonosov Moscow State University

amneriss@rambler.ru

В настоящее время все большее внимание привлекают т.н. электрохромные материалы, способные контролируемо изменять свой цвет и коэффициент экстинкции в зависимости от приложенного напряжения [1]. Целью данной работы являлся синтез электрохромных покрытий на основе оксида вольфрама WO_3 , изучение их морфологии, оптических и электрохромных свойств.

На первом этапе работы получали коллоидный раствор $WO_3 \cdot xH_2O$ (средний размер частиц от 20 до 200 нм) путем медленного прикапывания концентрированной соляной кислоты к водному раствору вольфрамата натрия. На втором этапе полученный коллоидный раствор наносился на поверхность стекла с проводящим ITO покрытием. Варьируя концентрацию коллоидного раствора и условия высушивания покрытия, получали однородные пленки с толщиной, оптимальной для дальнейших исследований оптических и электрохромных свойств. Морфологию пленок исследовали методами оптической, атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа, содержание воды и наличие структурных фазовых переходов исследовали с помощью термического анализа.

В ряде случаев образцы подвергали дополнительной температурной обработке (медленный нагрев до $300^\circ C$ со скоростью $1^\circ / \text{мин}$ и отжиг в течение 2 ч). Было показано, что использование отжига приводит к суще-

ственному улучшению основных характеристик электрохромного материала, таких как эффективность окрашивания, время перехода из бесцветного в окрашенное состояние, максимальное падение пропускания покрытия и др.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 05-03-32778-а и 04-03-39010-ГФЕН2004_а).

Литература

[1] Granqvist C.G. "Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited" // *Electrochimica Acta*, 1999, № 44, С. 3005-3015.

Квантово-химическое моделирование процессов изомеризации фторидов фуллерена.

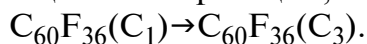
Авдошенко С.М.⁽¹⁾, Иоффе И.Н.⁽¹⁾, Болталина О.В.⁽²⁾ Сидоров Л.Н.⁽¹⁾
⁽¹⁾ *Химический факультет Московского Государственного Университета*
⁽²⁾ *Department of Chemistry, Colorado State University*

Quantum chemical study of rearrangement processes in fullerene fluorides

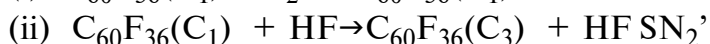
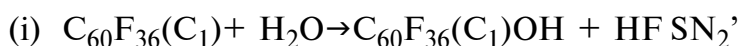
Avdoshenko S.M.⁽¹⁾, Ioffe I.N.⁽¹⁾, Boltalina O.V.^(1,2) Sidorov L.N.⁽¹⁾
⁽¹⁾ *Department of Chemistry, Moscow State University, Russia*
⁽²⁾ *Department of Chemistry, Colorado State University, USA*

Известно, что в процессе синтеза галогенпроизводных фуллерена образуются, как правило, наиболее термодинамически стабильные изомеры, причем структуры высших галогенпроизводных зачастую не содержат подструктур своих предшественников. Доказано, что структурные различия во фторидах фуллеренов с различными степенями фторирования обусловлены именно миграцией атомов фтора по углеродному каркасу, а не наличием альтернативных путей реакций присоединения [1]. В условиях синтеза протекание подобных перегруппировок связано с высокими температурами и экзотермичностью процессов фторирования; существенно больший интерес вызывают перегруппировки, происходящие при комнатных или умеренных температурах, примером которых служит аллильный сдвиг атома фтора, связывающий два изомера C₆₀F₃₆ [2]. Возможность их протекания обусловлена, вероятно, такими особенностями фуллеренов и их производных, как большое число доступных для присоединения позиций и пониженная энергия связи «углерод-элемент».

В настоящей работе с помощью метода функционала плотности исследованы некоторые процессы миграции атомов фтора, характеризующиеся сравнительно низкими энергиями активации. Предложена модель реакции изомеризации, наблюдавшейся в [2]:



Обнаружено, что в присутствии следовых количеств воды возможен следующий двухстадийный процесс, протекающий по механизму нуклеофильного замещения:



Также предложен механизм изомеризации фторидов фуллерена внутри донорно-акцепторного комплекса путем обратимого обмена атомами фтора с органическим донором п-бис(диметиламино)бензолом. Полученные данные свидетельствуют о возможности осуществления контролируемой изомеризации галогенофуллеренов в достаточно мягких условиях с помощью органических доноров.

Литература

[1] A.A. Gakh, A.A. Tuinman, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 7137

[2] A.G. Avent, R. Taylor, *Chem. Commun.* (2002) 2726

УДК 547.294

Получение пленок оксидов металлов методом MOCVD с использованием паров воды

Алцыбеев А.Е.

Студент 4-го курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

altsybeev@inorg.chem.msu.ru

Deposition of metal oxide films by water assisted MOCVD

Altsybeev A.E.

4th year student

Lomonosov Moscow State University

В настоящее время большой интерес представляют тонкопленочные аморфные оксидные материалы, имеющие широкие применения в разных областях техники. Особое внимание уделяется материалам с высокой константой диэлектрической проницаемости.

Получение аморфных пленок можно проводить методом MOCVD с использованием паров воды, присутствие которой способствует процессу распада при невысоких температурах. Такие условия эксперимента благоприятствуют понижению содержания углерода в пленке оксида, несмотря на низкую температуру осаждения.

Установка для осаждения пленок в присутствии паров воды была создана в лаборатории химии координационных соединений. На данном этапе были проведены эксперименты по напылению пленок оксида гадолиния и никелата самария на подложки ориентированного кремния и титаната стронция. Для осаждения использовались следующие прекурсоры: дипивалоилметанат гадолиния и Sm-Ni-гетеробиметаллический комплекс. На примере пленок оксида гадолиния были изучены условия осаждения с парами воды. Была экспериментально определена минимальная температура осаждения оксида. Полученные пленки были оха-

рактированы следующими методами: сканирующая электронная микроскопия, EDX, РФА.

С целью поиска новых прекурсоров, пригодных для метода MOCVD-water, были проведены эксперименты по гидролизу пивалата циркония для сравнения устойчивости с широкораспространенным ацетилацетонатом.

**Синтез и исследование композитов $ZrO_2/(Bi_2CuO_4+xBi_2O_3)$
со смешанной электронно-ионной проводимостью**

Астафьева К.И.

студентка ФНМ 1-го курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

e-mail: a_ksen@mail.ru

**“Synthesis and investigation of $ZrO_2/(Bi_2CuO_4+xBi_2O_3)$ composites
with mixed electron-ionic conductivity”**

Astafyeva K.I.

First-year student of Materials Science Department

Moscow State University

e-mail: a_ksen@mail.ru

Объектом исследования работы являются керамические композиты $ZrO_2/(Bi_2CuO_4+xBi_2O_3)$, которые должны обладать высоким уровнем кислород-ионной проводимости за счет образования при температуре эвтектики системы $Bi_2CuO_4-Bi_2O_3$ жидкоканальной зернограничной структуры, состоящей из зерен Bi_2CuO_4 (обладающих электронно-ионной проводимостью) и жидких каналов (обладающих ионной проводимостью), локализованных на границах зерен.

Синтез композитов $ZrO_2/(Bi_2CuO_4+20\text{масс.}\% Bi_2O_3)$ (50,60,70,80 объемных % ZrO_2) проводили керамическим методом из ZrO_2 и $Bi_2CuO_4+20\text{масс.}\% Bi_2O_3$. Спекание осуществляли при 730°C в течение 20 часов на воздухе. Проводимость композитов измеряли 4-х контактным методом на постоянном токе и 2-х контактным методом с использованием импедансной спектроскопии на воздухе. Обнаружено, что электропроводность композитов изменяет наклон вблизи 730°C , 770°C и 813°C . Изменение наклона при 730°C и 770°C обусловлено образованием фазы на основе $\delta-Bi_2O_3$, обладающим более высокой кислородионной проводимостью, и плавлением эвтектики системы $Bi_2CuO_4-Bi_2O_3$ с одновременным формированием жидкоканальной зернограничной структуры, соответственно. Изменение наклона электропроводности при 813°C связано с плавлением эвтектики, образованной образующимся твердым раствором $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$ и Bi_2CuO_4 . Это также подтверждают данные дифференциально термического анализа, где наблюдается эндотермический

пик, максимум которого приходится на температуру 813°C. Полученные величины проводимости композитов в интервале температур 770–813°C (при которых существует жидкоканальная структура) изменяются в интервале от 10^{-3} (Ом · см)⁻¹ до 10^{-1} (Ом · см)⁻¹ при уменьшении содержания ZrO₂ от 80 до 50 объемных %, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к проводимости мембранных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32701а) и Фонда «Научный потенциал».

УДК 541.123.2

Гидротермальный синтез микропористых оксидов марганца со структурой бирнессита и тодорокита

Балахонов С.В.

Студент 1 курса

Московский государственный университет им М. В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах

balakhonov@inorg.chem.msu.ru

Hydrothermal synthesis of macroporous manganese oxides with birnessite and todorokite structure.

Balakhonov S.V.

1st year student

Moscow State University, Department of Materials Science

balakhonov@inorg.chem.msu.ru

В настоящее время перспективным направлением в материаловедении и неорганической химии является разработка методов синтеза гибридных материалов/композитов на основе оксидов марганца, которые находят широкое применение в качестве селективных катализаторов, материалов для перезаряжаемых батарей и т.д. В связи с этим целью работы являлся синтез оксидов марганца со структурой бирнессита и тодорокита достаточно простым и доступным химическим способом — гидротермальным методом.

В качестве исходного прекурсора при синтезе микропористого оксида марганца со структурой тодорокита использовался бирнессит, полученный контролируемым окислением гидроксида марганца (II) пиросульфатом калия. По данным РФА в результате синтеза образуется слоистое соединение ($2 \times \infty$) - Na-бирнессит с расстоянием между слоями 7.3Å {002}. Затем, ионы Na⁺ были замещены на ионы Mg²⁺ путем ионного обмена, что, по данным РФА, привело к образованию слоистого оксида марганца ($3 \times \infty$) Mg-бусерита, при этом расстояние между слоями увеличилось до 9.9Å. При гидротермальной обработке (T=160°C и t=24 ча-

са) Mg-бусерита происходит перестройка ($3 \times \infty$) слоев в (3×3) туннели, что приводит к образованию Mg-тодорокита (РФА). По данным ТГА Mg-тодорокит сохраняет свою структуру до температуры 640°C . Исследован процесс замещения ионов Mg^{2+} в микропористом оксиде марганца (3×3) на ионы H^+ , Ba^{2+} , Cs^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Sr^{2+} путем реакции ионного обмена в 0,3 М растворах нитратов соответствующих солей и азотной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 04-03-32295).

УДК 541:451:538.975

Получение тонких пленок LaNiO_3 методом МOCVD и их исследование.

Батук Д.Н., Корсаков И.Е.

студент 2 курса

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

batuk@inorg.chem.msu.ru

LaNiO₃ thin films obtaining by MOCVD and investigation.

D.N. Batuk, I.E. Korsakov

2nd year student

Lomonosov Moscow State University

batuk@inorg.chem.msu.ru

Никелат лантана обладает электронной проводимостью. Это свойство обуславливает возможность применения тонких пленок данного материала для создания электродных слоев в различных тонкопленочных гетероструктурах. LaNiO_3 имеет структуру перовскита с параметрами элементарной ячейки близкими к структуре сегнетоэлектрика KNbO_3 , что делает возможным создание эпитаксиальных гетероструктур $\text{LaNiO}_3/\text{KNbO}_3/\text{LaNiO}_3$ удобных для изучения электрофизических свойств пленок ниобата калия. Встречно-штыревые преобразователи (электроды в форме двух встречных взаимопроникающих гребенок) из LaNiO_3 необходимы для применения KNbO_3 в акусто-электронике.

В данной работе методом МOCVD были получены эпитаксиальные пленки LaNiO_3 , для чего были синтезированы металлоорганические прекурсоры – дипивалоилметанаты никеля и лантана. Эти соединения были осаждены из водно-спиртовых растворов нитратов никеля и лантана и очищены методом вакуумной сублимации. Полученные дипивалоилметанаты Ni и La были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии и TGA.

Осаждение пленок проводили, используя питатель, подававший смесь дипивалоилметанатов в нагретый до 220°C испаритель. Температура подложки на которую происходило осаждение составляла 850°C . Элемент-

ный состав пленки устанавливали методом рентгеноспектрального анализа. Варьируя по результатам этого анализа состав смеси прекурсоров, удалось получить пленки никелата лантана со стехиометрией металлов 1:1. Методом РФА подтверждено, что пленки имеют структуру перовскита и имеют двоякую ориентацию относительно подложки (SrTiO_3 или MgO): $(100)\text{LaNiO}_3\|(100)\text{SrTiO}_3$ (т.е. наблюдается эпитаксия типа “куб на кубе”), а также $(110)\text{LaNiO}_3\|(100)\text{SrTiO}_3$. Подтверждена высокая электропроводность полученных пленок при комнатной температуре.

В настоящее время разрабатывается процесс химической фотолитографии пленок LaNiO_3 с целью приготовления из них встречно-штыревых преобразователей.

Растворимость диоксида обедненного урана и его сорбционные свойства по отношению к Np

*Батук О.Н., доц. Калмыков С.Н., в.н.с. Сапожников Ю.А.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
batuk@radio.chem.msu.ru*

Solubility of depleted uranium and its sorption properties towards Np

*Batuk O.N., assoc. prof. Kalmykov S.N., head scien. Sapozhnikov Yu.A.
Lomonosov Moscow State University
batuk@radio.chem.msu.ru*

Обогащение природного урана для нужд предприятий атомной промышленности во всем мире привело к накоплению значительных запасов обедненного урана (ОУ). В настоящее время утилизация ОУ сводится к производству смешанно-оксидного топлива и изготовления контейнеров для транспортировки радиоактивных отходов (РАО). В настоящей работе впервые исследована возможность использования ОУ в форме диоксида в качестве геохимического барьера в местах захоронения РАО. Для установления возможности использования ОУ в местах хранения РАО в представляемой работе исследовали растворимость диоксида обедненного урана (DUO), возможность протекания на его поверхности различных окислительно-восстановительных реакций при контакте с природными водами, а также его сорбционные свойства по отношению к ^{237}Np .

Исследование проводили для препаратов DUO, получаемых в промышленности при разных температурах отжига в восстановительной атмосфере. Значимых различий в размере частиц и морфологии поверхности для препаратов обнаружено не было. По результатам рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследуемые препараты различались отношением уран/кислород на поверхности препаратов и объеме.

Исследование растворимости и сорбции проводили как в деионизованной воде при разных значениях pH, так и в растворе, моделирующем природную воду. По экспериментальным данным установили, что растворимость исследованных препаратов диоксида обедненного урана определяется присутствием U(VI) в поверхностном окисленном слое. Сорбцию нептуния исследовали и в окислительных, и в восстановительных условиях. Сорбция как Np(IV), так и Np(V) из деионизованной воды зависит от концентрации U(VI) на поверхности препаратов DUO, однако существенного различия в сорбции из модельной природной воды различными препаратами не наблюдалось.

Исходя из результатов экспериментов по растворимости и сорбционной способности различных препаратов, в качестве инженерных барьеров возможно рекомендовать использование препаратов с минимальным содержанием U(VI).

Работа поддержана грантом МНТЦ 2694.

Процессы нагрева при лазерной обработке материалов.

Берестов Павел Геннадьевич

сотрудник

Ижевский Государственный Технический Университет,

Processes of heating at laser processing materials.

Berestov Pavel Gennadievich

employee

Izhevsk State Technical University

E-mail: berestovp@udm.ru

В технологии термообработки и других видов обработки материалов лазерным излучением постоянно возникают задачи, связанные с повышением производительности процесса, его быстродействия и обеспечения по целому ряду параметров. Многие технологические процессы обработки материалов лазерным излучением выполняются на режимах далеко не оптимальных, при которых не используются полностью энергетические и функциональные возможности лазерных источников и не достигаются показатели качества обработки, которые могли бы быть достигнуты. Наиболее успешно эта проблема может быть решена на основе численного моделирования теплофизических задач. Численное моделирование оптимальных систем и разработка вычислительных алгоритмов позволяют находить оригинальные технические при разработке высоких технологий и новых способов обработки материалов лазерным излучением.

Основными задачами теплофизики при воздействии лазерного излучения на материалы являются следующие: исследование пространственно-временных характеристик тепловых источников, возникающих в различных материалах при поглощении светового излучения; постановка

краевых задач теплопроводности, учитывающих характерные особенности процесса воздействия лазерного излучения на материалы; разработка точных и приближенных аналитических методов анализа краевых задач, а также численных методов исследования закономерностей температурного поля; получение на основе рационального анализа задачи соотношений, пригодных для количественных оценок в данном диапазоне переменных, проверенных сравнением с опытными данными; на основе требуемых закономерностей изменения температурного поля на поверхности и в объеме материала нахождение условий, налагаемых на пространственно-временные характеристики импульсов излучения для выполнения конкретных технологических операций.

При рассмотрении процессов воздействия излучения лазера на материалы необходимо знать энергетические характеристики: поглощенную долю падающего потока, максимальную плотность мощности излучения, длительность импульса, длину волны, пространственное распределение плотности мощности и условия фокусировки. Указанные параметры источника излучения зависят от типа лазера, активного вещества, метода накачки и конструкции осветителя, используемого типа резонатора и оптической фокусирующей системы и т.д. — с одной стороны, и оптических свойств обрабатываемого материала — с другой.

Для получения положительных результатов лазерной термообработки необходим более серьезный подход к выбору характеристик лазерного излучения, таких как: энергия, длина волны, длительность импульса. Так же необходимо использовать лазерное излучение со стабильными характеристиками излучения на протяжении всего технологического процесса.

При использовании автоматизированных систем на базе компьютера для контроля параметром лазерного излучения во время термообработки поможет выявить брак.

Оптимизация условий синтеза сверхпроводника $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$

Битнер Н.А., Ельчищев Д.А.

*Студент 1-го курса ФНМ, Студент 4-го курса Химического факультета.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.*

Optimization of conditions of synthesis HTSP $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$

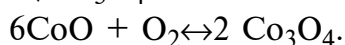
Bittner N.A., Elchishev D.A.

*Student of Faculty of Materials Sciences, Student of Chemistry Department.
Moscow State University.*

Целью данной работы являлась оптимизация условий синтеза высокотемпературного сверхпроводника $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (так называемого Hg-1212), который получается из прекурсора номинального состава " $\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{5+\delta}$ " и HgO при нагревании в запаянных вакуумированных

кварцевых ампулах. Прекурсор готовился с использованием криохимической технологии, включающей приготовление раствора нитратов, распыление его в жидкий азот, сублимационной сушки замороженного раствора и поэтапного термического разложения нитратов. На первом этапе происходит нагревание при 110°C в течение 20 часов. Данная стадия необходима для предотвращения потери меди (кристаллогидрат нитрата меди переходит в гидроксонитрат, разлагающийся при нагревании без образования летучего нитрата меди). На втором этапе гидроксонитрат при 350°C в течение часа разлагается с образованием оксида меди. На третьем этапе происходит термическое разложение нитратов бария и кальция в динамическом вакууме (0,1 мм.рт.ст.) с режимом: нагрев до 650°C за 3 часа и изотермическая выдержка в течение 1,5 ч. Для хранения промежуточных продуктов (исходных продуктов после сублимационной сушки и прекурсора) использовали сухую камеру.

Синтез Hg-1212 проводился в кварцевых ампулах при температуре 625°C с неизменным парциальным давлением кислорода. Давление кислорода стабилизировалось окислительно-восстановительной парой $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$



Однако, в результате проведенной работы, включающей в себя криохимическую технологию, был получен твердый раствор нитратов бария и кальция с содержанием нитрата бария 52% (содержание бария в конечном продукте должно быть 66%), что говорит о том, что часть нитрата выделилась в отдельную фазу. При синтезе Hg-1212 из этого прекурсора, согласно РФА, содержание основного вещества в образце составило не менее 80%, в качестве примесей образуется BaCuO_2 , Ba_2CuO_3 , CaHgO_2 . Появление примесных фаз связано, по-видимому, с присутствием нитрата бария в исходной смеси нитратов.

Нами предложено использовать другую схему синтеза, которая позволяла бы уменьшить содержание примесей в основном веществе. Такая схема синтеза, включает в себя приготовление твердого раствора путем сплавления нитратов бария и кальция, разложение малахита с образованием оксида меди и термическим разложением нитратов бария и кальция в динамическом вакууме (0,1 мм.рт.ст.).

В ходе проведенной работы, включающей в себя сплавление смеси нитратов, был получен твердый раствор с содержанием нитрата бария 64% (должно быть 66%), что говорит о том, что практически весь нитрат перешел в твердый раствор. Можно предполагать, что данный метод синтеза позволит получить вещество с гораздо меньшим содержанием примесей.

**Тонкие пленки ванадитов редкоземельных элементов RVO_3 :
эпитаксиальная стабилизация полиморфных форм.**

Бойцова.О.В., Кауль А.Р.

Студентка 4-го курса

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

boytsova@inorg.chem.msu.ru

**Thin films of rare-earth vanadites RVO_3 : epitaxial stabilization
of polymorphous forms.**

Boytsova O.V., Kaul A.R.

4th year student

Lomonosov Moscow State University

boytsova@inorg.chem.msu.ru

Эпитаксиальная стабилизация — явление, наблюдающееся при росте эпитаксиальных пленок и состоящее в расширении Р-Т-х области устойчивого существования эпитаксиальной фазы по сравнению с той же фазой в свободном (не связанном с подложкой) состоянии. Такое явление может быть использовано как метод получения новых фаз, в том числе термодинамически неустойчивых, в виде тонких пленок. В свою очередь это позволяет изучать их фундаментальные свойства, а также применять в различных тонкопленочных электронных устройствах.

Целью данной работы является экспериментальная проверка термодинамической модели эпитаксиальной стабилизации на примере получения тонких пленок ванадитов $R_3\Theta RVO_3$ ($R=R_3\Theta$) в форме перовскитов и гексагональных фаз. Гексагональные модификации RVO_3 до сих пор не были получены в силу подавления их более устойчивой перовскитной формой. В данной работе осуществлена попытка стабилизации как гексагональных ванадитов на монокристаллической подложке $YSZ(111)$, так и ванадитов-перовскитов на изоструктурных подложках. Выбор редкоземельного элемента, для которого проведена экспериментальная проверка возможности эпитаксиальной стабилизации гексагональной формы, основан на энергетических различиях двух полиморфных форм RVO_3 в приближении Борна-Майера.

В работе использованы следующие экспериментальные приемы и методы:

- Получение тонких (100-200 нм) пленок RVO_3 методом химического осаждения из паровой фазы дипивалоилметанатов $V(thd)_3$, $Tb(thd)_3$;
- Отжиг пленок в строго определенных Р(O_2)-Т условиях, обеспечивающих степень окисления ванадия (+3) (в запаянной кварцевой ампуле в присутствии геттера Mn/MnO);
- Исследование фазового состава пленок методом рентгеновской дифракции;

• Исследование элементного состава пленок методом рентгеноспектрального анализа.

По изменению относительной интенсивности рентгено-дифракционных максимумов была сделана качественная оценка критической толщины стабилизируемой фазы. В дальнейшем предполагается изучить магнитные и электрические свойства пленок ванадитов, что представляет фундаментальный и практический интерес.

Получение пленок ниобата калия методом МОСVD.

Большаков И.А., Корсаков И.Е., Цымбаренко Д.М.

Студент 4 курса

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

bolshakov@inorg.chem.msu.ru

KNbO₃ ferroelectric films obtained by МОСVD.

I.A. Bolshakov, I.E. Korsakov, D.M. Tymbarenko

4th year student

Lomonosov Moscow State University

bolshakov@inorg.chem.msu.ru

Ряд перспективных направлений развития микроэлектроники связан с применением тонких пленок сегнетоэлектриков, среди которых своими нелинейно-оптическими и пьезоэлектрическими свойствами выделяется ниобат калия KNbO₃. Основные успехи при выращивании пленок этого материала достигнуты лишь для физических методов осаждения пленок, тогда как перспективнее для промышленной технологии метод химического осаждения из паров металлоорганических соединений (МОСVD).

Целью данной работы является оптимизация условий получения пленок KNbO₃ методом МОСVD и установление корреляций между параметрами процесса и характеристиками пленок, такими как толщина, химический состав, кристаллическое совершенство, эпитаксиальное качество.

Ранее было показано, что можно получать эпитаксиальные пленки KNbO₃/MgO(001) химическим осаждением из паров КОBut и Nb(OPrⁱ)₄(thd), однако поверхность пленок загрязняется продуктами газофазного разложения прекурсоров (частицами порошка). Для нахождения более устойчивых летучих соединений калия мы провели сравнение трет-бутилата калия и дипивалоилметаната калия в условиях МОСVD-процесса, в результате чего была предложена методика получения безводного дипивалоилметаната калия Kthd для использования его в качестве прекурсора калия.

Осажденные пленки исследованы методами РФА, СЭМ, АСМ и методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ). Показано, что пленки являются высоко (001)_к-ориентированными. Измерения сигнала вто-

рой гармоника полученных пленок KNbO_3 показали наличие высокого нелинейно-оптического отклика, что позволяет судить о сегнетоэлектрическом качестве полученного материала. Постепенное уменьшение сигнала ВГ с возрастанием температуры сопровождается скачками, связанными с фазовыми переходами, причем мы наблюдаем значительное смещение температуры фазовых переходов в сторону низких температур по сравнению с литературными данными. Такой сдвиг может быть вызван кислородной или катионной нестехиометрией образцов.

Работа выполняется в рамках проекта РФФИ 04-03-32670.

Синтез и свойства люминесцентных наночастиц ZnO в матрице мезопористого оксида кремния.

Бурова Л.И.

Аспирант 1г/о

l.soboleva@rambler.ru

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Synthesis and properties of ZnO nanoparticles in mesoporous silica

Burova L.I.

1st year graduate student

Lomonosov Moscow State University

l.soboleva@rambler.ru

Оксид цинка ZnO – прямозонный полупроводник (группа $A^{IV}B^{VI}$) с широкой запрещенной зоной (~3.3 эВ при 300 К). В спектрах люминесценции ZnO различают несколько полос испускания: около 370, 510-530, 640 и 730 нм, причем процессы люминесценции в УФ и видимой областях являются конкурирующими. Поскольку полоса испускания в видимой области связана с наличием в структуре ZnO дефектов – ионизованных кислородных вакансий, для получения материалов с преобладающим свечением в УФ области спектра необходимо создание качественных бездефектных наноструктур на основе ZnO . Такие материалы чрезвычайно важны для производства мощных полупроводниковых источников света в УФ диапазоне, УФ лазеров и светодиодов.

