



Новосибирск, 30 июня – 4 июля 2014 года

**9-й семинар
СО РАН – УрО РАН,
посвященный памяти академика Ф.А. Кузнецова**

Тезисы докладов

Новосибирск 2014

Научный совет РАН по физико-химическим основам
полупроводникового материаловедения
Секция по химической термодинамике и термохимии Научного совета РАН
по физической химии
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
Институт химии твердого тела УрО РАН
Институт металлургии УрО РАН

9-й семинар СО РАН – УрО РАН

ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ,

посвященный памяти академика Ф.А. Кузнецова

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

30 июня – 4 июля 2014 г., Новосибирск

Новосибирск 2014

УДК 541.11 + 541.123 + 541.6
ББК Г531

ISBN 978-5-901688-31-1

Термодинамика и материаловедение

9-й семинар СО РАН УрО РАН

тезисы докладов

Ответственная за выпуск к.х.н. Л.Н. Зеленина. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2014, 200 с.

В сборнике опубликованы тезисы более 160-ти докладов представителей ведущих научных направлений в области термодинамического исследования веществ, синтеза новых соединений, физикохимии и технологии получения перспективных материалов. Основная часть докладов представлена учеными Сибирского и Уральского отделений Российской Академии Наук.

Материалы сборника предназначены для научных сотрудников, преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области термодинамики и материаловедения.

Издание сборника осуществлено за счет средств
Российского Фонда Фундаментальных Исследований
(проект № 14-03-06015)

и Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

© ИНХ СО РАН, 2014

Организационный и программный комитет семинара

Председатель – **В.П. Федин**, ИНХ СО РАН, чл.-к. РАН

Заместитель председателя – **Н.В. Гельфонд**, ИНХ СО РАН, д.х.н.

Ученый секретарь – **Л.Н. Зеленина**, ИНХ СО РАН, к.х.н.

Г.П. Швейкин, ИХТТ УрО РАН, академик

В.Н. Пармон, ИК СО РАН, академик

Н.З. Ляхов, ИХТТМ СО РАН, академик

В.Г. Бамбуров, ИХТТ УрО РАН, чл.-к. РАН

А.Б. Ярославцев, ИОНХ РАН, чл.-к. РАН

В.Л. Кожевников, ИХТТ УрО РАН, чл.-к. РАН

Е.А. Гудилин, МГУ, чл.-к. РАН

В.В. Гусаров, СПбГТИ(ТУ), чл.-к. РАН

К.С. Гавричев, ИОНХ РАН, д.х.н.

Г.Ф. Воронин, МГУ, д.х.н.

А.М. Тойкка, СПбГУ, д.х.н.

И.А. Зверева, СПбГУ, д.х.н.

С.В. Станкус, ИТ СО РАН, д.ф.-м.н.

А.Б. Каплун, ИТ СО РАН, д.т.н.

А.В. Окотруб, ИНХ СО РАН, д.ф.-м.н.

И.Г. Васильева, ИНХ СО РАН, д.х.н.

Е.В. Поляков, ИХТТ УрО РАН, д.х.н.

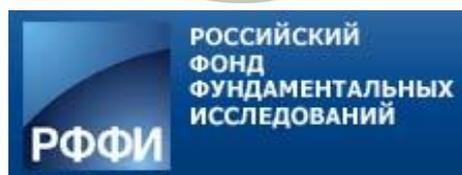
Т.А. Денисова, ИХТТ УрО РАН, д.х.н.

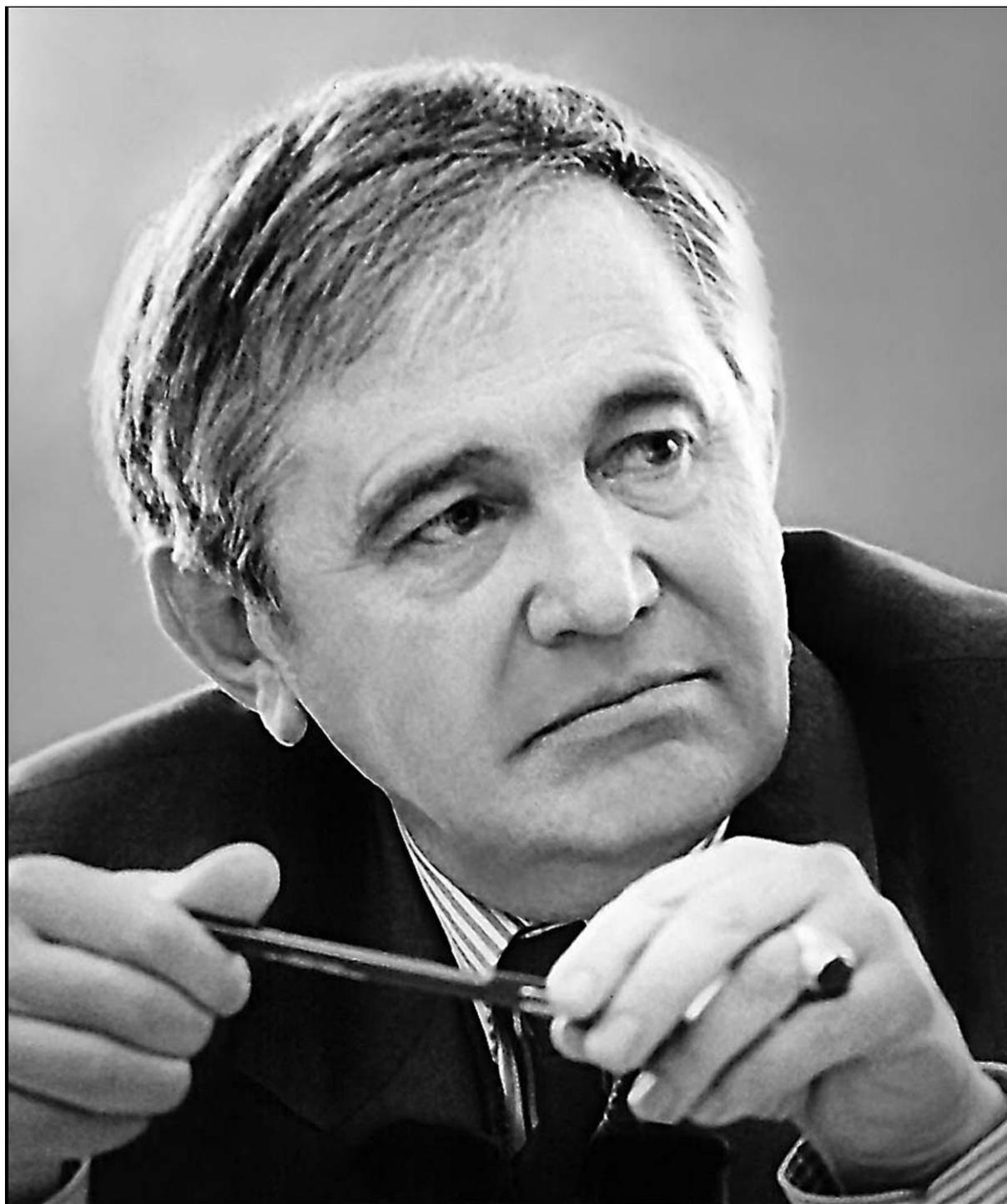
К.А. Халдоянц, ИНХ СО РАН, д.х.н.

Н.И. Мацкевич, ИНХ СО РАН, д.х.н.

В.И. Белеванцев, ИНХ СО РАН, д.х.н.

И.Е. Пауков, ИНХ СО РАН, д.х.н.





академик Кузнецов Фёдор Андреевич

12.07.1932– 04.02.2014

ПРЕДИСЛОВИЕ

Читателю предлагается настоящий сборник, где публикуются тезисы Семинара специалистов двух региональных отделений РАН, собирающихся для обсуждения проблем термодинамики и материаловедения уже девятый раз, но в этот раз уже без академика Ф.А. Кузнецова. Он стоял у истоков создания этого Семинара, объединяющего ученых – материаловедов России, и до последнего дня оставался душой и сердцем этого продуктивно работающего Форума. В память о нем девятое регулярное собрание проходит с концентрированием внимания на материалах, затрагивающих глобальные проблемы человечества, и на поиске путей реализации «прорывных» технологий, связанных с производством углеродных материалов, композитов, разнообразных энергосберегающих, легко-прочных конструкционных, информационных материалов, материалов «мягкой химии» с особым поверхностным состоянием. Все названные объекты присутствуют в представленных докладах, где демонстрируется фундаментальный характер проводимых исследований и их прикладные аспекты, хорошо проработанные или еще мало выявленные. Подняты вопросы инновационного характера проводимых разработок. В разработке функциональных материалов отражены и успехи современной технологической и диагностической базы приборов и методов, появившихся в последнее время в институтах региональных отделений.

Как и на предыдущих семинарах, в докладах разносторонне представлена термодинамика: внимание уделено развитию методов и методик, измеряющих термодинамические и тепловые свойства индивидуальных соединений, важных в производстве материалов и изделий на их основе. При поиске новых материалов масштабно изучаются фазовые равновесия сложных многокомпонентных систем, представлен раздел термодинамического моделирования процессов и материалов, включая и нанообъекты. Сборник наглядно демонстрирует вклад российских ученых в теоретические и экспериментальные исследования функциональных материалов и дает представление читателю о современном состоянии наиболее важных сторон в области химии и физики твердотельных материалов и устройств.

Такое собрание специалистов всегда важно как предпосылка объединения различных существующих подходов к решению основных задач материаловедения, позволяющих рассматривать широкий круг явлений, имеющих место в процессах производства материалов, с позиций единой методологии. На таких собраниях активизируется процесс поиска и имплантации новых идей, убыстряющий процессы производства материалов, поскольку в ходе работы Семинара научные сотрудники демонстрируют свои достижения и потенциал развития.

Большое количество молодых ученых участвует в работе Семинара, находя адекватную оценку своей деятельности. Семинар решает и задачу максимального привлечения заинтересованных специалистов из российской высокотехнологической промышленности.

Сборник наглядно демонстрирует большой вклад российских ученых в теоретические и экспериментальные исследования прорывных материалов. Программа Семинара наряду с докладами предусматривает их обсуждение на тематических секциях и на заключительном заседании. Участники будут иметь возможность, кроме обмена информацией о полученных результатах, получить представление о современном состоянии и перспективах развития материаловедческих исследований и промышленного производства материалов и приборов на их основе.

чл.-корр. РАН В.П. Федин

СОДЕРЖАНИЕ

Косинова М.Л. НАУЧНАЯ ШКОЛА АКАДЕМИКА Ф.А. КУЗНЕЦОВА. НОВЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ И ПРОЦЕССЫ CVD В ТЕХНОЛОГИЯХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ.	17
СЕКЦИЯ А: «Неорганические вещества, гетерогенные равновесия: эксперимент и моделирование»	
<u>Альмяшев В.И.</u> , Бешта С.В., Витоль С.А., Гусаров В.В., Крушинов Е.В., Лопух Д.Б., Мартынов А.П., Хабенский В.Б., Barrachin M., Bottomley D., Fischer M., Hellmann S. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ U-O: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.	21
<u>Альмяшева О.В.</u> , Гусаров В.В. ВЕЩЕСТВО В НЕАВТОНОМНОМ СОСТОЯНИИ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ.	22
<u>Баковец В.В.</u> , Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Кузнецов А.М., Маслий А.Н., Гришаева Т.Н., Плюснин П.Е. ТЕРМОДИНАМИКА ВКЛЮЧЕНИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В КАВИТАНДЫ $SV[n]$	23
<u>Безверхий П.П.</u> , Мешалкин А.Б., Каплун А.Б., Устюжанин Е.Е., Попов П.В. КОМБИНИРОВАННОЕ (РЕГУЛЯРНОЕ + МАСШТАБНОЕ) УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ SF_6 И РАСЧЕТ КАЛОРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПО ТЕРМИЧЕСКИМ ДАННЫМ.	24
<u>Белеванцев В.И.</u> , Рыжих А.П. ВАРИАНТ АНАЛИЗА ДАННЫХ О РАВНОВЕСИЯХ В СИСТЕМАХ ИОНИТ – ВОДНО-СОЛЕВОЙ РАСТВОР.	25
<u>Варнек В.А.</u> , Юшина И.В., Лавренова Л.Г. ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КОМПЛЕКСАХ $Fe(II)$ С 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ	26
<u>Восков А.Л.</u> , Максимов А.И., Дзубан А.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ВЫПУКЛЫХ ОБОЛОЧЕК ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ФАЗ	27
<u>Гавричев К.С.</u> , Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Хорошилов А.В., Брюханова К.И. ОРТОФОСФАТЫ И ОРТОНИОБАТЫ ЛАНТАНОИДОВ: ТЕРМОДИНАМИКА, ТЕПЛОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ.	28
<u>Голубенко А.Н.</u> , Файнер Н.И. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ ОКСИКАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ ИЗ ИСХОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КЛАССОВ СИЛАЗАНОВ И АМИНОСИЛАНОВ.	29
<u>Зеленина Л.Н.</u> , Чусова Т.П., Васильева И.Г. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСЕЛЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	30
<u>Каплун А.Б.</u> , Мешалкин А.Б. ЕДИНЫЕ МАЛОПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ВЫСОКОТОЧНЫХ РАСЧЕТОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ВЕЩЕСТВ.	31

Кидяров Б.И. ВЗАИМОСВЯЗЬ «СТРУКТУРА-ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ - ТВЕРДОСТЬ» ПРОСТЫХ И БИНАРНЫХ ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ	32
Кириллова С.А., Альмяшев В.И. ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$	33
Березин С.С., Косяков А.В., Завражнов А.Ю. РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ОКСИДОМ УГЛЕРОДА(II) И ИНТЕРМЕТАЛЛИДАМИ НИКЕЛЯ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 70 - 150°C	34
Сысоев С.В., Лозанов В.В., Бакланова Н. И. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ta – C - F	35
Меренцов А.И., Абухасва А.С., Попова Т.В., Селезнёва Н.В., Баранов Н.В. ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ В СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ХАЛЬКОГЕНИДАХ ЖЕЛЕЗА	36
Скопец В.А., Капаев Р.Р., Свитанько А.И., Новикова С.А., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ LiFePO_4 СО СТРУКТУРОЙ ОЛИВИНА	37
Белеванцев В.И., Рыжих А.П. РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ КОНДЕНСИРОВАННОЕ ВЕЩЕСТВО - ГАЗ (ИНФОРМАТИВНОСТЬ ТЕНЗИМЕТРИИ)	38
Титов А.Н. РЕТРОГРАДНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ	39
Тугова Е.А., Гусаров В.В. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{GdFeO}_3\text{-SrFeO}_{3-\delta}$	40
Халдояниди К.А. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛНЫХ И ЧАСТНЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ В ЗАКРИТИЧЕСКИХ ПАРОВИДКОСТНЫХ ОБЛАСТЯХ	41
Халиуллин Ш.М., Журавлев В.Д., Ермакова Л.В., Бамбуров В.Г. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ MZrO_3 (M=Ca, Sr, Ba) МЕТОДОМ SCS	42
Чеботарева А.И., Альмяшева О.В. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ	43
Числова И.В., Блохин А.В., Тойкка А.М., Зверева И.А. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МАГНИТНЫХ ОКСИДОВ GdSrFeO_4 И $\text{Gd}_2\text{SrFe}_2\text{O}_7$	44
Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Станкус С.В. РАСЧЕТ КАЛОРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ CO_2 ПО КОМБИНИРОВАННОМУ ТЕРМИЧЕСКОМУ УРАВНЕНИЮ СОСТОЯНИЯ С МАЛЫМ ЧИСЛОМ РЕГУЛИРУЕМЫХ ПАРАМЕТРОВ	45
Беспятов М.А., Наумов В.Н., Черняйкин И.С., Стабников П.А. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ $\text{Fe}(\text{C}_{11}\text{O}_2\text{H}_{19})_3$ ВО ВСЕЙ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТВЁРДОЙ ФАЗЫ	46

<u>Беспятов М.А.</u> , Черняйкин И.С., Наумов В.Н., Гельфонд Н.В., Стабников П.А. АЛЮМИНИЙНИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ ТРИС-ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА	47
<u>Бугров А.Н.</u> , Абдулаева Л.Д., Зверева И.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	48
Селезнев В.А., Медведева Н.И., Бакланова Я.В., <u>Денисова Т.А.</u> МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ПАРАМЕТРЫ КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В Li_2HfO_3 ...	49
<u>Илатовская М.О.</u> , Синёва С.И., Старых Р.В. ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СИСТЕМЫ Fe-Co-S	50
<u>Касенов Б.К.</u> , Касенова Ш.Б., Ермагамбет Б.Т., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А. ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДВОЙНОГО ХРОМИТА $\text{YbCaCr}_2\text{O}_{5,5}$ В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673 К	51
<u>Касенов Б.К.</u> , Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И., Ермаганбетов К.Т., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А. $\text{LaMg}_3\text{CrMnO}_{7,5}$ И $\text{LaCa}_3\text{CrMnO}_{7,5}$ В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673 К	52
<u>Касенов Б.К.</u> , Туртубаева М.О., Касенова Ш.Б., Сейсенова А.А., Амерханова Ш.К., Куанышбеков Е.Е. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО КОБАЛЬТО-МАНГАНИТА $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$	53
Кидяров Б. И. ТАКСОНОМИЯ ВЕЩЕСТВ ПО ДАННЫМ О ПЕРЕОХЛАЖДАЕМОСТИ ИХ РАСПЛАВОВ, «ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ»	54
Кидяров Б.И. ВЗАИМОСВЯЗЬ «СТРУКТУРА-ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ - ТВЕРДОСТЬ» ПРОСТЫХ И БИНАРНЫХ ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ	55
Кидяров Б.И. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПРОГНОЗ УСТОЙЧИВОСТИ РОСТА СОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ	56
Кидяров Б. И. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ - КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ И ТРОЙНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ ИОДАТОВ-НИТРАТОВ ЛИТИЯ - НАТРИЯ	57
Рыжиков М.Р., Слепков В.А., <u>Козлова С.Г.</u> , Габуда С.П., Федоров В.Е. ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ХАЛЬКОГЕНИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ	58
Пауков И.Е., Самсоненко Д.Г., Пищур Д.П., <u>Козлова С.Г.</u> , Габуда С.П. НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОМ СОРБЕНТЕ $\text{Zn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)$	59
<u>Косяков В.И.</u> , Шестаков В.А., Файнер Н.И. О НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМАХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ	60
Беспятов М.А., <u>Кузин Т.М.</u> , Наумов В.Н., Гельфонд Н.В., Жерикова К.В., Морозова Н.Б. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	61
<u>Куликова Т.В.</u> , Майорова А.В., Шуняев К.Ю. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ С ПОЛИНУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ	62

<u>Мацкевич Н.И.</u> , Вольф Т., Вязовкин И.В., Чупахина Т.И. ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕРАТА СТРОНЦИЯ, ЗАМЕЩЕННОГО ОКСИДОМ ЛЮТЕЦИЯ.	63
<u>Мацкевич Н.И.</u> , Вольф Т., Адельман П., Вязовкин И.В., Семерикова А.Н., Чупахина Т.И., Мацкевич М.Ю., Ануфриева О.И. ПЕРРЕНАТ ВИСМУТА, ЗАМЕЩЕННЫЙ ИТТЕРБИЕМ: СИНТЕЗ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ.	64
<u>Мусихин А.Е.</u> , Наумов В.Н., Гельфонд Н.В. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ.	65
Наумов В.Н., <u>Мусихин А.Е.</u> НОВЫЙ АЛГОРИТМ ИТЕРАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ.	66
Волков И.В., Хлебников Н.А., Цуканов Р.Р., Иошин А.А., <u>Поляков Е.В.</u> МОДЕЛЬ ДЕЗАКТИВАЦИИ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ КОНКУРЕНТНОЙ СОРБЦИИ	67
Цуканов Р.Р., Хлебников Н.А., <u>Поляков Е.В.</u> , Бакланова И.В., Москова Н.С. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОСАЖДЕНИЯ СЛОЁВ ОКСИДА МЕДИ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА	68
Гоголь Д.Б., Бисенгалиева М.Р., <u>Смоленков Ю.Ю.</u> , Таймасова Ш.Т., Улжабаев К.М. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ $MgLa_2MoO_7$	69
<u>Суетин Д.В.</u> , Банников В.В., Шеин И.Р. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ИРИДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ АНТИПЕРОВСКИТОВ Ir_3MC И БИНАРНЫХ КАРБИДОВ MC ($M = i, Zr,$ Nb): <i>ab initio</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ.	70
<u>Суетин Д.В.</u> , Ивановский А.Л. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ЭЛЕКТРОННЫХ, МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУБКАРБИДОВ M_2C ($M = Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt$)	71
Зеленина Л.Н., <u>Сысоева Ю.С.</u> , Викулова Е.С. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ Mg-СОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ МОСVD ..	72
<u>Шеин И.Р.</u> , Шалаева Е.В. ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ $La(Y)PO_4$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ: ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ. ...	73
<u>Шеин И.Р.</u> , Еняшин А.Н. ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ПЛЁНКАХ ГРАФИТА: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МД МОДЕЛИРОВАНИЕ.	74
Медведева Н.И., <u>Шеин И.Р.</u> , Банников В.В. <i>Ab-initio</i> МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ.	75
Шавалеев М.Р., <u>Барбин Н.М.</u> , Пешков А.В. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В РАСПЛАВЕ $Na_2CO_3-K_2CO_3-NiO$.	76
<u>Волкова Н.Е.</u> , Галайда А.П., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ $Sm-Ba-Co-Fe-O$.	77

<u>Рожков А.Ф., Кидяров Б.И.</u> СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ВЗАИМОСВЯЗИ «СТРУКТУРА-СВОЙСТВО» ТРОЙНЫХ АЦЕНТРИЧНЫХ ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВИСМУТИТЫ.	78
<u>Демчук Ж.А., Русейкина А.В.</u> ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuYbCuS}_3$	79
<u>Щурова М.А., Андреев О.В.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sm}_2\text{Se}_3$. . .	80

СЕКЦИЯ В: «Синтез и аттестация перспективных неорганических веществ и материалов»

<u>Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Соловьев Л.А., Доржиева С.Г.</u> СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ ЛАНТАНОИД-ЦИРКОНИЕВЫХ МОЛИБДАТОВ.	83
<u>Базуев Г.В., Иванов С.А.</u> МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ НА ОСНОВЕ ИЛЬМЕНИТОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА.	84
<u>Белая С.В., Баковец В.В., Асанов И.П., Корольков И.В., Шаяпов В.Р.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ТЕРБИЯ.	85
<u>Булущева Л.Г., Каньгин М.А., Куреня А.Г., Окотруб А.В.</u> ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ АЗОТА В CN_x НАНОТРУБКАХ ПРИ ОТЖИГЕ И ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ.	86
<u>Василевская А.К., Альмяшева О.В.</u> ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	87
<u>Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Федорова О.М., Козин В.М., Пряничников С.В.</u> ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ СОЕДИНЕНИЯ $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$	88
<u>Викулова Е.С., Жерикова К.В., Стабников П.А., Зеленина Л.Н., Сысоев С.В., Семянников П.П., Морозова Н.Б., Игуменов И.К.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕТУЧИХ β -ДИКЕТОНАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МАГНИЯ.	89
<u>Губанов А.И., Дедова Е.С., Кульков С.Н.</u> СИНТЕЗ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МЕТОДА	90
<u>Гудкова И.А., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Золотова Е.С., Кардаш Т.Ю., Пищур Д.П.</u> СТРОЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ПАЛЬМИЕРИТА.	91
<u>Денисова Т.А., Бакланова Я.В., Таракина Н.В., Максимова Л.Г., Леонидова О.Н.</u> СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛАТОВ ЛИТИЯ И РОДСТВЕННЫХ ГИДРОКСИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ.	92
<u>Дружинин К.В.</u> ЛИТИЙ-КАТИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНКАХ.	93
<u>Ермакова Е.Н., Румянцев Ю.М., Кичай В.Н., Могильников К.П., Семенова О.И., Косинова М.Л.</u> CVD-СИНТЕЗ ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ ИЗ ФЕНИЛ-СОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ.	94

<u>Журавлев В.Д., Бамбуров В.Г.</u> ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ I-V ГРУПП В РЕАКЦИЯХ SCS.	95
<u>Каменева М.Ю., Козеева Л.П., Комаров В.Ю., Лавров А.Н., Подберезская Н.В., Шмаков А.Н.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ (114R) ПРИ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ КИСЛОРОДА	96
<u>Кожевников В.Л., Леонидов И.А., Патракеев М.В.</u> РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА.	97
<u>Коротаев Е.В., Перегудова Н.Н., Мазалов Л.Н., Соколов В.В., Кучумов Б.М., Ткачев Е.Н., Диков Ю.П., Булеев М.И., Калинин А.В., Кочубей Д.И., Канажевский В.В., Андреева А.Ю.</u> ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ХРОМА.	98
<u>Мацкевич Н.И., Вольф Т., Грэвс К., Чупахина Т.И., Гельфонд Н.В., Семерикова А.Н., Мацкевич М.Ю., Ануфриева О.И., Вязовкин И.В.</u> НОВЫЕ ВИСМУТ-РЕНИЕВЫЕ ОКСИДЫ: СИНТЕЗ, ТЕРМОДИНАМИКА, ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ.	99
<u>Ворох А.С., Огородников И.И., Еняшин А.Н., Меренцов А.И., Семенова А.С.</u> ДЕФОРМАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПРИ СКОЛЕ МОНОКРИСТАЛЛА $1T\text{-TiS}_2$.	100
<u>Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Асанов И.П., Пинаков Д.В., Чехова Г.Н.</u> СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА.	101
<u>Плеханов А.Г., Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Шаяпов В.Р., Юшина И.В.</u> ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО ОКСИКАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ ИЗ СЛОЖНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА С КИСЛОРОДОМ И АЗОТОМ.	102
<u>Поляков О.В., Городецкий Д.В., Окотруб А.В.</u> ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ РОСТА АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК НА КРЕМНИИ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ В МИКРОВОЛНОВОМ РЕАКТОРЕ.	103
<u>Ротермель М.В., Красненко Т.И., Титова С.Г.</u> ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ОБЪЁМНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ПИРОВАНАДАТА МЕДИ.	104
<u>Левченко Л.М., Сагидуллин А.К., Сукачева И.А., Шемякин В.В.</u> ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.	105
<u>Седельникова О.В., Булушева Л.Г., Каныгин М.А., Окотруб А.В.</u> ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ.	106
<u>Селезнева Н.В., Ибрахим П.Н.Г., Казанцев В.А., Баранов Н.В.</u> ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ПО ПОДРЕШЕТКЕ ЖЕЛЕЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ПИРРОТИНА	107
<u>Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Золотова Е.С., Юдин В.Н., Гудкова И.А., Кадырова Ю.М., Хайкина Е.Г.</u> ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ (ВОЛЬФРАМАТЫ) СЕМЕЙСТВА $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$.	108

<u>Суляева В.С., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л.</u> ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИТРИДА БОРА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ RESVD ИЗ N-ТРИМЕТИЛ- И N-ТРИЭТИЛБОРАЗИНА.....	109
<u>Сысоев В.И., Катков М.В., Гусельников А.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.</u> ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АДсорбции аммиака на фторграфите	110
<u>Титов А.А., Титов А.Н., Титова С.Г., Пряничников С.В.</u> СОИНТЕР-КАЛАЦИЯ ДИСЕЛЕНИДА ТИТАНА ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И МЕДЬЮ.....	111
Черепанова Л.А., Пряничников С.В., <u>Титова С.Г.</u> КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ КАК ФУНКЦИЯ СОСТАВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$.	112
<u>Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Калинина Е.Г., Филатов И.Е., Сафронов А.П.</u> МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ФИЛЬТР ДЛЯ ГАЗООБРАЗНОГО ГЕЛИЯ НА ОСНОВЕ КЕРАМИКИ СО СТРУКТУРОЙ МАЙЕНИТА.....	113
Файнер Н.И. ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫЕ В УФ, ВИДИМОЙ И ИК СПЕКТРАЛЬНЫХ ОБЛАСТЯХ ПЛЕНКИ ОКСИКАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ: ХИМИЧЕСКИЙ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА.....	114
Федин В.П. ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ – НОВЫЙ КЛАСС ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	115
<u>Черненко К.К., Голиков И.А., Косяков А.В., Березин С.С., Завражнов А.Ю.</u> О ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ САМОРОДНЫХ ФАЗ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ, А ТАКЖЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ.....	116
<u>Чупахина Т.И., Мельникова Н.В., Гырдасова О.И., Кадырова Н.И.</u> КЕРАМИКА И КОМПОЗИТЫ С ГИГАНТСКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ, СВОЙСТВА.....	117
Шеин И.Р. НОВЫЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАХ ФАЗ (MXENES): СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.....	118
Смирнова Т.П., <u>Яковкина Л.В.</u> , Борисов В.О., Кичай В.Н. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ HfO_2	119
Ярославцев А.Б. ГИБРИДНЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ....	120
<u>Авдеева Ю.А., Лужкова И.В., Ермаков А.Н., Зайнулин Ю.Г., Добринский Э.К., Малашин А.С., Малашин С.И.</u> ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕКОНДЕНСАЦИЯ ФЕРРОВАНАДИЯ И ФЕРРОМОЛИБДЕНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ.....	121
<u>Артимонова Е.В., Савинская О.А., Немудрый А.П.</u> ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-z}$.....	122
Гроссман В.Г., <u>Базаров Б.Г.</u> , Атучин В.В., Молокеев М.С., Базарова Ж.Г. БОРАТЫ ОДНО- И ТРЁХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....	123

Чимитова О.Д., Базаров Б.Г., Намсараева Т.В., Сарапулова А.Е., Буш А.А., Михайлова Д., Эренберг Х., Базарова Ж.Г. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ.	124
<u>Брылева Ю.А.</u> , Глинская Л.А., Корольков И.В, Богомяков А.С., Рахманова М.И., Кокина Т.Е., Ларионов С.В. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ $Ln(2,2'-Bipy)(C_4H_8NCS_2)_3 \cdot 0.5CH_2Cl_2$ ($Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Tm$).	125
<u>Бушуев М.Б.</u> , Пищур Д.П., Далецкий В.А., Корольков И.В., Гатиллов Ю.В., Николаенкова Е.Б., Кривопапов В.П. КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) С N,N,N-ТРИДЕНТАТНЫМИ ПИРАЗОЛИЛПИРИМИДИНАМИ: СОЛЬВАТОМОРФИЗМ, ПОЛИМОРФИЗМ И СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД.	126
<u>Быков В.А.</u> , Куликова Т.В. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ $Al_{86}Ni_8(Ho, Gd)_6$.	127
Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Янкин А.М. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ $HoMnO_3$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ.	128
<u>Виноградова К.А.</u> , Кривопапов В.П., Николаенкова Е.Б., Наумов Д.Ю., Первухина Н.В., Рахманова М.И., Плюснин В.Ф., Купряков А.С., Шелудякова Л.А., Богуславский Е.Г., Бушуев М.Б. КОМПЛЕКСЫ $Cu(I)$, $Cu(I,II)$ И $Zn(II)$ С 4-(1H-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ПИРИМИДИНАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА.	129
<u>Доровских С.И.</u> , Стабников П.А., Зеленина Л.Н., Семянников П.П., Морозова Н.Б. ЛЕТУЧИЕ $MOsVD$ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ $Co(II)$ С ПРОИЗВОДНЫМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНА	130
Рябина А.В., Шевченко В.Г., <u>Еселевич Д.А.</u> АДСОРБЦИОННОЕ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ С РЗМ ДО И ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ВОДОЙ.	131
<u>Заксас Н.П.</u> , Герасимов В.А. АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХСТРУЙНОЙ ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ.	132
<u>Каныгин М.А.</u> , Седельникова О.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АНИЗОТРОПНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ.	133
Комлев А.А. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ШПИНЕЛЕЙ В СИСТЕМАХ $MgO-M_2O_3-H_2O$ ($M = Al, Fe$)	134
<u>Красненко Т.И.</u> , Ротермель М.В., Соколова Л.Л., Журавлёв Н.А. ТЕМНОЦВЕТНОЕ ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩЕЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ $Mn_2V_2O_7$.	135
<u>Лобяк Е.В.</u> , Булушева Л.Г., Окотруб А.В. ССVD СИНТЕЗ МАЛОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИМОЛИБДАТОВ Ni И Co.	136

<u>Меркулов О.В., Наумович Е.Н., Марков А.А., Патракеев М.В., Леонидов И.А., Кожевников В.Л.</u> КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА ОКСИДОВ СЕРИИ $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$	137
<u>Мухина Н.А., Горшков В.С., Келлерман Д.Г.</u> СИНТЕЗ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОГО ФОСФАТА В АТМОСФЕРЕ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА.	138
<u>Никулина Л.Д., Плюснин П.Е., Рахлин В.И., Косинова М.Л.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ПЛЕНОК SiC_xN_y МЕТОДОМ КОМПЛЕКСНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.	139
<u>Попков В.И.</u> СЕЛЕКТИВНЫЙ ГЛИЦИН-НИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ ОРТОФЕРРИТА ИТТРИЯ.	140
<u>Пушкарев Р.В., Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А., Каичев В.В., Надолинный В.А.</u> ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЕВ $Si-C-N-FeSi_2$ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПАРОВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВИ ФЕРРОЦЕНА.	141
<u>Степарук А.С., Телегин С.В., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.</u> ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛА МАЙЕНИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ.	142
<u>Степарук А.С., Антонов Б.Д., Дружинин К.В.</u> ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ТИОФОСФАТА ЛИТИЯ.	143
<u>Титов А.Н., Шкварин А.С., Волегов А.С., Горлов А.Д., Титова С.Г.</u> СТРАННОЕ СОСТОЯНИЕ С ВОЛНОЙ ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ В ОДНОМЕРНОМ ПРОВОДНИКЕ TiS_3.	144
<u>Тур В.А., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.</u> ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА ГРАФИТА С ВЫСОКОКИПАЮЩИМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ.	145
<u>Янкин А.М., Федорова О.М., Упоров С.А., Ведмидь Л.Б.</u> ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $NdSr_2Mn_2O_7$.	146
<u>Упоров С.А., Быков В.А.</u> ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $Al-Gd$-ПМ.	147
<u>Федосеева Ю.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В., Каныгин М.А., Городецкий Д.В., Пузырь А.П., Бондарь В.С.</u> СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, СОСТОЯЩЕГО ИЗ ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ.	148
<u>Чупахина Т.И., Мельникова Н.В., Заболоцкая Е.В., Гырдасова О.И.</u> СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВОГО СЛОЖНОГО ОКСИДА $Sr_2Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_4$.	149
<u>Шляхова Е.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В., Федоровская Е.О.</u> СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА И ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.	150
<u>Юдин В.Н., Золотова Е.С., Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф., Гудкова И.А.</u> ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СТРОЕНИЕ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ В СИСТЕМЕ $Cs_2MoO_4-Na_2MoO_4-MnMoO_4$.	151

<u>Базуев Г.В., Гырдасова О.И., Новиков С.И., Николаенко И.В., Чупахина Т.И.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ШПИНЕЛИ $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$.	152
<u>Бакланова И.В., Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Булдакова Л.Ю.</u> ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ.	153
<u>Ермакова Л.В., Лобачевская Н.И., Журавлев В.Д., Бамбуров В.Г.</u> РАСТВОРНЫЙ ГЕТЕРОГЕННЫЙ СИНТЕЗ ОКСИДОВ.	154
<u>Зуев М.Г., Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г., Бакланова И.В., Заболоцкая Е.В., Журавлева Е.Ю.</u> НАНОАМОРФНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ РЗЭ.	155
<u>Ильина Е.А., Расковалов А.А., Антонов Б.Д.</u> ТВЕРДЫЕ ЛИТИЙ-ИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ $Li_7La_3Zr_{2-0.75y}Al_yO_{12}$.	156
<u>Каймиева О.С., Морозова М.В., Буянова Е.С.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$.	157
<u>Лобачевская Н.И., Ермакова Л.В., Журавлев В.Д., Великодный Ю.А., Халиуллин Ш.М., Бамбуров В.Г., Солодовников С.Ф.</u> СЛОЖНЫЙ ИЗОМОРФИЗМ КАЛЬЦИЙ-ВАНАДИЕВЫХ ГРАНАТОВ.	158
<u>Ломанова Н.А., Гусаров В.В.</u> ОБРАЗОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ $Bi_2O_3-Fe_2O_3$.	159
<u>Нечаев Г.В., Резницких О.Г., Власова С.Г.</u> ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $Na_2O - Y_2O_3 - SiO_2$.	160
<u>Пантюхина М.И., Вовкотруб Э.Г., Щелканова М.С.</u> СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ $Li_2O - V_2O_5$.	161
<u>Першина С.В., Расковалов А.А., Антонов Б.Д., Денисова Т.А.</u> СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ КОМПОЗИТОВ СТЕКЛООБРАЗНЫЙ $LiPO_3$/КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ZrO_2.	162
<u>Рожков А.Ф., Кидяров Б.И., Первухина Н.В.</u> СИНТЕЗ НОВОГО НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА НИТРАТА КАЛИЯ-БАРИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО СТРУКТУРЫ.	163
<u>Русейкина А.В.</u> СИНТЕЗ И СТРУКТУРА СЛОЖНОГО СУЛЬФИДА В СИСТЕМЕ $EuS-Ho_2S_3-Ag_2S$.	164
<u>Русских О.В., Чумак Н.А., Остроушко А.А.</u> СЛОЖНООКСИДНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ.	165
<u>Савина А.А., Солодовников С.Ф., Белов Д.А., Басович О.М., Солодовникова З.А., Стефанович С.Ю., Лазорьяк Б.И., Хайкина Е.Г.</u> СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВОГО АЛЛЮОДИТОПОДОБНОГО ТРОЙНОГО МОЛИБДАТА $Na_{25}Cs_8Fe_5(MoO_4)_{24}$.	166
<u>Сальникова Е.И., Ботвиньева К.А., Андреев О.В.</u> КИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ОБРАБОТКЕ СУЛЬФАТА ОКСОНЕОДИМА В ПОТОКЕ ВОДОРОДА.	167
<u>Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.</u> СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ КР ХЛОРОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ (IV)	168
<u>Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КР ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $AlCl_3$ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ БЕЗВОДНОГО ЖИДКОГО HCl.	169

<u>Семенова А.С.</u> , Келлерман Д.Г., Саляева М.А., Урусова Н.В., Вовкотруб Э.Г. СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННОГО ЛИТИЙ-НИКЕЛЕВОГО ФОСФАТА LiNiPO_4	170
<u>Семенова А.С.</u> , Горшков В.С., Келлерман Д.Г., Меркулов О.В. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНОГО КОБАЛЬТИТА $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$	171
<u>Скутина Л.С.</u> , Иванов И.Л., Киселев Е.А., Филонова Е.А. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДОПИРОВАНИЯ ПО А- И В-ПОДРЕШЁТКАМ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$	172
<u>Урусова А.С.</u> , Рудик В.В., Аксенова Т.В., Черепанов В.А. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ КОБАЛЬТИТОВ БАРИЯ СОСТАВА $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_y\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$	173
Гилёв А.Р., Скутина Л.С., <u>Филонова Е.А.</u> , Вылков А.И. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ТВЁРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АНОДОМ НА ОСНОВЕ $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$	174
Котова И.Ю., Солодовников С.Ф., <u>Хайкина Е.Г.</u> , Солодовникова З.А., Белов Д.А., Стефанович С.Ю. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ИОНОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ СЕРЕБРА, ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	175
СЕКЦИЯ С: «Приборы и техника термодинамических исследований»	
Хайрулин Р.А., <u>Абдуллаев Р.Н.</u> , Станкус С.В. ПЛОТНОСТЬ И ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ РАСПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР	179
<u>Агажанов А.Ш.</u> , Самошкин Д.А., Савченко И.В., Станкус С.В. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ VШВ ГРУППЫ В ОБЛАСТИ МАГНИТНЫХ И СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ	180
Васильева И.Г. ЭФФЕКТ ДОПОЛНИТЕЛЬНОСТИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ	181
Зверева И.А. РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И КАЛОРИМЕТРИИ В САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ	182
<u>Козловский Ю.М.</u> , Станкус С.В., Яцук О.С., Жмуриков Е.И. ТЕПЛОЕ РАСШИРЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР	183
<u>Косяков В.И.</u> , Синякова Е.Ф. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ДТА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ПОЛИТЕРМИЧЕС- КИХ РАЗРЕЗОВ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ	184
<u>Синёва С.И.</u> , Старых Р.В. МЕТОДИКА ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ	185
<u>Шлегель В.Н.</u> , Солодовников С.Ф., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б., Плюснин П.Е. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ, УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ И СТРОЕНИЯ ZnMoO_4	186
Алфавитный указатель авторов	195

**НАУЧНАЯ ШКОЛА АКАДЕМИКА Ф.А. КУЗНЕЦОВА.
НОВЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ И ПРОЦЕССЫ CVD
В ТЕХНОЛОГИЯХ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ.**

Косинова М.Л.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Предметом исследования членов научной школы Ф.А. Кузнецова является ряд объемных и пленочных материалов. В целом исследования включают элементы дизайна материалов, разработки новых способов их синтеза, исследования свойств и в ряде случаев организация собственного производства или участие в совершенствовании производства материалов на промышленных предприятиях.

Основные направления работы были следующие:

- Экспериментальные исследования: характеристики процессов синтеза однофазных и многофазных функциональных материалов, механизмы процессов превращений при формировании материалов и механизмы их старения, исследования физико-химических свойств и функциональных характеристик материалов.

- Моделирование процессов синтеза, процессов взаимодействия в многокомпонентных структурах.

- Развитие информационной системы по свойствам функциональным материалов, создание программ для количественного описания процессов в газовой фазе и при формировании и модификации материалов.

Коллектив научной школы традиционно развивает направления, связанные с дизайном, синтезом и применением летучих соединений различных элементов Периодической системы для получения пленок и структур. Результаты касаются методологии получения освоенных летучих веществ, синтеза разнообразных летучих соединений, понимания особенностей формирования твердых материалов из газовой фазы, содержащей сложные молекулы летучих веществ. Программа работ включает разработку и исследование различных вариантов метода получения пленок и покрытий - химического осаждения из газовой фазы - CVD (термо-, плазмо-, фото-стимулированные процессы). Особое внимание уделяется синтезу и применению в качестве исходных веществ новых нетрадиционных летучих элементоорганических и комплексных соединений.

В настоящем докладе прогресс в этой области будет продемонстрирован на примере применения процессов МО CVD в технологии устройств нано электроники.

Программа исследований включает следующие разделы.

1. Выбор летучих соединений элементов - компонентов материалов электронных устройств.
2. Разработка эффективных методов синтеза и глубокой очистки выбранных соединений.
3. Исследование физико-химических свойств предшественников и процессов их преобразования в условиях термической и нетермической активации.
4. Исследование процессов синтеза материалов с использованием выбранных летучих веществ.
5. Определение общих закономерностей изменения функциональных характеристик синтезированных материалов от условий синтеза, состава и структуры пленок. Проблемы стабильности и деградации материалов.
6. Рассмотрение проблем применения разработанных процессов в технологии нанoeлектронных устройств.

СЕКЦИЯ А

**«Неорганические вещества, гетерогенные равновесия:
эксперимент и моделирование»**

**ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ U-O: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

¹Альмяшев В.И., ²Бешта С.В., ¹Витоль С.А., ³Гусаров В.В.,
¹Крушинов Е.В., ⁴Лопух Д.Б., ⁴Мартынов А.П., ¹Хабенский В.Б.,
⁵Barrachin M., ⁶Bottomley D., ⁷Fischer M., ⁷Hellmann S.

¹ФГУП «НИТИ им. А.П.Александрова», Сосновый Бор Ленинградской области, 188540

²КТН, Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm, Sweden, SE-100 44

³ФТИ имени А.Ф.Иоффе, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021

⁴СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376

⁵IRSN, Saint-Paul-Lez-Durance Cedex, France, BP 3-13115

⁶JRC ITU, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, 76344

⁷AREVA NP GmbH, Paul-Gossen-Strasse 100, Erlangen, Germany, 91052

e-mail: vac@mail.ru

Наличие информации о фазовых равновесиях в системе U–Zr–Fe–O является определяющим для прогноза процессов, протекающих в условиях тяжелой аварии на ядерных реакторах АЭС. Качество прогнозов во многом определяется качеством и полнотой информации по фазовым равновесиям в частных подсистемах. В частности, уточнение данных в высокотемпературной области системы U–O может повлиять на точность оценки поверхности ликвидуса и границ области жидкофазного расслаивания в системе U–Zr–Fe–O, т.е. фактически улучшить прогноз сценариев аварии [1].

Исследование высокотемпературных металл-оксидных систем сопряжено с решением ряда трудоемких технических задач и требует применения специальных методов и методик работы, таких как метод индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ) [2, 3]. Противоречивость имеющихся данных по металл-оксидным системам связана также и с проблемами физико-химического анализа, в частности, определением содержания кислорода. Следует, однако, отметить, что применение спектра методов анализа позволяет в значительной степени уменьшить имеющиеся неопределенности.

Экспериментальное изучение системы U–O в области жидкофазного расслаивания выполнено на установке «РАСПЛАВ 3» с использованием метода ИПХТ. Применение разработанной методики комплексного анализа позволило уменьшить имеющиеся неопределенности и получить дополнительную информацию о составе системы, как на макро-, так и на микроструктурном уровне.

С использованием имеющихся в литературе и полученных в работе данных проведена термодинамическая оптимизация фазовой диаграммы системы U–O методом CALPHAD. В качестве основной модели фаз выбрана субрегулярная модель.

Отмечено влияние стационарных состояний на фазовые равновесия и необходимость их учета при проведении термодинамического анализа физико-химических процессов, протекающих в условиях тяжелой аварии на АЭС [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект CORPHAD).

[1]. Bechta S.V., Granovsky V.S., Khabensky V.B. et al // NED. 2008. V.238, N 10. P. 2761-2771.

[2]. Петров Ю.Б. Индукционная плавка окислов. Л.: Энергоатомиздат, 1983. 104 с.

[3]. Лопух Д.Б. // Журнал «Индукционный нагрев». 2008. №6. С.27-37.

[4]. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Хабенский В.Б. и др. // ФиХС. 2006. Т.32, №6. С.875-882.

ВЕЩЕСТВО В НЕАВТОНОМНОМ СОСТОЯНИИ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

^{1,2}Альмяшева О.В., ^{1,2}Гусаров В.В.

¹ФТИ РАН, ул. Политехническая, д.26, Санкт-Петербург, 194021

²СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, д.5, Санкт-Петербург, 197376

e-mail: almjasheva@mail.ru

Приводится классификация пространственно ограниченных систем с точки зрения особенностей фазовых превращений в таких системах. Рассмотрено влияние различного типа пространственных ограничений на поведение и свойства вещества в неавтономном состоянии. На основе термодинамического моделирования фазовых превращений и анализа экспериментальных данных показано, что вещество в неавтономном состоянии обладает существенно отличными структурой и свойствами, чем вещество того же состава находящееся в системах, не имеющих пространственных ограничений.

Проведен анализ особенностей формирования, строения и свойств оксидных наноструктур, показавший, что решающее влияние на их поведение, как правило, связано с высокой долей вещества в этих структурах, находящегося в неавтономном состоянии. Приведены примеры использования особенностей поведения неавтономных фаз для получения новых материалов.

Определены условия протекания процессов в высокоскоростном режиме благодаря кооперативному массопереносу в системах вследствие перехода неавтономных фаз в жидкое (жидкоподобное) состояние. Показаны возможности структурной и морфологической стабилизации наноматериалов при повышенных температурах, связанные с блокированием массопереноса в них вследствие формирования пространственных ограничений.

На основании моделей, описывающих особенности поведения вещества в неавтономном состоянии теоретически предсказаны и экспериментально обнаружены такие эффекты, как эвтектикоподобное плавление в системе $Al_2O_3-ZrO_2$ при температуре на сотни градусов температуры равновесной эвтектики, высокоселективный массоперенос вещества в нанотрубках и др.

Приводятся примеры возможности физико-химического конструирования новых оксидных наноматериалов на основе использования особенностей поведения вещества в неавтономном состоянии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-01207).

ТЕРМОДИНАМИКА ВКЛЮЧЕНИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В КАВИТАНДЫ СВ[n]

¹Баковец В.В., ¹Зеленина Л.Н., ¹Чусова Т.П., ²Кузнецов А.М., ²Маслий А.Н.,
²Гришаева Т.Н., ¹Плюснин П.Е.

¹ ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²ФГБОУ ВПО КНИТУ, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015

e-mail: becambe@niic.nsc.ru

Мезопористые, микропористые или нанопористые структуры и их частные случаи кавитанды типа циклодекстринов, кукурбитурилов представляют интерес с позиций формирования композиционных материалов на основе матрицы–хозяина и гостя, представленного молекулами, кластерами или частицами нанометрового размера. Включение гостевых веществ часто связано с осуществлением химической реакции в порах. Вместе с тем известно, что пористые системы способны абсорбировать молекулы воды в открытые полости. В свою очередь, присутствие воды в нанореакторе может вызывать гидролиз продуктов реакций. Таким образом, контролирование химических реакций в наноструктурированных полостях требует детального изучения состояния в них молекул воды, их структурирование, а также возможность и предельную степень их удаления.

В работе показано, что макроциклические молекулы кавитанда СВ[6] и СВ[8], синтезированные в водных солянокислых растворах содержат 6 и 7 молекул воды на один макроцикл. Эти молекулы воды находятся в двух энергетических состояниях. Слабо связанные молекулы воды удаляются простой вакуумной откачкой при комнатной температуре и, вероятно их число зависит от влажности атмосферы, в которой хранится образец. Относительно сильно связанные молекулы воды в количестве 2,4 и 3,2 на один макроцикл для кавитандов СВ[6] и СВ[8], соответственно удаляются при прогреве образцов до начала разложения методом статической тензиметрии. Другая часть молекул воды, сильно связанных с кислородом карбонильных групп макроцикла СВ[n] фиксируется масс-спектрометрией газообразных продуктов, выделяющихся при разложении макроцикла, и составляет 1.7 и 2.6 молекул на макроцикл, соответственно для СВ[6] и СВ[8]. Обработка экспериментальных данных тензиметрии позволила определить следующие термодинамические характеристики парообразования воды $\Delta H^{\circ}(var, 381.5) = 29,2 \pm 0.4$ кДж/моль и энтропия процесса $\Delta S^{\circ}(var, 381.5) = 50,7 \pm 1.0$ Дж/моль/К и $\Delta H^{\circ}(var, 373 K) = 31,7 \pm 0.5$ кДж/моль и $\Delta S^{\circ}(var, 373 K) = 63.2 \pm 1.2$ Дж/моль/К над молекулами СВ[6] и СВ[8], соответственно.

На основании анализа термодинамических факторов предложена модель формирования макроциклических молекул СВ[6] и СВ[8] по реакции гликольурилы с формальдегидом, учитывающая стабилизацию определенного гомолога СВ[n] молекулами воды. Результаты квантово-химических расчетов структурирования системы СВ[n]-nH₂O показали, что величины найденных термодинамических параметров $\Delta H^{\circ}_{298} = -116$ кДж/моль, $\Delta S^{\circ}_{298} = -283$ Дж/моль/К и $\Delta G^{\circ}_{298} = -32$ кДж/моль соответствуют оптимизации структуры, например, СВ[6]-12H₂O, где 6 молекул воды находятся внутри полости и по 3 молекулы локализованы на каждом портале. Учитывая, что в кристаллическом состоянии кавитанда два соседних макроцикла соединены водородной связью с помощью молекул воды, найденные количества 3H₂O на портал близки к величинам, полученным масс-спектрометрией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00219 а)

**КОМБИНИРОВАННОЕ (РЕГУЛЯРНОЕ + МАСШТАБНОЕ) УРАВНЕНИЕ
СОСТОЯНИЯ ДЛЯ SF₆ И РАСЧЕТ КАЛОРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПО ТЕРМИЧЕСКИМ ДАННЫМ**

¹Безверхий П.П., ²Мешалкин А.Б., ²Каплун А.Б., ³Устюжанин Е.Е., ⁴Попов П.В.

¹ИHX CO PАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090

³МЭИ (технический университет), ул. Красноказарменная, 14, Москва, 111250

⁴ГНМЦ "ССД" ФГУП "СТАНДАРТИНФОРМ"

e-mail: ppb@niic.nsc.ru

Предлагаются в качестве стандартных справочных данных таблицы термодинамических свойств SF₆, составленные с помощью комбинированного уравнения состояния (УС), содержащего регулярные и масштабные члены. УС описывает опытные данные о термодинамических свойствах, включая критическую область, и имеет вид явной зависимости $P = P(\rho, T)$, P – давление, ρ и T – плотность и температура [1]:

$$P^{calc}/P_c = (1 - Y) \cdot P_{reg}/P_c + Y \cdot P_{scal}/P_c, \quad (1)$$

где P_{reg} – новое регулярное УС для аппроксимации p, ρ, T -данных в жидких и газовых областях состояний вне критической области, P_{scal} – масштабное уравнение состояния для критической области, $Y = \omega \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda} |\tau|) \exp(-\mu(\Delta\rho)^2)$ – кроссоверная функция для объединения этих уравнений ($\omega = \rho/\rho_c$, $\Delta\rho = \omega - 1$, λ и μ – регулируемые константы, $\tau = (T - T_c)/T_c$), индекс "c" отмечает критические значения.

Регулярное УС, содержащее 13 регулируемых коэффициентов A_i , имеет форму:

$$P_{reg}/P_c = \frac{\omega t}{z_c} \{1 + A_1(e^{1/t} - 1 - 1/t)\omega\varphi(\omega) - A_2\omega/t - A_3\omega(e^{-1/t} - 1) - A_4\omega(e^{-1/t} - 1)(\omega_t - 2\omega) + \\ + A_5\omega^2(e^{A_{13}/t} - A_{13}/t)(\omega_t - \omega)^3(3\omega - \omega_t) + A_6\omega(1 + A_7\omega)e^{A_7\omega} + A_8\omega^2(2 + A_9\omega)e^{A_9\omega} + \\ + A_{10}(1 - \omega)\omega^{10}e^{-10\omega}/t^{11} + A_{11}\omega^3e^{-\omega^3} + A_{12}\omega^5/(1 - z_c\omega)^6\}, \quad (2)$$

где $t = T/T_c$, $z_c = P_c/\rho_cRT_c$, $\varphi(\omega) = (\omega_t - \omega)^2(4\omega - \omega_t)$, $\omega_t = \rho_{tr(liq)}/\rho_c$ – отношение плотностей в тройной точке. A_i из (2) определяются при аппроксимации исходных P - ρ - T -данных.

P_{reg} (2) относится к малокоэффициентным уравнениям, так как содержит 13 величин A_i , из которых три (A_3, A_5, A_{11}) находятся расчетом, используя остальные 10 коэффициентов и три условия в критической точке, и один (A_{12}) – при учете условия $\rho_{tr}^{exp} = \rho_{tr}^{calc}$. В УС (1) всего 15 подгоночных коэффициентов, из них 9 – в P_{reg} (2), в P_{scal} содержится 4 регулируемых коэффициента (M - a_p, q, k, C_1) и два (λ, μ) – в функции Y .

Масштабное УС P_{scal} , содержащее значения p_c, ρ_c, T_c и регулируемые константы q, k, M - a_p, C_1 , имеет явную форму, ранее описанную в [1]. Для нахождения коэффициентов УС (1) использованы P, ρ, T -данные (Wagner W. и др., Ihmels E. С. и др.), ($5 < \rho < 1840$ кг/м³, $225 \leq T \leq 623$ К) при $P \leq 30$ МПа, включая области тройной и критической точек. Среднеквадратичное отклонение (СКО) P^{calc} от P^{exp} составило $\sigma_p = 1.05\%$ (AAD_p = 0.51%). Оценка СКО для ρ – $\sigma_\rho = 0.52\%$ (AAD_ρ = 0.27%).

С помощью УС (1) получены выражения для энтальпии H , энтропии S , теплоемкостей C_p, C_v и скорости звука W . Таблицы, разработанные на основе УС (1) при заданных P и T , включают ρ, H, S, C_p, C_v и W в интервалах $230 \leq T \leq 650$ К и $0.01 \leq P \leq 50$ МПа, включая бинодаль, однофазную и критическую области, причем никакие калорические данные, кроме идеально-газовых характеристик, в расчетах не использовались. Дано сравнение с многочисленными опытными и табличными данными.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 12-08-00293-а)

[1] Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.//

Теплофизика и Аэромеханика. 2012. Т. 19. № 6. С. 781.

ВАРИАНТ АНАЛИЗА ДАННЫХ О РАВНОВЕСИЯХ В СИСТЕМАХ ИОНИТ – ВОДНО-СОЛЕВОЙ РАСТВОР

Белеванцев В.И., Рыжих А.П.

ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: L311@niic.nsc.ru

В работе [1] на хорошем уровне точности была зарегистрирована серия изотерм в координатах S_{Cat^+} («эквивалентная» доля ионов Cat^+ в ионите) и L_{Cat^+} (их же доля в равновесном с ионитом растворе) при изучении катионного обмена водных растворов солей Bu_4NBr , KBr с катионитом Dowex 50Wx2. Цель авторов состояла в проверке гипотезы о значимом участии катионов $\text{Bu}_4\text{N}^+_{\text{solv}}$ в образовании клатратоподобных ионных пар в растворе. Однако два из четырех ограничений, заложенных в расчет «степени клатрации», были, в принципе, верифицируемыми. Последние можно было исключить, если «клатрирование», в общем же случае, связывание катионов в любые другие, помимо $\text{Cat}^+_{\text{solv}}$, химические формы [2-4] и любые другие эффекты (например, вторичные эффекты среды [3]) как в водном растворе, так и в «фазе ионита» изучать в терминах экспериментально регистрируемых изменчивостей эффективных констант равновесия ионного обмена:



В уравнении (1) стехиометрическая формула катиона Cat^+ взята в скобки с верхним индексом «звездочка», чтобы подчеркнуть, во-первых, что речь идет о брутто-реагенте, образованном в рассматриваемом водно-солевом растворе брутто-компонентом Cat^+ [4], во-вторых, что этот условный реагент на более высоком уровне детализации [2-4] может быть представлен в терминах нескольких химических форм. Равновесию (1) можно поставить в соответствие условную (эффективную) константу:

$$K^* = S_{\text{Cat}^+} \cdot (1 - L_{\text{Cat}^+}) / (1 - S_{\text{Cat}^+}) \cdot L_{\text{Cat}^+}. \quad (2)$$

Эффективность [5] введения такой «константы» (K^*) состоит в ее доступности для корректного экспериментального определения и в том, что ее изменчивость в функции от S_{Cat^+} (при каждой конкретной температуре) информативна и в отношении возможных следствий от эффектов среды в водной фазе и в ионите (в связи с изменением соотношения концентраций Cat^+ и X^+ при фиксированности их суммы и в растворе, и в ионите), и в отношении возможной значимости вклада от предполагаемого связывания $\text{Cat}^+_{\text{solv}}$, например, в ионную пару $(\text{Cat}^+ \cdot \text{An}^-)_{\text{solv}}$. Методику мы применили и к данным указанной во введении работы [1], и к недавно дополнительно полученным о той же системе [6]. В водной подсистеме ни «клатрация», ни какие-бы то ни было другие специфические взаимодействия обнаружены не были. Тем не менее, предложенные подход и методику можно использовать для изучения любых типов взаимодействий (как специфических, так и химических) с участием ионов в водно-солевых растворах.

[1]. Богатырев В.Л. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. С. 331-336.

[2]. Белеванцев В.И., Асеева В.Н. // Росс. хим. журнал. 2000. Т. XLIV. С. 58-69.

[3]. Белеванцев В.И. // Журн. физ. хим. 2002. Т. 76. С. 608-614.

[4]. Белеванцев В.И., Рыжих А.П. // Росс. хим. журнал. 2012. Т. LVI. С. 11-17.

[5]. Белеванцев В.И. // Неформальные математические модели в химтермодинамике / Под ред. В.А. Титова, И.И. Яковлева. Новосибирск: Наука, 1991. С. 15-26.

[6]. Белеванцев В.И., Рыжих А.П., Терехова И.С., Виллевалд Г.В. // Росс. хим. журнал. 2014, в печати.

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КОМПЛЕКСАХ Fe(II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ

¹Варнек В.А., ¹Юшина И.В., ^{1,2}Лавренова Л.Г.

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НГУ, Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2, 630090

e-mail: varnek@niic.nsc.ru

Цель настоящей работы – развитие модельных представлений о природе спин-кроссовера (спинового перехода) ${}^1A_1 \rightleftharpoons {}^5T_2$ в комплексах Fe(II) с 1,2,4-триазолами и различными внешнесферными анионами состава $FeL_3A_n \cdot mH_2O$ ($n = 1,2$; $m = 0, 2$). При изучении характеристик перехода наиболее уместно употребление терминов «низкоспиновая фаза (НС)», для которой спин атомов Fe(II) $S = 0$, и «высокоспиновая фаза (ВС)», для которой $S = 2$. Важным является вопрос о природе факторов, влияющих на температуру перехода T_c из низкоспиновой фазы в высокоспиновую при постепенном возрастании температуры опыта. В тех случаях, когда на кривой зависимости $\mu_{эфф}$ (Т) наблюдается гистерезис, измеряют температур прямого, при нагревании, ($T_c \uparrow$) и обратного, при охлаждении, ($T_c \downarrow$).

В работах по синтезу и исследованию комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами, выполненных за прошедшие 25 лет в мире и в ИИХ СО РАН, установлено, что величина $T_c \uparrow$ изменяется в зависимости от строения второй координационной сферы от 190 до 400 К [1]. Пытаясь ответить на вопрос о природе влияния состава соединений на T_c , мы используем термодинамический подход, согласно которому устойчивость двух фаз (НС и ВС) определяется их свободной энергией Гиббса

$$G = H - TS,$$

где $H = E + pV$ – энтальпия; E – внутренняя энергия системы; S – энтропия; T – температура [2]. Использование термодинамического подхода даёт основание говорить уже об изучении не спинового, а фазового перехода в исследуемых комплексах, что отражено в названии нашей работы. В [2] показано, что в первом приближении величина T_c зависит от параметра кристаллического поля для НС – фазы $\Delta_{нс}$ и соотношения частот нормальных колебаний комплекса для НС и ВС фаз. Но можно думать, что в рядах родственных комплексов, в которых изменения их состава связаны с вариацией внешнесферных анионов, основное влияние на T_c оказывают небольшие изменения параметра $\Delta_{нс}$. В настоящей работе мы подтвердили данную гипотезу, выполнив при 78 К прецизионные измерения мессбауэровского изомерного сдвига и положения линии, отвечающей переходу ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$ в оптических спектрах комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами (данная линия при изменении состава комплексов смещается более чем на 1000 см^{-1}).

Сделан вывод, что к существенным изменениям T_c приводят небольшие изменения длины связи металл – лиганд (порядка $0,01 - 0,02 \text{ \AA}$) для низкоспиновых фаз комплексов.

[1]. Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013, No 5-6. P. 670-682.

[2]. Варнек В.А. // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35, №6. С. 94 – 102.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ВЫПУКЛЫХ ОБОЛОЧЕК ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ФАЗ

Восков А.Л., Максимов А.И., Дзубан А.В.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д.1., Москва, 119991

email: alvoskov@gmail.com

Проблема термодинамического моделирования многокомпонентных играет важную роль в химической термодинамике, металлургии, описании процессов ректификации и экстракции. Она включает в себя решение т.н. «обратной задачи», т.е. оптимизацию параметров моделей фаз системы по имеющимся экспериментальным данным. Чаще всего для расчёта фазовых равновесий применяют минимизацию энергии Гиббса системы при фиксированном составе, результат которой зависит от начального приближения. Хотя альтернативный подход в виде метода выпуклых оболочек свободен от этого недостатка, для решения «обратной задачи» ранее он не применялся [1, 2].

Цель данной работы – исследование возможности использования метода выпуклых оболочек для оптимизации параметров термодинамических моделей фаз в двойных и тройных системах по данным о фазовых равновесиях.

Для расчёта p, T -сечений фазовых диаграмм двойных и тройных систем в данной работе использовалась программа TernAPI [2], а для оптимизации параметров моделей фаз – средства MATLAB Optimization Toolbox. На рис. 1. в качестве примера показана диаграмма системы $\text{CH}_3\text{COOH}(1)$ - $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2(2)$ -циклогексен(3), рассчитанная по оптимизированным для $T=298.15$ К параметрам модели NRTL ($a_{13}=556.2$ К, $a_{31}=476.6$ К, $\alpha_{13}=0.475$, $a_{23}=429.8$ К, $a_{32}=389.7$ К, $\alpha_{23}=0.395$) на основе данных по равновесию жидкость-жидкость [3] и параметров для подсистемы CH_3COOH - $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ [4].

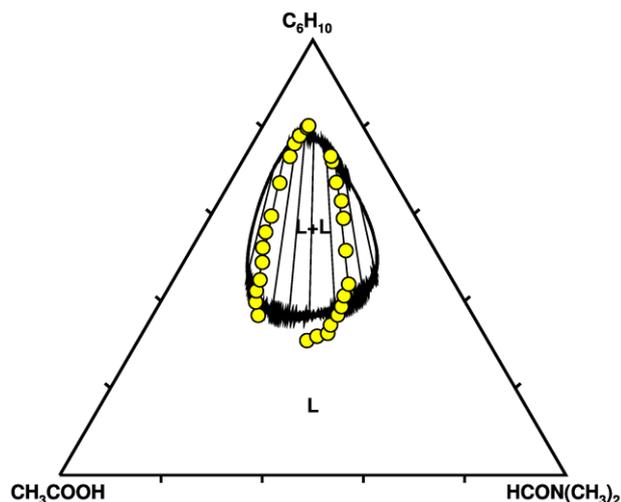


Рис. 1. Диаграмма системы CH_3COOH - $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ -циклогексен при $T=291.15$ К

Следует отметить, что точность расчёта координат областей фазовых диаграмм методом выпуклых оболочек Δx составляет 10^{-3} - 10^{-6} и 10^{-2} - 10^{-4} для двух- и трёхкомпонентного случая соответственно, что играет важную роль при выборе шага численного дифференцирования целевой функции при ее минимизации.

Таким образом, в данной работе удалось показать пригодность метода выпуклых оболочек для оптимизации параметров термодинамических моделей по данным о фазовых равновесиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-03-31069-мол_а и 13-03-00328)

[1] Воронин Г.Ф. // ЖФХ. 2003. Т. 77. № 10. С. 1874-1883.

[2] Восков А.Л., Воронин Г.Ф. // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 4. С. 605-613.

[3] Becker F., Ritcher P. // Fluid Phase Equil. 1989. V. 49. P. 157-166.

[4] Peng Y., Ping L., Lu S, Mao J. // Fluid Phase Equil. 2009. V. 275. N 1. P. 27-32.

**ОРТОФОСФАТЫ И ОРТОНИОБАТЫ ЛАНТАНОИДОВ:
ТЕРМОДИНАМИКА, ТЕПЛОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ**

Гавричев К.С., Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Хорошилов А.В., Брюханова К.И.
ИОНХ РАН, Ленинский проспект 31, Москва, 119991
e-mail: *gavrich@igic.ras.ru*

Благодаря удачному сочетанию различных функциональных свойств, высокой температуре плавления, химической стабильности и малой растворимости в воде соединения редкоземельных элементов с кислородсодержащими тетраэдрическими анионами нашли широкое применение в практике для создания различных материалов.

Ортофосфаты лантаноидов LnPO_4 кристаллизуются, в зависимости от радиуса лантаноида, в моноклинной или тетрагональной сингонии, что оказывает влияние на их физико-химические свойства. Ортофосфаты и ортониобаты лантаноидов претерпевают фазовые превращения. В области самых низких температур парамагнитные при комнатной температуре соединения ($\text{Ln}=\text{Ce}\div\text{Yb}$) переходят в антиферромагнитное состояние с соответствующими вкладами в термодинамические свойства. Другой характерной особенностью этих соединений является наличие в теплоемкости вклада в широком температурном диапазоне, вызванного расщеплением электронных уровней под действием кристаллического поля (аномалия Шоттки). Для ряда соединений отмечены, также, превращения, вызванные эффектом Яна-Теллера, также вносящие вклад в абсолютную энтропию.

Изучение термических и термодинамических свойств ортофосфатов и ортониобатов лантаноидов выполнено методами адиабатической и релаксационной калориметрии (низкие температуры), дроп-калориметрии и ДСК (высокие температуры). Кроме этого полученные образцы исследованы методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, ДТА/ТГ и др. Для всех изученных соединений указанных рядов определены температурные зависимости термодинамических функций.

Детальное изучение теплового поведения и термодинамических функций моноклинной и тетрагональной модификаций ортофосфата тербия различными калориметрическими методами позволило установить наличие неизвестного ранее фазового перехода в области очень высоких температур и рассчитаны температурные диапазоны стабильности обеих модификаций.

Изучение фазовых превращений «фергюсонит – шеелит» в ортониобатах лантаноидов, происходящих в области высоких температур калориметрическими методами показало, что они протекают без видимых термических эффектов. Изучение методом рентгеновской порошковой дифракции позволило оценить температуру перехода и установить температурный интервал изменений параметров кристаллической решетки со структурой фергюсонита.

Разработанными методами синтеза получены безводные нановискеры ортофосфатов лантаноидов цериевой подгруппы с моноклинной структурой. Отсутствие сорбированной и кристаллогидратной воды доказано методом высокочувствительного синхронного термического анализа. Изучение термических свойств кристаллогидрата ортофосфата гадолиния показало значительное влияние размера частиц на температуру фазового превращения. Установлено, что разница в $T_{\text{ФП}}$ может достигать 300 К.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Программы Президиума РАН «Направленный синтез неорганических веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе», проект №8.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ
ОКСИКАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ ИЗ ИСХОДНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ,
СОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КЛАССОВ
СИЛАЗАНОВ И АМИНОСИЛАНОВ.**

¹Голубенко А.Н., ²Файнер Н.И.

¹Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

²ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: nadezhda@niic.nsc.ru

Интерес научного сообщества к тонким пленкам гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния вызван возможностью использования их в таких технологических областях как микро- и нанoeлектроника, оптоэлектроника и солнечная энергетика. Термодинамический подход к вопросу выбора условий осаждения (T , $P^0_{\text{общ.}}$, состав конкретной газовой смеси) пленок различного состава из сложной газовой смеси позволяет: во-первых, оценить возможность использования выбранного кремнийорганического соединения (или его смесей) для получения пленок требуемого состава; во-вторых, установить температурные границы области варьирования параметров системы с заданным фазовым и атомным составом покрытий.

На рисунке представлены результаты термодинамического моделирования осаждения сложных фаз с использованием газовых смесей 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана (ГМДС), 1,1,3,3,-тетраметилдисилазана (ТМДС) и метилтрис(диэтиламино)силана (МТДЭАС) с смесями кислорода и азота разного состава. Показана возможность варьирования химического состава конденсированных фаз в зависимости от состава исходных смесей.

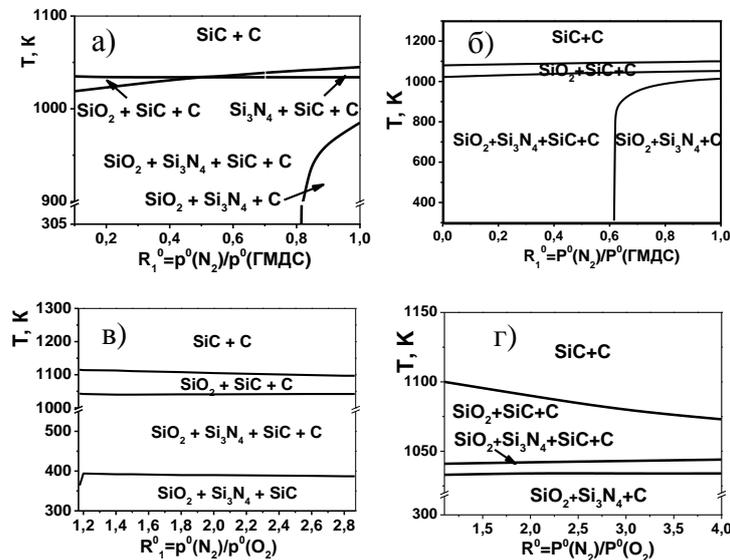


Рис. Сечения фазовых CVD диаграмм системы Si-C-N-O-H для исходных газовых смесей а) - ГМДС+N₂, $R^{\circ}_1 = P^{\circ}_{N_2}/P^{\circ}_{\text{ГМДС}}$ при $P^{\circ}_{\text{общ.}} = 6 \times 10^{-2}$ Торр и $P^{\circ}_{\text{остат.}} = 6 \times 10^{-3}$ Торр; б) - (ГМДС+(O₂+xN₂), $R^{\circ}_1 = P^{\circ}_{N_2}/P^{\circ}_{\text{ГМДС}}$ при $P^{\circ}_{\text{общ.}} = 7 \times 10^{-2}$ Торр, $P^{\circ}_{\text{остат.}} = 5 \times 10^{-3}$ Торр и в) - (ТМДС+(O₂+xN₂), $R^{\circ}_1 = P^{\circ}_{N_2}/P^{\circ}_{O_2}$ при $P^{\circ}_{\text{общ.}} = 7 \times 10^{-2}$ Торр, $P^{\circ}_{\text{остат.}} = 7 \times 10^{-3}$ Торр; г) (МТДЭАС+(O₂+xN₂), $R^{\circ}_2 = P^{\circ}_{N_2}/P^{\circ}_{O_2}$ при $P^{\circ}_{\text{общ.}} = 7 \times 10^{-2}$ Торр, $P^{\circ}_{\text{остат.}} = 5 \times 10^{-3}$ Торр.

Работа поддержана грантом РФФИ, № 13-03-01167.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСЕЛЕНИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

^{1,2}Зеленина Л.Н., ¹Чусова Т.П., ¹Васильева И.Г.

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НГУ, Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

e-mail: zelenina@niic.nsc.ru

Полиселениды редкоземельных металлов (*pzm*) являются низкоразмерными соединениями и представляют интерес из-за своей способности к образованию анионных кластеров. Изучение низкоразмерных соединений с протяженными металл-металл взаимодействиями уже внесло вклад в объяснение таких явлений как сверхпроводимость, электронно-структурные переходы, волны зарядовой плотности, магнитные фазовые переходы и позволило получить материалы с уникальными свойствами. Соединения с низкоразмерными анионными образованиями исследовались не столь интенсивно. К таким соединениям принадлежат полиселениды *pzm*, содержащие слои из атомов селена, который, благодаря своим геометрическим и электронным особенностям, способен реализовать протяженные Se-Se анионные связи в слоях, формируя сверхструктуры. Благодаря квазидвумерной структуре эти соединения проявляют анизотропию физических свойств и в них могут возникать те же интересные явления, что и в соединениях с катионными кластерами. Экспериментальное изучение этих явлений возможно только на качественных монокристаллах промежуточных полиселенидов состава $LnSe_x$, $1.5 < x < 2.0$, получить которые крайне проблематично без знания термодинамических параметров (p_{Se} , T), определяющих условия их роста.

Многочисленные литературные данные по этим соединениям имеют отрывочный и противоречивый характер как о числе полиселенидных фаз, так и об их реальной нестехиометрии. Традиционный подход изучения нестехиометрических полиселенидов (синтез порошков, химический анализ, порошковая дифракция) оказался безуспешным и с позиций понимания нестехиометрии полиселенидов и для получения соединений заданного состава. Большинство данных о фазах $LnSe_{2-8}$ оказались недостоверными, так как относились к неравновесным условиям получения, особенно при низких температурах.

Используемый в нашей работе метод статической тензиметрии с кварцевыми мембранными нуль-манометрами позволяет корректно исследовать медленно текущие процессы типа твердое–пар. Этот метод не ограничен временем фиксации равновесия и позволяет идентифицировать нестехиометрические фазы по составу с высокой точностью (на уровне 0.01 ат.%) непосредственно в ходе проведения тензиметрического эксперимента, без необходимости выделения их в чистом виде.

В работе были изучены полиселениды *pzm* цериевого ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$) и иттриевого ($Ln = Y, Dy$) ряда: определены составы и области гомогенности промежуточных фаз в системах $LnSe_{2-x}-LnSe_{1.5}$, получены термодинамические характеристики процессов диссоциации полиселенидов и рассчитаны их стандартные термодинамические функции ($\Delta_f H_{298}$, S°_{298} , $\Delta_f G^\circ_{298}$). На основе полученных данных проведено термодинамическое описание условий роста монокристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00619).

**ЕДИНЫЕ МАЛОПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ
ДЛЯ ВЫСОКОТОЧНЫХ РАСЧЕТОВ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Каплун А.Б., Мешалкин А.Б.

ИТ СО РАН, просп. Ак. Лаверентьева, 1. Новосибирск, 630090

e-mail: kaplun@itp.nsc.ru

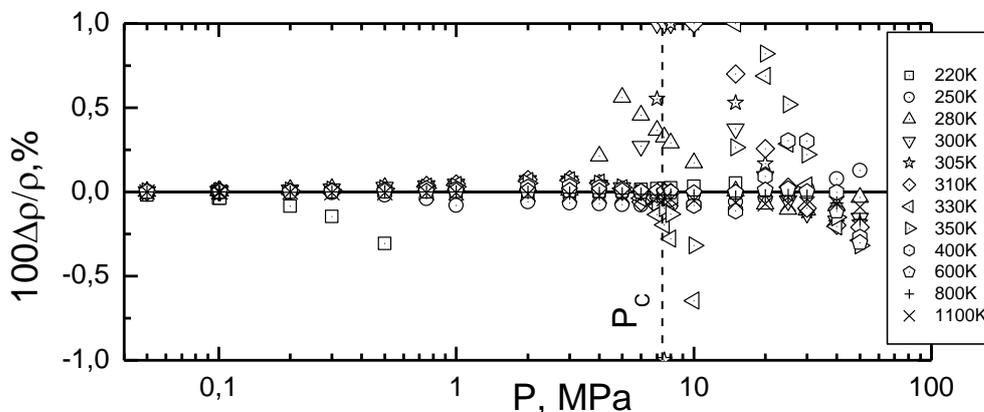
Несмотря на бурное развитие информационных технологий проблема разработки достаточно простых физически обоснованных единых малопараметрических уравнений состояния по-прежнему представляется вполне актуальной.

В литературе опубликовано множество (свыше 200) малопараметрических УС однокомпонентных веществ. Из них только несколько УС предназначены для описания свойств жидкости, газа и флюида.

В предыдущих работах нами получены полуэмпирические УС, которые по точности описания экспериментальных данных ненамного уступают многопараметрическим уравнениям с десятками и сотнями подгоночных коэффициентов, но имеют определенное физическое обоснование. При этом учтены как известные, так и найденные авторами условия и ограничения, которым должно удовлетворять "правильное" уравнение состояния. Так, установлена предпочтительная структура уравнения состояния, строго установлено, что изохорная теплоемкость (регулярная часть) всюду на термодинамической поверхности, в том числе и на спинодали, остается конечной и положительной и т. д..

В настоящей работе в развитие изложенного подхода предложено новое единое уравнение состояния жидкости, газа и флюида для расчета термических и calorических свойств нормальных веществ при температурах до 1000 К и давлениях до 100 МПа, которое описывает экспериментальные данные в основном в пределах погрешности эксперимента. УС содержит 9 эмпирических коэффициентов. В этом уравнении впервые удалось строго выполнить три критических условия. Полученное УС позволяет производить расчет calorических характеристик (энтальпия, энтропия, теплоемкость, скорость звука и др.) по термическим данным в пределах погрешности измерений без привлечения опытных данных по этим свойствам (за исключением энтальпии идеального газа).

На рисунке в качестве примера сопоставлены результаты расчета плотности CO_2 с расчетом по УС Span K., Wagner W., 1996 г; это УС содержит 185 коэффициентов.



ВЗАИМОСВЯЗЬ «СТРУКТУРА-ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ - ТВЕРДОСТЬ» ПРОСТЫХ И БИНАРНЫХ ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Кидяров Б.И.

ИФП СО РАН, им. А.В. Ржанова, просп. акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090

kidyarov@isp.nsc.ru

Механические свойства кристаллов определяют их применение в различных разделах прикладной физики, и остаются важным диагностическим признаком материалов, и минералов [1 -2]. Механическая и термическая прочность твердой фазы характеризуется двумя взаимосвязанными свойствами: твердостью (H_s) и температурой плавления (T_m) [3]. На оценке величины наиболее твердых граней минералов основана их десятичная шкала твердости по Моосу [2]. В данной работе мы представили множество $\{H_s - T_m\}$ для простых и бинарных оксидных кристаллов в виде 7- стороннего многоугольника, охватывающего нечеткую зависимость $H_s = F(T_m)$ для centrosymmetricheskikh (ЦС), и неcentrosymmetricheskikh (НЦС) полярных кристаллов с твердостью $H_s > 0$, и $H_s \leq 9$ по шкале Мооса, Рис. Здесь обозначены точечные симметрии кристаллов, и линиями 8-11 выделены характерные области А-Е, содержащие кристаллы с различным уровнем твердости. Видно, что это множество $\{H_s - T_m\}$, и функция $H_s = F(T_m)$ несмотря на большой разброс значений H_s , имеют четкие границы. При этом наиболее тугоплавкие оксиды не являются наиболее твердыми, а функция $H_s = F(T_m)$ имеет верхнюю «полку» (максимум) при $H_s \sim 9$ в интервале температур плавления 2273 - 2840 °С ($Al_2O_3 - BeO$), Рис. Наиболее твердый простой оксид Cr_2O_3 в природе образует минерал эсколаит, $T_m = 2300$ °С, $H_s \sim 9.1$. Кристаллы наиболее твердых оксидов имеют различную точечную симметрию: ромбическую D_{3d} , кубическую O_h , или T_h . Однако, твердый, и наиболее теплопроводный оксид BeO , минерал бромеллит, имеет НЦС структуру C_{6v} . Этот оксид является самым легким среди прочных оксидов, а наиболее тяжелым оксидом является

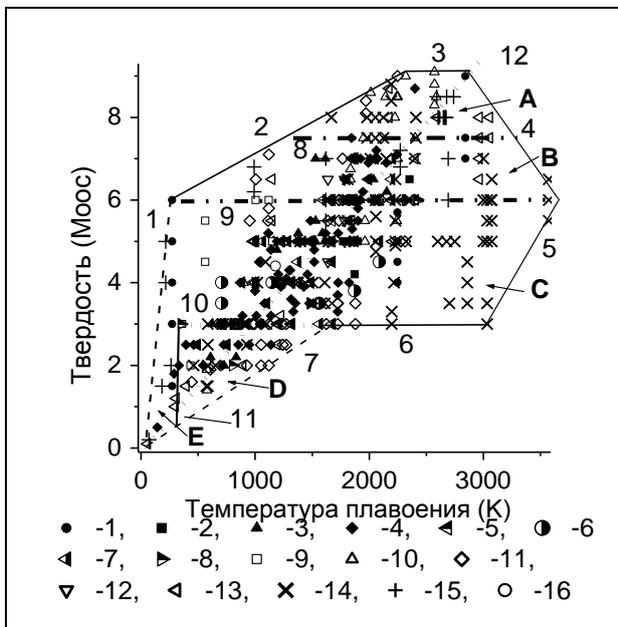


Рис. Полное нечеткое множество $\{H_s - T_m\}$ простых и бинарных оксидных кристаллов: НЦС полярных (темные точки 1 - 8), и ЦС (точки 9- 16). 1- C_{6v} , 2- C_{4v} , 3- C_{3v} , 4- C_{2v} , 5- C_s , 6- C_6 , 7- C_2 , 8 - C_1 , 9 - D_{4h} , 10- D_{3d} , 11- D_{2h} , 12- C_{3i} , 13- C_{2h} , 14- O_h , 15 - T_h , 16- C_{4h} .

HfO_2 (D_{4h} , $H_s = 8.5$, ~ 10 g·cm⁻³). Основная часть твердых оксидов имеет ЦС тригональную структуру, а наиболее тугоплавких оксидов - ЦС кубическую структуру. Линия 12 соединяет точки BeO и O_2 , и в первом приближении представляет линейную аппроксимацию функции $H_s = F(T_m)$ и всего множества $\{H_s - T_m\}$ ЦС и НЦС оксидных кристаллов. Учет взаимосвязей «свойство1-свойство2» кристаллов полезно для полной физико - химической характеристики функциональных материалов [3].

1. Фекличев В.Г.. Диагностические константы минералов. Справочник. М.: Недра. 1989. - 179 с.
2. Advanced mineralogy. A.S. Marfunin (Ed). V.1. Composition, structure and properties of mineral matter; concepts, results, and problems. Berlin and others: Springer Verlag. 1994. 550 p.
3. Г.Б. Бокий. Кристаллохимия. М.: Наука. 1971.- 400 с.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$

Кириллова С.А., Альмяшев В.И.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376

e-mail: refractory-sveta@mail.ru

Данные о фазовых равновесиях, обобщенные в виде диаграмм состояния, являются основой физико-химического конструирования новых материалов, так как содержат в компактной и наглядной форме информацию о физико-химических процессах, происходящих в системе. Следует отметить, что экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$ и бинарных подсистемах ограничены. Кроме того, в имеющихся данных существует ряд противоречащих друг другу сведений о положении линий фазовых равновесий (в том числе и в областях жидкофазного расслаивания – ликвации). В этом случае и термодинамическое моделирование в системах $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$ на имеющемся массиве экспериментальных данных несет в себе множество неопределенностей.

Основываясь на полученных данных о фазовых равновесиях, возможно управлять процессом формирования фаз, а, следовательно и формированием структуры получаемого материала. Интерес к материалам с иерархически организованным пространственным распределением фаз, в том числе, наноструктурированным материалам, связан с уникальными функциональными и конструкционными характеристиками, которыми они обладают и возможностью целенаправленно варьировать их свойства в очень широких пределах. Особого внимания заслуживает изучение процессов образования иерархических структур. Одним из таких процессов является фазовый распад и, в частности, ликвация. Для получения рассматриваемых материалов с иерархически организованной наноструктурой в работе использован один из высокотемпературных методов – плавление оксидов и охлаждение расплава из области жидкофазного расслаивания по заданному режиму изменения температуры (оригинальные установки – высокотемпературный микроскоп и микрочасть конструкции Ф.Я. Галахова).

Синтез композиций на основе системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$ осуществлялся методами «мокрой» химии и твердофазным методом. В связи с этим представляет интерес проведение систематических сравнительных исследований влияния параметров синтеза на особенности фазообразования в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$ и бинарных подсистемах.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Исследования по структурным трансформациям оксидных частиц осуществлялись в режимах “отжиг-закалка” и постоянной скорости нагрева – дифференциально-сканирующая калориметрия/термогравиметрия (ДСК/ТГ). Для идентификации и количественного анализа изменения химического и фазового состава, микроструктуры образцов в процессе твердофазного взаимодействия применены методы ДСК/ТГ, РФА, а также сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. Кроме того, для определения фазового состава исследуемых образцов и регистрации в них фазовых превращений непосредственно при изменении температуры использован метод высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии.

В результате исследования определена роль химических, структурных и размерных факторов на процессы фазообразования в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$. Показано, что стабилизация одной из полиморфных модификаций (TiO_2 , GeO_2) вследствие наличия сорбированной и структурной воды, хлорид-ионов накладывает определенный отпечаток на положение кривых фазовых равновесий диаграммы состояния в суб-солидусной области. Анализ размерных факторов демонстрирует необходимость учета дисперсности компонентов при рассмотрении фазовых соотношений в системах.

РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ОКСИДОМ УГЛЕРОДА(II) И ИНТЕРМЕТАЛЛИДАМИ НИКЕЛЯ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 70 - 150°C

Березин С.С., Косяков А.В., Завражнов А.Ю.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Университетская пл.1, 394006

e-mail: AlZavr08@rambler.ru

Селективное равновесие между никелем или его сплавами и монооксидом углерода Ni из простого вещества или сплава + $4CO^{газ} \Leftrightarrow [Ni(CO)_4]^{газ}$ (1)

представляется весьма перспективным, как с практической точки зрения - создание развитой каталитически активной поверхности сплава после селективной экстракции никеля, так и в исследовательском плане - определение парциальных мольных функций на никеля в твердых растворах:

$$\mu_{Ni} = RT \cdot \ln(K_p^\#) + F(T), \quad (2)$$

где $K_p^\# = P[Ni(CO)_4]/(PCO)^4$, а зависящий только от температуры член $F(T)$ является разностью стандартных химических потенциалов молекул пара $F(T) = \mu [Ni(CO)_4] - 4\mu CO$.

В настоящей работе проводятся результаты спектрофотометрических исследований равновесия (1), которое проводили в кювете из оптического кварцевого стекла, содержащей порошок никеля (или его интерметаллида) и заполненной при определенном давлении газообразным монооксидом углерода. Кювету выдерживали длительное время в печи при фиксированной температуре (70 - 150°C), закаливали в под струей холодной воды и при комнатной температуре сканировали спектр поглощения пара $[Ni(CO)_4]$ на приборе СФ-2000. Соответствующие результаты представлены на рисунке.

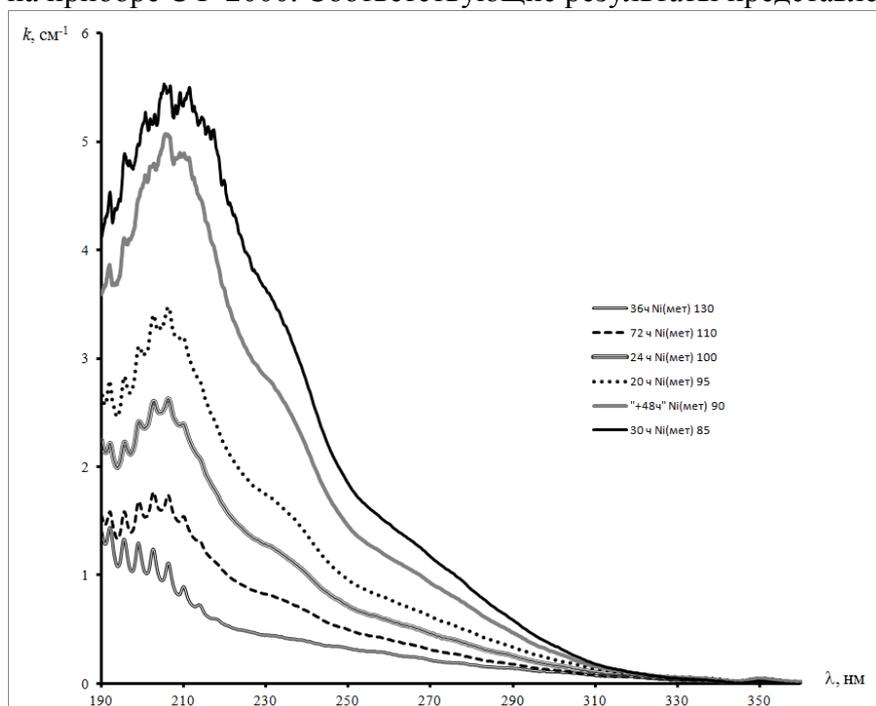


Рис. Спектры поглощения равновесной смеси $CO/[Ni(CO)_4]$ при различных температурах. "Гребенка" в коротковолновой части спектров, по-видимому, обусловлена присутствием в паровой фазе монооксида углерода.

Полученные данные при учете результатов реперных исследований спектров паров синтезированного чистого карбонила никеля с известными величинами давлений позволили получить температурные зависимости величин $K_p^\#$ для равновесий с участием никеля и его сплавов. Анализируется влияние примеси на равновесие (1).

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 13-03-01013а

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Ta – C - F¹Сысоев С.В., ²Лозанов В.В., ²Бакланова Н. И.¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090²ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128

e-mail: lozanov.25@gmail.com

Благодаря наличию целого ряда уникальных свойств, таких как экстремальная термостойкость, высокая твёрдость, электропроводность и устойчивость в агрессивных средах карбиды тантала заняли прочное место в самых различных областях современной техники. Основные методы получения карбидов тантала требуют создания и поддержания высоких температур в зоне реакции, а конечный продукт нуждается в дальнейшей очистке от примесей. В связи с этим, развитие метода химического транспорта, позволяющего получать карбиды стехиометрического состава при сравнительно невысоких температурах, представляется весьма перспективным.

Целью настоящей работы является исследование возможности протекания и определение направления химического транспорта через газовую фазу в системе Ta – C – F. Термодинамический расчёт гетерогенных равновесий в системе Ta – C – F был выполнен в широком диапазоне температур (800 – 1500 К) с шагом 100 К и давлений ($1.33 - 1.33 \cdot 10^5$ Па) с шагом в один порядок. Для расчётов были использованы база данных и прикладная программа расчёта равновесий термодинамического раздела Банка данных по свойствам материалов электронной техники (БнД СМЭТ), созданного в ИНХ СО РАН. Расчёт равновесного состава основывался на принципе минимума значения функции свободной энергии Гиббса системы при заданных термодинамических условиях и ограничениях, задаваемых условиями сохранения материального баланса системы.

Расчёт равновесного молекулярного состава газовой фазы над смесью двух твёрдых фаз Ta+Ta₂C и TaC+C показал, что основным компонентом газовой фазы является пентафторид тантала. Содержание низших фторидов тантала TaF_n, где $n < 5$, незначительно. Содержание TaF₄ и других низших фторидов в газовой фазе над C +TaC резко уменьшается по сравнению с таковым над Ta+Ta₂C, что создаёт движущую силу для переноса тантала через газовую фазу в виде низших фторидов тантала. Из результатов термодинамического расчёта также следует, что «растворимость» тантала в газовой фазе (отношение общего числа атомов тантала в газовой фазе к общему числу атомов фтора) увеличивается с увеличением температуры и уменьшением общего давления системы.

Результаты экспериментального исследования изотермического химического транспорта в системе Ta – C - F при температуре 1300К и давлении порядка 10^5 Па в закрытом реакторе подтверждают возможность химического транспорта тантала через газовую фазу на углерод с образованием карбидов тантала.

Работа выполнена при поддержке гранта ОХНМ РАН № 5.2.1 и гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ (проект НШ-2938.2014.3).

ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ В СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ХАЛЬКОГЕНИДАХ ЖЕЛЕЗА

^{1,2}Меренцов А.И., ¹Абухасва А.С., ¹Попова Т.В., ¹Селезнёва Н.В., ^{1,2}Баранов Н.В.
¹УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002
²ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990
 e-mail: Alexader.Merentsov@urfu.ru

Необычная сверхпроводимость в соединениях, содержащих железо, является предметом исследований многочисленных работ, начиная с открытия сверхпроводимости в оксипниктидах железа [1]. Более простой системой, демонстрирующей сверхпроводящий переход при температуре 8 К, является селенид железа [2]. Интерес к данному соединению связан с относительной простотой его кристаллической структуры, а также с возможностью регулирования критической температуры как на химическом уровне (легирование щелочными металлами [3], изменение стехиометрии по железу [4], замещение по подрешётке халькогена [5]), так и на макроскопическом уровне (приложение внешнего давления [6]).

Настоящая работа посвящена исследованию влияния химического давления (как положительного, так и отрицательного) на сверхпроводящие свойства халькогенидов железа. Объектами исследования являются тройные и четверные системы: $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) без избытка железа и $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{1-x}\text{S}_{x-z}\text{Te}_z$, где $0 \leq z \leq x$, $0 \leq x \leq 1$. Соединения получены методом высокотемпературного твёрдофазного синтеза при температуре 700 °С с последующими гомогенизирующими отжигами. По данным рентгеновского анализа полученные образцы содержали минимум две фазы: сверхпроводящую со структурой тип PbO и несверхпроводящую типа NiAs.

Установлено, что в системе $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ оптимальное содержание серы составляет $x = 0.2$ ($T_c = 12.7$ К). Варьирование стехиометрии по железу позволяет увеличить критическую температуру до 14.5 К ($\text{Fe}_{1.04}\text{Se}_{0.8}\text{S}_{0.2}$). Объём элементарной ячейки сверхпроводящей фазы при этом уменьшается ($dV/V_0 = -1.18$ %, где V_0 – объём элементарной ячейки FeSe). В системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ при увеличении содержания серы наблюдается необычное расширение кристаллической решётки, связываемое с увеличением степени ионности химических связей железо-халькоген и ослаблением ван-дер-Ваальсовых взаимодействий при замещении селена серой. Максимальная критическая температура составляет 15 К при содержании серы $x = 0$. Объём элементарной ячейки при этом увеличен по сравнению с FeSe, а относительно расширение составляет $dV/V_0 = 9.65$ %. В системе $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ максимальная критическая температура также достигает значения 15 К (при $x = 0.3$) при относительном расширении $dV/V_0 = 2.8$ %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00000 и Президиума РАН (проект 12-П-2-1018))

- [1] Kamihara Y., Watanabe T. et. al. // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130, p. 3296
- [2] Hsu F.C., Luo J.Y., Yeh K.W. et. al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2008. V. 38, p. 14262
- [3] Guo J., Jin S., Wang G. et. al. // Phys. Rev. B. 2009. V. 82, p. 180520
- [4] Sudesh, S. Rani, S. Das et. al. // J. Appl. Phys. 2012. V. 111, p. 07E119
- [5] Yeh K.-W., Huang T.-W., Huang Yi-lin et al. // EPL. 2008. V. 84, p. 37002
- [6] Tissen V.G., Ponyatovsky E.G., Nefedova M.V., Titov A.N., Fedorenko V.V. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80, p. 0925073

**ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА
ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ LiFePO_4 СО СТРУКТУРОЙ ОЛИВИНА**

¹Скопец В.А., ¹Капаев Р.Р., ¹Свитанько А.И., ¹Новикова С.А., ²Кулова Т.Л.,
¹Ярославцев А.Б.

¹*ИОНХ РАН, Ленинский проспект 31, Москва, 119991*

²*ИФХЭ РАН, Ленинский проспект 31, Москва, 119991*

e-mail: novikova@igic.ras.ru

Фосфат лития-железа со структурой оливина рассматривается в качестве перспективного катодного материала для литий-ионных аккумуляторов. Этот материал характеризуется низкой себестоимостью, высокой стабильностью, безопасностью и удельной емкостью приближающейся к теоретической величине 170 мА·ч/г. Среди недостатков LiFePO_4 можно отметить низкую электронную и ионную проводимость, что ограничивает его применение в устройствах, где требуется высокая пиковая мощность. Для улучшения его свойств используются такие подходы, как уменьшение размера частиц материала, нанесение углеродного покрытия, допирование различными катионами и гетерогенное допирование.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию влияния на ионную проводимость LiFePO_4 использования таких подходов, как допирование различными катионами и создания гетерогенных композитов с ионпроводящими, либо инертными добавками.

С помощью золь-гель метода были получены допированные двухвалентными катионами образцы состава $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$), а также допированные одновременно катионами с разным зарядом образцы $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{M}^{\text{III}}_x\text{PO}_4$ ($\text{M}^{\text{II}}=\text{Ni}$; $\text{M}^{\text{III}}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Y}$ и др.). Синтезированы композиционные материалы на основе LiFePO_4 с добавками фосфата со структурой NASICON, который обладает высокой ионной проводимостью. Также получены композиты с мелкодисперсными оксидами (SiO_2 , Al_2O_3). Материалы с улучшенной проводимостью аттестованы в качестве катодов в режим работы аккумуляторной ячейки. Для электрохимического тестирования получали образцы с нанесенным на частицы исследуемых материалов углеродом.

Методом импедансной спектроскопии исследована ионная проводимость полученных материалов. Показано, что проводимость исходного LiFePO_4 равняется $7,1 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Однако, в результате использования упомянутых подходов удается добиться увеличения проводимости до двух порядков величины. Определены оптимальные концентрации допирующих агентов и обсуждены причины увеличения проводимости.

Электрохимическое тестирование показало, что увеличение ионной проводимости приводит к улучшению электрохимических характеристик. Например, удельная емкость материала $\text{LiFePO}_4/5\text{wt}\% \text{Li}_{1,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Fe}_{0,3}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, составляет 154 мАч/г при токе 15 мА/г, в то время как для LiFePO_4 , полученного в аналогичных условиях лишь 138 мАч/г. Разрядная емкость $\text{LiFe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{PO}_4/\text{C}$ равна 152 мАч/г при токе 15 мА/г и сохраняет высокие значения даже при высоких плотностях тока (145 и 62 мАч/г при разряде током плотностью 50 и 3000 мА/г).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-08-31599).

**РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ КОНДЕНСИРОВАННОЕ ВЕЩЕСТВО - ГАЗ
(ИНФОРМАТИВНОСТЬ ТЕНЗИМЕТРИИ)**

Белеванцев В.И., Рыжих А.П.

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: ryzhikh@niic.nsc.ru

В недавних работах [1-4] были проанализированы причины удовлетворительной линейности эмпирических функций $\ln K(T) = f(1/T)$ в локальных интервалах температур, где $K(T)$ – политермические данные о константах равновесия гомогенных или гетерогенных процессов (в последнем случае при наличии среди реагентов по меньшей мере одной химической формы). Результаты позволили сделать конструктивные дополнения в методики обработки соответствующих массивов данных. В частности, в работах [1-3] конкретно показана информативность и квадратичных аппроксимаций в случаях удовлетворительной адекватности линейных. При этом существенную роль в анализе получаемых на выходе оценок термодинамических характеристик приобретают приемы центрирования, совмещенного с масштабированием. В свою очередь, акцент на эти приемы позволил разработать и методику тензиметрической оценки термодинамических параметров процесса испарения индивидуального вещества, реализуемого в области совместного образования двух молекулярных форм в составе насыщенного пара ($P_{\text{изм.}} = P_1 + P_2$). Отметим два момента, лежащих в ее основе. Во-первых, принята допустимость линейной модели (для функций $\ln P_i(T) = f(1/T)$) к описанию вклада в измеряемое давление от каждой из молекулярных форм. Во-вторых, использована замена переменной $x = 1/T$ на $x' = \Delta T/T = (T - T^*)/T$, связанная с переадресовкой смысла первого из двух параметров каждой из двух прямых, включенных в алгоритм регрессионного анализа нелинейной эмпирической функции $\ln P_{\text{изм.}}(T) = f(\Delta T/T)$. В содержательном плане такая замена эквивалентна переходу от стандартной энтропии рассматриваемой реакции испарения ($\Delta_r S_i^{o*}$) к стандартной свободной энергии Гиббса ($\Delta_r G_i^{o*}$) (здесь верхний индекс * относит обе указанные характеристики и величину T^* к центру исследуемого интервала температур, найденного в терминах обратной шкалы). В итоге разработанная методика позволяет осуществить устойчивую оценку двух пар термодинамических характеристик: $\Delta_r G_i^{o*}$ и $\Delta_r H_i^{o*}$ ($i = 1, 2$). Третья же пара ($\Delta_r S_i^{o*}$) строго рассчитывается с использованием общеизвестного фундаментального соотношения.

В работе [4] информативность методики проиллюстрирована на простом примере (испарение $\text{SeO}_{3\text{кр}}$ в интервале температур 360–392 К [5, 6]).

- [1]. Belevantsev V.I., Fedorov V.A., Tetenkova E.V., Malkova V.I. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. P. 1106–1110.
- [2]. Belevantsev V.I., Malkova V.I., Ryzhikh A.P. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. P. 134–136.
- [3]. Belevantsev V.I., Zherikova K.V., Morozova N.B., Malkova V.I., Igumenov I.K. // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 107. P. 1331–1337.
- [4]. Belevantsev V.I., Ryzhikh A.P., Zherikova K.V., Morozova N.B. // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. P. 1851–1856.
- [5]. Mijlhof F.C., Block R. // Rec. trav. chim. 1964. V. 83. P. 799–804.
- [6]. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. С. 222.

РЕТРОГРАДНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

^{1,2}Титов А.Н.

¹ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990

²УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

e-mail: antitov@mail.ru

Известное явление ретроградной растворимости (ретроградный солидус) связано с фазовым переходом в одном из компонентов, повышающим его конфигурационную энтропию вследствие плавления или испарения. Нами обнаружен другой механизм ретроградной растворимости, связанный с понижением энтропии раствора из-за отрицательного вклада энтропии электронной подсистемы. Предложена модель, связывающая спектр электронов в твёрдом растворе и границу растворимости компонентов. Приводятся примеры наблюдения эффекта. Обсуждаются границы применимости модели и особенности проявления эффекта ретроградной растворимости в зависимости от характера химической связи в твёрдом растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00274 и Проектом программы Президиума РАН № 12-П-2-1051).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $GdFeO_3-SrFeO_{3-\delta}$

Тугова Е.А., Гусаров В.В.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021

e-mail: katugova@inbox.ru; victor.v.gusarov@gmail.com

В настоящее время исследованию систем $LnFeO_3-SrFeO_{3-\delta}$ ($Ln = PЗЭ$) уделяется повышенный интерес, что связано с тем, что материалы на их основе представляют интерес для применений в области катализа, мембранных устройств для выделения кислорода из газовых смесей.

В системе $GdFeO_3 - SrFeO_{3-\delta}$ методом твердофазного синтеза была получена серия образцов $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\alpha}$ ($x = 0.04, 0.08, 0.15, 0.2, 0.5, 0.7, 0.9$) и установлено формирование ограниченных твердых растворов $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\alpha}$ в интервале температур 1200-1400°C. Определение температур плавления $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\alpha}$ осуществлялось методом визуально-политермического анализа на высокотемпературном микроскопе на воздухе. На основании полученных данных по температурам плавления, результатов рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом фаз образцов $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\alpha}$, закаленных от температур плавления, была построена диаграмма состояния системы $GdFeO_3 - SrFeO_{3-\delta}$, представленная на рисунке. Вид фазовой диаграммы указывает на наличие на кривых солидуса и ликвидуса, как минимума, так и максимума. В субсолидусной области системы $GdFeO_3 - SrFeO_{3-\delta}$ наблюдается распад твердого раствора $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\alpha}$ ниже 1550°C.

Построена диаграмма состояния системы $GdFeO_3 - SrFeO_{3-\delta}$. Экспериментально показано, что диаграмма состояния имеет, как максимум, так и минимум на кривых ликвидуса и солидуса, причем положение минимума коррелирует с положением купола расслаивания твердого раствора $Gd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\alpha}$.

Проведен расчет термодинамических параметров сосуществующих фаз в рассматриваемой системе по методу CALPHAD. Предложен вариант термодинамически оптимизированной с использованием вышеуказанного метода фазовой диаграммы. Показано, что обнаруженное расслаивание в твердой фазе не может быть связано только с гетеровалентным изоморфизмом в системе $Gd^{3+}Fe^{3+}O_3 - Sr^{2+}Fe^{4+}O_3$.

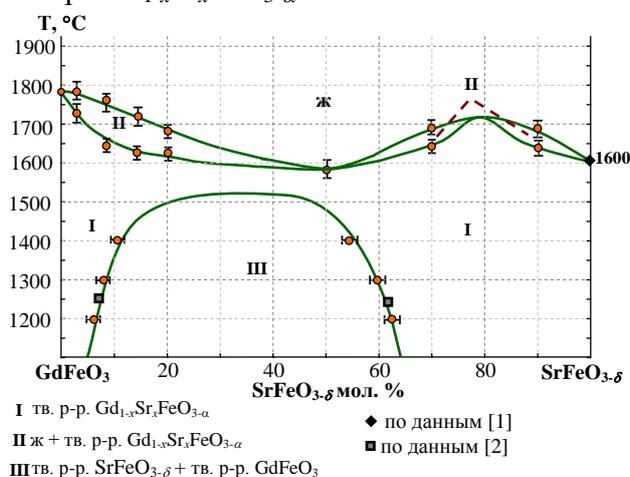


Рисунок – Диаграмма состояния системы $GdFeO_3 - SrFeO_{3-\delta}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00888).

[1]. Batti P. // Annali di Chimica (Rome). 1962. Vol. 52. P. 941.

[2]. Blasco Ja., Stankiewicz Jo., Garcia Jo. // Journal of solid state chemistry. 2006. Vol. 178. P. 898.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛНЫХ И ЧАСТНЫХ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ В ЗАКРИТИЧЕСКИХ ПАРОЖИДКОСТНЫХ ОБЛАСТЯХ

Халдояниди К.А.

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: khald@che.nsk.su

Закритическое, флюидное состояние характеризуется рядом специфических свойств и, прежде всего, высокой растворимостью веществ, а также повышенной пластичностью органических и неорганических полимеров. Поэтому установление области существования флюида в условиях высоких давлений и температур является весьма актуальной задачей, как в теоретическом, так и в практическом плане.

В литературе критическая точка в p — T -диаграмме однокомпонентной системы рассматривается как конечная точка фазового перехода первого рода (точка прекращения), а также как изолированная точка [1]. Известна p — T -диаграмма Леннарда-Джонса, в которой поля жидкости, флюида и пара характеризуются как домены [2]. Типы рекомендуемых диаграмм, включающие флюидные состояния систем, приводятся в [3].

Для анализа фазовых переходов в многокомпонентных системах необходимы достоверные сведения по фазовым переходам в p — \bar{V} — T -диаграммах однокомпонентных систем. Ранее [4, 5] было показано, что критическая точка испарения жидкости в p — T -диаграмме формально является тройной точкой равновесия жидкой, флюидной и парообразной фаз. Следовательно, и в закритической области можно выявить соответствующие поля (поверхности), что весьма важно для представления непротиворечивых термодинамически достоверных диаграмм состояния.

Существующие в печати несоответствия при представлении диаграмм состояния реальных систем легко устраняются с принятием концепции о существовании в p — \bar{V} — T -пространстве поверхностей флюидной, парообразной и жидкой фаз, отделенных друг от друга, исходящими из отрезка линии невариантного равновесия, линейчатыми поверхностями сосуществования соответствующих пар сопряженных фаз [4, 5].

С учетом сказанного, p — T -диаграмма бинарной системы характеризуется наличием двух тройных точек испарения и моновариантной линии, соединяющей эти точки (в p — T — x -пространстве линейчатая трехфазная поверхность). Избыточная энергия Гиббса определяет возможность расслоения жидкости, флюида и пара [6].

Аналогична методология построения простейшей диаграммы состояния трехкомпонентной системы в закритической области. Три сопряженные линии исходных бинарных систем LFg формируют в тройной диаграмме три граничные поверхности жидкой, флюидной и парообразной фаз. Частные диаграммы состояния легко можно представить, используя проекции и стандартные методики построения сечений, детально описанные в [4] и в последних работах автора.[7, 8].

[1] Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М.: Высшая школа, 1981. 400 с.

[2] Саркисов Г.Н. // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172. № 6. С. 649.

[3] Bolz A., Deiters U.K., Peters C.J. // Pure and Appl. Chem. 1998. V. 70. No 11, P. 2233.

[4] Халдояниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями / Под ред. Ф.А. Кузнецова. Новосибирск: Институт неорганической химии СО РАН, 2004. 382 с.

[5] Халдояниди К.А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 4. С. 588.

[6] Халдояниди К.А. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 12. С. 2238.

[7] Халдояниди К.А. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1085.

[8] Халдояниди К.А. // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58. № 8. С. 988.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ $MZrO_3$ ($M=Ca, Sr, Ba$) МЕТОДОМ SCS

Халиуллин Ш.М., Журавлев В.Д., Ермакова Л.В., Бамбуров В.Г.
ИХТТ УрО РАН, ГСП, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
e-mail: Khaliullin@ihim.uran.ru

В настоящее время все большее внимание уделяется созданию композитных керамических материалов на основе сложных оксидов металлов. Различные виды цирконатов широко используются в качестве термобарьерных, электроизоляционных и конструкционных материалов. Некоторые из них являются ионными проводниками и применяются в сенсорах и топливных элементах. Исходные порошки $MZrO_3$ ($M=Ca, Sr, Ba$) производятся в основном методами твердофазного синтеза или химического соосаждения из растворов. Однако эти методы чрезвычайно трудоемки. К тому же созданная из этих порошков керамика не в полной мере удовлетворяет предъявляемым требованиям по технологичности, прочности и удельной плотности. Метод Solution Combustion Synthesis (SCS) позволяет получить высокодисперсные порошки и существенно снизить температуру спекания керамических изделий. Преимуществами данного метода являются также низкая себестоимость и быстрота приготовления

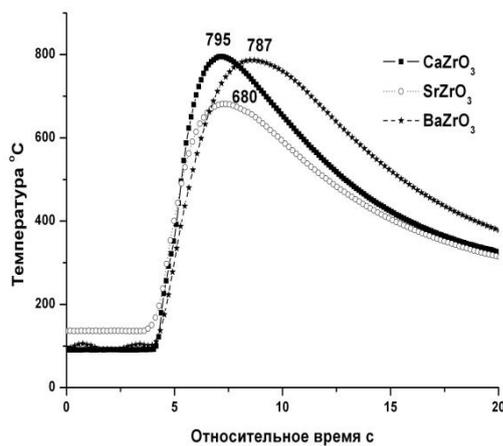
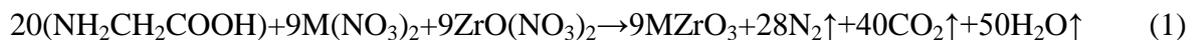


Рис. Температурные профили горения $MZrO_3$

продукта. Термодинамические характеристики реакций горения и состав выделяющихся газов при синтезе цирконатов двухвалентных металлов изучены лишь фрагментарно. Данная работы имеет цель восполнить существующий пробел.

Синтез этих продуктов, используя стехиометрическое соотношение с глицином в качестве топлива, вели по реакции (1). Температуры горения в зоне реакции достигали 700-800°C (Рис.). Время синтеза не превышало 3-6 с. Состав выделяющихся в процессе SCS газообразных продуктов проанализирован на примере синтеза $CaZrO_3$



Адиабатические температуры синтеза соединений $MZrO_3$ ($M=Ca, Sr, Ba$) рассчитаны по уравнению (2)

$$T_{ad} = T_0 + \frac{\sum_i H_{\text{реаг}} - \sum_j H_{\text{продукт}}}{\sum_k \mu_k c_k} \quad (2),$$

где T_0 и T_{ad} — начальная и адиабатическая температуры, $H_{\text{реаг}}$ и $H_{\text{продукт}}$ — энтальпии реагентов и продуктов реакции, μ_k и c_k — число молей и молярные теплоемкости продуктов реакции.

Измеренные температуры реальных процессов синтеза горением из растворов оказались значительно ниже расчетных адиабатических, что обусловлено, на наш взгляд, различными видами рассеяния тепла в процессе синтеза цирконатов кальция, стронция и бария методом SCS.

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

¹Чеботарева А.И., ²Альмяшева О.В.

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург,
197376

²Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе, ул. Политехническая, д.26,
Санкт-Петербург, 194021
e-mail: a.tchebotareva@yandex.ru

Работа посвящена исследованию особенностей процесса формирования наноструктур на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ в условиях гидротермальной обработки.

В качестве исходного материала для гидротермальной обработки использовалась композиция полученная путем осаждения гидроксида алюминия из раствора AlCl_3 в суспензии предварительно полученных наночастиц на основе ZrO_2 . Причем соотношение компонентов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:ZrO}_2\text{(Y}_2\text{O}_3)$ варьировалось от 10:90 мол% до 50:50 моль% с шагом 10 %.

Наночастицы на основе диоксида циркония представляли собой твердые растворы со структурой флюорита со средним размером частиц около 10 нм. Содержание оксида иттрия в системе варьировалось в диапазоне от 3 до 35 мол%.

Осаждение Al(OH)_3 проводили 25% раствором гидроксида аммония (NH_4OH) при постоянном перемешивании и $\text{pH}=9$. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до нейтрального pH и отрицательной реакции на ионы хлора, а затем высушивали при температуре 100°C . На рентгеновских дифрактограммах полученных композиций фиксируются широкие максимумы, свидетельствующие о наличие в системе наночастиц на основе диоксида циркония со структурой флюорита и пики отвечающие 100% пикам Al(OH)_3 – гиббсита.

Гидротермальная обработка полученных композиций осуществлялась при температуре 475°C , давлении 20 атм. и времени изотермической выдержки 4 часа.

На рентгеновских дифрактограммах образцов во всем диапазоне концентраций оксидов иттрия и алюминия после гидротермальной обработки фиксируются лишь пики отвечающие диоксиду циркония со структурой флюорита, пиков, соответствующих какой либо алюминий- или иттрий содержащей кристаллической фазе, не наблюдается.

Показано, что ни параметры гидротермальной обработки, ни состав композиций $\text{ZrO}_2\text{(Y}_2\text{O}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$ не приводят к заметному изменению размера и параметров элементарной ячейки наночастиц на основе диоксида циркония.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №13-08-01207)

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ МАГНИТНЫХ ОКСИДОВ $GdSrFeO_4$ И $Gd_2SrFe_2O_7$

¹Числова И.В., ²Блохин А.В., ¹Тойкка А.М., ¹Зверева И.А.

¹ Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет;

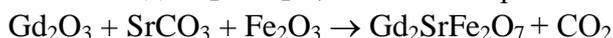
² Белоруссия, Минск, Белорусский государственный университет

e-mail: i.v.chislova@gmail.com

Одним из наиболее перспективных классов керамических материалов является ферритовая керамика на основе перовскитоподобных слоистых оксидов. Данные оксиды обладают комплексом уникальных электромагнитных свойств, проявляют высокую прочность и жаростойкость, кроме того они широко используются как катализаторы.

Сложные оксиды $GdSrFeO_4$, $Gd_2SrFe_2O_7$ относятся к фазам Раддлесдена-Поппера. Оксид $GdSrFeO_4$ имеет тетрагональную кристаллическую решетку и кристаллизуется в структурном типе K_2NiF_4 с $n=1$. Оксид $Gd_2SrFe_2O_7$ кристаллизуется в структурном типе $Sr_3Ti_2O_7$ с $n=2$.

Синтез ферритов осуществляли методом твердофазного синтеза с последующим анализом состава реакционной смеси методом рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии [1,2]. Выбор оптимальных условий синтеза базировался на данных термического анализа и термодифрактометрии, в широком температурном интервале. Оксид $Gd_2SrFe_2O_7$ был синтезирован по следующей реакции:



Сложный феррит $GdSrFeO_4$ был получен в результате двухстадийного процесса



Теплоемкость образцов $GdSrFeO_4$ и $Gd_2SrFe_2O_7$ была измерена в вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 в интервале температур 5–370 К.

Вблизи 14,5 К для сложного оксида $GdSrFeO_4$ и 17 К для сложного оксида $Gd_2SrFe_2O_7$ происходит рост теплоемкости с уменьшением температуры. Такое аномальное увеличение теплоемкости может быть вызвано фазовым переходом второго рода: при определенной температуре ниже температуры опыта, при этом на кривой теплоемкости должен наблюдаться скачок. Такое поведение может быть обусловлено упорядочением магнитных моментов парамагнитных ионов. Эти результаты хорошо согласуются с данными полученными при изучении магнитных свойств.

Для оксида $Gd_2SrFe_2O_7$ были исследованы магнитные свойства в интервале температур 4-300 К. Отклонение обратной величины магнитной восприимчивости от прямолинейной зависимости вблизи температуры 17,5К (рис.2) указывает на переход в антиферромагнитное упорядоченное состояние, что обусловлено реализацией 3d-4f взаимодействий парамагнитных атомов железа и гадолиния.

Рассчитаны стандартные термодинамические функции сложных оксидов $GdSrFeO_4$, $Gd_2SrFe_2O_7$ в расчете на 1 моль вещества, находящихся в стандартном состоянии, в интервале температур 5–370К. В качестве стандартного состояния принято устойчивое состояние чистого вещества при нормальном атмосферном давлении (101,3 кПа).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ № 12.0.105.2010.1.

- [1]. И.А. Зверева, И.В. Числова, В.Г. Семенов, Е.А. Тугова, В.Ф. Попова, В.В.Гусаров. Механизм формирования сложного оксида $Gd_2SrFe_2O_7$. *Журнал общей химии*. 2007. Т.77. №. 6. С.881-886.
- [2]. И.В. Отрепина, В.В. Володин, И.А. Зверева, D. Sh. Liu. Кинетика образования сложного оксида $GdSrFeO_4$. *Журнал Физика и химия стекла*. 2009. Т.35. С.558 -567.

**РАСЧЕТ КАЛОРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ CO₂ ПО КОМБИНИРОВАННОМУ
ТЕРМИЧЕСКОМУ УРАВНЕНИЮ СОСТОЯНИЯ С МАЛЫМ ЧИСЛОМ
РЕГУЛИРУЕМЫХ ПАРАМЕТРОВ.**

¹Безверхий П.П., ¹Мартынец В.Г., ²Станкус С.В.

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090

e-mail: ppb@niic.nsc.ru

Проведена аппроксимация p, ρ, T - данных CO₂ в интервалах ($0 < \rho/\rho_c < 2$, $217 \text{ K} < T < 430 \text{ K}$, $0 < p \leq 25 \text{ МПа}$) новым объединенным уравнением состояния (ОУС). В этом уравнении давление p является явной функцией от ρ и T . ОУС записывается в виде $p/p_c = Y p_{scal}/p_c + (1-Y) p_{reg}/p_c$. Оно включает в себя новую регулярную часть p_{reg} для аппроксимации p, ρ, T -данных в жидких и газовых областях состояний вне критической области, сингулярную часть p_{scal} – масштабное УС для критической области, и кроссоверную функцию $Y = \omega \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda} |\tau|) \exp(-\mu(\Delta\rho)^2)$ для объединения этих уравнений ($\tau = (T-T_c)/T_c$, $\omega = \rho/\rho_c$, $\Delta\rho = \omega - 1$, λ и μ – регулируемые константы).