В данной работе осуществлено несколько подходов к получению нанокompозитов ZnO/SiO_2 . Основная идея предложенных подходов к синтезу нанокompозитов ZnO/SiO_2 состоит в введении гидрофобного соединения – ацетилацетоната цинка $\text{Zn}(\text{AcAc})_2$ – во внутреннюю (гидрофобную) часть мицеллы композита SiO_2 /жидкокристаллический темплат.

По данным просвечивающей электронной микроскопии и дифракции рентгеновского излучения на малых углах, высокоупорядоченная пористая структура SiO_2 сохраняется после формирования наночастиц ZnO . Ширина запрещенной зоны ZnO , рассчитанная по спектрам оптически-

го поглощения образцов, составила 3.2-3.3 эВ, что превышает значение E_g , полученное нами для образца объемного ZnO (3.16 эВ). Это свидетельствует о проявлении на синтезированных образцах эффекта размерного квантования, заключающемся в увеличении ширины запрещенной зоны полупроводника при уменьшении размеров его частиц. В спектрах фотолюминесценции полученных образцов наблюдается интенсивный узкий максимум в УФ области при 370 нм. При этом пики люминесценции в видимой области, характерные для объемного ZnO, в полученных спектрах практически отсутствуют.

УДК 546;544.236.2

Синтез стеклокерамики в системе SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃ и исследование фазовых соотношений в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂

Вишняков Д.А., Трусов Л.А.

Студент 1 курса

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова.

ximik-86@mail.ru

Synthesis of the glass-ceramic material in the SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃ system and investigation of the phase relations in the SrO-Fe₂O₃-GeO₂ system

Vishnyakov D.A., Trusov L.A.

1st year student

Moscow State University

ximik-86@mail.ru

Магнитотвёрдый гексаферрит стронция является перспективным материалом для создания постоянных магнитов и носителей информации с высокой плотностью записи вследствие их высокой константы магнитной анизотропии и химической стабильности.

Одним из способов получения мелкодисперсных гексаферритов является кристаллизация стеклообразного оксидного предшественника при его термической обработке. При этом возможен синтез однодоменных частиц, имеющих размеры в нано- и субмикронном диапазоне и характеризующихся высокой коэрцитивной силой.

В работе исследуется система SrO-Fe₂O₃-GeO₂ в области существования гексаферрита. Были синтезированы образцы состава $x\text{SrO} \cdot 2\text{GeO}_2 \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 2; 2,5; 3; 4$). По данным РФА построена фазовая диаграмма данной области.

Также получены стёкла в системе SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃ номинальных составов $\text{SrFe}_{11}\text{AlO}_{19} \cdot 4(\text{SrB}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5)$, $\text{SrFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19} \cdot 4(\text{SrB}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5)$ и $\text{SrFe}_{11}\text{AlO}_{19} \cdot 4(\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5)$ методом закалки оксидного расплава (1250°C) между вращающимися сталь-

ными валками. Образцы стеклокерамики синтезированы термической обработкой стекла при температурах 650-850°C. Полученные образцы исследованы методами РФА и магнитометрии (весы Фарадея, SQUID). Ряд образцов обладает рекордными для данных материалов значениями коэрцитивной силы (7800 Э).

Железосодержащие нанокompозиты на основе цеолитов и мезопористых алюмосиликатов.

Вячеславов А.С.

Аспирант 1 г/о

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: asv@inorg.chem.msu.ru

Iron-containing nanocomposites based on zeolites and mesoporous aluminosilicates

Vyacheslavov A.S.

PhD student of 1-st year

Moscow State University

E-mail: asv@inorg.chem.msu.ru

В последнее время большое внимание уделяют получению и исследованию наноструктурированных материалов, что связано с изменением свойств вещества при переходе от объемной фазы к частицам, как минимум один из линейных размеров которых менее 100 нм. Так при переходе к размерам частиц, сравнимых с характерной длиной волны некоторого физического явления происходит значительное изменение физических свойств, в частности оптических и магнитных. Однако вещество в нанокристаллическом состоянии является метастабильным и обладает высокой реакционной способностью, а так же склонно к агрегации. Обычно для предотвращения взаимодействия между наночастицами или частицами и внешней средой, применяют подход, связанный с инкапсуляцией наночастиц в инертные матрицы.

В качестве подобных матриц для магнитных наночастиц были применены алюмосиликаты с различными структурами и составами - цеолиты структурных типов - FAU (Y-цеолит) и MFI (ZSM-5), а так же мезопористые алюмосиликаты с гексагональной системой каналов (Al-MCM-41). В процессе работы проведено исследование влияния размерного и геометрического факторов на магнитные свойства получаемых наночастиц, а так же способа введения прекурсора в поры матриц (катионный обмен и адсорбция пентакарбонила железа).

Матрицы и железосодержащие нанокompозиты были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, дифракции рентгеновского излучения на малых углах, термогравиметрического анализа, методом ка-

пиллярной конденсации азота при 77К, количественного химического анализа, мессбауэровской спектроскопии и магнитных измерений.

В случае Y-цеолита наноконпозиты проявляют суперпарамагнитные свойства даже при температуре 4К, что объясняется малым (< 1.2 нм) размером частиц. По данным мессбауэровской спектроскопии в образцах не наблюдается металлического железа, что связано с окислением при взаимодействии наночастица – кластер.

В наноконпозитах на основе цеолита ZSM-5 образование объемной фазы железа по данным РФА не происходит. Образцы имеют коэрцитивную силу до 670 Э, что возможно благодаря формированию анизотропных наночастиц в каналах цеолита. Исследование зависимости магнитных характеристик от температуры отжига позволило выбрать оптимальную температуру для получения наноконпозитов Fe/ZSM-5 (450°C).

Магнитные измерения наноконпозитов на основе мезопористых алюмосиликатов также показывают наличие максимума коэрцитивной силы и остаточной намагниченности. Так для образцов Al-MCM-41 (Al:Si=1:15) с диаметром пор 2.5 нм, при температуре обработки 400°C коэрцитивная сила составляет 390 Э. Термическая обработка не приводит к формированию объемной фазы железа вплоть до 700°C.

В случае матриц с низким содержанием алюминия (ZSM-5, Al-MCM-41) был реализован многократный ионный обмен с восстановлением после каждой стадии внедрения железа. В отличие от разложения пентакарбонильного комплекса в порах матрицы, катионный обмен не позволяет получить магнитных наноконпозитов. Образцы, проявляющие ферромагнитные свойства при комнатной температуре по данным РФА содержат объемное металлическое железо.

УДК 541.123.2

Синтез и исследование наностержней метастабильной фазы TiO_2 (B) и натрий-титановой бронзы $\text{Na}_{0.57}\text{Ti}_2\text{O}_4$.

Гаврилов А.И.

Студент 2 курса

Московский государственный университет им М. В. Ломоносова,

Факультет наук о материалах

reason@hotbox.ru

Synthesis and investigation of nanorods of the metastable phase TiO_2 (B) and sodium-titanium bronze $\text{Na}_{0.57}\text{Ti}_2\text{O}_4$

Gavrilov A.I.

2nd year student

Moscow State University, Department of Materials Science

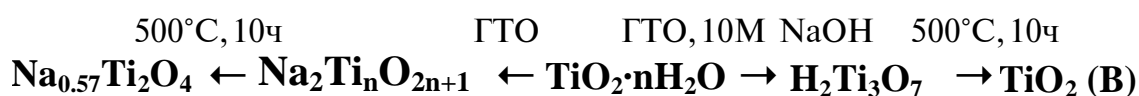
reason@hotbox.ru

В последние годы внимание исследователей привлекают наноструктурные оксидные материалы, обладающие рядом уникальных свойств. К

таким соединениям, безусловно, относится диоксид титана (IV) TiO_2 , высокодисперсные порошки которого широко используются для получения газовых сенсоров, фотокатализаторов, диэлектрической керамики, красителей и т.д. Поэтому целью данной работы являлось получение наноструктур на основе диоксида титана достаточно простым и доступным химическим способом – гидротермальным методом.

В настоящей работе наностержни на основе диоксида титана были синтезированы согласно Схеме 1. Полученные образцы были исследованы методами РФА, КР, ПЭМ, ПЭМВР, ЭД, СЭМ и БЭТ.

Схема 1:



Гидротермальная обработка (ГТО) аморфного геля диоксида титана $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в среде 10М NaOH приводит к образованию наностержней состава $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=3, 4, 9$), которые после ультразвукового (УЗ) диспергирования в среде 0.1 М HCl переходят в наностержни титановой кислоты $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. При термической обработке (500°C , 10 ч) происходит дегидратация титановой кислоты с образованием наностержней метастабильной фазы TiO_2 (B). Исследование полученных наноструктур методом ПЭМВР показало, что их рост происходит преимущественно в двух направлениях – $\{110\}$ и $\{001\}$, а также наностержни характеризуются наличием большого числа дефектов. При отжиге наностержней состава $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n=3, 4, 9$) в токе водорода (500°C , 10 ч) происходит образование наностержней натриевой бронзы диоксида титана состава $\text{Na}_{0.57}\text{Ti}_2\text{O}_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 04-03-32295).

Влияние низкотемпературных отжига на магнитные свойства твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ **Гаршев А.В.***аспирант 2 з/о**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**E-mail: garshev@inorg.chem.msu.ru***Effect of low temperature calcinations on magnetic properties of solid solutions $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$** **Alexey V. Garshev***2nd year PhD student**Moscow State University**E-mail: garshev@inorg.chem.msu.ru*

Применение ферритов со структурой магнетоплюмбита (М гексаферриты) в качестве материалов для постоянных магнитов и сердечников высокочастотных трансформаторов, в настоящее время, связано с дешевой и технологичностью. Гексаферриты, полученные керамическим синтезом и обладающие высокой коэрцитивной силой (H_c) и намагниченностью (M), смогут и далее успешно конкурировать с дорогостоящими магнитными материалами.

Улучшить функциональные свойства материалов на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ возможно путем пиннинга магнитной доменной стенки на наноразмерных немагнитных включениях в кристаллитах магнитной фазы размером от 1 мкм. Создание включений примесных фаз в структуре Sr М гексаферрита возможно путем распада твердого раствора замещения Sr^{2+} на Pb^{2+} в процессе низкотемпературного внутреннего окисления Pb^{2+} до Pb^{4+} .

В ходе работы были синтезированы твердые растворы замещения $\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0,1; 0,25; 0,5$) путем отжига смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при температуре 1100°C на воздухе. Полученные образцы твердых растворов подвергались отжигам при температурах $500, 600$ и 700°C в течение 24 часов на воздухе, которые приводят к незначительному изменению массы образцов. Термогравиметрический анализ проводили с использованием термоанализатора Pyris (Perkin Elmer/ США). Анализ материалов методом РФА с использованием дифрактометра ДРОН-3М не выявил изменений фазового состава после низкотемпературных отжигов. Размеры и морфология кристаллитов гексаферрита определялись методом сканирующей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа Supra 50VP (LEO, Германия). Микроструктура образцов изучалась методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа JEM-2000FX (Jeol, Япония). Магнитные измерения проводились на весах Фарадея в магнитном поле 9100 Э . Коэрцитивные силы в твердых растворах, синтезированных

при температуре 1100°C, составляют 3650, 4250 и 3300 Э для образцов с $x = 0,1$; 0,25 и 0,5, соответственно. После отжига при температуре 500°C коэрцитивные силы исследованных материалов несколько повысились и составили $H_c = 3750, 4300$ и 3450 Э для образцов с $x = 0,1$; 0,25 и 0,5 соответственно. Удельная намагниченность всех образцов составляет ~50 эме/г.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 05-03-32693-а), автор благодарит студентку Химического факультета МГУ Сызганцеву О.А. за синтез образцов.

**Калориметрическое Исследование Взаимодействия
в Системе $ZrMn_2 - H_2$**

Герасимова Е.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Calorimetric investigation of the hydrogen interaction with $ZrMn_2$

Gerasimova E.V.

Moscow State University

Одной из интересных проблем химии является создание материалов с заранее заданными свойствами для решения технологических задач, таких как разделение изотопов водорода, извлечение его из смеси с другими газами, изготовление эффективных аккумуляторов и энергоемких, экологически чистых источников питания. Скорость реакции взаимодействия водорода с интерметаллическими соединениями (ИМС) сильно отличается от случая индивидуальных металлов. Эта особенность сразу же выдвинула гидриды ИМС в качестве перспективных материалов для хранения и транспорта водорода.

ИМС на основе циркония обладают высокими водородсорбционными свойствами, но низкими давлениями диссоциации гидридов и поэтому представляют потенциальный интерес для использования их в технологических целях.

Важнейший термодинамический параметр, характеризующий реакцию водорода с ИМС – парциальная мольная энтальпия. Величина ΔH , характер ее изменения в зависимости от степени гидрирования, температуры и других факторов позволяет понять механизм взаимодействия водорода с интерметаллическими соединениями и исследовать явления, которые сопровождают процесс гидридообразования: поверхностную сегрегацию, деструкцию, гистерезис, структурные изменения ИМС.

В данной работе проведено калориметрическое исследование взаимодействия водорода с ИМС $ZrMn_2$. Были построены р-С-Т изотермы, определена зависимость термодинамических характеристик от состава гидридной фазы и температуры. Исходный образец $ZrMn_2$ готовился дуго-

вой плавкой в атмосфере аргона с последующим отжигом в течение 240 часов при 1223 К в вакууме. Паспортизацию $ZrMn_2$ проводили методами рентгенофазового анализа, электронно-зондового анализа и электронной микроскопии.

УДК 537.228.1 + 620.22 + 621.38

**Особенности пьезоэлектрического поведения 0–3-композигов
с различными системами включений**

Глушанин Сергей Валентинович

аспирант 3-го года

Ростовский государственный университет

**Features of piezoelectric behaviour of 0–3 composites with different systems
of inclusions**

Glushanin Sergey Valentinovich

third-year PhD student of the 3d year

Rostov State University

E-mail: glushanin@newmail.ru

**Features of piezoelectric behaviour of 0–3 composites with different systems
of inclusions**

Glushanin S.V. and Topolov V.Yu.

Department of Physics, Rostov State University, Russia

In the last decade, various theoretical and experimental studies of two-component piezoactive 0–3 composites containing ferroelectric ceramic (FC) inclusions in a polymer matrix have been carried out. Increasing the volume fraction of the FC component causes some changes in the composite microstructure and influences effective elastic, piezoelectric, dielectric, and other properties of these composite materials. However, no systematic approach has been developed for an analysis of a link “features of microstructure – effective properties” in the FC / polymer composites. The present work is aimed at (i) the investigation of effective piezoelectric properties of the 0–3 composites based on the known perovskite-type FCs and (ii) the comparative analysis of these properties.

The effective electromechanical properties have been predicted within the framework of two models [1, 2] as follows. The spheroidal inclusions in the composite I [1] are characterized by the aspect ratio $\rho = a_3 / a_1$ where $a_1 = a_2$ and a_3 are semiaxes of the spheroid and OX3 is the poling axis. The composite II is assumed to be divided into two types of layers which alternate along the OX3 axis [2]. The first type of the layers has a cellular structure “spherical

inclusions + polymer matrix” with a fairly small volume concentration of these inclusions. In the second type of the layers, the spherical inclusions drew together and formed a structure similar to a cylindrical rod surrounded by the polymer matrix. For the composites I and II, the determination of the effective piezoelectric coefficients $e_{ij}^*(m_{FC})$ has been carried out using the matrix method for averaging and the effective field approximation [3,4] where m_{FC} is the volume fraction of the FC component.

Calculations have been performed for composites based on $Pb(Ca,Ti)O_3$ or $Pb(Zr, Ti)O_3$ FCs. The polymer component in these composites can be piezoactive or piezopassive. For the composite I, it has been shown that signs of the FC’s piezoelectric coefficients $e_{3j}^{(FC)}$ ($j = 1, 3$) and the prolate shape of the inclusions ($0 < \rho < 1$) considerably influence the piezoelectric activity and sensitivity in the wide range $0.10 < m_{FC} \leq 0.50$ of the volume fraction of the FC [1]. The presence of $mind_{31}^*(m_{FC})$, the correlated appearance of $ming_{31}^*(m_{FC})$ and $maxg_{33}^*(m_{FC})$, as well as examples of the high piezoelectric sensitivity have been discussed within the framework of the model of the $(Pb, Ca)TiO_3$ -based composite I. Both the rod-like FC and spherical polymer inclusions influence the piezoelectric properties of the $(Pb, Ca)TiO_3$ FC / polyvinylidene fluoride – trifluoroethylene composite II in the range $0.20 \leq m_{FC} \leq 0.65$. In the $Pb(Zr, Ti)O_3$ -based composite II with the homogeneous matrix, the system of the rod-like FC inclusions plays the leading role in forming the piezoelectric properties at $0.20 \leq m_{FC} \leq 0.60$ [2]. The dependences of the effective piezoelectric properties calculated for the related composites I and II have been compared and analyzed. These results on the analytical prediction of the effective properties are in good agreement with existing experimental data on the 0–3 FC / polymer composites in the wide m_{FC} ranges.

Литература

1. Glushanin S.V., Topolov V.Yu. // *Tech. Phys. Lett.* - 2004. - Vol. 30, N 10. - P. 874-876.
2. Glushanin S.V., Topolov V.Yu. // *Piss'mav ZhTF.* - 2005. - Vol. 31, N 8. - P. 67-73 (in Russian).
3. Levin V.M., Rakovskaja M.I., Kreher W.S. // *Internat. J. Solids a. Struct.* - 1999. - Vol. 36, N 18. - P. 2683-2705.
4. Topolov V.Yu., Glushanin S.V. // *Tech. Phys. Lett.* - 2002. - Vol. 28, N 4. - P. 279-282.

Формирование магнитных нанонитей оксидов железа и гексаферрита стронция в матрице МСМ-41

Горожанкин Д.Ф.

*Студент 3 курса Факультета Наук о Материалах
Московский государственный университет им.М.В. Ломоносова
gorozhankin@inorg.chem.msu.ru*

Formation of iron oxide and strontium hexaferrite magnetic nanowires in the matrix of MCM-41

Gorozhankin D.F.

*Third-year student of the Materials Science Department
Moscow State University
gorozhankin@inorg.chem.msu.ru*

Магнитные наноструктуры представляют большой интерес для применения в устройствах записи информации. Для получения материалов на основе наночастиц необходимо предотвратить их агрегацию и воздействие окружающей среды. Эта проблема может быть решена методом интеркаляции наночастиц в инертную матрицу. При определенном подходе к синтезу таких нанокомпозитов формирование наночастиц происходит непосредственно в матрице. В этом случае появляется возможность контролировать размер и форму получаемых частиц.

Вышеупомянутым требованиям к матрице удовлетворяет мезопористый диоксид кремния. Он представляет собой аморфный SiO_2 с упорядоченной системой однородно распределенных по размеру пор. Материал МСМ-41 содержит гексагональную плотнейшую упаковку цилиндрических пор.

Целью данной работы являлось получение упорядоченных магнитных нанонитей оксидных материалов. В работе предложен и реализован метод синтеза нанонитей оксидов железа и гексаферрита стронция в матрице МСМ-41.

Мезопористый SiO_2 получали темплатным методом. Полученный оксид кремния, содержащий темплат в порах, пропитывали неполярным карбонилем железа (в инертной атмосфере), который адсорбировался в гидрофобную часть композита SiO_2 /темплат. Образцы подвергали термической обработке в различных условиях. Наночастицы гексаферрита стронция в матрице SiO_2 были синтезированы на основе цитратного метода, который позволяет значительно снизить температуру образования фазы гексаферрита.

Основными методами исследования являлись РФА, дифракция электронов, просвечивающая электронная микроскопия и мессбауэровская спектроскопия. В работе обнаружен ряд интересных физических свойств полученных нанокомпозитов, среди которых нехарактерное изменение

ширины запрещенной зоны с увеличением размера частиц α - Fe_2O_3 . Магнитные измерения проводились на SQUID-магнетометре; они показали, что наноккомпозиты на основе гексаферрита стронция более перспективны для применения в устройствах магнитной записи информации по сравнению с наноккомпозитами из оксидов железа.

УДК 546;544.236.2

Получение магнитной стеклокерамики на основе гексаферрита стронция в системе Na_2O - B_2O_3 - SrO - Fe_2O_3

Е.А. Гравчикова.¹, Зайцев Д.Д.²

¹студент 4 курса; ²аспирант 3 г/о

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
karakatya@front.ru*

Synthesis of the magnetic glass-ceramic material based on strontium hexaferrite in the system Na_2O - B_2O_3 - SrO - Fe_2O_3

Gravchikova E.A.¹, Zaitsev D.D.²

¹4th year student; ²third-year PhD student

*Moscow State University
karakatya@front.ru*

Тенденция к увеличению плотности записи современных магнитных носителей информации приводит к тому, что коэрцитивная сила частиц, используемых в качестве битов информации должна увеличиваться. В противном случае близко расположенные магнитные частицы могут перемагничивать друг друга, что приведет к потере записанных данных. Основной задачей и проблемой на сегодня является получение достаточно мелких однодоменных частиц гексаферрита стронция, как материала с высокой константой магнитной анизотропии, равномерно распределенных в немагнитной матрице. Такие частицы могут быть получены кристаллизацией стеклообразного прекурсора.

Широкое варьирование состава стекла и режима термообработки может расширить возможность контроля размера и формы частиц, и, как следствие, их магнитных свойств.

В ходе работы образцы номинальных составов $\{\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} + n\text{Na}_2\text{Sr}_2\text{B}_4\text{O}_9\}$ ($n = 4, 6, 8, 10$) и $\{\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} + 6\text{Na}_2\text{Sr}_3\text{B}_4\text{O}_{10}\}$ были получены закалкой оксидного расплава. Образцы стеклокерамики синтезированы термической обработкой стекла при температурах 450-800°C в течение 2 часов.

Образцы стеклокерамики исследованы методами ДТА, РФА, магнетометрии (весы Фарадея), сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектральным микроанализом.

На основании данных РФА было определено, что гексаферрит стронция начинает кристаллизоваться при температуре 600°C–650°C. По данным магнитометрии удалось установить, что максимальное содержание гексаферрита стронция наблюдается в составах $\{\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+4\text{Na}_2\text{Sr}_2\text{B}_4\text{O}_9\}$, $\{\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+6\text{Na}_2\text{Sr}_3\text{B}_4\text{O}_{10}\}$, полученных при температуре синтеза 800° и 750°C соответственно. И для образца $\{\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}+4\text{Na}_2\text{Sr}_2\text{B}_4\text{O}_9\}$ наблюдается наибольшее значение коэрцитивной силы (6000 Э) при температуре синтеза 800°C.

На основании полученных результатов был получен магнитный порошок и исследованы его магнитные свойства по сравнению с исходной стеклокерамикой.

Сделан вывод о возможности получения образцов с заданными значениями коэрцитивной силы при варьировании состава стекла и условий термообработки.

Изучение пленок геля оксида ванадия

Григорьева А.В., Аникина А.В.

*1 курс магистратуры Факультета Наук о Материалах
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
anastasia_gr@mail.ru*

An investigation of vanadium pentoxide gel films

Grigorieva A.V., Anikina A.V.

*First year MA student of Materials Science Department
Moscow State University
anastasia_gr@mail.ru*

Гели оксида ванадия являются объектом интенсивного изучения в течение последней четверти века [1]. Многие физико-химические свойства V_2O_5 -гелей интересны с практической точки зрения: они нашли применение в фотографической индустрии при создании антистатических покрытий, на их основе созданы электрохромные материалы, сенсор влажности, обратимые катоды для литиевых батареек [1,2]. Этот материал обладает жидкокристаллической природой, что дает возможность создавать на его основе упорядоченные микроструктуры. Керамические материалы, получаемые золь-гель методом, в первую очередь, интересны в качестве пористой матрицы для создания селективных электродов электрохимических биосенсоров [3]. Особенности структуры геля оксида ванадия делают его потенциальной матрицей для иммобилизации органических компонент на различных уровнях.

Для получения пленок использовали гели оксида ванадия, синтезированные различными методами. Показано, что пленки, синтезированные по золь-гель технологии, представляют собой более упорядоченные

структуры, чем полученные другими методами. При синтезе геля оксида ванадия золь-гель методом гиролизу подвергали изопропиловый, третбутиловый и н-амиловый эфиры ванадила состава $(RO)_3VO$. Объемные образцы геля исследовались методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР), ТГА. Структура пленок геля, сформированных на поверхности подложки, изучалась методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии (РЭМ), РФА, МУР. В качестве возможных подложек были рассмотрены стеклянные пластины, монокристаллический кремний, поликристаллические серебро, медь. Пленки получали различными методами: нанесением капли на подложку, dip-coating, spin-coating, УЗ-напылением аэрозоля.

Литература

- [1] Legendre J.-J., Livage J. «Vanadium Pentoxide Gels» // Journal of Colloid and Interface Science, Vol.94, №1, July 1983, 75.
- [2] Davidson P., Bourgaux C. et al. "A structural study of lyotropic nematic phase of vanadium pentoxide gels" // Journal de Physique II, France, 1995, №5, 1577.
- [3] Wang Joseph "Sol-gel materials for electrochemical biosensors" // Analytica Chimica Acta, 1999, №339, 22.

УДК: 538.915

Плотность электронных состояний в нанопористом TiO_2

Данилин Алексей Александрович

студент (бакалавриата) 4-го курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

Density of electronic states in nanoporous TiO_2

Danilin Alexey Alexandrovich

fourth-year (bachelor) student

MSU, Москва, Россия

E-mail: danilin@newmail.ru

Диоксид титана – широкозонный полупроводник применяемый как в химии (фотокатализ, очистка воды и т.д.) так, в последние годы и в физике (солнечные элементы, фотодетекторы, газовые сенсоры). В тоже время природа и свойства электронных состояний и механизмы электронного транспорта в этом материале до сих остаются не вполне понятыми. Между тем, именно электронные свойства определяют работы оксида титана во многих важных приложениях. В частности, в TiO_2 , как и во многих других материалах, ключевую роль играет функция плотности электронных состояний, т.к. именно она является определяющим фактором в процессах электронного транспорта, именно от нее зависят такие важнейшие электрофизические

зические явления как фотопроводимость и проводимость в целом, электронная теплоемкость и др. Поэтому для правильного описания этих свойств часто необходимо знать функцию плотности состояний.

Один из методов определения этой функции основан на измерении изменения концентрации электронов, связанной с изменением уровня Ферми. Этот метод использовался многими авторами для изучения функции плотности состояний в проводящих полимерах [1], квантовых точках [2] и пористых полупроводниках [3]. В нанопористых полупроводниках заполненных проводящей средой (например электролитом) уровень Ферми определяется приложенным внешним потенциалом и может быть изменен в широких пределах. В методе получают потенциальную зависимость концентрации электронов: $n = n(U)$ и вычисляют первую производную от этой зависимости по потенциалу U . После чего обычно принимают:

$$g(\epsilon) = -\frac{1}{e} \frac{dn}{dU} \quad (1).$$

В результате этих измерений и их обработки по формуле (1) получалось, что функция плотности состояний имеет экспоненциально спадающую вглубь запрещенной зоны зависимость. Однако, такая обработка не учитывает температурного уширения функции распределения и, поэтому, не выявляет никаких особенностей у данной функции внутри запрещенной зоны. Подобного приближения бывает недостаточно в ряде случаев.