Вклад p_{reg} состоит из суммы 8 членов УС с константами $A_1 - A_8$ [1], три из которых находятся через остальные 5 регулируемых констант с учетом условий в критической точке.

$$p_{reg}/p_c = \frac{\omega t}{z_c} \{1 + A_1(f_1(t) - 1/t)\omega\varphi(\omega) - A_2\omega f(t) - A_3 \frac{\omega}{t} + \frac{A_4\omega}{(1-A_6\omega)} + A_5\omega^4/(1-A_6\omega)^4 + \\ + A_7\omega^5 t^3 e^{-5\omega-3t} + A_8(\omega_t - \omega)^3(3\omega - \omega_t)\omega^2(e^{5/t} - 1 - 5/t)\}$$

Здесь $\omega_t = \rho_{tr}/\rho_c = 2.520381$, ρ_{tr} – плотность в тройной точке, $t = T/T_c$, $f(t) = \exp(-1/t) - 1$, $f_1(t) = \exp(1/t) - 1$, $z_c = p_c/\rho_c RT_c$, $T_c = 304.1282 \text{ K}$, $\rho_c = 467.6 \text{ кг/м}^3$, $\varphi(\omega) = (\omega_t - \omega)^2(4\omega - \omega_t)$.

Масштабная (сингулярная) часть p_{scal} в составе ОУС, содержащая p_c , ρ_c , T_c и регулируемые константы q , k , M - a_p , C_1 , применялась ранее в том же виде для описания SF₆, подробнее см. [1]. Здесь k – коэффициент асимптотической зависимости сжимаемости $p_c K_T = \tau^{-\gamma}/k$ при $\rho = \rho_c$, q – коэффициент бинодали $\Delta\rho = \pm (-\tau/q)^\beta + B(-\tau)^{1-\alpha}$, α , γ , β – критические индексы. Значения $\beta = 0.3255$, $\gamma = 1.239$, $\alpha = 0.11$ взяты в согласии с 3-мерной моделью Изинга. Для CO₂ критические параметры взяты из [2]. Общее число системно-зависимых констант – 14. Для их нахождения был сформирован массив p, ρ, T - данных (731 точек) для CO₂ из табличных данных до 25 МПа работы [2] вне критической области, и экспериментальных p, ρ, T - данных в окрестности критической точки. Среднеквадратичная погрешность давления при описании p, ρ, T - данных CO₂ составляет $\pm 0.63\%$ (AAD = 0.42%) во всей области газовых и жидких состояний. Для расчета C_v по константам ОУС применено известное выражение $C_v = C_{v,id} - z_c R t \int_0^\omega [\partial^2(p/p_c)/\partial t^2]_\omega d\omega/\omega^2$. C_v рассчитана на изохорах и изотермах, в том числе в критической области и на бинодали. Результаты расчета описывают экспериментальные и табличные данные C_v с погрешностью $\pm 8\%$, при этом калорические данные, кроме идеального вклада $C_{v,id}$, не использовались.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-08-00293-а) и Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 25.

[1] Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В., Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // Теплофизика и Аэромеханика. 2012. Т. 19. № 6. С. 781.

[2] Span R., Wagner W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. No. 6. P. 1513.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ $\text{Fe}(\text{C}_{11}\text{O}_2\text{H}_{19})_3$ ВО ВСЕЙ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТВЁРДОЙ ФАЗЫ

Беспятов М.А., Наумов В.Н., Черняйкин И.С., Стабников П.А.

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3. 630090

e-mail: bespytov@niic.nsc.ru

В данной работе на основе низкотемпературных данных о теплоёмкости, полученных адиабатическим методом в интервале 57–316 К, для $\text{Fe}(\text{C}_{11}\text{O}_2\text{H}_{19})_3$ вычислены термодинамические функции (энтропия, энтальпия) во всей области существования твёрдой фазы. При этом использовался метод эффективной суммы (МЭС) [1,2], который основан на высокотемпературном разложении теплоёмкости в рамках гармонического приближения и применим выше температуры $T_* = \Theta_*/(2\pi)$, где Θ_* – эффективная граничная частота фононного спектра $g(\omega)$, К. Особенности колебательных спектров молекулярных кристаллов (наличие межмолекулярной и внутримолекулярной компоненты) сужают область применимости МЭС. В настоящей работе предложен метод расширения области применимости МЭС для соединений такого класса. Теплоёмкость любого твёрдого тела может быть представлена в виде двух слагаемых: $C(T) = C_L(T) + C_H(T)$, где $C_L(T)$ – теплоёмкость, порождённая низкочастотной компонентой $g(\omega)$, а $C_H(T)$ – высокочастотной компонентой $g(\omega)$. Высокочастотная часть спектра описывается модельной функцией [3], и теплоёмкость этой компоненты $C_H(T)$, отнимается от экспериментальной. В результате получается компонента $C_L(T)$, которая описывается в рамках МЭС. В результате аппроксимации $C_L(T)$ мы получаем набор моментов $g(\omega)$, которые позволяют вычислить теплоёмкость при всех температурах выше T_* . Далее к этой теплоёмкости прибавляется $C_H(T)$. Следует отметить, что в силу аддитивности $g(\omega)$ и $C(T)$, даже существенная ошибка при определении компоненты $C_H(T)$ не создаёт ошибку при описании суммарной теплоёмкости. Таким образом, были получены данные о теплоёмкости до 436 К. Для вычисления термодинамических функций теплоёмкость ниже 60 К описывалась с учётом поведения $C(T)$ для изоструктурного соединения $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{O}_2\text{H}_{19})_3$, данные для которого известны в интервале 5–320 К. Для термодинамических функций при 298.15 К получены следующие значения: $S^\circ = 887.7 \pm 0.8$ Дж моль⁻¹К⁻¹, $S^\circ = 1000 \pm 30$ Дж моль⁻¹К⁻¹, $H^\circ(298.15 \text{ К}) - H^\circ(0 \text{ К}) = 148.5 \pm 1.1$ кДж моль⁻¹. При высоких температурах значения термодинамических функций приведены в таблице:

$T/\text{К}$	$C^\circ(T) / \text{Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$	$S^\circ / \text{Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}$	$H^\circ(T) - H^\circ(0) / \text{кДж моль}^{-1}$
300	890.7	1011	150.09
350	991.7	1156	197.08
400	1090	1295	249.17
436	1158	1391	289.65

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-31764 мол_а.

[1] Naumov V. N. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. No. 18. P. 13247–13250.

[2] Наумов В.Н., Ногтева В.В., Пауков И.Е и др // ЖФХ. 1997, Т. 71, С. 1596–1601.

[3] Bespyatov M.A., Naumov V.N. // Abstracts of the XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia. 2009, V. 1. P. 255.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ ТРИС-ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА АЛЮМИНИЯ

Беспятов М.А., Черняйкин И.С., Наумов В.Н., Гельфонд Н.В., Стабников П.А.
ИИХ СО РАН, просп. Ак. Лаврентьева, 3, 630090
e-mail: bespytov@niic.nsc.ru

Бета-дикетонаты металлов, благодаря высокому давлению пара при умеренных температурах, используются в качестве прекурсоров для МOCVD технологий. В настоящее время многие свойства этих соединений ещё недостаточно изучены, в том числе и термодинамические. В работе представлены результаты экспериментального исследования теплоёмкости трис-дипивалоилметаната алюминия $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{O}_2\text{H}_{19})_3$ в интервале температур от 5 до 320 К.

Образец получен по методике, описанной в работе [1]. Он представляет собой кристаллический порошок белого цвета с размерами кристаллитов ~ 0.3 мкм. Результаты дифрактометрического исследования показали, что образец однофазен, и его кристаллическая структура соответствует установленной в работе [1] структуре $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{O}_2\text{H}_{19})_3$. Температура плавления, определённая на столике Бозтиуса, равна 537 К, что согласуется с данными [2].

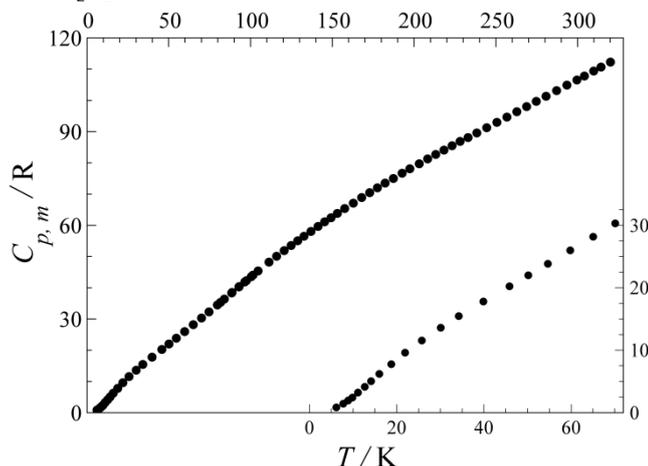


Рис. Экспериментальная теплоёмкость $\text{Al}(\text{C}_{11}\text{O}_2\text{H}_{19})_3$ в интервале 5-320 К.

Теплоёмкость образца $C_{p,m}(T)$ измерена адиабатическим методом на установке [3] в интервале 5-320 К. Полученные экспериментальные данные $C_{p,m}(T)$ представлены на рисунке. В калориметр было загружено 4.906 г вещества. Во всём интервале температур получено 76 точек. Проведено сглаживание экспериментальной теплоёмкости и рассчитаны термодинамические функции.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-08-31764 мол_а.

[1] Стабников П.А., Смоленцев А.И. и др. // ЖСХ. 2011. Т. 52. С. 122-128.

[2] Мишьер Р., Сиверс Р. Газовая хроматография хелатов металлов. -М.: Мир, 1967.

[3] Наумов В.Н., Фролова Г.И. и др. //ЖФХ. 2000. Т.74. С.1745.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ
В СИСТЕМЕ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$**

Бугров А.Н., Абдулаева Л.Д., Зверева И.А.

Институт химии СПбГУ, Университетский пр. 26, Петродворец, 198504

e-mail: alexander.n.bugrov@gmail.com

Электрические свойства катион-дефицитного титаната лантана ($\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$) со структурой перовскита зависят от размера частиц, площади удельной поверхности, пористости и поверхностных свойств соединения. Вышеприведенные характеристики титаната лантана в большой степени определяются способом его получения [1-4]. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование влияния условий синтеза на процесс образования $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$.

В работе использовались традиционный метод твердофазного синтеза и метод гидротермального синтеза, позволяющий получать при достаточно низких температурах слабоагломерированные оксидные наночастицы с узким распределением по размерам.

Для лучшего взаимодействия компонентов в качестве прекурсора использовались композиции, полученные соосаждением из смеси растворов четыреххлористого титана или буюксида титана (IV) с $\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 4\text{H}_2\text{O}$, соответственно. Соотношение $[\text{La}]:[\text{Ti}]$ варьировалось в диапазоне от 0.5 до 1.

Гидротермальная обработка всех полученных составов проводилась в широком диапазоне температур 180-250°C и продолжительности изотермической выдержки (12, 24, 72 и 96 часов).

Данные рентгенофазового анализа полученных объектов свидетельствуют, что во всех случаях фиксируется наличие лишь одной кристаллической фазы – гидроксокарбоната лантана LaCO_3OH . По-видимому, кристаллизация LaCO_3OH приводит к нарушению пространственного сопряжения компонентов системы и как следствие препятствует образованию соединения $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$.

Термообработка прекурсоров, взятых в соотношении $[\text{La}]:[\text{Ti}]$ равном 1 и 0.67 при температуре 1000°C в течение 6 часов на воздухе приводит к образованию соединений со структурой перовскита $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$. В случае, когда соотношение $[\text{La}]:[\text{Ti}]$ при соосаждении соблюдается равным 1:2, термообработка при указанных параметрах позволяет получить однофазный $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$.

Частицы полученного соединения $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ по данным электронной микроскопии имеют форму параллелепипедов с наибольшей стороной ~200 нм. Тогда как, по результатам анализа уширения линий рентгеновской дифракции размер кристаллитов $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ составляет 21 ± 3 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ № 12.0.105.2010.

[1] Abdulaeva L.D., Silyukov O.I., Petrov Yu.V., Zvereva I.A. // Journal of Nanomaterials. 2013. Article ID 514781, 8 pages.

[2] Фортальнова Е.А., Гавриленко О.Н., Белоус А.Г., Политова Е.Д. // Рос. хим. ж. 2008. Т. LII. № 5. С. 43-51.

[3] Deng Y., Nan C.W. // J. Cent. South Univ. Technol. 2005. V. 12. № 3. P. 251-254.

[4] Ding Z., Zhang M. and Han J. // Mater. Phys. Mech. 2001. V. 4. P. 107-110.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ПАРАМЕТРЫ КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В Li_2HfO_3

Селезнев В.А., Медведева Н.И., Бакланова Я.В., Денисова Т.А.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
e-mail:server@ihim.uran.ru

В работе проведено исследование кристаллической и электронной структуры, а также параметров квадрупольного взаимодействия в Li_2HfO_3 в рамках теории функционала электронной плотности *ab initio* методом VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Расчеты выполнены для моноклинной кристаллической решетки (пространственная группа C2/c), элементарная ячейка включает 6 формульных единиц. Впервые получены данные об электронной структуре, химической связи в Li_2HfO_3 и изучена возможность образования антиузельных дефектов ($\text{Hf} \leftrightarrow \text{Li}$) для двух неэквивалентных позиций лития Li1 и Li2. Предсказаны значения запрещенной щели в Li_2HfO_3 , как идеального состава, так и при наличии антиузельных дефектов. Установлено, что запрещенная щель в идеальной структуре 4.40 эВ, замещение типа $\text{Hf} \leftrightarrow \text{Li1}$ приводит уменьшению щели до 3.47 эВ, а замещение $\text{Hf} \leftrightarrow \text{Li2}$ – к увеличению до 4.57 эВ.

Установлено, что образование антиузельного дефекта с замещением гафния в позиции Li2 является энергетически более выгодным. Рассчитана энергия образования антиузельных дефектов при различных их концентрациях, показано, что при концентрациях менее 6%, энергия его образования составляет менее 0.1 эВ и появление таких дефектов возможно при отжиге в процессе синтеза.

Рассчитаны тензоры градиента электрического поля и квадрупольные частоты на ядрах ${}^7\text{Li}$ для Li_2HfO_3 как бездефектного, так и содержащего антиузельные дефекты. Показано, что антиузельные дефекты приводят к уширению спектра ЯМР и увеличению интенсивности линий, отнесенных к ядрам Li1 и уменьшению интенсивности линий соответствующих ядрам Li2. Полученные результаты позволили объяснить экспериментальные данные ЯМР на ядрах ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00377а) и междисциплинарного проекта (№ 12-М23-1061) программ фундаментальных исследований УрО РАН.

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СИСТЕМЫ Fe-Co-S

Илатовская М.О., Синёва С.И., Старых Р.В.
ФГБОУ ВПО «СПбГПУ», ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251
e-mail: aessone64@mail.ru

Кобальт является побочным продуктом при пирометаллургической переработке кобальтсодержащих окисленных никелевых руд. Получаемые штейны содержат до 12 % кобальта. Трудности, связанные с извлечением кобальта из штейнов, говорят о необходимости изучения физико-химических свойств системы Fe-Co-S.

Кроме того, в последние десятилетия интенсивно развиваются термодинамические методы расчета диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных систем с применением современных программных пакетов. В качестве исходных данных для получения необходимых параметров и создания различных термодинамических моделей выступают экспериментальные результаты, получаемые, главным образом, с применением методов термического анализа.

Цель настоящей работы – исследование области тройной системы Fe-Co-S, ограниченной псевдодвойным сечением FeS-CoS. Эти сульфиды в соответствующих двойных системах Fe-S [1] и Co-S [2] отвечают составам областей гомогенности конгруэнтно плавящихся соединений.

Комплексное исследование с применением методов ДСК, ТГА, РЭМ, РСМА и РФА позволило спрогнозировать параметры фазовых превращений, протекающих в объеме изучаемой системы. В результате детального анализа полученных ДСК/РСМА данных определено положение моновариантных линий и точек невариантных превращений на проекции поверхности ликвидуса изучаемой системы. Математическая обработка экспериментально полученных результатов позволила визуализировать фазовые превращения в системе Fe-Co-S в виде проекций поверхностей ликвидуса и солидуса.

Для низкосернистой области составов системы железо – кобальт – сера выполнено термодинамическое моделирование с использованием программного пакета FactSage. Сравнение экспериментальных и расчетных значений, полученных авторами работы, показало высокую согласованность полученных результатов. Кроме того, диагностирована согласованность результатов настоящего исследования и данных, представленных в литературе.

Таким образом, в рамках настоящей работы исследована и графически представлена диаграмма состояния Fe-FeS-CoS-Co. Сравнение полученных результатов с литературными данными показало корректность выбранной методики проведения работы.

Необходимо отметить, что знание параметров фазовых превращений в системе Fe-Co-S позволяет корректно исследовать систему Fe-Cu-Co-S, составы которой наиболее полно охватывают составы медно-кобальтовых руд, перерабатываемых в металлургии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 14-08-31381 мол_а и 14-08-00453 А)

1. Быстров Б.П., Бабашев И.С., Ванюков А.В. Фазовые равновесия в системе железо-сера // Цветные металлы, 1971, №6, с. 21-25
2. Chen Y.O., Chang Y.A. Thermodynamics and phase relationships of transition metal – sulfur systems: I. The cobalt-sulfur system // Metall. Trans. B, Vol. 9B, 1978, pp. 61-67

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ДВОЙНОГО
ХРОМИТА $\text{YbCaCr}_2\text{O}_{5,5}$ В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673 К**

¹Касенов Б.К., ¹Касенова Ш.Б., ²Ермагамбет Б.Т., ¹Куанышбеков Е.Е., ¹Сейсенова А.А.
¹ХМИ им. Ж. Абишева, ул. Ермакова, 63, Караганда, 100009

²Институт химии угля и технологий, Технопарк, ул. 181, зд.10, ВП-3, Астана, 010000
e-mail: kasenov1946@mail.ru

Перспективными материалами являются хромиты редкоземельных элементов или твердые (РЗЭ) растворы на их основе, где часть ионов РЗЭ заменена катионами щелочноземельных металлов [1]. В данной работе приведены результаты калориметрического исследования теплоемкости двойного хромита иттербия и кальция $\text{YbCaCr}_2\text{O}_{5,5}$, который синтезирован по керамической технологии из Yb_2O_3 , CaCO_3 , Cr_2O_3 . Наноструктурированные частицы синтезированного хромита получены измельчением его порошка на вибрационной мельнице марки «ММ301» компании «Retsch» (Германия). Размеры его наночастиц находятся в пределах от 24 до 70 нм, которые кристаллизуются в тетрагональной сингонии. Размеры наночастиц определены с помощью электронного микроскопа «TESCAN».

Изобарную теплоемкость наноразмерного $\text{YbCaCr}_2\text{O}_{5,5}$ исследовали в интервале 298,15-673 К на калориметре ИТ-С-400, методика работы которого подробно описана в [2]. Ниже в таблице приведены результаты калориметрических измерений, где $C_p \pm \bar{\delta}$ – удельная теплоемкость [Дж/(г·К)] со среднеквадратичным отклонением, $C_p^0 \pm \Delta^0$ – мольная теплоемкость [Дж/(моль·К)] со случайной составляющей погрешности.

Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta^0$	Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \Delta^0$
$\text{YbCaCr}_2\text{O}_{5,5}$					
298,15	0,701±0,059	284±24	498	0,760±0,031	308±13
323	0,795±0,067	322±27	523	0,827±0,032	335±13
348	0,892±0,059	361±24	548	0,894±0,057	362±23
373	0,843±0,052	341±21	573	0,968±0,062	392±25
398	0,799±0,044	324±18	598	1,024±0,049	415±20
423	0,744±0,042	301±17	623	1,089±0,054	441±22
448	0,715±0,062	290±25	648	1,129±0,074	458±30
473	0,649±0,039	263±16	673	1,189±0,074	482±30

Из данных таблицы видно, что $\text{YbCaCr}_2\text{O}_{5,5}$ претерпевает при 348 К λ – образный фазовый переход, вероятно, относящийся к фазовому переходу II-рода. С учетом $T_{\text{пр}}$ выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости [Дж/(моль·К)]:

$$C_{p(1)}^0 = - (175,6 \pm 10,8) + (1542,7 \pm 94,7) \cdot 10^{-3}T, \quad (298,15-348 \text{ К})$$

$$C_{p(2)}^0 = (634,4 \pm 38,9) - (784,9 \pm 48,2) \cdot 10^{-3}T, \quad (348-498 \text{ К})$$

$$C_{p(3)}^0 = (409,6 \pm 25,1) + (328,6 \pm 20,2) \cdot 10^{-3}T - (675,4 \pm 41,5) \cdot 10^{-5}T^2. \quad (498-673 \text{ К})$$

[1]. Пальгуев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцова В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М.: Наука, 1990. 197 с.

[2]. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. 48 с.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХРОМИТО-МАНГАНИТОВ
LaMg₃CrMnO_{7,5} И LaCa₃CrMnO_{7,5} В ИНТЕРВАЛЕ 298,15-673 К**

Касенов Б.К., Касенова Ш.Б., Сагинтаева Ж.И.,
Ермаганбетов К.Т., Куанышбеков Е.Е., Сейсенова А.А.
ХМИ им. Ж. Абишева, ул. Ермакова, 63, Караганда, 100009
e-mail: kasenov1946@mail.ru

В работе [1] нами впервые синтезированы и определены рентгенографические характеристики новых соединений – хромито-манганитов LaMe^I₃CrMnO₆ и LaMe^{II}₃CrMnO_{7,5} (Me^I – Li, Na; Me^{II} – Mg, Ca). В данной работе мы приводим результаты вычисления термодинамических функций хромито-манганитов LaMe^{II}₃CrMnO_{7,5} (Me^{II} – Mg, Ca) из опытных калориметрических данных по C_p^o(T) и расчетных значений S^o(298,15).

Теплоемкость хромитов в интервале 298,15-673 К исследовали на калориметре ИТ-С-400. Методика работы и обработка полученных результатов подробно описана в [2]. Ниже в таблице приведены результаты расчета термодинамических функций, полученных из опытных данных по C_p^o(T) и расчетных значений S^o(298,15).

Таблица – Температурные зависимости термодинамических функций хромито-манганитов [C_p^o(T), S^o(T), Ф^{xx}(T), Дж/(моль·К); H^o(T)-H^o(298,15), Дж/моль].

T, К	C _p ^o (T)	S ^o (T)	H ^o (T)-H ^o (298,15)	Ф ^{xx} (T)
LaMg₃CrMnO_{7,5}				
298,15	269±19	238±7	-	238±7
300	270±19	240±24	540±40	238±24
350	308±22	284±29	14990±1070	242±25
400	292±21	326±33	30620±2190	250±25
450	231±16	357±36	43710±3130	260±26
500	346±25	387±39	58300±4180	271±27
550	390±28	420±43	67090±4810	298±30
600	489±35	458±46	89390±6410	309±31
650	525±38	499±51	114980±8240	322±33
LaCa₃CrMnO_{7,5}				
298,15	282±18	284±8	-	284±8
300	285±18	286±26	570±36	285±26
350	341±21	335±31	16350±1030	288±27
400	377±24	383±35	34370±2160	297±27
450	230±14	424±41	51530±3240	309±29
500	313±20	453±42	65580±4120	322±30
550	362±23	485±45	82530±5180	335±31
600	399±25	519±48	101610±6380	349±32
650	426±27	552±51	122260±7680	364±34

[1]. Касенов Б.К., Мустафин Е.С., Сагинтаева Ж.И. и др. //ЖНХ. 2013. Т. 58, № 2. С. 243-245.

[2]. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон», 1986. 48 с.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НОВОГО КОБАЛЬТО-МАНГАНИТА $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$**

¹Касенов Б.К., ²Туртубаева М.О., ¹Касенова Ш.Б.,
¹Сейсенова А.А., ²Амерханова Ш.К., ¹Куанышбеков Е.Е.
¹ХМИ Ж. Абишева, ул. Ермекова, 63, Караганда, 100009
²КарГУ имени Е.А. Букетова, ул. Муканова 42, Караганда, 100028
e-mail: kasenov1946@mail.ru

Твердофазным способом по керамической технологии из La_2O_3 , CoO , Mn_2O_3 и CaCO_3 впервые синтезировано соединение состава $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$. Идентификацию соединения производили методом РФА на дифрактометре ДРОН-2,0.

Исследование изобарной теплоемкости кобальто-манганита проводили в интервале 298,15-673К на калориметре ИТ-С-400 [1]. При каждой температуре (через 25 К) проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись и обрабатывались методами математической статистики [2]. Для значений удельных теплоемкостей рассчитывались среднеквадратичные отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей - случайные составляющие погрешности ($\overset{\circ}{\Delta}$). Ниже в таблице приведены результаты калориметрических исследований.

Таблица – Экспериментальные значения теплоемкостей кобальто – манганита $\text{LaCa}_2\text{CoMnO}_6$ [$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/г; $C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$, Дж/(моль·К)]

Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$	Т, К	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^0 \pm \overset{\circ}{\Delta}$
298.15	0,5759±0,0177	247±21	498	0,6244±0,0186	268±22
323	0,4995 ± 0,0128	214±15	523	0,6512±0,0177	279±21
348	0,3809± 0,0105	163±13	548	0,4950±0,0129	212±15
373	0,3285±0,0116	141±14	573	0,5194±0,0114	223±14
398	0,3110±0,0103	133±13	598	0,5265±0,0153	226±19
423	0,3494±0,0113	150±13	623	0,5552±0,0119	238±14
448	0,4414±0,0156	189±19	648	0,5665±0,0111	243±13
473	0,5146±0,0110	221±13	673	0,6125±0,0127	263±15

У исследуемого соединения обнаружен при 523 К λ – образный эффект, относящийся, вероятно, к фазовому переходу II- рода. С учетом выявленной температуры фазового перехода рассчитаны уравнения зависимостей $C_p^0 \sim f(T)$ [Дж/(моль·К)]:

$$C_{p(1)}^0 = -(733 \pm 56) + (1371 \pm 104) \cdot 10^{-3} T - (507 \pm 39) \cdot 10^5 T^2, \quad (298,15-398 \text{ К})$$

$$C_{p(2)}^0 = -(331 \pm 25) + (1168 \pm 89) \cdot 10^{-3} T, \quad (398-523 \text{ К})$$

$$C_{p(3)}^0 = (1681 \pm 128) + (2679 \pm 210) \cdot 10^{-3} T, \quad (523-548 \text{ К})$$

$$C_{p(4)}^0 = -(462 \pm 35) + (897 \pm 68) \cdot 10^{-3} T - (550 \pm 42) \cdot 10^5 T^2. \quad (548-673 \text{ К})$$

[1]. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск: Актюбинский завод «Эталон». - 1986. 48 с.

[2]. Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970.- 221 с.

ТАКСОНОМИЯ ВЕЩЕСТВ ПО ДАННЫМ О ПЕРЕОХЛАЖДАЕМОСТИ ИХ РАСПЛАВОВ, «ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ И СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ»

Кидяров Б. И.

ИФП СО РАН им. А.В. Ржанова, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090
e-mail: kidyarov@isp.nsc.ru

Образование твердых функциональных материалов из жидкой фазы существенно зависит от кристаллизационной способности расплавов, характеризующейся как максимально возможным их переохлаждением (ΔT_m), так и температурой их стеклования (T_g) при высокой и сверхвысокой скорости охлаждения. Как монокристаллы, так и стекла являются важным продуктом этих процессов, широко используемым при создании различных устройств прикладной физики, и твердотельной электроники [1]. Большое разнообразие свойств расплавов веществ и материалов предопределяется природой химической связи в них [2]. Поэтому актуальной проблемой является установление обобщенных пределов переохлаждаемости расплавов, и критериев их стеклообразования в сопоставлении с температурой плавления (T_m) элементарных и простых веществ. Здесь представлена такая обобщенная нечеткая совокупность данных $\{\Delta T_m/T_m - T_m\}$, линии 8-9, T_m , линии 1-4, выпуклый четырехугольник, Рис., для элементарных веществ, металлов, оксидов, полимеров. Это множество разделено по уровню $\Delta T_m/T_g$ на подобласти легко- («А»), средне- («В-С»), и трудно-стеклюющихся веществ («D»). Полимеры, органические легкоплавкие вещества (1-7), многие средне-, и тугоплавкие оксиды (10) располагаются в областях «А-В» и «С». В частности вблизи пересечения линий 2-3 находится SiO_2 , вблизи линий 3, 7 тугоплавкие оксиды ZrO_2 , HfO_2 , стеклющиеся ниже линии 9 при больших скоростях охлаждения расплавов. Линия 8 соответствует пределу гомогенной нуклеации металлических и полупроводниковых расплавов, линия 9- пределу гомогенной нуклеации оксидов. В пересечении линий 8-9 располагается наиболее тугоплавкий минерал: графит, алмаз. Таким образом, многие расплавы оксидов, и

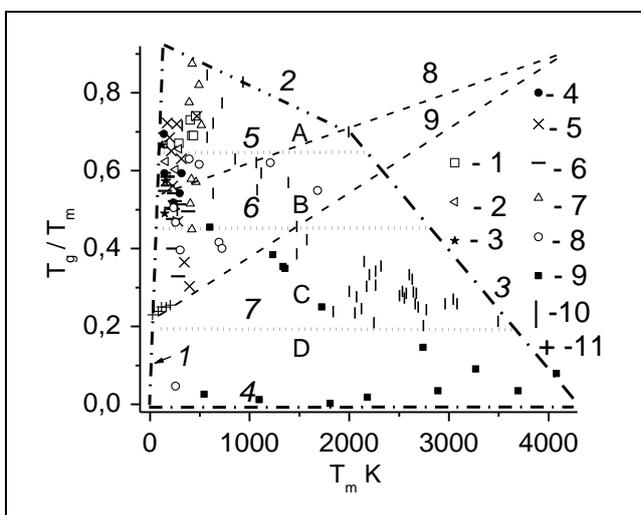


Рис. Множество «температура стеклообразования - температура плавления $\langle T_g/T_m - T_m \rangle$ ». Вещества: 1- сахара, 2- спирты, 3- парафины, 4 - циклогексаны, 5- производные бензола, 6- растворители и одно-центровые молекулы, 7- полимеры, 8 - элементы с ковалентной связью, полупроводники, полуметаллы, 9 - металлы, 10 - бинарные неорганические соединения, 11 - сжиженные инертные газы [1].

элементарных веществ стеклуются только при больших скоростях их охлаждения, в частности, при осаждении из пара на охлаждаемую жидким гелием подложку. Область таких температур («С-D») условно названа «no man's land» поскольку этот интервал фактически не доступен для экспериментальных исследований свойств расплавов [2].

- [1] Рез И.С., Поплавко Ю.И. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. М.: Радио и связь.- 1989. -288 с..
[2] Кидяров Б.И. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.ф. -м. н. Новосибирск. 2011.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-08-00527).

ВЗАИМОСВЯЗЬ «СТРУКТУРА-ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ - ТВЕРДОСТЬ» ПРОСТЫХ И БИНАРНЫХ ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Кидяров Б.И.

ИФП СО РАН, им. А.В. Ржанова, просп. акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090
e-mail: kidyarov@isp.nsc.ru

Механические свойства кристаллов определяют их применение в различных разделах прикладной физики, и остаются важным диагностическим признаком материалов, и минералов [1 -2]. Механическая и термическая прочность твердой фазы характеризуется двумя взаимосвязанными свойствами: твердостью (H_s) и температурой плавления (T_m) [3]. На оценке величины наиболее твердых граней минералов основана их десятичная шкала твердости по Моосу [2]. В данной работе мы представили множество $\{H_s - T_m\}$ для простых и бинарных оксидных кристаллов в виде 7- стороннего многоугольника, охватывающего нечеткую зависимость $H_s = F(T_m)$ для centrosymmetric (ЦС), и неcentrosymmetric (НЦС) полярных кристаллов с твердостью $H_s > 0$, и $H_s \leq 9$ по шкале Мооса, Рис. Здесь обозначены точечные симметрии кристаллов, и линиями 8-11 выделены характерные области А-Е, содержащие кристаллы с различным уровнем твердости. Видно, что это множество $\{H_s - T_m\}$, и функция $H_s = F(T_m)$ несмотря на большой разброс значений H_s , имеют четкие границы. При этом наиболее тугоплавкие оксиды не являются наиболее твердыми, а функция $H_s = F(T_m)$ имеет верхнюю «полку» (максимум) при $H_s \sim 9$ в интервале температур плавления 2273 - 2840 °С ($Al_2O_3 - BeO$), Рис. Наиболее твердый простой оксид Cr_2O_3 в природе образует минерал эсколаит, $T_m = 2300$ °С, $H_s \sim 9.1$. Кристаллы наиболее твердых оксидов имеют различную точечную симметрию: ромбическую D_{3d} , кубическую O_h , или T_h . Однако, твердый, и наиболее теплопроводный оксид BeO , минерал бромеллит, имеет НЦС структуру C_{6v} . Этот оксид является самым легким среди прочных оксидов, а наиболее тяжелым оксидом является

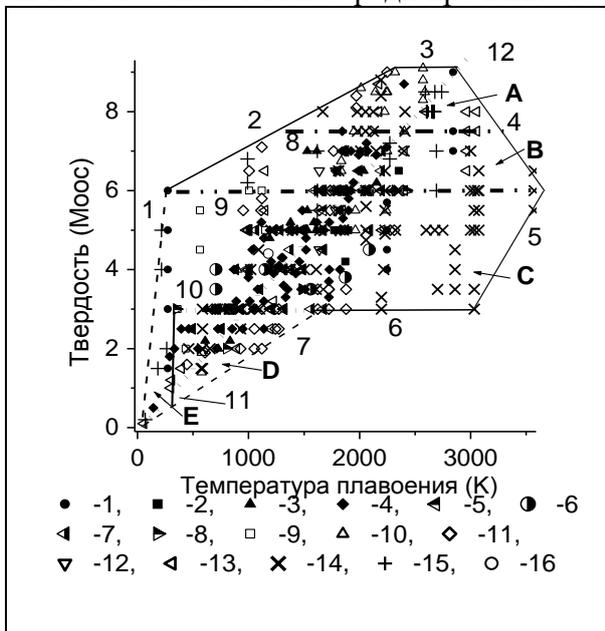


Рис. Полное нечеткое множество $\{H_s - T_m\}$ простых и бинарных оксидных кристаллов: НЦС полярных (темные точки 1 - 8), и ЦС (точки 9-16). 1- C_{6v} , 2- C_{4v} , 3- C_{3v} , 4- C_{2v} , 5- C_s , 6- C_6 , 7- C_2 , 8- C_1 , 9- D_{4h} , 10- D_{3d} , 11- D_{2h} , 12- C_{3i} , 13- C_{2h} , 14- O_h , 15- T_h , 16- C_{4h} .

HfO_2 (D_{4h} , $H_s = 8.5$, $\sim 10 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Основная часть твердых оксидов имеет ЦС тригональную структуру, а наиболее тугоплавких оксидов - ЦС кубическую структуру. Линия 12 соединяет точки BeO и O_2 , и в первом приближении представляет линейную аппроксимацию функции $H_s = F(T_m)$ и всего множества $\{H_s - T_m\}$ ЦС и НЦС оксидных кристаллов. Учет взаимосвязей «свойство1-свойство2» кристаллов полезно для полной физико-химической характеристики функциональных материалов [3].

4. Фекличев В.Г.. Диагностические константы минералов. Справочник. М.: Недра. 1989. - 179 с.

5. Advanced mineralogy. A.S. Marfunin (Ed). V.1. Composition, structure and properties of mineral matter; concepts, results, and problems. Berlin and others: Springer Verlag. 1994. 550 p.

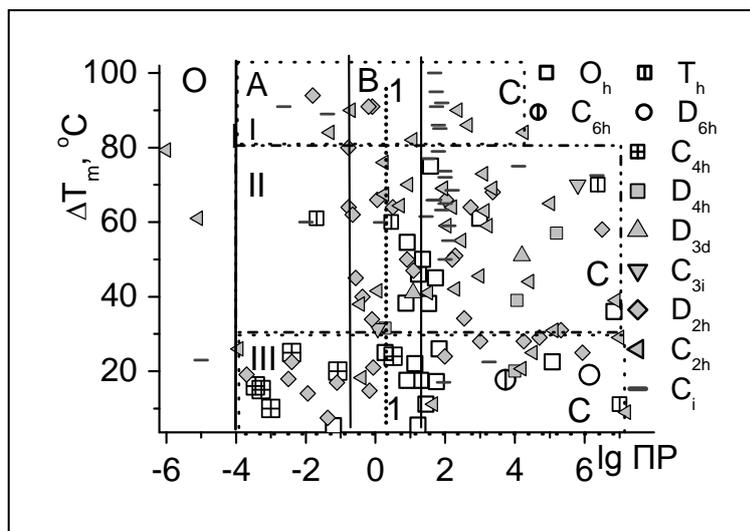
6. Г.Б. Бокий. Кристаллохимия. М.: Наука. 1971.- 400 с.

ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ПРОГНОЗ УСТОЙЧИВОСТИ РОСТА СОВЕРШЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

Кидяров Б.И.

ИФП СО РАН, им. А.В. Ржанова, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090
e-mail: kidyarov@isp.nsc.ru

Априорный прогноз условий устойчивого роста совершенных кристаллов оказался возможным только после более полного, и детального учета расширенной термодинамики реальных электролитов, развитой Дебаем и Хюккелем (ДХ) еще в 1923 году, и накопленных данных по кинетике их образования из водных растворов [1- 2]. Необходимость одновременного учета многих факторов, воздействующих на протекание физико-химических гетерогенных процессов предопределяет нечеткий характер исследуемых обобщающих зависимостей, и соответственно требуется как расширенная статистика экспериментальных данных, так и дальнейшее развитие методов извлечения «закономерностей» [2]. В данном докладе представлено нечеткое множество парных значений «произведение растворимости, ПР – предельное переохлаждение растворов, ΔT_m » центросимметричных кристаллов неорганических солей, Рис. Полоса «О» включает точки $\lg \text{ПР} < -4$, относящиеся к малорастворимым солям, кристаллы которых невозможно вырастить из растворов. Остальное множество $\{\text{ПР} - \Delta T_m\}$ разбито на 9 таксонов, образующихся из пересечения горизонтальных (I-II-III) и вертикальных полос (А, В, С). Символы точечной симметрии кристаллов сегнетоэластиков выделены серым цветом (расположены во всех таксонах), а параэластики обозначены полыми символами (отсутствуют в полосе I при высоких ΔT_m растворов). Средняя полоса «В» (линия 1-1) включает символы среднерастворимых «идеальных по ДХ электролитов», кристаллы которых являются более совершенными [1]. Полоса «А» включает соли с пониженной растворимостью (отрицательное отклонение от закона ДХ), выращивание кристаллов которых требует введения в раствор дополнительных, «взаимных» солей, повышающих растворимость целевой соли, и способствующих росту ее совершенных кристаллов. Полоса «С» включает более растворимые соли, выращивание совершенных кристаллов которых часто требует введения раствор компонентов, понижающих растворимость целевой соли (положительное отклонение от закона ДХ). Наиболее совершенные кристаллы растут в таксоне «В» в том числе с использованием ускоренных методов выращивания кристаллов.



совершенных кристаллов солей в полосе III необходимо особо прецизионное поддержание температуры раствора ± 0.001 °C.

[1]. Кидяров Б.И. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2011. Т.8, № 1. С.7-11.

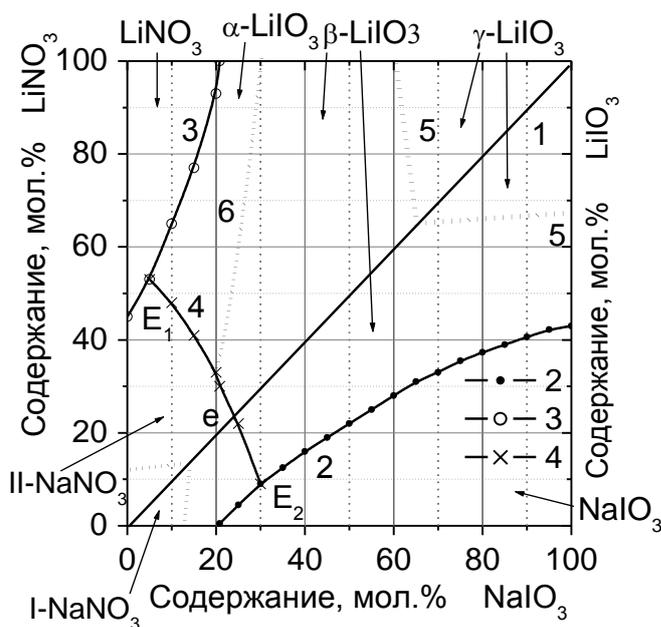
[2]. Кидяров Б.И. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.ф. -м. н. Новосибирск. 2011. – 40 с.

ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ - КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИНАРНЫХ СИСТЕМ И ТРОЙНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ ИОДАТОВ-НИТРАТОВ ЛИТИЯ - НАТРИЯ

Кидяров Б. И.

ИФП СО РАН им. А.В. Ржанова, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090
e-mail: kidyarov@isp.nsc.ru

Ацентричные кристаллы иодатов имеют высокую нелинейно-оптическую (НЛО) восприимчивость ($\chi^{(2)}$) и представляют интерес для оптоэлектроники [1]. Однако физика и химия фазовых равновесий «твердое – жидкое» для бинарных и тройных систем на основе иодатов до сих пор не достаточно изучены. В данной работе представлены изученные бинарные диаграммы плавкости систем на основе иодатов и нитратов щелочных металлов, а также тройной взаимной системы Li, Na – NO_3 , IO_3 [2]. Диаграммы плавкости изучены методом визуального и термического анализов [2]. Системы $\text{MeNO}_3\text{--MeIO}_3$ являются эвтектическими для всех солей щелочных металлов (наименьшая температура эвтектики для солей лития, $t_e = 232^\circ\text{C}$) [2]. С другой стороны в иодатных системах $\text{Me}^{\text{I}}\text{IO}_3\text{--Me}^{\text{II}}\text{IO}_3$ эвтектическими являются системы на основе иодатов лития-натрия, лития – цезия, натрия-калия, натрия-рубидия, натрия- цезия [2]. При этом в иодатных системах наименьшая эвтектическая температура $t_e = 325^\circ\text{C}$ наблюдается в системе $\text{LiIO}_3\text{--NaIO}_3$. В тройной взаимной системе Li, Na – NO_3 , IO_3 наиболее легкоплавкой эвтектикой является E_1 с температурой $t_e = 185^\circ\text{C}$. Рис. Стабильной диа -



гональю в этой системе является сечение $\text{NaNO}_3\text{--LiIO}_3$ с эвтектикой «e», $t_e = 272^\circ\text{C}$. Тройная эвтектика E_2 имеет температуру $t_e = 262^\circ\text{C}$. Рис. Поле кристаллизации NaNO_3 разделяется на подобласти высокотемпературной фазы I NaNO_3 ($t_{\text{фп}} \leq 280^\circ\text{C}$, R3c), и низкотемпературной фазы II NaNO_3 (R3m). Поле плавления LiIO_3 разделяется на подобласти растворения $\alpha\text{-LiIO}_3$, и $\beta\text{-LiIO}_3$, а также на подобласть метастабильной кристаллизации $\gamma\text{-LiIO}_3$.

Представленная тройная взаимная система является основой расплавленной маточной среды для синтеза НЛО- кристаллов сложных иодатов $\text{LiBa}_2(\text{IO}_3)_5$, $\text{NaBa}_2(\text{IO}_3)_5$, $\text{SrPb}(\text{IO}_3)_4$,

$\text{BaPb}(\text{IO}_3)_4$, являющихся аналогами известных НЛО- кристаллов ниобатов [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-08-00527).

[1]. Kidyarov B.I., Atuchin V.V., Pervukhina N.V. // Physics of the Solid State. - 2009. – V. 51, № 8. P.1548 – 1552.

[2]. Кидяров Б.И., Митницкий П.Л. // Всесоюзная конференция по физико- химическому анализу солевых систем и их применению в народном хозяйстве. Тезисы докладов. Ростов-на-Дону: ИОНХ АН СССР, СКЦ ВШ.- 1972. - С.141-143.

ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ХАЛЬКОГЕНИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Рыжиков М.Р., Слепков В.А., Козлова С.Г., Габуда С.П., Федоров В.Е.
 ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
 e-mail: sgk@niic.nsc.ru

Однослойные дихалькогениды переходных элементов MX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ и $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Mo}, \text{W}$ др.) в последнее время рассматривается как новый и очень перспективный класс соединений для использования их в качестве электронных устройств. Целью исследования являлось изучение перераспределения электронной плотности при полиморфных переходах в MoX_2 , TiX_2 и NbX_3 топологическими методами квантовой теории «Атомы в молекулах» (QTAИМ) и функции электронной локализации (ELF).

В результате исследований было показано, что топологический анализ электронной плотности позволяет детально описывать и предсказывать полиморфные переходы.

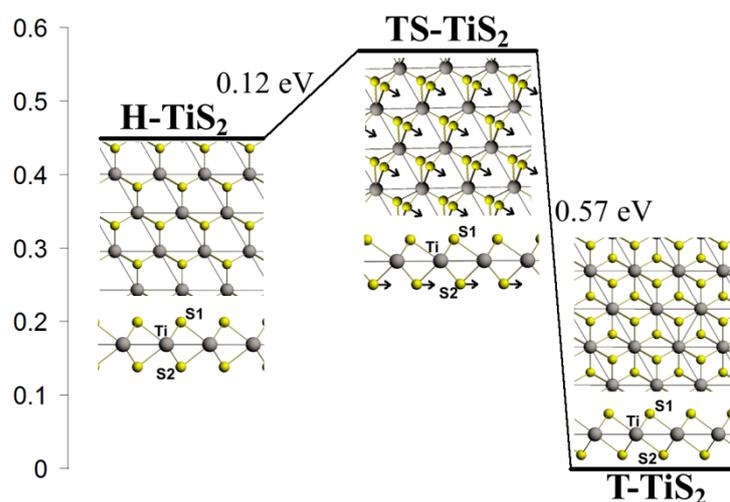


Рисунок. Реакция $\text{H-TiS}_2 \rightarrow \text{TS-TiS}_2 \rightarrow \text{T-TiS}_2$.

В частности, для однослойных систем MoX_2 было обнаружено трехцентровое взаимодействие в Mo-Mo-Mo , характеризуемое критической точкой *rcp*. Обнаруженное взаимодействие уменьшается в ряду $\text{MoS}_2 \rightarrow \text{MoSe}_2 \rightarrow \text{MoTe}_2$ и практически исчезает в αMoTe_2 модификации. По теории QTAИМ такое состояние предполагает структурную неустойчивость и близость к структурному фазовому переходу (катастрофа, согласно теории Р. Бейдера), что объясняет существование двух модификаций αMoTe_2 и βMoTe_2 . В однослойных TiS_2 было обнаружено переходное состояние, и переход из менее стабильной модификации H-TiS_2 в более стабильную T-TiS_2 связан с преодолением энергетического барьера в 0.12 эВ (рисунок). Реакция $\text{H-TiS}_2 \rightarrow \text{TS-TiS}_2 \rightarrow \text{T-TiS}_2$ сопровождается резкими перераспределениями электронной плотности в системах, характеризуемые как катастрофы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 12-03-00158).

НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ В МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОМ СОРБЕНТЕ $Zn_2(C_8H_4O_4)_2(C_6H_{12}N_2)$

Пауков И.Е., Самсоненко Д.Г., Пищур Д.П., Козлова С.Г., Габуда С.П.
 ИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
 e-mail: sgk@niic.nsc.ru

Высокопористый металл-органический адсорбент - терефталат цинка $Zn_2(C_8H_4O_4)_2[N_2(CH_2)_6]$ характеризуется значительным коэффициентом пористости, достигающего ~62% от общего объема кристалла [1]. Кристаллическая структура относится к тетрагональной сингонии, пространственная группа симметрии $P4/mmm$, параметры элементарной ячейки $a=10.929(2)$ и $c=9.608(1)\text{\AA}$, $Z=1$. Взаимное расположение катионов Zn^{2+} , терефталат-анионов $[C_8H_4O_4]^{2-}$ и молекул диазобидибциклооктана $N_2(C_2H_4)_3$ (dabco) показано на рисунке. В работе [2] методом ядерной спин-решеточной релаксации T_1 ЯМР 1H обнаружено, что ниже 20 К происходит возникновение хиральной поляризации молекул dabco в каркасе $Zn_2(C_8H_4O_4)_2[N_2(CH_2)_6]$.

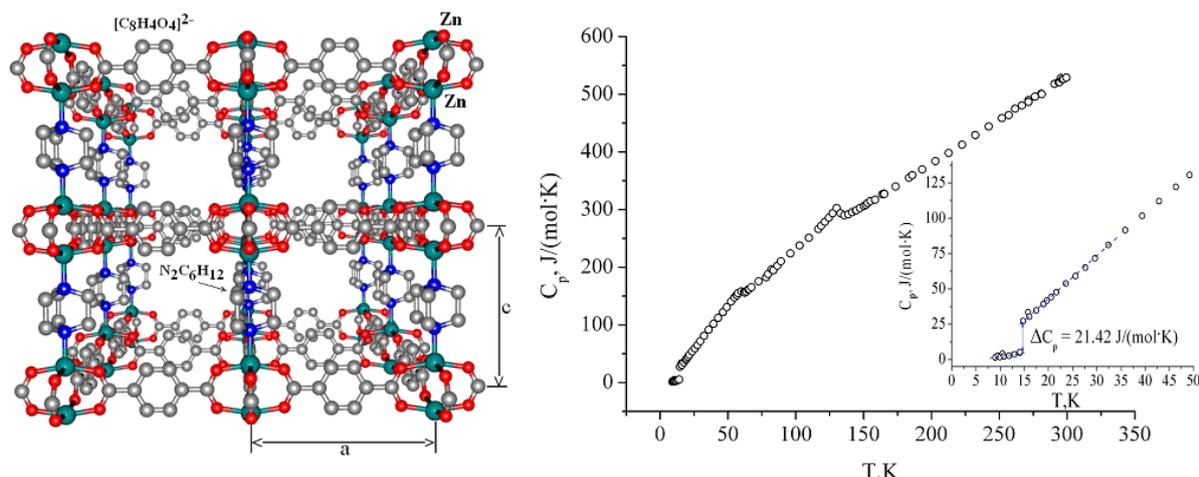


Рисунок. Структура $Zn_2(C_8H_4O_4)_2[N_2(CH_2)_6]$ (слева);
 теплоемкость $Zn_2(C_8H_4O_4)_2[N_2(CH_2)_6]$ (справа).

В настоящей работе проведено измерение теплоемкости $Zn_2(C_8H_4O_4)_2[N_2(CH_2)_6]$ в области 8-300 К (рис.). Проведенное исследование показало, что теплоемкость подчиняется закону теплоемкости невзаимодействующих цепочек, состоящих из молекул $N_2(C_2H_4)_3$ и парных группировок ионов цинка $\{Zn_2\}^{4+}$ координированных атомами кислорода радикалов $-COO\cdot$ в составе терефталат-анионов $[C_8H_4O_4]^{2-}$. В докладе будет проведено сопоставление данных ЯМР и теплоемкости.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 14-03-00036).

[1]. Chun H., Dybtsev D.N., Kim H., Kim K.// Chem. Eur. J. 2005. V.11. P.3521.

[2]. Gabuda S. P., Kozlova S. G., Samsonenko D. G., Dybtsev D.N., Fedin V.P.// J. Phys. Chem. C. 2011. V.115. P. 20460.

**О НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМАХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

Косяков В.И., Шестаков В.А., Файнер Н.И.
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: kosyakov@niic.nsc.ru

Осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition – CVD) широко применяется для получения защитных и функциональных пленок и покрытий. В качестве веществ-предшественников все чаще используют летучие элементоорганические соединения (ЭОС) в смеси с инертным или активным газом. Графическое изображение зависимости свойств пленки от технологических параметров процесса называют CVD диаграммами. Их разновидностью являются термодинамические CVD диаграммы, показывающие зависимость фазового и химического состава пленок от термодинамических параметров – состава газа, подаваемого в реактор, температуры и общего давления. Такую диаграмму можно построить по результатам большого объема экспериментов или получить в результате термодинамического моделирования, предполагая, что процесс протекает в квазиравновесном режиме. В таких расчетах рассматривается поведение равновесной t -компонентной химической системы, образованной из элементов, присутствующих в системе. Если в исходном газе изменяется отношение между ЭОС и газом-носителем ζ , область изменения состава системы изображается прямолинейным отрезком в t -компонентном симплексе. CVD диаграмма в координатах ζ - T является политермическим разрезом фазовой диаграммы.

В докладе рассматривается взаимосвязь между CVD диаграммой с фазовой диаграммой t -компонентной системы и ее подсистемами, описывающими составы пленки и газовой фазы. Проанализированы возможные размерности элементов CVD диаграммы и уравнения фазовых реакций, соответствующих границам между соседними полями диаграммы. Рассмотрены особенности расчета фазовых равновесий в проточном реакторе. Проведен анализ влияния неполноты термодинамической информации на результаты расчета CVD диаграмм и показана возможность использования данных о фазовой диаграмме, образованной из элементов, присутствующих в пленке, для прогноза CVD диаграмм при недостатке данных о термодинамических свойствах конденсированных фаз системы. Рассмотрена проблема моделирования осаждения аморфных или слабо закристаллизованных пленок из газовой фазы. Приведены примеры расчета CVD диаграмм. Результаты проведенного анализа сопоставлены с экспериментальными данными по получению пленок карбонитрида кремния из МОС, включающих кремний и азот.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-01167.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Беспятов М.А., Кузин Т.М., Наумов В.Н., Гельфонд Н.В., Жерикова К.В., Морозова Н.Б.
 ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.
 e-mail: kuzin@niic.nsc.ru

Трис-ацетилацетонат рутения $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ($\text{Ru}(\text{AA})_3$), является типичным представителем молекулярных кристаллов. Его используют для получения тонких металлических пленок и покрытий [1-3]. $\text{Ru}(\text{AA})_3$ используют для увеличения водородной емкости фуллеренов [3]. Для оптимизации технологических процессов при использовании $\text{Ru}(\text{AA})_3$ необходимо знать его термодинамические свойства. Литература об исследовании физико-химических свойств [4-5] не содержит данных о низкотемпературных термодинамических характеристиках $\text{Ru}(\text{AA})_3$, которые имеют важное значение в контексте указанных выше приложений. В данной работе мы представляем результаты исследования теплоемкости $\text{Ru}(\text{AA})_3$ в интервале температур 6-310 К.

Образец $\text{Ru}(\text{AA})_3$ синтезирован по разработанной нами методике, подробно описанной в [4,6], с использованием микроволнового нагрева. В качестве исходных реагентов использовали $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (содержание Ru не менее 46.2%) и ацетилацетон (чистотой не ниже 99%). После синтеза продукт дополнительно очищали двукратной сублимацией в вакуумной градиентной печи ($p = 5 \cdot 10^{-2}$ Торр) при 443-463 К. При комнатной температуре $\text{Ru}(\text{AA})_3$ представляет собой кристаллический порошок темно-красного цвета. Температура плавления полученного образца, определённая на столике Кофлера, равна 503-505 К, что согласуется с данными [4]. По результатам элементного анализа для $\text{Ru}(\text{AA})_3$ найдено (%): С, 45.1; Н, 5.4. Вычисления для $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Ru}$ (%): С, 45.2; Н, 5.3, показывают хорошее согласие с элементным анализом. Теплоемкость образца $C_p(T)$ измерена в 76 точках адиабатическим методом в интервале температур 6-310 К. Масса образца составляла 3.061 г. Анализ функциональной зависимости не обнаружил каких-либо аномалий в поведении $C_p(T)$ на всем интервале измеряемых температур. На основе сглаженной зависимости экспериментальных данных о теплоемкости рассчитаны термодинамические функции $\text{Ru}(\text{AA})_3$: энтропия $S^\circ(T)$, разность энтальпий $[H^\circ(T) - H^\circ(0)]$ и приведенная функция Гиббса $\Phi^\circ(T)$. Масса моля рассчитана в соответствии с формулой $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ и равна 398.398 (г/моль). Среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек от сглаженной зависимости $C_p(T)$ равно: 0.72% (6-23 К); 0.13% (23-121 К); 0.05% (121-310 К). Термодинамические функции при 298.15 К: $C_p^\circ(T) = 428.3 \pm 0.2$ (Дж·моль⁻¹К⁻¹), $S^\circ(T) = 511.1 \pm 0.5$ (Дж·моль⁻¹К⁻¹), $[H^\circ(298.15) - H^\circ(0)] = 74630 \pm 50$ (Дж·моль⁻¹), $\Phi^\circ = 260.8 \pm 0.4$ (Дж·моль⁻¹К⁻¹).

[1]. Premkumar P.A., Prakash N.S., Gaillard F., Bahlawane N.// Materials Chemistry and Physics., 125 (2011), p. 757-762.

[2] Морозова Н.Б., Гельфонд Н.В., Семянников П.П., Трубин С.В., Игуменов И.К., Гутаковский А.К., Латышев А.В. // Ж. структурной химии. 2012. Т. 53, № 4. С. 735–743.

[3] D. Saha, S.G. Deng// View Journal Information., 27 (2011), p. 6780-6786.

[4]. Zherikova K.V., Zelenina L.N., Morozova N.B., Chusova T.P.// J. Therm. Anal. Calorim., 108 (2012), p. 1325-1329.

[5]. Vykov A. E., Morozova N. B., Igumenov I. K., Sysoev S. V.// J. Therm. Anal. Calorim., 46 (1996) 1551-1565.

[6]. Патент РФ № 2495880. Zherikova K.V., Mikheev A. N., Zharkova G.I., Morozova N.B., Igumenov A.V. Date of registration 20.10.2013.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ С ПОЛИНУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Куликова Т.В., Майорова А.В., Шуняев К.Ю.
 ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016
 e-mail: kuliko@gmail.com

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) являются самыми распространенными антропогенными загрязнителями. Перспективными и экологически безопасными методами, способствующими переводу ПХБ в малотоксичные материалы, являются взаимодействия конгенов ПХБ с химическими реагентами.

Цель настоящей работы – с использованием методов термодинамического моделирования (ТДМ) исследовать реакционную способность конгенов ПХБ, входящих в состав технической смеси (ТС) марки «Совол», при взаимодействии их с полинуклеофильным реагентом 2-аминоэтанолом (2-АЭ) и гидроксидом калия (КОН), а также сравнение полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными и выявление условий полного замещения атомов хлора в молекулах ПХБ. На рис 1 (а, б) представлен процесс нуклеофильного замещения атомов хлора в структуре ПХБ при взаимодействии с 2-АЭ и КОН.

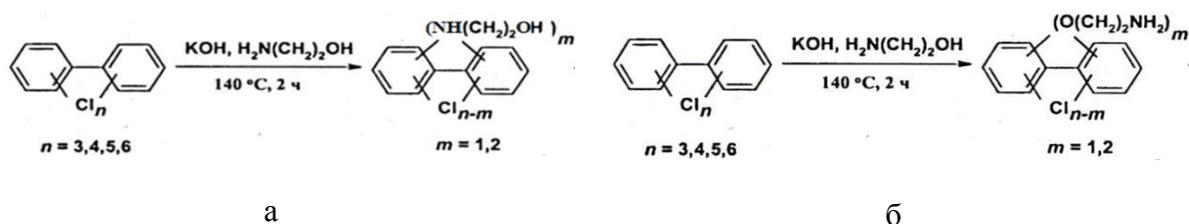


Рис 1. Образование малотоксичных производных ПХБ: (а) – аминоэтилэтанол-, (б) – аминоэтоксид-, при взаимодействии конгенов ПХБ, входящих в состав технической смеси «Совол» с 2-АЭ.

С использованием ТДМ и программного комплекса HSC 6.1 проведено моделирование взаимодействия 16.3 г (0.05 моль) технической смеси марки «Совол» с 2-АЭ массой 9.20 г, 18.40 (0.15, 0.30 моль, соответственно), и КОН массой 8.4, 16.83 г (0.15, 0.30 моль, соответственно). Исходные данные для ТДМ аналогичны сведениям из экспериментальных работ. Моделирование взаимодействия «Совола» с 2-АЭ и КОН выполнено в интервале температур от 25 до 500°C при общем давлении 1 атм. При моделировании учитывали образование продуктов разложения конгенов ПХБ - хлорида калия, а также монооксида, диоксида углерода, воды и хлороводорода.

Результаты проведенного моделирования показывают, что самыми реакционноспособными конгенерами ТС «Совол» в реакции с 2-АЭ и КОН являются гепта-, гекса-, и пентахлорбифенилы, а наименьшую реакционную способность проявляют трихлорбифенилы.

Увеличение исходной концентрации 2-АЭ и КОН до 0.30 моль может привести к полному замещению атомов хлора в структуре ПХБ. Установлено, что в продуктах реакции отсутствуют монопроизводные (например, $C_{12}H_5Cl_4(O(CH_2)_2NH_2)$), а в основном преобладают производные с большим количеством групп. Фиксируется присутствие как аминоэтоксид- (до 100°C), так и аминоэтилэтанол производных ПХБ (после 100°C).

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН (проект № 12-П-3-1008)

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕРАТА СТРОНЦИЯ, ЗАМЕЩЕННОГО ОКСИДОМ ЛЮТЕЦИЯ

¹Мацкевич Н.И., ²Вольф Т., ¹Вязовкин И.В., ³Чупахина Т.И.

¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²ИФТТ, Карлсруэ Институт Технологий, просп. Г. Гельмгольца, 1, Карлсруэ, 76344

³ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

e-mail: nata@niic.nsc.ru

В последнее время соединения общей формулы $M\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}; \text{R} = \text{PЗЭ}$) являются объектом интенсивного исследования ввиду перспективности их использования в топливных элементах, сенсорах и керамических мембранных технологиях [1-2]. Исследование стабильности этих фаз, в частности термодинамической стабильности, очень важно. Настоящая работа посвящена определению энтальпии образования церата стронция, замещенного оксидом лютеция ($\text{SrCe}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{O}_{2.95}$), и изучению термодинамической устойчивости данного соединения по отношению к бинарным оксидам.

Мы синтезировали $\text{SrCe}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ методом твердофазного синтеза из SrCO_3 , CeO_2 и Lu_2O_3 . Температура синтеза - 1500 °С. Фаза была охарактеризована методом рентгенофазового и флуоресцентного анализов. Показано, что соединение является однофазным с орторомбической структурой (пространственная группа $Pnma$).

Определение энтальпии образования было выполнено методом калориметрии растворения в прецизионном калориметре с изотермической оболочкой. Принципиальная термохимическая схема основана на растворении церата стронция, замещенного оксидом лютеция, и сравнении полученной энтальпии растворения с энтальпией растворения смеси хлоридов стронция, церия и лютеция. В качестве растворителя выбрана 1 М соляная кислота с добавлением 0.1 М KI. Иодид калия добавлялся для того, чтобы перевести Ce^{+4} в Ce^{+3} .

Полученные энтальпии растворения были использованы для расчета стандартной энтальпии образования допированного лютецием церата стронция ($\text{SrCe}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{O}_{2.95}$). С привлечением литературных данных по энтальпиям образования оксида стронция, диоксида церия и оксида лютеция была рассчитана энтальпия образования $\text{SrCe}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ из бинарных оксидов. Отсутствующая в литературе энтропия соединения $\text{SrCe}_{0.9}\text{Lu}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ была оценена на основании имеющихся данных по энтропиям SrCeO_3 , Lu_2O_3 , CeO_2 . На основе полученной информации установлено, что исследуемое соединение является термодинамически устойчивым по отношению к распаду на бинарные оксиды, а также является более устойчивым, чем незамещенный церат стронция (SrCeO_3). Таким образом, было показано, что термодинамическая стабильность увеличивается с добавлением Lu_2O_3 .

Работа поддерживается Карлсруэ Институтом Технологии (Германия) и программой фундаментальных исследований СО РАН.

[1] Matskevich N.I., Wolf Th., Matskevich M.Yu., Chupakhina T.I. //Eur. J. Inorg. Chem. 2009. V. 11. P. 1477-1482.

[2] Matskevich N.I., Wolf Th. //J. Alloys Compounds. 2012.V. 538. P. 45-47.

**ПЕРРЕНАТ ВИСМУТА, ЗАМЕЩЕННЫЙ ИТТЕРБИЕМ: СИНТЕЗ,
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ**

¹Мацкевич Н.И., ²Вольф Т., ²Адельман П., ¹Вязовкин И.В., ¹Семерикова А.Н.,
³Чупахина Т.И., ¹Мацкевич М.Ю., ¹Ануфриева О.И.
¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
²ИФТТ, Карлсруэ Институт Технологий, просп. Г. Гельмгольца, 1, Карлсруэ, 76344
³ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219
e-mail: nata@niic.nsc.ru

Как известно, дельта форма оксида висмута является одним из лучших кислородных проводников. Однако на пути к использованию данного соединения возникает проблема, связанная с тем, что $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ является стабильным в узком интервале температур (от 729°C до точки плавления). Изовалентное и неизовалентное замещение этой фазы приводит к стабилизации флюоритной структуры до комнатной температуры. Недавно новый класс веществ общей формулой $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ (R = Y, La, Nd, Dy, Lu и др.) был синтезирован в работах [1, 2].

В настоящем исследовании мы сообщаем синтез новой фазы на основе оксида висмута, оксида рения, оксида иттербия и её термохимические свойства.

Поликристаллический образец $\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ был впервые приготовлен из Bi_2O_3 , Yb_2O_3 и перрената аммония (NH_4ReO_4). Характеризация образца была выполнена методом рентгеноструктурного анализа (STADI-P, Stoe дифрактометр, Cu $K_{\alpha 1}$ излучение) и флюоресцентного анализа (WDF- спектрометр ADVANT'XP). Было показано, что образец является индивидуальной фазой с кубической решеткой (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$).

Мы использовали метод калориметрии растворения для того, чтобы определить термохимические характеристики $\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$. Термохимический цикл был построен таким образом, что энтальпия растворения исследуемого соединения сравнивалась с энтальпией растворения оксида висмута, оксида иттербия и оксида рения. В качестве растворителя использовали 2 М раствор соляной кислоты, который является наиболее подходящим для термохимических исследований.

На основе измеренных энтальпий растворения была рассчитана энтальпия образования $\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ из оксидов. Далее с использованием стандартных энтальпий образования оксида висмута, рения и иттербия, была вычислена стандартная энтальпия образования $\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$. Энтропия этого соединения в литературе отсутствует. Она была оценена как сумма энтропий Bi_2O_3 , Yb_2O_3 и Re_2O_7 . На основании полученной информации было установлено, что исследуемое соединение является термодинамически устойчивым по отношению к распаду на бинарные оксиды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-00169).

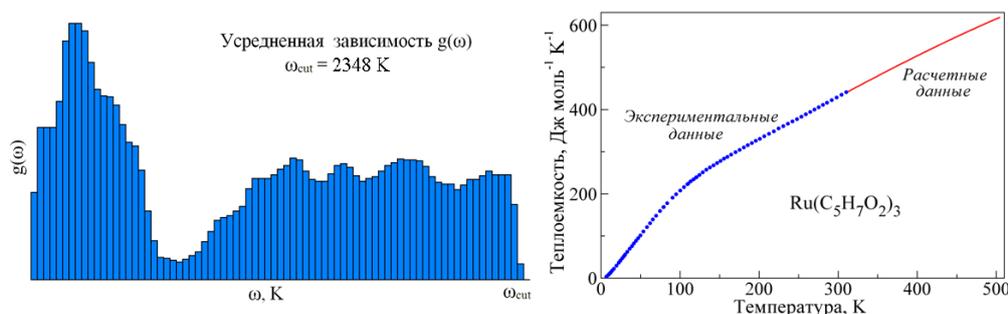
- [1]. Pun R., Feteira A.M., Sinclair D.C., Greaves C. //JACS. 2006. V. 28. P. 15386-15387.
[2]. Matskevich N.I., Wolf Th. //J. Alloys Comp. 2012. V. 538. P. 45-47.

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ПО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Мусихин А.Е., Наумов В.Н., Гельфонд Н.В.
 ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
 e-mail: anatoliy.musikhin@gmail.com

Для вычисления теплоемкости и других термодинамических функций при высоких температурах, исходя из экспериментальных данных в области низких температур, используются различные методы. Широко известный способ связан с описанием теплоемкости $C(T)$ в рамках модели Дебая, который, однако, не может обеспечить удовлетворительную точность при рассмотрении сложных соединений. Известен способ описания $C(T)$, основанный на использовании высокотемпературного разложения [1], который точно описывает теплоемкость при высоких температурах. Этот способ, однако, предполагает наличие экспериментальных данных в области температур от $\Theta^*/2 \cdot \pi$ до $\Theta^*/2$, где Θ^* – эффективная граничная частота плотности фононных состояний $g(\omega)$, выраженная в кельвинах. В данной работе предлагается новый метод получения данных о $C(T)$ (вплоть до температуры плавления), который связан с восстановлением $g(\omega)$ из низкотемпературных экспериментальных данных по теплоемкости [2].

В рамках этого метода экспериментальная теплоёмкость $C(T)$ описывается на основе вычисления $g(\omega)$, что реализуется в три этапа. Вначале выбирается нулевое приближение $g_0(\omega)$. Затем оно уточняется посредством итерационного процесса, при котором осуществляется перераспределение по частотам колебательных мод нулевого приближения. Итерационный процесс вычисления $g(\omega)$ осуществляется последовательным нахождением параметров функций $g_i(\omega)$ на различных участках частотного спектра. При этом параметры $g_i(\omega)$ определяются таким образом, чтобы сумма вычисленных зависимостей $C_i(T)$ хорошо описывала поведение $C(T)$ в низкотемпературной области с точностью, которая соответствует погрешности её определения. Граничная частота была оценена из данных о теплоёмкости (в рамках модели Дебая) и в дальнейшем уточнялась в результате расчета, и составила 2348 К. При этом были отброшены моды, которые связаны с валентными колебаниями атомов водорода. Частоты этих мод известны и их компонента теплоемкости учитывалась как аддитивная добавка. В данной работе переброска колебательных мод по частотам реализовывалась не произвольным количеством мод, как в работе [2], а одним и тем же количеством мод. Использование такого приема позволяет автоматизировать итерационный процесс. В результате проведенных расчетов были получены три спектра $g_a(\omega)$, $g_b(\omega)$, $g_c(\omega)$ с разным разрешением по частоте, которые в дальнейшем были усреднены. Результат усреднения, а так же вычисленная теплоемкость в области высоких температур представлена на рисунке.



[1]. Naumov V. N. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. No. 18. P. 13247–13250.

[2]. Наумов В. Н., Тагаев А. Б., Мусихин А. Е. // Вестник НГУ, Серия: Физика. 2012. Т. 7. № 3. С. 102-113.

НОВЫЙ АЛГОРИТМ ИТЕРАЦИОННОГО ПРОЦЕССА ПРИ ВЫЧИСЛЕНИИ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Наумов В.Н., Мусихин А.Е.

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: anatoliy.musikhin@gmail.com

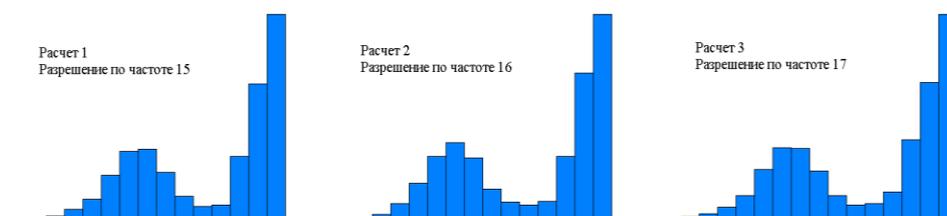
В работе [1] нами был предложен метод вычисления плотности фононных состояний $g(\omega)$ твердых тел из экспериментальной теплоемкости $C(T)$.

Вычисление $g(\omega)$ реализуется в три этапа. На первом этапе вычисляется $g_0(\omega)$ с правильным описанием асимптотического поведения (при $\omega \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow$ граничной частоте спектра ω_c). Далее уточняется $g_0(\omega)$ с использованием итерационного процесса. Затем, вычисленные для нескольких нулевых приближений, спектры $g(\omega)$ усредняются.

В данной работе предлагается новый алгоритм итерационного процесса, в котором перераспределение числа колебательных мод осуществляется не различными функциями, которые могут содержать произвольное число колебательных мод, а одинаковыми функциями, отражающими равное количество колебательных мод. Это значительно упрощает процесс вычисления, т.к. позволяет реализовать алгоритм с использованием специальной компьютерной программы.

С целью проверки нового подхода использовалась модель Дебая. Вычисленная $g(\omega)$ для модели Дебая показала хорошее согласие полученной формы спектра с исходной моделью (ω^2). Так же было вычислено $g(\omega)$ для соединения NiSi по данным о экспериментальной теплоемкости в интервале температур 8 – 400 К [2]. При вычислении фононной теплоемкости мы использовали для описания электронной части постоянную Зоммерфельда $\gamma = 2,57$ мДж·К⁻¹·Моль⁻¹, приведенную в [2]. Электронная компонента γT была отнята перед вычислением $g(\omega)$. Для учета нелинейной ангармонической компоненты C_A теплоемкость $C(T)$ была аппроксимирована выше точки перегиба (70 К) с помощью техники, описанной в работе [3]. Область, в которой C_A пренебрежимо мала, составляет 70 – 174 К. Полученные параметры аппроксимации C_V были использованы для описания C_V во всей области выше точки перегиба.

Полученные спектры описывали экспериментальную теплоемкость с относительным среднеквадратичным отклонением $\sigma \sim 10^{-3}$. На рисунке приведены результаты вычисления $g_i(\omega)$ с разным разрешением по частоте.



Характерной особенностью полученного спектра $g(\omega)$ является наличие двух пиков, что характерно для простых соединений. Окончательное вычисление плотности фононных состояний $g(\omega)$ было получено в результате усреднения приведенных на рисунке спектров.

[1]. Наумов В. Н., Тагаев А. Б., Мусихин А. Е. // Вестник НГУ, Серия: Физика. 2012. Т. 7. № 3. С. 102–113.

[2]. Acker J., van den Berg G.J.K., Bohmhammel K., Kloc Ch., van Miltenburg J.C. // Thermochemica Acta. 1999. V. 339 P. 29-33.

[3]. Naumov V. N., Frolova G. I., Atake T. // Thermochemica Acta. 1997. V. 299. P. 101–108.

МОДЕЛЬ ДЕЗАКТИВАЦИИ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ КОНКУРЕНТНОЙ СОРБЦИИ

Волков И.В., Хлебников Н.А., Цуканов Р.Р., Иошин А.А., Поляков Е.В.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219
e-mail: polyakov@ihim.uran.ru

В сообщении рассмотрена термодинамическая модель статики десорбции микрокомпонента из сорбированного состояния в материале за счёт его конкурентной сорбции посторонним сорбентом. Получено уравнение

$$K_o = \frac{1}{Kd^m[m]} + 1 + \frac{Kd^*[m^*]}{Kd^m[m]},$$

связывающее коэффициент очистки материала K_o (индекс “ m ”), имеющего коэффициент распределения относительно рассматриваемого микрокомпонента (Kd^m), отношение массы материала к объёму дезактивирующего раствора [m], и коэффициент распределения (Kd^*) сорбента (конкурента при сорбции микрокомпонента) с отношением массы материала к объёму дезактивирующего раствора [m^*].

Показана формальная эквивалентность достигаемых коэффициентов очистки материала при равновесной десорбции раствором комплексообразователя и водной суспензией конкурирующего сорбента. Наибольшую роль в рассмотренной модели дезактивации играет третье слагаемое уравнения, содержащее соотношение коэффициентов распределения микрокомпонента между материалом и сорбентом - конкурентом. Это слагаемое определяет технологически приемлемую стратегию применения сорбента в виде дезактивирующей суспензии, достижение заданного коэффициента очистки материала и соотношения масс сорбента и очищаемого материала при одном и том же объёме десорбирующего раствора.

На примере сорбции ионов цезия Берлинской Лазурью показана перспективность конкурентной сорбции для дезактивации почв и строительных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ – Урал (проект № 13-03-96061) и ОХНМ РАН (проект № 12-Т-3-1019).

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОСАЖДЕНИЯ СЛОЁВ ОКСИДА
МЕДИ НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА**

Цуканов Р.Р., Хлебников Н.А., Поляков Е.В., Бакланова И.В., Москова Н.С.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219
e-mail: polyakov@ihim.uran.ru

Получение каталитически и сорбционно-активных соединений в виде плёнок на поверхности различных носителей является актуальной физико-химической задачей в областях каталитических и сорбционных технологий. Не смотря на разнообразие химических и физических методов получения плёночных покрытий, техника «возникающих реагентов» сохраняет свою актуальность благодаря возможности реализации тонкого неорганического синтеза в «мягких» условиях водных растворов при низких температурах и давлениях [1]. Использование плёночных материалов, например, плёнок гидроксидов и основных солей, в качестве прекурсоров ещё более расширяет возможности создания плёночных материалов с требуемыми химическим, фазовым составом и функциональными свойствами методом химического модифицирования [2-3]. Первым этапом в нахождении технологических условий образования плёночных покрытий труднорастворимого соединения в данном исследовании являлось определение термодинамических условий образования требуемой фазы в водном растворе. В докладе, на примере образования гидратированного оксида меди $CuO \cdot nH_2O$ обсуждаются результаты сопоставления термодинамической модели образования оксида их водных растворов и экспериментальных данных по получению плёнок состава $CuO \cdot nH_2O$ на поверхности стекла. Термодинамическое моделирование условий превращения аммиакатов меди в оксиды выполняли с помощью программы HSC 7.2. Для экспериментальной проверки результатов моделирования была создана термостатированная установка по синтезу плёнок в области температур 20-160 °С. Контроль состава продуктов, - плёнок гидроксидов меди на поверхности стекла вели методами сканирующей электронной микроскопии и КР-спектроскопии. Результаты моделирования впервые позволили установить поля преобладания фазы $CuO \cdot nH_2O$ в виде плёнок на поверхности стекла.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ – Урал (проект № 13-03-96061) и ОХНМ РАН (проект № 12-Т-3-1019).

[1]. Китаев Г.А. Исследование процессов получения плёнок халькогенидов металлов в водных растворах, содержащих тио-, селеномочевину и селеносульфат натрия: дисс. докт. хим. наук. [Текст]: /Г.А. Китаев. Свердловск. УПИ. 1971. 431 с.

[2]. Е.В. Поляков, Н. Д. Бетенеков, В. И. Попов. Закономерности сульфидного модифицирования оксигидратов [Текст]: научное издание // Химия твёрд. тела. - 1982. - N 5. - С. 37-54.

[3]. Е. В. Поляков, Н. Д. Бетенеков, Ю. В. Егоров. Радиохимическое исследование халькогенидных плёнок. [Текст]: научное издание// Радиохимия. - 1983. - Т. 25, N 1. - С. 79-85.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ НА ТЕПЛОЕМКОСТЬ $MgLn_2MoO_7$

Гоголь Д.Б., Бисенгалиева М.Р., Смоленков Ю.Ю., Таймасова Ш.Т., Улжабаев К.М.
 ИПКОН, ул. Инподромная, 5, Караганда, 100019
 e-mail: 160655@mail.ru

Керамические материалы на основе редких земель используются в различных отраслях современной промышленности, в том числе системы тройных оксидов на основе молибдена, которые проявляют интересные магнитные и структурные свойства. Для кристаллической структуры этих веществ в основном характерна кубическая сингония (тип перовскита и пироклора); также, при наличии структурных искажений, подобные соединения кристаллизуются в моноклинной, тетрагональной или ромбической сингонии [1-3].

В настоящей работе представлены результаты термодинамических исследований синтезированных образцов на основе молибдена, лантана и щелочноземельных элементов с общей формулой $MeLn_2MoO_7$, где Me – щелочноземельный металл, Ln – редкоземельный элемент.

Синтез соединений проводился методами «золь-гель» и соосаждения. Исходные оксиды квалификации «ч.» и «х.ч.» растворялись с помощью комплексообразователей, полученный раствор цитратов и тартратов упаривался до получения твердого осадка. Прокаливание прекурсоров проводилось на воздухе в несколько этапов в течение 5-6 часов с завершающим отжигом при 1150°C. В результате получены молибдат кальция-лантана и молибдат магния-лантана с формулами $CaLn_2MoO_7$ и $MgLn_2MoO_7$, структура которых подтверждена методом полнопрофильного рентгенографического анализа.

Измерения теплоемкости синтезированных соединений проводились методом адиабатической калориметрии на низкотемпературной теплофизической установке [4] от температуры жидкого гелия до 320 К. Теплоемкость $CaLn_2MoO_7$ имеет обычный ход кривой. Для $MgLn_2MoO_7$ в области около 30 К зарегистрировано отклонение от нормального хода кривой теплоемкости, которое может быть отнесено к температурной аномалии, вероятно, обусловленной структурными изменениями образца. Для определения избыточной теплоемкости была рассчитана решеточная составляющая [5,6]. Дополнительный вклад в теплоемкость начинается от 14 К, тепловой эффект при этом составляет $12,6 \pm 1,5$ Дж/моль. Стандартные термодинамические функции исследованных веществ составляют: для $CaLn_2MoO_7$ - $C_p(298,15) = 222,1 \pm 0,4$ Дж/моль·К, $H(298,15) - H(0) = 39,20 \pm 0,10$ кДж/моль; для $MgLn_2MoO_7$ - $C_p(298,15) = 216,6 \pm 0,3$ Дж/моль·К, $H(298,15) - H(0) = 37,09 \pm 0,08$ кДж/моль.

Работа выполнена в рамках гранта 0089/ГФ “Исследование перспективных физико-химических свойств тройных оксидных систем на основе редкоземельных элементов, востребованных в современной электронной технологии” Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан.

[1]. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // Prog. Solid State Chem. 1983. Vol. 15. P. 55-143.

[2]. Grzechnik A., Morgenroth W., Friese K. // J. Solid State Chem. 2009. Vol. 182. P. 1792-1797.

[3]. Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G. // Solid State Ionics. 2011. Vol. 192. P. 200-204.

[4]. Bissengaliyeva M.R., Gogol D.B., et al. // J. Chem. Eng. Data. 2011. Vol. 56. P. 195-204.

[5]. Крестов Г.А., Яцимирский К.Б. // ЖНХ. 1961. Т. 6. С. 2294-2303.

[6]. Melia T.P., Merrifield R. // J. Inorg. Nuclear Chem. 1970. Vol. 32. 2573-2579.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ИРИДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ АНТИПЕРОВСКИТОВ Ir_3MC И БИНАРНЫХ КАРБИДОВ MC ($M = \text{Ti, Zr, Nb}$): *ab initio* МОДЕЛИРОВАНИЕ

Суетин Д.В., Банников В.В., Шеин И.Р.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
e-mail: suetin@ihim.uran.ru

В последнее десятилетие карбиды и нитриды металлов группы платины привлекли исследовательский интерес как материалы с высокой твердостью и низкой сжимаемостью. Однако известные на сегодня работы посвящены в основном исследованию свойств бинарных фаз, в то время как несомненный интерес представляют также интерметаллические соединения, включающие другие переходные металлы, поскольку они могут сочетать высокую твердость с электронными и магнитными свойствами, интересными, например, для приложений спинтроники. В настоящей работе с привлечением первопринципного метода присоединенных плоских волн (FLAPW) выполнен расчет электронного строения антиперовскитов Ir_3MC ($M = \text{Ti, Zr, Nb}$), проведены оптимизация структуры, а также оценка значений их констант упругости C_{ij} и упругих характеристик: модулей всестороннего сжатия, сдвига, модуля Юнга и т.д. (см. Таблицу). Полученные результаты сопоставлены с имеющимися данными для соответствующих бинарных карбидов MC со структурой NaCl. В отличие от TiC , прифермиевская область электронного спектра которого сформирована гибридными состояниями атомов C и Ti, и плотность состояний на уровне Ферми (N_F) мала, см. Рисунок, в Ir_3TiC имеет место принципиально иная ситуация: вклад в прифермиевскую область вносят преимущественно d -состояния Ir и Ti, в результате чего имеют место существенный рост N_F и спиновая поляризация прифермиевских электронных состояний, приводящая к наведению на атомах титана существенных ($\sim 0.6 \mu_B$) магнитных моментов. В то же время антиперовскиты Ir_3ZrC и Ir_3NbC остаются немагнитными, как и соответствующие бинарные карбиды.

Таблица. Некоторые упругие параметры для антиперовскитов Ir_3MC и монокарбидов MC ($M = \text{Ti, Zr, Nb}$).

параметр/система	Ir_3TiC	Ir_3ZrC	Ir_3NbC	TiC	ZrC	NbC
C_{11} , ГПа	322.9	274.0	373.0	711.2	440.5	690.0
C_{12} , ГПа	234.0	260.0	240.0	25.2	113.4	105.5
C_{44} , ГПа	89.8	38.1	7.6	174.2	107.5	212.9
модуль сжатия B , ГПа	263.6	264.7	284.3	253.9	222.4	300.3
сжимаемость β , ГПа ⁻¹	0.0038	0.0038	0.0035	0.0039	0.0045	0.0033
модуль сдвига G , ГПа	67.7	19.7	21.5	229.3	127.2	241.8
модуль Юнга Y , ГПа	187.1	57.6	62.8	528.7	320.6	571.9
отношение Пуассона ν	0.382	0.464	0.463	0.153	0.260	0.183

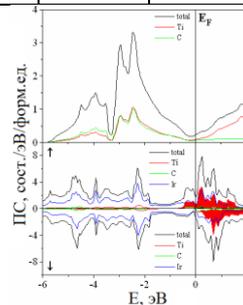


Рисунок. Полные и парциальные плотности состояний для Ir_3TiC и TiC .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00038).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ЭЛЕКТРОННЫХ, МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СУБКАРБИДОВ M_2C ($M = Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt$)

Суетин Д.В., Ивановский А.Л.

ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

e-mail: suetin@ihim.uran.ru

Значительное внимание исследователей к карбидам тяжелых 4d, 5d металлов VII-VIII групп ($M = Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt$) было вызвано успешным синтезом карбида платины PtC с использованием техники высоких давлений и температур [1]. Основная технологическая задача применительно к данным системам M-C состоит в разработке новых материалов с перспективными функциональными свойствами, например, с хорошей твердостью и минимальной сжимаемостью. Теоретический интерес к карбидам на основе металлов группы платины состоит в предсказании свойств (структурных, электронных, механических и др.) соответствующих материалов.

Недавно был синтезирован новый гексагональный субкарбид Ru_2C со структурным типом Fe_2N [2], а также была предположена возможность синтеза изоструктурного и изоэлектронного Os_2C . Целью настоящей работы являлось систематическое квантово-химическое моделирование свойств серии субкарбидов M_2C на основе полученного Ru_2C .

Все расчеты были проведены линейным полно-потенциальным методом присоединенных плоских волн (FLAPW) с обобщенной градиентной поправкой обменно-корреляционного потенциала (GGA), код WIEN2k [3].

Обнаружено, что все субкарбиды имеют положительную энергию формирования ($E_{form} > 0$), т.е. их получение при обычных условиях будет затруднительным. Тем не менее значения E_{form} для Tc_2C , Rh_2C и Re_2C не превышают такую для Ru_2C , поэтому они могут быть синтезированы – например, при повышенных температуре и давлении.

Полученные данные указывают на механическую стабильность всех исследуемых субкарбидов M_2C ; параметром, ее лимитирующим, является модуль сдвига G. Среди всех карбидов только Os_2C относится к хрупким материалам, тогда как все остальные системы должны рассматриваться как пластичные материалы.

Оценки коэффициентов упругой анизотропии показывают, что максимальная анизотропия имеет место для Ir_2C , тогда как Rh_2C , Pd_2C , Re_2C , Pt_2C с $0.7 < A < 1.4$ близки к изотропному пределу. Предсказана достаточно малая твердость этих материалов. Кроме того, сделаны численные оценки температур Дебая, скоростей звука и низкотемпературной теплоемкости (в интервале 0-50 K).

Результаты расчетов электронной структуры позволили установить металлический тип проводимости исследуемых карбидов. Межатомные взаимодействия в M_2C фазах представляют из себя сложную комбинацию металлических, ионных и ковалентных составляющих.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00038).

[1]. Ono S., Kikegawa T., Ohishi Y. // Solid State Commun. 2005. V. 133. P. 55.

[2]. Sanjay Kumar N.R., Chandra Shekar N.V., Chandra S., Basu J., Divakar R., Sahu P.Ch. // J. Phys.: Cond. Matter. 2012. V. 24. P. 362202.

[3]. Blaha P., Schwarz K., Madsen G.K.H., Kvasnicka D., Liutz J. WIEN2k. An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology, Vienna, 2001.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕТУЧИХ КОМПЛЕКСОВ
МАГНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ Mg-СОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ
МЕТОДОМ МОСVD**^{1,2}Зеленина Л.Н., ¹Сысоева Ю.С., ¹Викулова Е.С.¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090²НГУ, Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

e-mail: sysoeva.yulia2010@yandex.ru

В последнее время все большее внимание привлекают тонкие пленки MgO и MgF₂, получаемые методом химического осаждения из газовой фазы (метод МОСVD). Оксид магния, MgO, широко используется при создании фотонных устройств связи, благодаря большой ширине запрещенной зоны (7.2 эВ), отличной термической стабильности ($T_{пл} = 2900^{\circ}\text{C}$) и электроизоляционных свойств ($\epsilon \sim 9.8$). Фторид магния нашел широкое применение в области инфракрасного и ультрафиолетового излучения. Этот оптический материал сочетает в себе широкий спектральный коэффициент пропускания и явление двойного лучепреломления. Он успешно используется для высокоэнергетических лазеров, а также в качестве источника для создания антибликовых покрытий.

Одним из важнейших элементов для успешного роста тонких пленок по методу МОСVD является наличие эффективных металлорганических соединений, используемых в качестве предшественников (прекурсоров). Такие прекурсоры должны обеспечивать достаточно высокое давление пара и полное разложение металлосодержащих соединений пленки над подложкой. Традиционными предшественниками для получения тонких пленок методом МОСVD являются β -дикетонаты металлов, но в случае с магнием они имеют высокую температуру плавления и низкую летучесть. Для улучшения этих свойств в состав прекурсоров вводятся диаминовые группы (tmeda и en).

Mg(hfac)₂(tmeda) и Mg(thd)₂(en) синтезированы по модифицированному нами методу [1], синтез Mg(ptac)₂(tmeda) осуществлен впервые. Полученные образцы были идентифицированы методами рентгенофазового и элементного анализа, а также ИК-спектроскопией.

Термическое исследование выполнено методом статической тензиметрии и ДСК (Setaram 111). В результате проделанной работы были определены области термической стабильности изученных соединений, а также впервые получены p - T зависимости насыщенного пара и термодинамические характеристики ($\Delta_{пер}H$, $\Delta_{пер}S$) фазовых переходов летучих комплексов магния: Mg(ptac)₂(tmeda), Mg(thd)₂(en), Mg(hfac)₂(tmeda). Эти данные будут использованы для определения оптимальных условий проведения МОСVD процессов.

[1] Hatanpää T, Kansikas J, Mutikainen I, Leskelä M. // Inorg. Chem. 2001;40:788-794.

**ФАЗОВАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ $\text{La}(\text{Y})\text{PO}_4$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ:
ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

Шеин И.Р., Шалаева Е.В.

ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

e-mail: shein@ihim.uran.ru

Интерес к исследованию фазовой стабильности ортофосфатов лантаноидов и РЗЭ-элементов продиктован, прежде всего, задачами геологических наук, связанных с восстановлением метаморфизма геологических пород и геохронологии минералов [1]. Одним из существенных факторов, связанных с кристаллохимией этих соединений и влияющих на их фазовую стабильность, является давление [2]. Барические зависимости фазового превращения циркон-монацит особенно интересны в системе ортофосфатов лантаноидов и иттрия, являющихся основой распространенных природных минералов.

В работе первопринципным зонным методом VASP с учетом градиентной аппроксимации обменно-корреляционного функционала определены барические зависимости фазовой стабильности и упругих модулей цирконовой ($I4_1/amd$) и монацитовой ($P2_1/n$) модификации ортосиликатов LaPO_4 , YPO_4 , $\text{La}(\text{Y})\text{PO}_4$. Для этого при фиксированных объемах и группах симметрии расчетных ячеек типа $\text{La}_8\text{P}_8\text{O}_{32}$ с оптимизацией параметров кристаллических решеток и атомных позиций рассчитаны полные энергии соединений. Расчеты равновесных элементарных объемов, модулей всестороннего сжатия и их первых производных по давлению проводились по методу Бирча-Марнахама 3-го порядка [2].

По результатам расчетов для YPO_4 давление фазового перехода циркона в более плотную монацитовую модификацию составляет 18.9 ГПа, что согласуется с экспериментальным значением 19,7 - 23 ГПа. И для системы LaPO_4 наблюдается фазовый переход монацит – циркон при давлении в районе 32 ГПа, что соответствует экспериментальному значению. Допирование YPO_4 легкими лантаноидами (La, Ce), для которых монацитная структура $(\text{La,Ce})\text{PO}_4$ является стабильной при обычных условиях и смешиваемость с цирконовой фазой минимальна, должна приводить к понижению давления фазового перехода циркон-монацит. Полученные нами результаты для системы $\text{Y}_7\text{LaP}_8\text{O}_{32}$ (формальный состав $\text{Y}_{0.875}\text{La}_{0.125}\text{PO}_4$ – высокодопированная система) показывают, что существует фазовый переход циркон – монацит при давлениях 26 ГПа. Результаты обсуждаются с точки зрения влияния локальной симметрии и длины связи металл – кислород на барические зависимости энергий связи.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта УрО РАН 12-М-235-2063.

- [1]. Захаров Г.С., Петров Е.П., Климина Л.Я. и др. //ЖСХ. 2002. Т. 72, № 4. С. 8–12.
[2]. Lacombe-Perales R., Errandonea D. et al. // Phys. Rev. B 2010. V.81, 064113 1-9.

**ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ПЛЁНКАХ ГРАФИТА:
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МД МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Шейн И.Р., Еняшин А.Н.

ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, 620990 Екатеринбург

e-mail: shein@ihim.uran.ru

Радиационные дефекты в графите издавна вызывают интерес как для фундаментальной теории конденсированных сред, так и для инженерных решений [1]. Однако, до сих пор механизм образования дефектов редко рассматривается на атомистическом уровне, и его анализ носит преимущественно эмпирический или феноменологический характер с применением первопринципных методов. В данной работе нами используется квантово-химический метод функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB) для молекулярно-динамического (МД) моделирования образования радиационных дефектов в графите. В качестве базовой модельной системы выбрана плёнка α -графита из 6 графеновых слоёв (всего 1200 атомов). Центральный удар элементарной частицы низкой энергии (25 - 300 эВ) вдоль оси c моделировался в режиме МД NVE ансамблей как локальное термостимулирование одного или нескольких атомов путём задания соответствующих добавок в импульсы атомов. Ряд систем после этой процедуры подвергался также МД «отжигу» как NVT ансамбли ($T = 600\text{K}$), что продемонстрировало устойчивость возникающих на предшествующем этапе дефектов.

Литературные значения энергии образования точечной вакансии в графите имеют большой разброс от 12 до 60 эВ [2]. Наша оценка порогового значения для появления точечной вакансии в изолированном графеновом монослое без образования дефекта Френкеля даёт значение порядка 18-22 эВ. Последующее моделирование на многослойной плёнке показало, что это значение может быть больше, и выявило зависимость пороговой энергии образования вакансии от наличия нижележащих слоёв. В частности, при возбуждении в 25 эВ наблюдается образование короткоживущей вакансии, которая рекомбинирует с выбитым атомом, оттолкнувшимся от нижележащего слоя, и формально образования дефекта не происходит. При возбуждении в 50 эВ наблюдается образование уже стабильно существующей вакансии без реконструкции в поверхностном слое и появление межузельного атома на глубине в 4 слоя. Механизм образования такого дефекта может быть описан как эстафетный: каскад атомных смещений включает один канал с последовательными один за одним выбиваниями атомов из верхних слоёв в нижележащие. Более высокие значения энергии возбуждения (> 100 эВ) приводят в итоге по такому же механизму к выбиванию атома из рассматриваемой модельной плёнки с противоположной стороны. Первичное рассеивание таких же энергий на группе атомов может приводить к значительно более сложной картине дефектообразования. В частности, нами наблюдались точечные вакансии с реконструкцией, межузельные атомы в глубине слоя, дефекты типа Стоуна-Уэльса и ковалентные связи между слоями посредством группировок межузельных атомов, что согласуется с моделями дефектов, предлагаемых с помощью первопринципных расчётов [2].

[1]. T.N. Shurshakova, Yu.S. Virgil'ev, I.P. Kalyagina, *Atomnaya Energiya* **40** (1976), p. 399.

[2]. R.H. Telling, M.I. Heggie, *Phil. Mag.* 87 (2007), p. 4797.

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13-03-00272-а)

***Ab-initio* МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Медведева Н.И., Шеин И.Р., Банников В.В.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
e-mail:shein@ihim.uran.ru

В рамках теории функционала электронной плотности с использованием *ab initio* метода VASP (Vienna *Ab-initio* Simulation Package) проведено моделирование первоначальной стадии гетерогенного осаждения в сталях как процесса адсорбции железа на поверхности карбидов переходных металлов (100)МС, где М = Ti, V, Nb, Zr, Hf, Ta. Оптимизированы параметры решетки и рассчитаны энергии поверхности МС фаз. Определены положения поверхностных атомов, проведено сопоставление с экспериментальными данными и результатами предыдущих теоретических расчетов. Рассмотрено распределение вакансий в приповерхностных слоях, показано, что вакансии в углеродной подрешетке не находятся вблизи поверхности и нестехиометрия не должна влиять на адсорбцию на поверхности карбидов.

Рассмотрены возможные позиции для адсорбции, установлено, что наиболее предпочтительной является конфигурация для Fe атома адсорбированного над позицией углерода, а другие возможные положения (позиции над металлом и мостиковая) имеют более высокие энергии адсорбции (E_{ad}). Показано, что величины E_{ad} для Fe атома на (100)МС в зависимости от типа переходного металла не коррелируют с параметром решетки и энергией поверхности МС фазы. Изменения в E_{ad} связаны с Fe-М взаимодействием и определяются количеством валентных электронов М атомов. Наиболее сильное связывание было предсказано для атома Fe на поверхности (100)NbC и этот карбид должен демонстрировать наиболее высокую способность к адсорбции, что согласуется с результатами экспериментального наблюдения влияния карбидов ниобия на размер зерна в ферритных и аустенитных сталях. Эти расчеты указывают на возможность рассмотрения первого этапа гетерогенного зарождения как процесса адсорбции железа на поверхности карбидных частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00324а)

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В РАСПЛАВЕ $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NiO}$

¹Шавалеев М.Р., ^{1,2}Барбин Н.М., ¹Пешков А.В.
¹УрИ ГПС МЧС России, ул. Мира 22, Екатеринбург, 620062
²УрГАУ, К. Либкнехта 42, Екатеринбург, 620075
e-mail: NMBarbin@mail.ru

Реакторный графит применяется в качестве конструкционного материала замедлителя и отражателя в уран-графитовых реакторах канального типа. Кроме того, реакторный графит используется в качестве блоков отражателя и оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) высокотемпературных газоохлаждаемых атомных реакторов.

Существующие технологии переработки ядерных графитовых отходов в большинстве своем основаны на изоляции радиоактивного графита от окружающей среды. Однако они не способны обеспечить значительное уменьшение объема. Поэтому технологии высокотемпературной термической обработки, такой, как сжигание, рассматриваются в качестве эффективной замены, т.к. они обеспечивают значительное сокращение объема отходов.

В данной работе изучалось взаимодействие реакторного графита с оксидно-карбонатной конденсированной средой.

Для исследования процесса переработки радиоактивного графита применяли метод термического анализа. Термограммы строили в координатах $\Delta T_{ЭДС}$ ($\Delta T_{ЭДС} = T_{ЭДС_n} - T_{ЭДС_{n-1}}$) и температуры ($t, ^\circ\text{C}$), из которых находили значения температур начала и окончания термических процессов с погрешностью $^\circ\text{C}$.

Термограмма нагрева смеси $\text{C}(1,5\text{гр.})\text{-Na}_2\text{CO}_3(1,5\text{гр.})\text{-K}_2\text{CO}_3(1,5\text{гр.})\text{-NiO}(1,5\text{гр.})$ представлена на рисунке.

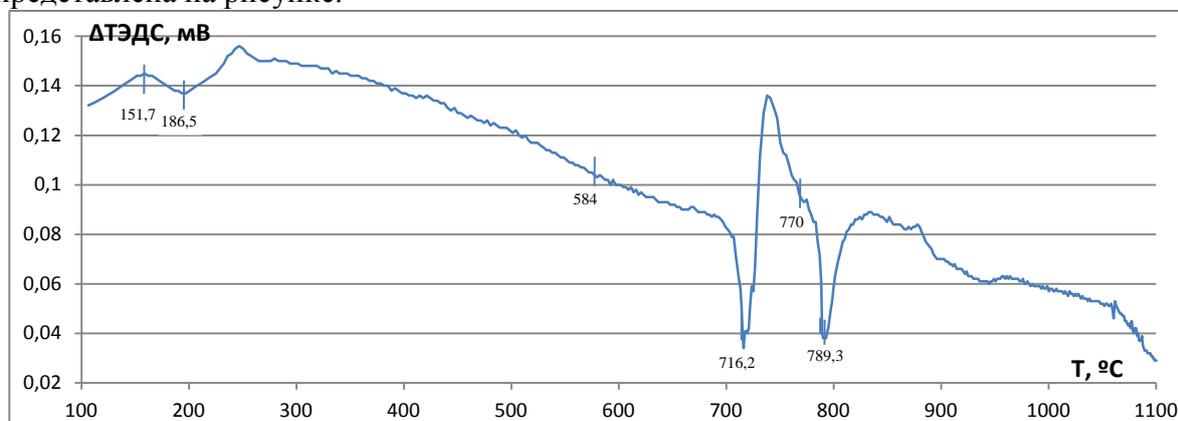


Рисунок. Термограмма нагрева смеси $\text{C-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NiO}$

Из графика видно, что на термограмме нагрева смеси $\text{C-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NiO}$ можно условно выделить три диапазона. В интервале температур от 151,7 до 186,5 $^\circ\text{C}$ наблюдается поглощение тепла – эндотермический эффект, обусловленный испарением кристаллизационной воды. Второй диапазон при температурах от 584 до 716,2 $^\circ\text{C}$ обусловлен плавлением солей $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$, которое также сопровождается с поглощением тепла. Последующий рост температуры связано с разогревом исследуемого образца до температуры печного пространства. Третий температурный интервал начинается при температуре 770 $^\circ\text{C}$ и заканчивается при 789,3 $^\circ\text{C}$. На этом участке происходит эндотермическая реакция взаимодействия углерода с оксидом никеля. После чего наблюдается возрастание тепла связанное с разогревом исследуемого образца до температуры печного пространства.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Sm-Ba-Co-Fe-O

Волкова Н.Е., Галайда А.П., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А.
УрФУ, пр. Мира 19, г. Екатеринбург, 620000
e-mail: vnadezhdochka@yandex.ru

Целью настоящей работы явилось определение фазовых равновесий, кристаллической структуры и физико-химических свойств сложных оксидов, образующихся в системе Sm-Ba-Co-Fe-O.

Синтез образцов в системах Sm-Ba-Fe-O и Sm-Co-Fe-O проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100°C на воздухе с последующей закалкой на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 25 – 1100°C) на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода и дихроматометрического титрования. Измерения относительного увеличения размера образцов с ростом температуры проводили в температурном интервале 25 – 1100°C при $P_{O_2} = 0.21$ атм.

Система Sm-Ba-Fe-O: Согласно результатам РФА закаленных образцов в системе Sm-Ba-Fe-O при 1100°C на воздухе было зафиксировано образование двух промежуточных фаз: $Sm_{0.375}Ba_{0.625}FeO_{3-\delta}$ и $Sm_{0.4}Ba_{1.6}FeO_{4\pm\delta}$, кристаллизующихся в кубической (пр. гр. *Pm3m*) и моноклинной (пр. гр. *P21/n*) ячейке соответственно.

Значение величины содержания кислорода для $Sm_{0.375}Ba_{0.625}FeO_{3-\delta}$, приведенное к комнатной температуре, рассчитанное из термогравиметрических данных составило 2.85 ± 0.01 . Средние значения КТР для феррита $Sm_{0.375}Ba_{0.625}FeO_{3-\delta}$, рассчитанные из экспериментальных зависимостей, в температурных интервалах 25-300°C и 300-1000°C составили $14.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ и $19.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ соответственно.

Система Sm-Co-Fe-O: Согласно результатам РФА закаленных образцов в системе Sm-Co-Fe-O при 1100°C на воздухе образуется непрерывный ряд твердых растворов $SmFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ $0 \leq y \leq 1.0$. Рентгенограммы оксидов $SmFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки пространственной группы *Pbnm*. Установлено, что при увеличении концентрации кобальта в образцах параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов монотонно уменьшаются, что связано с меньшим радиусом иона кобальта по сравнению с ионом железа ($r_{Fe^{3+}} = 0.785 \text{ \AA}$; $r_{Co^{3+}} = 0.75 \text{ \AA}$). Показано, что содержание кислорода в образце состава $SmFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ близко к стехиометричному ($\delta \approx 0$) и практически не изменяется во всем исследованном интервале температур.

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграммы состояния систем Sm-Ba-Fe-O и Sm-Co-Fe-O при 1100°C на воздухе были разбиты на 12 и 7 фазовых полей соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ВЗАИМОСВЯЗИ «СТРУКТУРА-СВОЙСТВО» ТРОЙНЫХ АЦЕНТРИЧНЫХ ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВИСМУТИТЫ

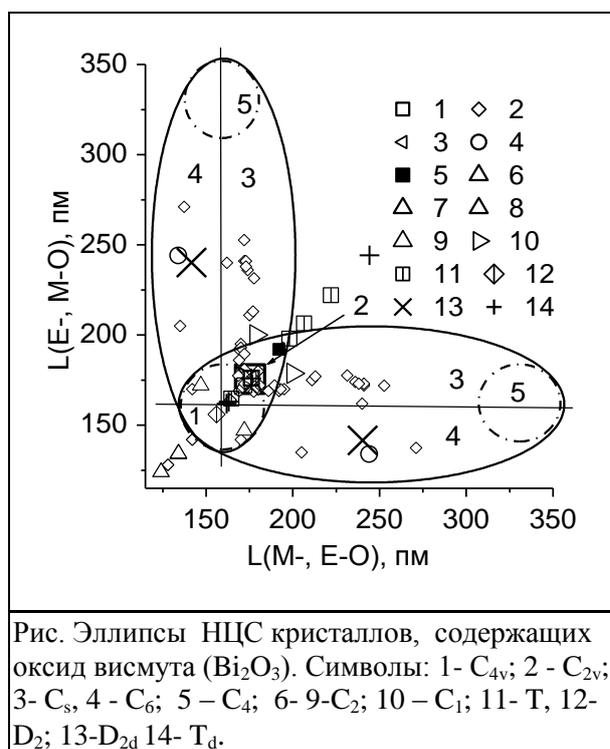
¹Рожков А.Ф., ²Кидяров Б.И.

¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090

²ИФП СО РАН им. А.В. Ржанова, просп. Акад. Лварентьева, 13, Новосибирск, 630090

e-mail: rozhkov@igm.nsc.ru

Ранее нами предложена методология систематизации данных по взаимосвязи «состав-структура-свойство» нецентросимметричных (НЦС) бинарных (БОК) и тройных (ТОК) оксидных кристаллов [1]. В данной работе эта модель рассмотрена более детально для кристаллов ТОК, которые содержат оксид висмута, Bi_2O_3 . На основе табулированных данных по структуре, длинам оксидной связи нелинейно-оптическим (НЛО) кристаллов на плоскости $L(\text{M}_1\text{-O})$, $L(\text{E}_1\text{-O})$ построена розетка из двух пересекающихся эллипсов «ацентричности», внутри которых преимущественно находятся НЦС-кристаллы $(\text{M}_1)_m(\text{E}_1)_n\text{Bi}_2\text{O}_t$, $(\text{M}_1)_m(\text{M}_2)_n\text{Bi}_2\text{O}_t$. Эти эллипсы четко имеют 5 областей, содержащих кристаллы с различным уровнем НЛО – восприимчивости, $\chi^{(2)}$, Рис. 1) Круглое ядро эллипсов, содержащее кристаллы с умеренными ацентричными свойствами. 2) Общая часть двух эллипсов - «луковица» с кристаллами вне ядра, обладающими более высокими НЛО свойствами. 3) Поле (3) боковых эллипсов, расположенное вне «луковицы», которое содержит кристаллы, обладающие наиболее высокими НЛО – свойствами. 4) Поле (4) боковых эллипсов вне «луковицы» с кристаллами, обладающими достаточно высокими НЛО – свойствами. 5) Круглые поля (5) на краях эллипсов с кристаллами, обладающими весьма слабыми НЛО - свойствами. Отметим, что длина связи Bi-O лежит в пределах 198-220 пм. То- есть оксид Bi_2O_3 располагается на биссектрисе координатного угла сразу за границей обеих эллипсов, Рис. Именно поэтому множество тройных кристаллов НЦС- висмутитов охватывается розеткой из двух эллипсов, в то время как для множества тройных оксидов с длиной E-O связи 124-197 пм указанная розетка состоит из трех эллипсов [1]. Показано, что верхние огибающие линии нечет-



ких эмпирических функций $\chi^{(2)} = F(L(\text{E-O}))$ кристаллов висмутитов имеют два экстремума, которые относятся к полярным кристаллам с моноклинной, или с ромбической структурами C_{2v} , C_2 . Изложенные данные полезны при априорном дизайне новых НЦС- кристаллов сегнето-электриков и пьезоэлектриков [3].

[1] Kidyarov B.I., Atuchin V.V., Pervukhina N.V. Physics of the Solid State. **51**, № 8, 548 (2009).

[2] Кидяров Б.И., Атучин В.В. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 7, № 2. 26 (2010).

[3] Кидяров Б.И. Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники. Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.ф.-м.н. Новосибирск. (2011).

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuYbCuS}_3$

Демчук Ж.А., Русейкина А.В.
ТГУ, ул. Семакова, 10, Тюмень, 625009
e-mail: adeschina@mail.ru

Впервые изучены фазовые равновесия в квазибинарном разрезе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuYbCuS}_3$ системы $\text{EuS}-\text{Yb}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$ микроструктурным (МСА), рентгенофазовым (РФА) методами анализа и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Согласно МСА образцы, содержащие 0.6, 1.4 мол. % EuYbCuS_3 однофазны, а на термограммах присутствует тепловой эффект растянутой формы, характерной для моновариантных процессов плавления проб образцов из области ТР на основе $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ (рис.). На ДСК-зависимостях образцов 2.5-25 мол. % EuYbCuS_3 форма теплового эффекта изменяется. На термограммах составов 0.6, 1.4, 2.5, 3.5 мол. % наблюдается уменьшение температур начала и конца теплопоглощения 1382→1366→1250→1236 К и 1402→1390→1378→1374 К соответственно. В образцах 4.2-10 мол. % наблюдается стабилизация температур начала теплопоглощения (усредненное значение по 5-ти образцам составляет 1198 ± 7 К), вызванная протеканием реакции инконгруэнтного плавления ТР на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$. На термограммах образцов 39-92 мол. % в области низких температур регистрируются по два нонвариантных пика, усредненные температуры их проявления по 6 образцам составляют 1071 ± 2 и 1099 ± 4 К. В образцах 50-92.3 мол. % в области высоких температур проявляются три нонвариантных пика, характеризующие полиморфные переходы соединения EuYbCuS_3 при 1515 ± 6 К, 1564 ± 5 К, 1594 ± 4 К, площади которых при смещении к координате EuYbCuS_3 увеличиваются.

Согласно РФА в образцах присутствуют рефлексы следующих фаз: ТР $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ (0.6 мол. % EuYbCuS_3), ТР $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ (2.5 %); ТР $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ и EuYbCuS_3 (≥ 3.5 %).

Согласно МСА между фазами Cu_2S и EuYbCuS_3 образуется эвтектика. На шлифах образцов 5.9-10 мол.% EuYbCuS_3 поле фазы Cu_2S по всему объему пронизано тонкими игольчатыми кристаллами EuYbCuS_3 размером до 2×200 мкм. Образцы 15.3-92.3 мол. % – заэвтектические, содержат первичные кристаллы фазы EuYbCuS_3 размером $20\text{-}30\times 40\text{-}150$ мкм (для образца 15.3 мол. %), которые по мере увеличения содержания EuYbCuS_3 сливаются в вытянутые блоки, соединенные между собой, а между ними располагается эвтектика.

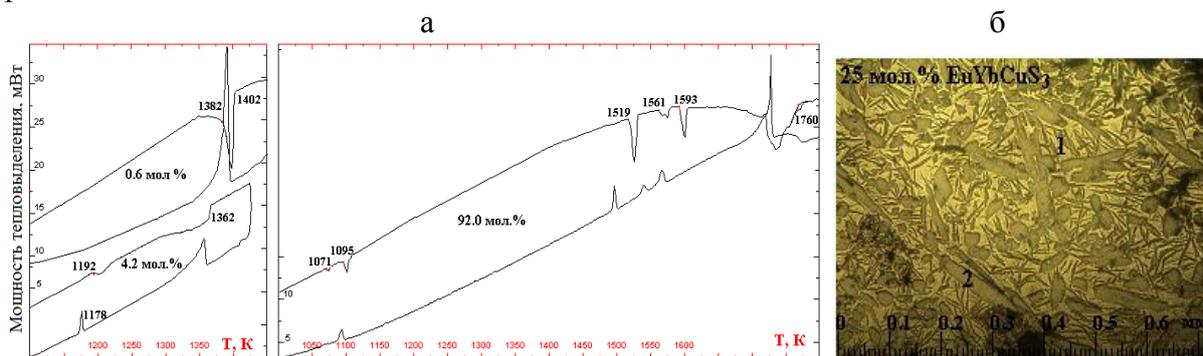


Рисунок. Дифференциальные термические зависимости образцов системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuYbCuS}_3$, состав в мол. % EuYbCuS_3 (а) и фотография шлифа (б), обозначения: 1 – эвтектика, образованная кристаллами фаз Cu_2S и EuYbCuS_3 ; 2– первичное зерно EuYbCuS_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. задания № 2014/228 № НИР 996.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И ПОСТРОЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sm}_2\text{Se}_3$

Щурова М.А., Андреев О.В.

Тюменский государственный университет, ул. Семакова, 10, Тюмень, 625003

e-mail: margarita.shurova@list.ru

В работе [1] установлено, что система $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sm}_2\text{Se}_3$ является квазибинарным сечением тройной системы Bi-Sm-Se и относится к эвтектическому типу. В системе обнаружены тройные фазы состава $\text{Sm}_4\text{Bi}_2\text{Se}_9$ и SmBiSe_3 . Рентгенографическое исследование монокристаллов SmBiSe_3 показало, что оно кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решётки: $a = 11,90 \text{ \AA}$, $b = 11,54 \text{ \AA}$, $c = 4,48 \text{ \AA}$. Однако сама рентгенограмма для данного соединения не приводится. Представлены результаты изучения фазовых равновесий в системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sm}_2\text{Se}_3$. Образцы синтезированы ампульным методом из простых веществ висмута Bi марки Ви-0000, самария Sm марки См М-1 и селена Se марки «ос.ч 17-4», доведены до расплава и отожжены при 550°C в течение месяца. Образцы с содержанием Sm_2Se_3 более 50 мол. % сплавлены в графитовом тигле, помещённом в запаянную кварцевую ампулу, при индукционном нагреве. Фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sm}_2\text{Se}_3$ эвтектического типа с образованием ограниченных твёрдых растворов на основе исходных компонентов. Сложные селениды в системе не образуются. На дифрактограммах образцов системы присутствуют только рефлексы твёрдых растворов на основе Bi_2Se_3 и $\alpha\text{-Sm}_2\text{Se}_3$. Ввиду близости ионных радиусов висмута $r(\text{Bi}^{3+}) = 1,030 \text{ \AA}$, координационное число (КЧ) = 6, и самария $r(\text{Sm}^{3+}) = 0,958 \text{ \AA}$, КЧ = 6, в системе $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-Sm}_2\text{Se}_3$ образуется твёрдый раствор на основе Bi_2Se_3 10 мол. % Sm_2Se_3 и на основе $\alpha\text{-Sm}_2\text{Se}_3$ 8 мол. % Bi_2Se_3 . Близостью ионных радиусов объясняется незначительное изменение параметров элементарных ячеек для Bi_2Se_3 и $\alpha\text{-Sm}_2\text{Se}_3$. Для образца состава 5 мол. % Sm_2Se_3 параметры Bi_2Se_3 $a = 4,15 \text{ \AA}$, $c = 28,683 \text{ \AA}$; для чистого Bi_2Se_3 $a = 4,15 \text{ \AA}$, $c = 28,76 \text{ \AA}$. Для образца состава 10 мол. % Bi_2Se_3 параметры $\alpha\text{-Sm}_2\text{Se}_3$ $a = 11,22 \text{ \AA}$, $b = 4,08 \text{ \AA}$, $c = 11,15 \text{ \AA}$; для чистого $\alpha\text{-Sm}_2\text{Se}_3$ $a = 11,27 \text{ \AA}$, $b = 4,10 \text{ \AA}$, $c = 11,00 \text{ \AA}$. В исследованных двухфазных образцах взаимное расположение зёрен фаз качественно подобно. Зёрна фазы твёрдого раствора на основе $\alpha\text{-Sm}_2\text{Se}_3$ имеют овальную форму или форму многогранника и расположены в поле сферы твёрдого раствора на основе Bi_2Se_3 . У многих зёрен прослеживается присутствие линейных граней углов 90° и 120° , линейные размеры зёрен составляют в среднем от 15 до 100 микрон.

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. задания № 2014/228 № НИР 996.

[1]. Физико-химическое исследование системы $\text{Sm}_2\text{Se}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ (Bi_2Se_3)/Садыгов Ф. М., Рустамов П. Г., Мехтиева С. А., С. М. Гаджиев, О. М. Алиев, Ч. И. Абилов//Тезисы докладов V Всесоюзной конференции по физике и химии редкоземельных полупроводников. – Саратов. – 1990. – С. 41.

СЕКЦИЯ В

**«Синтез и аттестация перспективных неорганических
веществ и материалов»**

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ ЛАНТАНОИД-ЦИРКОНИЕВЫХ МОЛИБДАТОВ

¹Базарова Ж.Г., ¹Тушинова Ю.Л., ¹Базаров Б.Г., ²Соловьев Л.А., ¹Доржиева С.Г.
¹БИП СО РАН, ул. Сахьяновой 6, Улан-Удэ, 670047
²ИХХТ СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049
 e-mail: jbaz@binm.bsnet.ru

Ранее нами было выявлено образование новых молибдатов трех формульных типов: $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ ($Ln = La-Tb$), $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ ($Ln = Sm-Ho, Y$) и $Ln_2Zr(MoO_4)_5$ ($Ln = Tb-Lu, Y$). Определена кристаллическая структура представителей соединений двух типов на монокристаллах $Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$ [1] и $Ho_2Zr_2(MoO_4)_7$ [2]. $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ кристаллизуются в тригональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}c$), а $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ – в моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/c$). Обе структуры относятся к структурам каркасного типа. Структура молибдатов третьего семейства состава $Ln_2Zr(MoO_4)_5$ определена и уточнена на примере $Er_2Zr(MoO_4)_5$ методами Ритвельда и минимизации производной разности. Методом высокотемпературной рентгенографии выявлены особенности происходящих процессов и определены коэффициенты теплового расширения. Структура претерпевает обратимый фазовый переход с изменением симметрии. Низкотемпературная форма кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр.гр. $P2_1$, а высокотемпературная – в ромбической сингонии с пр.гр. $Cmc2_1$. При этом объемный коэффициент термического расширения меняет знак с положительного на отрицательный. Коэффициенты линейного расширения изменяются анизотропно.

Измерены спектры свечения, возбуждения и поглощения поликристаллических образцов двойных молибдатов $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ ($Ln = Pr, Ce, Eu$) и установлено, что наибольший интерес из изученных соединений представляет $Eu_2Zr_3(MoO_4)_9$, для которого наблюдается интенсивная фотолюминесценция в «красной» области спектра.

Зависимости диэлектрических характеристик для керамики $Pr_2Zr_3(MoO_4)_9$ не образуют выраженных максимумов в режиме нагревания и охлаждения. Удельное сопротивление не зависит от частоты поля и изменяется в высокотемпературной области 550–900 К от $\rho = 10^8$ Ом·см до $\rho = 10^5$ Ом·см. Образец характеризуется при комнатной температуре сравнительно невысокими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 10$), которые увеличиваются ($\epsilon \sim 100$) при нагреве керамики до 900 К.

Температурная зависимость электропроводности $Er_2Zr(MoO_4)_5$ показывает, что в интервале температур 470–520°C проводимость меняется скачком от значений 10^{-5} до $10^{-2}-10^{-3}$ См/см – это соответствует проводимости насиконоподобных соединений – супериоников, а диэлектрическая проницаемость в этой области имеет вид «лямбда кривой», свидетельствующий о сегнетоэлектрических свойствах этого молибдата.

Работа поддержана грантом Президента РФ МК-6247.2013.2, междисциплинарным интеграционным грантом СО РАН № 28, грантом Президиума РАН № 8.12.

[1]. Базарова Ж.Г. Бадмаева Е.Ю., Солодовников С.Ф. и др. // ЖНХ. 2000. Т. 41. № 2. С. 343.

[2]. Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф. и др. // Вестник БГУ. 2012. № 3. С. 23.

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ НА ОСНОВЕ ИЛЬМЕНИТОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

¹Базуев Г.В., ²Иванов С.А.