Целью данной работы стало вычисление функции плотности электронных состояний в нанопористом TiO_2 путем детального анализа циклических вольтамограмм (рис. 1 а)), записанных с использованием стандартной трехэлектродной ячейки, где в качестве электрода сравнения был выбран хлорид-серебряный электрод, а в качестве электролита – водный раствор $HClO_4$ ($pH = 2$), содержащий $0.2 M LiClO_4$. В ходе работы были получены циклические вольтамограммы для трех типов образцов нанопористого диоксида титана (образцы отличались размерами нанокристаллитов) при различных температурах (в интервале температур от $5^\circ C$ до $50^\circ C$ с шагом в $5^\circ C$). На рис. 1а) представлены вольтамограммы для образца с размерами нанокристаллитов в 10 нм .

Далее был проведен детальный анализ полученных вольтамограмм и вычисление по ним функции плотностей электронных состояний в нанопористом TiO_2 (рис. 1 б)) с учетом температурного размытия функции распределения. В результате вычислений удалось получить скорректированный вид этой функции и выявить ряд особенностей функции внутри запрещенной зоны TiO_2 , одни из которых связаны по-видимому с образованием поверхностных состояний, присущих данной системе пористый оксид – электролит, другие могут быть связаны с образованием таких локализованных состояний как Ti^{3+} . На рис. 1 б) стрелками отмечены особенности функции плотности состояний, связанные с данной системой.

Также показано, что функция плотности состояний имеет слабую температурную зависимость, что может быть связано с температурной зависимостью активности ионов электролита вблизи поверхности TiO₂.

Литература

[1] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, Jorge Garcia-Canjadas, J. Chem. Phys., 120, 6726 (2004).

[2] A. L. Roset, J. J. Kelly, D. Vanmaekelbergh, E. A. Meulenkamp, Phys. Rev. Lett., 89, 036801 (2002).

[3] J. Bisquert, Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 5360 (2003).

Подписи к рисункам:

Рис. 1 *a*) циклические вольтамперограммы, *б*) плотность электронных состояний

Синтез и оптические свойства коллоидных гетероструктур ядро-оболочка на основе CdTe/CdSe

Дирин Д.Н., Васильев Р.Б.

Московский государственный университет им. Ломоносова

Synthesis and optical properties of the CdTe/CdSe core-shell heterostructures

Dirin D.N., Vasil'ev R.B.

Moscow State University, Department of Materials Science.

Полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки, КТ) предоставляют новый путь регулирования ширины запрещенной зоны, основанный на варьировании размеров частиц. КТ различных полупроводниковых веществ перекрывают всю область ширин запрещенных зон от 0 до 4 эВ и находят применение в качестве лазеров, фотоэлементов, биологических меток и т.д.

В 1993 году С.В.Мургау предложил новый метод синтеза коллоидных КТ: высокотемпературный термолиз металлорганического прекурсора в координирующем растворителе три-*n*-октилфосфиноксиде. Главным достоинством этого метода является возможность получения за один синтез порядка 10¹⁸ наночастиц с высокой степенью монодисперсности. Кроме того, этот метод позволяет получать так называемые core-shell структуры, представляющие собой ядро одного полупроводника, покрытое оболочкой другого.

В данной работе предложена методика синтеза КТ CdTe исходя из олеата кадмия. В качестве стабилизатора использовалась олеиновая кислота. Также были синтезированы core-shell структуры CdTe/CdSe.

Синтезированные КТ CdTe исследованы методами УФ-ВИД-спектроскопии, люминесцентной спектроскопии и рентгеновской дифракции. Средний размер частиц составил 1,7-2,6 нм в зависимости от температуры, при которой они выращивались. КТ CdTe характеризуются люминесценцией на границе ИК и видимой областей (550-700 нм). Для core-shell структур CdTe/CdSe наблюдается смещение люминесценции в область меньших энергий относительно энергии запрещенной зоны CdTe. Ре-

зультаты УФ-ВИД-спектроскопии для core-shell структур предполагают разделение фотовозбужденной пары электрон-дырка между ядром и оболочкой. Проведенный расчет с использованием квантовомеханического моделирования показал хорошее согласие с экспериментом.

Получение теплозащитных покрытий из $ZrO_2(Y_2O_3)$ на лопатках ГТД методом MOCVD

Досовицкий Георгий Алексеевич

студент (бакалавриата) 5-го курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Obtaining of thermal barrier coatings of $ZrO_2(Y_2O_3)$ on turbine engine blades using MOCVD

Dosovitskiy Georgiy Alekseevich

fifth-year (bachelor) student

Lomonosov Moscow State University, (nycmo), (nycmo)

E-mail: george_dos@mail.ru

Ресурс авиационного двигателя газотурбинных двигателей (ГТД) чаще всего ограничивается сроком службы лопаток турбины, что происходит вследствие жестких условий эксплуатации — больших температур (до 1200°C) и существенных механических нагрузок. Снижение температуры на лопатках ГТД позволит продлить срок их службы за счет уменьшения износа, или увеличить КПД двигателя за счет повышения рабочей температуры двигателя. Для достижения этой цели можно использовать теплозащитные покрытия, которые снижают температуру поверхности детали. Таким образом, использование покрытий может дать существенный экономический выигрыш.

Для материала теплозащитных покрытий широко используется ZrO_2 легированный Y_2O_3 , благодаря его низкой теплопроводности и подходящим механическим свойствам. Наилучшими эксплуатационными характеристиками обладают покрытия с микроструктурой колончатого типа. Целью данной работы являлось получение методом MOCVD теплозащитных покрытий из $ZrO_2(Y_2O_3)$ с колончатой микроструктурой, а также поиск условий осаждения с максимальной скоростью роста покрытий. Для нанесения покрытий была создана установка MOCVD с питателем порошкового типа и нагревом образца индуктивным методом. В качестве прекурсоров использовали безводные ацетилацетонаты циркония и иттрия, которые достаточно дешевы, что очень важно при получении покрытий в промышленном масштабе. В данной работе изучали зависимость скорости роста, выхода процесса, микроструктуры и качества покрытий от условий осаждения.

В ходе работы на модельных образцах из никелевого суперсплава были получены покрытия из $ZrO_2(Y_2O_3)$ при различных условиях, таких как: температура осаждения, парциальное давление кислорода, суммарный газовый поток, скорость подачи прекурсоров, геометрия реактора. 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). Исследовано влияние температуры осаждения на микроструктуру покрытия. Показано существенное влияние геометрии газового потока в реакторе на скорость роста покрытий.

**Исследование электрофизических свойств железосодержащих наночастиц
внутри полиэтиленовой матрицы**

Доценко Иван Петрович

студент (бакалавриата) 4-го курса

Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева

**Study of electrophysical properties of iron-containing nanoparticles inside the
polyethylene matrix**

Dotsenko Ivan Petrovich

fourth-year (bachelor) student

D.I. Mendeev University of Chemical Technology of Russia, (nycto), (nycto)

E-mail: ipdotsenko@mail.ru

В настоящее время является актуальной задача создания высокотехнологичного производства радиопоглощающих материалов нового поколения с повышенным поглощением электромагнитных волн в широком диапазоне частот. Предметом интенсивных теоретических и экспериментальных исследований являются разнообразные материалы, содержащие наноразмерные объекты. Одно из основных направлений исследований – создание и изучение новых материалов на основе наночастиц металлов и их соединений. Материалы, содержащие магнитные и металлические наночастицы в полимерных матрицах, являются весьма многообещающими для создания на их основе новых радиопоглощающих материалов.

В ходе работы методом термического разложения железосодержащих соединений в раствор-расплаве полиэтилен-масло были получены материалы, представляющие собой полимерную матрицу, с внедрёнными в неё различными по составу наночастицами. Установлены размеры и состав частиц.

Были исследованы электрофизические свойства полученных нанокомпозитов в СВЧ-диапазоне в зависимости от типа наполнителя, его концентрации и дополнительной термической обработки композита. По-

казано, что для композитов, содержащих Fe_3O_4 , с ростом концентрации наполнителя увеличиваются диэлектрическая и магнитная проницаемость, растут диэлектрические и магнитные потери. Установлено, что к росту диэлектрической и магнитной проницаемости, а также к повышению магнитных и диэлектрических потерь в композите приводит как увеличение концентрации наночастиц, так и дополнительная термическая обработка уже полученных нанокомпозитов в инертной атмосфере или на воздухе. В ходе исследования были получены вольтамперные характеристики композитов, исследованы магнитные свойства образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты 04-03-32090, 04-03-32311, 04-03-32597, 05-03-32083), МНТЦ (проект 1991), «Фонда содействия отечественной науке», Программ фундаментальных исследований РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и материалов» и «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе».

Исследование взаимодействия водорода с ИМС на основе титана

Дуля М.С.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Investigation of the hydrogen interaction with IMC based on titanium.

Dulya M.S.

Moscow State University

Гидриды ИМС рассматриваются как потенциальные аккумуляторы водорода, возможность использования которого в качестве наиболее перспективного энергоносителя в настоящее время не вызывает сомнений. Представителями перспективных материалов для хранения водорода являются ИМС на основе титана со структурой фаз Лавеса в системах Ti-Mn и Ti-Cr. Основное преимущество ИМС этих систем являются: относительно небольшое время гидрирования и дегидрирования и значительная абсорбционная емкость (≈ 2 масс.%).

Сплавы системы Ti-Mn, наряду с явными преимуществами, также обладают такими недостатками как склонность к отравлению, а также и то, что практическое применение могут найти только сплавы с узким диапазоном содержания титана: 39-42 ат.% ($\text{TiMn}_{1,4}$ – $\text{TiMn}_{1,6}$). Из этого следует необходимость дальнейшего исследования и совершенствования этих сплавов путем замещения как А- (Ti) так и В- компонента (Mn). ИМС на основе системы Ti-Cr занимают особое место в ряду гидридообразующих фаз Лавеса из-за сильной зависимости процесса абсорбции от температуры и давления, и образования гидридов, нехарактерных для ИМС данного типа.

В работе было проведено исследование влияния частичного замещения титана иттрием ($Ti_{1-x}Y_xMn_2$, $Ti_{1-x}Y_xMn_{1.8}$, $Ti_{1-x}Y_xMn_{1.7}$, $x = 0.2$) и марганца медью ($TiMn_{2-x}Cu_x$ и $TiMn_{1.7-x}Cu_x$, $x = 0.2$) в сплавах Ti-Mn и частичного замещения титана ниобием ($Ti_{1-x}Nb_xCr_2$, $Ti_{1-x}Nb_xCr_{1.8}$) в сплавах Ti-Cr на структуру, фазовый состав и водородсорбционные свойства полученных сплавов.

Сплавы были приготовлены методом электродуговой плавки в атмосфере аргона с последующим отжигом в течение 240 часов при 1223 К в вакууме. Анализ образцов проводили методами рентгенофазового анализа, электронно-зондового микроанализа и электронной микроскопии.

Для ряда образцов были построены изотермы десорбции водорода в координатах давление H_2 – состав гидрида и определены термодинамические характеристики (ΔH и ΔS) реакции десорбции водорода.

Синтез упорядоченных нанонитей Ni в матрице пористого оксида алюминия

Есин Н.В.

Студент 2 курса

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
nick.yesin@gmail.com*

Synthesis of ordered Ni nanowires in porous alumina matrix

Yesin N.V.

2nd year student

*Materials Science Department, Moscow State University
nick.yesin@gmail.com*

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 настоящей работе рассматривается синтез нанонитей никеля в матрице пористого оксида алюминия. Получаемая двустадийным анодным окислением алюминия, пленка оксида алюминия обладает упорядоченной системой пор, расположенных перпендикулярно поверхности подложки. За счет ограничения реакционной зоны стенками пор данная матрица превосходно подходит для синтеза наночастиц с заданной анизотропией. Метод анодного окисления позволяет легко изменять физичес-

кие размеры темплата: диаметр получаемых пор варьируется от 10 до 200 нм, толщина пленки — от 0.5 до 50 мкм.

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 из водного раствора солей никеля (300 г/л $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 45 г/л $\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, 45 г/л H_3BO_3 , pH=4.5). Синтезированные наноконпозиты были охарактеризованы методами СЭМ, РФА, МСМ. Полученные данные свидетельствуют об образовании анизотропных наночастиц Ni, повторяющих форму матрицы.

Рост кристаллов в гелях.

Журавлев А.О.

*1 курс бакалавриата химического факультета
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
newager@mail.ru*

Crystal growth in gels

Jouravlev A.O.

*First year BS student of Chemical Department
Moscow State University
newager@mail.ru*

Качество монокристаллов и их физические свойства сильно зависят от используемого метода выращивания. Экспрессный, низкотемпературный, хотя и несколько длительный по времени, метод кристаллизации в гелях, приводит к росту кристаллов со значительно меньшим числом дефектов, чем при использовании высокотемпературных способов [1]. При этом, большинство вариаций метода не требуют сложного оборудования, тогда как образующиеся монокристаллы довольно монодисперсны и не образуют сростков.

Модельным объектом при проведении кристаллизации был выбран иодид свинца, который характеризуется довольно низкой растворимостью в полярных средах и обладает характерной яркой окраской. Вещество получали по реакции: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} = 2\text{KNO}_3 + \text{PbI}_2 \downarrow$. В качестве кристаллизационных сред использовали гели различной природы: среди них силикагели, полученные из различных прекурсоров (силикат натрия, TEOS), органические полимерные гели (полиакриламид, поливиниловый спирт), а также гели природных высокомолекулярных соединений (агар-агар, желатина). В ходе работы были подобраны условия получения наиболее стабильных гелей, выбраны оптимальные для иодида свинца параметры кристаллизационного процесса, сделаны некоторые наблюдения

и выводы о влиянии природы геля на морфологию образующихся кристаллитов. Были реализованы различные варианты эксперимента, при анализе результатов использованы методы оптической микроскопии, термического анализа.

Литература

[1] Lefaucheux F., Robert M.C. "Handbook of crystal growth" // Elsevier Science, Paris, 1994, Vol.2, 20, 1273.

Синтез и люминесцентные свойства наночастиц фторида европия

Журавлева Н.Г.

Аспирант 1 г/о

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
nata@inorg.chem.msu.ru*

The synthesis and and luminescent properties of europium fluoride nanoparticles

Zhuravleva N.G.

1st year graduate student

*Materials Science Department, Moscow State University
nata@inorg.chem.msu.ru*

В данной работе было проведено исследование возможности получения наночастиц фторида европия. 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. Для реализации квантовых выходов более 100% необходимо получение бескислородных фторидов, что является сложной задачей ввиду высокой склонности фторидов к пирогидролитическому разложению, 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.

Наночастицы $\text{EuF}_3/\text{ТОРО}$ были синтезированы методом разложения фторсодержащих комплексов европия в растворе в триоктилфосфин оксиде (ТОРО) с различной концентрацией комплекса при температурах 300–350°C. Размеры полученных частиц составляют от 3 до 15 нм.

Исследование механизма взаимодействия в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$ ***Звонов Александр Сергеевич****аспирант 1-го года**Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН***Investigation of interaction mechanism in the system $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$** ***Zvonov Alexander Sergeevich****first-year PhD student of the 1st year**Institute of Silicate Chemistry of RAS**E-mail: almjashev@isc.nw.ru*

Как известно из литературных данных [1, 2], при взаимодействии оксидов РЗЭ и кобальта, образуются преимущественно соединения состава RCoO_3 со структурой перовскита. В работе [2], изучали кинетику твердофазного синтеза RCoO_3 (R-La, Pr, Nd, Sm, Gd) на брикетированных образцах, в интервале температур 1220 - 1320°C.

Целью данной работы является выяснение механизма и существенных параметров взаимодействия оксида неодима и оксида кобальта на воздухе в интервале температур 730-900°C, поскольку в данном диапазоне Nd_2O_3 претерпевает полиморфный переход [3] и это может существенно сказываться на протекании процесса.

Исследования проводились на образцах, сформированных в таблетки, при давлении прессования 50 кгс/см². Термообработка осуществлялась в диапазоне температур 730-900°C и различном времени выдержки. Стадии процесса, такие как степень превращения продукта и фазовый состав, определяли с помощью метода порошковой дифрактометрии. Для изучения процессов протекающих в ходе термообработки применялся комплексный метод термического анализа, включающий в себя дифференциально-термический анализ и гравиметрическое исследование.

Анализ экспериментальных данных позволяет говорить о существовании трёх этапов протекания процесса во времени. Так же, показано, что образование NdCoO_3 в данном температурном диапазоне соответствует эффекту Хэдвала [4].

Литература

1. Книга М.В., Выгодский И.И., Климентович Е.Е. Взаимодействие редкоземельных оксидов La_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_2O_3 с окисью кобальта. ЖНХ, 1979, т.24, N 5, с 1171-1174

2. Петров А.В., Кропанев А.Ю. Жуковский В.М., Черепанов В.А., Иеудачина Г.К. Условия и механизм твердофазного синтеза кобальтитов РЗЭ состава RCoO_3 (R-La, Pr, Nd, Sm, Gd). - Ж. неорганической химии, 1981, т. 26, № 12, с. 3190

3. Глушкова В.Б. Полиморфизм оксидов редкоземельных элементов. "Наука", Ленинград, 1967

4. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. с 208.

Рециклинг неизбежных отходов производства резинотехнических изделий***Иванова П.Г*, Соколова М.Д *******аспирант**** кандидат технических наук**Институт неметаллических материалов СО РАН, г. Якутск, Россия**E-mail: IvPrGe@rambler.ru***Recycling of inevitable waste products of manufacture of rubber - technical products*****Ivanova P.G*, Sokolova M.D. ******* the post-graduate student**** Cand.Tech.Sci.**Institute of nonmetallic materials of the Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Yakutsk, Russia**E-mail: IvPrGe@rambler.ru*

Вторичное использование отходов резино-технических изделий (РТИ) является одной из важных материаловедческих, экономических и экологических проблем современной промышленности. Использование отходов резино-технических изделий, в виде резиновой крошки, позволяет не только организовать безотходное производство и решить экологические проблемы производства РТИ, но и в течение короткого времени понизить себестоимость получаемой продукции.

Целью данной работы является исследование важнейших эксплуатационных свойств резины на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18 с добавками резиновой крошки различной дисперсности и концентрации.

В работе представлены результаты исследований свойств бутадиен-нитрильной резины марки В-14 уплотнительного назначения, наполненной резиновой крошкой. Крошка изготовлена из облойных остатков опытно промышленного участка РТИ ИНМ СО РАН. Измельчение облойных отходов проводили на режущей мельнице фирмы "Fritsch", с использованием сит с размерами ячеек 0,25, 0,50, 0,75. Для лучшего диспергирования и совмещения резиновой крошки в резиновую смесь и ее последующей совулканизации с ней была проведена предварительная механоактивация резиновой крошки на планетарной мельнице АГО-2 в течение 2 и 5 минут. Крошку вводили на вальцах в сырую резиновую смесь в количестве 10, 20, 30 и 40 % масс

Физико-механические испытания, проведенные согласно ГОСТ 270-75 показали, что прочность резин с добавками активированной крошки лучше в среднем на 25% по сравнению с резинами, содержащими неактивированную резиновую крошку. Прочностные показатели с увеличением содержания и размера крошки в эластомерной матрице снижаются. Од-

нако данное ухудшение прочностных показателей находится в пределах требуемых норм по ТУ.

Кроме данных исследований, проведен анализ количества образующихся отходов на опытно-промышленном участке РТИ ИНМ СО РАН. В среднем за год данный участок использует 2 тонны «сырой» резиновой смеси, килограмм которой сейчас на рынке стоит в пределах от 80 до 200 рублей. На примере самых распространенных видах изделий показано, что только в виде облоя в отходы уходит от 8 до 25% резины. Используя отходы, которые образуются на производственном участке РТИ ИНМ, можно будет сэкономить порядка от 150 до 300 килограммов резины в год. В ценовом выражении это составляет порядка 50-100 тыс. рублей в год.

Таким образом, использование отходов резино-технических изделий, в виде резиновой крошки, позволяет не только организовать безотходное производство и решить экологические проблемы производства РТИ, но и в течение короткого времени понизить себестоимость получаемой продукции.

Структурно-термодинамическое исследование оксида $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ и твердых растворов $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ Ln=La, Nd.

Исаева Акмоншак Салауатовна

аспирант 2-го года

Санкт-Петербургский государственный университет

The structure - thermodynamical investigation of the oxide $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ and solid solutions $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ Ln=La, Nd.

Issayeva Akmonshak Salauatovna

second-year PhD student of the 2d year

Saint - Petersburg State University

E-mail: mir_monia@rambler.ru

Характерные для последних лет интенсивные исследования слоистых оксидных систем, содержащих редкоземельные элементы, во многом обусловлены поиском новых оксидных фаз с уникальными электрическими и магнитными свойствами. Однако не менее важной задачей не только в фундаментальном, но и практическом отношении, является исследование процесса образования и термической устойчивости соединений. Сведения о механизме формирования оксидов необходимы для разработки технологических процессов синтеза керамических материалов на их основе. Информация о структуре сложных оксидов и их твердых растворах важна при рассмотрении не только физических свойств, но и устойчивости соединений.

В настоящей работе представлены результаты исследования механизма и кинетики образования сложного оксида $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ и серии твер-

дых растворов изоморфного изовалентного замещения $(\text{Ln}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$. Исследование процессов фазообразования проводилось методом «изотермического отжига-закалки» в интервале 1200-1500°C. Непрерывный ряд твердых растворов $(\text{La}_{1-x}\text{Ho}_x)_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$ был синтезирован керамическим методом при 1500°C. При изучении структуры твердых растворов был применен метод полнопрофильного рентгеноструктурного анализа, получены структурные данные в полном объеме, включая заселенность позиций. При этом установлено, что распределение катионов Ln и Sr по двум неэквивалентным позициям постепенно изменяется от практически статистически беспорядочного (при небольшом содержании Ho) к упорядоченному с преимущественным заселением полиэдров AO_9 атомами гольмия в $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$.

В ходе термодинамического исследования определены температуры плавления оксида и твердых растворов. Получена фазовая диаграмма в системе $\text{Ho}_2\text{O}_3 - \text{SrAl}_2\text{O}_4$, компоненты которой выбраны с учетом механизма образования $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, и построены схемы фазовых отношений в квазибинарном разрезе $\text{Ho}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7 - \text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$. Исследование проводилось методами визуального термического анализа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (04-03-32176) и программы «Университеты России» (УР.06.01.317).

Квазидвумерные смешанные низшие халькогениды никеля–p-элементов 13-15 групп

Исаева Анна Анатольевна

аспирант 1-го года

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Quasi two-dimensional mixed low-valence nickel–13-15 group p-elements chalcogenides

Isaeva Anna Anatolyevna

first-year PhD student of the 1st year

Moscow State University, (nycmo), (nycmo)

E-mail: a_isaeva@mail.ru

В ходе работ, проведенных в нашей научной группе, были открыты низшие смешанные халькогениды никеля-олова [1],[2], явившиеся родоначальниками обширного класса неорганических соединений с блочной структурой: чередующимися гетерометаллическими и никель-халькогенидными слоями различного состава.

В настоящей работе в ходе систематического поиска аналогов с легкими p-металлами обнаружены восемь новых представителей данного класса: $\text{Ni}_{5.45}\text{GeSe}_2$ и $\text{Ni}_{5.68}\text{SiSe}_2$ [3], $\text{Ni}_{8.25}\text{Ge}_2\text{S}_2$ [4], « $\text{Ni}_{7-8}\text{GeS}_2$ »,

«Ni_{10-δ}Ge₂Se₂», «Ni_{7-δ}GeTe₂», «Ni_{10-δ}Si₂S₂», и «Ni_{7-δ}AsTe₂». Синтез проводился по стандартной керамической методике при температурах 500-700°C в вакуумированных кварцевых ампулах с последующей закалкой в воду. Для первых трех соединений методами химического транспорта и роста из раствора в расплаве получены монокристаллы и определены кристаллические структуры. Параметры элементарных ячеек остальных новых соединений определены индицированием по порошку. Проведенные измерения температурных зависимостей сопротивления на спрессованных текстурированных таблетках Ni_{5.45}GeSe₂ и Ni_{5.68}SiSe₂ вдоль и перпендикулярно оси прессования подтверждают наличие анизотропии проводимости в порошкообразных образцах.

Методом собирательной рекристаллизации в парах йода впервые получены пригодные для измерения анизотропии проводимости монокристаллы Ni_{5.78}SnTe₂ [2]. Полученные зависимости наглядно демонстрируют, что проводимость вдоль и перпендикулярно гетерометаллическим слоям в структуре отличается примерно в 100 раз. Эксперименты по электронной дифракции и повторный рентгеноструктурный эксперимент, проведенные на монокристаллах Ni_{5.78}SnTe₂, позволили сделать вывод о модуляций заселенности никеля в никель-халькогенидных слоях с векторами модуляции $\mathbf{q}_1 = (0.410(1), 0, 0)$ $\mathbf{q}_2 = (0, 0.410(1), 0)$ (пр. гр. I4/mmm(0-α0, α00)0.ss.mm, R₁(1st) = 6%, R₁(2nd) = 25%).

Полученные в ходе работы результаты позволяют обобщить закономерности образования, кристаллического и электронного строения, проявления физических свойств для представителей данного класса соединений.

Литература

[1] A.I. Baranov, A.A. Isaeva, L. Kloo, B.A. Popovkin. «New Metal-Rich Sulfides Ni₆SnS₂ and Ni₉Sn₂S₂ with a 2D Metal Framework: Synthesis, Crystal Structure, and Bonding». Inorg. Chem. 42 (2003), 6667-6672.

[2] A.I. Baranov, A.A. Isaeva, L. Kloo, V.A. Kulbachinskii, R.A. Lunin, V.N. Nikiforov, B.A. Popovkin. 2D Metal Slabs in New Nickel-Tin Chalcogenides Ni_{7-?}SnQ₂ (Q=Se, Te): Crystal and Electronic Structure, Chemical Bonding and Physical Properties. J. Solid State Chem. 177 (2004), 3616-3625.

[3] A.A. Isaeva, A.I. Baranov, B.A. Popovkin, L. Kloo. Ni_{5.47}GeSe₂ and Ni_{5.69}SiSe₂ — new members of block type structures Ni_{7-x}ACh₂ (A = Sn, Sb; Ch = S, Se, Te): Synthesis and crystal structures. 7-th International Workshop on High Temperature and Novel Inorganic Materials Engineering, Moscow, 2004, Book of Abstracts, P-124.

[4] А.А.Исаева, А.И.Баранов, Б.А.Поповкин. Ni₉Ge₂S₂ — новый представитель класса анизотропных блочных смешанных халькогенидов. IV Всероссийская конференция по химии кластеров, 25-29 августа 2004, Иваново. Тезисы докладов, с. 119.