¹ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

²НИФХИ им. Л.Я.Карпова, Москва

e-mail: bazuev@ihim.uran.ru

В текущее десятилетие возрос интерес к поиску веществ, обладающих наряду со спонтанной намагниченностью также спонтанной электрической поляризацией. Такие вещества в 70-е годы 20 века у нас получили название сегнетомагнетики, а в зарубежной литературе – мультиферроики. Сочетание сегнетоэлектрических и ферромагнитных свойств в одном веществе значительно расширяет диапазон использования материала и создает условия для создания на его основе электронных устройств с новыми техническими приложениями. Применение мультиферроиков основано на наличии взаимодействия между спонтанной поляризацией и спонтанной намагниченностью. Это взаимодействие возникает благодаря магнитоэлектрическому эффекту. Однако долгое время величина магнитоэлектрического эффекта в известных сегнетоэлектриках с магнитным упорядочением не позволяла говорить о практическом применении этих веществ. Реальные перспективы их использования появились после открытия гигантского магнитоэлектрического эффекта [1] в BiFeO_3 . Оксиды переходных металлов, в особенности со структурой перовскита (BiMnO_3 , $\text{Pb}_2\text{FeTaO}_6$, LuMnO_3 , $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ и др.), наиболее широко представлены в группе магнитоэлектрических материалов. В данном сообщении рассматриваются вопросы получения мультиферроиков на основе сложных оксидов со структурой ильменита. Это стало возможным после обнаружения сосуществования магнитного упорядочения и спонтанной поляризации в ильмените FeTiO_3 , подвергнутого термобарической обработке при 18 ГПа и 1200°C [2]. Подобные свойства найдены для других титанатов со структурой ильменита (MnTiO_3 , MnSnO_3 и др.). К сожалению, данные ильмениты обладают низкими (≤ 100 К) температурами магнитного упорядочения. Наиболее перспективными объектами среди ильменитов являются оксиды, состав которых близок к природному минералу меланостибиту $\text{Mn}_2\text{FeSbO}_6$. Это соединение является ферримагнитным с T_N 270 К [3, 4]. Однако образование этого и ряда других подобных ильменитов ($\text{Mn}_2\text{FeTaO}_6$, $\text{Mn}_2\text{FeNbO}_6$ [5]) происходит только в условиях высоких давлений и температур. В работе анализируются результаты проведенных исследований и перспективы получения полярных магнетиков на основе изучения процессов образования и устойчивости ильменитных фаз различного состава при обычных условиях и при высоких давлениях и температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00354).

- [1]. Wang J., et al. Science, 2003 v. 299, p. 1719.
- [2]. T. Varga, A. Kumar, E. Vlahos, et. al., Phys. Rev. Lett. 103, 047601, 2009.
- [3]. R. Mathieu, S.A. Ivanov, G.V. Bazuev et al. Appl. Phys. Lett. 98, 202505 (2011).
- [4]. R. Mathieu, S.A. Ivanov, I.V. Solovyev et al. Phys. Rev. B 87, 014408 (2013).
- [5]. Man-Rong Li, D. Walker, M. Retuerto et al. DOI: 10.1002/anie.200

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ТЕРБИЯ

Белая С.В., Баковец В.В., Асанов И.П., Корольков И.В., Шаяпов В.Р.
 ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
 e-mail: sveta@niic.nsc.ru

Как известно, тербий может находиться в соединениях в двух степенях окисления +3 и +4. В оксидной системе он образует ряд оксидов состава, описываемого общей формулой R_nO_{2n-2m} [1]. Пленки оксидов РЗЭ обладают широким спектром функциональных свойств, прежде всего, оптических и электрических. Зависимости физических свойств от химического состава оксидов являются предметом исследования материаловедов [2-4]. Пленки оксидов РЗЭ, полученные методом химического осаждения из паров бета-дикетонатных комплексов РЗЭ, требуют отжига на воздухе при температурах не менее 800 °С для удаления углеродсодержащих включений. Для пленок оксида Tb эта процедура сопровождается изменением фазового состава. Фазовый состав осажденных пленок оксида тербия и пленок, отожженных на воздухе, был исследован методами РФА и РФЭС, морфология пленок изучена методами СЭМ и АСМ. Изучены функциональные свойства полученных пленок: диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, спектры поглощения и фотолюминесценции, определена оптическая ширина запрещенной зоны.

Пленки осаждали на подложки Si (100) методом МOCVD с использованием прекурсора трис-2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионата (дипивалоилметаната) тербия при температуре подложки 500 °С и температуре испарителя 200 °С. Отжиг на воздухе проводили при 400 и 800 °С. Для сравнения исследовали функциональные свойства промышленного порошкового продукта номинального состава “Tb₄O₇”.

Методом РФА установлено, что осажденные пленки образованы оксидом Tb₂O₃ кубической структуры, пр. гр. Ia $\bar{3}$. По положению пиков дифрактограммы пленок, отожженных при разных температурах, и порошка “Tb₄O₇” совпадают с дифрактограммой Tb₁₁O₂₀ (пр. гр. \bar{R}). Пленки, отожженные при температуре 800 °С и охлажденные на воздухе, и порошок “Tb₄O₇” имеют одинаковый РФЭ спектр после ионного травления и одинаковый состав – TbO_{1.9(1)}. Рассчитанное количество 4f – электронов одинаково для обоих образцов. Показано, что наличие второго пика в спектре O 1s при большей энергии связи обусловлено не наличием гидроксильных групп, а особенностями кристаллической структуры двух оксидов. Результаты измерения некоторых физических величин приведены в таблице.

Состав пленки	n	E _g (опт), эВ	ε
Tb ₂ O ₃	1,85(2)	4,7	18±2
Tb ₁₁ O ₂₀	1,99(2)	3,1	26±4

Спектр фотолюминесценции пленок Tb₂O₃ соответствует спектру ФЛ иона Tb³⁺. В спектре ФЛ пленок Tb₁₁O₂₀ наблюдаются дополнительные линии большой интенсивности.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ИМД проект № 40(2012) СО РАН.

- [1]. Adachi G., Imanako N. //Chem. Rev. 1998. V.98 P.1479.
 [2]. Андреева А. Ф., Гильман И. Я. //Получение и свойства тонких пленок. 1977. № 4. С. 107.
 [3]. Subba Rao G.V., Ramdas S., Mehrotra P., et. al. //J. Solid State Chem. 1970. V. 2. P. 377.
 [4]. Г. Браузер, Кристаллохимия в кн. Успехи в химии и технологии редкоземельных элементов (под ред. Л. Айринга). «Металлургия», Москва –1970. С. 181.

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ АЗОТА В CN_x НАНОТРУБКАХ ПРИ ОТЖИГЕ И ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ

^{1,2}Будушева Л.Г., ¹Каныгин М.А., ¹Куреня А.Г., ^{1,2}Окотруб А.В.
¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
²ТГУ, пр.Ленина, 36, Томск, 634050
e-mail: bul@niic.nsc.ru

Введение в кристаллическую решетку небольшого количества атомов другого элемента (допирование) позволяет значительно изменять проводящие, оптические и химические свойства материала. В случае углеродных соединений, наиболее эффективным допирующим элементом является азот. В графитовой решетке атом азота может находиться в трехкоординированном состоянии (например, графитовый азот), либо располагаться на границе вакансии, образуя связь с двумя атомами углерода (пиридиновый азот). Графитовый или пиридиновый азот индуцирует появление локализованных состояний выше или ниже уровня Ферми, кроме того, эти типы дефектов различаются реакционной способностью. Варьируя концентрацию и тип азотных дефектов можно «настраивать» свойства углеродного материала необходимым образом. Однако, при относительно невысоких температурах (ниже 1000°C) одновременно несколько форм азота реализуется в графитовой сетке, и эти формы могут оказывать разнонаправленное влияние на исследуемое свойство. Обогатить углеродный материал определенным состоянием азота возможно в результате его пост-синтетической обработки, например, при отжиге или бомбардировке высокоэнергетическими частицами. В настоящем докладе представлены результаты по исследованию изменения электронного состояния азота, инкорпорированного в массивы многослойных углеродных нанотрубок (УНТ), в результате отжига образцов в условиях вакуума и бомбардировки ионами аргона.

Азотсодержащие УНТ были синтезированы с использованием аэрозольного варианта метода осаждения химического пара на катализаторе (CCVD – catalytic chemical vapor deposition). Рост CN_x нанотрубок осуществлялся из ацетонитрила, источником катализатора являлся ферроцен. Реакционная смесь (2% раствор ферроцена в ацетонитриле) впрыскивалась в горизонтальный трубчатый реактор, нагретый до 800°C, и в результате термоллиза смеси на кремниевых подложках, расположенных в центре реактора, формировались массивы ориентированных нанотрубок. Электронная структура массивов исследовалась методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и околокраевой рентгеновской спектроскопии поглощения (NEXAFS) с использованием оборудования Российско-Германского канала Берлинского центра синхротронного излучения (BESSY II). Отжиг образцов проводился в вакуумной камере предподготовки спектрометра при температурах 600, 800 и 900°C, отжиг проводился в аналитической камере пучком с энергией 1 кэВ. На начальном этапе отжига происходит удаление кислорода, сорбированного на углеродной поверхности. Дальнейшее повышение температуры приводит к постепенному удалению азота из образца. Анализ спектров показал, что в первую очередь удаляется молекулярный азот, находящийся внутри нанотрубок, а также уменьшается концентрация окисленных форм азота. Наиболее термодинамически устойчивой формой азота является графитовая форма. Бомбардировка CN_x нанотрубок также приводит к удалению молекулярного азота и к увеличению содержания атомов с меньшей энергией связи. Такие атомы могут располагаться на границах вакансионных дефектов, формирующихся в стенках нанотрубок при их бомбардировке.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ TiO₂-ZrO₂¹Василевская А.К., ²Альмяшева О.В.¹СПбГТИ(ТУ), Московский пр., д. 26, Санкт-Петербург, 190013²СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376

e-mail: a.k.vasilevskaya@gmail.com

В последнее время система TiO₂-ZrO₂ находится в фокусе многих исследований, особенно в направлении получения материалов на основе TiO₂ с улучшенными фотокаталитическими свойствами и материалов на основе ZrTiO₄ с уникальными диэлектрическими свойствами. Известно, что характеристики данных материалов в значительной мере зависят от размера составляющих их компонентов и фазового состава, что накладывает определенные ограничения при выборе метода синтеза, а именно невозможность использования высокотемпературного метода твердофазного синтеза. В связи с этим перспективным представляется использование метода гидротермального синтеза, который позволяет получать кристаллические слабоагломерированные наночастицы с узким распределением по размерам.

Таким образом, целью работы являлось исследование влияния параметров гидротермальной обработки на процесс фазообразования в системе TiO₂-ZrO₂.

Прекурсоры в широком диапазоне соотношений компонентов получали соосаждением гидроксидов циркония и титана из смеси растворов соответствующих хлоридов раствором гидроксида аммония. Полученные рентгеноаморфные образцы подвергали гидротермальной обработке при температуре 240°C и давлении 70МПа. Продолжительность изотермической выдержки варьировали в диапазоне от 4 до 24 часов.

Анализ данных рентгеновской дифракции образцов, полученных при продолжительности изотермической выдержки 24 часа, свидетельствует, что в диапазоне концентраций TiO₂ от 0 до 82 мол. % на рентгеновских дифрактограммах присутствуют максимумы, отвечающие моноклинной модификации диоксида циркония (m-ZrO₂). Анализ зависимости параметров элементарной ячейки m-ZrO₂ от количества оксида титана в системе позволяет заключить, что в ходе гидротермальной обработки соосажденных гидроксидов имеет место образование твердых растворов на основе m-ZrO₂, причем фиксируемый предел растворимости TiO₂ (35 мол%) значительно превышает значения указанные на равновесной диаграмме состояния (около 15 мол% TiO₂). Следует отметить, что с увеличением содержания оксида титана в системе наблюдается уменьшение размеров кристаллитов m-ZrO₂, что может свидетельствовать об образовании наночастиц со строением типа «ядро-оболочка», в которых блокируется массоперенос между наночастицами, приводящий к их росту.

Показано, что при концентрации TiO₂= 5-23 мол.% наряду с пиками твердого раствора на основании m-ZrO₂ фиксируются максимумы отвечающие диоксиду циркония со структурой флюорита, однако их интенсивность с увеличением концентрации TiO₂ заметно уменьшается, а при концентрации TiO₂=44 мол% на рентгеновских дифрактограммах фиксируется образование ZrTiO₄ со средним размером кристаллитов около 8 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00888)

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ
СОЕДИНЕНИЯ $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$**

Ведмидь Л.Б., Янкин А.М., Федорова О.М., Козин В.М., Пряничников С.В.
ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, г. Екатеринбург, 620016, Россия
elarisa100@mail.ru

Фазы Раддлесдена - Поппера (РП) $\text{Ln}_{n-nx}\text{Sr}_{1+nx}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($\text{Ln}=\text{P.З.М.}$) со слоистой структурой обладают интересными физическими свойствами, в частности проявляют электронно-примесное разделение фаз. Однако, при разделении, фазы могут быть подобны по кристаллографическим параметрам, но иметь различие в носителях заряда и содержании кислорода. Выяснение условий фазового расслоения возможно при исследовании кислородной нестехиометрии таких соединений.

Исходный образец $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ получен керамическим синтезом на воздухе в 2 этапа. На первом этапе исходные компоненты Nd_2O_3 , Mn_2O_3 и SrCO_3 , взятые в эквимолярных соотношениях смешивались в планетарной мельнице FRITSCH в присутствии этилового спирта, затем прессовались в таблетки диаметром 10мм и толщиной 1мм и обжигались при температуре 1400°C в течение 180 ч. с последующим охлаждением вместе с печью. На втором этапе синтеза проводился окислительный гомогенизирующий обжиг при температуре 1000°C в воздушной атмосфере в течение 72 часов, для получения определенной кислородной нестехиометрии образца и усреднения содержания кислорода в объеме. В результате, исходный образец $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$, имел кислородную нестехиометрию $\delta=0,22$. Методом совмещенного термоанализа выявлено ступенчатое изменение массы образца в условиях неизотермического нагрева и различных парциальных давлений кислорода в газовой экспериментальной среде. Величина потери массы образца увеличивается с понижением равновесного давления кислорода в газе, что свидетельствует о протекании восстановительного процесса, который, возможно, связан с разделением фаз. При этом изменение фазового состава и параметров элементарной ячейки рентгенофазовый анализ не фиксирует. Наличие градиента кислородной нестехиометрии ($\Delta\delta$) и отличие в длинах связей Mn – O двух фаз, свидетельствуют о фазовом разделении в образце. Изменение длин связей Mn – O может служить кристаллографическим критерием процесса разделения фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00042), на оборудовании ЦКП “Урал – М”.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕТУЧИХ β -ДИКЕТОНАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МАГНИЯ

Викулова Е.С., Жерикова К.В., Стабников П.А., Зеленина Л.Н., Сысоев С.В.,
Семянников П.П., Морозова Н.Б., Игуменов И.К.

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: lazorevka@mail.ru

Цель исследования состоит в изучении влияния лигандов различного типа на термические свойства β -дикетонатных производных магния как потенциальных летучих предшественников для получения пленок MgO методом химического осаждения из газовой фазы (MOCVD). Синтезированы комплексы $\text{Mg}(\text{thd})_2(\text{L}_1)$, $\text{L}_1 = \text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (mea) (1), $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ (en) (2) [1], $\text{NMe}_2(\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2$ (tmeda) (3) [1], $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (pda) (4), $\text{NMe}_2(\text{CH}_2)_3\text{NMe}_2$ (tmpda) (5), $\text{Mg}(\text{L}_2)_2(\text{tmeda})$, $\text{L}_2 = \text{RCOCHCOR}'$, $\text{R}=\text{R}'=\text{CF}_3$ (hfac) (6) [2], $\text{R}=\text{CF}_3$, $\text{R}'=\text{Me}$ (tfac) (7) и $\text{R}=\text{CF}_3$, $\text{R}'=\text{}^t\text{Bu}$ (ptac) (8), $[\text{Mg}(\text{L}_3)_2]_n$, $\text{L}_3 = \text{RC}(\text{NR}_1)\text{CHCOR}$, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}_1 = \text{H}$ (*i*-acac) (9), Me (Mei-acac) (10); $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$, $\text{R}_1 = \text{H}$ (*i*-thd) (11), Me (Mei-thd) (12). Полученные вещества охарактеризованы методами элементного анализа, ИК и ПМР-спектроскопии, РСА.

Термические свойства комплексов в конденсированном состоянии исследовали методами ТГ/ДТА и ДСК. Рассчитаны термодинамические величины фазовых превращений. Показано, что введение атомов фтора в β -дикетонатный лиганд L_2 приводит к ожидаемому понижению температуры плавления соединений. Вне зависимости от размера хелатного цикла лиганда L_1 комплексы с диметиламиногруппами имеют более высокие температуры плавления, чем их аналоги, содержащие незамещенные аминогруппы. Более высокие значения энтропии плавления соединения 5 (тетраметилпропилендиамин), по сравнению с соединением 4 (незамещенный пропилендиамин) можно объяснить эффектами упаковки. В отличие от соединений 6 и 7, для комплексов 3 и 8, содержащих ${}^t\text{Bu}$ -заместители, характерен эндотермический переход «твердое-твердое», предшествующий плавлению, который для соединения 8 имеет необратимый характер.

Методом масс-спектрометрии показано, что соединения 2, 3, 6-8 переходят в газовую фазу в виде мономеров. В масс-спектрах соединений 4 и 5 обнаружить сигналы, соответствующие молекулярным ионам, не удалось. При этом в масс-спектрах аддуктов 1-5 зарегистрированы пики $[\text{Mg}_2(\text{thd})_4]^+$. Найдено, что β -кетоиминаты магния 9-12 переходят в газовую фазу в виде димеров. Примечательно, что исходный β -дикетонат $[\text{Mg}(\text{acac})_2]$ образует устойчивый тример, переходящий без разложения в газовую фазу.

Температурные зависимости давления насыщенного пара измерены с помощью статического метода, метода потока или эффузионного метода Кнудсена для комплексов 2, 3, 6, 7, 11 и $[\text{Mg}(\text{thd})_2]_2$ 13. Рассчитаны термодинамические величины процессов перехода в газовую фазу. Показано, что аддукты 2 и 3 обладают более высокими значениями давления пара, чем исходный β -дикетонат 13, тогда как иминокетонат 11 – более низким. Введение атомов фтора в β -дикетонат увеличивает летучесть комплексов в ряду 6 > 7 > 3.

[1] Hatanpää T, Kansikas J, Mutikainen I, Leskelä M. // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40. P. 788.

[2] Wang L., Yang Y., Ni J., Stern C.L., Marks T.J. // Che. Mater. 2005. Vol. 17. P. 5697.

СИНТЕЗ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО МЕТОДА

^{1,2}Губанов А.И., ³Дедова Е.С., ³Кульков С.Н.

¹ИИХ СО РАН, г. Новосибирск

²НГУ г. Новосибирск

ИФПМ СО РАН, г. Томск

gubanov@niic.nsc.ru

Вольфрамат циркония, ZrW_2O_8 , обладает уникальным свойством – отрицательным коэффициентом теплового расширения. Традиционно вольфрамат циркония получают твердофазной реакцией между оксидами циркония и вольфрама при температурах выше $1105\text{ }^\circ\text{C}$. Однако данный метод имеет существенный недостаток - при высоких температурах происходит инконгруэнтное плавление ZrW_2O_8 , сопровождающееся сублимацией оксида вольфрама (IV), что зачастую не позволяет получать монофазный вольфрамат циркония. Также препятствует синтезу частичное разложение ZrW_2O_8 при закалке – соединение термодинамически неустойчиво при температурах ниже $770\text{ }^\circ\text{C}$. Перспективными являются методы получения вольфрамата циркония при более низких температурах (до $700\text{ }^\circ\text{C}$) - в области стабильности ZrW_2O_8 .

В настоящей работе отработана методика получения монофазного вольфрамата циркония гидротермальным методом – синтез прекурсора $ZrW_2O_7((OH)_{1,5}Cl_{0,5})\cdot 2H_2O$ из водных растворов $ZrOCl_2$ и Na_2WO_4 в присутствии $2,67\text{M HCl}$. Гидротермальная реакция осуществлялась в автоклаве при $160\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 36 часов.

Изучен прекурсор $ZrW_2O_7((OH)_{1,5}Cl_{0,5})\cdot 2H_2O$ методами высокотемпературного РФА и ТГ - ДТА. Показано, что разложение прекурсора начинается при $200\text{ }^\circ\text{C}$ с образование аморфного вещества и сопровождается интенсивной потерей массы. По результатам потери массы определено содержание воды, хлорид-иона и гидроксид-иона в исходном соединении, установлена химическая формула прекурсора – $ZrW_2O_7((OH)_{1,5}Cl_{0,5})\cdot 2H_2O$. Экзотермический пик при $555\text{ }^\circ\text{C}$ регистрируется без потери массы и связан с формированием монофазного кубического вольфрамата циркония из аморфной фазы. Температура начала перехода из аморфного состояния в кристаллическое соответствует $365\text{ }^\circ\text{C}$. Начало экзотермического эффекта при $794\text{ }^\circ\text{C}$ связано с распадом ZrW_2O_8 на составляющие оксиды ZrO_2 и WO_3 ; эндотермический пик при $1140\text{ }^\circ\text{C}$ характеризует повторный синтез вольфрамата циркония.

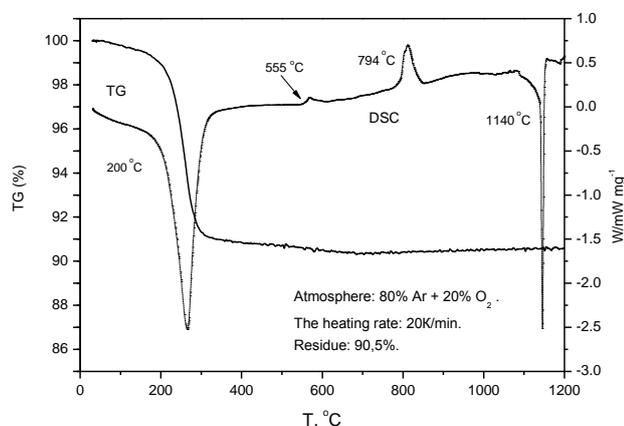


Рисунок. ТГ-ДСК анализ прекурсора $ZrW_2O_7((OH)_{1,5}Cl_{0,5})\cdot 2H_2O$. Указаны температуры начала термических эффектов.

СТРОЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА ПАЛЬМИЕРИТА

¹Гудкова И.А., ^{1,2}Солодовников С.Ф., ¹Солодовникова З.А., ¹Золотова Е.С.,
³Кардаш Т.Ю., ¹Пищур Д.П.

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

³Институт катализа СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

e-mail: i.gudkova12@gmail.com

Двойные молибдаты $A_2M(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $M = \text{Pb}, \text{Ba}$) и $\text{K}_2\text{Sr}(\text{MoO}_4)_2$ относятся к семейству пальмиерита $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ [1], однако их строение изучено недостаточно. Соединения получены твердофазным синтезом при температурах 550–650°C, пластинчатые кристаллы получены из раствора в расплаве соответствующих щелочных димолибдатов. Данные рентгеноструктурных исследований даны в таблице.

Соединение	Пр. гр., Z	a, Å	b, Å	c, Å	β , град	R
$\text{K}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$	$R \bar{3}m, 3$	6.0071(1)	—	21.3420(8)	—	0.0160
$\text{Rb}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$	$R \bar{3}m, 3$	6.0818(2)	—	22.0356(9)	—	0.0162
$\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$	$R \bar{3}m, 3$	6.1845(2)	—	23.0754(7)	—	0.0167
$\alpha\text{-K}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$	$C2/m, 16$	20.7532(9)	11.9635(4)	15.6069(4)	116.355(1)	0.0583
$\beta'\text{-K}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2\cdot\text{Li}$	$R3m, 24$	11.9745(2)	—	41.9897(12)	—	0.0430
$\alpha\text{-Rb}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$	$C2/m, 16$	20.9724(15)	12.1261(6)	16.1171(10)	115.728(2)	0.0695
$\alpha\text{-Cs}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$	$C2/m, 16$	21.3755(13)	12.3123(8)	16.8024(10)	115.037(2)	0.0593
$\text{K}_2\text{Sr}(\text{MoO}_4)_2$	$C2/m, 4$	14.318(3)	5.9337(12)	10.422(2)	105.83(3)	0.0219

Двойные молибдаты $A_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$) изоструктурны пальмиериту, позиции щелочных металлов и бария заселены статистически, структура $\text{Cs}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2$ отличается небольшим смещением атома кислорода MoO_4 -тетраэдра с тройной оси. Изоструктурные $\alpha\text{-A}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) имеют моноклинную сверхструктуру пальмиерита, связь ячеек: $a_m = -2(2a_n + b_n)$, $b_m = -2b_n$, $c_m = 2(2a_n + b_n + c_n)/3$. Искажение структуры пальмиерита вызвано сдвигом атомов металлов с тройных осей с поворотом MoO_4 -тетраэдров и изменением КЧ свинца до 8 и 9. Строение кристаллов $\beta'\text{-K}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$, полученных из литий-содержащих расплавов, промежуточно между $\alpha\text{-A}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$ и пальмиеритом, что связано с присутствием около 4 ат. % лития. Структура $\alpha\text{-K}_2\text{Sr}(\text{MoO}_4)_2$ близка к строению $\alpha\text{-Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, их связь с пальмиеритом: $a = -2/3a_n - 1/3b_n + 2/3c_n$, $b = -2b_n$, $c = 2a_n + b_n$, но эти соединения не вполне изоструктурны, отличаясь координацией крупных катионов и статистическим заселением позиций калия и стронция. Отклонения от структуры пальмиерита обусловлены сдвигами атомов K и Sr и разворотами MoO_4 -тетраэдров.

Согласно работе [2], нашим данным ДСК и высокотемпературной рентгенографии $A_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) претерпевают дисторсионные переходы при 228, 363 и 362°C соответственно, а $\text{K}_2\text{Sr}(\text{MoO}_4)_2$ имеет два дисторсионных полиморфных превращения I рода при 148 и 471°C. Особенности строения $\alpha\text{-K}_2\text{Sr}(\text{MoO}_4)_2$ и $\alpha\text{-A}_2\text{Pb}(\text{MoO}_4)_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) позволяют отнести их к несобственным сегнетоэластикам. Получены данные о наиболее вероятных маршрутах транспорта щелочных ионов в пальмиеритах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00298).

[1] Møller С.К. // Acta chem. scand. 1954. V. 8, № 1. P. 81.

[2] Дудник Е.Ф. Мнушкина И. Е. // Укр. хим. ж. 1977. Т. 22, № 10. С. 1737.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛАТОВ ЛИТИЯ И РОДСТВЕННЫХ ГИДРОКСИДОВ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ

Денисова Т.А., Бакланова Я.В., Таракина Н.В., Максимова Л.Г., Леонидова О.Н.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
e-mail:secretary@ihim.uran.ru

Работа предпринята с целью установления особенностей кристаллической структуры и их влияния на физико-химические свойства моноклинных металлотов лития Li_2MO_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) и оксигидроксидов $\text{MO}(\text{OH})_2$.

Путем кристаллохимического моделирования впервые дано описание дефектной структуры моноклинных металлотов лития Li_2MO_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$). Установлено, что дефекты в структурах Li_2MO_3 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) обусловлены смешанной заселенностью регулярных позиций лития и переходного металла, в случае титаната лития наблюдаются как смешанная заселенность металлических позиции, так и планарные дефекты. Для Li_2TiO_3 предложена вероятностная модель укладки структурных фрагментов, состоящих из кислородных, литиевых и смешанных литий-титановых слоев с разной локальной симметрией. Размеры фрагментов с близкими структурными мотивами составляют от 15 до 30 Å.

На основе данных ЯМР впервые показано, что смешанная заселенность позиций лития и переходного металла в моноклинных металлотах лития Li_2MO_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) препятствует процессу термоактивированного переноса ионов лития по регулярным структурным позициям. Показано, что понижение температуры синтеза металлотов лития обуславливает формирование в структуре дефектов, рост числа которых приводит к повышению активности соединений в реакциях обмена ионов лития на ионы водорода.

Впервые установлена кристаллическая структура соединений $\text{MO}(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) и определены параметры элементарных ячеек. Показано, что кристаллическая структура $\text{TiO}(\text{OH})_2$ принадлежит к структурному типу двойных гидроксидов с $3R_1$ последовательностью кислородных слоев и может быть описана путем стыковки нейтральных металл-оксигидроксидных фрагментов $[(\text{OH})_2\text{OTi}_2\text{O}(\text{OH})_2]$. Кристаллическая структура $\text{MO}(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) содержит две неэквивалентные OH-группы и сформирована парными, соединенными по ребру октаэдрами MO_6 , образующими изогнутые цепи в плоскости ac .

По данным сорбции ионов La (III) рассчитаны условные кислотно-основные константы OH-групп оксигидроксидов $\text{MO}(\text{OH})_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) в сравнении с гидратированным диоксидом титана. Показано, что максимальное значение кислотно-основной константы имеет оксигидроксид титана, что позволяет рекомендовать его в качестве сорбента ионы РЗЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-03-00377а) и проекта № 12-Т-3-1019 программ фундаментальных исследований УрО РАН.

ЛИТИЙ-КАТИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЁНКАХ

Дружинин К.В.

*ИБТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620219**E-mail: druzginin@mail.ru*

Многие полимеры, благодаря высокой сегментальной подвижности цепей, способны выполнять функции высокомолекулярного растворителя, обеспечивающего высокие характеристики транспорта частиц в твёрдом агрегатном состоянии [1]. Эта особенность обращает на себя внимание при решении проблемы замены жидкого растворителя электролитов литий-ионных источников тока. Выбор функциональных материалов учитывает растворимость литиевой соли в полимере, так как быстрый катионный транспорт обеспечивается полной ионной диссоциацией электролита. Это накладывает существенные ограничения на перечень потенциальных высокомолекулярных растворителей. Значительные осложнения вызывает также метастабильность подобных систем, приводящая к протеканию посторонних процессов при работе устройства и к снижению характеристик [2]. Одним из путей повышения стабильности может стать введение частиц неорганического твёрдого электролита, так что при этом в катионном переносе участвовали бы как ионы диссоциированной соли, так и ионы лития, находящиеся в фазе наполнителя. Проведение таких исследований не освещено в мировой научной литературе.

В работе представлены результаты исследования полимерных систем на основе фторопласта Ф-62 и солей лития – перхлората (LiClO_4), гексафторфосфата (LiPF_6), бромида и фторида (LiBr , LiF). Для каждой из систем определены границы растворимости соли в полимерной матрице, в случае фторида лития сам эффект сольватации не выявлен. Определены закономерности формирования фазы неорганического наполнителя при его концентрации выше предела растворимости. Обнаружено, что формирующаяся из раствора полимерная плёнка препятствует укрупнению и слиянию зёрен наполнителя, а скорость сушки влияет на макроструктуру образующихся частиц. Это, в свою очередь, ведёт к различию в электропроводности наполненных полимерных плёнок с различной структурой второй фазы.

На примере сопоставления характеристик систем с фторсодержащими литиевыми солями с данными по другим системам определено, что ионная диссоциация и катионный транспорт в системах с одноимённым электроотрицательным атомом полимерной цепи и аниона соли затруднены. На примере систем с высокой ионной диссоциацией соли в полимерной матрице (LiBr и LiClO_4) показана возможность формирования рентгеноаморфной структуры фазы наполнителя, благодаря взаимодействию с органическим и высокомолекулярным растворителем на стадии сушки плёнок.

Для всех систем определены концентрационные и температурные зависимости электропроводности, позволяющие определять доминирующие механизмы переноса в таких объектах.

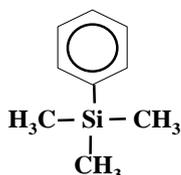
[1]. Kerr J.B. // Lithium batteries: Science and technology. Springer, New York, 2009, p.574.

[2]. Dias F.B. et al. // J. Pow. Sources, 2000, v. 88, p.170-171.

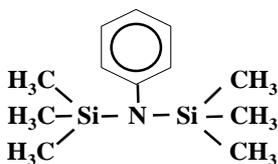
CVD-СИНТЕЗ ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ ИЗ ФЕНИЛ-СОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

¹Ермакова Е.Н., ¹Румянцев Ю.М., ¹Кичай В.Н.,
²Могильников К.П., ²Семенова О.И., ¹Косинова М.Л.
¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
²ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090
 ermakova@niic.nsc.ru

Аморфный карбонитрид кремния $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$, являясь нестехиометрическим соединением, обладает широким набором функциональных свойств, зависящих от их химического и фазового состава, что позволяет применять их в различных областях науки и техники. Плазмохимическое осаждение из газовой фазы (PECVD) с использованием кремнийорганических предшественников является наиболее привлекательным методом синтеза слоев $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$. Использование различных дополнительных газов дает возможность значительно варьировать состав и структуру пленок, а значит, их функциональные характеристики.



триметилфенилсилан



бис(триметилсилил)-фениламин

В данной работе в качестве предшественников синтеза пленок $a\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{H}_z$ были использованы два кремнийорганических соединения, содержащих в своем составе фенильную группу, и относящихся к классам силанов (триметилфенилсилан $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) и дисилазанов (бис(триметилсилил)-фениламин $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$). Данные соединения впервые были охарактеризованы как предшественники процессов CVD методами ИК-, УФ-спектроскопии и статической тензиметрии. Давление насыщенного пара $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$ при комнатной температуре составило 2,4 и 0,2 Торр, соответственно. Синтез пленок осуществляли методом PECVD при пониженном давлении. Температуру осаждения варьировали в диапазоне 100-400 °С. Мощность плазмы составляла 20 Вт. В качестве дополнительных газов был использован гелий или аммиак.

Полученные пленки были изучены комплексом физико-химических методов. Для определения типа присутствующих связей и химического состава использовали методы ИК- и энергидисперсионной спектроскопии, толщина и пористость полученных пленок рассчитывалась по эллипсометрическим измерениям, морфологию поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Элементный состав осаждаемых пленок варьируется в широком диапазоне в зависимости от состава исходной газовой смеси. Показано, что введение аммиака в исходную смесь уже на уровне $P(\text{NH}_3)/P(\text{Precursor}) = 0,4$ приводит к значительному увеличению содержания азота в пленках и интенсивности пика связи Si-N в ИК-спектрах пленок. Подтверждено наличие фенильной группы в составе пленок, осажденных при $T_{\text{осажд.}} = 100\text{-}200$ °С. По данным СЭМ все полученные пленки обладают гладкой однородной поверхностью. Скорость роста пленок уменьшалась с ростом температуры осаждения в изученном интервале температур. Были исследованы оптические (коэффициент пропускания, показатель преломления и ширина запрещенной зоны) и диэлектрические свойства осажденных пленок и определены их зависимости от структуры и элементного состава. Значение пористости осажденных пленок не превышало 4 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-01198).

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ I-V ГРУПП В РЕАКЦИЯХ SCS

Журавлев В.Д., Бамбуров В.Г.

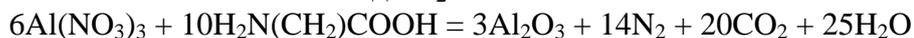
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

e-mail: zhvd@ihim.uran.ru

Получение материалов с использованием энергии окислительно-восстановительных процессов обеспечивает существенное сокращение времени синтеза и высокую дисперсность синтезируемых соединений. Присутствие в реакционной смеси органического восстановителя в качестве внутреннего топлива, существенно повышает экзотермический эффект и, следовательно, эффективность синтеза. Единая классификация всех разновидностей подобных методов отсутствует. В зарубежных публикациях они чаще всего представляются как синтез в реакциях горения (combustion synthesis), а в случаях, когда исходные компоненты взяты в виде раствора, в который внесено органическое топливо, они рассматриваются как solution combustion synthesis или SCS [1-2]. В процессе термообработки таких растворов происходит формирование гелей и ксерогелей, которые возгораются в интервале 100-300°C. Присутствие в исходном растворе органического комплексообразователя-восстановителя препятствует дробной кристаллизации солей, и обеспечивает достижение высоких, до 700-1200°C, температур в зоне горения. Этот факт, а также смешение на молекулярном уровне компонентов многократно ускоряют диффузионные процессы и время формирования первичных кристаллитов. Высокая химическая активность получаемых оксидных прекурсоров существенно сокращает время формирования кристаллической решетки соединений при последующей термообработке, снижает температуры спекания керамики на их основе.

В реакциях SCS используются такие органические восстановители, как аминокислоты, карбамид, поливиниловый спирт и др., имеющие температуры плавления и разложения в области температур разложения азотнокислых солей элементов, играющих роль окислителя. Варьируя природу органического компонента, соотношение «восстановитель : окислитель», количество реакционного раствора, скорость нагрева, теплопроводящие и другие характеристики реактора, можно варьировать не только дисперсность и морфологию получаемых химических соединений, но и вести направленный синтез материалов определенной кристаллической структуры, менять степень окисления оксидов в композитах, получать керметы различного состава и даже тонкодисперсные металлические порошки.

Характерной особенностью реакций SCS, отличающих их от обычного термолиза азотнокислых солей, является отсутствие в продуктах реакции оксидов азота, т.к. N⁵⁺ восстанавливается до N₂:



Кроме экологических преимуществ, это дает возможность вести синтез как в условиях окислительной среды, так и в восстановительной атмосфере. В настоящем докладе приведены результаты исследований авторов, которые указывают на высокую эффективность технологии SCS для производства таких функциональных материалов, как катоды ЛИА (LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O₂ и тп.), огнеупоры и термобарьерные покрытия (CaZrO₃, α-Al₂O₃, Ln₂Zr₂O₇), материалы для ТОТЭ (ZrO₂-Y₂O₃, NiO-YSZ, NiO-DSC), оксиды Cu₂O, NiO, Ln₂O₃, TiO₂ и др.

[1]. A.S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka. Proc. Combustion Inst. // 2007.V.31. P.1789-1795.

[2]. T. Mimani, K.C. Patil.// Mater. Phys. Mech. 2001.V.4.P. 134-137.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ (114R) ПРИ СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ КИСЛОРОДА

Каменева М.Ю., Козеева Л.П., Комаров В.Ю., Лавров А.Н., Подберезская Н.В., Шмаков А.Н.

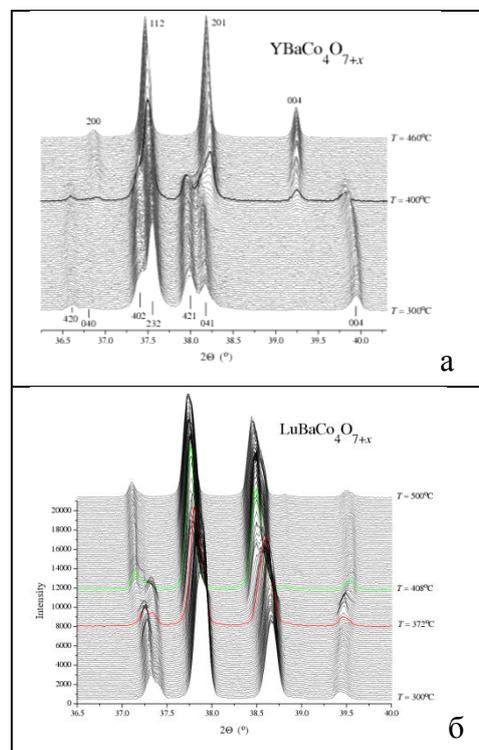
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: mkamen@niic.nsc.ru

Соединения, обладающие высокой диффузионной подвижностью ионов кислорода и способностью к быстрому кислородному обмену, представляют огромный интерес для целого ряда практических применений. Многие годы лидером в этой области были перовскитоподобные оксиды. Интенсивные поиски новых объектов привели к открытию аналогичных свойств у вюрцитоподобных соединений, среди которых одной из «популярных» систем стали кобальтаты $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ (114R). Кристаллическая структура этих соединений организована упаковкой слоев атомов кислорода двух типов, один по закону плотнейшей упаковки, второй – сетки Кагомэ, центрированной ионами бария; атомы кобальта образуют каркас связанных вершинами CoO_4 -тетраэдров, R катионы (Y, Ca, In, Dy-Lu) располагаются в октаэдрических полостях. Большую исследовательскую активность вызывает уникальная способность 114R кобальтатов к изменению кислородной стехиометрии, однако, до настоящего времени вопрос о структурных механизмах, обеспечивающих кислородный обмен в этих соединениях с ГПУ структурой, остается открытым.

Нами методом твердофазного синтеза на воздухе при температурах 1000–1100С получены однофазные керамические образцы $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ (R=Y и Lu) и изучена кинетика кислородного обмена в них. Установлено, что образцы с максимальным (Y, $r=0.92\text{Å}$) и минимальным (Lu, $r=0.86\text{Å}$) размером редкоземельного катиона поглощают практически одинаковое количество кислорода ($x \approx 1.3 - 1.4$), изменение концентрации кислорода носит характер перехода первого рода с сопутствующим гистерезисом на кривых нагрева-охлаждения

Исследование структурного характера превращения насыщенных кислородом образцов $\text{R}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($x \approx 1.4$) проведено *in situ* при нагреве в воздушной атмосфере в интервале температур 300 - 460°C с применением СИ ($\lambda = 0.1731$ нм, скорость нагрева образца 2 град/мин., время регистрации дифрактограммы – 1 мин). Установлено, что структурное превращение в кобальтатах 114Y и 114Lu идет по разным сценариям (рис). В иттриевой системе переход в стехиометрическую фазу происходит скачком с изменением структурной симметрии из орторомбической в гексагональную. В лутециевой системе превращение осуществляется через промежуточную фазу и не приводит к изменению симметрии структуры, параметры элементарной ячейки изменяются в направлениях, противоположных наблюдаемым для иттриевой системы.



**РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА**

Кожевников В.Л., Леонидов И.А., Патракеев М.В.
ИХТТ УрО РАН, ул.Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219
e-mail: kozhevnikov@ihim.uran.ru

Плотные керамические мембраны со смешанной, ион-кислородной и электронной проводимостью способны самопроизвольно сепарировать кислород из воздуха или других газовых смесей, содержащих кислород в форме индивидуальных молекул или газообразных оксидов. Это свойство может быть использовано в каталитических реакторах, интегрирующих процессы кислородной сепарации и окисления газообразных органических соединений. Данный метод в настоящее время рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных подходов для разработки новых энергетически эффективных, экологически дружелюбных и компактных технологий для переработки природного газа и другого близкого по составу сырья (попутный нефтяной газ, биогаз и проч.).

В настоящем сообщении затрагиваются общие проблемы, которые возникают при попытках применения ион-проводящих мембран в реакторах для первичной конверсии лёгких алканов. Рассмотрены основные требования к материалам и организации процесса. Особое внимание уделено парциальному окислению метана в синтез-газ.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президиума УрО РАН (проект №12-3-2-002-АРКТИКА).

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ХРОМА

¹Коротаев Е.В., ¹Перегудова Н.Н., ^{1,2}Мазалов Л.Н., ¹Соколов В.В., ¹Кучумов Б.М.,
¹Ткачев Е.Н., ³Диков Ю.П., ³Булеев М.И., ⁴Калинкин А.В., ⁴Кочубей Д.И.,
⁴Канажевский В.В., ¹Андреева А.Ю.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Новосибирск, Россия. E-mail:

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия.

³Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия.

⁴Институт катализа им. К.Г. Борескова СО РАН, Новосибирск
e-mail: korotaev@niic.nsc.ru

Слоистые дихальгонениды хрома $MCuCr_{1-x}M^{\prime}V_xX_2$ ($M = Na, Cu, Ag$; $M^{\prime} = V, Fe$; $X = O, S, Se$; $x = 0 - 0.4$) являются перспективной базой для создания современных электронных приборов, основанных на использовании термоэлектрических, суперионных и магнеторезистивных свойств данных материалов. В этой связи совместное исследование электронного строения, магнитных и электрофизических свойств данных соединений является актуальной задачей.

В данной работе были исследованы температурные зависимости магнитной восприимчивости и электросопротивления синтезированных на основе дихалькогенидов хрома соединений $MCuCr_{1-x}M^{\prime}V_xX_2$, полученных в виде порошков, керамик, крупных блочных кристаллов, тонких монокристаллических пластин.

Для исследованных материалов было проведено изучение электронного строения методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии, а также квантовой химии. Для осуществления данной задачи была проведена привязка «валентных» рентгеновских эмиссионных линий (L-серия для металлов и селена, K-серия для серы и кислорода) и главных краев поглощения к единой энергетической шкале на основании данных рентгеноэлектронной спектроскопии. Полученные результаты были сопоставлены с данными литературных источников, а также результатами квантово-химических расчетов с использованием программных пакетов FDMNES, Jaguar, ADF.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №12-02-31589 мол_а.

**НОВЫЕ ВИСМУТ-РЕНИЕВЫЕ ОКСИДЫ:
СИНТЕЗ, ТЕРМОДИНАМИКА, ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ**

¹Мацкевич Н.И., ²Вольф Т., ³Грэвс К., ⁴Чупахина Т.И., ¹Гельфонд Н.В.,
¹Семерикова А.Н., ¹Мацкевич М.Ю., ¹Ануфриева О.И., ¹Вязовкин И.В.

¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²ИФТТ, Карлсруэ Институт Технологий, просп. Г. Гельмгольца, 1, Карлсруэ, 76344

³Школа химии, Университет Бирмингема, Эдбастон, Бирмингем, B15 2TT

⁴ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

e-mail: nata@niic.nsc.ru

В настоящее время топливные элементы рассматриваются как одни из альтернативных источников энергии. Топливные элементы не требуют развития структуры водородной энергетики, поскольку они могут использовать любое углеводородное топливо. Однако понижение рабочей температуры этих приборов остается приоритетной задачей. Для достижения поставленной цели необходимо выбрать подходящие материалы, оптимизировать их функциональные характеристики и стоимость. Поэтому исследования систем, содержащих соединения перспективные для топливных элементов, является актуальной проблемой.

Ионные проводники на основе оксида висмута имеют более высокие функциональные характеристики, чем диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (Ш), и могут использоваться при более низких температурах. Наибольшей ионной проводимостью обладает δ -форма Bi_2O_3 . Проблема заключается в том, что дельта-форма устойчива в узком интервале температур (730-825°C). Попытке стабилизировать δ -оксид висмута посвящено большое количество работ [1-2].

В настоящей работе проведен синтез новых висмут-рениевых оксидов, замещенных редкоземельными элементами, а также изучение ионной проводимости и термохимических характеристик этих фаз.

Новые соединения общей формулы $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ (R = La, Nd, Lu, Sm и др. РЗЭ) были синтезированы из Bi_2O_3 , R_2O_3 и NH_4ReO_4 или Re_2O_7 . Синтез проводили при температурах 780-800°C. Характеризация выполнялась методами нейтронографии, рентгеноструктурного и флуоресцентного анализов. Было показано, что вещества являются индивидуальными фазами, имеют структуру флюорита, пространственная группа – Fm3m. Построенная зависимость параметров решетки от радиуса редкоземельного элемента является линейной.

Термохимические характеристики определяли методом калориметрии растворения путем сравнения энтальпий растворения соединений с энтальпиями растворения смесей оксидов висмута, РЗЭ и рения. Изучены зависимости термохимических характеристик от параметров решетки и ионных радиусов РЗЭ. Показано, что с уменьшением радиуса РЗЭ стабильность соединений увеличивается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-00169).

[1] Pun R., Feteira A.M., Sinclair D.C., Greaves C. //JACS. 2006. V. 28. P. 15386-15387.

[2] Matskevich N.I., Wolf Th., Greaves C., Bryzgalova A.N. //J. Alloys Comp. 2013. V. 582. P. 253-256.

ДЕФОРМАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ПРИ СКОЛЕ МОНОКРИСТАЛЛА 1T-TiS₂

Ворох А.С., Огородников И.И., Еняшин А.Н., Меренцов А.И., Семенова А.С.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
e-mail: vorokh@ihim.uran.ru

Устойчивость слоистых халькогенидов к процессу растяжения оказывается чрезвычайно важна в попытках конструирования гибридных ван-дер-Ваальсовых структур типа чередования слэба халькогенида с графеновыми или боронитридными слоями [1].

Монокристаллы TiX₂ (S, Se, Te) были выращены методом газотранспортных реакций с использованием I₂ в качестве газа-носителя в вакуумированной кварцевой ампуле. Перед СТМ-экспериментом на сканирующем туннельном микроскопе VT-STM Omicron кристалл помещался в вакуумную камеру микроскопа (вакуум на уровне 10⁻⁸ Па) и кололся вдоль ван-дер-ваальсовой щели. Таким же образом поверхность экспериментально исследована методом рентгеновской фотоэлектронной дифракции при эмиссии Ti2p- и S2p-фотоэлектронов. Измерения РФД 2π-картины проводились посредством вращения образца как вокруг оси нормали (азимутальное вращение на 360° с шагом 2.5°), так и относительно оси анализатора фотоэлектронов (полярный угол, от 0° до 75° с шагом по полярному углу 2.5°). Реконструкция прямого пространства из РФД-картин, рассматриваемых в качестве голограмм, проведена в ПО TmCoSa с помощью алгоритма SPEA-MEM [2]. Теоретические картины рентгеновской фотоэлектронной дифракции монокристаллов TiS₂ рассчитаны с помощью EDAC-кода (Electron Diffraction in Atomic Clusters, разработка F. Javier García de Abajo [3]) от совокупности эмиттеров, находящихся на различной глубине. Молекулярно-динамическое (МД) моделирование было проведено в рамках квантово-химического метода функционала электронной плотности в приближении сильной связи (Density-Functional Tight-Binding method, DFTB) [4].

Согласно комплексному анализу данных можно утверждать, что верхний слэб TiS₂ претерпевает существенное растяжение в латеральном направлении ($\epsilon=6\div 12\%$) вплоть до образования разрывов. R-факторный анализ позволяет нам утверждать, что наиболее адекватное описание структуры верхнего слэба как претерпевшей растяжение вплоть до $\epsilon=0.12$. На снимках СТМ-микроскопии разрывы не обнаружены, которые, впрочем, достаточно трудно визуализировать данным методом, однако множественные вакансии серы, наблюдаемые на Рис.1, с высокой вероятностью образуются в случае растяжения верхнего слэба. Важно заметить, что релаксация межслоевых расстояний в дисульфиде титана незначительна.

Эффект растяжения слэба, вероятнее всего, вызван сколом монокристалла в вакуумной камере. Поскольку скол монокристалла является стандартной и наиболее корректной процедурой для получения атомарно-чистой поверхности, то данная информация представляет интерес для различных методов исследований поверхности твердых тел, особенно при изучении электронного строения валентной зоны.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №12-03-31030_мол-а, 14-02-31716_мол-а)

- [1] A.K.Geim, I.V.Grigoireva Van der Waals heterostructures // Nature **499**, 419 (2013)
- [2] T. Matsushita, F.Z. Guo, F. Matsui, Y. Kato, H. Daimon, Phys. Rev. B, 75 (2007) 085419.
- [3] F.J.Garcia de Abajo, M.A. Van Hove, and C.S. Fadley, Phys. Rev. B 63, №7 (2001) 075404.
- [4] Seifert, G. J. Phys. Chem. A, 111, 5609–5613 (2007).

СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА

^{1,2}Окотруб А.В., ^{1,2}Булушева Л.Г., ¹Асанов И.П., ¹Пинаков Д.В., ¹Чехова Г.Н.
¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
²ТГУ, пр.Ленина, 36, Томск, 634050
e-mail: spectrum@niic.nsc.ru

Химическая модификация графена ведет к разрушению системы сопряженных π -связей и понижению электропроводимости. В результате появляются пространственно-локализованные электронные состояния и оптическая щель, величина которой зависит от степени фторирования [1]. Среди других представителей функционализированного графита частично фторированный графит представляет интерес для поиска новых физических свойств. Показано, что в результате фторирования C-F связи образуют цепочки, которые придают оставшимся низкоразмерным сопряженным областям свойства графеновых полосок – нанориббонов [2, 3]. Изолированные друг от друга фрагменты π -системы можно рассматривать как квантовые точки, оптические свойства которых напрямую связаны с размером и формой фрагментов [4]. Такие низкоразмерные, но в тоже время объемные конструкции представляют большой интерес для создания новых оптических материалов. Вопрос о магнитных свойствах углеродных материалов также активно исследуется. Увеличение степени фторирования приведет к формированию изолированных островков и сопряженных углеродных цепочек, часть из которых будет нечетными. Таким образом, можно ожидать появления парамагнитных состояний во фторированных графитах, которое при пониженных температурах могут быть упорядочены [5]. Измерение угловой зависимости рентгеновских спектров поглощения (NEXAFS) частично фторированного графита проводилось на оборудовании Российско-Германской лаборатории источника синхротронного излучения БЕССИ-2 в Берлине. Важной особенностью структуры фторида графита C_2F является его слоистый характер, что приводит к анизотропии электронного строения, проявляющегося как изменение формы рентгеновских спектров поглощения в зависимости от угла падения излучения на образец [6]. На основе метода рентгеновской спектроскопии поглощения и квантово-химических DFT расчетов СК-края поглощения в $Z+1$ приближении были построены теоретические плотности состояний, которые сравниваются с экспериментальными спектрами.

- [1]. Nair R.R., Ren W., Jalil R. et al. // *Small* (2010) V. 6. No. 24, P. 2877–2884.
[2]. Bulusheva L. G., Okotrub A. V., Yudanov N. F. // *Phys. Chem. Mater. Low-Dimens. Struct.* (2002) 7/8, 1–14.
[3]. Vyalikh A., Bulusheva L.G., Chekhova G.N. et al. // *J. Phys. Chem. C* (2013) V. 117. P. 7940-7948.
[4]. Asanov I.P., Bulusheva L.G., Dubois M. et al. // *Carbon* 59 (2013) 518 –529.
[5] Makarova T.L., Zagaynova V.S., Inan G. et al. // *J. Supercond. Nov. Magn.* (2012) 25, P.79–83.
[5]. Okotrub A.V., Yudanov N.F., Asanov I.P. et al. // *ACS Nano*. (2013) V. 7. P. 65-74.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО
ОКСИКАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ ИЗ СЛОЖНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ
ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА С КИСЛОРОДОМ И АЗОТОМ**

Плеханов А.Г., Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А.,
Шаяпов В.Р., Юшина И.В.

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: plehanov@niic.nsc.ru

Для повышения коэффициента преобразования солнечной энергии, долговечности и надежности кремниевых солнечных элементов необходимо применение антиотражающих и пассивирующих защитных покрытий. Известными антиотражающими покрытиями являются гидрогенизированные нитрид и карбид кремния. В то же время ведется поиск новых покрытий, достаточно твердых, химически устойчивых, стойких к воздействию окружающей среды. Это и является целью данной работы.

Разработан синтез пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ с использованием представителя класса силанов – тетраметилдисилазана, $(\text{HSi}(\text{CH}_3)_2)_2\text{NH}$, ТМДС в сложной азот-кислородной смеси. Используя результаты проведенного термодинамического моделирования в системе Si-C-N-O-H для исходной газовой смеси ТМДС+ (O_2+xN_2) , была осуществлена серия экспериментов по синтезу пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ плазмохимическим разложением газовой смеси ТМДС+ O_2+N_2 в интервале температур 373-973 К.

Методом ИК - спектроскопии изучены типы химических связей пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, выращенных плазмохимическим разложением исходной смеси ТМДС+ O_2+N_2 в интервале температур 373 – 973 К. Показано, что эти пленки содержат аналогичный газовой смеси ГМДС+ O_2+N_2 набор ИК пиков: основную широкую полосу, соответствующую суперпозиции валентных колебаний связей Si-C (800 см^{-1}), Si-N (950 см^{-1}), Si-O (1030 см^{-1}) и Si-O-C (1140 см^{-1}), узкий пик скелетных валентных колебаний связей C-C ароматического кольца ($1550\text{-}1600\text{ см}^{-1}$), и тот же набор водородсодержащих связей. Отличие состоит в соотношении химических связей. Проведенный анализ разложения основной полосы поглощения пленок, полученных с использованием смеси ТМДС+ O_2+N_2 , с ростом температуры синтеза показал, что в этом случае доминирующей химической связью является Si-N, содержание которой монотонно растет с увеличением температуры. Связь Si-O с ростом температуры практически исчезает, наблюдается паритет связей Si-C и Si-C-N. Итак, уменьшение в молекуле ТМДС количества метильных групп на две по сравнению с ГМДС приводит к изменению химического состава пленок и близости их к оксинитриду кремния.

Методом КР-спектроскопии определено, что пленки при облучении светом лазера с длиной волны 488 нм сильно фотолюминесцируют, и полученные КР-спектры приходится дополнительно обрабатывать математически. Показано, что пленки, полученные из смеси ТМДС+ O_2+N_2 , содержат в отличие от пленок, выращенных из ГМДС+ O_2+N_2 , включения нанокристаллического графита, размер которых падает от 3,6 до $\sim 1,5$ нм в интервале 573-973 К. Значения показателя преломления пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$, осажденных плазмохимическим разложением исходной газовой смеси ТМДС+ O_2+N_2 , увеличиваются с ростом температуры синтеза от 1,62 до 2,05.

Пленки, полученные из смесей ТМДС с кислородом и азотом, обладают высоким пропусканием света $\sim 96\text{-}99\%$ в ультрафиолетовой, видимой и ИК областях спектра.

Работа поддержана грантом РФФИ, № 13-03-01167.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ РОСТА АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК НА КРЕМНИИ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ В МИКРОВОЛНОВОМ РЕАКТОРЕ

Поляков О.В., Городецкий Д.В., Окотруб А.В.
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: polyakov@niic.nsc.ru

Представлены результаты экспериментального исследования влияния состава плазмообразующего газа и числа атомов углерода в молекуле углеродсодержащего предшественника на скорости роста и размер кристаллитов алмазных пленок, выращенных на кремниевой подложке в условиях стимулированного СВЧ плазмой процесса химического газофазного осаждения.

Для контроля условий роста алмазной пленки проводилось измерения температуры подложки и эмиссионных спектров плазмы. Исследовались пленки, синтезированные в водородной СВЧ-плазме из углеродсодержащего компонента (метан, ацетон, метилтретбутиловый эфир) при 120 Торр, в реакторе, AX5250M мощностью 5кВт "Seki Technotron CVD System" при добавлении кислорода, атмосферного воздуха и чистого азота. Полученные пленки характеризовали методами цифровой оптической микроскопии, Рамановской спектроскопии, ИК спектроскопии поглощения и др. Найдены режимы, отвечающие повышенным скоростям роста и различному размеру кристаллитов при наибольшем содержании в пленках алмазной фазы.

В ходе исследований было обнаружено, что варьирование температуры подложки и состава газовой фазы позволяет изменять как размеру кристаллитов образующих пленки, так и скорость ее роста. При этом добавление азотсодержащих смесей (воздух, чистый азот) приводит к увеличению скорости роста пленки без нарушения ее качества (контроль по КР-спектрам). Установлено, что зависимости скорости роста пленки от количества добавляемой азотсодержащей смеси проходят через максимум, причем дальнейшее увеличение доли азотсодержащего компонента в плазмообразующем газе вызывает ухудшение качества пленки. Наблюдаемая в области максимума скорость роста в случае добавки воздуха достоверно выше, чем при добавлении чистого азота, в то время как добавление кислорода на скорость роста пленки в пределах экспериментальной ошибки не влияет.

Пленки, получаемые при прочих равных условиях из углеродсодержащего компонента с разным количеством атомов углерода в молекуле (метан – 1, ацетон – 3, метилтретбутиловый эфир – 5), практически не различаются по качеству (определяемого из отношения мод D (1333 см^{-1}) и G (в области 1580 см^{-1}) в спектрах КР, соотносимых с алмазной sp^3 и графитовой sp^2 структурами, соответственно, но отличаются друг от друга размером кристаллитов. Размер кристаллитов коррелирует с числом атомов углерода в молекуле предшественника и интенсивностью эмиссионной линии C_2 (516.52 nm). При этом, чем больше количество атомов углерода в молекуле углеродсодержащего реагента (и больше интенсивность эмиссионной линии C_2 в спектре излучения плазмы), тем мельче размер кристаллитов.

В экспериментах найдены технологические параметры управления процессом плазмохимического осаждения, обеспечивающие получение алмазных пленок с наибольшим содержанием в них алмазной фазы и различным размером кристаллитов при скорости роста до 14 мкм/ч в присутствии азота атмосферного воздуха.

ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ОБЪЁМНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ПИРОВАНДАТА МЕДИ

¹Ротермель М.В., ¹Красненко Т.И., ²Титова С.Г.