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

*Иткис Д.М., Гудилин Е.А., Померанцева Е.А., Балагуров А.М.,
Третьяков Ю.Д.*

Студент 4го курса

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

itkis@inorg.chem.msu.ru

Synthesis, structure and properties of solid solution $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

*Itkis D.M., Goodilin E.A., Pomerantseva E.A., Balagourov A.M.,
Tret'yakov Yu.D.*

Fourth year student

M.V.Lomonosov's Moscow State University

itkis@inorg.chem.msu.ru

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

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

С помощью методов рентгеновской и нейтронной порошковой дифракции было показано, что в структуре $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{3-x}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ возможно антиструктурное разупорядочение атомов меди. Переход части (до 5%) атомов меди в несвойственные им октаэдрические позиции в наибольшей

степени проявляется при высоких температурах синтеза, что, видимо, связано с энтропийным фактором. В результате повышение температуры синтеза приводит к увеличению параметра элементарной ячейки и уменьшению температуры магнитного упорядочения в системе. В то же время, спекание (синтез) синтез при повышенных температурах ($\sim 950^\circ\text{C}$) способствует формированию высокоплотных образцов с размером зерен до нескольких десятков микрон, обладающих низкой пористостью и большой площадью межзеренных контактов.

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

УДК 538.652, 546.714-383

The isotope effect investigations in $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ thin films

Kartavtseva M. S.

Moscow State University.

Department of Material Sciences.

Исследование изотопного эффекта в пленках манганитов 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.

Факультет Наук о Материалах.

Манганиты $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (R - РЗЭ, А - двухвалентный катион), демонстрирующие эффект колоссального магнетосопротивления (КМС), занимают в ряду перовскитов особое место. В этих соединениях наблюдаются многие необычные физические эффекты, например, гигантский изотопический эффект, то есть изменение основного состояния из ферромагнитного металлического в антиферромагнитное диэлектрическое при замещении $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ в соединениях $(\text{LaPr})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$.

Перспектива использования замещенных манганитов в виде тонкопленочных материалов в устройствах памяти подтолкнуло к изучению свойств эпитаксиальных пленок.

В работе синтезированы тонкие эпитаксиальные пленки составов $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x)_{1-y}\text{Sr}_y\text{MnO}_3$ (где $y = 0.45$; $x = 0.13, 0.5, 0.75$), на подложках $\text{SrTiO}_3(001)$, $\text{LaAlO}_3(001)$, $\text{MgO}(001)$, $\text{ZrO}_2(111)$. Было исследовано влияние

изотопного замещения кислорода на магнитные и электрические свойства указанных составов. Для всех составов $(Nd_{1-x}Sm_x)_{1-y}Sr_yMnO_3$ наблюдается переход в низкотемпературное металлическое ферромагнитное состояние. Приложение постоянного магнитного поля и замена кислородного изотопа на более легкий приводят к росту T_{MI} и температуры ферромагнитного упорядочения. Наблюдаемый температурный гистерезис последовательно уменьшается с увеличением содержания Nd. По данным электрических и магнитных измерений была построена фазовая диаграмма, выражающая зависимость температуры перехода металл – диэлектрик от состава и приложенного магнитного поля.

В пленках $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3 / SrTiO_3(001)$, $LaAlO_3(001)$, $MgO(001)$, $ZrO_2(111)$ установлена необходимость релаксационного отжига для появления перехода металл-диэлектрик.

Пленка $Sm_{0.55}Sr_{0.45}MnO_3$ на подложке $ZrO_2(Y_2O_3)(111)$, обладающая вариантной структурой и туннельным магнетосопротивлением, подвергалась длительному изотермическому отжигу для появления перехода металл-диэлектрик. В нулевом поле для образца, содержащего изотоп ^{18}O , наблюдается подавление перехода в металлическое состояние, причем, магнитным полем 1Т удается перевести образец обратно в металлическое состояние. Во всех случаях наблюдался температурный гистерезис перехода, указывающий на возникновение магнитно-неоднородного состояния.

Трещиностойкость шпинельно-аносовитовых композиций

Кириллова Светлана Анатольевна

аспирант 1-го года

Институт Химии Силикатов РАН, СПбГУ

Cracking resistance of spinel-pseudobrookite compositions

Kirillova Svetlana Anatolievna

first-year PhD student of the 1st year

INSTITUTE OF SILICATE CHEMISTRY OF RAS

E-mail: refractory-sveta@mail.ru

Одними из важнейших показателей, определяющих ресурс высокотемпературных материалов, являются термостойкость и трещиностойкость.

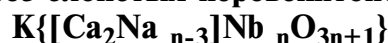
Целью настоящей работы является получение термостойких материалов на основе сочетаний магнезиальноглинозёмистой шпинели с аносовитовыми твёрдыми растворами.

Термостойкость определяли по количеству теплосмен 1300°C – вода. Потери массы образцов после 5 теплосмен не превышали 0,5%. На основе экспериментальных данных дана критериальная оценка термостойкости зернистых шпинельно-аносовитовых композиций. Критерий R^{III} , ха-

рактически характеризующий сопротивление движению разрушающей трещины, у композиций заметно выше, чем у чистой шпинели. Трещиностойкость композиций оценивали методом трёхточечного изгиба образцов с надрезом по величине K_{IC} . Методом вдавливания алмазного индентора были определены микротвердость и трещиностойкость отдельных фаз композиций.

Установлен эффект повышения K_{IC} алюмомагнезиальной шпинели с 2,3 до 5,5 МПа.м^{1/2} при её легировании ионами Ti⁴⁺ и выделении внутри кристаллов шпинели включений аносовитового твердого раствора состава Mg_{0,9}Al_{1,0}Ti_{1,9}O_{5,0}. Показано, что композиции плавленной алюмомагнезиальной шпинели с аносовитовым твёрдым раствором Mg_{0,5}Al_{1,0}Ti_{1,5}O_{5,0} обладают высоким сопротивлением движению разрушающей трещины: номинальная скорость движения разрушающей трещины 70.10⁻⁶ м/с, $K_{IC}=0,6$ МПа.м^{1/2}. Полученные результаты указывают на возможность повышения живучести композиций на основе магнезиально-глинозёмистой шпинели в условиях термомеханических нагружений при введении аносовитовой составляющей, за счет создания зон замедленного движения разрушающей трещины.

Твердофазный синтез слоистых перовскитоподобных соединений



Кириллова Светлана Анатольевна

аспирант 1-го года

Институт Химии Силикатов РАН, СПбГУ

The solid state reaction of layered perovskites of $K\{[Ca_2Na_{n-3}]Nb_nO_{3n+1}\}$

Kirillova Svetlana Anatolievna

first-year PhD student of the 1st year

INSTITUTE OF SILICATE CHEMISTRY OF RAS

E-mail: refractory-sveta@mail.ru

Фазы Диона-Якобсона наиболее близки по химическим свойствам фазам Руддлесдена-Поппера. Общая формула соединений этого класса может быть записана как $A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$, где A' - ЩЭ, А - ЩЗЭ или РЗЭ, В - пятивалентный атом, чаще всего тантал, ниобий, так например $KCa_2Nb_3O_{10}$. В структуре этих соединений перовскитоподобные слои разделены между собой слоями, в которых находятся лишь катионы ЩЭ и ЩЗЭ металлов. Фазы Диона-Якобсона сочетают в себе каталитическую активность и высокую ионную проводимость, поэтому объясним бурный рост исследований этих соединений, особенно ошутимый в последние несколько лет.

Целью настоящей работы является исследование особенностей синтеза фаз Диона-Якобсона с общей формулой $K\{[Ca_2Na_{n-3}]Nb_nO_{3n+1}\}$, где $n=[3;\infty)$, характерные для этих соединений.

В качестве исходных материалов использовались: K_2CO_3 , Nb_2O_5 , Na_2CO_3 , $CaCO_3$. Смеси реагентов, отвечающие стехиометрии ($n=3,4,5,6$), готовили путем их механического перемешивания в этиловом спирте до получения однородной мелкодисперсной массы. Образцы прессовали в виде цилиндров под давлением 480 МПа. Обжиг образцов проводился при температуре 1000°C. Качественный анализ продуктов обжига осуществлялся рентгеновским методом (РФА). Проводится исследование механизма формирования и кинетики слоистых перовскитоподобных фаз Диона-Якобсона.

Кристаллическое строение I-ой и II-ой полиморфной модификации сольвата пивалата иттрия.

Киселева Е. А.

Аспирантка ФНМ МГУ

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах, Россия

e-mail: EA_Kiseleva@mail.ru

Crystal structures of I-st and II-ond modification of yttrium pivalate solvate.

Kiseleva E. A.

PhD Student DMS MSU

Lomonosov Moscow State University, Department of Materials Science, Russia

e-mail: EA_Kiseleva@mail.ru

Способность тиметилацетатов (пивалатов) редкоземельных элементов при нагревании сублимировать в вакууме и их относительно низкая себестоимость делают эти соединения альтернативными β -дикетонатам источниками ионов РЗЭ при получении различных оксидных покрытий. В работе [1] детально изучено влияние условий синтеза на свойства пивалатных комплексов РЗЭ и установлено, что наиболее устойчивыми формами являются сольваты $MPiv_3 \cdot nHPiv$ [1], обладающие молекулярными кристаллическими решетками ($M=Ce, Nd$ [2]).

В представленной работе изучено кристаллическое строение сольвата пивалата иттрия $YPiv_3 \cdot 3HPiv$ и обнаружено существование двух полиморфных модификаций этого соединения, являющихся первым примером проявления полиморфизма пивалатами металлов. Первая модификация, кристаллизующаяся в моноклинной сингонии, $a=16.394(2)$, $b=11.948(4)$, $c=20.352(3)$ Å, $\beta=108.73(3)^\circ$, $Z=4$, пр. гр. $P2_1/n$, $R_1=0.1049$, получена взаимодействием карбоната иттрия с избытком пивалевой кислоты. Кристаллы второй модификации с параметрами $a=21.617(4)$, $b=36.559(4)$, $c=29.930(4)$ Å, $\beta=104.40(2)^\circ$, $Z=12$, также относящиеся к моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/c$, $R_1=0.0500$, образовались в результате

совместной кристаллизации пивалатов иттрия и кальция из пивалевой кислоты (Са:Y=4:1 мольн.). Молекулярные кристаллические структуры (I) и (II) построены из связанных Ван-дер-ваальсовыми силами димеров $Y_2(\mu_2-Piv)_4(Piv)_2 \cdot 6HPiv$, в которых атомы иттрия объединяются четырьмя мостиковыми бидентатными пивалатными анионами, расстояния Y–O равны 2.23–2.53 Å. Координированные атомами металла монодентатные молекулы пивалевой кислоты участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей. Между собой кристаллические структуры (I) и (II) отличаются различной упаковкой молекул $Y_2Piv_6 \cdot 6HPiv$ и центросимметричностью димеров в структуре (I) модификации.

Литература

[1] Кузьмина Н.П., Троянов С.И. и др. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. С. 538.

[2] Zoan T.A., Kuzmina N.P., Frolovskaya S.N. et al. // J. Alloys and Compounds. 1995. V. 225. P. 396.

Сравнительный анализ биоактивности материалов с использованием модельных сред

Ковалёва Е.С.

*Студентка 3 курса Факультета Наук о Материалах
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
E-mail: alenakovaleva84@mail.ru*

Comparative analysis of material bioactivity with using model conditions

Kovaleva H.S.

*Third year student of Material Science Department
Moscow State University
E-mail: alenakovaleva84@mail.ru*

В медицинской практике для восстановления костной ткани используют большое количество биоматериалов, которые в общем случае классифицируют как токсичные, инертные и биоактивные. Важной научной задачей является априорная оценка физико-химических характеристик материалов в модельных условиях (в «SBF» - растворе, который идентичен с межтканевой жидкостью по химическому составу, при 37°C). Это позволит отобрать «удачные» биоматериалы и ранжировать их по биоактивности, не прибегая к экспериментам *in vivo* на начальном этапе.

Целью данной работы является проверка адекватности оценки биоактивности материалов в модельных средах.

Биоактивные материалы характеризуются быстрым срастанием с костной тканью посредством образования промежуточного слоя гидроксилапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГАП), образующегося:

1) по механизму растворения фосфата кальция – осаждение ГАПа;

2) за счёт осаждения гидроксилapatита на поверхности имплантата из пересыщенной межтканевой жидкости.

Поэтому количественной мерой биоактивности служила толщина слоя гидроксилapatита на поверхности различных материалов (по истечении 3-7 суток термостатирования в SBF при 37 °С). Толщину оценивали с использованием метода сканирующей электронной микроскопии: наибольшая величина слоя осажденного ГАП соответствует кремнийсодержащим фосфатам кальция. Их высокая поверхностная активность объясняется образованием на поверхности материала силанольных $-\text{SiOH}$ групп, активно участвующих в процессе минерализации интерфейса.

Объектами исследования данной работы служили материалы разной природы (для которых априори известна реакция организма): сталь (токсичный), стекло (инертный) и биокерамика (биоактивный). В ходе систематического анализа указанного ряда материалов

было показано, что модельные растворы могут использоваться для корректной оценки биоактивности материалов «in vitro».

Настоящая работа выполнялась в рамках программы поддержки ведущих научных школ России (грант НШ-2033.03.2003), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (в рамках заявки 05-03-32768), программы «Университеты России» (грант УР.06.03.006) и МНП МГУ (грант N26).

Получение $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$; ($x=0 - 0.2$) с различной химической предисторией.

Коваленко Артем Александрович
студент (бакалавриата) 1-го курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Synthesis of $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$; ($x=0 - 0.2$) by different chemical prehistories

Kovalenko Artyom Alexandrovich
first-year (bachelor) student
Lomonosov Moscow State University
E-mail: artkoval@mail.ru

Получение протон-проводящих материалов на основе BaCeO_3 представляет большой интерес как с научной, так и с технологической точек зрения. Следует отметить, что рекордными значениями протонной проводимости характеризуются твердые растворы на основе $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$.

В данной работе было проведено исследование влияния метода синтеза и степени замещения на параметры элементарной ячейки конечного сложного оксида и микроморфологию полученного вещества.

Синтез проводился несколькими методами (керамический, плав нитратов, цитратный, криохимический, соосаждение оксалатов) с целью по-

следующего исследования влияния предыстории на микроморфологию порошков и выбора оптимального способа получения.

По данным РФА полученных образцов было показано наличие одной фазы в синтезированных порошках. Для выявления зависимости параметра элементарной ячейки от степени замещения церия на иттрий была проведена съемка полученных оксидных порошков в камере Гинье.

Было показано, что синтез частично замещенного церата бария предпочтительно проводить с использованием цитратного метода и метода соосаждения оксалатов.

Исследование процесса первапорации с использованием мембран на основе полидиметилсилоксана.

Кокоулина Елена Владимировна

аспирант 1-го года

Санкт-Петербургский государственный университет,

The research of the pervaporation process using polydimethyl siloxane membranes.

Kokoulina Elena Vladimirovna

first-year PhD student of the 1st year

Saint-Petersburg State University

E-mail: e18@yandex.ru

Цель работы — поиск новых высокоселективных полимерных мембран для разделения смесей первапорацией (PV — испарение через мембрану). Задачи работы включают также физико-химическое исследование PV при разделении водно-органических смесей. Одним из перспективных и применяемых в качестве мембранного материала полимеров является полидиметилсилоксан (PDMS). Несмотря на значительное число работ, посвященных PV с использованием PDMS мембран, анализ данных показывает, что эффективность PV зачастую невысока. В частности, в случае легколетучих веществ их содержание в пермеате обычно не превышает величины, отвечающей равновесию жидкость-пар. Нами было предпринято исследование PV с мембранами также на основе PDMS, но в модифицированной форме: исследованы селективные свойства PDMS мембран с «лестничной» структурой («Лестосил») при PV растворов спиртов различной молекулярной массы. Основные эксперименты проводились для системы этанол-вода, что связано с задачей выделения этанола в биотехнологических процессах.

Мембрана изготавливалась следующим образом: навеска «Лестосила» растворялась в хлороформе, полученный раствор наносился на горизонтально расположенную пленку из целлофана. После испарения растворителя полученная пленка снималась с поверхности целлофана и использовалась в качестве мембраны. В результате экспериментов по PV уста-

новлено, что при увеличении остаточного давления пермеата содержание спирта повышалось, однако не превышало значения, отвечающего равновесию жидкость–пар. Это указывает на незначительное изменение селективности при использовании PDMS с лестничной структурой для данной смеси (содержащей низкомолекулярный спирт). В то же время можно ожидать (по нашим и литературным данным), что применение PDMS данной структуры в случае веществ с большей молекулярной массой более эффективно. В докладе также представлены результаты исследования влияния остаточного давления на параметры PV при различных составах питающего раствора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 03-03-32379). Автор благодарит научных руководителей – проф. А.М. Тойкка, доц. В.М. Кузнецова (СПбГУ), и с.н.с. Ю.П. Кузнецова (ИВС РАН).

Получение магнитных нанокompозитов на основе мезопористого диоксида кремния

Колесник И.В.

Студентка 4 курса

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Факультет Наук о Материалах.
e-mail: kolesnik@inorg.chem.msu.ru*

Preparation of magnetic nanocomposites in mesoporous silica matrix

Kolesnik I.V.

4-th year student

*Lomonosow Moscow State University, Materials Science Department
e-mail: kolesnik@inorg.chem.msu.ru*

Интерес к магнитным наноразмерным структурам связан с перспективой использования материалов на их основе при создании устройств для записи и хранения информации. Однако ферромагнитные наносистемы зачастую обладают малыми значениями температур блокировки и практически нулевой коэрцитивной силой при комнатной температуре. Синтез анизотропных наночастиц, закрепленных в матрице, позволяет не только сохранить ферромагнитные свойства при уменьшении размеров частиц, но и позволяет предотвратить их агрегацию и защитить от внешних воздействий.

Мезопористый оксид кремния является одной из наиболее перспективных матриц для получения анизотропных наночастиц благодаря системе упорядоченных цилиндрических пор, длина которых достигает 1000 нм, а диаметр можно варьировать от 2 до 50 нм. В работе предложен и успешно реализован метод синтеза анизотропных магнитных наночастиц, основанный введением $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в поры мезопористого SiO_2 с последующей химической модификацией.

Показано, что полученные нанокompозиты обладают магнитными характеристиками, соответствующими требованиям предъявляемым к магнитным носителям информации: значение коэрцитивной силы составило 250 эрстед, а намагниченность насыщения 1.2 етл/г.

Термогравиметрическое исследование кинетики окисления сплавов алюминия с лантаноидами

Корольков А. С., Стручева Н. Е., Новоженев В. А.
Алтайский государственный университет

Termogravimetric investigation of the oxidation kinetic of the Al-Ln alloys

Korolkov A.S., Strucheva N.E., Novozhenov V.A.
Altay State University

Сплавы алюминия с лантаноидами являются перспективными в качестве компонентов электронных схем, обладающих рядом интересных свойств. Целью нашей работы явилось исследование кинетики окисления сплавов РЗМ с алюминием. Кинетику окисления сплавов изучали методом термогравиметрического анализа в неизотермических условиях в атмосфере воздуха на С-дериватиографе системы F.Paulik-Z.Paulik-L.Erdey фирмы MOM (Венгрия) со скоростью нагрева 10 град/мин, чувствительность ДТА=1/3. Образец сплава представлял собой порошок с размером частиц меньше 1 мм. Выбор условий окисления определен, исходя из того, что электронные компоненты, в состав которых будут входить эти сплавы, эксплуатируются именно на воздухе. Термодинамические константы процесса окисления получены посредством обработки термограмм с помощью программы, предложенной чешскими учеными Шестаком и Шкварой. Изучение сплавов алюминия различного состава и с различными лантаноидами позволит выбрать из них наиболее устойчивые к окислению. Подобные исследования позволяют определить те температурные режимы, при которых сплавы могут эксплуатироваться без разрушения и выявить общие закономерности процесса окисления этих сплавов.

В ходе эксперимента установлено, что сплавы состава LnAl_2 , LnAl_3 окисляются в две стадии, температура начала окисления лежит в пределах 620-660 К, а кажущиеся энергии активации в пределах 100-200 кДж/моль. На первой стадии образуется защитная пленка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Эта пленка предотвращает дальнейшее окисление глубинных слоев сплава. Начало второй стадии окисления характеризуется фазовым переходом $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, сопровождающийся сжатием оксидной фазы. При этом защитные свойства пленки, образующейся в результате окисления на поверхности сплава, снижаются. Окисление сплавов состава LnAl происходит в одну стадию, температура начала окисления лежит в пределах 483-573 К, а кажущиеся энергии активации в пределах 90-130 кДж/моль. При этом сплав окисляется до конца, так как в этом случае защитная пленка оксида алюминия не образуется.

Структурные исследования мелкодисперсного углерода, полученного из твердых бытовых отходов**Крайнова Е.А. *, Авдеев М.В. *****Аспирант 3 г/о*** Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия**** Объединенный институт ядерных исследований
(ОИЯИ), Дубна, Россия
kraynova@ntp.dubna.com***Structure investigation of high-dispersed carbon obtained from solid wastes****Kraynova E.A., Avdeev M.V.***3rd year graduate student**Russian Chemical Technology Institute
Joint Institute for Nuclear Research
kraynova@ntp.dubna.com*

Результаты эколого-экономической экспертизы [1], свидетельствует о том, что все существующие технологии переработки ТБО, не удовлетворяют экономическим требованиям.

С целью повышения эффективности сортировки ТБО, в сообщении [2] был предложен способ, суть которого заключается в предварительной обработке общей массы отходов концентрированной серной кислотой. В результате предложенного способа образуется черная масса, весьма богатая углеродом. Теоретический выход чистого углерода составляет примерно 25% от общей массы отходов.

С целью использования полученной углеродной массы в различных промышленных приложениях нами проводились исследования по изучению ее структуры методом электронной микроскопии на JSM – 840 (JEOL SCANNING MICROSCOPE, ОИЯИ) и методом малоуглового рассеяния тепловых нейтронов на установках ЮМО, реактор ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна) и SANS-1, Исследовательский центр Гиестхакта (GKSS, ФРГ).

Анализ электронных снимков поверхности углеродного материала [3] и кривых рассеяния $I(q)$ свидетельствует:

- о полидисперсной структуре материала с достаточно плотной упаковкой и концентрационными неоднородностями;
- о значительных изменениях во внутренней структуре материала при различных способах удаления серной кислоты из проб углеродного материала.

Следует отметить качественное уменьшение размеров кластеров при экстракции водой. Так характерные радиусы кластеров находятся в пределах от 20 нм до 40 нм, а в пробах после нейтрализации кислоты кластеры имеют размер свыше 120 нм.

Литература.

[1] Родионов А.И., Клушин В.Н., Систер В.Г. «Технологические процессы экологической безопасности». 3-е изд., перераб. и доп. – Калуга, 2000 – 800 с.

[2] Крайнова Е.А. «Получение мелкодисперсного углерода из целлюлозосодержащих твердых бытовых отходов». // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. Том XVII, № 12, М.: РХТУ; с.47-49 (2003)

[3] Крайнова Е.А., А.И. Родионов, О.Л. Орелович «Изучение структуры мелкодисперсного углерода» // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. Том XVIII, № 6, М.: РХТУ; с.23-26 (2004)

**Коэффициенты электромеханической связи 0-3-композигов
«Сегнетопъезокерамика - полимер» со сфероидальными включениями**

Криворучко Андрей Владимирович
студент (бакалавриата) 4-го курса
Ростовский Государственный Университет

**Electromechanical coupling factors of 0-3 ferroelectric ceramic/polymer
composites with spheroidal inclusions**

Krivoruchko Andrey Vladimirovich
fourth-year (bachelor) student
Rostov State University
E-mail: kolandr@rostov.ru

Композиты на основе сегнетопъезокерамики (СПК) со структурой перовскита широко применяются в качестве элементов электромеханических преобразователей, сенсоров, актюаторов, и других пьезотехнических устройств. Важными параметрами пьезоактивных материалов вообще и пьезокомпозигов в частности являются коэффициенты электромеханической связи (КЭС), характеризующие эффективность преобразования электрической энергии в механическую и наоборот [1]. Однако до настоящего времени в литературе отсутствуют данные по совокупности КЭС, определяемых для пьезокомпозигов с конкретной связностью (0–3, 1–3, 2–2 и др.). Цель настоящей работы – на примере композигов «СПК – полимер» со связностью 0–3 проанализировать концентрационные зависимости системы КЭС для случая $\mathbf{E} \parallel \mathbf{P}_r$, где \mathbf{E} – напряженность внешнего электрического поля, \mathbf{P}_r – остаточная поляризация композита.

Эффективные упругие, пьезо- и диэлектрические константы 0–3-композигов (симметрия ∞mm) рассчитываются методом эффективного поля [2] в рамках модели сфероидального СПК включения в полимерной матрице [3], а КЭС определяются через полученные константы по формулам [1]. Рассматриваются случаи сфероидальных (вытянутых вдоль оси поляризации) и сферических включений, объемная концентрация кото-

рых не превышает 50 %. Обсуждается влияние отношения длин полуосей сфероида и электромеханических свойств СПК на немонотонное концентрационное поведение ряда КЭС. При этом в качестве СПК компонента используются составы на основе твердых растворов $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ и $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$. Проводится сравнение данных, полученных для 0–3-композигов «СПК – полимер» с пьезоактивной и пьезопассивной матрицами, а также обсуждается влияние пьезоактивности полимерной матрицы на концентрационные зависимости ряда КЭС.

Литература.

1. Физическая акустика. / Под ред. У. Мэзона. Т. 1. Ч. А. – М.: Мир, 1966. – 593 с.
2. Тополов В.Ю., Глушанин С.В. // Письма ЖТФ.- 2002.- Т. 28, № 7.- С. 38-45.
3. Глушанин С.В., Тополов В.Ю., Криворучко А.В. // Письма ЖТФ.- 2004.- Т. 30, № 20.- С. 69-75.

УДК 542.65

Синтез и анализ биоактивности карбонатсодержащего гидроксилапатита.

Кузнецов А.В. (студент 4 курса)

ak_gamma@mail.ru

Московский государственный университет им. Ломоносова

Synthesis and bioactivity analysis of carbonate- hydroxylapatite

Kuznetsov A.V.

ak_gamma@mail.ru

Materials Science Department, Moscow State University

Гидроксилапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (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 $\text{Ca}_{10-x-y/2}(\text{HPO}_4)_x(\text{CO}_3)_y(\text{PO}_4)_{6-x-y}(\text{OH})_{2-x}$. Поэтому карбонатсодержащая ГАП-керамика представляет большой интерес как материал с улучшенной биосовместимостью.

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

Задачей данной работы являлось установление количественной корреляции между уровнем искажения кристаллической решетки, вызывае-

мым примесным анионом, и растворимостью модифицированных порошков гидроксилapatита 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».