¹ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

²ИМет УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016

e-mail: Rotermel@ihim.uran.ru

Орторомбическая модификация пировандата меди (II) демонстрирует уникальное отрицательное и близкое к нулевому объёмное расширение структуры в широком температурном интервале – от комнатной температуры до 400°C [1]. Повышенный интерес к подобным соединениям обусловлен (1) перспективностью их использования для создания чувствительных температурных сенсоров, термических компенсаторов, систем отклика на тепловые потоки [2] и (2) известно очень ограниченное число, порядка 20-ти, высоко- и среднесимметричных кристаллов, проявляющих отрицательное объёмное термическое расширение при температурах выше комнатной и нормальном атмосферном давлении [3]. Известно, что пировандат меди кристаллизуется в трёх полиморфных модификациях, одна из которых – β -Cu₂V₂O₇ является метастабильной и образуется при охлаждении от температур выше температуры фазового $\alpha \rightarrow \beta'$ перехода 715±5°C [4]. Стабилизация β -модификации Cu₂V₂O₇ происходит при допировании ионами Zn²⁺ в широком концентрационном интервале от 50 до 90 мол.% Zn₂V₂O₇ [5]. β -Cu₂V₂O₇ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. C2/c, с параметрами $a = 7,685(5)\text{Å}$, $b = 8,007(3)\text{Å}$, $c = 10,090(2)\text{Å}$ и $\beta = 110,27(5)^\circ$, $V = 582,425(4)\text{Å}^3$, $Z = 4$ [6]. Целью настоящей работы явилось изучение термического расширения твёрдых растворов β -Cu_{2-2x}Zn_{2x}V₂O₇, $x = 0,2; 0,6$, в широком температурном интервале от -180° до 400°C. Рентгенографирование *in situ* в диапазоне температур от -180° до 400°C проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 7000, CuK α -излучение, графитовый монохроматор. Температура контролировалась с помощью приставки Anton Paar ТТК-450. Показано, что на всём исследованном температурном интервале наблюдается интенсивное отрицательное объёмное термическое расширение структур твёрдых растворов, при этом величина коэффициента объёмного термического расширения уменьшается с увеличением концентрации ионов Zn²⁺ от $\alpha_V = -3,14 \cdot 10^{-5}$ 1/град для β -Cu_{1,6}Zn_{0,4}V₂O₇ до $\alpha_V = -1,26 \cdot 10^{-5}$ 1/град для β -Cu_{0,8}Zn_{1,2}V₂O₇.

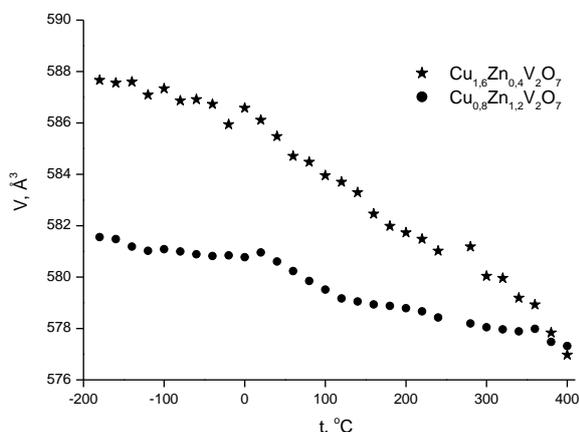


Рис. Политермы объёмов элементарных ячеек твёрдых растворов β -Cu_{2-2x}Zn_{2x}V₂O₇

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31972 мол_а).

- [1] Ротермель М.В., Красненко Т.И. и др. // Сб. тр. Ростов-на-Дону. 2005. С. 80.
 [2] Yilmaz S. // Com. Sci. Technol. 2002. V. 62. P. 1835.
 [3] Koshi Takenaka // Sci. Technol. Adv. Mater. 2012. 13. 013001.
 [4] Петрова С.А., Захаров Р.Г. и др. // ДАН. 2005. Т. 400. № 6. С. 770.
 [5] Красненко Т.И., Ротермель М.В. и др. // ЖНХ. 2008. Т. 53. № 10. С. 1755.
 [6] Mercurio-Lavaud D., Frit B. // C. R. Acad. Sc. Paris. Série C. 1973. V. 277. P. 1101.

ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Левченко Л.М., Сагидуллин А.К., Сукачева И.А., Шемякин В.В.
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: lexykus@yandex.ru

Получение материалов с заданной структурой и свойствами было и остается актуальной проблемой материаловедения. Это напрямую относится и к материалам на основе углерода. В настоящее время отмечается возрастание роли углеродных сорбентов в решении экологических проблем очистки воздуха, питьевых, сточных вод и технологических растворов предприятий химической промышленности. В качестве углеродной основы для создания селективного на тяжелые металлы сорбента использовали углеродный материал марки «Техносорб» производства Омского ИППУ с удельной поверхностью 350 м²/г, объемом пор $V_{\text{пор}} = 0,67 \text{ см}^3/\text{г}$, $\rho = 2,02 \text{ г/см}^3$, с содержанием до 95,5% углерода и примесей (Fe -0,15 % мас.; Al - 0,035 % мас.; Si – 0,005 % мас.; K - 0,075 % мас.; Ca – 0,15 % мас), с размером частиц 0,5-0,7 мкм (УМ). Были изучены процессы модификации гуминовыми кислотами УМ и создан сорбент НУМС-АГ для которого проведено комплексное изучение особенностей нано- и микроструктуры методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгенографии, ИК-, КР-спектроскопии. В таблице приведены состав и текстурные характеристики получаемых углеродных сорбентов.

Таблица. Состав и величины удельной поверхности углеродных сорбентов

Образец	Содержание, % _{мас}				Σ мик - ро- приме- сей, ppm	A_s , м ² /г	ΣV_s , пор см ³ /г	Средний размер пор, нм
	C	H	N	O _p				
НУМС _{исх}	98,6± 0,9	0,22± 0,02	-	1,18	713±25	327±7	0,315± 0,007	6,5
НУМС ₇₀₋₃₀	96,5± 0,9	0,15± 0,02	0,08±0, 01	3,27	270±10	350±7	0,449± 0,009	9,0
НУМС _{АГ}	89,6± 0,7	0,75± 0,04	0,25±0, 02	9,40	451±12	91±3	0,207± 0,004	10,4

Показано, что в процессе модификации гуминовыми кислотами углеродного материала резко снижается удельная поверхность от 350 до 91 м²/г, но при этом увеличивается средний размер пор до 10 нм, количество кислородсодержащих поверхностно-функциональных групп возрастает с 1,05 до 2,2 ммоль/г и сорбционная способность (СОЕ по 0,1N NaOH) от 2,8 мг/г до 80 мг/г.

Полученные нанопористые модифицированные гуматами углеродные сорбенты НУМС-АГ показали высокую эффективность в процессах очистки природных вод от ионов тяжелых металлов (кадмия, свинца, цинка, меди).

ВЛИЯНИЕ АЗОТА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ

^{1,2}Седельникова О.В., ^{1,2}Булусева Л.Г., ¹Каныгин М.А., ^{1,2}Окотруб А.В.

¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²ТГУ, пр.Ленина, 36, Томск, 634050

e-mail: o.sedelnikova@gmail.com

Среди множества современных наноматериалов особое место занимают углеродные нанотрубы (УНТ). Благодаря большому отношению длины к диаметру и высокой проводимости УНТ являются наиболее перспективными для создания полевых катодов и композиционных материалов, эффективно взаимодействующих с электромагнитным излучением. Химическая модификация, например, допирование атомами азота, позволяет значительно изменять проводящие и электромагнитные свойства УНТ, расширяя области их применения.

Встраивание атомов азота в УНТ приводит к допированию дополнительного электрона в π -систему нанотрубы, модифицируя электронное состояние материала. При этом, в зависимости от условий синтеза атомы азота могут встраиваться в углеродный каркас в графитовой или пиридоновой формах. Варьируя концентрацию и тип азотных дефектов, можно контролировано изменять свойства материала.

В настоящей работе представлены результаты исследования автоэмиссионных и электромагнитных характеристик азотсодержащих УНТ. Показана возможность варьирования формы азота. Продемонстрировано влияние атомов азота в УНТ на порог возникновения автоэлектронной эмиссии и диэлектрическую проницаемость полимерных композиционных материалов [1]. Представлены результаты квантово-химического исследования влияния конфигурации азотных дефектов (содержание азота ~ 1 ат.%) на электронные и электрофизические свойства кластеров УНТ.

Исследование термодинамической стабильности кластеров азотсодержащих УНТ позволило выявить влияние заместительного азота на формирование бамбукообразной структуры многослойных нанотруб, а также объяснить низкую концентрацию азота в однослойных нанотрубках [2]. Встраивание азота приводит к понижению работы выхода электронов, уменьшению порогового напряжения и улучшению эмиссионных свойств УНТ. Поляризационные свойства CN_x нанотруб определяются структурой азотных дефектов [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00884).

[1]. Kanygin M.A., Sedelnikova O.V., Asanov I.P., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kuzhir P.P., Plyushch A.O., Maksimenko S.A., Lapko K.N., Sokol A.A., Ivashkevich O.A., Lambin Ph. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 144315.

[2]. Bulusheva L.G., Sedelnikova O.V., Okotrub A.V. // Int. J. Quant. Chem. 2011. V. 111 P. 2696-2704.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ПО ПОДРЕШЕТКЕ ЖЕЛЕЗА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ПИРРОТИНА

¹Селезнева Н.В., ¹Ибрахим П.Н.Г., ²Казанцев В.А., ^{1,2}Баранов Н.В.

¹ Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира 19, г. Екатеринбург, 6200002

² ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620041
e-mail: hope_s@mail.ru

Синтетический пирротин Fe_7S_8 обладает слоистой структурой типа NiAs. В зависимости от условий синтеза слои атомов железа чередуются со слоями атомов серы с образованием сверхструктур $4\text{C} [(2\sqrt{3})\text{A}\times 2\text{A}\times 4\text{C}]$ или $3\text{C} [2\text{A}\times 3\text{C}]$, где А и С являются параметрами решётки основной ячейки NiAs [1,2]. Согласно данным нейтронографии, магнитные моменты Fe в слоях упорядочиваются параллельно друг другу, однако взаимодействие между слоями носит антиферромагнитный характер [3]. Из-за наличия вакансий в каждом втором слое железа магнитные моменты соседних слоев не скомпенсированы полностью, что приводит к ферримагнитному упорядочению с температурой Кюри $T_C = 315\text{--}325\text{ }^\circ\text{C}$ [3]. Было показано также, что замещение атомов железа в пирротине другими 3d металлами может приводить к значительным изменениям магнитных свойств. В частности, обнаружено, что увеличение концентрации кобальта в системе $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_7\text{S}_8$ до $x_c \approx 0.6$ приводит к исчезновению магнитного порядка даже при низких температурах [4].

Целью настоящего исследования является изучение влияния замещения железа титаном и кобальтом в соединении Fe_7S_8 на структуру и физические свойства, а также определение предела растворимости этих элементов в пирротине. Установлено, что при замещении железа титаном в системе $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$ наблюдается переход от сверхструктуры 4С при $x = 0$ к сверхструктуре 3С при $x = 1$, а при $x = 2, 3$ и 4 упорядочение перпендикулярно базисной плоскости соответствует сверхструктуре 2С. С помощью измерений теплового расширения обнаружено, что структурный переход, связанный с разупорядочением вакансий при повышении температуры, сохраняется во всех соединениях $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$ при $x = 0 - 4$. Критическая температура структурного перехода увеличивается при замещении от 590 К при $x = 0$ до 740 К при $x > 2$.

Замещение железа в системах $\text{Fe}_{7-x}\text{Me}_x\text{S}_8$ ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{Co}$) до $x = 4$ сопровождается монотонным уменьшением температуры магнитного упорядочения. Однако в отличие от системы $\text{Fe}_{7-x}\text{Co}_x\text{S}_8$, в которой с ростом x намагниченность монотонно снижается, в образцах $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$ обнаружено немонотонное изменение результирующей намагниченности при замещении железа титаном с минимумом при $x = 1$. Полученные результаты объясняются в предположении, что замещение железа титаном в соединениях $\text{Fe}_{7-x}\text{Ti}_x\text{S}_8$ происходит преимущественно в слоях без вакансий, в то время как в системе $\text{Fe}_{7-x}\text{Co}_x\text{S}_8$ замещение железа кобальтом происходит равновероятно во всех металлических слоях.

Настоящая работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 13-02-00364 и 13-02-96038), а также Программы УрО РАН (проект № 12-Т-2-1012).

- [1]. Wang H., Salveson I. //Phase Transitions. 2005. Vol. 78, N. 7–8. P. 547–567.
- [2]. Takayama T., Takagi H. //Appl. Phys. Lett. 2006. . Vol. 88, P.012512.
- [3]. Powell A.V. et al.// Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70, P.014415-1 - 014415-12.
- [4]. Sato M. et al.// J. Magn. Magn. Mat. 1990. Vol. 90&9, P.179-180.

ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ (ВОЛЬФРАМАТЫ) СЕМЕЙСТВА $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$

^{1,2}Солодовников С.Ф., ¹Солодовникова З.А., ¹Золотова Е.С., ¹Юдин В.Н.,
¹Гудкова И.А., ³Кадырова Ю.М., ^{3,4}Хайкина Е.Г.

¹ИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

³БИП СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047

⁴Бурятский госуниверситет, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000

e-mail: solod@niic.nsc.ru

Двойной молибдат $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$ (пр. гр. $I\bar{4}3d$, $Z = 2$) имеет уникальный состав и структуру, в которой тетраэдрические позиции цинка содержат вакансии: $Cs_3(Zn_{5/6}\square_{1/6})_3(MoO_4)_4$ [1]. Вакансии можно полностью занять, используя схемы замещения-внедрения с ионами Li^+ , двух- и трехзарядными катионами: $5Zn^{2+} + \square \rightarrow 4M^{2+} + 2Li^+$ и $5Zn^{2+} + \square \rightarrow 2R^{3+} + 4Li^+$ [2]. Первая возможность реализуется в кубических тройных молибдатах $A_3LiZn_2(MoO_4)_4$ ($A = Rb, Cs$) и $Cs_3LiCo_2(MoO_4)_4$ с неупорядоченным размещением M^{2+} и Li^+ по позициям цинка. Вторая схема связана с образованием тройных молибдатов $A_3Li_2R(MoO_4)_4$ ($A = Tl, R = Al; A = Rb, R = Ga, Al; A = Cs, R = Fe, Ga, Al$) с полным упорядочением катионов R^{3+} и Li^+ . Основой структур всех соединений являются ажурные трехмерные каркасы из MoO_4^- , LiO_4^- и $M(R)O_4^-$ -тетраэдров, в больших пустотах которых размещаются ионы Cs^+ или Rb^+ с КЧ = 12.

Нами проведен поиск аналогов этих тройных молибдатов в молибдатных и вольфраматных системах, содержащих катионы Li^+ , Na^+ и Ag^+ . Установлено образование тройных фаз $Cs_3LiZn_2(WO_4)_4$, $Cs_3NaZn_2(MoO_4)_4$ и $Cs_3AgZn_2(MoO_4)_4$. Параметры элементарных ячеек семейства $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$ приведены в таблице.

Соединение	$a, \text{Å}$	Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
$Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$	12.2568(2)	$Cs_3AgZn_2(MoO_4)_4$	12.321(2)	—
$Rb_3LiZn_2(MoO_4)_4$	11.9018(14)	$Cs_3Li_2Al(MoO_4)_4$	12.2168(2)	12.0951(3)
$Cs_3LiZn_2(MoO_4)_4$	12.2100(1)	$Cs_3Li_2Ga(MoO_4)_4$	12.1957(6)	12.1709(5)
$Cs_3LiCo_2(MoO_4)_4$	12.2239(2)	$Cs_3Li_2Fe(MoO_4)_4$	12.1967(3)	12.2391(5)
$Cs_3LiZn_2(WO_4)_4$	12.2643(2)	$Rb_3Li_2Al(MoO_4)_4$	11.8948(4)	11.7981(6)
$Cs_3NaZn_2(MoO_4)_4$	12.3134(1)	$Rb_3Li_2Ga(MoO_4)_4$	11.8635(3)	11.8932(4)

Исследование разрезов $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8 - Cs_3MZn_2(MoO_4)_4$ показало образование непрерывных твердых растворов $Cs_6Zn_{5-x}M_{2x}(MoO_4)_8$ ($M = Li, Na; 0 \leq x \leq 1$). Температура их плавления возрастает с увеличением содержания лития и падает с ростом содержания натрия, что показывает стабилизирующий эффект лития на структуру $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$. В ряду $Cs_3LiZn_2(MoO_4)_4 - Cs_6Zn_5(MoO_4)_8 - Cs_3NaZn_2(MoO_4)_4$ температуры плавления падают (740, 660 и 580°C соответственно), параметры решеток увеличиваются, а среднее расстояние Zn–O возрастает с 1.933 до 1.987 Å, что коррелирует с изменением тетраэдрических ионных радиусов: Li^+ (0.73 Å), Zn^{2+} (0.74 Å), Na^+ (1.13 Å). Показано, что в структурах $Cs_3LiZn_2(MoO_4)_4$, $Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$ и $Cs_3NaZn_2(MoO_4)_4$ ионы цезия разупорядочены вокруг центра кубооктаэдрических пустот трехмерного каркаса.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 13-03-01020 и 14-03-00298.

[1]. Солодовников С.Ф., Клевцов П.В. и др. // Кристаллография. 1987. Т. 32, № 3. С. 184.

[2]. Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г. и др. // Доклады РАН. 2007. Т. 416. С. 60.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИТРИДА БОРА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ PECVD ИЗ N-ТРИМЕТИЛ- И N-ТРИЭТИЛБОРАЗИНА

Суляева В.С., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л.
 ИИХ СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
 e-mail: veronica@niic.nsc.ru

Теоретические и экспериментальные данные показывают, что BC_xN_y обладает рядом функциональных характеристик, таких как хорошие механические, оптические и электрические свойства. В частности, возможность контролировать ширину запрещённой зоны изменением атомного состава и структуры делает их хорошими кандидатами для применения в электронных и фотонных устройствах.

Для синтеза плёнок в качестве исходных веществ использовались летучие борорганические соединения N-триметилборазин $(CH_3)_3N_3B_3H_3$ (ТМБ) и N-триэтилборазин $(C_2H_5)_3N_3B_3H_3$ (ТЭБ) с соотношением элементов B:C:N = 1:1:1 и 1:2:1, соответственно. Осаждение плёнок карбонитрида бора осуществлялось плазмохимическим разложением смесей паров ТМБ или ТЭБ с различными дополнительными газами: водородом, гелием, азотом или аммиаком. Соотношение давления исходного вещества к давлению дополнительного газа во всех экспериментах оставалось постоянным и равным 2:1. Температура синтеза варьировалась от 100 до 700 °С. Для изучения оптических характеристик использовались методы эллипсометрии и спектрофотометрии.

Изучение морфологии поверхности плёнок сканирующей электронной микроскопией показало наличие зёрен размером до 20 нм на поверхности высокотемпературных плёнок ($T_{\text{синт.}} = 500-700$ °С) и гладкую без особенностей поверхность низкотемпературных плёнок ($T_{\text{синт.}} = 100-400$ °С). По данным элементного анализа методом энергодисперсионной спектроскопии основными элементами слоёв BC_xN_y являются бор, углерод, азот и в качестве примеси кислород. Методом ИК-спектроскопии найдено, что высокотемпературные плёнки содержат в своих спектрах две полосы $\nu(BN)$ и $\delta(BNB)$, которые соответствуют спектру h-BN, а также плечо $\nu(C=N)$. В спектрах низкотемпературных плёнок имеется полоса колебаний $\nu(BN)$ в боразиновом кольце и полосы колебаний водородсодержащих связей со всеми основными элементами плёнки $\nu(BH)$, $\nu(CH)$ и $\nu(NH)$, поэтому они являются гидrogenизированными полимероподобными плёнками с общей формулой $BC_xN_y \cdot H$. С помощью КР-спектроскопии найдено, что высокотемпературные плёнки BC_xN_y содержат дополнительную фазу углерода, т.к. в спектрах присутствуют два максимума, D- и G-полосы, характерные для неупорядоченного графита.

Показатель преломления плёнок BC_xN_y , синтезированных из ТМБ, увеличивается с повышением температуры синтеза и лежит в интервале 1,45-2,00; для плёнок, синтезированных из ТЭБ, данный интервал несколько выше 1,51-2,90, что, по-видимому, связано с большим содержанием углерода в этих плёнках. Коэффициент пропускания структур BC_xN_y /кварцевое стекло, полученных из ТМБ и ТЭБ в температурном интервале 100-400 °С, составляет величину до 93% в видимой области спектра (400-800 нм). Дальнейшее увеличение температуры синтеза приводит к значительному ухудшению прозрачности получаемых слоёв и сдвигу края поглощения в красную область спектра. Из спектров пропускания была оценена ширина запрещённой зоны E_g полученного материала. Найдено, что для плёнок BC_xN_y , синтезированных из ТМБ, E_g уменьшается с увеличением температуры синтеза и лежит в широком интервале 1,8-5,5; а для плёнок, синтезированных из ТЭБ, данный интервал ниже 0,6-4,9.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ АММИАКА НА ФТОРГРАФИТЕ

Сысоев В.И., Катков М.В., Гусельников А.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: sysoev@niic.nsc.ru

Со времени открытия графена многие исследования сфокусированы на исследовании уникальных свойств этого материала. После того, как были опубликованы первые исследования графена, показывающие изменение в электронном состоянии под воздействием электрического поля [1], идея использования исходного и химически модифицированного графена в качестве материала для газовых сенсоров привлекла внимание многих исследователей. Было показано, что взаимодействие поверхности графена с полярными молекулами в газовой фазе приводит к изменению его электронного состояния. При адсорбции полярных молекул на поверхности происходит перенос заряда от молекулы к графеновой плоскости (в случае донорных молекул), или от графеновой плоскости к молекуле (в случае акцепторных молекул) [2]. Такие свойства позволяют использовать такие материалы в качестве газового сенсора [3].

Целью данной работы являлось исследование структурных и электрических свойств частично восстановленного фторида графита, а также определения влияния степени восстановления на отклик, вызываемый адсорбированными молекулами аммиака. Используя предложенную нами методику восстановления [4], были получены образцы с разной степенью восстановления и подвергнуты воздействию газовой смеси с разным содержанием аммиака. Относительный отклик, время отклика и регенерации зависят от степени восстановления образцов фторграфита. Кроме того, были оценены константы равновесия адсорбции/десорбции и теплота адсорбции, используя уравнение Ленгмюра. Полученные экспериментальные данные коррелируют с математическим моделированием взаимодействия фрагмента фторграфена с молекулой аммиака на адсорбционных местах, образованных фтором.

- [1]. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science* (2004) 306, 666.
- [2]. O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters, Adsorption of H_2O , NH_3 , CO , NO_2 , and NO on graphene: a first-principles study, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 125416.
- [3]. F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov, *Nat. Mater* (2007) 6, 652.
- [4]. A.V. Okotrub, I.P. Asanov, N. F. Yudanov, K.S. Babin, A.V. Gusel'nikov, T.I. Nedoseikina, P.N. Gevko, L.G. Bulusheva, Z. Osváth, and L.P. Biró, *Phys. Status Solidi B* (2009) 246, 2545.

**СОИНТЕРКАЛАЦИЯ ДИСЕЛЕНИДА ТИТАНА ПЕРЕХОДНЫМИ
МЕТАЛЛАМИ И МЕДЬЮ**

¹Титов А.А., ¹Титов А.Н., ²Титова С.Г., ²Пряничников С.В.
¹ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990
²ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016
e-mail: A.A.Titov@mail.ru

В работе установлены и обсуждаются зависимости параметров элементарной ячейки диселенида титана от концентрации интеркаланта (никеля, кобальта, марганца и меди); температурные зависимости предельного содержания интеркалантов в диселениде титана. Особый интерес представляет случай соинтеркалации – последовательного внедрения одного за другим двух металлов. Рассматривается вытеснение одного интеркаланта другим, сопровождающееся формированием кластеров вытесненного металла.

Из анализа структурных данных и транспортных свойств делаются выводы об электронной структуре и её влиянии на растворимость интеркалантов и межатомное (межслоевое) расстояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00274) и президиума УрО РАН (проект № 12-М-23-2031).

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕПЛОвого РАСШИРЕНИЯ КАК ФУНКЦИЯ СОСТАВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$

Черепанова Л.А., Пряничников С.В., Титова С.Г.
ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016
e-mail: sgtitova@mail.ru

Высокотемпературные купратные сверхпроводники демонстрируют ряд структурных аномалий как вблизи сверхпроводящего перехода, так и при более высокой температуре [1]. Эти аномалии проявляются в виде скачков параметров элементарной ячейки либо скачков коэффициентов теплового расширения (КТР). При повторении циклов охлаждения до температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c и обратном нагреве структурные аномалии могут вызвать накопление деформаций и, как следствие, повреждение сверхпроводящих элементов. Задачей работы было картирование величин КТР на основе анализа кристаллической структуры при варьировании содержания кальция и кислорода в высокотемпературном сверхпроводнике $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$. Полученные результаты суммированы на рисунке.

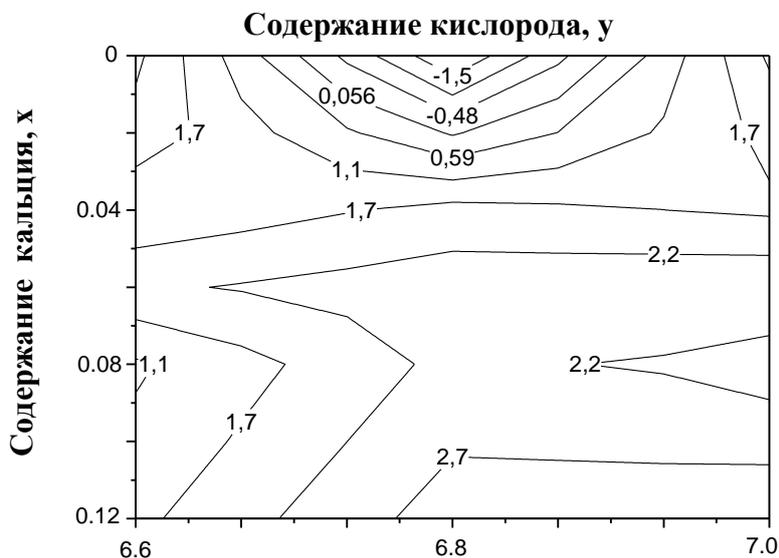


Рис. Картирование коэффициента теплового расширения вдоль кристаллографической оси a в диапазоне 80 – 300 К для $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ ($10^5 K^{-1}$).

Представленные данные позволяют выбрать составы, имеющие коэффициенты теплового расширения максимально близкие к КТР материала подложки для сверхпроводящих пленок и покрытий.

[1]. Пряничников С.В., Титова С.Г., Черепанова Л.А., Дорогина Г.А. // ФТТ. 2011. Т. 53, вып. 10. С. 1889–1894.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ФИЛЬТР ДЛЯ ГАЗООБРАЗНОГО ГЕЛИЯ НА ОСНОВЕ КЕРАМИКИ СО СТРУКТУРОЙ МАЙЕНИТА

¹Толкачева А.С., ¹Шкерин С.Н., ²Калинина Е.Г., ²Филатов И.Е., ²Сафронов А.П.

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

С.Ковалевской, 22, Екатеринбург, 620990

²Институт электрофизики УрО РАН,

ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620216

e-mail: mail-content@mail.ru

В настоящее время с месторождения природного и нефтяного газов добытое сырье транспортируют по трубопроводам до перерабатывающего завода. Из-за проницаемости труб по гелию его основная часть безвозвратно теряется. Поэтому существует необходимость в менее затратной, компактной и эффективной технологии переработки добываемого сырья. Ключевой частью этой технологии предложен молекулярный фильтр из керамического майенита. Майенит – алюминат кальция $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, обладающий уникальной структурой, составленной из полых сферических элементов (рис. 1а) [1].

Майенит получали методом самораспространяющегося синтеза [2]. Технология получения плотной керамики отработана, описана в патенте [3]. Измерения натекания проводили по ГОСТ 11573-98 (ИСО 8841-91).

Показано, что майенит обладает селективностью только по гелию (рис. 1б). Его проницаемость для гелия равна $(16,5 \div 17,0) \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{атм}$. Полученные данные составили основу патента [4].

[1]. S. Yang, J. N. Kondo, K. Hayashi, et all // Chem. Mater. 2004. V. 16, P. 104-110.

[2]. Толкачева А.С., Шкерин С.Н., Плаксин С.В. и др. // ЖПХ. 2011. Т. 84, № 6. С. 881-886.

[3]. Шкерин С.Н., Толкачева А.С. Способ получения керамики со структурой майенита. Патент RU № 2459781. Опубликовано 27.08.2012 г. Бюл. №24.

[4]. Шкерин С.Н., Толкачева А.С., Калинина Е.Г. и др. Молекулярный фильтр для извлечения гелия из гелийсодержащих газовых смесей. Патент RU № 2492914. Опубликовано 20.09.2013 г. Бюл. №3.

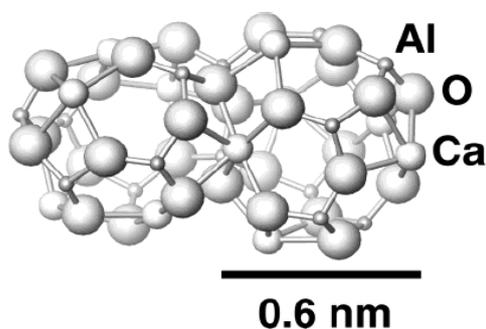


Рис. 1а. Фрагмент структуры майенита [1]

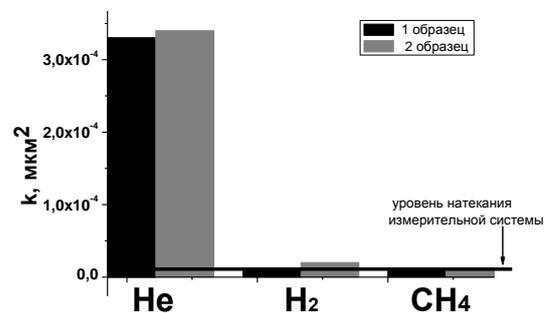


Рис. 1б. Селективность майенита для испытываемых газов

**ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫЕ В УФ, ВИДИМОЙ И ИК СПЕКТРАЛЬНЫХ
ОБЛАСТЯХ ПЛЕНКИ ОКСИКАРБОНИТРИДА КРЕМНИЯ: ХИМИЧЕСКИЙ,
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

Файнер Н.И.

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: nadezhda@niic.nsc.ru

Для решения фундаментальной задачи солнечной энергетики – повышения коэффициента преобразования солнечной энергии в электрическую необходимо минимизировать оптические и электрические потери за счет создания новых антиотражающих и пассивирующих покрытий солнечных кремниевых элементов, уменьшив потери на отражение, которое на полированном кремнии достигает ~ 40-50 % , за счет создания дополнительных многослойных антиотражающих интерференционных покрытий на поверхности солнечного элемента с различными коэффициентами преломления от 1,35 до 2,20 для уменьшения коэффициента отражения в УФ, видимой и ближней ИК спектральных областях.

Разработан метод получения нанокompозитных пленок гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния переменного состава $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ плазмохимическим разложением летучего кремнийорганического соединения – 1,1,1,3,3,3 – гексаметилдисилазана (ГМДС) в смесях с кислородом и/или азотом в области температур 373-973 К.

Показано, что введение кислорода в азотсодержащую газовую фазу позволяет плавно изменять химический и фазовый состав синтезированных пленок $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$: уменьшать концентрацию водорода и углерода как связанного, так и в виде выделений нанокристаллического графита, увеличивать концентрацию кремния, азота. Азот, входящий в состав газовой смеси вместе с кислородом, способствует уменьшению содержания углерода в пленках за счет протекания в газовой фазе реакций с получением летучих продуктов $(\text{CN})_2$, CH_4 , CO , $\text{H}_2(\text{H})$.

Полученные пленки $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{:H}$ являются нанокompозитными, в аморфной части которых распределены нанокристаллы, принадлежащие выявленным фазам: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Si}_{3-x}\text{C}_x\text{N}_4$ и графита.

Нанокompозитные пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния, выращенные из исходных газовых смесей ГМДС с кислородом и азотом: ГМДС+ O_2 , ГМДС+ O_2 + N_2 и ГМДС+ O_2 +3 N_2 в температурном интервале 373-973 К, являются высокопрозрачными (92-99 %) в УФ, видимой и ИК областях спектра, обладают значениями показателя преломления в интервалах 1,50 – 2,25, 1,50 – 1,95, 1,43 – 1,88, соответственно, и значениями оптической ширины запрещенной зоны E_g : 3.4 – 1.3 эВ; 4.6 – 5.2 (373-873К) и 3.9(973К) эВ; 3.6 – 5.6 эВ; соответственно. В этих пленках также наблюдается «синий» сдвиг края полосы фундаментального поглощения пленок, причем, чем выше температура синтеза пленки, тем в более короткие спектральные области происходит смещение вплоть до величины длины волны 188 нм.

Показано, что пленки гидрогенизированного оксикарбонитрида кремния имеют малый процент отражения видимого света и могут рассматриваться в качестве перспективных антиотражающих покрытий в солнечной энергетике.

Работа поддержана грантом РФФИ, № 13-03-01167.

ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ – НОВЫЙ КЛАСС ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Федин В.П.

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3 Новосибирск, 630090

e-mail: cluster@niic.nsc.ru

Пористые металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются новым классом соединений для разработки функциональных материалов нового поколения, имеющих перспективы широкого практического применения. В докладе будут представлены результаты, полученные в ИНХ СО РАН по синтезу, строению и свойствам микропористых и мезопористых МОКП на основе карбоксилатов металлов.

Получена серия новых микропористых карбоксилатов лития и цинка, установлено их строение и показано, что они обладают перманентной пористостью или способны замещать гостевые молекулы в микропорах. Изучены люминесцентные свойства соединений включения и показано, что твердотельная люминесценция таких материалов сильно зависит от природы гостевых молекул. Получено уникальное бипористое металл-органическое каркасное соединение цинка, содержащее каналы двух типов. Помимо различных размеров, каналы принципиально отличаются внутренним функциональным окружением. Разница в размере и химической природе двух типов каналов позволяет предложить новые методы селективного разделения. Продемонстрировано селективное разделение компонентов бинарного раствора в полостях каналов такого бипористого МОКП [1].

Новые протон-проводящие гибридные материалы получены пропитыванием мезопористой матрицы терефталата хрома MIL-101 фосфорной или серной кислотами. Образующиеся соединения $\text{H}_2\text{SO}_4@\text{MIL}$ и $\text{H}_3\text{PO}_4@\text{MIL}$ обладают высокой протонной проводимостью (до 10^{-2} S/cm) в широком диапазоне температур (до 150 °С) и низкой влажности, что является одним из наилучших показателей среди известных протон-проводящих твердых электролитов. Показано, что при введении солей трифлата имидазолия и трифлата бензимидазолия в мезопоры MIL-101 происходит увеличение протонной проводимости на несколько порядков и полученные гибридные материалы демонстрируют высокие значения протонной проводимости (до 10^{-1} S/cm) при 230°С и относительной влажности 15% [2, 3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской академии наук (программа Отделения химии и наук о материалах РАН) и РФФИ (грант № 14-03-00141).

- [1]. Sapchenko S.A., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 9702.
- [2]. Ponomareva V.G., Kovalenko K.A., Chupakhin A.P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 15640.
- [3]. Dybtsev D.N., Ponomareva V.G., Aliev S.B. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. P. 5161.

О ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ САМОРОДНЫХ ФАЗ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ, А ТАКЖЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Черненко К.К., Голиков И.А., Косяков А.В., Березин С.С., Завражнов А.Ю.
Воронежский государственный университет, Воронеж, Университетская пл.1, 394006
e-mail: AlZavr08@rambler.ru

Начиная с 1978 года, в печати постоянно появляются сообщения о нахождении образцов самородного алюминия – как самостоятельной фазы [1], так и в составе сложных металлидных фаз [1, 2]. Формирование и сохранение металлического Al в окружении пород с высоким содержанием связанного кислорода является нонсенсом с позиций химии по причине огромного сродства алюминия к кислороду. Не меньше вопросов для химии ставят и находки металлидов с участием аналога алюминия - галлия [3].

В настоящей работе рассматриваются три возможных механизма формирования самородных алюминия, галлия и их металлидных фаз с другими элементами.

1. Природный электролиз твердых фаз в течение очень больших промежутков времени (тысячи лет и более).

2. Выделение металлического алюминия из оксидной алюминий-содержащей фазы в условиях снижения температуры, что может происходить в случае выраженного отрицательного наклона линии солвуса оксидной фазы со стороны алюминия.

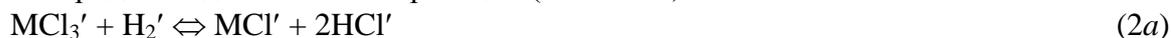
3. Химические транспортные реакции с восстановлением алюминия и галлия до низковалентных летучих соединений с последующим захватом этих элементов расплавом металлического геттера (например, меди, серебра или золота).

В работе наиболее подробно рассмотрен последний механизм как наиболее вероятный для районов с высокой вулканической (магматической) активностью. Предложен, проанализирован при помощи термодинамических расчетов и лабораторно воспроизведен следующий вариант переноса образования самородных металлов. На первом этапе магматический флюид, содержащий хлороводород и летучие восстановители (CO, CH₄, H₂), взаимодействует с разогретой породой, содержащей оксид алюминия или галлия:

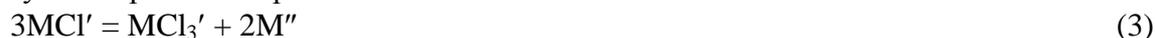


где M = Al или Ga, а символы '' и ' относятся к твердой фазе и флюиду соответственно.

Образующийся трихлорид алюминия или галлия восстанавливается до монохлорида в ходе гомогенной реакции (2а или 2б):



В случае, когда флюидный поток, содержащий моногалогенид MCl, проходит через породы с включениями малоактивных металлов (Cu, Ag, Au и др.), эти металлы могут выступать в роли геттеров алюминия или галлия:



Полученный в виде раствора в геттере алюминий или галлий могут оставаться в составе геттера, давая при кристаллизации интерметаллид или же выделяться в виде самостоятельной фазы за счет процессов кристаллизации или сублимации.

В работе приводятся данные по экспериментальному воспроизведению предполагаемых реакций в лабораторных условиях.

[1]. Олейников Д.Б., А.В. Округин и др. // Записки Всесоюзного Минералогического общества, ч. СХІІІ “Новые минералы”. – 1984. – вып. 2, С. 210-215

[2]. P.Steinhardt, L. Bindi / Rep. Prog. Phys. – 2012, V.75 doi:10.1088/0034-4885/75/9/092601

[3]. Караченко В.Т. / ДАН, сер. Геохимия, 2006 – М. 407, № 4, С. 516-520

**КЕРАМИКА И КОМПОЗИТЫ С ГИГАНТСКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ:
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ, СВОЙСТВА**

Чупахина Т.И., Мельникова Н.В., Гырдасова О.И., Кадырова Н.И.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219
e-mail chupakhina@yandex.ru

Исследование структуры и диэлектрических свойств перовскитоподобных сложных оксидов общей формулы $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ представляет интерес в связи с обнаружением гигантской диэлектрической проницаемости ($\epsilon=10^5$) в монокристалле $La_{1,875}Sr_{0,125}NiO_4$ [1] и керамике Sr_2MnTiO_6 [2]. В настоящей работе предложены новые пути синтеза твердых растворов $Ln_{2-x}A_xNi_{1-y}M_yO_4$ (Ln-РЗЭ, А –ЩЗЭ, М-d-металл) и $Sr_{n+1}(MnTi)_nO_{3n+1}$ (n=1,2,3) - СВС, баротермический, гидротермальный.

На примере термолиза формиатного прекурсора в различных условиях нами обоснована и реализована возможность получения многофункциональной керамики $La_{1,875}Sr_{0,125}NiO_4$. Е, что инициатором процесса фазообразования является разложение карбоксилатной группы, причем катализатором служит катион d-металла. Показана эффективность использования в процессе термолиза органо-солевых композиций широкого ряда органических реагентов, содержащих карбоксильные группы. Разработанные методики являются универсальными для низкотемпературного синтеза сложных оксидов, содержащих катионы, металлов, входящих в состав катализаторов процесса декарбонирования.

Наноразмерные продукты термолиза органо-солевых композиций были использованы для одностадийного синтеза газоплотной керамики на основе $Ln_{2-x}A_xNi_{1-y}M_yO_4$ и $Sr_{n+1}(MnTi)_nO_{3n+1}$ (n=1,2,3). Впервые для получения керамических образцов применялся термобарический синтез (P=15-40 кБар).

На основе данных рентгеноструктурного и микроскопического анализа полученных перовскитоподобных оксидов, отмечена корреляция кристаллохимических характеристик, (а также таких параметров образца как кислородная нестехиометрия, валентность d-элемента, плотность и размер пор) и их диэлектрических свойств. Так, гигантская диэлектрическая проницаемость, найденная в перовските Sr_2MnTiO_6 , содержащем некоторое количество трехвалентного марганца [2], и никелатах лантана-стронция, характеризующемся наличием сверхстехиометрического кислорода и искаженностью координационных полиэдров, отсутствует в образце $Sr_2Mn_{0,5}Ti_{0,5}O_4$, имеющем структуру, аналогичную $La_{1,875}Sr_{0,125}NiO_4$. Структурные и зарядовые характеристики $Sr_2Mn_{0,5}Ti_{0,5}O_4$ свидетельствуют о регулярности координационных полиэдров и строгой стехиометрии.

Обнаружена зависимость электрофизических свойств образцов от их плотности. Вещественная часть диэлектрической проницаемости материалов, полученных термобарическим синтезом, не ниже, чем у монокристаллов [1]. Анализ поведения диэлектрических свойств образцов с меньшей плотностью, свидетельствует об отсутствии емкостных элементов в эквивалентной схеме, моделирующей ячейку с образцом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-03-00103, 13-02-00633) и УрО РАН (проект № 12-У-3-1016).

[1]. Krohns S. et al. //Applied Physics Letters **94**, 2009. P. 122903.

[2]. K. R. S. Preethi Meher and K. B. R. Varma //J. Appl. Phys. 2009. V.105. P. 034113.

**НОВЫЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАХ ФАЗ
(MXENES): СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КВАНТОВО-
ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ**

Шейн И.Р.

ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, 620990 Екатеринбург

e-mail: shein@ihim.uran.ru

В 2011 г. предложен оригинальный способ синтеза и получены первые образцы [1] новой группы графеноподобных (квазидвумерных) нано-карбидов и нано-нитридов d металлов на основе МАХ фаз (получивших название MXenes), с нетривиальным набором свойств и интересными перспективами технологических применений. Суть предложенного метода получения «графеноподобных карбидов» сводится к следующему. На первом этапе наноламинат Ti_3AlC_2 обрабатывали фтористой кислотой, удаляя слои алюминия, затем для разделения карбидных слоев Ti_3C_2 продукт подвергали ультразвуковой обработке. В результате получены образцы «графеноподобного карбида», который представляет собой квазидвумерные слои Ti_3C_2 с поверхностью, покрытой атомами фтора или ОН группами. Основные результаты по синтезу и исследованию свойств MXenes следующие:

- успешно реализовано селективное удаление атомных слоев Al из слоистых МАХ фаз и получена новая группа 2D нано-карбидов и нано-нитридов: т.н. Mxenes.
- MXenes являются материалами, пригодными для холодного прессования;
- проводимость MXenes сравнима с таковой для многослойных графенов;
- MXenes могут быть интеркалированы литием и стать перспективным материалом для анодов литиевых батарей.
- предложены перспективные области применения как материалов для 2D электроники, новых полимерсодержащих композитов, литиевых батарей и для сенсоров.

В докладе осуждаются синтез этих соединений, физико-химические свойства и результаты по электронной и магнитной структурах, фазовой стабильности, структурные характеристики, полученные из перовопринципных зонных расчетов.

1. Naguib M., Kurtoglu M., Presser V. et al. // Adv. Mater., v. 23, № 37, pp. 4248-4253 (2011).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ HfO_2

Смирнова Т.П., Яковкина Л.В., Борисов В.О., Кичай В.Н.
ИИХ СО РАН, Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: yakovk@niic.nsc.ru

Твердые растворы на основе оксида гафния с добавками полупроводниковых оксидов редкоземельных элементов в виде тетрагональных или кубических форм вызывают повышенное внимание благодаря своим уникальным свойствам. Они нашли применение в качестве твердых электролитов электрохимических устройств, катализаторов, различной конструкционной керамики, абразивных материалов, а также материалов электронной техники. Возникший в последнее десятилетие интерес к пленкам оксида гафния и твердым растворам на его основе вызван необходимостью получения материалов с высокой диэлектрической проницаемостью (“high-k” диэлектрики) для технологий микро и нанoeлектронных устройств.

В докладе рассматриваются результаты исследования фазообразования в пленках гетеровалентных оксидов, получаемых в системах Hf-Sc-O и Hf-La-O, их структуры и свойств. Синтез пленок осуществлялся методом МО CVD (химическое осаждение из газовой фазы) из летучих β -дикетонатных комплексов гафния, скандия и лантана $\text{Hf}(\text{thd})_4$, $\text{Sc}(\text{thd})_3$ и $\text{La}(\text{thd})_3$, где (thd) - 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандион.

Комплексом физико-химических методов (рентгеновская дифракция (РД) с использованием синхротронного излучения, рентгенофотоэлектронная (РФЭС), энергодисперсионная (ЭДС), ИК-, КР-спектроскопия, атомно-силовая микроскопия (АСМ) высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия (ВРПЭМ) и электрофизические измерения) исследованы состав, структура и электрофизические свойства пленок в зависимости от концентрации легирующего элемента.

Синтезируемые пленки имеют нанокристаллическую структуру с размером области когерентного рассеяния ~ 10 нм. Установлено, что легирование HfO_2 Sc и La модифицирует его моноклинную структуру (равновесную при температурах $< 1300^\circ\text{C}$). При увеличении концентрации легирующего компонента формируется непрерывный ряд твердых растворов кубической структуры. В системах Hf-Sc-O и Hf-La-O установлены концентрационные границы получения соединений $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ с ромбоэдрической и пироклорной структурами, соответственно.

Значение диэлектрической константы пленок зависит от их структуры. Пленки состава $\text{Sc}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ имеют высокое значение диэлектрической проницаемости ($k \sim 40$), что существенно выше, чем для пленок с кубической структурой.

Легирование HfO_2 скандием пассивирует кислородные вакансии, являющиеся основными собственными дефектами данных материалов.

[1]. Т.П.Смирнова, Л.В.Яковкина, В.О.Борисов. J.Cryst.Growth. 2013. V.377. P.212-216.

[2]. Л. В. Яковкина, Т. П. Смирнова, В. О. Борисов, В. Н. Кичай, В. В. Каичев. Неорганические материалы, 2012, Т.48. С.172–178

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: №12-03-00131

**ГИБРИДНЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ, СОДЕРЖАЩИЕ
НАНОЧАСТИЦЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Ярославцев А.Б.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Гибридные мембраны являются одним из наиболее привлекательных типов материалов. Созданные в конце прошлого века для применения в водородной энергетике, они оказались полезными для целого ряда других приложений. Внедрение наночастиц может улучшить протонную проводимость мембран и селективность ионного переноса в них. Настоящий доклад посвящен исследованию зависимости транспортных свойств модифицированных мембран от природы поверхности допанта. Для объяснения причин увеличения проводимости гибридных мембран мы предложили модель "ограниченной эластичности" стенок пор мембран. Увеличение размера пор при внедрении в них наночастиц приводит к увеличению размера соединяющих их каналов и к ускорению ионного переноса. Для частиц больших размеров влагосодержание и проводимость мембран падает в связи с недостаточностью осмотического давления для поддержания необходимой степени гидратации.

Неоднородность распределения катионов и анионов в мембране определяется зарядом стенок, возникающим в результате диссоциации функциональных групп. При этом основное количество противоионов локализуется в пределах тонкого дебаевского слоя вблизи стенок пор. Напротив коионы и нейтрально заряженные молекулы с низкой полярностью вытесняются в центр пор, содержащих почти электронейтральный раствор. Формирование наночастиц в поре приводит к вытеснению "свободного" раствора и понижению скорости транспорта коионов и нейтрально заряженных молекул в мембране. В то же время они не влияют на перенос противоионов, протекающий преимущественно в тонком дебаевском слое вблизи стенок пор. Ионная проводимость мембран остается прежней или даже повышается, в то время как скорость переноса коионов и малополярных частиц уменьшается.

Изменяя природу поверхности внедренных наночастиц можно целенаправленно менять влагосодержание мембран и концентрацию носителей. Присадки с гидрофильной поверхностью (диоксид кремния, диоксид циркония), как правило, увеличивают влагосодержание и проводимость мембраны. Концентрация носителей является более важным фактором. Так кислотная модификация наночастиц, внедряемых в катионообменные мембраны, приводит к увеличению числа носителей и селективности гибридных мембран. Модификация поверхности наночастиц группами, дающими при диссоциации противоположный поверхности пор заряд, приводит к понижению их ионообменной емкости и влагосодержания. Однако селективность процессов переноса в таких мембранах также может возрасти из-за уменьшения объема «свободного» раствора в порах.

Обсуждаются механические свойства и перспективы применения гибридных мембран.

- [1]. А.Б. Ярославцев. *Российские нанотехнологии*, Том 7, №9-10, с.8-18 (2012).
- [2]. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. // *Успехи химии*. 2012. Т.81, №3 с. 191-220.
- [3]. A.G. Mikheev, E.Yu. Safronova, G.Yu. Yurkov, A.B. Yaroslavtsev. *Mendeleev Commun.*, Vol.23, №2, p.66-68 (2013).
- [4]. Бобрешова О.В., Паршина А.В., Полуместная К.А., Сафронова Е.Ю., Янкина К.Ю., Ярославцев А.Б. // *Мембраны и мембранные технологии 2012*, том 2, № 2. с. 67-73.

ПЛАЗМЕННАЯ ПЕРЕКОНДЕНСАЦИЯ ФЕРРОВАНАДИЯ И ФЕРРОМОЛИБДЕНА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

¹Авдеева Ю.А., ²Лужкова И.В., ^{1,2}Ермаков А.Н., ²Зайнулин Ю.Г., ³Добринский Э.К.,
³Малашин А.С., ³Малашин С.И.

¹ФГАОУ УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

²ФБУН ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

³ФГУП ГНИИХТЭОС, г. Саратов, пл. Советско-Чехословацкой дружбы, 136а
y-avdeeva@list.ru

Основной целью работы является изучение структурно-морфологических особенностей различных фракций феррованадия ФВд50 и ферромolibдена ФМо60, подверженных плазменной переконденсации в условиях применения различных плазмообразующих газов

Структурно-морфологические характеристики определялись методами рентгенографии (дифрактометр Shimadzu XRD – 7000, $\text{CuK}\alpha$ - излучение) и растровой электронной микроскопии (JEOL JSM 6390 с энерго-дисперсионной приставкой JED2300).

Рентгенографические исследования показали, что в процессе плазменной переконденсации феррованадия в аргоновой плазме в циклоне вихревого типа собирается смесь оксидов представленная Fe_2VO_4 (пр.гр. Fd-3m), $\text{Fe}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$ (пр.гр. C2/m), Fe – O, (пр. гр. Fd-3m), Fe_2O_3 и V_2O_3 (пр.гр. R-3c). На фильтре рукавного типа осаждается смесь оксидов Fe – O (пр.гр. Fd-3m), Fe_2O_3 (пр.гр. P43212). Переконденсация обработанных в аргоновой плазме композиций из циклона и фильтра производилась в условиях низкотемпературной азотной плазмы, где фракция из циклона представляется FeV (пр.гр. Pm-3m), Fe_4V и V_3Fe_2 (пр.гр. Im-3m), VO_2 (пр.гр. P21/c) и смеси Fe – O (пр. гр. Fd-3m), Fe_2O_3 (пр.гр. R-3c) и (пр.гр. Pbnm).

Переконденсация порошка ферромolibдена в азотной плазме показала, что в циклоне вихревого типа сепарируются: Mo (пр.гр. Im-3m), Fe_3Mo (пр.гр. R-3m), Fe – O (пр. гр. Fd-3m), Fe_2O_3 (пр.гр. R-3c), MoO_2 (пр.гр. P21/c). На фильтре рукавного типа осаждается смесь оксидов Fe – O (пр.гр. Fd-3m) и оксиды MoO_2 , MoO_3 (пр.гр. P21/c).

Присутствующие оксиды железа Fe – O были успешно выведены в процессе кипячения композиций в растворе лимонной кислоты. При этом феррованадий практически не изменяет своего комплексного состава и соответствует составу фаз до травления. В тоже время, ферромolibден характеризуется наличием Mo (пр.гр. Im-3m), Fe_3Mo (пр.гр. R-3m) и MoO_2 (пр.гр. P21/c).

Электронно-микроскопические исследования показали, что главной топографической особенностью представленных материалов выступает наличие «шубы» из оксидов железа различных модификаций на поверхности сферических частиц ванадия и молибдена, определенных по результатам энерго-дисперсионного анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта 13-32-003 УВГ Конкурса ориентированных фундаментальных исследований УрО РАН «Нанокристаллические модификаторы сталей транспортной группы на основе тугоплавких соединений титана, ванадия и алюминия».

**ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ
ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$**

^{1,2}Артимонова Е.В., ²Савинская О.А., ²Немудрый А.П.
¹Новосибирский Государственный Университет,
²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
artimonovalena@yandex.ru

Материалы на основе перовскита получают большое внимание за счет их смешанной кислород-электронной проводимости. Наличие таких свойств позволяет использовать перовскитоподобные оксиды, как высокотемпературные кислород-проницаемые мембраны, электроды для сенсоров, кислородные насосы, топливные элементы.

Целью работы было проведение синтеза, изучение структуры $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ ($0 < x < 0.2$) перовскитов, а также исследование кислородного транспорта керамических мембран в различных атмосферах.

В данной работе изучались образцы состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ ($0 < x < 0.2$). Синтез был проведен стандартным керамическим методом из оксидов соответствующих металлов и карбоната стронция. Исследования структуры соединений показали, что замещение ионов $\text{Co}^{+3/+4}$ высокозарядными катионами W^{+6} приводит к формированию гетерофазной системы (кубический $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ и Sr_2CoWO_6 двойной перовскит).

В работе было показано, что введение в кристаллическую решетку $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ ионов W^{6+} приводит к образованию микродоменной структуры, что подтверждается данными рентгеновской дифракции и Мессбауэровской спектроскопии. С помощью высокотемпературной рентгенографии исследована эволюция структуры $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-z}$ при различных парциальных давлениях кислорода.

Согласно данным по изучению кислородной проницаемости керамических мембран состава $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{W}_x\text{O}_{3-x}$, процесс кислородного транспорта проходит в смешанном режиме, который обусловлен взаимным влиянием кинетики поверхностных реакций и диффузии ионов кислорода.

В работе было проведено исследование стабильности мембранных материалов в атмосфере CO_2 , показано, что допирование W^{6+} приводит к увеличению стабильности кислородных потоков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №12-03-31892.

[1]. J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra // Journal of Membrane Science. 2008. V. 320. P. 13.

БОРАТЫ ОДНО- И ТРЁХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

¹Гроссман В.Г., ^{1,2}Базаров Б.Г., ³Атучин В.В., ⁴Молокеев М.С., ^{1,2}Базарова Ж.Г.

¹БИП СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047

²ФГБУН БГУ, ул. Смолина, 24 а, Улан-Удэ, 670000

³ИФП СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090

⁴ИФ СО РАН, Академгородок, 50, Красноярск, 630036

e-mail: jbaz@binm.bsnet.ru

Нецентросимметричные кристаллы боратов – перспективные материалы современной нелинейной оптики.

В данной работе методом твердофазного синтеза получены новые бораты $K_{2(1-x)}Rb_{2x}Al_2B_2O_7$ ($0 < x < 0.75$), $KTiAl_2B_2O_7$ и $TiCsAl_2B_2O_7$. Рентгеноструктурным анализом определена зависимость параметров элементарной ячейки $K_{2(1-x)}Rb_{2x}Al_2B_2O_7$ ($0 < x < 0.75$) от соотношения одновалентных элементов, а также установлен концентрационный предел существования структуры $K_2Al_2B_2O_7$ в твердых растворах $K_{2(1-x)}Rb_{2x}Al_2B_2O_7$. Рентгенограмма и кристаллическая структура $KRbAl_2B_2O_7$ показаны на рисунке 1 и 2. $KRbAl_2B_2O_7$ кристаллизуется в тригональной сингонии, пр. гр. $P321$, $a = 8.6131(1) \text{ \AA}$, $c = 8.5870(2) \text{ \AA}$, $V = 551.68(2) \text{ \AA}^3$. Экспериментально подтверждены нелинейно-оптические характеристики тригональных оксидов $K_{2(1-x)}Rb_{2x}Al_2B_2O_7$, $0 < x < 0.75$. Изучена микроморфология $KRbAl_2B_2O_7$.

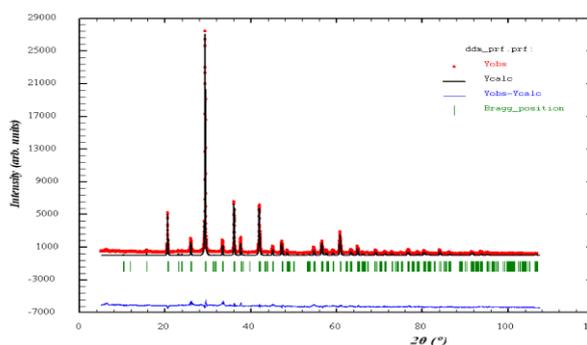


Рис. 1. Экспериментальная и расчетная рентгенограммы для $KRbAl_2B_2O_7$

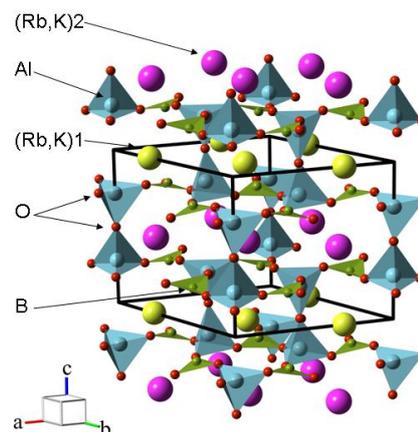


Рис. 2. Кристаллическая структура $KRbAl_2B_2O_7$ при комнатной температуре

Методом Ритвельда уточнена структура $TiCsAl_2B_2O_7$. Уточнение и обработку данных проводили, используя программу TOPAS 4.2. Для уточнения структуры $TiCsAl_2B_2O_7$ в качестве исходных позиций использовали координаты атомов $Cs_2Al_2B_2O_7$ (моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$).

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН №28 и проекта Президиума РАН 8.12.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НОВЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ

¹Чимитова О.Д., ¹Базаров Б.Г., ²Намсараева Т.В., ³Сарапулова А.Е., ⁴Буш А.А.,
³Михайлова Д., ⁵Эренберг Х., ¹Базарова Ж.Г.

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ,
670047

² Центр эпидемиологии и гигиены в Республике Бурятия, г. Улан-Удэ, 670013

³Институт химической физики твердых тел общества Макса Планки, ул. Нётнитцер,
40, Дрезден, Германия, 01187

⁴Московский государственный технический университет радиотехники,
электроники и автоматики, просп. Вернадского, 78, Москва, 119454

⁵Технологический институт Карлсруэ, ул. Герман-фон-Гельмгольца, 1, Карлсруэ,
Германия, D-76344

e-mail: chimitova_od@mail.ru

Сложные оксидные соединения, содержащие щелочные и переходные металлы с каркасной структурой были интенсивно исследованы за последние несколько лет. Такой интерес связан в первую очередь с их потенциальным использованием в качестве твердых электролитов, катализаторов, материалов для Li-ионных батарей [1, 2]. Настоящая работа посвящена синтезу, кристаллизации и изучению физико-химических свойств двойных и тройных молибдатов, содержащих рубидий (цезий), железо и цирконий.

Системы $M-Fe^{II,III}-Mo-O$ ($M = Rb, Cs$) были изучены в условиях вакуума и получены двойные молибдаты: $M_2Fe_2(MoO_4)_3$, $MFe_5(MoO_4)_7$ и $M_4Fe(MoO_4)_3$ ($M = Rb, Cs$). Конечная температура синтеза для $M_2Fe_2(MoO_4)_3$ и $MFe_5(MoO_4)_7$ составляла $750^\circ C$ (30 часов), для $Cs_4Fe(MoO_4)_3$ – $550^\circ C$ (20 часов), монокристаллы были выращены из смесей M_2MoO_4 , Fe_2O_3 , FeO и MoO_3 . Рентгеноструктурное исследование (РСТА) монокристаллов проведено на автодифрактометре Bruker D8 VENTURE (MoK_α – излучение, графитовый монохроматор, максимальный $2\theta=70^\circ$) при комнатной температуре.

Тройной молибдат $CsFeZr_{0.5}(MoO_4)_3$ был синтезирован в однофазном состоянии методом твердофазных реакций. Соединение имеет насиконоподобный тип структуры и представляет собой каркас, состоящий из MoO_4 -тетраэдров, связанных с MO_6 -октаэдрами. Каналы вдоль оси с заполнены Cs-ионами, которые образуют CsO_{12} -многогранники.

Исследованный молибдат является парамагнитным при комнатной температуре и проявляет при низких температурах (ниже 10K) ферро- (или ферри-) магнитные взаимодействия. Для $CsFeZr_{0.5}(MoO_4)_3$ также была измерена диэлектрическая проницаемость, электропроводность, определены коэффициенты термического расширения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 28.13 и гранта Президиума РАН по программе № 8, гранта Президента РФ «МК-6247.2013.2»

[1]. Namsaraeva T., Bazarov B., Mikhailova D., Kuratieva N., Sarapulova A., Senyshyn A., Ehrenberg H. // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. V. 18. P. 2832.

[2]. Sarapulova A., Bazarov B., Namsaraeva T., Dorzhieva S., Bazarova B., Mikhailova D., J. // Phys. Chem. 2014. V. 118 (4). P. 1763.