Настоящая работа выполнялась в рамках программы поддержки ведущих научных школ России (грант НШ-2033.03.2003), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (в рамках заявки 05-03-32768), программы «Университеты России» (грант УР.06.03.006) и МНП МГУ (грант N26).

Поиск новых слоистых перовскитов среди многокомпонентных оксогалогенидов висмута

Кульбакин Игорь Валерьевич

студент (бакалавриата) 2-го курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Search for new layered perovskites among multinary oxyhalides of bismuth

Kul'bakin Igor Valeryevich

second-year (bachelor) student

Moscow State University

E-mail: gosha_fnm_ig@mail.ru

Слоистые перовскиты на основе соединений висмута и родственные им оксогалогениды привлекают пристальное внимание как сверхпроводники, ионообменники, сегнетоэлектрики, ионные проводники и т.д. Последние свойства характерны для фаз Ауривиллиуса, большинство из которых кристаллизуется в нецентросимметричной структуре и испытывают фазовый переход сегнетоэлектрического типа. Их структура построена чередованием флюоритоподобных слоев $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, и перовскитоподобных (далее ППС) слоев $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ ($\text{A} = \text{Bi}, \text{PЗМ}, \text{ЩЗМ}, \text{ЩМ}$; $\text{B} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ta}, \text{W}, \text{Te}$ и т.д.) Варьирование химического состава фаз Ауривиллиуса - способ «настройки» температуры фазового перехода - ограничено невозможностью гетеровалентного замещения Bi^{3+} в слоях $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ и конечным набором катионов, заполняющих позиции В. Оптимальный путь решения этой проблемы - создание соединений со структурами, производными от фаз Ауривиллиуса, которые включают другие анионные прослойки, например, галогенидные или (что более перспективно)

металл-галогенидные. Целью работы являлась попытка поиска аналогов описанного в литературе соединения $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.6}\text{Nb}_{0.2}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, варьируя состав ППС, а также металл-галогенидных слоев и исследование их сегнетоэлектрических свойств.

Получена серия новых оксогалогенидов висмута с предсказанными структурами: $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{Q}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Z}_2$ ($\text{QZ} = \text{KBr}, \text{RbCl}, \text{RbBr}, \text{CsCl}, \text{CsBr}$) и $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.8}\text{Mo}_{0.2}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, а также $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3.8}\text{Mo}_{0.2}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{22}\text{Cl}_3$, относящийся к ранее не известному структурному типу. Их структура соответствует чередованию флюоритоподобных слоев $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$, перовскитоподобных $[\text{BiTi}_{1.8}(\text{W}/\text{Mo})_{0.2}\text{O}_7]$ и CsCl-подобных $[\text{Q}_{0.6}\text{Z}_2]$. По данным исследования методом генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ ЛИ), все полученные соединения, как и прототипные фазы Ауривиллиуса, при комнатной температуре обладают нецентросимметричной структурой. Сигнал ГВГ с температурой уменьшается и обратимо исчезает в интервале температур 680 - 750°C, что коррелирует с точкой Кюри прототипной фазы Ауривиллиуса $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ ($T_C = 730^\circ\text{C}$). $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3.8}\text{Mo}_{0.2}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{22}\text{Cl}_3$ испытывает фазовый переход при температуре несколько ниже (510°C).

В качестве одной из возможных причин немонотонной зависимости сигнала ГВГ от температуры рассматривается адсорбция воды, что интересно с точки зрения влияния на свойства окружающей среды. Исследование $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{Rb}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Br}_2$ методом диэлектрической спектроскопии выявило необычное сегнетоэлектрическое поведение. По-видимому, вещество обладает двумя сегнетоэлектрическими переходами при ≈ 340 К и ≈ 720 К, при этом в области низкотемпературного перехода наблюдается значительный гистерезис (± 50 К). Подобное поведение на текущий момент описано для немногих сегнетоэлектриков (например, для сегнетовой соли и теллурита стронция).

Предсказаны новые изоструктурные и структурно-родственные серии оксогалогенидов висмута, перспективных как возможные сегнетоэлектрики и ионные проводники, найдены первые представители, например, производные известного ионного проводника $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{5.5-y}$ ($\text{M}=\text{Ti}$).

Получение магнитных композитов, содержащих гексаферрит стронция, термической и СВЧ обработкой стёкол.

Кушнир С.Е.¹, Зайцев Д.Д.²

¹студент II курса; ²аспирант 3 г/о

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
pushnec@rambler.ru

Synthesis of SrFe₁₂O₁₉ based magnetic composites using thermal and microwave treatment of glasses.

Kushnir S.E.¹, Zaitsev D.D.²

¹second-year student; ²third-year PhD student

Moscow State University
pushnec@rambler.ru

Частицы магнитотвёрдого гексаферрита М-типа SrFe₁₂O₁₉ обладают высокими значениями коэрцитивной силы, а также устойчивы по отношению к окружающей среде. Поэтому композиты, состоящие из немагнитной матрицы и равномерно распределённых в ней частиц гексаферрита, могут быть использованы для магнитной записи. Один из способов получения подобных композитов - кристаллизация стекла. Для повышения плотности записи в устройствах, использующих такие композиты, необходимо, чтобы частицы гексаферрита были достаточно малы и анизотропны. Целью данной работы является изучение влияния способа кристаллизации и химического состава исходного стекла на форму, размер и магнитные свойства образующихся частиц.

В ходе выполнения данной работы были синтезированы стёкла трёх номинальных составов: {SrFe₁₂O₁₉+12SrB₂O₄} (I), {SrFe₁₂O₁₉+12Sr_{1.5}B₂O_{4.5}} (II), {SrFe₁₂O₁₉+12Sr₂B₂O₅} (III). Синтез стёкол проводился быстрой закалкой оксидного расплава. Синтезированные стёкла были подвергнуты термической обработке при температурах 550 - 950°C. Стёкла также были подвергнуты воздействию СВЧ излучения. Растворением стеклокерамики в уксусной кислоте были получены мелкодисперсные порошки гексаферрита стронция.

Указанные выше образцы стеклокерамики были исследованы методами рентгенофазового анализа, магнитометрии (весы Фарадея), сканирующей электронной микроскопии и дифференциального термического анализа.

С помощью рентгенофазового и дифференциального термического анализа были определены последовательности фазовых превращений, происходивших при кристаллизации стёкол.

Было показано, что коэрцитивная сила образцов с увеличением температуры термообработки в целом возрастает, достигая 6300, 4200 и 5700 эрстед для образцов составов I, II и III соответственно.

Микроструктура образцов стеклокерамики была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Было показано, что от состава стекла и способа обработки зависит размер и форма кристаллитов гексаферрита. Частицы гексаферрита, образовавшиеся при кристаллизации стекла состава II представляли собой агломераты пластинок. Такие агломераты могли иметь несколько осей лёгкого намагничивания, что облегчало процесс их перемагничивания. Как следствие, стеклокерамика данного состава характеризовалась низкими значениями коэрцитивной силы. Частицы, наблюдавшиеся в образцах стеклокерамики составов I и III, имели пластинчатую форму. С увеличением температуры отжига размер частиц гексаферрита увеличивался, при этом отношение диаметра к толщине уменьшалось для стеклокерамики состава III и не менялось в случае состава I.

Использование СВЧ обработки позволило уменьшить время синтеза стеклокерамики. В стеклокерамике состава I, полученной СВЧ обработкой стекла, частицы гексаферрита представляли собой пластины и характеризовались большим отношением диаметра к толщине, чем частицы гексаферрита, кристаллизовавшиеся в стеклокерамике, полученной термической обработкой.

Модификация эластомерных композиций активированным цеолитом

Ларионова Мария Ларионовна

аспирант 2-го года

Институт неметаллических материалов СО РАН, Якутск

Modification of elastomer compositions by actuated zeolite

Larionova Mariya Larionovna

second-year PhD student of the 2d year

Institute of nonmetallic materials, Yakutsk

E-mail: mlar@rambler.ru

Наиболее перспективным методом модификации является перевод веществ в активное состояние путем физического воздействия, например, механоактивации.

В представляемой работе метод механоактивации использован для перевода в активированное состояние цеолита с целью применения его в эластомерных композициях на основе смесей бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-18) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Активированный цеолит вводили в фазу СВМПЭ в количестве 2 масс.%, а затем - в резиновую смесь в количестве 10 масс.

Физико-механические свойства резин при растяжении определяли по ГОСТ 270-75. Результаты показали, что модификация эластомерных композиций активированным цеолитом приводит к снижению прочностных показателей до 20%, но повышают эластичность до 40%. Следует отме-

тять, что значения прочности не являются лимитирующими для уплотнительных резин, т.к. во время эксплуатации уплотнения не испытывают таких нагрузок как во время испытаний. Триботехнические испытания проводили на абразивной машине AP-40 по ГОСТ 23509-79. Износостойкость модифицированных эластомерных композиций повышается на 20%. Исследование агрессивностойкости проводили согласно ГОСТ 9.030-74 в среде гидравлические масла для авиатехники марки АМГ-10. Наблюдается снижение степени набухания до 35%. Испытание на морозостойкость проводили на испытательной машине UTS-Testsysteme GmbH по ГОСТ 408-66 при температуре минус 45°C. Коэффициент морозостойкости повышается до 15%.

Таким образом, показано, что модификации эластомерных композиций активированным цеолитом позволяет улучшить взаимодействие на границе раздела несовместимых полимеров, что привело к стабильному улучшению комплекса эксплуатационных свойств материалов на их основе.

Особенности смешанной электронно-ионной проводимости композитов $ZrO_2/(Bi_2CuO_4+xBi_2O_3)$

Лысков Н.В.

Аспирант ФНМ 2 з/о

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

lyskov@inorg.chem.msu.ru

Distinctive features of mixed electron-ionic conductivity of $ZrO_2/(Bi_2CuO_4+xBi_2O_3)$ composites

Lyskov N.V.

Post-graduate second year student of Materials Science Department

Moscow State University

lyskov@inorg.chem.msu.ru

Материалы со смешанной электронно-ионной проводимостью являются основными компонентами твердооксидных топливных элементов и электрохимических мембран. Особенностью нашего подхода к поиску новых композиций таких материалов является комбинирование фаз, одна из которых обладает электронной проводимостью, а другая — ионной. Проведенное ранее исследование электропроводности керамических композитов $Bi_2CuO_4-Bi_2O_3$ показало, что эти композиты обладают высоким уровнем кислород-ионной проводимости за счет образования при температуре эвтектики жидкоканальной зернограничной структуры, состоящей из зерен Bi_2CuO_4 (обладающих электронной проводимостью) и жидких каналов (обладающих ионной проводимостью), локализованных на границах зерен (ГЗ). Однако такой композит за счет появления жидкой фазы становится пластичным и легко деформируется при механической нагрузке. Поэтому целью этой работы явилось создание механиче-

ски прочной при температурах порядка 800°C композиционной керамики со смешанной электронно-ионной проводимостью. Указанную выше цель предполагалось достичь за счет использования в качестве электрохимической мембраны композита «диоксид циркония + смесь купрата и оксида висмута ($ZrO_2 + Bi_2CuO_4 - Bi_2O_3$)».

Электрофизическими методами (4-х контактный метод на постоянном токе, импедансная спектроскопия) исследована проводимость композитной керамики $ZrO_2/(Bi_2CuO_4 + 20 \text{ масс. \% } Bi_2O_3)$ (80, 70, 60, 50 объемных % ZrO_2) в интервале температур 660-850°C на воздухе. Полученные зависимости представляют собой совокупность четырех линейных участков с точками перегиба, отвечающим температурам 730°C, 770°C и 813°C, которые соответствуют образованию фазы со структурой $\delta - Bi_2O_3$, обладающей более высокой кислородионной проводимостью, плавлению эвтектики $Bi_2CuO_4 - Bi_2O_3$ с одновременным формированием жидкоканальной структуры и плавлению эвтектики, образованной твердым раствором $Bi_{2-x}Zr_xO_{3+x/2}$ и Bi_2CuO_4 , соответственно. Величины смешанной электронно-ионной проводимости в интервале температур 770-813°C (при которых можно говорить о существовании жидкоканальной зернограничной структуры) изменяется в интервале $10^{-3} - 10^{-1}$ ($Om^{-1} \cdot cm^{-1}$); при этом числа переноса ионов кислорода уменьшаются от 0.32 до 0.15 с увеличением температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32701a) и Фонда «Научный потенциал».

Получение порошков $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.3-1$) керамическим методом и определение границ твёрдого раствора в системе $BaCeO_3 - Y_2O_3$

Ляпина Ольга Александровна

студент (бакалавриата) 2-го курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Synthesis with the ceramic method of the $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($x = 0.3-1$) powders and investigation of the solid solution's boundary in the system $BaCeO_3 - Y_2O_3$

Lyapina Olga Aleksandrovna

second-year (bachelor) student

M.V. Lomonosov Moscow State University

E-mail: prostranstvo1986@mail.ru

Цераты бария и стронция, допированные катионами редкоземельных элементов (Y^{3+} и Gd^{3+}), являются перспективными протонными проводниками. Поэтому материалы на их основе могут применяться в качестве водородных сенсоров и твёрдых топливных элементов. Следует отметить,

что рекордными значениями протонной проводимости характеризуются твердые растворы на основе $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$. При этом влияние степени замещения на характеристики конечного материала систематически не изучались. Более того, до сих пор не существует полноценного построения фазовой диаграммы системы $\text{BaCeO}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$. В литературе встречаются упоминания о получении однофазных образцов с максимальной степенью замещения церия на иттрий 0.3. Целью данной работы является установление границы твердого раствора в системе $\text{BaCeO}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ с максимально возможным процентным содержанием Y.

Для достижения данной цели были синтезированы образцы состава $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ (где $x = 0.3 - 1$) керамическим методом синтеза и исследованы с помощью РФА. Было обнаружено, что образцы со степенью замещения до 0.5 являются однофазными. При повышении количества вводимого Y на дифрактограммах конечного оксидного порошка появляются рефлексы Y_2O_3 . Синтезировать чистую фазу $\text{BaYO}_{2.5}$ не удалось.

Для определения параметров решетки барьерных оксидов проводилась съемка синтезированных образцов в фокусирующей камере-монокроматоре. В качестве внутреннего стандарта использовался германий. Получена зависимость параметров и объема элементарной ячейки твердого раствора от степени замещения ионов церия на иттрий.

УДК 536.422+536.657

Синтез эпитаксиальных пленок никелата самария из раствора Sm-Ni-гетерометаллического прекурсора

*Макаревич Артем Михайлович
студент (бакалавриата) 3-го курса*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Synthesis of epitaxial samarium nickelate films from solution of Sm-Ni-heteronuclear precursor

*Makarevich Artyom Mihajlovich
third-year (bachelor) student
Lomonosov Moscow State University
E-mail: art24@mail.ru*

Благодаря наличию резко выраженного температурного перехода диэлектрик-металл, никелаты РЗЭ состава RNiO_3 являются перспективными материалами для изготовления различного рода болометров, датчиков и сенсоров. Основной проблемой получения никелатов РЗЭ, начиная с самария, является их термодинамическая неустойчивость. Синтез данных соединений может проводиться при повышенных давлениях кисло-

рода или в виде эпитаксиальных пленок на когерентных ориентированных подложках (эффект эпитаксиальной стабилизации).

Гетерометаллические комплексы обеспечивают высокую степень гомогенизации металлов в прекурсор, что значительно влияет на кинетику фазообразования и позволяет проводить синтез сложных оксидов в более «мягких» условиях. В данной работе на примере синтеза никелата самария изучается целесообразность сочетания комплексонатной гомогенизации и эпитаксиальной стабилизации. В качестве прекурсора выбран гетерометаллический комплекс с диэтилентриаминпентауксусной кислотой (H_5DTPA).

В ходе работы синтезирован и охарактеризован методами рентгенофлуоресцентного, элементного (С, Н, N), ИК-спектроскопического и термогравиметрического анализа комплекс $SmNiDTPA \cdot 8,5H_2O$. Синтез пленок прекурсора проводился методом накапывания раствора полученного комплекса на вращающуюся подложку. Все пленки были получены на подложках $SrTiO_3(001)$ путем трехкратного нанесения с последующей термообработкой при $450^\circ C$ в течение 30 минут после каждого нанесения. Фазообразующий отжиг проводился при температурах $500, 600, 700^\circ C$ в токе кислорода в течение 5 часов. Методом рентгенофазового анализа установлено образование фазы $SmNiO_3$ при всех указанных температурах. Таким образом, на примере синтеза фазы никелата самария доказана эффективность сочетания комплексонатной гомогенизации и эпитаксиальной стабилизации.

УДК 548.5

Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического ZrO_2 из аморфного геля $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$ и водного раствора $ZrO(NO_3)_2$

Максимов В.Д., Мескин П.Е.

Студент 3 курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

maximov@inorg.chem.msu.ru

Hydrothermal-microwave synthesis of the ZrO_2 nanocrystals from the amorphous $ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$ gel and $ZrO(NO_3)_2$ aqueous solution.

Maksimov V.D., Meskin P.E.

Moscow State University, Department of Materials Science

3rd year student

maximov@inorg.chem.msu.ru

В последнее время большое внимание уделяется разработке новых методов синтеза функциональных материалов, позволяющих снизить энер-

гозатраты и повысить скорость образования конечных продуктов. Основная цель работы – синтез нанокристаллического диоксида циркония одним из таких методов – гидротермальным-микроволновым (ГТ-МВ).

Обычным гидротермальным (ГТ) и ГТ-МВ методами при температурах $T = 150, 165$ и 180°C , давлении насыщенного пара воды $P = 0,5-1,0$ МПа и продолжительности обработки $\tau = 30$ и 60 мин из аморфного геля гидроксида циркония $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $0,25$ М раствора $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ были синтезированы нанокристаллические порошки диоксида циркония ZrO_2 (размер кристаллитов $d = 6-7$ нм) и сопоставлены их фазовый состав и физико-химические свойства, исследованные методами РФА, РГА, ПЭМ и БЭТ.

Было установлено, что при 150°C не происходит образования кристаллического ZrO_2 ни при ГТ, ни при ГТ-МВ обработке аморфного геля. При повышении температуры до 165°C при $\tau = 60$ мин происходит частичная кристаллизация геля с образованием метастабильной тетрагональной модификации $t\text{-ZrO}_2$ при использовании обоих методов. При 180°C и ГТ-МВ обработке за 60 мин происходит практически полная кристаллизация $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с образованием смеси $m\text{-ZrO}_2$ (60 %) и $t\text{-ZrO}_2$ (40 %), тогда как при ГТ обработке сохраняется значительное количество аморфной фазы, а в закристаллизовавшейся смеси фаз содержание $m\text{-ZrO}_2$ намного меньше (10 %). Т.е. микроволновое воздействие существенно ускоряет процесс кристаллизации аморфного геля и повышает содержание термодинамически стабильной модификации.

При ГТ-МВ обработке при 180°C в течение 60 мин $0,25$ М раствора $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ образуется смесь $t\text{-ZrO}_2$ (35 %) и $m\text{-ZrO}_2$ (65 %), тогда как при ГТ обработке при тех же условиях синтеза образуется исключительно $m\text{-ZrO}_2$. В этом проявляется синергетический эффект микроволнового воздействия и гидротермальной обработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32295).

Железо-бетон-полимер композиционные изделия в условиях возможной электрокоррозии

Мартынюк А.В.

*Сибирский государственный университет путей сообщения
Electrocorrosion of the Iron-concrete-polymer composite materials*

Martyniuk A.V.

Siberia State University of Railroad Department

Одной из вероятных причин преждевременного и быстрого разрушения железобетонных конструкций на электрифицированном транспорте и сооружениях электросвязи, является электрокоррозия железобетона. Проведённые нами исследования позволяют сделать вывод, что постоян-

ный электрический ток, протекающий по железобетонной конструкции, приводит к интенсивной коррозии арматуры в анодных зонах, а в катодных - к фазовым превращениям продуктов гидратации вяжущего, что может ослабить сцепление арматуры с бетоном и изменить прочностные характеристики самого бетона. Все конкурентноспособные эпоксидные порошковые полимерные составы, благодаря комплексу физико-механических, адгезионных и электрохимических свойств получаемых из них покрытий могут быть рекомендованы для защиты от возможной электрокоррозии железобетона на железнодорожном транспорте при прохождении поездов и опор контактной сети и линий электропередач.

Литература

1. Акимов Г.В. Основы учения о коррозии и защите металлов. М. 1946, 463с
2. Заренин С.В. Полимерные защитные покрытия в железобетонных конструкциях. М. 1986, 123с
3. Рыбьев И.А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ М. 1987, 309с
4. Степанова В.Ф. Проблемы долговечности железобетона. М. 1999, 107с

Синтез Pb – содержащих твердых растворов на основе SrFe₁₂O₁₉ с дополнительным гетеровалентным катионным замещением

Меледин А.А., Челпанов В.И.

студенты 1-го курса

Факультет Наук о Материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Synthesis of Pb – contained solid solutions based on SrFe₁₂O₁₉ with additional heterovalent cationic substitution

Meledin A.A., Chelpanov V.I.

1-st year students

Department of Materials Science, Lomonosov Moscow State University

Одной из важнейших характеристик магнитного материала является коэрцитивная сила, то есть индукция внешнего магнитного поля, которую нужно приложить, чтобы компенсировать индукцию магнитного поля внутри образца. Механизм перемагничивания определяется размером зерен и для зерен с размерами > 5 мкм обусловлен перемещением стенок магнитных доменов, коэрцитивная сила при этом может быть увеличена введением в материал немагнитных добавок. Можно ожидать, что для введения их в гексаферритовый материал будет эффективно образование вторых фаз при окислении свинца, изоморфно замещающего стронций или барий.

В настоящей работе был проведен синтез керамическим методом следующих твердых растворов со структурой магнетоплюмбита:

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x)_{1-y}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19-y}$ для $x = 0.1; 0.25; 0.5$ и $y = 0.1; 0.2$;

$(\text{Sr}_{1-x-y}\text{Pb}_x\text{La}_y)\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ для $x = 0.1; 0.5; 0.25$ и $y = 0.2$;

$(\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x)_{1-y}\text{Co}_{12y}\text{Fe}_{12-12y}\text{O}_{19-7y}$ для $x = 0.1; 0.25; 0.5$ и $y = 0.1$;

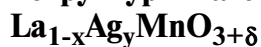
$(\text{Sr}_{1-x-y}\text{Pb}_x\text{La}_y)\text{Co}_y\text{Fe}_{12-y}\text{O}_{19}$ для $x = 0.1; 0.25; 0.5$ и $y = 0.2, 0.4$. Синтез проводился при 1100°C на воздухе, а для некоторых составов – также и при 900°C в токе азота. Фазовый состав образцов исследовался методом РФА, микроструктура и локальный элементный состав – методом растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа, магнитные свойства измерялись на весах Фарадея.

Несодержащие Co образцы после отжига при 1100°C на воздухе были не однофазны (содержали заметные количества $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), что, вероятно связано с невыгодностью восстановления части Fe (необходимого в La-содержащих образцах для компенсации заряда, в образцах $(\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x)_{1-y}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19-y}$ – для образования структур сростания). Попытка синтеза однофазных твердых растворов этих составов в азоте также не увенчалась успехом. Введение в образцы двухвалентного 3d элемента (Co) позволило значительно понизить содержание $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в образцах с малым содержанием La (твердый раствор $(\text{Sr}_{0.3}\text{Pb}_{0.5}\text{La}_{0.2})\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$ был получен однофазным), в образцах $(\text{Sr}_{1-x}\text{Pb}_x)_{1-y}\text{Co}_{12y}\text{Fe}_{12-12y}\text{O}_{19-7y}$ методами РФА и рентгеновского микроанализа было показано наличие значительного количества примеси твердого раствора на основе CoFe_2O_4 .

Окислительные (при 500°C на воздухе) отжиги $(\text{Sr}_{0.3}\text{Pb}_{0.5}\text{La}_{0.2})\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$ привели к образованию наноразмерных выделений на некоторых гранях частиц гексаферрита, что привело к изменению рентгеновского дифракционного спектра.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 05-03-32693а).

Планарные и гетеро- структуры на основе тонких пленок



Мельников О.В., д.х.н. Горбенко О.Ю.

аспирант 1 г/о

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Россия

melnikov@inorg.chem.msu.ru

Planar and hetero- structures based on the thin films $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$

Melnikov O.V., Gorbenko O.Yu.

PhD student 1st year

Lomonosov Moscow State University, Russia

melnikov@inorg.chem.msu.ru

Тонкие пленки манганитов РЗЭ со структурой перовскита могут найти применение в считывающих головках, сенсорах магнитного поля, пе-

ремещения, магнитооптических модуляторов и бесконтактных переключателей в устройствах на поверхностно-акустических волнах. Для большинства практических применений необходима не столько высокая абсолютная величина магнеторезистивного эффекта, сколько высокая чувствительность электросопротивления к слабым магнитным полям в области комнатной температуры. Ранее в наших работах была показана высокая величина магнетосопротивления в пленках манганита лантана допированного ионами серебра. Наибольшая величина эффекта достигается в магнеторезистивных пленках, обладающих нанодоменной вариантной структурой с высокоугловыми границами соприкасающихся ориентационных доменов.

Целью данной работы было повысить чувствительность электрического сопротивления тонких пленок манганита лантана – серебра к слабому магнитному полю. Для этого предложено комбинировать их в планарных и гетеро- структурах с магнитомягким ферромагнетиком. В качестве мягкого ферромагнетика использовали слой пермендюра (сплав Fe-Co-V с большой магнитной индукцией).

Планарные и гетеро- структуры на основе пленок $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ на подложках ZrO_2 (Y_2O_3) (100) и (111) получали в несколько стадий: 1) получение тонких пленок лантан-дефицитного манганита лантана методом МОСVD ($v(\text{O}_2)=7\text{л/ч}$, $v(\text{Ar})=7\text{л/ч}$, $p(\text{общ.})=10\text{мбар}$, $T=830^\circ\text{C}$); 2) насыщение пленок серебром через пар ($T=800^\circ\text{C}$, $P(\text{O}_2)=1\text{атм}$, $t=20\text{-}30\text{ч}$); 3) создание планарных структур методом фотолитографии; 4) нанесение слоя ферромагнетика методом магнетронного напыления.

Установлено, что в планарных структурах на основе тонких пленок $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ слой магнитомягкого сплава с высокой магнитной индукцией увеличивает магнетосопротивление слоя $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ (коэффициент усиления >2 , в полях меньше 0.01 Тл , $T=77\text{К}$).

Получена гетероструктура пермендюр/(110) $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ /(111)YSZ с характеристикой, отвечающая поведению спинового клапана ($\text{MR}\approx 15\%$ при $T=77\text{К}$, $\text{MR}\approx 3\%$ при $T=300\text{ К}$, что связано с образованием высокоомного барьера на границе металл-манганит). Представляет интерес устойчивость такой структуры к деградации в условиях длительного хранения и многократных циклов переключения, что обычно является слабым местом туннельных барьеров в металлических планарных структурах.