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ
 $Ln(2,2'\text{-Bipy})(C_4H_8NCS_2)_3 \cdot 0.5CH_2Cl_2$ ($Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Tm$)**

¹Брылева Ю.А., ¹Глинская Л.А., ¹Корольков И.В., ²Богомяков А.С.,
¹Рахманова М.И., ^{1,3}Кокина Т.Е., ^{1,3}Ларионов С.В.

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²Институт «МТЦ» СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090

³НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

e-mail: tapzu_bryleva@mail.ru

Комплексы лантанидов (Ln) с O - и N -донорными органическими лигандами используются для создания люминесцентных устройств. Лишь недавно начаты исследования люминесценции комплексов Ln с S -содержащими лигандами. К числу перспективных серосодержащих лигандов для синтеза люминесцирующих комплексов Ln относятся дитиокарбамат-ионы, имеющие группу NCS_2^- .

Получены соединения **I–V** состава $Ln(2,2'\text{-Bipy})(C_4H_8NCS_2)_3 \cdot 0.5CH_2Cl_2$ ($Ln = Sm, Eu, Tb, Dy, Tm$ соответственно). По данным РСА кристаллическая структура **I** состоит из молекул комплекса $[Sm(2,2'\text{-Bipy})(C_4H_8NCS_2)_3]$ и молекул CH_2Cl_2 . Координационный полиэдр N_2S_6 атома Sm – искаженная тетрагональная антипризма (рис. 1). РФА показал, что **I–V** изоструктурны.

При 2–300 К изучены магнитные свойства соединений (рис. 2). При 300 К значения $\mu_{эфф}$ равны 1.85 (**I**), 3.40 (**II**), 10.7 (**III**), 9.75 (**IV**) и 7.91 (**V**) μ_B . Для **IV** при 2 К наблюдается нелинейная зависимость намагниченности образца от величины внешнего магнитного поля (рис. 3), величина спонтанной намагниченности составляет 27100 (± 130) Гс·см³/моль.

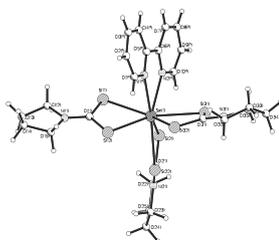


Рис. 1

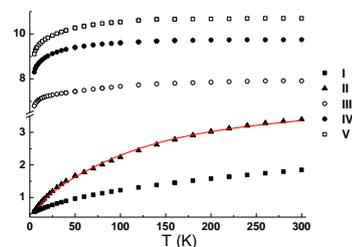


Рис. 2

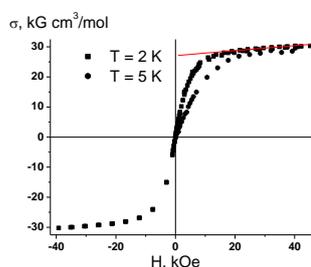


Рис. 3

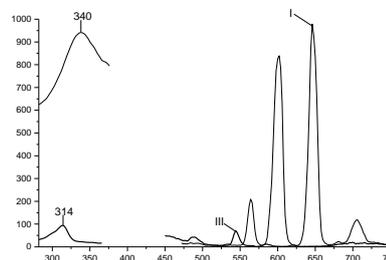


Рис. 4

Соединения **I** и **III** при 300 К обладают фотолюминесценцией (ФЛ) (рис. 4). Найдено, что интенсивность ФЛ соединения $Sm(III)$ значительно превышает интенсивность ФЛ соединения $Tb(III)$. По-видимому, это связано с эффективным переносом энергии с нижнего триплетного возбужденного уровня $2,2'\text{-Bipy}$ на нижний излучающий уровень иона Sm^{3+} .

**КОМПЛЕКСЫ ЖЕЛЕЗА(II) С N,N,N-ТРИДЕНТАТНЫМИ
ПИРАЗОЛИЛПИРИМИДИНАМИ: СОЛЬВАТОМОРФИЗМ, ПОЛИМОРФИЗМ И
СПИНОВЫЙ ПЕРЕХОД**

¹Бушуев М.Б., ¹Пищур Д.П., ¹Далецкий В.А., ¹Корольков И.В.,
²Гатиллов Ю.В., ²Николаенкова Е.Б., ²Кривопапов В.П.
¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
²НИОХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090
e-mail: bushuev@niic.nsc.ru

Комплексы железа(II), обладающие способностью переходить из низкоспинового состояния ($S = 0$, LS) в высокоспиновое ($S = 2$, HS) перспективны как основа для создания новых материалов [1]. Наиболее интересными среди них являются соединения, демонстрирующие гистерезис на зависимостях $\chi_M T(T)$ (бистабильность). С целью получения комплексов железа(II), обладающих высокотемпературным спиновым переходом, мы синтезировали ряд новых гибридных лигандов, 2-(пиридин-2-ил)-4-(1H-пиразол-1-ил)пиримидинов, способных стабилизировать низкоспиновое состояние комплексов при комнатной температуре.

Комплекс тетрафторобората железа(II) с 4-(1H-пиразол-1-ил)-2-(пиридин-2-ил)-6-метилпиримидином (L^1) может быть выделен в виде низкоспиновых фаз α^{LS} - $[\text{Fe}(L^1)_2](\text{BF}_4)_2$ (синтез в EtOH) и $[\text{Fe}(L^1)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (синтез в MeOH). При нагревании они необратимо превращаются в высокоспиновую фазу β^{HS} - $[\text{Fe}(L^1)_2](\text{BF}_4)_2$, которая обратимо превращается в новую низкоспиновую фазу β^{LS} - $[\text{Fe}(L^1)_2](\text{BF}_4)_2$ при охлаждении, $T_{1/2} \approx 360$ К.

Комплекс тетрафторобората железа(II) с 4-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-2-(пиридин-2-ил)-6-метилпиримидином (L^2) может быть синтезирован в виде трёх сольватоморфных модификаций. Фаза α - $[\text{Fe}(L^2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (α - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) получается при быстрой кристаллизации соединения из этанольного раствора. Детальное исследование свойств комплекса α - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ выявило необычную взаимосвязь магнитных и фазовых превращений: исходная фаза может быть превращена в одну из трех фаз, – $1^{\text{A/LS}}$, $1^{\text{B/LS}}$ и $1^{\text{C/LS}}$, – проявляющих различный характер спинового перехода. Отмечена возможность взаимопревращения фаз в данной системе. По данным метода магнитной восприимчивости фазы $1^{\text{B/LS}}$ и $1^{\text{C/LS}}$ демонстрируют при нагревании постепенный переход без гистерезиса, $T_c \sim 320$ К, фаза $1^{\text{A/LS}}$ – резкий обратимый переход с гистерезисом ($T_c \uparrow = 490$ К, $T_c \downarrow = 360$ К) и беспрецедентно большой областью бистабильности. Гистерезисные эффекты наблюдаются также для тепловых эффектов, полученных методом ДСК. Температуры прямого и обратного перехода хорошо согласуются с температурами, полученными из магнетохимических данных. Энтальпия и энтропия перехода $1^{\text{A/LS}} \rightarrow 1^{\text{A/HS}}$ оцениваются как 27.2 кДж/моль и 56.2 Дж/(моль·К), соответственно.

Кристаллы комплекса α - $1^{\text{LS}} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в контакте с маточным раствором постепенно растворяются, и образуется новая сольватоморфная модификация комплекса – $[\text{Fe}(L^2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot \text{EtOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Комплексный катион $[\text{Fe}(L^2)_2]^{2+}$ в структуре данной фазы менее искажён по сравнению со структурой α - $[\text{Fe}(L^2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. На воздухе данная модификация теряет молекулы EtOH и превращается в новую фазу – β - $[\text{Fe}(L^2)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Оба этих сольватоморфа могут быть превращены в фазу $1^{\text{A/LS}}$. Проведено исследование кинетики спинового перехода $1^{\text{A/LS}} \leftrightarrow 1^{\text{A/HS}}$. Установлено, что скорость спинового перехода увеличивается при проведении нескольких последовательных циклов нагрев/охлаждение.

[1] P. Gutlich, Eur. J. Inorg. Chem. 2013, 585.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ $Al_{86}Ni_8(R=Ho, Gd)_6$

Быков В.А., Куликова Т.В.

ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016

e-mail:wildrobert@gmail.com

В данной работе, в качестве объектов исследования были выбраны аморфные сплавы (ленты) $Al_{86}Ni_8R_6$ ($R=Gd, Ho$) как проявляющие высокую стеклообразующую способность и хорошую термическую стабильность в аморфном состоянии.

Термическое поведение аморфных сплавов $Al_{86}Ni_8R_6$ ($R=Gd, Ho$) исследовалось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) несколько раз при разных скоростях нагрева: 2, 4, 8, 10 К/мин, что дало возможность провести модель-независимую оценку кинетических параметров: энергии активации и предэкспоненциального множителя, с помощью метода Киссенжера. Согласно полученным результатам ДСК для обеих лент обнаружен трехступенчатый характер процесса кристаллизации в ходе нагрева. Температура стеклования T_g перед началом кристаллизации на изученных образцах не зафиксирована. Проведенные ДСК исследования вплоть до температур 1273 К, в режиме нагрева и последующего охлаждения при скорости 10 К/мин, позволили определить температуры кристаллизационных процессов T_{x1}, T_{x2}, T_{x3} , точки солидус T_s и ликвидус T_l , а также теплоты соответствующих эндо- и экзотермических реакций. Из полученных термических параметров были рассчитаны отношения T_{x1}/T_l , величины переохлаждения $\Delta T_s=(T_s-T_l)$, а также определены степени кристалличности.

Далее были проведены высокотемпературные рентгенодифракционные исследования процессов кристаллизации аморфных лент $Al_{86}Ni_8R_6$ ($R=Gd, Ho$). Установлено, что в процессе кристаллизации ленты $Al_{86}Ni_8Gd_6$ происходит образование следующих фаз: до 573К наблюдается рост размеров кристаллитов матричной фазы; выше 573К образуются фазы $Al_{23}Gd_4Ni_6$; $Al_{19}Gd_3Ni_5$ и Al_4Gd (Т); выше 623К исчезает фаза $Al_{23}Gd_4Ni_6$ и появляется орторомбическая фаза Al_4Gd (О); выше 658К тетрагональная модификация фазы Al_4Gd (Т) исчезает; выше 678К формируется фаза $GdAl_3$; орторомбическая модификация Al_4Gd (О) исчезает выше 713К и, таким образом, при 723К в образце помимо матричной фазы Al содержатся только $Al_{19}Gd_3Ni_5$ и Al_3Gd . Все фазы сохраняются при охлаждении до комнатной температуры. Процесс кристаллизации ленты $Al_{86}Ni_8Ho_6$ протекает в две стадии: выше 563К начинает формироваться фаза $Al_{19}Ho_3Ni_5$, а затем при 598К появляется фаза Al_3Ho , которая также как $Al_{19}Ho_3Ni_5$ сохраняется вплоть до 723К.

В дальнейшем для аморфного сплава $Al_{86}Ni_8Gd_6$ на основе полученных результатов (экспериментальных ДСК и рентгеноструктурных данных, а также модель-независимой оценки кинетических параметров) проведен кинетический анализ с применением многовариантной нелинейной регрессии на базе программного обеспечения Thermokinetics Netzsch-Geratebau GmbH (Германия). Для сплава $Al_{86}Ni_8Gd_6$ на основе многовариантной нелинейной регрессии предложена трехстадийная кинетическая модель процесса кристаллизации с конкурирующими реакциями. Значения общей энергии активации для $Al_{86}Ni_8Gd_6$ составили: E_1 (349 кДж / моль); E_2 (299 кДж / моль) и E_3 (218 кДж / моль), что указывает на относительно стабильные аморфные структуры. Порядок реакции для каждой стадии составил: $n_1 = 0.47$; $n_2 = 0.82$; $n_3 = 0.81$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-31207 мол_а)

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ СОЕДИНЕНИЯ HoMnO₃ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Федорова О.М., Ведмидь Л.Б., Янкин А.М.
ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016
e-mail: fom55@mail.ru

Манганиты редкоземельных элементов LnMnO_{3±δ} (Ln=Sc, Y, Ho, ... Lu) с гексагональной кристаллической структурой (пространственная группа R₆3cm) обладают интересными магнитными и электрическими свойствами и поэтому привлекают внимание исследователей.

Образцы для исследования были получены по стандартной керамической технологии из оксидов Ho₂O₃ марки ГоО-1 и Mn₂O₃ фирмы Sigma-Aldrich чистотой 99%. Порошки оксидов перемешивались и измельчались в среде этилового спирта в течение 30 минут в планетарной мельнице FRITSCH с контейнерами и шарами из оксида циркония. Смеси прессовались в таблетки диаметром 7 мм и толщиной 2-3 мм под давлением 100 МПа. Обжиг таблеток проводился при температуре 1400°C в муфельной печи Nabertherm HT 04/16 при точности поддержания температуры ±2°C в течение 96 часов. Рентгенофазовый анализ полученных веществ выполнен с помощью дифрактометра XRD-7000 фирмы Шимадзу, CuK_α-излучение, Ni фильтр, в диапазоне углов 20-70 по 2θ с шагом 0,03 и выдержкой на каждой точке 2 сек. В качестве внешнего стандарта использовался кристаллический кремний. Высокотемпературная рентгенография проведена на этом же дифрактометре с использованием высокотемпературной приставки HA-1001 (Shimadzu) при последовательном нагреве в диапазоне температур 500-1200°C (скорость нагрева 10⁰/мин.), выдержке при каждой температуре 10 минут и последующей съемке в диапазоне углов 20-60 по 2θ с шагом 0,02 и экспозиции в каждой точке 3 секунды. Для проведения термогравиметрических исследований был использован синхронный термоанализатор STA 449F Jupiter (NETZSCH). Нагрев проведен со скоростью 10 град./мин. в атмосфере воздуха от комнатной температуры до 1200°C.

По данным рентгеноструктурного анализа синтезированный однофазный образец HoMnO₃ имел гексагональную структуру, описываемую пространственной группой R₆3cm. Параметры кристаллической решетки: a=0,6134(3), c=1,1411(7) нм, V=0,3718 нм³.

По данным высокотемпературного рентгенофазового анализа (ВРФА) при 900°C происходит выделение оксида гольмия в качестве дополнительной фазы за счет сужения области гомогенности манганита гольмия. Этот процесс вызывает эндоэффект на кривой ДСК при 930,2°C. При дальнейшем нагреве наблюдается постепенное уменьшение отражений с индексами (1 0 2), (2 0 2), (2 0 4), (2 1 2), что свидетельствует о фазовом переходе HoMnO₃ из пространственной группы R₆3cm в R₆3/mmc [1]. При 1050°C уже не наблюдается отражений фазы R₆3cm. Данные ДСК подтверждают наличие этого перехода в интервале температур 950-1050°C.

Изменение параметров и объема элементарной ячейки HoMnO₃ в процессе нагрева от 20 до 1200 С говорит об анизотропном характере термического расширения: наблюдается увеличение параметра *a* и объема элементарной ячейки и сокращение параметра *c*.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 12-П-3-1021.

[1] Selbach S.M. et al. // Journal of Solid State Chemistry. 2012. V.196. P.528-535.

КОМПЛЕКСЫ Cu(I), Cu(I,II) И Zn(II) С 4-(1H-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ПИРИМИДИНАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

¹Виноградова К.А., ²Кривопапов В.П., ²Николаенкова Е.Б., ¹Наумов Д.Ю.,
¹Первухина Н.В., ¹Рахманова М.И., ³Плюснин В.Ф., ³Купряков А.С.,
¹Шелудякова Л.А., ¹Богуславский Е.Г., ¹Бушуев М.Б.
¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
²НИОХ СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090
³ИХКГ СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090
 e-mail: klossarin@mail.ru

Важным направлением координационной химии является синтез и исследование люминесцирующих комплексов Cu(I). Медь недорогой, малотоксичный и доступный металл. Это важно для создания люминесцентных устройств. Главный недостаток соединений Cu(I) – низкие квантовые выходы, редко превышающие 1%. Цель работы – синтез люминесцирующих комплексов Cu(I) и выявление связи люминесцентных свойств с природой лигандов.

Синтезированы следующие серии комплексов галогенидов Cu(I) с 4-пиразолилпиримидинами (Рис. 1): $[CuL^nX]$ ($n = 1, 2$; $X = Cl, Br$), $[CuL^nPPh_3X]$ ($n = 1, 2$; $X = Cl, Br, I$), $[Cu_2(L^n)_2I_2]$ ($n = 1, 2, 3$) и $[Cu_2L^4X_2]$ ($X = Cl, Br$). Обнаружена зависимость интенсивности люминесценции от галогенид-иона – интенсивность возрастает в ряду $Cl < Br < I$ во всех сериях комплексов. Для серии $[CuL^1PPh_3X]$ определены времена жизни возбуждённых состояний и квантовые выходы фотолюминесценции.

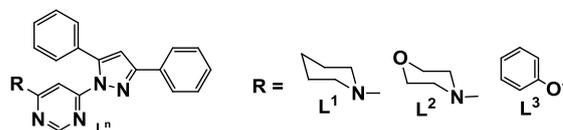


Рис.1. Строение лигандов L^1, L^2, L^3 .

С целью исследования влияния анионов на эмиссионные свойства мы синтезировали комплексы Cu(I) с тетрафтороборат- и тиоцианат-ионами: $[Cu(L^1)_2](BF_4) \cdot H_2O$ и $[Cu(L^1)SCN]_n$. Эти комплексы обладают эмиссией в оранжевой области спектра, но менее интенсивной, чем комплексы галогенидов Cu(I) с L^1 . Интересно, что при охлаждении до 78 К полоса эмиссии комплекса $[Cu(L^1)SCN]_n$ смещается в коротковолновую область более чем на 100 нм (термохромизм люминесценции).

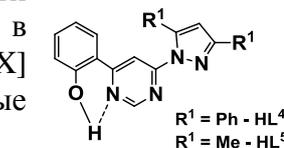


Рис.2. Строение лигандов HL^4 и HL^5 .

Сопряжённая π -система лигандов была расширена введением гидроксифенильной группы в положение 4 пиримидинового цикла (Рис. 2). Были синтезированы комплексы Cu(I) с 2-(6-(3,5-дифенил-1H-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом (HL^4) и 2-(6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)пиримидин-4-ил)фенолом (HL^5): $[Cu_2(HL^n)_2I_2]$ ($n = 4, 5$), $[Cu(HL^4)(PPh_3)] \cdot MeCN$, $[Cu(HL^5)(PPh_3)]$. Соединения HL^4 и HL^5 обладают флюоресценцией ($\tau \sim 1$ нс), максимумы эмиссии – 598 нм и 550 нм соответственно. Для комплексов найдены микросекундные времена жизни. Максимумы эмиссии комплексов сдвинуты в красную область спектра.

Синтезированы одноядерные комплексы $[ZnL^nCl_2]$ ($n = 1-3$), обладающие голубой люминесценцией. Комплекс $[ZnHL^4Cl_2]$ демонстрирует необычное красное свечение.

Получен ряд смешанновалентных комплексов Cu(I,II): молекулярные $[Cu_2(L^1)_2X_3] \cdot Solv$ ($X = Cl, Br$), ионные $[Cu(L^2)_2Br]_2[Cu_2Br_4]$ и $[Cu(L^2)_2Cl][CuCl_2]$ и полимерные $[Cu_2L^3Br_3]_n$. В последнем случае образование полимерной структуры происходит как за счёт мостиковой функции бромид-ионов, так и за счёт тридентатной координации лиганда L^3 . Смешанновалентные соединения, особенно имеющие полимерное строение, интересны как системы с делокализованным электроном.

ЛЕТУЧИЕ МОСVD ПРЕДШЕСТВЕННИКИ Со(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНА

Доровских С.И., Стабников П.А., Зеленина Л.Н., Семянников П.П., Морозова Н.Б.
 ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
 e-mail: reter16@yandex.ru

Магнитные пленки Со находят широкое применение при создании спинтронных наносистем. Магниторезистивные Со-содержащие структуры $Co_xM_{(1-x)}$ ($M = Pd, Pt, Ir$ и т.д.), обладающие эффектом гигантского магнитного сопротивления (ГМС), используют для создания высокочувствительных датчиков магнитного поля. Химическое осаждение из газовой фазы с использованием металл-органических предшественников (МОСVD) один из наиболее эффективных методов, позволяющих получить пленки с различной морфологией поверхности, текстурой, фазовым и элементным составом, структурой и эффективно управлять этими параметрами в процессе роста. Несмотря на перечисленные достоинства, информация о получении пленок металлического Со методом МОСVD в литературе немногочисленна, что, по нашему мнению, обусловлено недостатком знаний о физико-химических свойствах исходных соединений-предшественников.

В настоящей работе синтезированы и охарактеризованы потенциальные МОСVD предшественники – летучие комплексы Со(II) с производными ацетилацетона: иминокетонаты – $Co(Mei-acac)_2$, $Co(i-acac)_2$ и дииминат $Co(Meii-acac)_2$ ($Mei-acac$ – 2-метиламино-пентен-4-онато(-), $i-acac$ – 2-амино-пентен-4-онато(-) и $Meii-acac$ – 2-метилимино-пентен-4-метиламинато(-)). Все соединения очищены методом вакуумной сублимации и исследованы методами РСТА, элементного анализа и ИК спектроскопии. По данным масс-спектрометрии, комплексы Со(II) в газовой фазе являются мономерами. Все исследуемые соединения неустойчивы при хранении на воздухе, их необходимо хранить в запаянных ампулах.

Термогравиметрический анализ показал, что иминокетонаты Со(II) переходят в газовую фазу без разложения, а дииминат Со(II) – с частичным разложением (потеря массы 87%). Для каждого исследуемого комплекса Со(II) методами тензиметрии измерены температурные зависимости давления насыщенного пара и рассчитаны термодинамические параметры процесса сублимации ($\Delta_{субл.}H$, $\Delta_{субл.}S^\circ$). Методом Дифференциально-сканирующей калориметрии для иминокетонатов Со(II) получены термодинамические параметры процесса плавления ($T_{пл.}$, $\Delta_{пл.}H$, $\Delta_{пл.}S^\circ$) и установлено, что в исследуемых температурных интервалах (298 К - $T_{пл.}$) соединения не претерпевают других фазовых переходов. Для $Co(Meii-acac)_2$ методом *in-situ* высокотемпературной масс-спектрометрии измерена температурная зависимость состава газовой фазы при термоллизе паров и на основе полученных данных определены температурные интервалы разложения ($160 \pm 10^\circ C$) и предложена общая схема распада паров диимината Со(II). Таким образом, показано, что все исследуемые комплексы могут быть использованы в качестве МОСVD предшественников. Данные о термических свойствах комплексов Со(II) в конденсированной и газовой фазах могут быть использованы при оценке параметров МОСVD процесса осаждения.

Работа выполнена в рамках Интеграционного проекта № 64 «Ансамбли наночастиц и тонкопленочные системы упорядочивающихся сплавов на основе металлов платиновой группы: формирование, структура, магнитные свойства»

**АДСОРБЦИОННОЕ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ
ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ С РЗМ ДО И ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ВОДОЙ.**

Рябина А.В., Шевченко В.Г., Еселевич Д.А.

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ГСП-145, 620219 Екатеринбург,

Первомайская, 91,

e-mail: anna-ryabina@yandex.ru

Проведены адсорбционные исследования образцов Al-3%La, Al-1,5%Sc, Al-3%Ce, полученных методом плазменной переконденсации, до и после обработки водой (ГТО). Применены следующие методы: метод, основанный на анализе изотерм адсорбции-десорбции паров (статистико-волюметрический метод по адсорбции азота при 77К (по БЭТ)) [1], электронно-микроскопический метод, рентгенофазовый анализ.

Показано, что процесс взаимодействия ультрадисперсного порошка с водой зависит от свойств исходного порошка: его удельной поверхности, содержания адсорбированных газов, условий предварительной пассивации ультрадисперсного порошка, срока и условий хранения, т.е. исходного содержания и состава оксидно-гидроксидных фаз в поверхностном слое частиц металла и т. д. Общую удельную поверхность оценивали по уравнению БЭТ. Наибольшая удельная поверхность порошка прошедшего ГТО относится к составу Al-1,5%Sc(k)ГТО и составляет по нашим расчетам $187\text{ м}^2/\text{г}$, его удельная поверхность до обработки водой составляла $9\text{ м}^2/\text{г}$. Показано, что большую роль в свойствах порошков ГТО играют нанопоры, сформированные между кристаллитами на поверхности частиц в процессе окисления водой и последующей термической дегидратацией. Данные с микроскопа подтвердили, что порошок состоит из нанокристаллитов бемита игольчато-пластинчатой формы, соединенных контактами. Вычисление объема нанопор проведено согласно теории Баррета, Джойнера и Халенды [2], в предположении, что поры заполнены жидким адсорбатом. Полученные данные говорят о слабопористом характере образцов. Было определено количество адсорбированной влаги. Результаты соответствуют отщеплению физически связанной воды и подтверждают поверхностный характер адсорбции.

Для всех образцов синтезированных методом ГТО характерно узкое распределение пор по размерам и большая удельная поверхность.

[1]. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость.- пер. с англ. 2-е изд.- М: Мир, 1984.-306с.

[2]. Толмачев А. М. Физико-химические процессы на межфазных границах. Адсорбция газов, паров и растворов. II описание и априорные расчеты адсорбционных равновесий.// Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. том 46, №3, С. 242-260.

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ АНАЛИЗ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХСТРУЙНОЙ ДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ

Заксас Н.П., Герасимов В.А.

ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: zak@niic.nsc.ru

В настоящей работе предложены методики атомно-эмиссионного спектрального (АЭС) анализа сцинтилляционных кристаллов ортогерманата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) и вольфрамата кадмия CdWO_4 (CWO) с использованием двухструйной дуговой плазмы (ДДП) высокой мощности в качестве источника возбуждения спектров эмиссии. Благодаря высокой радиационной стойкости и высокому коэффициенту поглощения рентгеновского излучения, кристаллы являются перспективным материалом для использования в спектроскопическом и радиометрическом оборудовании, компьютерной томографии, сцинтилляционных болометрах с регистрацией как световых, так и тепловых сигналов. Установлено, что Fe, Cr, Mn и Pb ухудшают радиационную стойкость, а ионы редкоземельных элементов значительно уменьшают проводимость BGO. Комплексы с трехвалентными металлами (Bi, Cr, Fe и др.) дают окрашенные центры, поглощающие в полосе собственной люминесценции CWO, что ведет к ухудшению светового выхода. Влияние многих элементов на свойства кристаллов мало изучено, поэтому определение широкого круга примесей в исходных оксидах и кристаллах представляет интерес, как для производства, так и изучения их свойств.

Методики анализа, не требующие предварительного растворения пробы, что особенно актуально при анализе труднорастворимых материалов, всегда привлекали внимание аналитиков. Благодаря высокой мощности, метод ДДП-АЭС позволяет проводить прямой анализ порошковых проб. Разработана экспрессная методика прямого анализа BGO [1]. Оценены пределы обнаружения 36 элементов в исходных оксидах и кристалле, они лежат в диапазоне 0.008 – 2 (Bi_2O_3), 0.006 – 4 (GeO_2), 0.008 – 3.5 (BGO) мкг/г.

Проведение прямого анализа CWO затруднено из-за богатого спектра вольфрама, перекрывающего аналитические линии элементов-примесей. Поэтому была разработана методика анализа с предварительным отделением вольфрама на ионообменной колонке [2]. Методика позволяет определять Ag, Al, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Dy, Eu, Fe, Ga, Gd, Mg, Mn, Ni, Sm и Ti с пределами обнаружения 0.5-500 (WO_3) и 0.3-350 (CWO) нг/г.

[1]. Заксас Н.П. // Неорг. материалы. 2014. Т. 50, № 5. С. 529–534.

[2]. Заксас Н.П., Комиссарова Л.Н., Галкин П.С., Зубарева А.П. // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 1. С. 41–46.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АНИЗОТРОПНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

Каныгин М.А., Седельникова О.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090
e-mail: mkanygin@gmail.com

Одним из активно развивающихся направлений современной науки является создание поглощающих покрытий для широкого частотного диапазона. Для решения данной задачи традиционно используются композиционные материалы на основе металлических частиц микронного размера, введённые в полимерную матрицу. Прямой альтернативой металлическим наполнителям являются углеродные нанотрубы, которые позволяют создавать более легкие и прочные покрытия при сохранении и улучшении поглощающих характеристик материала. Возможность варьирования структуры углеродных нанотруб в совокупности с их высокой эффективностью ослаблению электромагнитного излучения открывают перспективы для создания поглощающих покрытий, свойства которых специально настроены под конкретное практическое приложение.

Композитные материалы были получены двумя способами: путем многократного механического вальцевания и методом механического растяжения. Исследование анизотропии электромагнитных свойств композиционных материалов проводилось методами анализа диэлектрических характеристик материала в низкочастотном диапазоне и методами поляризационной КР-спектроскопии. Показано, что процессы вальцевания и растяжения позволяют эффективно задавать ориентацию нанотруб в матрице. Методами КР-спектроскопии установлена степень разориентации УНТ в плоскости композиционного материала. Сопоставление данных КР-спектроскопии с данными анализа диэлектрического отклика материала в продольном и поперечном направлении позволило охарактеризовать трехмерную ориентацию УНТ в матрице полимера. Исследованы особенности взаимодействия полученных композиционных материалов с электромагнитным излучением терагерцового и гигагерцового диапазонов.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ШПИНЕЛЕЙ В СИСТЕМАХ $MgO-M_2O_3-H_2O$ ($M = Al, Fe$)

Комлев А.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

e-mail: andrei.a.komlev@gmail.com

Формирование нестехиометрических магний-алюминиевой ($MgAl_{2+\delta}O_{4+1.5\delta}$) и магний-железистой ($MgFe_{2+\varepsilon}O_{4+1.5\varepsilon}$) шпинелей и изучалось в гидротермальных условиях (рис. 1 и 2) и в условиях глицин-нитратного горения.

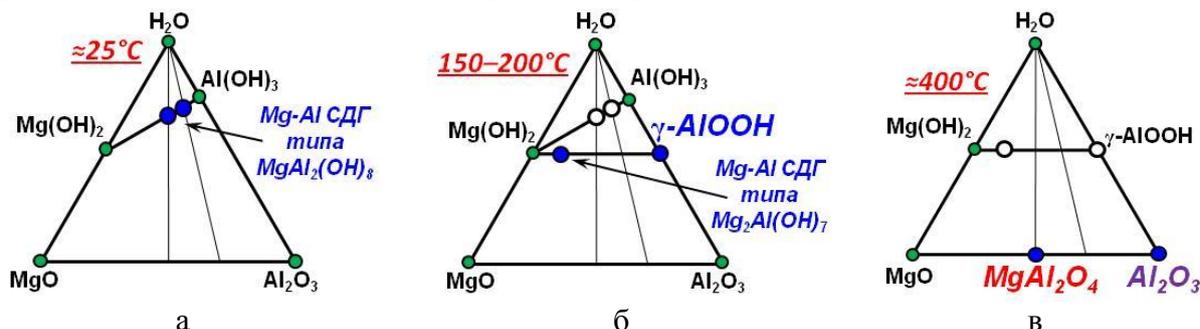


Рисунок 1 – Фазовые превращений в системе $MgO-Al_2O_3-H_2O$

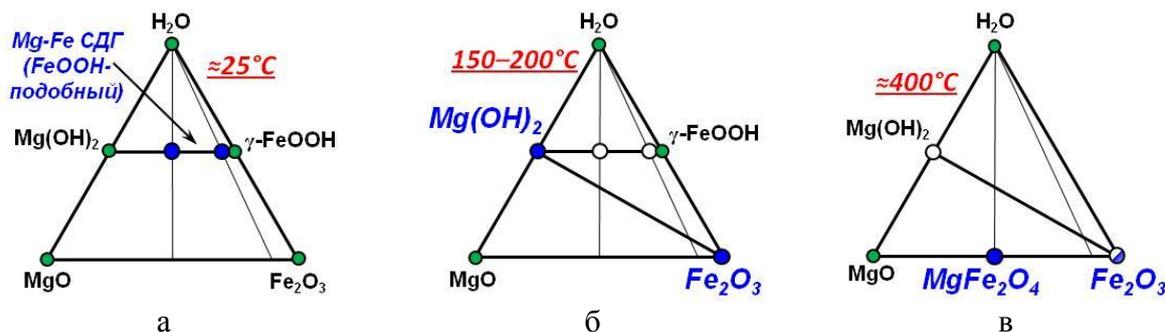


Рисунок 2 – Фазовые превращений в системе $MgO-Fe_2O_3-H_2O$

Синтез как магний-алюминиевой, так и магний-железистой шпинели в гидротермальных условиях протекает через равновесные, пространственно разделенные фазы, что приводит к невозможности образования нестехиометрических соединений.

Методом глицин-нитратного синтеза были получены наночастицы нестехиометрических шпинелей $MgAl_{2+\delta}O_{4+1.5\delta}$ ($\delta=0-6$, соответствующий им размер кристаллитов около 10 нм) и $MgFe_{2+\varepsilon}O_{4+1.5\varepsilon}$ ($\varepsilon=0-8$, соответствующий им размер кристаллитов около 50 нм), формирование которых происходит непосредственно из исходного предзародышевого состояния.

Автор выражает глубокую благодарность Гусарову Виктору Владимировичу за внимание к работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00888).

ТЕМНОЦВЕТНОЕ ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩЕЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ $Mn_2V_2O_7$

Красненко Т.И., Ротермель М.В., Соколова Л.Л., Журавлёв Н.А.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
e-mail: Krasnenko@ihim.uran.ru

Пированадат марганца (II) $Mn_2V_2O_7$ перспективное полифункциональное соединение – полупроводниковый материал с отрицательным температурным коэффициентом проводимости, антиферромагнетик с низкой коэрцитивной силой и резкой анизотропией свойств [1 – 3]. Кроме того, $Mn_2V_2O_7$ – уникальный темноцветный пигмент с высоким коэффициентом отражения в ИК-области. Материал на основе $Mn_2V_2O_7$ может быть применим для покрытия автомобилей, воздушно-космических аппаратов и т.д. [4]. Однако препятствием для практического использования является наличие фазового перехода I рода в $Mn_2V_2O_7$ вблизи $t = 20^\circ C$ [3]. Нами показано, что коэффициент объёмного термического расширения (ОКТР) триклинного α - $Mn_2V_2O_7$ при нагреве от -180° до $20^\circ C$ составляет $\alpha_V = 2,37 \cdot 10^{-5}$ 1/град, для моноклинного β - $Mn_2V_2O_7$ в интервале от 50° до $1000^\circ C$ $\alpha_V = 4,25 \cdot 10^{-5}$ 1/град. Значительное различие в ОКТР кристаллических ячеек означает, что при циклических колебаниях температуры покрытия с использованием $Mn_2V_2O_7$ будут разрушаться. Цель настоящего исследования – реализация возможности практического применения материала на основе $Mn_2V_2O_7$ за счёт значительного повышения температуры фазового перехода без изменения пигментных и спектральных характеристик. Для этого в работе синтезирована серия твёрдых растворов замещения $Mn_{2-2x}M_{2x}V_2O_7$, где $M = Ni, Co$. Методами высокотемпературного РФА (дифрактометр D8 ADVANCE, $Cu_{K\alpha}$ -излучение, β -фильтр, позиционно-чувствительный детектор VANTEC), ядерного магнитного резонанса (модифицированный спектрометр широких линий ЯМР «Tesla BS 567 A», резонансная частота $f_r = 22$ МГц) и дифференциального термического анализа (термоанализатор SETSYS Evolution (Setaram, Франция) в воздушной среде при скорости $10^\circ C/мин$) определено, что протяжённость твёрдых растворов $Mn_{2-2x}M_{2x}V_2O_7$ составляет (27 ± 3) мол.% $M_2V_2O_7$, а температура фазового превращения $\alpha \leftrightarrow \beta$ повышается с ростом концентрации никеля или кобальта до $x = 0,27$ от 25° до $(160 \pm 5)^\circ C$. Исследование спектральных характеристик («Spectrum-One» Perkin Elmer) выявило оптимальные спектральные характеристики для марганец-никелевого ванадата. Показано, что коэффициент отражения в диапазоне 1000 – 2000 нм (ИК диапазон) составляет 70 – 90%. Получены композиты с участием $Mn_{2-2x}Ni_{2x}V_2O_7$ на основе поливинилового спирта, эпоксидной смолы с отвердителем, лака «Цапон», $CaMgSiO_4$, демонстрирующие улучшенные характеристики отражения в инфракрасной области наряду с высокими прочностными показателями [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31972 мол_а).

- [7] Gouda M. G., Nagendra C.L. // Sensors and Actuators A: Physical. 2009. Vol. 155. P. 263.
- [8] Liao J.-H., Leroux F., Payen C. *et al.* // J. Solid State Chem. 1996. Vol. 121. P. 214.
- [9] Zhangzhen H., Yutaka U. // J. of Solid State Chem. 2008. Vol. 181. P. 235.
- [10] Swiler D.R. // United States Patents US 6,485,557 B1, МКИ C01G 45/00, 2002.
- [11] Красненко Т.И. Заявка № 2011123950 от 16.06.11, решение о выдаче патента от 16.08.2012.

CCVD СИНТЕЗ МАЛОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ПОЛИМОЛИБДАТОВ Ni И Co

Лобяк Е.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: lobjaka@gmail.com

Метод каталитического химического осаждения из газовой фазы (CCVD) имеет ряд преимуществ, которые делают его наиболее широко используемым методом для синтеза углеродных нанотрубок (УНТ). Этот метод основан на разложении углеродсодержащих молекул на каталитических частицах переходных металлов, таких как Fe, Ni и Co. CCVD синтез является многовариантным процессом, однако, основное влияние на структуру, свойства и выход углеродного материала оказывает катализатор. Добавление в катализатор таких металлов как W и Mo позволяет влиять на свойства углеродного продукта. Тем не менее, их роль в процессе зародышеобразования УНТ до сих пор неоднозначна.

На сегодняшний день получение УНТ с идентичной структурой является приоритетным направлением. Согласно экспериментальным данным существует очевидная зависимость диаметра УНТ от размера частиц катализатора. Этот факт явился толчком к использованию металлсодержащих молекулярных кластеров для формирования дискретных частиц катализатора с контролируемым размером. Полиметаллаты, в которых атомы металла соединены кислородными мостиками в компактный кластер, удовлетворяют таким требованиям. Среди этого класса неорганических соединений, кластеры полимолибдатов, объединяющие Mo с переходным металлом являются наиболее привлекательными для CCVD синтеза УНТ.

В настоящей работе мы впервые использовали полимолибдаты $\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu_2\text{-OH})_{12}\{\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4$ и $\text{Mo}_{12}\text{O}_{28}(\mu_2\text{-OH})_{12}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}_4$ для CCVD синтеза УНТ. Изучение продуктов разложения полимолибдатов позволило предположить роль Mo в образовании УНТ. Структура УНТ была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), проведены измерения рентгеновских спектров поглощения образцов вблизи С К-края на Российско-Германском канале Берлинского центра синхротронного излучения (BESSY II).

Исследование термического поведения кластеров показало образование NiMoO_4 и CoMoO_4 совместно с MoO_3 . Разложение полимолибдатов в матрице MgO приводит к образованию наночастиц со средним диаметром ~ 3 нм. Мы предположили, что рост УНТ катализируют частицы Ni/Mo и Co/Mo. По данным микрофотографий ПЭМ, CVD продукты содержат индивидуальные малослойные УНТ с узким распределением по диаметру, которые не загрязнены аморфным углеродом. Исследование методом рентгеновской спектроскопии поглощения вблизи С К-края показало, что УНТ обладают хорошо графитизированной структурой и незначительным количеством кислородсодержащих групп на поверхности образца. Мы предполагаем, что углерод обладает более низкой растворимостью в сплавах Ni/Mo и Co/Mo, чем в соответствующих переходных металлах, что в результате приводит к снижению скорости роста трубчатого углерода и улучшению качества и чистоты получаемых УНТ.

**КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА
ОКСИДОВ СЕРИИ $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$**

¹Меркулов О.В., ²Наумович Е.Н., ¹Марков А.А., ¹Патракеев М.В., ¹Леонидов И.А.,
¹Кожевников В.Л.

¹*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 6202192*

²*Institute of Power Engineering, Thermal Processes Department Augustówka 36, 02-981
Warszawa, Poland*

e-mail: merkulov@ihim.uran.ru

Большой интерес к перовскитоподобным оксидам $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ вызван, в первую очередь, низкотемпературными магнитными свойствами двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: высокой температурой Кюри ($T_C = 420$ К), большой намагниченностью насыщения (теоретическое значение $4\mu_B$), магниторезистивными свойствами. Также в последние годы появляется немало работ, в которых оксиды $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ рассматриваются в качестве катодов и анодов, в том числе симметричных топливных элементов, где оба электрода изготовлены из одного материала [1]. Высокотемпературные свойства оксидов со смешанной проводимостью сильно зависят от кислородной нестехиометрии, поскольку ее величина определяет концентрацию вакансий и электронных носителей заряда, влияя на ионную и электронную проводимость. Настоящая работа направлена на изучение кислородной нестехиометрии и дефектной структуры оксидов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Синтез сложных оксидов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$, где $x=0, 0.07, 0.15, 0.25, 0.3$, осуществляли глицин-нитратным методом. Оксиды с $x = 0 - 0.25$ спекали на воздухе при 1200°C , состав $\text{SrFe}_{0.7}\text{Mo}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ - в атмосфере аргона при 1350°C . Содержание кислорода в оксидах измерено методом кулонометрического титрования в интервале парциальных давлений кислорода $10^{-16} - 0.5$ атм. при температурах $800-950^\circ\text{C}$ с шагом 25°C . В качестве справочного значения содержания кислорода использовали его величину в состоянии электронно-дырочного равновесия $\text{Sr}^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Mo}_x^{6+}\text{O}_{2.5+1.5-x}^{2-}$. Это состояние определяли по положению минимума производной $\partial\delta/\partial p_{\text{O}_2}$ при 950°C . Экспериментальные данные описаны в рамках дефектной модели, учитывающей реакции окисления железа и молибдена, диспропорционирования заряда на ионах железа и электронного обмена между железом и молибденом. Определены константы равновесия и термодинамические параметры реакций. Установлено, что константа равновесия для реакции окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} примерно на два порядка выше, чем для реакции окисления Mo^{5+} в Mo^{6+} . Поэтому при удалении кислорода из оксида восстановление молибдена от Mo^{6+} до Mo^{5+} происходит раньше, чем восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00931).

[1]. X. Meng, X. Liu, D. Han, H. Wu, J. Li, Z. Zhan, J. Power Sources 252 (2014) 58-63.

СИНТЕЗ И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОГО ФОСФАТА В АТМОСФЕРЕ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ КИСЛОРОДА

^{1,2}Мухина Н.А., ¹Горшков В.С., ²Келлерман Д.Г.
¹ОАО Элионт, ул. Шефская, 1 «Б», Екатеринбург, 620137
²ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
 e-mail: muxina@eliont.ru

Литий-марганец фосфат (LMP), известный в минералогии как литиофилит [1], относится к семейству фосфооливинов и активно исследуется в последнее десятилетие, как перспективный катодный материал для литий-ионных источников тока [2]. Этот материал разряжается при потенциале 4,1 В против лития [3] и в целом обладает рядом уникальных характеристик с научной и прикладной точек зрения, но крайне низкая электронная проводимость ограничивает его применение, особенно при низких температурах [4, 5]. Известно, что управлять проводимостью литий-марганец фосфата возможно комбинированием способов: получением нанокompозитов с углеродом, в том числе «покрытых» [5], и получением твёрдых растворов типа $\text{LiMn}_{1-x}\text{Me}_x\text{PO}_4$, например, с железом [6]. Мы развиваем альтернативный подход – легирование по анионной подрешётке [7], подобно тому, как это было сделано одновременно для LiFePO_4 [8].

Нами были рассмотрены твердофазные способы синтеза литий-марганец фосфата и твёрдых растворов на его основе $\text{LiMnP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$, с использованием различных исходных реактивов. Показано, что границей твёрдых растворов является состав с $x = 0,2 \pm 0,02$ [9] и отмечено, что процесс получения этого материала может протекать не только в инертной атмосфере, но и в присутствии 20% кислорода [10]. При получении композиций LiMnPO_4/C возникает необходимость оценки количества углерода в продукте, которое определяется и термогравиметрическим методом. Однако окисление железа в присутствии воздуха, описанное для LiFePO_4 [11], в случае $\text{LiMnP}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_4$ не происходит. Нами установлено, что и чистый и допированный ванадием LMP на воздухе не окисляются, что позволяет сделать следующие выводы:

1. Синтез литий-марганец фосфата и твёрдых растворов на его основе возможен в среде воздуха, а не только инертного газа.
2. Термогравиметрическое исследование этих веществ можно использовать для оценки их нестехиометрии по кислороду, показанных в этой работе.

- [1]. Brush G.J., Dana E.S. // Am. J. Sci. 1878. Ser. 3. V. 16, P. 114–123.
 [2]. Padhi A.K. et al. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. P. 1188–1194.
 [3]. C. Delacourt et al. // Chem. Mater. 2004. V. 16. P. 93–99.
 [4]. C. Pillot // Proc. of 26th Int. battery seminar & exhibit, Fort Lauderdale, Florida, March 18th 2009.
 [5]. A. Yamada et al. // J. Power Sources // J. Power Sources. 2003. V. 119. P. 232–238.
 [6] Chang X. et al. // Mater. Res. Bull. 2005. V. 40. 1513–1520.
 [7]. Mukhina N. et al. // Proc. of 216th ECS Meeting, # 36, Vienna, Oct. 4–9, 2009.
 [8]. Hong J. et al. // Electrochem. Solid-State Lett. 2009. V. 12. P. A33–A38.
 [9]. Kellerman D. et al. // Advances in Science and Technology. 2010. V. 65. P. 269–274.
 [10]. Мухина Н. А. Термогравиметрическое исследование литий-марганцевого фосфата и твердых растворов на его основе. // Материалы VI Всеросс. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев–2012». СПб. 3–6 апреля 2012. Серия физическая химия. С. 432–434.
 [11]. Belharouak I. et al. // Electrochem. Commun. 2005. V. 7. P. 983–988.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ДЛЯ СИНТЕЗА ПЛЕНОК SiC_xN_y МЕТОДОМ КОМПЛЕКСНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

¹Никулина Л.Д., ¹Плюснин П.Е., ²Рахлин В.И., ¹Косинова М.Л.
¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
²ИрИХ СО РАН, ул. Фаворского, 1, г. Иркутск, 664033
e-mail: lnik@niic.nsc.su

Необходимость характеристики и критерии к предшественникам для получения пленок карбонитрида кремния методом PECVD обсуждалась в работе [1]. Среди физико-химических методов исследования, используемых для этих целей, комплексный термический анализ (КТА) занимает особое место, являясь экспресс-методом, позволяющим быстро и качественно получать информацию о химических и физико-химических процессах, протекающих в веществе в условиях программированного изменения температуры. Цель настоящей работы заключается в оценке летучести и термической устойчивости кремнийорганических соединений (КОС) представителей трех групп: силанов - Me_3SiPh , аминосиланов - $\text{R}_x\text{SiN}(\text{R}^1\text{R}^2)_{4-x}$, [где $\text{R}=\text{H}$; CH_3 -; $\text{R}^1=\text{H}$; C_2H_5 -; $\text{R}^2=\text{C}_2\text{H}_5$ -; C_3H_5 -; C_6H_5 -; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ -; $x=0\div 3$] и дисилазанов - $(\text{R}^1\text{R}^2\text{Si})_2\text{NR}$ [где $\text{R}=\text{H}$; C_2H_5 -; C_6H_5 -; $(\text{CH}_3)_2\text{HSi}$ -; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -; $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}$ -; $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}$ -; $\text{R}^1=\text{CH}_3$ -; $\text{R}^2=\text{H}$; CH_3 -]. Введение фенильного радикала в состав аминосиланов значительно повышает их термическую устойчивость по сравнению с введением алифатических заместителей. Такая же закономерность наблюдается и у дисилазанов (см. рис.).

Установлены качественные ряды летучести и термической устойчивости КОС в зависимости от типа заместителя при атоме кремния и азота.

Найдено, что все исследованные вещества обладают летучестью и термической устойчивостью в технологически важном интервале температур и могут быть использованы в процессах химического осаждения из газовой фазы для получения пленок на основе фаз системы Si-C-N.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (Грант №13-03-01198).

[1]. Кузнецов Ф.А., Воронков М.Г. и др. «Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники». Серия «Интеграционные проекты СО РАН». Вып. 37. Изд-во СО РАН, 2013. 175 с.

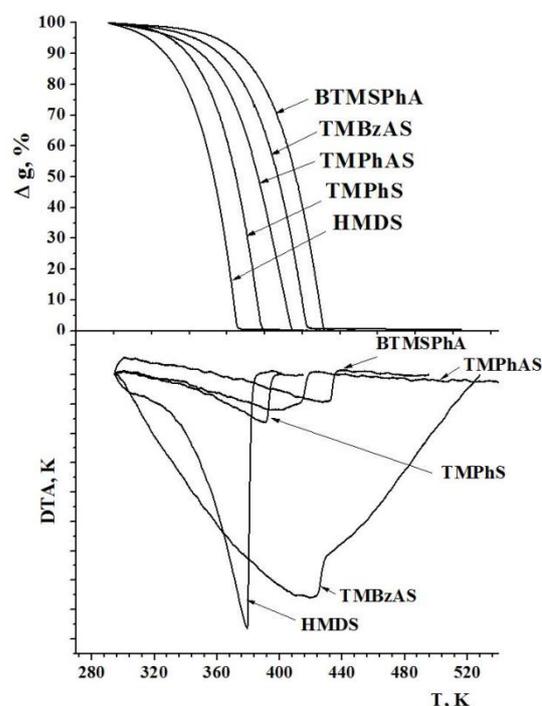


Рисунок. Комплексный термический анализ кремнийорганических соединений

СЕЛЕКТИВНЫЙ ГЛИЦИН-НИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ ОРТОФЕРРИТА ИТТРИЯ

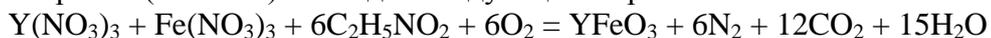
Попков В.И.

СПбГТИ (ТУ), 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

e-mail: vadim.i.popkov@gmail.com

Ортоферрит иттрия $YFeO_3$ является одним из наиболее интересных представителей широкого класса сложнооксидных веществ на основе редкоземельных элементов. Уникальное сочетание магнитных, полупроводниковых и каталитических свойств указанного соединения создает возможности для все более активного использования ортоферрита иттрия $YFeO_3$. При этом возникает необходимость получения ортоферрита иттрия в наноразмерном состоянии, характеризующемся значительным улучшением свойств вещества. Поэтому поиск и исследование новых возможностей для получения веществ в наноразмерном состоянии представляется практически важной задачей.

В данном исследовании получение наночастиц ортоферрита иттрия $YFeO_3$ было осуществлено с помощью глицин-нитратного горения [1]. Данный метод позволяет добиться смешения исходных компонентов на молекулярном уровне и тем самым обеспечивает образованию сравнительно небольших наночастиц с узким распределением по размеру. Для получения указанного соединения были использованы эквимольные количества кристаллогидратов нитрата железа (III) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и нитрата иттрия $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, к которым был добавлен глицин $C_2H_5NO_2$ согласно выбранному соотношению глицина и нитратов (G/N). Соотношение G/N варьировалось от 2.4 до 4.2. Затем полученный таким образом прекурсор нагревался до практически полного испарения воды из раствора, при котором прекурсор самовоспламенялся и полностью сгорал с образованием коричневого пористого вещества. Формальное уравнение реакции, соответствующее стехиометрическому протеканию глицин-нитратного горения (G/N=3.0) выглядит следующим образом:



В результате проведенной работы методом глицин-нитратного самораспространяющегося горения был получен наноразмерный ортоферрит иттрия $YFeO_3$ в двух модификациях – стабильной орторомбической и метастабильной гексагональной – со средними размерами ОКР $(30-53) \pm 3$ нм и $(6-14) \pm 3$ нм соответственно, меняющимся в зависимости от условий синтеза. Установлено, что главным фактором, влияющим на образование $YFeO_3$ той или иной модификации является соотношение G/N, которое определяет температуру горения глицин-нитратной смеси и тем самым влияет на фазовый состав и средний размер кристаллитов получаемых модификаций ортоферрита иттрия. Показано, что в области высоких значений соотношения G/N формирование кристаллической фазы $YFeO_3$ в ходе горения осложняется значительным избытком глицина в смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-12470)

[1]. Попков В.И., Альмяшева О.В. // ЖПХ. 2014. Т. 87, № 2. С. 185-189.

**ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЕВ Si-C-N-FeSi₂ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМИЧЕСКОГО
РАЗЛОЖЕНИЯ ПАРОВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ-
ПРЕДШЕСТВЕННИКОВИ ФЕРРОЦЕНА**

¹Пушкарев Р.В., ¹Файнер Н.И., ¹Румянцев Ю.М., ¹Максимовский Е.А., ²Каичев В.В.,
¹Надолинный В.А.

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²ИК СОРАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

e-mail: pushkarev@niic.nsc.ru

Для дальнейшего развития кремниевой наноэлектроники важное значение имеет поиск новых наноматериалов. Одним из возможных путей поиска таких материалов является синтез и исследование свойств пленочных нанофаз ряда традиционных материалов кремниевой технологии, таких как металлы и их силициды. Для кремниевой наноэлектроники, с точки зрения стабильности, представляют интерес прежде всего, пленочные нанофазы тех веществ, которые химически взаимодействуют с кремнием, а также имеют близкое соответствие ковалентных радиусов атомов с атомами кремния (например, ряд 3d переходных металлов, таких как Cr, Fe, Co). Тонкие слои этих материалов используются в спин-вентильных транзисторах и магнитных датчиках, в фотовольтаических приемниках и других приборах.

Нами разработан процесс синтеза слоев Si-C-N-FeSi₂ на подложках из Si(100) и кварца. В качестве метода синтеза использовалось химическое осаждение из газовой фазы при пониженном давлении с термической активацией процесса. Газовая смесь исходных веществ: трис(диэтиламино)силана или 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана, ферроцена и газа-носителя гелия подвергалась термическому разложению в диапазоне температур 1073-1273 К. Для сравнения аналогичный процесс осуществлялся для газовой смеси ферроцена и гелия. Полученные слои исследовались с помощью комплекса современных методов: ИК- и КР-спектроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгенодифракционного анализа с использованием синхротронного излучения, электронно-парамагнитного резонанса.

ИК спектры слоев, полученных термическим разложением ферроцена, относятся к различным химическим формам железа, например, Fe-C или Fe-Si. Водородсодержащие связи представлены валентными и деформационными колебаниями групп CH_x. ИК спектры также содержат острый пик при 1550-1600 см⁻¹, относящийся к колебаниям C-C связи. Присутствие углеродных нанотрубок в продуктах пиролиза ферроцена, полученных на подложках из плавленого кварца и сапфира, было подтверждено методом КР-спектроскопии.

В случае слоев Si-C-N-FeSi₂ ИК спектры содержат широкий пик в области 440-1170 см⁻¹, который представляет собой суперпозицию колебаний связей в различных химических формах железа при 480 см⁻¹, валентных колебаний связей Si-C или Fe-Si при 800 см⁻¹, симметричных валентных колебаний связи Si-N при 950 см⁻¹. Водородные связи в ИК спектрах отсутствуют. По данным РФЭС и РФА-СИ в пленках, в основном, присутствует нанокристаллическая фаза FeSi₂, распределенная в матрице нанокompозитного карбонитрида кремния. Твердость полученных пленок измерена методом наноиндентирования. Для полученных пленок были записаны ЭПР – спектры и рассчитан g –фактор парамагнитных центров, входящих в состав пленки (2,056).

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛА МАЙЕНИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Степарук А.С., Телегин С.В., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.
Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002
e-mail: alexander.steparuk@gmail.com

Интерес исследователей к майениту (оксиалюминат кальция $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), объясняется уникальной кристаллической структурой, построенных из ажурных элементов с внутренними полостями размером $\sim 4\text{\AA}$. Каркас майенита имеющий положительный заряд, нейтрализуется атомами кислорода O^{2-} . Поэтому химическую формулу майенита можно представить, как $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})\text{O}$. Майенит является перспективным электродным материалом для твердооксидных топливных материалов, за счет высокой ион-кислородной проводимости. Майенит также способен поглощать воду, что обуславливает возможность протонной проводимости.

В данной работе синтез майенита был осуществлен по стандартной керамической технологии. В качестве исходных реагентов использовали Al_2O_3 и CaCO_3 . Чистота всех реактивов превышала 99%. Смесь Al_2O_3 и CaCO_3 , эквивалентную стехиометрическому катионному составу майенита перетирали в среде этилового спирта и обжигали при температуре 1350°C в течение 12 часов. Фазовый состав синтезированных образцов контролировали рентгенофазовым анализом. Исследование проводили с помощью дифрактометра Equinox 3000 (Inel, France) в $\text{Cu K}\alpha$ –излучении. Были проведены измерения электропроводности и термогравиметрический анализ в атмосферах с различным содержанием кислорода и паров воды.

Методом зонной плавки в атмосфере аргона были получены монокристаллы майенита. На выращенном монокристалле произведено исследование термического расширения и общей электропроводности.

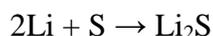
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-96118).

ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА ТИОФОСФАТА ЛИТИЯ

¹Степарук А.С., ²Антонов Б.Д., ²Дружинин К.В.¹Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002²ИБТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620219e-mail: alexander.steparuk@gmail.com

Тиофосфат лития и считается перспективным материалом для литий-ионных и литий-серных источников тока. Известно, что различные модификации тиофосфата лития (аморфная, кристаллическая), а также системы $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ обладают высокой литий-катионной проводимостью порядка $10^{-2} - 10^{-4}$ См/см [1]. Способность формировать полисульфидные анионные цепочки открывают перспективы применения этого соединения в качестве катодного материала, заменяя плохо проводящую элементарную серу [2]. Многие свойства этого материала пока еще не изучены.

Данная работа направлена на изучение особенностей твердофазного синтеза Li_3PS_4 . Отдельной частью работы является разработка методики изготовления сульфида лития прямым синтезом:



Негативным фактором, осложняющим синтез сульфида лития является сильно экзотермический эффект этой реакции ($\Delta H_{298} = -447$ кДж/моль), неустойчивость металлического лития и продукта реакции, а также летучесть серы. В аргоновом боксе смешивали исходные вещества в ампулах, которые потом запаивали под вакуумом. Синтез ввели при ступенчатом нагревании, конечная температура составила 423К. Однофазность образцов была подтверждена с помощью метода РФА. Съёмку проводили в Cu-K α излучении на дифрактометре Rigaku DMAX – 2200/PC.

Синтез тиофосфата лития осуществляли по ампульной методике. В качестве исходных веществ брали сульфид лития и сульфид фосфора (Aldrich):



Ступенчатым нагревом до температуры 793К, согласно [1], нами был получен тиофосфат лития состава $\text{Li}_8\text{P}_2\text{S}_9$. Источник [3] указывает на температуру синтеза 723К, так что потеря P_2S_5 в продукте реакции может быть вызвана слишком быстрым повышением температуры и частичным испарением сульфида фосфора из зоны реакции (температура кипения P_2S_5 787К [4]). С учётом этого можно сделать вывод, что незначительным варьированием условий проведения синтеза можно в значительной мере варьировать состав и структуру продукта реакции. Дальнейшая исследовательская работа будет посвящена выявлению особенностей синтеза материалов системы $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ с различными составами и оптимизации методик их изготовления.

[1]. Zengcai Liu, Wujun Fu, E. Andrew Payzant, etc.//Journal of the American Chemical Society. 2013. v.135. p.975-978

[2]. Zhan Lin, Zengcai Liu, Wujun Fu, Nancy J. Dudhey, Chengdu Liang.//Angewandte Chemie International Edition. 2013. v.52. p.7460-7463

[3]. Kenji Homma, Masao Yonemura, Takeshi Kobayashi, etc.//Solid State Ionics. v.182. p.53-58

[4] Лидин. Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л.//Константы неорганических веществ. С.150

**СТРАННОЕ СОСТОЯНИЕ С ВОЛНОЙ ЗАРЯДОВОЙ ПЛОТНОСТИ В
ОДНОМЕРНОМ ПРОВОДНИКЕ TiS_3**

^{1,2}Титов А.Н., ¹Шкварин А.С., ²Волегов А.С., ²Горлов А.Д., ³Титова С.Г.

¹ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990

²УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

³ИМет УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016

e-mail: antitov@mail.ru

TiS_3 обладает чрезвычайно высокой анизотропией сопротивления, достигающей 5 порядков величины. Традиционно его свойства интерпретировались [1] в предположении наличия примесей, которые в одномерном случае полностью блокируют металлическую проводимость. В то же время, TiS_3 демонстрирует формирование такого состояния при температурах ниже 150 К [2].