**Механизм и кинетика образования перовскитоподобных оксидов
 $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$, $\text{LnSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$**

Миссюль Александр Борисович
студент (бакалавриата) 5-го курса
Санкт-Петербургский Государственный Университет

**Mechanism and kinetics of the perovskite-like oxides $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$,
 $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$, $\text{LnSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ formation**

Missyul Alexander Borisovich
fifth-year (bachelor) student
Saint-Petersburg State University
E-mail: abm@am10545.spb.edu

Слоистые перовскитоподобные оксиды в настоящее время вызывают большой интерес в связи с большим разнообразием проявляемых ими физических и физико-химических свойств, таких как высокотемпературная сверхпроводимость, колоссальное магнетосопротивление и т.д. Однако несмотря на значительное количество исследований, касающихся структуры и свойств таких соединений, процессы, протекающие в ходе их образования, изучены недостаточно. В то же время, хорошо известно, что во многих случаях условия образования сложных керамических соединений в значительной степени определяют их свойства. В данной работе обобщен материал, полученный авторами в ходе изучения механизма образования одного из наиболее важных классов перовскитоподобных оксидов – соединений со структурой $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, относящихся к фазам Раддлесдена-Поппера $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=2$).

Для получения информации о ходе процесса без дополнительных осложнений, связанных с изменением степени окисления элементов, содержащихся в исследуемых керамиках, были использованы алюминаты $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$. Установлено, что предпочтительным является механизм, включающий в качестве промежуточных веществ фазы Раддлесдена-Поппера с $n=\infty$ (структура перовскита) и $n=1$ (структура K_2NiF_4), а в случае их нестабильности при температурах синтеза – алюминат стронция SrAl_2O_4 (структура шпинели). В обоих случаях лимитирующей оказывается последняя стадия процесса.

Дальнейшие исследования проводились для манганитов $\text{LnSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ и ферритов $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$. В этих случаях также наиболее выгодным является протекание реакции через соединения со структурой перовскита и K_2NiF_4 , однако процесс осложняется присутствием атомов 3d-элементов, в частности изменением степеней окисления марганца, что приводит к появлению дополнительных промежуточных продуктов ($\text{Sr}_7\text{Mn}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) и изменению лимитирующей стадии реакции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (04-03-32176) и программы «Университеты России» (УР.06.01.317).

Анизотропные наночастицы никеля в пленках пористого оксида алюминия — синтез и исследование

Напольский К.С.

Студент 5 курса

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
napolsky@inorg.chem.msu.ru*

Anisotropic Ni nanoparticles based on porous alumina films — synthesis and investigation

Napolskii K.S.

5th year student

*Materials Science Department, Moscow State University
napolsky@inorg.chem.msu.ru*

Пленки оксида алюминия, получаемые анодным окислением алюминия, 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 нанофазы, сходные с условиями синтеза в одномерном нанореакторе.

Важным преимуществом данной системы является возможность синтеза многих соединений электрохимическими методами, что позволяет контролируемым образом изменять как количество осаждаемой фазы, так и 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. Полученные пленки были использованы в качестве матриц для получения сильно анизотропных магнитных наночастиц никеля. Осаждение Ni проводили электрохимическим методом из водного раствора солей никеля (300 г/л $NiSO_4 \times 6H_2O$, 45 г/л $NiCl_2 \times 6H_2O$, 45 г/л H_3BO_3 , pH=4.5).

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

Синтез и исследование нового сложного оксида $\text{Sr}_{2.25}\text{Y}_{0.75}\text{Co}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_6$ ***Напольский Филипп Сергеевич****студент (бакалавриата) 1-го курса**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова***Synthesis and study of the novel complex oxide $\text{Sr}_{2.25}\text{Y}_{0.75}\text{Co}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_6$** ***Napolsky Philipp Sergeevich****first-year (bachelor) student**Moscow State University**E-mail: philipp31@mail.ru*

Сложные оксиды кобальта с перовскитоподобной структурой обладают смешанным (электронным и кислород-ионным) типом проводимости, а также высокой каталитической активностью в процессе восстановления кислорода и могут быть использованы в качестве материалов для электродов низко- и высокотемпературных топливных ячеек, а также кислород-проницаемых мембран для отделения кислорода из газовых смесей. Недавно были синтезированы кобальтиты $\text{Sr}_3\text{RCo}_4\text{O}_{10.5}$, $\text{R}=\text{Y}$, РЗЭ с новым типом упорядочения кислородных вакансий в структуре перовскита (так называемые 314 фазы) [1]. Результаты предварительных исследований свидетельствуют о высокой каталитической активности этих соединений в процессе восстановления кислорода в щелочной топливной ячейке.

Целью настоящей работы являлся синтез новых кислороддефицитных соединений с перовскитоподобной структурой в системе $\text{Sr}_3\text{YCo}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_z$. Образцы синтезировали цитратным методом синтеза, используя в качестве исходных веществ SrCO_3 , Y_2O_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3$. Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что образования Ni-замещенной 314-фазы не происходит. На рентгенограмме были обнаружены рефлексы, которые удалось проиндексировать в тетрагональной ячейке $a \approx 3.80$, $c \approx 19.77 \text{ \AA}$. Состав новой фазы - $\text{Sr}_{2.25}\text{Y}_{0.75}\text{Co}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_6$. По предварительным данным, образование структуры происходит из-за упорядочения катионов стронция и иттрия. Атомы кобальта и никеля имеют координационное окружение в виде квадратных пирамид. Полученная фаза была исследована методами электронной дифракции, подтвердившей выбор элементарной ячейки, локального рентгеноспектрального анализа, подтвердившего катионный состав, и методом электронной микроскопии высокого разрешения.

Литература

1. S. Ya. Istomin, J. Grins, G. Svensson, O. A. Drozhzhin, V. L. Kozhevnikov, E. V. Antipov, and J. P. Attfield, Chem. Mater.; 2003; 15(21) pp.4012 – 4020

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

Овчинникова Н.С.⁽¹⁾, Юровская М.А.⁽¹⁾, Елинсон В.М.⁽²⁾, Лямин А.Н.⁽²⁾, Никитин Д.И.⁽³⁾, Пономарев Г.В.⁽⁴⁾, Морозова Ю.В.⁽⁴⁾ и Сидоров Л.Н.⁽¹⁾

4ый курс бакалавриата

⁽¹⁾ Химический факультет Московского Государственного Университета
⁽²⁾ «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, ⁽³⁾ Институт микробиологии РАН
⁽⁴⁾ Институт Медицинской Биологии
natasha@thermo.chem.msu.ru

New polymeric materials with nanostructured surface modified with organic fullerene derivatives for medical applications

Ovchinnikova N.S.⁽¹⁾, Yurovskaya M.A.⁽¹⁾, Elinson V.M.⁽²⁾, Lyamin A.N.⁽²⁾, Nikitin D.I.⁽³⁾, Ponomarev G.V.⁽⁴⁾, Morozova Yu.V.⁽⁴⁾, and Sidorov L.N.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Department of Chemistry, Moscow State University, ⁽²⁾ Moscow State Aviation Technology University,
⁽³⁾ Institute of Microbiology RAS, ⁽⁴⁾ Institute of Biomedical Chemistry

Материалы с наноструктурированной поверхностью (НСП) представляют собой отдельный класс нанобиоматериалов, интерес к которым обусловлен широким спектром их возможного применения. Они востребованы, например, при формировании поверхности имплантатов, матриц и подложек для культивирования клеток, для создания медицинских препаратов и лечебных систем наружного применения и так далее. В настоящее время для модификации материалов с НСП используется широкий круг соединений.

В настоящей работе для создания новых биосистем мы впервые предлагаем использование дополнительной модификации полимеров с НСП органическими производными фуллерена, обладающих биологической активностью.

В данной работе в качестве исходных материалов для формирования НСП были выбраны полиэтилентерефталат и политетрафторэтилен. НСП на их основе формировали обработкой исходной поверхности потоками ионов химически активных или инертных газов, а также их смесей (CF₄, Ar, O₂). Модифицирование сформированных НСП производили двумя путями: нанесением пленок на основе углерода из направленных ионно-плазменных потоков паров углеводородов и магнетронным нанесением высокопористых пленок алюминия.

В качестве модельного фуллеренового модификатора был выбран фуллеропирролидин, полученный при взаимодействии C₆₀, саркозина и 2Н-тетрафенилпорфиринового альдегида по реакции Прато [1]. Нанесение его на полимеры с НСП осуществляли методом Ленгмюра-Блоджетт.

Результаты предварительных исследований показали антимикробную активность полученных материалов по отношению к *Caulobacter crescentus*, *Flectobacillus major*, *Methyobacterium organophilum*. Обнаруженное антимикробное действие новых материалов крайне перспективно, например, для создания экзодермальных перевязочных средств, консервантов для пищевых продуктов и так далее.

Литература

[1] Drovetskaya T., Reed C.A., Boyd P. "A Fullerene Porphyrin Conjugate" // Tetrahedron Letters, 1995, V. 36, N44, p. 7971

Исследование свойств керамических и пленочных мембран



Парфенова А.В.

Студент 4 курса

Московский государственный университет,

Факультет наук о материалах.

parfenova@inorg.chem.msu.ru

Investigation of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic and films membranes' properties.

Parfenova A.V.

4th year student

Moscow State University, Department of Materials Science

parfenova@inorg.chem.msu.ru

Кобальтито-ферриты со структурой перовскита, обладающие смешанной (кислород-ионной и дырочной) проводимостью являются перспективными мембранными материалами. На их основе могут быть созданы электроды в топливных элементах, устройства для выделения кислорода из воздуха, а также мембранные реакторы каталитического окисления органических веществ. Известно, что поток диффузии обратно пропорционален толщине проводящего слоя, поэтому, ставя задачу увеличения селективной проницаемости таких мембран, целесообразно получать их в виде пленок микронной толщины на пористых подложках.

В работе были получены и исследованы как керамические, так и пленочные мембраны состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF). Пленочные мембраны получали методом МОСVD на различных пористых подложках: из Al_2O_3 (средний размер пор $d=2\mu\text{m}$) и из YSZ ($d=0.145\mu\text{m}$). Было показано, что для получения газоплотных пленочных мембран необходимо проводить осаждение пленок при низких температурах (550-600°C), когда перовскитная фаза в пленке еще не формируется. Методами РФА, ТГА, дилатометрии и импедансной спектроскопии проведено исследование фазообразования и спекания BSCF. Проведены измерения кислород-

ной проницаемости полученных пленок. Показано, что селективный поток кислорода зависит от газоплотности пленки и уменьшается в процессе термообработки, последнее объясняется образованием трещин в пленке из-за разницы КТР материалов пленки и подложки. Найдены корреляции между микроструктурой образующихся трещин и разницей КТР.

**Полимерные мембраны на основе композиций
фуллерен–полифениленоксид и их транспортные характеристики**

Пенькова Анастасия Владимировна

студент (бакалавриата) 4-го курса

Санкт-Петербургский Государственный Университет, (пусто), (пусто)

Polymer membranes on the base of fullerene–polyphenylene oxide compositions and transport properties

Penkova Anastasia Vladimirovna

fourth-year (bachelor) student

Saint-Petersburg State University

E-mail: stasya84@nm.ru

Первапорация (испарение через мембрану) процесс, широко используемый в мировой практике для разделения жидких смесей. В настоящее время разработаны многочисленные типы первапорационных мембран, однако, в большинстве случаев практическое (индустриальное) применение существенно ограничено их невысокими транспортными характеристиками. Поэтому поиск новых материалов, методов и подходов в мембранной технологии представляется актуальной задачей. Одна из перспектив – мембраны на основе гибридных полимерных материалов, получаемых при включении ультра- и наночастиц в полимерную матрицу.

В работе представлены результаты исследования мембран на основе полифениленоксида (ПФО), модифицированного фуллереном C_{60} . В этой полимерной композиции образуется комплекс донорно-акцепторного типа, существенно меняющий физико-химические характеристики исходного материала (ПФО). Гомогенные мембраны получали испарением растворов ПФО и фуллерена C_{60} в толуоле на целлофановой поверхности при 40°C . Транспортные свойства были изучены при первапорации смесей, содержащих этанол, воду, уксусную кислоту и этилацетат (ЭА). Выбор исходных растворов определялся возможностью применения и значимостью первапорации как элемента совмещенного реакционно-массообменного процесса (в данном случае – синтез ЭА). При первапорации четырехкомпонентных смесей различных составов выделяется продукт, обогащенный ЭА. Первапорация двухкомпонентной смеси ЭА–вода также протекает с высокой селективностью по отношению к ЭА. В частности, при концентрации ЭА, равной 0.1 масс. доли, селективность по ЭА составила 1116. Такие высокие значения селективности не

могут быть связаны только с параметрами равновесия жидкость–пар для данной системы (равновесный пар также существенно обогащен ЭА). При первапорации смеси этанол–вода установлено, что введение добавок C_{60} в ПФО заметно увеличивает не только селективность выделения воды, но и проницаемость мембраны, что может объясняться особенностями сорбционных свойств фуллеренсодержащего полимера по отношению к воде и этанолу. В докладе также обсуждаются сравнительные характеристики мембран из чистого ПФО и ПФО, модифицированного C_{60} , закономерности изменения физико-химических свойств при введении C_{60} в полимерную матрицу.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 03-03-32379). Автор благодарит с.н.с. Г.А.Полоцкую и проф. А.М.Тойкка (кафедра химической термодинамики и кинетики СПбГУ) за помощь и консультации.

Исследование суспензий на основе бурых углей и нефтяных остатков якутских месторождений

Петрова Лира Александровна
аспирант 2-го года

Институт неметаллических материалов СО РАН

Research suspensions based on brown coals and petroleum wastes of yakut deposits

Petrova Lira Aleksandrovna
second-year PhD student of the 2d year,
Institut of nonmetallic materials
E-mail: lirakka@mail.ru

Для исследования использовался бурый уголь Кангаласского месторождения, в качестве жидкой фазы – масляная и тяжелая фракция нефти Талаканского месторождения.

Анализ полученных результатов показал, что: 1) изменение концентрации угольной пыли от 10-50 мас. % увеличивает устойчивость суспензий за счет сильного взаимодействия смолоасфальтеновых оболочек на угольных частицах между собой, причем более устойчивы углемазутные суспензии (УМзС); 2) скорость седиментации и течение углемазутных (УМС) и УМзС с увеличением температуры растет, причем для УМС эти показатели выше. Таким образом, наибольшей устойчивостью при хранении и наилучшими вязкотекучими свойствами обладают УМзС с содержанием угля 50 мас. %, обработанные при 100°C.

Синтез и свойства твердых растворов состава $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z}$; (R = La, Pr, Nd, Sm, Dy, Yb)***Петрова Ольга Сергеевна****студент (бакалавриата) 4-го курса**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова***Synthesis and properties of oxygen permeation membrane materials*****Petrova Olga Sergeevna****fourth-year (bachelor) student**MSU**E-mail: petrova_fnm@mail.ru*

Твердые растворы состава $R_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (R = La, Pr, Nd, Sm, Dy, Yb) представляют собой оксидные твердые растворы на основе аниондефицитных перовскитов типа $A_{1-x}M_xBO_{3-z}$. Особый интерес вызывает возможность использования аниондефицитных перовскитных материалов в качестве газоплотных кислородопроводящих керамических мембран для переработки природного газа в различные продукты органического синтеза. В качестве редкоземельного иона в структуре перовскита для получения удовлетворительных функциональных свойств часто используется ион лантана. В тоже время, в литературе практически отсутствуют работы, в которых были бы синтезированы вещества с участием ионов других редкоземельных элементов.

В связи с этим, цель данной работы – синтез и свойства твердых растворов состава $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Yb).

В ходе работы была отработана методика синтеза однофазных образцов твердых растворов состава $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z}$ (R = La, Pr, Nd, Sm), позволяющая снизить температуру спекания на 200°C и продолжительность спекания до трех часов.

По данным рентгенофазового анализа образцов данного состава, было установлено, что твердый раствор состава $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ имеют тетрагональную структуру, а образцы $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (R = Pr, Nd, Sm) – гексагональную.

Анализ микрофотографий образцов однофазных аниондефицитных перовскитов, спеченных при четырех различных температурах показывает, что оптимальная температура для получения плотной керамики 1175°C.

Изучены процессы деградации замещенных кобальтитов стронция методом потенциометрического титрования в водной среде, а также процессы деградации твердых растворов состава $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z}$ (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu) в атмосфере CO₂ (H₂O) (продуктов реакций, протекающих на рабочей поверхности мембраны при конверсии метана) при T = 900°C.

Исследованы каталитические свойства твердых растворов состава $R_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z}$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu$) при разложении метанола ($T = 200^\circ C, 230^\circ C, 250^\circ C$). Было показано, что при $T = 250^\circ C$ происходит полное разложение метанола до CO_2 и H_2O .

Синтез наночастиц ZnO матрице мезопористого SiO_2

Петухов Дмитрий Игоревич

студент (бакалавриата) 1-го курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Synthesis of the ZnO nanoparticles in mesoporous silica matrix.

Petukhov Dmitry Igorevich

first-year (bachelor) student

MSU,

E-mail: dr-metal@yandex.ru

Оксид цинка обладает рядом уникальных физико-химических, механических и биологических свойств. Кроме того, ZnO является полупроводником с хорошими люминесцентными свойствами, в связи с чем, большой интерес представляют его оптические свойства.

Следует отметить, что в большинстве опубликованных работ изучение полупроводниковых и люминесцентных свойств ZnO проводилось на монокристаллах и тонких пленках. Однако в последнее время, в связи со стремительным развитием нанохимии и нанотехнологий, все больший интерес исследователей привлекает оксид цинка в нанокристаллическом состоянии, так как уменьшение размеров частиц ZnO до нанометровых приводит к значительному увеличению интенсивности люминесценции.

В рамках данной работы были синтезированы и исследованы наноконкомпозиты, содержащие наночастицы оксида цинка в матрице мезопористого оксида кремния. Варьирование диаметра пор мезопористого SiO_2 , а значит, и размеров получаемых наночастиц ZnO осуществляли с помощью использования в качестве темплатов алкилтриметиламмоний бромидов с различной длиной углеродной цепи $(C_nH_{2n+1}(CH_3)_3Br$, где $n = 12, 14, 16, 18$). В настоящей работе рассмотрены два подхода к получению наноконкомпозитов ZnO/мезопористый SiO_2 . Первый метод заключается во внедрении гидрофобного комплекса цинка (ацетилацетоната цинка) во внутреннюю (гидрофобную) часть мицеллы композита SiO_2 /темплат путем пропитки неотожженных матриц мезопористого SiO_2 растворами $Zn(AcAc)_2$ с последующей термической модификацией композитов. Альтернативный способ состоял в прямом введении гидрофобного комплекса цинка во внутреннюю часть мицеллы жидкокристаллического темплата на начальной стадии синтеза (в растворе темплата) с последующей

поликонденсацией источника кремния – тетраэтоксисилана ($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, TEOS) – вокруг мицеллы «комплекс Zn^{2+} /темплат».

Для изучения влияния условий синтеза и последующей химической модификации нанокмполитов на свойства наночастиц ZnO полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, рентгеновской дифракции на малых углах, люминесцентной спектроскопии и спектроскопии диффузного отражения. В спектры оптического поглощения нанокмполитов присутствует значительный сдвиг края полосы поглощения в сторону б?льших энергий по сравнению с объемным ZnO. В спектрах фотолюминесценции образцов наблюдается интенсивный узкий пик испускания при 370 нм. При этом эмиссия в видимой части спектра отсутствует, что позволяет говорить о формировании практически бездефектных наночастиц ZnO.

Новое семейство бороксидных соединений как материалов для нелинейной оптики

Плачинда Павел Андреевич

студент (бакалавриата) 3-го курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

New family of boronoxide compounds as the material for nonlinear optics

Plachinda Pavel Andreevich

third-year (bachelor) student

Moscow State University

E-mail: plachinda@inorg.chem.msu.ru

Бораты являются ключевым материалом для создания конверторов лазерного излучения, способных генерировать за счет эффекта генерации второй гармоники мощный УФ лазерный поток. Уникальность боратов в этом аспекте обусловлена их прозрачностью в широком спектральном интервале, включая дальний УФ диапазон, и высокой радиационной стойкостью. Однако большинство соединений этого класса характеризуются чрезвычайно низким коэффициентом преобразования энергии первичного светового пучка во вторую гармонику, поэтому поиск бороксидных производных с высокой нелинейно-оптической восприимчивостью составляет одну из актуальных проблем современного фундаментального материаловедения. В основе этого поиска должна лежать корреляция между составом, структурой и НЛО параметрами соединений внутри различных семейств рассматриваемого класса.

В данной работе мы предприняли изучение такой взаимосвязи в семействе гептаборатов типа $\text{LaCaB}_7\text{O}_{13}$, которые до начала нашей работы были представлены лишь указанным прототипом. Выбор этого типа фаз был обусловлен схожестью состава бороксидного радикала с известным

в другом обширном семействе – борацитах с общей формулой $M_3B_7O_{13}X$ ($M = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, X = Cl, Br, I$). В соответствии с существующими теоретическими подходами именно состав и геометрия боркислородной группировки ответственны за НЛО свойства боратов.

Путем твердофазного синтеза были получены новые представители гептаборатов $LaM(II)B_7O_{13}$, содержащие в своем составе двухвалентные ионы металлов с различным типом электронной оболочки $M = Ca, Sr, Ba, Cu, Ni, Zn$. Полученные соединения были протестированы на способность к генерации второй гармоники лазерного излучения. Результаты этого исследования суммированы в таблице, откуда следует, что величины НЛО восприимчивости достаточно сильно варьируются, в зависимости от катионного состава.

CaLaB7O13	SrLaB7O13	BaLaB7O13	CuLaB7O13	NiLaB7O13	ZnLaB7O13
20	26	30	0.35	0.1	15

Таким образом, была показана перспективность использования некоторых представителей указанного семейства в качестве материалов для НЛО приложений. Более детальная трактовка НЛО свойств и сопоставления с другим семейством гептаборатов - борацитов требует знания о распределении электронной плотности, что в настоящее время находится в стадии изучения.

Исследование керамических мембран состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

Попова М.Н., Муйдинов Р.Ю., Кауль А.Р.

Студентка 3 курса

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
popova@inorg.chem.msu.ru*

Investigation of ceramic $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ membranes

M.N. Popova, R.Yu. Muysdinov, A.R. Kaul

3rd year student

*Lomonosov Moscow State University
popova@inorg.chem.msu.ru*

Сложный оксид состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) относится к перовскитам, обладающим высокой смешанной (кислород-ионной и электронной) проводимостью. Эти материалы могут быть использованы как мембраны для отделения кислорода из воздуха, в реакторах каталитического окисления органических веществ, а также в качестве электродов в топливных элементах.

Целью настоящей работы являлось измерение кислородной проницаемости через керамику на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и изучение процессов, происходящих в этом сложном оксиде при нагревании.

Методом водородного восстановления был оценен индекс кислородной нестехиометрии δ , значение которого для насыщенного кислородом ($p(\text{O}_2)=1\text{атм}$) оксида составило 2.77 ± 0.05 . Нейтронное исследование порошка при разных температурах ($20-750^\circ\text{C}$) подтвердило эту величину δ и выявило существование магнитной структуры G-типа в оксиде ниже 300°C . По данным мёссбауэровской спектроскопии (источник Fe^{57}) распределение катионов по степеням окисления можно записать следующим образом: $(\text{Ba},\text{Sr})\text{Co}_{0.48}^{(\text{IV})}\text{Co}_{0.32}^{(\text{III})}\text{Fe}_{0.05}^{(\text{IV})}\text{Fe}_{0.15}^{(\text{III})}\text{O}_{2.77}$. Методом дилатометрии был определен коэффициент термического расширения: $9.4\cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ при $100-460^\circ\text{C}$, $23.0\cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ при $460-1000^\circ\text{C}$. Методом ТГА определены значения кислородных индексов δ в различных $p(\text{O}_2)$ -Т условиях. Измерена кислородная проницаемость полученной керамики в зависимости от толщины. Показано, что в измеренном интервале толщин (1-3 мм) поток кислорода растет с уменьшением толщины керамики.

**Фторпроводящие тисонитоподобные фазы в системе
 $\text{BiF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$**

Притужалов Владимир Александрович
аспирант 1-го года

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Fluorine conductive phases in $\text{BiF}_3 - \text{BaF}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$ system

Prituzhalov Vladimir Alexandrovich
first-year PhD student of the 1st year
Lomonosov Moscow State University
E-mail: prituZh@inorg.chem.msu.ru

Среди кристаллических фаз, обладающих фторидной анионной проводимостью при относительно низких температурах ($>300^\circ\text{C}$), перспективными являются фазы со структурой типа тисонита (LaF_3). Высокая подвижность ионов фтора обусловлена наличием в структуре анионных вакансий, концентрацией которых можно управлять с помощью допирования. С этих позиций представляет интерес фторид висмута, который образует тисонитоподобные твердые растворы при гетеровалентном замещении как в катионной $\text{Ba}^{2+} \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+}$, так и в анионной подрешетках $\text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{F}^-$.

Задача настоящей работы – поиск тисонитоподобного твердого раствора в системе $\text{BiF}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$ и изучение его транспортных свойств.

Образцы тисонитоподобного твердого раствора получали методом твердофазного синтеза. Смеси исходных веществ (BiF_3 , BaF_2 , Bi_2O_3) в виде таблеток помещали в медные ампулы, которые заполняли сухим аргоном и затем заваривали. Условия отжига: температура $600 \pm 10^\circ\text{C}$, 3 часа, закалка ампулы в холодную воду.

Идентификацию фаз осуществляли методом рентгенофазового анализа. Измерения ионной проводимости выполняли методом спектроскопии комплексного импеданса.

В системе BiF_3 - Bi_2O_3 - BaF_2 впервые обнаружены и охарактеризованы три типа тисонитоподобных фаз: частично упорядоченный твердый раствор (I - высокосимметричная фаза, $\text{P6}_3/\text{mmc}$, $z=2$), неупорядоченный твердый раствор (II - низкосимметричная фаза, P3c_1 , $z=6$) и упорядоченная моноклинная фаза (III), различающиеся составом и количеством дефектов.

Проведенные исследования концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки и проводимости позволили выявить корреляции между составом, строением и свойствами тисонитоподобных фаз этой системы. Выявленные максимумы на зависимостях проводимости от состава, вероятно, как и у флюоритов, можно объяснить образованием ассоциатов дефектов (кластеров). Вероятно, кластеры, строение которых пока неизвестно, присутствуют в новой упорядоченной фазе III.

Было установлено, что влияние кислорода на транспортные свойства, проявляющееся в создании анионных вакансий и в уменьшении концентрации F^- , лишь незначительно уменьшает ионную проводимость образцов. Высказано предположение о месте размещения кислорода и анионных вакансий в структуре тисонита.

Получение нестехиометрических материалов различных составов для измерительных электродов

Прохоров И.С.¹, Леушина А.П.¹, Маханова Е.В.¹, Зломанов В.П.²

¹: *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,*

²: *Вятский государственный университет, г. Киров*

Synthesis of different compounds of nonstoichiometric materials for gauge electrodes

Prohorov I.S., Leushina A.P., Mahanova E.V., Zlomanov V.P.

Moscow State University, Vyatskiy State University

Для определения содержания свинецсодержащих газов в газовых смесях в качестве измерительных электродов использовались монохалькогениды свинца.

Для изготовления измерительных электродов были использованы PbSe и PbTe , синтезированные на кафедре неорганической химии МГУ. Перед нами стояла задача получить составы этих материалов в пределах

области гомогенности со стороны избытка халькогена. Для этого был проведён отжиг исследуемых материалов в парах свинца. Однако, как показали предварительные исследования, оптимальные составы не были достигнуты.

В настоящей работе получение оптимальных составов PbSe и PbTe проводится методом кулонометрического титрования в ячейке с твёрдым электролитом, поскольку для используемых материалов имеются надёжные кривые кулонометрического титрования, позволяющие с достаточной точностью определить нестехиометрию электродного материала.

В качестве свинецпроводящей мембраны используется твёрдоэлектролитная солевая система $\text{PbCl}_2 \div \text{CaCl}_2$ (35 мол.% CaCl_2), обладающая хорошими электролитическими свойствами. В качестве катода используется чистый свинец квалификации «о.с.ч.», в качестве анода – исследуемый монокхалькогенид свинца.

Электрохимическое изменение состава $\text{Pb}_{1 \pm \delta}\text{X}$ проводится в направлении вывода свинца путём пропускания определённого количества электричества порядка 10^{-3} Кл, что отвечает изменению массы образца $\text{Pb}_{1 \pm \delta}\text{X}$ на 10^{-7} г. Контроль состава нестехиометрической фазы проводится методом э.д.с. от момента отключения тока до установления исходных равновесных значений.

Предварительные исследования, проведённые с теллуридом свинца, показали, что при плотности тока 30 мкА/см^2 ввод и вывод свинца практически приводит к исходному состоянию, что позволяет использовать данный режим кулонометрического титрования для получения оптимальных составов $\text{Pb}_{1-\delta}\text{Te}$ для измерительных электродов.

Использование Mg-Al СДГ в качестве матриц для создания лекарств пролонгированного действия

Саполетова Н.А.

студентка 2 курса ФНМ

Московский государственный университет им.М.В. Ломоносова

nina@inorg.chem.msu.ru

The use of Mg-Al Layered Double Hydroxides as a matrix for preparation of depot pharmaceuticals

N.A. Sapoletova

Second-year student of Materials Science Department

Moscow State University

nina@inorg.chem.msu.ru

Анионзамещенные слоистые двойные гидроксиды являются перспективными матрицами для создания лекарственных препаратов пролонгированного действия. Способность слоистых гидроксидов к ионному об-

мену анионов, присутствующих в межслоевом пространстве, предполагается возможность использования биологически активных веществ (например, аспирина, витамина С, анальгина, парацетамола, анаприлина) в качестве аниона.

В настоящей работе синтезированы слоистые двойные гидроксиды с использованием ацетилсалициловой кислоты в качестве аниона с соотношением $Mg:Al=2:1$ при рН синтеза 8÷12. Полученные образцы были исследованы методами РФА, ДТА и ТГ, а также ИК-спектроскопии.

Было показано, что при изменении рН синтеза от 8 к 12 период полувыхода увеличивается, а количество ацетилсалициловой кислоты, внедряемой в качестве аниона в межслоевое пространство СДГ, уменьшается. Исходя из кинетических кривых был определен оптимальный рН синтеза СДГ, равный 11, для создания лекарственных препаратов пролонгированного действия.

Были проведены кинетические исследования высвобождения ацетилсалициловой кислоты из матрицы СДГ в искусственно созданной среде желудка (раствор HCl с рН = 1÷4) и при рН=7 для образцов с рН синтеза 8÷12. Концентрацию ацетилсалициловой кислоты измеряли методом спектрофотометрии. Исходя из кинетических данных была построена математическая модель выхода ацетилсалициловой кислоты из межслоевого пространства СДГ. Было показано, что на первой стадии происходит ионный обмен ацетилсалицилат-аниона на Cl⁻ или OH⁻ в зависимости от рН среды, и частичное растворение СДГ, а на втором этапе реакция переходит в диффузионно-контролируемый режим.

На заключительной стадии работы были проведены кинетические исследования высвобождения ацетилсалициловой кислоты из таблеток с различными связующими веществами (глюкоза, ПВС с различной молекулярной массой, крахмал). Установлено, что период полувыхода кислоты в полученных таблетках в 1,5 раза больше, чем в коммерчески доступных импортном и отечественных аспиринах.

Интеркаляция ионов Fe³⁺ в матрицу гидрогелей оксида ванадия(V)

Семененко Д.А.¹, Перышков Д.В.²

*¹Студент 1 курса, ²Аспирант 1 г/о
Московский государственный университет,
Факультет Наук о Материалах*

Intercalation of Fe³⁺ ions in the vanadium oxide gels.

Semenenko D.A.¹, Peryshkov D.V.²

*¹1st year student, ²Graduate student
Moscow State University, Department of Materials Science*

Гибридные неорганико-органические материалы на основе ксерогелей оксида ванадия(V) являются перспективными материалами, поскольку открывают возможность получения новых поколений сенсорных устройств для использования в аналитической химии, фармакологии и медицине.

В настоящей работе оптимизированы различные методики синтеза исходной матрицы геля оксида ванадия путем

- поликонденсации изополиванадатов при подкислении водных растворов метаванадата аммония или натрия,
- разложения пероксокомплексов ванадия (V) при взаимодействии кристаллического оксида ванадия с раствором перекиси водорода,
- обработки концентрированных растворов ванадата натрия ионообменными смолами.

Пленки, полученные из коллоидных растворов и ксерогелей оксида ванадия(V), имеют структуру, состоящую из слоёв с упорядоченной структурой, построенной из цепочек связанных по ребрам пентагональных пирамид ванадий-кислород. Полученные образцы были исследованы с использованием рентгенофазового анализа, оптической, электронной микроскопии, ИК спектроскопии, термического анализа. Было найдено, что использованные методы синтеза позволяют получить образцы гелей с близкой локальной структурой. Содержание воды в образцах ксерогелей составляло $\sim 15-20\%$, что соответствует диапазону составов $V_2O_5 \cdot 1.8H_2O - V_2O_5 \cdot 2.5H_2O$. Исследована интеркаляция ионов железа(III) в межслоевое пространство ксерогелей. Было установлено, что выдерживание пленок ксерогелей в водном растворе $FeCl_3$ в течение 1-3 ч. приводит к внедрению ионов Fe^{3+} в матрицу оксида ванадия(V). Изучено термическая стабильность полученных соединений и динамика процесса их кристаллизации при термическом нагреве.

Разработка технологии синтеза керамических материалов с отрицательными значениями ТКЛР

Семёнова Ю.С., Савельева А.Д., Читалов А.Г.

Владимирский Государственный университет

Development of the technology of the synthesis of ceramics with negative thermal expansion.

Semenova Yu.S., Savel'eva A.D., Chitalov A.G.

Vladimir State University

В технической литературе для синтеза литиевых алюмосиликатов (ЛАС) с отрицательными значениями ТКЛР приводятся очень широкие границы составов в системе $Li_2O - Al_2O_3 - SiO_2$ (масс%): $SiO_2 = 38...82$; $Al_2O_3 = 10...52$; $Li_2O = 36$.

Известны составы ситаллов со значениями ТКЛР $\alpha = (-0,7...14,5) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, которые синтезируются по стекольной технологии [1]. Температура варки стекол для получения ситаллов $1550...1600^\circ C$, что требует значительных расходов энергоносителей и огнеупорных материалов. Для получения изделий сложной формы исходное стекло необходимо подвергнуть тонкому помолу и формовать их горячим литьем на парафино-восковых связках.

В настоящей работе разработаны составы ЛАС, получаемые методами обычной керамической технологии. Фазовый состав этих материалов представлен β – сподуменом $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, кристобалитом и соединениями лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$.

В качестве сырья использовалась огнеупорная глина ЛТ – О, отходы кварцевого стекла и углекислый литий. Содержание пластичной огнеупорной глины достигало 70%, что позволяло формовать изделия не только прессованием, но и отливкой шликера в гипсовые формы. Изделия обжигались в окислительной среде при 1250°C. Измерения показали, что ТКЛР полученной керамики сохраняет отрицательные значения до 530°C, а в интервале 530...600 °C становится положительным:

$$\alpha_{50 - 200} = -17 \cdot 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\alpha_{200 - 400} = -9,9 \cdot 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\alpha_{400 - 530} = -5,3 \cdot 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\alpha_{530 - 600} = 30 \cdot 10^{-7} \cdot \text{K}^{-1}$$

Литература

[1]. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов – М.: Стройиздат, 1970. – 352с.

Разработка методики получения керамического композита $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ / $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ с колоссальным магнетосопротивлением

Сивов Р.Б.

студент 3 курса

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,

Факультет Наук о Материалах

e-mail: rsivov@mail.ru

The development of a reception technique of ceramic composite $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ / $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ with colossal magnetoresistance

Sivov R.B.

3-year student

Moscow State University,

Department of Materials Science

e-mail: rsivov@mail.ru

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. 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, поскольку механизм собственного магнетосопротивления для этих фаз отличается от традиционного, а в магнеторезистивный эффект большой вклад вносится туннельным магнетосопротивлением (ТМС). В силу указанных особенностей микроструктура образцов является одним из ключевых факторов, способствующих увеличению эффекта магнетосопротивления. Целью данного исследования являлся сравнительный анализ образцов фаз $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$, полученных как с помощью традиционного керамического метода, так и путем пиролиза аэрозолей, а также исследование физико-химических и магнитных свойств таких образцов для создания на их основе “градиентного” поликристаллического КМС-композита с откликом на изменение магнитного поля, усиленным за счет разности в температурах магнитного упорядочения и электрического сопротивления между зёрнами керамики различного химического состава.

Синтез и свойства трехмерных фотонных кристаллов $\text{HEuEDTA}:\text{SiO}_2$

А. С. Сеницкий

*Факультет наук о материалах,
Московский государственный университет, Россия*

Synthesis and properties of three-dimensional photonic crystals $\text{HEuEDTA}:\text{SiO}_2$

A.S. Sinitskii

Faculty of Materials Science, Moscow State University, Russia

В настоящее время фотонные кристаллы с центрами люминесценции представляют особый интерес, что связано с большим количеством их потенциальных применений (высокоэффективные светодиоды, низкопороговые лазеры и т.д.). В связи с этим, цель данной работы – синтез и исследование фотонных кристаллов, пропитанных комплексом HEuEDTA , люминесцентные свойства которого хорошо известны.

Сферические частицы диоксида кремния были синтезированы методом гидролиза тетраэтоксисилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ в этиловом спирте в присутствии аммиака в качестве катализатора. Для получения опалового материала использовали естественную седиментацию [1]. Полученные фотонные кристаллы SiO_2 пропитывали раствором HEuEDTA и высушивали на воздухе.

Синтезированные материалы исследовали методами оптической, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, оптической и люминесцентной спектроскопии, дифракции лазерного излучения, термогравиметрического, дифференциально-термического и рентгенофазового анализов.

Результаты исследований указывают на существенное пространственное перераспределение интенсивности люминесценции под влиянием матрицы с фотонными стоп-зонами вблизи длины волны излучения Eu^{3+} . Ожидается, что указанное влияние проявится и при изучении времени жизни возбужденных состояний Eu^{3+} в фотонном кристалле.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 04-03-39010-ГФЕН2004_а и 05-03-32778-а).

Литература

[1] A.S. Sinitskii, S.O. Klimonsky, A.V. Garshev, A.E. Primenko and Yu.D. Tretyakov «Synthesis and microstructure of silicaphotonic crystals» // Mend. Comm.4 (2004) 165-167.

Синтез гидроксилапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ методом осаждения: влияние анионов Cl^- , NO_3^- и CH_3COO^- на микроморфологию порошков.

Степук А.А., Вересов А.Г.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
alex.stepuk@mtu-net.ru*

Synthesis of hydroxylapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ via precipitation: influence of anion of calcium salt on powder micromorphology

Stepuk A.A., Veresov A.G.

*Moscow State University,
Department of Materials Science
alex.stepuk@mtu-net.ru*

Гидроксилапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) - идеальный компонент костного имплантата в плане биосовместимости и резорбируемости. Классическим способом получения ГАП является осаждение в водном растворе. В данном методе в качестве источника кальция могут быть использованы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и другие; фосфат ионы- из H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Na_2HPO_4 . Для регуляции pH раствора применяют NaOH , KOH , NH_4OH :



где $X = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$

В данной работе методом осаждения в водных растворах с использованием различных кальциевых солей были синтезированы порошки гидроксилапатита с различной микроморфологией (иглы, пластинки, равноосные частицы) со средним размером частиц менее 100 нм. Различия в размерах и форме кристаллов объясняются различной способностью анионов (хлорида, нитрата, ацетата) к адсорбции на поверхности ГАП. Термическая обработка полученных порошков при 500-700°C приводит к изменению формы частиц (например, с изотропной на игольчатую в

случае синтеза ГАП из нитрата кальция) и росту их среднего размера. Форма конечных частиц, степень их припекания в существенной степени определяются структурой первичных агрегатов.

Настоящая работа выполнялась в рамках программы поддержки ведущих научных школ России (грант НШ-2033.03.2003), а также при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (в рамках заявки 05-03-32768), программы “Университеты России” (грант УР.06.03.006) и МНП МГУ (грант N26).

Исследование морфологии поликристаллических пленок сульфида свинца

Толкушкина Ирина Сергеевна

студент (бакалавриата) 1-го курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Morphology studies of polycrystalline lead sulfide films

Tolkushkina Irina Sergeevna

first-year (bachelor) student

M.V. Lomonosov Moscow State University

E-mail: shatalova@inorg.chem.msu.ru

Поликристаллические пленки сульфида свинца являются рабочим элементом твердотельных электрохимических сенсоров для определения сероводорода в различных средах [1]. Такие сенсоры необходимы для контроля состава воздушной среды на предприятиях по добыче и переработке природного газа, нефти и железной руды, на предприятиях по переработке бытовых отходов, а также для исследования геохимических процессов в разломах земной коры и вблизи вулканов. Настоящая работа посвящена исследованию морфологии поверхности поликристаллических пленок сульфида свинца в зависимости от условий их синтеза.

Пленки PbS получали осаждением из раствора в результате взаимодействия тиомочевины с ацетатом свинца в сильнощелочной среде. В качестве подложек использовали таблетки твердого электролита $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NaSiCON). Время осаждения пленок варьировалось от 1 минуты до 3 часов при температуре 13°C. Микроструктуру пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп SUPRA 50 VP фирмы LEO (Германия), увеличение 10 К – 100 К). Обнаружено, что образование пленки начинается после выдержки подложки в реакционной среде в течение 4.5 минут. При этом на поверхности подложки образуются четко ограненные кубические кристаллиты со средним размером грани куба 50 нм. При увеличении времени осаждения размер кристаллитов увеличивается и после 3 часов составляет в среднем 1 мкм. Рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре ДРОН-3 для некоторых образцов, показал отсутствие преимущественной текстуры осажденных пленок.

Структура отдельного кристаллита была исследована методом сканирующей туннельной микроскопии (микроскоп Litscan-2, оригинальная конструкция разработана А.В.Денисовым на кафедре электрохимии химического факультета МГУ). Было обнаружено, что кристаллит представляет собой упорядоченные параллельные гребнеобразные слои. Границы между отдельными гребнями имеют достаточно протяженный характер, что может способствовать увеличению скорости транспорта адсорбированных молекул к границе раздела электрод/электролит в сенсорных устройствах на основе пленок PbS.

Литература

1. Bukun N., Dobrovolsky Y., Levchenko A., Leonova L., Osadchii E. "Electrochemical processes of H₂S detection in air and solution" // J. Solid State Electrochem., 2003, V.7, P. 122-124.

Гидротермальный синтез нанокристаллического HfO₂ из аморфного геля HfO(OH)₂ · nH₂O и водных растворов HfOCl₂

Торхов Д. С., Мескин П.Е.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Hydrothermal synthesis of the HfO₂ nanocrystals from amorphous HfO(OH)₂ · nH₂O gel and HfOCl₂ aqueous solutions.

Torhov D.S., Meskin P.E.

Moscow State University

Нанокристаллический диоксид гафния находит применение в качестве оптических и защитных покрытий, газовых сенсоров, а также сенсоров магнитного поля. В последнее время для получения нанокристаллических оксидов широко используются методы «мягкой» химии», к числу которых относится и гидротермальный метод. Однако публикации по гидротермальному синтезу диоксида гафния крайне малочисленны.

Основная цель настоящей работы – исследование фазового состава и физико-химических свойств нанокристаллических порошков HfO₂, полученных гидротермальной обработкой аморфного геля гидроксида HfO(OH)₂ · nH₂O и 0,25 М водного раствора оксихлорида гафния HfOCl₂, в зависимости от температуры (Т=150-250°С) и продолжительности гидротермальной обработки (τ = 10 мин - 24 ч) и сравнение полученных результатов с данными для ZrO₂, синтезированному из соответствующих соединений цирконии при аналогичных параметрах гидротермальной обработки.

Полученные образцы были исследованы следующими методами: рентгенофазовым анализом (РФА), рентгенографическим анализом (РГА), просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), а также методом капиллярной адсорбции азота (БЭТ).

Во всем интервале исследованных параметров синтеза как из аморфного геля $\text{HfO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ так и из водного раствора HfOCl_2 , образуется исключительно термодинамически стабильная моноклинная модификация (*m*- HfO_2 , размер кристаллитов $d = 4-20$ нм, величина удельной поверхности $S = 40-132$ м²/г). Скорость кристаллизации аморфного геля при 250°С намного выше, чем при 150°С. С повышением T и τ гидротермальной обработки размер кристаллитов d *m*- HfO_2 несколько увеличивается (соответственно величина S несколько уменьшается).

Таким образом, полученные результаты для HfO_2 показывают одновременно и сходство и различие с данными для ZrO_2 : если при гидротермальной обработке 0,25 М раствора ZrOCl_2 также образуется *m*- ZrO_2 , то аморфный гель $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в смесь моноклинной (*m*- ZrO_2) и тетрагональной (*t*- ZrO_2) модификаций, причем содержание *m*- ZrO_2 увеличивается с ростом продолжительности обработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32295).

Протонпроводящие мембраны на основе гетерополисоединений.

Треглазов И.В.1, Охрименко Д.В.2

1Московский государственный университет,

Факультет Наук о Материалах, 5 курс

2Московский Государственный университет,

Химический Факультет, 1 курс

dobr@icp.ac.ru

Protonconducting membranes based on heteropolycompounds.

Treglazov I.V., Ohrimenko D.V.

Moscow State University

dobr@icp.ac.ru

Целью настоящей работы являлся синтез мембран с высокой протонной проводимостью в широком диапазоне влажности окружающей среды и их тестирование в водородно-кислородных топливных элементах.

Были получены гомогенные прозрачные мембраны в системе поливиниловый спирт - $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$ с толщиной от 10 мкм до 1 мм и измерена их проводимость методом импедансометрии при влажности окружающей среды от 15 до 95% и температуре 0-100°С. Термическая стабильность образцов определялась методами ДТА и ДСК, особенности протонгидратной оболочки — методами колебательной спектроскопии и ЯМР.

Было показано, что полученные материалы обладают высокой термической устойчивостью (вплоть до 100 – 150 в зависимости от состава)

и высокой протонной проводимостью (Рис.1), которая зависит от температуры, влажности и состава материала.

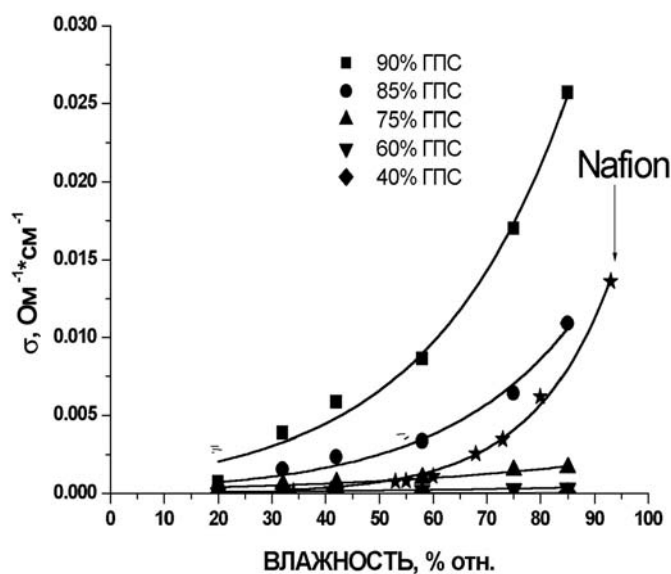


Рис.1. Зависимость проводимости от характеристики различных электродных сборок различного состава и Nafion.

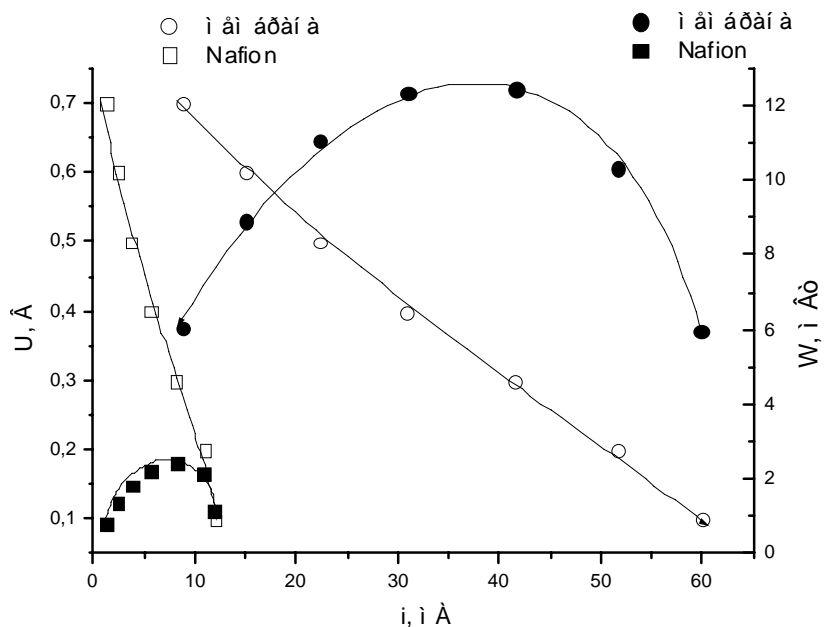


Рис. 2. Стационарные нагрузочные и мощностные влажности для мембран ГПС-ПВС при влажности 42% отн.

Показано, что гетерополианионы полностью диссоциируют в матрице при всех приведенных условиях и в тоже время все получающиеся протоны главным образом связаны с гидроксильными группами полимера

при низкой влажности и смещены к области образования гидратов при высокой влажности.

Полученные мембраны протестированы в составе топливных элементов: H_2 , Pt / мембрана / Pt, воздух и показали свою высокую эффективность (Рис.2)

Синтез магнитной стеклокерамики на основе гексаферрита стронция, легированного алюминием

Трусов Л.А., Вишняков Д. А.

Студент 4 курса

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
doccia@rambler.ru*

Synthesis of the magnetic glass-ceramic materials based on strontium hexaferrite doped with aluminium

Trusov L.A., Vishnyakov D.A.

4th year student

*Moscow State University
doccia@rambler.ru*

Гексаферрит стронция $SrFe_{12}O_{19}$ в настоящее время широко применяется в промышленности в качестве материала для постоянных магнитов. Его магнитные характеристики обусловлены относительно большим значением константы магнитной анизотропии. При этом он обладает высокой термической и химической стабильностью и сравнительно низкой стоимостью.

Одним из способов получения монодоменных частиц гексаферрита стронция, характеризующихся высокими значениями коэрцитивной силы, является кристаллизация стеклообразного оксидного прекурсора. Ранее нами было показано, что состав исходного аморфного материала сильно влияет на размер и форму частиц гексаферрита, образующихся в процессе термообработки. В настоящей работе гексаферрит стронция был синтезирован кристаллизацией стекла в системе $SrO-B_2O_3-Al_2O_3-Fe_2O_3$. Выбор оксида алюминия в качестве дополнительного компонента был обусловлен тем, что он, модифицируя свойства стекла, позволяет также замещать железо на алюминий в гексаферрите, что приводит к увеличению коэрцитивной силы материала.

В качестве исходных реагентов использовались $SrCO_3$, Fe_2O_3 , H_3BO_3 и Al_2O_3 , которые после предварительного отжига плавилась в платиновом тигле и выдерживались при температуре $1250^\circ C$ в течение 2 ч. Далее расплав закаливался между стальными валками. Полученное стекло отжигалось при температурах $650-900^\circ C$ для получения стеклокерамики. Образцы исследовались методами XRD, SEM, TEM и SQUID. Показано, что ча-

стицы гексаферрита имеют форму гексагональных пластинок с различными значениями толщины и диаметра в зависимости от условий синтеза. Коэрцитивная сила образцов достигает рекордных для подобных типов материалов величин 7800 Э.

Исследование фазообразования в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Тугова Екатерина Алексеевна
студент (бакалавриата) 6-го курса
Институт Химии Силикатов РАН, СПбГУ

Phase formation investigations of systems $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$

Tugova Ekaterina Alekseevna
sixth-year (bachelor) student
INSTITUTE OF SILICATE CHEMISTRY OF RAS
E-mail: katunchik@inbox.ru

Среди множества магнитных материалов, применяемых в технике, важное место занимают ферриты. Эти соединения известны своими уникальными электрическими и магнитными свойствами, но вопросы, связанные с выявлением зависимости механизма формирования сложных ферритов до настоящего времени не изучены.

Целью настоящей работы является изучение процессов фазообразования в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$). Основное внимание уделено механизму формирования сложных оксидов $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$, имеющих перовскитоподобную слоистую структуру.

Исследование проводилось методом отжига-заковки в интервале температур 1200–1500°C. Качественный анализ продуктов обжига определялся методом рентгенофазового анализа. Установлено, что образование оксидов $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) идет через реакцию взаимодействия LnFeO_3 и LnSrFeO_4 . Механизм образования $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ – иной, промежуточным является соединение $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

В системе $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ исследованы фазовые равновесия и построена фазовая диаграмма в частном разрезе $\text{LaFeO}_3 - \text{LaSrFeO}_4$, выбор которого обусловлен структурно-химическим механизмом формирования оксида $\text{Ln}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$.

Исследование проведено методами термического анализа (визуального политермического и ДТА) в интервале 1600–2000°C. В разрезе $\text{LaFeO}_3 - \text{LaSrFeO}_4$ установлено одно тройное соединение $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$, плавящееся с разложением при температуре 1830°C и устойчивое в субсолидусной области. Вертикаль, отвечающая соединению $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$, делит субсолидусную часть системы на два двухфазных поля: $\text{LaFeO}_3 + \text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7 + \text{LaSrFeO}_4$. Эвтектическое плавление

наблюдается при температуре 1765°C и составе 26 мол.% LaFeO₃+ 74 мол.% LaSrFeO₄.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (04-03-32176) и программы «Университеты России» (УР.06.01.317).

Разработка нового метода газофазного синтеза пленок бензоата тербия

Уточникова Валентина Владимировна

студент (бакалавриата) 2-го курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Development of the new method of vapor-phase synthesis of terbium benzoate

Utochnikova Valentina Vladimirovna

second-year (bachelor) student

Moscow State University afternamed M.V. Lomonosov

E-mail: afena@yandex.ru

В настоящее время для создания плоских цветных экранов широко применяются люминесцентные материалы. Уже созданы цветные мониторы на основе органических полимеров и комплексов некоторых s-, p-, d- элементов с органическими лигандами. Однако именно комплексы РЗЭ(III) с органическими лигандами достаточно стабильны и спектры их люминесценции содержат узкие пики, присутствие которых обусловлено переходами между энергетическими уровнями центрального иона РЗЭ(III).

Известно, что трисбензоат тербия (Tb(bz)₃) обладает достаточно высоким квантовым выходом люминесценции, но является нелетучим и практически не растворимым в большинстве органических растворителей, что исключает возможность нанесения его тонких пленок из газовой фазы или из раствора. Поэтому целью данной работы является создание нового метода газофазного осаждения пленок бензоата тербия. В основе метода лежит реакция обмена лигандами в газовой фазе между летучими соединениями тербия (TbL₃, L - лиганд) и бензойной кислотой (Hbz) с образованием на подложке трисбензоата тербия (Tb(bz)₃).

На примере реакции с дивалоилметанатом тербия доказана принципиальная возможность реализации этого метода. Осаждением из газовой фазы получены пленки Tb(bz)₃.

С целью расширить круг летучих соединений тербия, которые могут быть использованы в данном методе, был рассмотрен Tb(acac)₃Phen, который был синтезирован и охарактеризован. Задачей данного этапа работы стало усовершенствование условий синтеза для улучшения качества образующихся пленок.

Механохимический синтез наноразмерных катодных материалов на основе LiNiO_2 и $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ **Фролова Л.А.***Новосибирский государственный университет***Mechanochemical synthesis of nanoscaled cathode materials based on LiNiO_2 и $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$** **Frolova L.A.***Novosibirian state university*

LiNiO_2 - один из лучших катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов благодаря высокому рабочему напряжению, большой удельной емкости и сравнительно низкой цене. Однако его электрохимические характеристики сильно зависят от кристаллической структуры и степени стехиометрии. Введение добавок кобальта в никелат лития стабилизирует слоистую структуру в процессе работы аккумулятора. Поэтому в последнее время предпочтение отдается твердым растворам $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. Несмотря на то, что катодные материалы на основе LiNiO_2 известны и уже выпускаются, в настоящее время они вновь привлекают большое внимание в связи с возросшим интересом к наноразмерным катодным материалам для производства быстродействующих и тонкопленочных аккумуляторов. Существуют различные жидкофазные способы получения высокодисперсных материалов: золь-гель метод, соосаждение и др. Альтернативный подход к получению наноматериалов - твердофазный синтез с использованием предварительной механической активации (МА). При твердофазном синтезе $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ в качестве $\text{Ni}(\text{Co})$ -прекурсоров, как правило, используют простые оксиды. Однако, с точки зрения структурного подобия, применение двойных гидроксидов более предпочтительно. В данной работе исследовали влияние МА и природы исходных реагентов на структуру и электрохимические свойства LiNiO_2 и $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y=0,2; 0,3$). В качестве реагентов были использованы NiO , α - и β -модификации гидроксидов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y(\text{OH})_2$; LiOH и Li_2CO_3 . Показано, что применение МА на стадии синтеза приводит к получению конечных продуктов с размером частиц 100-200 нм, отличающихся более высокой степенью стехиометрии и меньшей степенью структурного разупорядочения. Наилучшие результаты наблюдаются при использовании гидроксидов лития и никеля, в особенности, α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$, обладающего более рыхлой структурой и характеризующегося наличием структурной воды. По данным электрохимических исследований наблюдается увеличение интеркаляционной емкости и улучшение структурной стабильности материалов, полученных с применением МА, по сравнению с неактивированными.

Физико-химические особенности дегидратации оксида титана, синтезированного золь-гель методом.**Хохлов П.Е.***студент 2-го курса ФНМ МГУ**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**E-mail: hohol@mail15.com***Physical and chemical features of the dehydration of the sol-gel synthesized titanium oxide****Khohlov P.E.***2nd year student**Moscow State University, Department of Materials Science*

В последнее время все большее внимание в качестве объектов исследования привлекают нанокристаллические оксидные материалы, которые обладают рядом уникальных свойств и широкими областями применения. К таким соединениям относится диоксид титана TiO_2 : благодаря своим химико-физическим свойствам он широко используется для получения газовых сенсоров, фотонных кристаллов, диэлектрической керамики, красителей и т.д. Кроме того, диоксид титана обладает уникальными фотокаталитическими свойствами.

Синтез образцов оксида титана осуществляли методом гидролиза алколюатов титана: этилата $Ti(OC_2H_5)_4$ и бутилата $Ti(OC_4H_9)_4$.

Полученные образцы диоксида титана исследовали методами рентгенофазового (РФА), термогравиметрического (ТГА), дифференциально-термического (ДТА) анализов и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Согласно результатам РФА, все синтезированные образцы оксида титана находились в рентгеноаморфном состоянии. Образование кристаллического анатаза становится заметным при $t > 400^\circ C$, при температуре $\sim 600^\circ C$ наблюдается сосуществование кристаллических анатаза и рутила, а полиморфный переход “анатаз \rightarrow рутил” полностью завершается при $800^\circ C$.

Согласно результатам ТГА, процесс дегидратации TiO_2 , синтезированного методом гидролиза алколюатов титана, практически полностью завершается в интервале температур $600-700^\circ C$ вне зависимости от использованного прекурсора.

Исходя из экспериментальных данных ТГА, были получены значения энергии активации E_a процесса дегидратации TiO_2 при различных степенях превращения α .

В интервале $0,1 \leq \alpha \leq 0,7$ величина E_a практически не изменяется и составляет $\sim 63-83$ кДж/моль – в случае оксида титана, полученного гидролизом $Ti(OEt)_4$, и $\sim 55-70$ кДж/моль – в случае оксида титана, полученного

гидролизом $Ti(OBu)_4$. При дальнейшем увеличении α величина E_a заметно возрастает и достигает $\sim 85-108$ и $77-96$ кДж/моль соответственно.

Наблюдаемое увеличение E_a при высоких степенях превращения может свидетельствовать о различном характере связи «вода – оксид титана». Отличия E_a для образцов, полученных из различных прекурсоров объясняется разной микроструктурой полученных образцов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 05-03-32778-аи 04-03-39010-ГФЕН2004_а).

Синтез и исследование новых прекурсоров калия и ниобия для получения пленок ниобата калия методом MOCVD.

Цымбаренко Дмитрий Михайлович

студент (бакалавриата) 2-го курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Obtaining and reserching of the new precursors of K and Nb for deposition the films of $KNbO_3$ by MOCVD

Tsimbarenko Dmitry Mikhaylovich

second-year (bachelor) student

Lomonosov Moscow State University

E-mail: tsimbarenko-hsms@yandex.ru

Среди большого количества известных сегнетоэлектрических материалов своими рекордными характеристиками выделяется $KNbO_3$. Его большой нелинейно-оптический, электрооптический коэффициенты делают тонкие плёнки этого материала незаменимыми для создания волноводов, материалов для генерации второй гармоники. Большой пьезоэлектрический коэффициент и константа электромеханической связи, превосходящие таковые для традиционно используемого $LiNbO_3$, обещают богатство применений в акустоэлектронике.

По многим характеристикам одним из наиболее перспективных методов получения пленок оксидных материалов со структурой перовскита является метод MOCVD. Однако применение его осложняется отсутствием надежных стабильных при хранении прекурсоров.

Проблема прекурсоров остро стоит как для металлов с малыми зарядами и большими координационными числами (щелочные, ШЗЭ), так и для металлов с большими зарядами и небольшими координационными числами (Nb, Ta).

В данной работе для стабилизации получаемых прекурсоров был применен прием разнолигандного комплексообразования. Для ниобия и тантала были получены комплексы $Nb(O-i-Pr)_4(thd)$ и $Ta(O-i-Pr)_4(thd)$, которые демонстрируют значительно большую устойчивость при хранении, нежели алкоголяты этих металлов, ранее применяемые в качестве исход-

ных летучих соединений. Для калия нами была разработана методика получения разнолигандных комплексов; в различных растворителях была получена серия аддуктов Kthd с различными N и O донорными лигандами. Для получения исходного безводного Kthd использовалась реакция обмена лигандами $[K(O-t-Bu)]_4$ с Hthd в среде абсолютного растворителя, синтез аддуктов также проводился в среде абсолютных растворителей для исключения возможности гидратации комплексов. По результатам вакуумной сублимации, большинство соединений переходят в газовую фазу количественно и демонстрируют высокую стабильность при хранении.

Работа выполняется в рамках проекта РФФИ 04-03-32670.

Эволюция микроструктуры и фазового состава керамики $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$, полученной с использованием пиролиза ультразвукового аэрозоля

Чеканова А.Е.

Студентка 2-го года магистратуры

Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова

chekanova@inorg.chem.msu.ru

Evolution of microstructure and phase composition of ceramic $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$ obtained by ultrasonic aerosol pyrolysis

Chekanova A.E.

Second-year student of Master of Science

Moscow State Academy of Fine Chemical Technology

chekanova@inorg.chem.msu.ru

Твёрдые растворы $Ca(Cu, Mn)_7O_{12}$ представляют особый класс материалов с эффектом колоссального магнетосопротивления (КМС). В отличие от классических манганитов состава $Ln_{1-x}A_xMnO_3$ (Ln – редкоземельный элемент, A – щелочноземельный элемент) собственное магнетосопротивление фаз $Ca(Cu, Mn)_7O_{12}$ не может быть объяснено в рамках зиннеровского двойного обмена, кроме того, существенный вклад в МС вносит туннельное МС, связанное с межзерненным туннелированием носителей заряда и соответственно - с микроморфологией материала.

В ходе данной работы керамические материалы состава $CaCu_xMn_{7-x}O_{12}$ ($x=0.7; 1,3$) были получены отжигом оксидных прекурсоров, приготовленных двумя различными путями. В первом случае синтез прекурсоров проводился путем пиролиза ультразвукового аэрозоля водно-нитратного раствора при температурах 750, 850 и 950°C. Второй метод включал стадии механоактивации и компактирования при повышенной температуре оксидных порошков, полученных с помощью «бу-

мажного» синтеза. Отжиг полученных оксидных прекурсоров производился в токе чистого кислорода при температуре 850°C. Для анализа физических и физико-химических характеристик образцов были использованы методы РФА, РЭМ, РСМА, измерены температурные зависимости магнитной восприимчивости.

Анализ микроструктуры порошкообразных прекурсоров, полученных методом пиролиза УЗ-аэрозоля, показал, что первоначально образуются полые сферические частицы с широким распределением по размерам (0.1-2 мкм), оболочка которых состоит из наночастиц реагентов (размер отдельных частиц ~20-50 нм). Размер сферических частиц уменьшается с повышением температуры пиролиза за счет уменьшения расстояния между частицами, формирующими оболочку. Последующий отжиг порошков в кислороде при 850°C сопровождается разрушением микросфер, перекристаллизацией с участием следов жидкости, формирующейся при плавлении остаточных нитратов, и – в конечном итоге – образованием ограненных кристаллитов игольчатой и ромбической формы размером до 2-3 мкм. Указанные процессы приводят к совершенно другой микроструктуре, если взаимодействие микросфер происходит в таблетированных образцах, обладающих большой площадью контакта между микросферами. После прессования и дополнительной термической обработки получают однофазные образцы, образованные из зерен, связанных между собой перешейками. Микроструктура материалов, полученных методом теплового прессования механоактивированных реагентов, менее однородна, а количество перешейков между зёрнами относительно невелико. Результаты измерений магнетосопротивления керамики (~10 % в полях около 1 Т при $T \sim 200$ К) показывают, что полученная микроструктура оптимальна для реализации туннельных эффектов, вносящих большой вклад в общее магнетосопротивление в данной системе.

Магнитные наноструктуры Fe, Co, Ni в матрице мезопористого оксида кремния

Чернышева М.В.

Аспирантка 1 года обучения

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

marina@inorg.chem.msu.ru

Magnetic nanostructures of Fe, Co, Ni in the mesoporous silica matrix

Chernysheva M.V.

PhD student of 1 year

Moscow State University

marina@inorg.chem.msu.ru

В связи с быстрым развитием информационных технологий в последнее время требуется создание новых устройств со сверхвысокой плотно-

стью записи информации. Наиболее перспективными на сегодняшний день являются магнитные устройства хранения информации, среди которых особое место занимают наноразмерные структуры. Однако эти системы, как правило, обладают низкими значениями температур блокировки и практически нулевой коэрцитивной силой при комнатной температуре. Возможным решением этой проблемы является создание анизотропных магнитных наночастиц, заключенных в химически инертную матрицу для предотвращения их перемещения, что также позволяет избежать агрегации наночастиц и защитить их от внешних воздействий.

Одной из наиболее перспективных матриц для получения анизотропных наночастиц является мезопористый оксид кремния ввиду возможности формирования цилиндрических пористых структур с плотнейшей гексагональной упаковкой пор, длина которых достигает 1000 нм, а диаметр можно варьировать от 2 до 50 нм. Такие структуры обладают наибольшими параметрами анизотропии среди всех известных пористых материалов и могут рассматриваться как одномерные.

Настоящая работа посвящена получению анизотропных магнитных наночастиц кобальта и никеля в объемной матрице мезопористого оксида кремния, а также наночастиц железа в эпитаксиальных пленках мезопористого SiO_2 на подложке Si (100). Синтез мезопористого SiO_2 проводили темплатным методом, т.е. поликонденсацией источника кремния тетраэтилортосиликата в присутствии темплата ПАВ, образующего жидкокристаллические фазы, в щелочной среде. Наноконкомпозиты Fe, Co, Ni/ SiO_2 получали путем пропитки композита SiO_2 /темплат неполярными комплексами железа и кобальта – $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, а также заряженными комплексами никеля – $[\text{Ni}(\text{citr})]^-$, $\text{Ni}(\text{acac})_2$, $[\text{Ni}(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]^{2+}$ с последующей их химической модификацией в токе водорода при температурах 300 – 700 °С.

Полученные наноконкомпозиты были исследованы методами химического анализа, ТГА, РФА, МУРРИ, ПЭМ, капиллярной конденсации азота при 77 К, магнитных измерений и методом рефлектометрии нейтронов. Было показано, что использование комплекса $[\text{Ni}(\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_3]^{2+}$ в качестве прекурсора никеля позволяет получить магнитные нанонити никеля в каналах мезопористой матрицы. Обнаружено, что наноконкомпозит Co/ SiO_2 , полученный при 300 °С, содержит анизотропные магнитные наночастицы кобальта, обладающие высокой коэрцитивной силой (530 Э), что делает его перспективным для использования в качестве среды записи и хранения информации. Рассмотренный метод синтеза позволяет получать наночастицы железа в пленках мезопористого оксида кремния, обладающие высокой степенью упорядочения (до 90%) одинаково ориентированных нанонитей металла в плоскости кремниевой подложки.

**Межмолекулярные поверхностные взаимодействия в системах
органоглина-жидкий кристалл.****Шайдюк Е.А.***Аспирант 2-го года**Институт Физики, Национальная академия наук Украины, (Украина)**e-mail: puchkov@iop.kiev.ua***Intermolecular surface interaction in the organoclay-liquid crystals systems****Shaydyuk Ye.A.***Post-graduate student (2nd year)**Institute of Physics, National Academy of Sciences Ukraine, Ukraine**e-mail: puchkov@iop.kiev.ua*

Композиционные системы, состоящие из нематического жидкого кристалла (НЖК) и неорганических наночастиц широко применяются в современных технологиях, например, в производстве рассеивающих дисплеев, в окнах с регулируемой прозрачностью, в устройствах записи и хранения информации. Благодаря взаимодействию между органической и неорганической компонентами композит может обладать нетипичными для каждого из них в отдельности свойствами (например, эффектом оптической памяти, стабильностью во времени, отсутствием флокуляции при переходах изотроп-нематический жидкий кристалл и т.п.) Важнейшей проблемой в этой области является выяснение механизмов межфазного взаимодействия и методов регулирования физических свойств композитов.

Данная работа посвящена изучению структуры и фазовых переходов композитов на основе НЖК 4-пентил-4'-цианобифенил (5CB) и органотфильного монтмориллонита (ММТ), а также исследованию межмолекулярных взаимодействий, происходящих в этих гетерогенных системах. Для придания поверхности глинистого минерала органотфильности исходный Na-ММТ модифицировали диоктадецилдиметиламмоний хлоридом или алкилбензилдиметиламмоний хлоридом. Исследования проводили методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, поляризационной микроскопии. Композиты получали путем смешения компонентов с добавлением ацетона (~1 %) с применением ультразвукового диспергатора. Массовая концентрация твердой компоненты (С, %) в композите варьировалась от 2 до 8 %. Установлено, что при повышении С наблюдается снижение температуры фазового перехода (Т) НЖК в изотропную фазу, что объясняется изменением структуры композита. Зависимость $T=f(C)$ имеет нелинейный характер.

Рентгеноструктурный анализ показал наличие в композитах двух типов, сэндвичеподобных НЖК-ММТ комплексов с межплоскостными расстояниями d_{001} , ~2 нм (а) и ~4 нм (б). С ростом концентрации твер-

дых частиц в композите интенсивность (I) рефлекса типа (a) комплексов уменьшается, а величины I набухших комплексов (b) увеличиваются. Таким образом, отношение $I(b)/I(a)$ изменяется в пределах 1.0–4.5.

Исследование изменений спектральных параметров полос ИК-поглощения, соответствующих колебаниям связей в молекулах ЖК (C–C с $\nu=1606$ см⁻¹, и C≡N с $\nu=2226$ см⁻¹) и колебаниям Si–O–Si связей в глинистом минерале ($\nu=465$ см⁻¹) и т.д., показало, что в изучаемых композициях происходит ван-дер-ваальсовское взаимодействие между компонентами проявляющееся в упорядочении их приповерхностных слоев.

В работе обсуждается влияние химической природы модификаторов на структуру и свойства композитов. Показано, что максимальное структурообразование наблюдается при концентрации ММТ 4 – 6 %, которое сопровождается ростом вязкости и наибольшим снижением температуры фазового перехода. Предложена модель структуры упорядочения в исследуемых композитах.

Сорбция коллагена на поверхность пористых плёнок на основе смеси полилактида и полиэтиленгликоля.

*Ю.А. Швед, Л.В. Кухарева, И.М. Зорин, Г.П. Пинаев, А.Ю. Билибин.
Санкт – Петербургский Государственный Университет*

Collagen sorption on the surface of porous films based on polylactide and polyethylenglycol mixture.

*Shved Yu.A., Kuhareva L.V., Zorin I.M., Pinaev G.P., Bilibin A.Yu.
St-Petersburg State University*

В последние годы в тканевой инженерии широко используются скаффолды - пористые полимерные материалы. Такие скаффолды используются для культивирования клеток и дальнейшего перенесения полученного субстрата с клетками на повреждённые органы и ткани. Для получения скаффолдов часто используют биodeградируемый полимер – полилактид (ПЛ). Для получения пористой плёнки в реакцию с ПЛ часто вводят второй компонент - полиэтиленгликоль (ПЭГ) в виде смеси, сополимера или блоксополимера с последующим удалением ПЭГа и формирования пористой структуры.

Но как и большинство биodeградируемых полимеров, ПЛ является гидрофобным, что неблагоприятным образом сказывается на клеточной адгезии, поскольку клетки предпочитают гидрофильные поверхности. Одним из методов модификации поверхности для улучшения ее адгезивных свойств является покрытие полимера белками внеклеточного матрикса, которые не только улучшают гидрофильность поверхности полимера, но и способствуют адгезии клеток.

Целью данной работы было получение пористых плёнок на основе смеси ПЛ и ПЭГ и модификации этих плёнок белком внеклеточного матрикса - коллагеном I.

Полученные пористые плёнки предназначались для культивирования фибробластов кожи. Поэтому были получены плёнки с размерами пор, сопоставимыми с размерами фибробластов (изменяя молекулярную массу ПЭГ). Была подобрана оптимальная концентрация раствора коллагена для пропитки пористой структуры. Раствор коллагена должен покрыть внутренние стенки пор, но не заполнить их полностью. Для улучшения сорбционной способности пористых плёнок их предварительно подвергали кислотному или щелочному гидролизу.

В данной работе были получены пористые плёнки с необходимым размером пор. Для улучшения гидрофильности поверхности полимера был сорбирован коллаген I. Количественный анализ проводили методом Лоури и нингидриновым методом. На модифицированной пористой матрице культивировались фибробласты кожи человека.

Синтез и свойства порошка ГАП, синтезированного в присутствии ПВС

Шехирев М. А.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Preparation and properties of HAP powders precipitated in presence of PVA

Shekhirev M.A.

Department of Materials Science, MSU, Moscow 119899, Russia

Гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП) является аналогом минеральной составляющей костной и зубной ткани и обладает такими свойствами как биоактивность и биосовместимость, по этой причине материалы на основе ГАП используются для создания костных и зубных имплантантов. При синтезе из растворов возможно получение порошков ГАП с размером частиц менее 100 нм. Порошковые системы с таким размером частиц обладают огромной поверхностью, которую стремятся снизить за счет самопроизвольно протекающей агрегации на стадиях сушки и высокотемпературной обработки. Одним из способов влияния на процессы агрегации и снижения поверхностной энергии является использование адсорбции поверхностно-активных соединений.

Основной задачей настоящей работы было исследование влияния поливинилового спирта (ПВС), введенного на стадии синтеза, на свойства порошка стехиометрического ГАП (соотношение Ca/P=1,67).

Порошок ГАП синтезировали методом осаждения из водных растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ концентрацией 1М и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ концентрацией 0.6М при 60°C и pH=9 в присутствии поливинилового спирта (концентрация ПВС 0-0,5 % масс). Синтезированные порошки ГАП порошки были ис-

следованы с помощью РФА, седиментационного анализа, термогравиметрического анализа, дилатометрии и электронной микроскопии.

По данным РФА порошки после синтеза представляют собой смесь ГАП и NH_4NO_3 . Увеличение содержания ПВС в синтезированном порошке сопровождается большей потерей массы при нагревании, которая для состава, содержащего 0,5 ПВС, составляет около 30%. Установлено, что присутствие ПВС приводит к увеличению насыпной плотности и плотности прессовок из порошка ГАП, что связано, по-видимому, с образованием более плотных первичных агрегатов. Дилатометрические кривые образцов, содержащих различное количество ПВС, подтверждают влияние полимера на размер и механические свойства агрегатов, составляющих порошок.

Работа была поддержана проектами РФФИ 02-03-33271, 05-03-32768 (заявка), МНП МГУ №26, программы «Университеты России» и программой НОК «Синтез».

Синтез и строение новых хлоридов фуллерена

Шустова Наталья Борисовна

аспирант 1-го года

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Synthesis and structure of new chlorofullerenes

Shustova Natalia Borisovna

first-year PhD student of the 1st year

Moscow State University

E-mail: shustova@inbox.ru

До настоящего времени хлориды являлись наименее изученным классом соединений по сравнению с другими галогенидами фуллеренов. Однако, хлорпроизводные являются наиболее перспективными прекурсорами для дальнейшей функционализации углеродного каркаса.

В настоящей работе разработан метод синтеза индивидуальных хлорпроизводных фуллеренов с использованием в качестве хлорирующих агентов SbCl_5 , VCl_4 , VOCl_3 и KICl_4 . Впервые определено молекулярное строение $\text{C}_{60}\text{Cl}_{24}$, $\text{C}_{60}\text{Cl}_{30}$ и $\text{C}_{70}\text{Cl}_{28}$.

Хлорид $\text{C}_{60}\text{Cl}_{24}$ был получен взаимодействием $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$ с SbCl_5 (140°C, 14 дней) или KICl_4 (210°C, 6 дней), а также в ходе реакции C_{60} с VCl_4 (160°C, 7 дней). Несмотря на то, что кристаллографическая симметрия молекулы ограничивалась лишь центром инверсии (Ci), результаты РСА для сольвата $\text{C}_{60}\text{Cl}_{24} \cdot 2\text{Br}_2$ свидетельствуют о высокой (Th) молекулярной симметрии $\text{C}_{60}\text{Cl}_{24}$, предполагавшейся ранее. По данным ИК-спектроскопии реакция хлорирования фуллерена C_{60} с использованием VOCl_3 в течение четырех дней при 150°C не приводит к образованию индивиду-

ального соединения. Тем не менее, в продукте синтеза помимо основного вещества, были обнаружены гигроскопичные кристаллы состава $C_{60}Cl_{24} \cdot VOCl_3$. Кристаллическое строение этого сольвата определено методом РСА с использованием синхротронного излучения. Аддукты $C_{60}Cl_{24} \cdot 2Br_2$ и $C_{60}Cl_{24} \cdot VOCl_3$ изоструктурны сольватам $C_{60}Br_{24} \cdot 2Br_2$ и $C_{60}Br_{24} \cdot Br_2$, кристаллизующимися в тех же пространственных группах P1 и R 3, соответственно. При увеличении времени взаимодействия между C_{60} и VCl_4 до 60-ти дней при $160^\circ C$ был получен образец состава $C_{60}Cl_{30}$. Перекристаллизация из брома в данном случае приводила к образованию сольвата $C_{60}Cl_{30} \cdot 1.5Br_2$. Согласно данным рентгеноструктурного анализа полученный хлорид фуллерена $C_{60}Cl_{30}$ обладает молекулярной симметрией C_2 .

Реакция фуллерена C_{70} с VCl_4 в течение семи дней при $160^\circ C$ приводила к образованию хлорида состава $C_{70}Cl_{28}$. Образец аналогичного состава может быть также получен взаимодействием бромида $C_{70}Br_{10}$ с $SbCl_5$ в течение семи дней при $140^\circ C$. Рентгеноструктурное исследование, проведенное для кристаллов $C_{70}Cl_{28} \cdot 1.76Br_2$ (также выращенных из брома), свидетельствует о присутствии трех изомеров сходного строения

Таким образом, разработанный в данной работе новый подход позволяет проводить селективное хлорирование для синтеза высших хлоридов фуллеренов, а полученные структуры хлоридов фуллерена являются одними из первых рентгеноструктурных исследований для этого класса соединений.