Мы исследовали структуру, магнитных свойств, спектров поглощения (XAS) и спектров ЭПР для понимания природы коллективного состояния. Мы пришли к выводу, что низкая проводимость TiS_3 является следствием наличия структурных доменов, являющихся зеркальным отражением друг друга. По-видимому, границы доменов и играют роль неустранимой примеси, обеспечивающей блокировку металлической проводимости в пределах всего кристалла. Участки между границами обладают высокой проводимостью, по-видимому, металлической природы. Именно они и обеспечивают формирование коллективного состояния электронной подсистемы, вероятно, Пайрлсовского характера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-02-01228 и Проектом программы Президиума РАН № 12-П-2-1018).

[1]. S.K.Srivastava and B.N.Avasthi // J. Mater.Sci. 1992. V. 27, p. 3693

[2]. И.Г.Горлова, В.Я.Покровский, С.Г.Зыбцев, А.Н.Титов, В.Н.Тимофеев // ЖЭТФ 2010. Т. 138, с. 335

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДА ГРАФИТА С ВЫСОКОКИПАЮЩИМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ КИСЛОТАМИ.

Тур В.А., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.
ИНХ СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск 630090
e-mail: slawatur@mail.ru

В настоящее время материалы на основе графита и графена находят все более широкое потенциальное применение в различных приложениях. Особенный интерес представляет структура, содержащая дырочные дефекты в слоях, поскольку они могут служить например, каналами для переноса ионов электролита, что может быть использовано в энергетических приложениях. Кроме того краевые атомы углерода на дефектах являются более реакционноспособными, чем атомы графеновой плоскости, что открывает широкие возможности для модификации структуры для манипулирования свойствами материала.

Нами был предложен метод, заключающийся в термической обработке оксида графита в среде жидкостей с высокой температурой кипения и протекающий с выделением газообразных продуктов, что приводит к образованию большого количества дырочных дефектов в графитовых слоях. В качестве таких жидкостей были выбраны серная и ортофосфорная кислоты [1]. Было изучено влияние времени и температуры обработки, а так же выбора кислоты на структуру, функциональный состав, а так же электрохимические свойства конечного продукта [2]. Обнаружено, что количественный функциональный состав образцов сильно зависит от параметров термолиза и может в определенной степени контролироваться путем подбора нужных температур и времен обработки, а так же пропорции кислот в смеси. Так же нами была проведена химическая модификация (галогенирование) с целью изменения физикохимических свойств материала. Полученные материалы изучены методами ИК- и КР-спектроскопии, а так же методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Изучение структуры и функционального состава полученных образцов углеродных материалов дало основание предполагать взаимодействие оксида графита с серной и ортофосфорной кислотами. На основании полученных данных был предложен механизм образования дырочных дефектов с привлечением методов квантовой химии и компьютерного моделирования. Предложенный механизм заключается в перегруппировке эпоксидных фрагментов с последующей окислительной деструкцией и декарбоксилированием.

[1]. A. V. Okotrub, N. F. Yudanov, V. A. Tur et al. // *Physica Status Solidi B*. 2012. V249, №12, pp. 2620-2624.

[2]. V.A. Tur, A.V. Okotrub, M.M. Shmakov et al. // *Physica Status Solidi B*. 2013. V250, №12, pp. 2747-2752.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА НА
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$**

Янкин А.М., Федорова О.М., Упоров С.А., Ведмидь Л.Б.
ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016
e-mail: am_yankin@mail.ru

По существующей теории смешанного электронно-примесного разделения фаз в оксидных вырожденных магнитных полупроводниках [1] эффект колоссального магнитосопротивления в фазах Руддлессдена-Поппера может быть связан с эффектом фазового расслоения, решающую роль в котором играет содержание кислорода в образце. Для выяснения условий, при которых эта теория верна, исследовано влияние температуры окислительного обжига, который определяет кислородную нестехиометрию образца, на магниторезистивные свойства соединения $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$.

Для синтеза данного соединения исходные компоненты Nd_2O_3 марки НдО-Е, SrCO_3 квалификации ос.ч. и Mn_2O_3 с чистотой $\geq 98\%$, взятые в эквимольных соотношениях, перемешивались в планетарной мельнице FRITSCH в среде этилового спирта, затем смеси прессовались в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1 мм и обжигались при температуре 1400°C в печи Nabertherm с точностью поддержания температуры $\pm 2^\circ$ в течение 96 часов. Образцы охлаждались с печью со скоростью 3° в минуту, в процессе охлаждения происходило их частичное окисление. Изменение кислородной нестехиометрии образцов достигалось путем дополнительного отжига при различных температурах: 900, 1000, 1100, 1200°C и закалки на воздухе от этих температур. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных соединений выполнен с помощью дифрактометра XRD-7000 фирмы Шимадзу, CuK_α -излучение, Ni фильтр, в диапазоне углов 20-70 по 2Θ с шагом 0,03 и выдержкой на каждой точке 2 сек. Магниторезистивные характеристики образцов $\text{NdSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ определены используя автоматизированную систему VSM CFS-9T-CVTI (Cryogenic Ltd, Великобритания). Исследования электропроводности выполнены на постоянном токе 1мА в ходе нагрева и последующего охлаждения со средней скоростью 0,45 К/мин, в нулевом магнитном поле и поле напряженностью 70 кЭ в диапазоне температур $T = 5 - 310$ К.

По данным РФА исходный образец имел тетрагональную структуру (пр.гр. $I4/mmm$) и следующие параметры элементарной ячейки: $a = 0,3854(1)$ нм, $c = 2,0083$ нм. После окислительных обжигов температурная зависимость параметров и объема элементарной ячейки носит нелинейный характер с минимальными значениями при 1000 и 1100°C : $a = 0,3845(2)$ нм и $c = 1,9951$ нм.

Исследования магниторезистивных характеристик выявили, что все изученные образцы демонстрируют сложные температурные зависимости полупроводникового типа. В присутствии внешнего магнитного поля наблюдается значительный отрицательный магниторезистивный эффект в широких температурных интервалах, достигающих величин 250 - 300 % для образцов подвергнутых дополнительному отжигу при 900 и 1000°C . Наблюдаемые эффекты, вероятно, связаны со значительными изменениями в электронной структуре и магнитного порядка изученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00042а.).

[1]. Нагаев Э.Л. // ФТТ. 1998. Т.40. № 11. С.2069-2073.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Al-Gd-ПМ

Упоров С.А., Быков В.А.

ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016

e-mail: segga@bk.ru

В последние десятилетия, благодаря уникальным физико-химическим свойствам и возможности практического применения, сплавы на основе алюминия Al-ПМ-РЗМ (ПМ = d-переходный металл, РЗМ = редкоземельный металл) все больше привлекают исследователей. Однако в литературе практически нет сведений о ряде теплофизических и технически важных характеристиках этих сплавов, таких как тепло- и электропроводность, теплоемкость и линейный (объемный) коэффициент термического расширения. Более того, известно, что многие свойства сплавов с сильным химическим взаимодействием компонентов нетривиальным образом зависят от концентрации и типа легирующих элементов.

Синтезированы методом электродуговой плавки и аттестованы стеклообразующие сплавы номинального состава $Al_{86}Gd_6ПМ_8$ (где ПМ = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ti, Zr, Mo, Ta). Для полученных образцов определены температуры фазовых и структурных превращений в режиме нагрева и последующего охлаждения методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора термического анализа STA 409 PC NETZSCH. Выявлены существенные, до 50-70 К эффекты переохлаждения точки ликвидус сплавов, что является характерным явлением для стеклообразующих систем.

Плотность сплавов при комнатной температуре определена методом гидростатического взвешивания. Температурные изменения плотности были учтены путем дополнительных измерений термического расширения образцов методом дилатометрии на приборе «Dil 402 C NETZSCH». Исследования температуропроводности и теплоемкости в кристаллическом состоянии был выполнены методом лазерной вспышки, используя прибор «LFA 457 MicroFlash™ NETZSCH». Используя экспериментально определенные величины плотности, термического расширения, теплоемкости и температуропроводности рассчитаны абсолютные значения теплопроводности изученных сплавов.

Для всех изученных образцов выявлено, что значения температуро-, теплопроводности и линейного коэффициента термического расширения существенно ниже чем величины характерные для чистого алюминия и сильно зависят от типа d-переходного элемента. Температурные зависимости теплопроводности демонстрируют нелинейное и немонотонное поведение.

Полученные результаты обсуждаются в рамках предположения о наличии направленных химических связей между компонентами сплава. Это сильное химическое взаимодействие и гибридизация электронов проводимости вызывает столь сильные изменения в механизме переноса тепла, и соответственно обуславливает низкую температуро- и теплопроводность изученных сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Свердловской области (проект № 13-02-96036).

**СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА,
СОСТОЯЩЕГО ИЗ ОРИЕНТИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И
ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ**

¹Федосеева Ю.В., ¹Булушева Л.Г., ¹Окотруб А.В., ¹Каныгин М.А., ¹Городецкий Д.В.,
²Пузырь А.П., ²Бондарь В.С.

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

³*Институт биофизики СО РАН, Красноярск, Россия*

e-mail: fedoseeva@niic.nsc.ru

Анизотропный композиционный материал, состоящий из углеродных нанотрубок (УНТ) и детонационных наноалмазов (НА), был получен в результате пропитки массива УНТ, ориентированных перпендикулярно подложке, водной суспензией НА в диметилсульфоксиде (ДМСО). Было проведено исследование структуры, электронного строения и полученного композиционного материала УНТ/НА комплексом методов оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии (ИК), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской спектроскопии поглощения (NEXAFS). Было установлено, что агломераты НА расположены на поверхности массива ориентированных УНТ и в межтрубочном пространстве массива. Из данных ИК и КРС спектроскопии было установлено, что в результате взаимодействия УНТ и НА в смеси воды и ДМСО произошло уменьшение количества функциональных групп на поверхности НА и очистка поверхности массива УНТ от аморфного углерода. С помощью методов РФЭС и NEXAFS спектроскопии было показано, что химическое взаимодействие между НА и УНТ в композиционном материале отсутствует. Было обнаружено, что автоэмиссионные характеристики композиционного материала сравнимы со свойствами НА. Наблюдалось явление электролюминесценции на поверхности композиционного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-31359).

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НОВОГО СЛОЖНОГО ОКСИДА $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$

Чупахина Т.И., Мельникова Н.В., Заболоцкая Е.В., Гырдасова О.И.
 ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219
 e-mail: chupakhina@yandex.ru

Практический интерес к оксидам гомологического ряда $\text{Sr}_{n+1}(\text{MnTi})_n\text{O}_{3n+1}$ возник в связи с обнаружением в перовскитах состава $\text{Sr}_2\text{MnTiO}_{6+\delta}$ ($n = \infty$) гигантских значений диэлектрической проницаемости ϵ [1]. В работе [2] описан оксид $\text{Sr}_3\text{MnTiO}_7$ ($n = 2$), приводятся его структурные характеристики и магнитные свойства. В настоящей работе представлены данные по синтезу и исследованию структуры и свойств нового оксида $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$, являющегося первым гомологом ряда.

Синтез сложных оксидов, содержащих титан, как правило, проводится по стандартной керамической технологии. Оксид $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ (образец I) получен при 1250°C (время отжига 15 ч). В качестве альтернативной методики была использована цитратная технология. Температура синтеза керамики на основе $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ (образец II) снижается до 1050°C , время синтеза – до 8 ч.

Кристаллохимические параметры керамических образцов I и II, свидетельствуют о небольшом сжатии октаэдров $(\text{Mn,Ti})\text{O}_6$ в плоскости ab (теоретическое значение расстояния $\text{Mn}^{4+}/\text{Ti}^{4+}-\text{O} = 0,196$ нм). Тем не менее, межатомные расстояния В-О соответствуют четырехвалентному состоянию Mn в системе, что подтверждается данными спектроскопии ЭПР. В работе [3] показано, что в структурах типа A_2BO_4 возможна корреляция между искажением координационных полиэдров AO_9 и значением ϵ . Длина связи Sr-O2b в $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$ точно соответствует сумме радиусов Sr^{2+} и O^{2-} , что свидетельствует о регулярности полиэдра. С точки зрения связи структура-свойство разупорядочение в додекаэдрах MO_9 может быть ответственным за возникновение колоссальной диэлектрической проницаемости в никелатах аналогичной структуры [4], имеющих искаженные полиэдры, и ее отсутствие в оксиде $\text{Sr}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$.

Анализ экспериментальных данных частотного поведения относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_r = \epsilon' - i\epsilon''$ образцов в ячейках с различными электродами (медными, усеребряными, графитовыми) показал, что значения диэлектрических констант $\epsilon' - i\epsilon''$ для изученных образцов меньше 100. Мнимые части диэлектрической проницаемости, характеризующие энергетические потери, возрастают при измерениях с использованием серебряных контактов, по сравнению с измерениями, в которых используются медные электроды, более, чем на порядок. Тот факт, что значения вещественной части диэлектрической проницаемости практически не зависят от вида контактов, еще раз указывает на то, что причины эффектов, связанных с появлением колоссальной диэлектрической проницаемости в оксидах с перовскитоподобной структурой, связаны, прежде всего, с особенностями параметров кристаллической (отклонением от идеальности) и электронной структуры материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 14-03-00103, 13-02-00633) и УрО РАН (проект № 12-У-3-1016).

- [1]. Preethi Meher. K. R. S., Varma K. B. R. //J. Appl. Phys. 2009. V.105. P. 034113.
 [2] Sharma I.B., Singh C., Singh D. // Journal of Alloys and Compounds. 2004. V.375. P.11.
 [3]. Shi Y-M., Hu Z.B., Hao Y-M. //Jurnal of Alloys and Compounds, 2011. V. 509. P. 1333.
 [4]. Krohns S. et al. //Applied Physics Letters **94**, 2009. P. 122903

**СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА И ЕГО
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

^{1,2}Шляхова Е.В., ^{1,2}Булушева Л.Г., ^{1,2}Окотруб А.В., ¹Федоровская Е.О.
¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
²НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090
e-mail: ShlyakhovaEV@niic.sbras.ru

Мезопористый углерод благодаря особенностям строения является привлекательным материалом для многих приложений, в том числе использования его в качестве электродного материала для суперконденсаторов [1]. Емкость двойного электрического слоя, образующегося на поверхности углерода, в первую очередь определяется его текстурными характеристиками, но введение атомов другого сорта в структуру может изменять свойства материала. Известно, что допирование азотом улучшает электрическую проводимость и донорно-акцепторные свойства материала [2]. В данной работе мы предлагаем простой и эффективный способ получения азотдопированного углеродного материала путем термического разложения ацетонитрила на поверхности наночастиц оксида кальция. Особенностью данного вида темплата является способ его получения: термолиз тартрата кальция в инертной атмосфере. Удаление наночастиц темплата воздействием разбавленной соляной кислоты приводит к образованию мезопористой структуры. Известно, что температура синтеза влияет на количество и на форму встраиваемого азота, так и на уровень графитизации наноструктурированного углерода.

Текстура материала представляется «смятыми», «дырявыми» графитовыми листами. Размер мезопор составляет 5-30 нм по оценке из данных микроскопии. Удельная поверхность полученного материала уменьшается с повышением температуры. Для 700°C и 900°C удельная площадь поверхности составляет 640 и 436 м²/г, соответственно, при это объем пор наоборот уменьшается. Электронное состояние атомов, составляющих структуру полученных материалов, было исследовано спектроскопическими методами анализа. Для оценки перспективности полученного вида углерода осуществлено измерение его электрохимических характеристик.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00884) и правительства РФ (стипендия СП-715.2012.1.)

[1]. H. Tamai, M. Kouzu, M. Morita, and H. Yasuda. // *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, 6 (10), p. A214-A217.

[2]. E. Frackowiak, G. Lota, J. Machnikowski, C. Vix-Guterl, and F. Béguin. // *Electrochimica Acta*, 2006, 51 (11), p. 2209–2214.

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СТРОЕНИЕ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ В СИСТЕМЕ
Cs₂MoO₄–Na₂MoO₄–MnMoO₄**

¹Юдин В.Н., ¹Золотова Е.С., ¹Солодовникова З.А., ^{1,2}Солодовников С.Ф., ¹Гудкова И.А.
¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

e-mail: yuvasilij@yandex.ru

Среди тройных молибдатов наиболее изучены соединения с трех- и четырехвалентными металлами, тройные молибдаты щелочных и двухвалентных металлов пока исследованы недостаточно. В данной работе изучены фазовые равновесия в системе Cs₂MoO₄–Na₂MoO₄–MnMoO₄. Образцы получали твердофазным синтезом и раствор-расплавной кристаллизацией и исследовали методами РФА и РСА. Триангуляцию субсолидусной области системы проводили методом сигнификантных точек [1]. В результате обнаружены тройные молибдаты состава CsNa₅Mn₃(MoO₄)₆ и Cs₄Na₁₀Mn₅(MoO₄)₁₂, проведена триангуляция системы в интервале температур 450–620°C. Субсолидусные фазовые равновесия представлены на рисунке. Темно-фиолетовые кристаллы CsNa₅Mn₃(MoO₄)₆ и Cs₄Na₁₀Mn₅(MoO₄)₁₂ получены кристаллизацией из раствора в расплаве Cs₂Mo₂O₇. Структура CsNa₅Mn₃(MoO₄)₆ ($a = 13.3659(3)$, $b = 13.6897(3)$, $c = 7.1692(2)$ Å, $\beta = 112.727(1)^\circ$, пр. гр. C2/c, $R = 0.0148$) близка к строению Na_{4–2x}Mn_{1+x}(MoO₄)₃ [2] типа аллюодита (Na, Ca)(Fe, Mn, Mg)₃(PO₄)₃. Кислородные октаэдры вокруг катионов Mn²⁺ и Na⁺ соединяются общими ребрами и гранями и далее по общим вершинам с тетраэдрами MoO₄ в трехмерный каркас с широкими каналами, параллельными оси c . Каналы заполнены катионами цезия, которые занимают свои позиции наполовину и имеют КЧ = 8. Показано, что вдоль каналов может осуществляться транспорт ионов натрия. Структура Cs₄Na₁₀Mn₅(MoO₄)₁₂ ($a = 13.8597(3)$, $b = 12.5719(2)$, $c = 28.4209(3)$ Å, $\beta = 90.097(1)^\circ$, пр. гр. P2₁/c, $R = 0.0392$) представляет новый структурный тип. Кислородные октаэдры вокруг катионов Mn²⁺ и Na⁺ соединяются между собой общими ребрами и далее по общим вершинам с тетраэдрами MoO₄ в сложный трехмерный каркас. В пустотах каркаса располагаются катионы цезия, имеющие КЧ = 10 и 11.

1. Cs₂MoO₄
2. Cs₂Mn₂(MoO₄)₃
3. MnMoO₄
4. Na_{1.26}Mn_{2.37}(MoO₄)₃
5. Na_{1.44}Mn_{2.28}(MoO₄)₃
6. Na_{1.62}Mn_{2.19}(MoO₄)₃
7. Na_{1.74}Mn_{2.13}(MoO₄)₃
8. Na_{3.0}Mn_{1.5}(MoO₄)₃
9. Na_{3.9}Mn_{1.05}(MoO₄)₃
10. Na₂MoO₄
11. Cs₃Na(MoO₄)₂
- S₁. CsNa₅Mn₃(MoO₄)₆
- S₂. CsNa₁₀Mn₅(MoO₄)₁₂

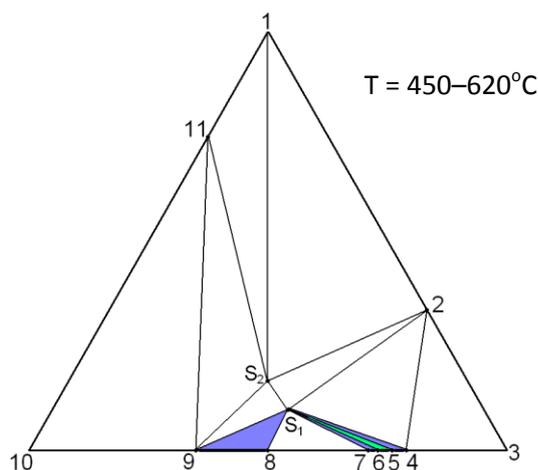


Рис. Триангуляция системы Cs₂MoO₄–Na₂MoO₄–

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-03-00298).

[1]. Niepel L., Malinovsky M. // Chem. zvesti. 1978. V. 32, № 6. P. 810.

[2]. Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А. и др. // ЖНХ. 1995. Т. 40, № 2. С. 305.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
ШПИНЕЛИ $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$**

¹Базуев Г.В., ¹Гырдасова О.И., ²Новиков С.И., ¹Николаенко И.В., ¹Чупахина Т.И.

¹ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

²ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990

e-mail: bazuev@ihim.uran.ru

Феррит никели и цинка состава $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ используется для поглощения электромагнитных волн в низкочастотном диапазоне (от единиц до сотен МГц). Создание и совершенствование радиопоглощающих материалов на основе ферритов в настоящее время ведется в основном путем разработки новых технологических приемов, а также путем изменения их состава и микроструктуры. В научной литературе в последние годы появились работы, в которых сообщается о модифицировании ферритов со структурой шпинели различного состава и назначения редкоземельными элементами. В данной работе сообщается о попытке ввести в состав феррита $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$ редкие земли и проанализировать их влияние на кристаллическое строение, морфологию образцов и свойства. В сообщении приведены результаты первого этапа исследований в этом направлении. В частности, разработано несколько низкотемпературных методов получения твердых растворов (ТР) на основе феррита никеля-цинка общего состава $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_{2-x}Ln_xO_4$, ($Ln = Nd, Tb, Yb, Lu$). Среди них - СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез), основанный на термообработке компактной смеси нитратов соответствующих металлов и лимонной кислоты ($C_6H_8O_7$) и метод разложения двойных оксалатов и формиатов. Методами рентгеновской дифракции, EDX и растровой электронной микроскопии исследованы фазовый состав и морфологические особенности керамических образцов. Установлены, что параметры элементарных ячеек образующихся фаз со структурой шпинели с ростом x возрастают, а их протяженность ограничена $0 \leq x \leq 0.05$. При больших значениях x появляются ортоферриты РЗЭ $LnFeO_3$ со структурой перовскита. Намагниченность полученных образцов при обычных температурах не достигает величин, характерных для незамещенной шпинели $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$, синтезированной по обычной керамической технологии из простых оксидов металлов. Температура Кюри для замещенных редкоземельными элементами образцов несколько выше характерной для шпинели $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_2O_4$. В результате измерений намагниченности $Ni_{0.75}Zn_{0.25}Fe_{2-x}Ln_xO_4$ ($Ln = Nd, Lu, Yb$) от приложенного магнитного поля и коэрцитивной силы H_c от содержания РЗЭ установлено, что изученные образцы наследуют характеристики, типичные для магнитомягких материалов с низкими значениями коэрцитивной силы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект РФФИ 13-03-96057-р_урал-а)

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО ЕВРОПИЕМ

Бакланова И.В., Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Булдакова Л.Ю.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
e-mail: baklanova_i@ihim.uran.ru

Из модификаций диоксида титана наибольшей фотохимической активностью обладает структура анатаза. Однако из-за большой ширины запрещенной зоны ($E = 3.2$ эВ) анатаз активен только в УФ диапазоне спектра и поглощает незначительную часть солнечного света. Повышение фотокаталитической активности диоксида титана и смещение ее в длинноволновый диапазон спектра может быть достигнуто путем его допирования по металлической и кислородной подрешеткам, а также изменением размеров и морфологии частиц, модифицированием их объемных и поверхностных свойств. Цель работы - исследование микроструктурных особенностей, оптических свойств и фотокаталитической активности при УФ и видимом облучении наноразмерных твердых растворов $Ti_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ ($x = 0.05; 0.1; 0.15$).

По оригинальной прекурсорной методике с использованием в качестве прекурсора $Ti_{1-x}Eu_x(OCH_2CH_2O)_{2-x/2}$ были получены исследуемые объекты с рыхлой слоистой структурой агрегатов на размер и морфологию, которых существенное влияние оказывает концентрация европия (III). При повышении концентрации Eu^{3+} происходит разрыхление текстуры, пластины расслаиваются и имеют тенденцию к хаотичной ориентации. Размеры образующих их кристаллитов варьируются в интервале 20-40 нм, а удельная площадь поверхности образцов составила 71 ($x = 0.05$), 80 ($x = 0.1$) и 67 m^2/g ($x = 0.15$). Анализ спектров поглощения в УФ и видимой области показал, что край полос поглощения претерпевает синее смещение при увеличении концентрации европия относительно спектра TiO_2 . Причём, если сдвиг края полосы поглощения в УФ область при $x = 0.05$ незначительный, то для концентрации 10 ат % - существенный. Поскольку синтезированные оксиды представляют собой агломераты микронного размера, полученные слипанием очень мелких инок, то синий сдвиг края полосы поглощения может быть приписан квантово-размерному эффекту. При увеличении концентрации европия (III) до $x = 0.15$ край полосы поглощения диоксида титана сдвигается в видимую область относительно $x = 0.1$. Наиболее вероятно, что при таких высоких концентрациях европий не только замещает титан, но и занимает позиции между узлами решётки. На рентгенограммах образцов не наблюдается дифракционных пиков, которые могут быть отнесены к примесным фазам. Предположение, что при высоких концентрациях допанта ионы Eu^{3+} занимают межузельные позиции в анатазной решетке диоксида титана, находит также подтверждение при анализе спектров комбинационного рассеяния света. Скорость окисления гидрохинона в присутствии $Ti_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$ при действии видимого света ниже, чем при УФ облучении, но также повышается с увеличением концентрации допанта. Наибольшей фотокаталитической активностью при облучении раствора гидрохинона видимым светом обладает образец с $x = 0.1$, для которого имеет место наибольший сдвиг края полосы поглощения в УФ область. Наблюдаемое явление, скорее всего, не связано с изменением значения ширины запрещенной зоны в диоксиде титана, допированного европием (III), а обусловлено размерами частиц, их микроструктурой и дефектностью, и как следствие большой удельной площадью поверхности материала, что обеспечивает хорошие сорбционные характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 13-03-00265-а и проекта Президиума РАН № 12-У-3-1009.

РАСТВОРНЫЙ ГЕТЕРОГЕННЫЙ СИНТЕЗ ОКСИДОВ

Ермакова Л.В., Лобачевская Н.И., Журавлев В.Д., Бамбуров В.Г.
 ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219
 e-mail: LarisaEr@ihim.uran.ru

Разработка методов получения неорганических материалов с управляемой морфологией и пористой структурой является актуальной и востребованной задачей современного материаловедения. В частности, при использовании диоксида титана в реакциях фотокатализа или сорбции наличие развитой поверхности существенно повышает функциональность такого материала. С точки зрения практического применения TiO_2 оптимальны следующие характеристики: сферическая микроморфология, развитая пористая структура микрочастиц и активность поверхности [1].

В настоящей работе синтезированы сферические микрочастицы диоксида титана методом горения с использованием различного вида горючего. Разновидность топлива и характеристики TiO_2 приведены в таблице:

Топливо	Диаметр микросфер, нм	Уд. поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
Глицин	483	5,5
Мочевина	492	59,6
ПВС	730	8,8

Исследование пористой структуры, а также вычисление объема пор и построение кривой распределения пор по размерам проводили по методу ВЖН (Micromeritics Gemini VII), результаты представлены на рисунке.

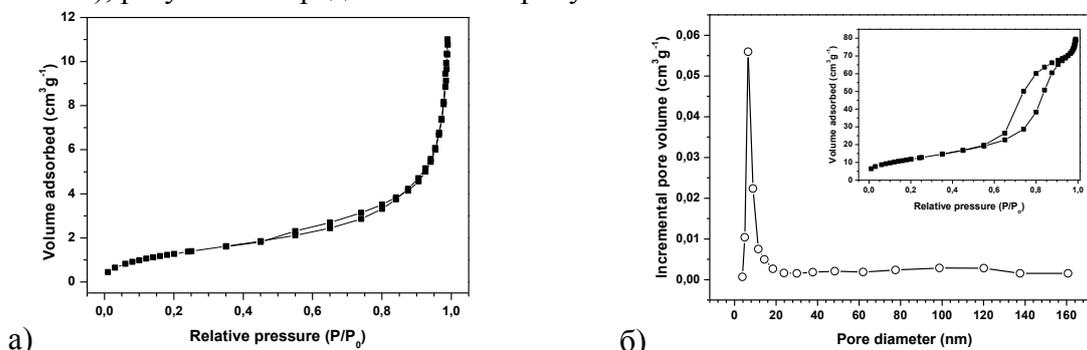


Рисунок. а) Изотермы адсорбции/десорбции для микросферического TiO_2 , полученного с глицином, б) график распределения пор по размерам для TiO_2 , полученного с мочевиной (во вставке – сорбционные изотермы).

Анализ данных показал, что при использовании мочевины микрочастицы TiO_2 обладают мезопористой структурой. Размер пор находится в интервале 3-25нм, общий объем пор микросфер составляет $0,125\text{см}^3/\text{г}$. В то время как синтез с глицином или ПВС не приводит к формированию пористой структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов фундаментальных исследований ОХМ РАН № 12-Т-3-1003 и Президиума УрО РАН № 12-И-3-2048.

[1]. Du L.-X., Jiang Z.-T., Li R. // Mater. Lett. 2013. V. 95. P. 17-20.

НАНОАМОРФНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ РЗЭ

^{1,3}Зуев М.Г., ^{2,3}Соковнин С.Ю., ²Ильвес В.Г., ¹Бакланова И.В., ¹Заболоцкая Е.В.,
³Журавлева Е.Ю.

¹ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

²ИЭФ УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016

³ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

e-mail: zuev@ihim.uran.ru

Получены люминофоры $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ и $\text{Ca}_2\text{Gd}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$, где δ – нестехиометрия по кислороду, в виде микро- и нанопорошков (НП). Аморфные НП получены методом радиационных технологий путем испарения поликристаллических мишеней указанного состава импульсным электронным пучком [1, 2]. В полученных образцах присутствуют ионы Eu^{3+} и Eu^{2+} . По данным ЭПР установлено, что в отличие от поликристаллов в НП сигнал от ионов Eu^{2+} не обнаруживается, вероятно, благодаря значительному взаимодействию $\text{Eu}^{2+} - \text{Eu}^{2+}$.

Обнаружена модификация колебательного спектра нанолюминофоров [3]. Обедняется плотность колебательных состояний: в ИК-спектрах НП состава $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ исчезают частоты ν_1 и ν_4 колебаний тетраэдров SiO_4 , а в образце $\text{Ca}_2\text{Gd}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ исчезает частота ν_4 . Происходит сдвиг частоты ν_3 в область более высоких частот. В КР-спектре НП состава $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ частоты ν_2 , ν_4 и ν_1 также сдвигаются в область более высоких частот. Наблюдается формирование связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Для НП образца состава $\text{Ca}_2\text{Gd}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$ происходит вырождение КР-спектра.

Увеличивается ширина запрещенной зоны силикатов при переходе от микро- к наносостоянию от 3.57 до 4.21 эВ (образцы $\text{Ca}_2\text{Y}_{6.4}\text{Eu}_{1.6}\text{Si}_6\text{O}_{26-\delta}$). В спектре свечения нанолюминофоров происходит уширение линий люминесценции. Из-за увеличения дефектности по кислороду люминофоры меняют цвет свечения с преимущественно красно-оранжевого (Eu^{3+} , микрообразцы) на синий с максимумом при $\lambda_{\text{em}} = 450$ нм (Eu^{2+} , НП).

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного проекта УрО РАН 12-М-23-2007 и Программы ОХНМ (проект 12-Т-3-1009).

[1]. Zuev M.G., P'ves V.G., Sokovnin S.Yu. //Изв. ВУЗ Физика. 2012. Т. 55, № 12/3. С. 223–226.

[2]. Зуев М.Г., Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г. //Межвуз. сб. науч. тр. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. Вып. 5. С. 104–111.

[3]. Зуев М.Г., Соковнин С.Ю., Ильвес В.Г., Бакланова И.В. //Химическая наука: современ. достижения и историч. перспектива. I Всерос. науч. Интернет-конф. с междунар. участием. Материалы конф. (Казань, 29 марта 2013 г.) Казань: ИП Синяев Д. Н. 2013. С.78–81.

ТВЕРДЫЕ ЛИТИЙ-ИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$

Ильина Е.А., Расковалов А.А., Антонов Б.Д.
 ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990
 e-mail: koksharova.zh@mail.ru

Одним из твердых электролитов, обладающих высокой литий-ионной проводимостью в сочетании с устойчивостью к металлическому литию, является недавно обнаруженное соединение $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) [1]. Данное соединение имеет две модификации кубическую и тетрагональную. В работах [2, 3] был сделан вывод о том, что получение высокопроводящей кубической фазы LLZ осуществимо только при введении какого-либо допанта. В данной работе изучена возможность стабилизации кубической фазы $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с помощью гетеровалентного допирования ионами алюминия по подрешетке циркония.

Золь-гель методом были синтезированы образцы состава $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$ ($y = 0,05 - 0,30$). С помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр Rigaku) установлено, что в серии $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$ после отжига при 1150°C получен только один однофазный состав кубической модификации с $y = 0,15$. При $y < 0,15$ присутствует примесь $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, а при $y > 0,15$ – LaAlO_3 и $\text{La}_2\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_4$.

Сопротивление полученных электролитов измеряли методом электрохимического импеданса с помощью измерителя LCR-819 в частотном диапазоне $0,012-100$ кГц. Проводимость системы значительно возрастает при увеличении содержания Al от $0,00$ до $0,05$, в результате перехода LLZ из тетрагональной модификации в кубическую (см. рис.). Изменение проводимости при $y < 0,15$ связано с уменьшением количества примеси $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Далее концентрационная зависимость выходит на плато, что, возможно, связано с перераспределением примесей.

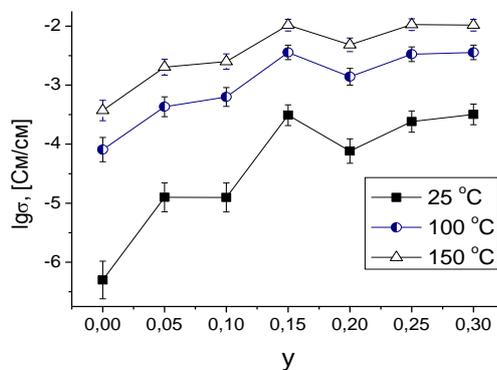


Рисунок. Изотермы общей проводимости образцов $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$ при различных температурах.

Таким образом, исследование электролитов $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{2-0,75y}\text{Al}_y\text{O}_{12}$ ($y = 0,05 - 0,30$) показало, что введение Al облегчает переход тетрагональной модификации LLZ в кубическую и способствует процессу спекания. Максимальная проводимость отмечена для электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1,89}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{12}$ ($3,4 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25°C).

Работа выполнена при поддержке программы ОХНМ РАН (проект № 12-Т-3-1007).

- [1]. Murugan R., Thangadurai V. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 7778–7781.
 [2]. Adams S., Rao R.P. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 1426–1434.
 [3]. Li Y., Han J., Wang C. // *J. Power Sources.* 2012. V. 209. P. 278–281.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$

Каймиева О.С., Морозова М.В., Буянова Е.С.
УрФУ, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, 620002
e-mail: kaimi-olga@mail.ru

Перовскитоподобные соединения являются перспективными электродными материалами, так как обладают необходимыми свойствами, такими как смешанный электронно-ионный характер электропроводности, пористость, сопоставимость значений КТР с электролитом.

Целью данной работы является получение, изучение структуры и физико-химических свойств твердых растворов с перовскитоподобной структурой общей формулы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, где $x = 0.1-0.4$, $y = 0.1-0.5$.

Соединения данного состава были получены с использованием стандартной керамической технологии и через жидкие прекурсоры. Синтез проводился многоступенчато. Конечная температура отжига составила 1000-1200°C. С повышением содержания висмута температура образования конечного продукта уменьшается. Образцы были аттестованы с помощью РФА. Определено, что формируются соединения с ромбоэдрической (Пр. гр. $R-3C$) или смеси ромбоэдрической и орторомбической (Пр. гр. $Pbnn$) структурой. Были рассчитаны параметры элементарной ячейки, проанализированы их концентрационные зависимости. Выполнен высокотемпературный рентгеновский анализ и построены графики зависимости параметров элементарной ячейки от температуры.

Для порошков изучаемых соединений определен размер частиц. Выполнено термогравиметрическое исследование ряда составов в температурном интервале 25-1000°C. Для дальнейшего изучения свойств порошки были спрессованы и спечены в брикеты. Морфологию поверхности и локальный энергодисперсионный анализ исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Доказано, что формируются однофазные пористые образцы со средним размером зерен 1-3 мкм. КТР образцов был найден с помощью дилатометрии и равен $11.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что вполне сопоставимо со значениями КТР электролитов ($10-13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Исследование электропроводности было проведено методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в интервале 800-200°C. По полученным годографам были построены температурные зависимости электропроводности в координатах $\lg(\sigma T) - 1000/T$. Определено, что с повышением содержания железа и висмута в образцах электропроводность понижается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №12-03-00953-а).

СЛОЖНЫЙ ИЗОМОРФИЗМ КАЛЬЦИЙ-ВАНАДИЕВЫХ ГРАНАТОВ

¹Лобачевская Н.И., ¹Ермакова Л.В., ¹Журавлев В.Д., ²Великодный Ю.А.,

¹Халиуллин Ш.М., ¹Бамбуров В.Г., ³Солодовников С.Ф.

¹ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

²Московский государственный университет, факультет химии

³ИНХ СОРАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: Lobachevskaya@ihim.uran.ru

Гранатами называют группу сложных оксидов, изоморфных природному ортосиликату $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Структура граната характеризуется наличием трех неэквивалентных кристаллографических подрешеток, которые обуславливают размерно-энергетическое предпочтение катионов к размещению в этих позициях.

Элементарная ячейка обладает кубической симметрией и содержит восемь формульных единиц $\{\text{C}_3\}[\text{A}_2](\text{D}_3)\text{O}_{12}$, где - {C}–додекаэдрические, [A]–октаэдрические, (D)–тетраэдрические позиции. Содержание в составе катионов неодинаковой степени окисления, а также ионов, обладающих собственными магнитными моментами, приводит к изменению магнитных, электрических и оптических свойств гранатов.

В работе [1] проведена систематизация изоморфизма в гранатах по типу расположения ионов в подрешетках: $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ отнесен к типу 2-3-4, возможность образования ванадий содержащих гранатов по типу 1-2-5 реализована на примере $\text{NaCa}_2\text{Me}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$. Определенный интерес вызывают катион-дефицитные гранаты, состава $\text{Ca}_{2.25+x}\text{Mn}_{2.25-x}\text{V}_3\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.75$), где ионы кальция находятся только в {C} положениях, ионы марганца (+2) в [A], а ионы ванадия в (D) [2]. Информации о гранатах, где в подрешетке (D) одновременно присутствуют ионы со степенью окисления +4 и +5 в литературе не обнаружено. Такие замещения могут влиять на изменение дефектности, а также степень окисления катионов в [A] подрешетке.

Целью исследования явилось – разработка метода синтеза сложных гранатов, позволяющего получать их при температурах 800-900°C, минимизировать возможность диссоциации и испарения как исходных веществ, так и продуктов синтеза. Кроме того, оценить пределы и вид ионных замещений в [A] и (D) подрешетках. Выполнен синтез замещенных кальциевых гранатов цитратным методом. Получен ряд гранатов составов: $\text{Ca}_{3-x}\text{Mn}_2\text{V}_{3-y}\text{Ge}_y\text{O}_{12}$, где $x = 0.5, 0.25$, а $0 \leq y \leq 1.5$. В качестве модельного выбран состав, где $y = 2.0$, и на его основе проведены замещения в окта-подрешетке. Образцы состава $\text{Ca}_3\text{MeFeVGe}_2\text{O}_{12}$, где Me - ионы железа, магния, цинка, кобальта, кадмия были однофазными и имели структуру граната. В случае совместного присутствия ионов марганца и железа однофазные образцы получены лишь при недостатке ионов кальция - $\text{Ca}_{2.83}\text{MnFeVGe}_2\text{O}_{12}$. При введении в состав ионов алюминия образцы со структурой граната удалось синтезировать для $\text{Ca}_3\text{AlFeVGe}_2\text{O}_{12}$ и $\text{Ca}_3\text{AlMgVGe}_2\text{O}_{12}$. Проведена кристаллохимическая аттестация всех синтезированных образцов, изучена их морфология и оценены электрические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов фундаментальных исследований ОХМ РАН № 12-Т-3-1003 и Президиума УрО РАН № 12-И-3-2048.

[1]. Воробьев Ю.П. Дефекты лазерных кристаллов и магнитной керамики. Екатеринбург: УрО РАН, 2006.

[2]. Красненко Т.И., Золотухина и др. // Неорганич. Матер. 1999. Т. 35, № 11. С. 1377-81 .

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹Ломанова Н.А., ^{1,2}Гусаров В.В.¹ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021²СПбГТИ (ТУ), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013

e-mail: natus@hotmail.ru

Материалы на основе компонентов системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляют интерес благодаря комплексу магнитных, электрических, оптических и фотокаталитических свойств: перовскитоподобный VFeO_3 является известным мультиферроиком, соединения $\text{V}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{V}_{25}\text{FeO}_{39}$ со структурами муллита и силленита, соответственно, в последние годы рассматривают как перспективные фотокатализаторы [1-3].

Синтез образцов проводили методом термообработки смеси гидроксидов в диапазоне 480-600°C, полученных обратным соосаждением нитратов висмута и железа (III) в растворе NH_4OH . Элементный состав образцов, определенный методом микроанализа (SEM/EDX), соответствовал стехиометрии VFeO_3 . Количественные соотношения по содержанию кристаллических фаз в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ определяли методом количественного высокотемпературного РФА. Изменения в образцах при термообработке исследовали методом дифференциальной-сканирующей калориметрии и термогравиметрии (DSC/TG), совместно с масс-спектрометрией.

Результаты проведенного исследования показали, что на образование и рост нанокристаллов в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ решающую роль оказывает температура перехода поверхности частиц в жидкоподобное состояние (плавление неавтономных фаз). Показано, что оптимальной температурной областью формирования наночастиц VFeO_3 является интервал 460–520°C. Уменьшение температуры синтеза наночастиц VFeO_3 возможно только при формировании исходной композиции с существенно большей степенью пространственного контакта компонентов. Оптимальным диапазоном температур для получения нанокристаллов $\text{V}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ является интервал 500-550°C. При более высоких температурах активизируется рост зерен вследствие увеличения скорости массопереноса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-12470 офи_м2).

[1]. Zhuoxuan Li, Yang Shen, Cheng Yang, Yuechuan Lei, Yuhan Guan, Yuanhu Lin, Dabo Liu, Ce-Wen Nana // J. Mater. Chem. 2013. A 1. P. 823.

[2]. Shishun Qi, Ruzhong Zuo, Yu Wang, Helen Wong Lai-Wa Chan // J. Mater. Sci. 2013. 48. P.4143.

[3]. Aiwu Sun, Huan Chen, Chunyan Song, Fang Jiang, Xin Wang, Yongsheng Fu // RSC Adv. 2013. 3. P. 4332.

[4]. Н.А.Ломанова, В.В.Гусаров // Журн. общ. хим. 2013. Т.83. №12. С. 1999

[5]. N.A.Lomanova, V.V. Gusarov // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2013. Т.4. №5. P. 696.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O} - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

¹Нечаев Г.В., ¹Резницких О.Г., ²Власова С.Г.

¹ИВТЭ УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20
²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
 г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
 e-mail: N_gregory@mail.ru

Ключевой проблемой в совершенствовании натриевых источников тока является разработка новых твердых электролитов, обладающих, помимо высокой натрий-ионной проводимости, такими характеристиками, как беспористость и повышенная механическая прочность. Совокупностью таких свойств обладают стеклообразные и стеклокристаллические твердые электролиты [1].

Нами изучены транспортные свойства натрий-итрий-силикатных стекол четырех составов: $35\text{Na}_2\text{O} - 5.3\text{Y}_2\text{O}_3 - 59.7\text{SiO}_2$ (1), $40\text{Na}_2\text{O} - 6.1\text{Y}_2\text{O}_3 - 53.9\text{SiO}_2$ (2), $45\text{Na}_2\text{O} - 6.8\text{Y}_2\text{O}_3 - 48.2\text{SiO}_2$ (3), $50\text{Na}_2\text{O} - 7.6\text{Y}_2\text{O}_3 - 42.4\text{SiO}_2$ (4) (мольные %). Соотношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{Y}_2\text{O}_3$ в составе было постоянным и составляло 6,65. По мнению авторов [2], данное соотношение является оптимальным с точки зрения транспортных свойств.

Синтезированные образцы представляли собой рентгеноаморфные бесцветные стекла. Образец 4 содержал ряд кристаллических фаз, главным образом $\text{Na}_3\text{YSi}_3\text{O}_9$ и Na_2SiO_3 . Температурные зависимости электропроводности стекол приведены на рисунке. Видно, что электропроводность возрастает по мере увеличения содержания Na_2O и Y_2O_3 в составе стекла.

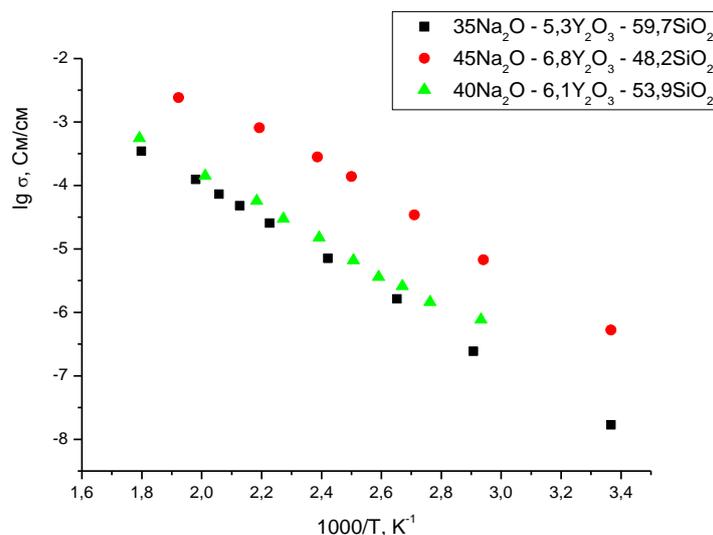


Рисунок. Температурные зависимости электропроводности исследованных стекол.

Лучший состав обладает электропроводностью $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ См/см при 300°C и 10^{-6} См/см при 25°C .

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 13-03-00341

[1]. Brian L. Ellis, Linda F. Nazar //Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2012. V. 16. P. 168-177

[2]. Alexander M.G. and Riley B. //Solid State Ionics. 1986. V.18-19. P. 478-482

СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5$

Пантюхина М.И., Вовкотруб Э.Г., Щелканова М.С.

ИВБЭ УрО РАН, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22, Екатеринбург, 620990

e-mail: m_amarillis@bk.ru

Известно, что гекса-оксометаллаты лития Li_7MO_6 ($M = \text{Nb}, \text{Sb}, \text{Ta}, \text{Bi}$), имеющие слоистую структуру типа CdI_2 , обладают высокой проводимостью по ионам Li^+ [1]. Поскольку ванадий относится к элементам V группы Периодической системы, для нас было интересным синтезировать фазу « Li_7VO_6 » и исследовать ее электрические свойства, так как в литературе сведения о ней отсутствуют.

Твердофазным синтезом было получено предполагаемое соединение « Li_7VO_6 ». Методом РФА установлен фазовый состав фазы « Li_7VO_6 ». На дифрактограмме предполагаемой фазы « Li_7VO_6 » наблюдали дифракционные максимумы соединения отсутствующего в картотеке PDF2. Данные пики были отнесены нами к фазе предположительного состава « Li_7VO_6 ». Кроме того, на дифрактограмме фазы « Li_7VO_6 » в небольшом количестве присутствовали принадлежащие второй фазе дополнительные рефлексы, отнесенные к Li_3VO_4 . В работе также получено хорошо известное в литературе соединение Li_3VO_4 . Методом РФА была установлена его однофазность.

Кроме того, с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) определено, что спектр фазы « Li_7VO_6 » близок по набору линий к КР-спектрам других гекса-оксометаллатов лития Li_7MO_6 ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$). Сильную полосу при 819 см^{-1} можно отнести к колебаниям короткой связи $\nu_s(\text{V} - \text{O})$.

Проведено сравнение электрических свойств полученных фаз « Li_7VO_6 », Li_3VO_4 и Li_8ZrO_6 . Годографы импеданса электрохимических ячеек $\text{Ag} | \text{Li}_8\text{ZrO}_6 | \text{Ag}$ и $\text{Ag} | \text{«Li}_7\text{VO}_6\text{»} | \text{Ag}$ имели вид, характерный для ионных проводников [2, 3]. Значения электросопротивлений для Li_3VO_4 совпадали с литературными данными [4]. Поскольку значения общего электросопротивления керамических образцов фазы Li_8ZrO_6 и фазы вероятного состава « Li_7VO_6 » в высокотемпературной области, а также вид их годографов были близки, было предположено, что процессы переноса заряда в этих керамических проводниках схожи. Для Li_8ZrO_6 , « Li_7VO_6 » зависимости электропроводности от обратной температуры состояли из двух линейных участков (высокотемпературного с меньшей энергией активации и низкотемпературного, с большей), которые разделялись участком в области температур с 689 - 709 К с резким изменением проводимости, которое возможно связано с разупорядочением литиевой подрешетки. Подобное поведение политерма электропроводности (скачек проводимости при температуре близкой 703 К) характерно для фаз всех известных членов ряда гекса-оксометаллатов лития Li_7MO_6 ($M = \text{Sb}, \text{Ta}, \text{Bi}, \text{Nb}$), Li_8MO_6 $M = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Sn}, \text{Pb}$ [1]. Для Li_3VO_4 проводимость заметно ниже. Она носит аррениусовский характер, без резких изменений. Доля электронной составляющей проводимости, измеренная поляризационным методом, для « Li_7VO_6 » составила менее 1% в интервале 473 – 873 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00405) и гранта научных проектов молодых ученых № 13-3-НП-508.

- [1]. Muhlhe C., Dinnebier R. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. №. 3. P. 874-881.
- [2]. Букун Н. Г., Укше А. Е., Укше Е. А. // Электрохимия. 29. С.110. (1993).
- [3]. Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. // Advan. Mat. V. 2. P. 132. (1990).
- [4]. A. Kazakopoulos O. Kalogirou // J Mater. Sci. V. 44 P. 4987 (2009).

**СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ КОМПОЗИТОВ
СТЕКЛООБРАЗНЫЙ LiPO₃/КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ZrO₂**

¹Першина С.В., ¹Расковалов А.А., ¹Антонов Б.Д., ²Денисова Т.А.
¹ИВТЭ УрО РАН, ул. С.Ковалевской/Академическая, 22/20, Екатеринбург, 620219
²ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620999
e-mail: Svpershina_86@mail.ru

Сегодня во всех развитых странах внимание учёных сфокусировано на разработки литий-ионных аккумуляторов с твердыми компонентами. И именно выбор твёрдого электролита (ТЭ) представляет большую трудность. Одним из ключевых направлений поиска таких ТЭ являются использование композиционных материалов. Исследования по данному направлению ведутся давно, но остаётся достаточно много неизученных моментов. Композиты на основе стеклообразного компонента являются принципиально новыми по сравнению с композитами, состоящими из двух кристаллических фаз, поскольку транспортные свойства стекол выше кристаллических их аналогов. Исходя из этого, ранее были изучены две системы со стеклообразным компонентом: LiPO₃/MgO [1] и LiPO₃/SiO₂ [2]. Данная работа является продолжением предыдущих исследований и направлена на установление зависимости проводимости композитов на основе аморфного LiPO₃ при гетерогенном допировании ZrO₂.

Композиты LiPO₃/ZrO₂ получены способом размягчения стекломассы при температуре ниже температуры стеклования на 30 °С, т.е. при 300 °С. Эксперименты по приготовлению искомым композитов показали, что даже при температурах ниже температуры кристаллизации часть стекла кристаллизуется. Вероятно, данный процесс связан с тем, что введенные частицы ZrO₂ способствуют кристаллизации LiPO₃. Поэтому искомые композиты получали по технологии, описанной в [1]. При этом порошок стекла с оксидом циркония тщательно гомогенизировали для максимальной поверхности контакта частиц в периодической мельнице мокрого помола FRITSCHE GmbH (Germany). При этом соотношение агатовые шары/продукт составляло 3/1, d_{шара}=10 мм, скорость помола – 750 об/мин. Уплотнение образцов осуществлялось в три этапа: сначала при статическом прессовании при давлении 150 МПа (плотность композита с 7,5 об.% ZrO₂ составила 62% от теоретической), а затем допрессовывали таблетку с помощью гидростатического прессования при 500 МПа (относительная плотность – 74%). Полученные образцы помещали в стальную конструкцию с фиксацией и выдерживали в печи при 300°С в течение 1 ч. с повышением нагрузки через 0,5 ч. (86 % от теор.).

Для измерения проводимости на переменном токе (диапазоне частот 25 Гц – 1 МГц, температурном интервале 25 – 300°С) на боковые грани образцов напыляли Pt. Температурные зависимости проводимости композитов в координатах Аррениуса имеют прямолинейный характер. Было установлено, что при введении инертной добавки в матрицу стекла наблюдается понижение проводимости. Так, проводимость при 45°С для стекла LiPO₃ и композита с 7,5 об.% ZrO₂ составляет 6×10⁻⁹ См/см и 7,7×10⁻¹⁰ См/см, соответственно.

Работа выполнена по программе поддержки интеграционных проектов УрО РАН. Проект № 12-И-3-2004.

[1] Andreev O.L. et al.//Solid State Ionics. 2012. V. 220. P. 12 - 17.

[2] Першина С.В., Расковалов А.А., Баталов Н.Н.//Сб. тезисов “Успехи химической физики”. 2013. Черноголовка. с. 221.

СИНТЕЗ НОВОГО НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА НИТРАТА КАЛИЯ- БАРИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕГО СТРУКТУРЫ

¹Рожков А.Ф., ²Кидяров Б.И., ³Первухина Н.В.

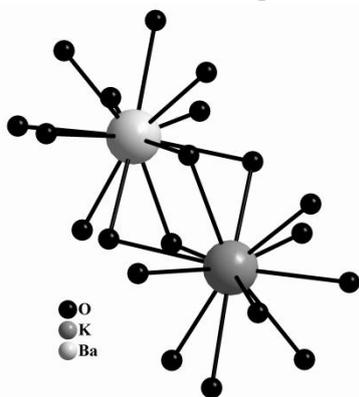
¹ИГМ СО РАН им. В.С. Соболева, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090

²ИФП СО РАН им. А.В. Ржанова, просп. Акад. Лаврентьева, 13, Новосибирск, 630090

³ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: rozhkov@igm.nsc.ru

Известно, что 1-1, 2-1 нитраты образуют несколько стабильных, или метастабильных нецентросимметричных (НЦС) фаз, кристаллы которых представляют интерес для оптоэлектроники [1-4]. В частности, при исследовании Р-Т- диаграммы KNO_3 выявлены ацентричные фазы C_{3v} , и C_{2v} [1]. В водно-солевой системе $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ образуются ацентричные фазы $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Т, Р23) [3], и KNO_3 [4]. В работе [5] сообщается о получении в этой системе ромбических кристаллов двойного нитрата $2\text{KNO}_3\cdot\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (KBN), которые по нашим данным являются ацентричными [4]. Поскольку при температурах $20\div 50^\circ\text{C}$ сростки этих кристаллов являются непрозрачными, мы провели их синтез при повышенных температурах $50\div 80^\circ\text{C}$ и получили прозрачные образцы НЦС неполярных кристаллов двойной соли $2\text{KNO}_3\cdot\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ с тетрагональной структурой D_{2d} ($I\bar{4}2m$). В данной работе представлены данные по рентгеноструктурному анализу кристаллов нитрата калия-бария. Соединение $2\text{KNO}_3\cdot\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ имеет каркасную структуру, ее основными строительными единицами являются 12-вершинники KO_{12} и BaO_{12} , которые связаны между собой ионами кислорода, рис. Длины связей К –



О и Ba –О лежат в интервале $2,852\text{--}3,047 \text{ \AA}$ и $2,886\text{--}2,921 \text{ \AA}$ соответственно, а. длины связей N – О – в интервале $1,249\text{--}1,252 \text{ \AA}$. Атомы азота расположены в пустотах указанных 12-вершинников.

Точечная симметрия кристаллов $2\text{KNO}_3\cdot\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ совпадает со структурой широко используемых нелинейно-оптических (НЛО) кристаллов KH_2PO_4 [4]. Оцененные лазерно-порошковым методом Куртца-Перри НЛО– восприимчивости кристаллов KBN и KDP близки между собой. Таким образом, новые НЛО – кристаллы KBN весьма перспективны для использования в нелинейной оптике, и для создания ВКР-лазеров [3]. Для получения прозрачных кристаллов ромбической фазы $2\text{KNO}_3\cdot\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ необходимы дальнейшие исследования ее кристаллизации из многокомпонентных водно-солевых систем [4].

Рис. Координационное окружение атомов Ba и K в структуре $2\text{KNO}_3\cdot\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

- [1]. Парсонидж Н., Стейвли Л. *Беспорядок в кристаллах*. Т.1. М.: МИР. – 1982. - 434 с.
- [2]. Binages–Vilau R., Calvet T. and Cuebas–Diartre M.A. *Crystallographic Review*. 2014. V.20. № 1. P.25 – 55.
- [3]. Zvereva P.G., Basiev T.T., Osiko V.V., Kulkov A.M., Voitsekhovskii V.N., Yakobson V.E. // *Optical Materials*. 1999. V.11, № 4. P. 315 – 334.
- [4]. Кидяров Б.И. Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.ф.-м.н.* Новосибирск. 2011. – 40 с.
- [5]. Невинчан О.М. Технология получения калия нитрата особой чистоты для оптических сред // *Автореферат диссертации на соискание ученой степени к.х.н.* М. 2013.– 25 с.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА СЛОЖНОГО СУЛЬФИДА В СИСТЕМЕ EuS- Ho_2S_3 - Ag_2S

Русейкина А.В.

ТГУ, ул. Семакова, 10, Тюмень, 625009.

e-mail: adeschina@mail.ru

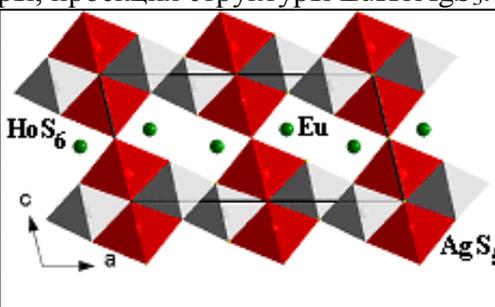
Впервые установлено, что в системе $\text{EuS-Ho}_2\text{S}_3\text{-Ag}_2\text{S}$ при соотношении $2\text{EuS}:1\text{Ho}_2\text{S}_3:1\text{Ag}_{2-x}\text{S}$ образуется сложный сульфид состава EuHoAgS_3 , имеющий две полиморфные модификации: высокотемпературную структурный тип (СТ) AgBiS_2 и низкотемпературную СТ BaErAgS_3 . Синтез соединения проводили двумя способами:

1. Сульфиды EuS , Ho_2S_3 получены из оксидов косвенным методом в потоке H_2S и CS_2 при 1300 К. Соединение $\text{Ag}_{1.985}\text{S}$ получено из элементарных Cu и S ампульным методом (строго стехиометрического состава Ag_2S не образуется, сульфидная фаза имеет состав $\text{Ag}_{1.99-1.97}\text{S}$). Смесь сульфидов в графитовом тигле помещали в кварцевый реактор, который вакуумировали, продували аргоном. Тигель нагревали индукционным воздействием в генераторе токов высокой частоты (ТВЧ), в течение 2 мин выдерживали вблизи температуры плавления при постоянном встряхивании. Момент плавления наблюдали визуально. Термообработку повторяли три раза. Образец отжигали в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле при 1170 К в течение 3 мес. По данным порошковой рентгеновской дифракции в образце кроме основной фазы EuHoAgS_3 (67%), есть фаза $(\text{Eu,Ho})_3\text{S}_4$ (33%). Соединение EuHoAgS_3 имеет моноклинную сингонию, пр.гр. $C12/m1$, СТ BaErAgS_3 с параметрами э.я.: $a = 17.1729(12)$, $b = 3.9367(3)$, $c = 8.2905(6)$ Å, $\beta = 103.9$. Кристаллическая структура имеет слоисто-блочное строение (табл.). Октаэдры HoS_6 и тригональные бипирмиды AgS_5 образуют трехмерную структуру с каналами, вмещающими ионы Eu . Одношапочные тригональные призмы EuS_7 образуют двумерные слои в плоскости b-a.

2. Сплавлением шихты EuS , Ho_2S_3 , Ag и S в соотношении $2\text{EuS}:1\text{Ho}_2\text{S}_3:1\text{Ag}_2\text{S}$ в графитовом тигле, находящемся в вакуумированной и запаянной кварцевой ампуле. Ампулу нагревали в электропечи до 1570 К и выдерживали 30 мин. Охлаждение проводили в режиме выключенной печи. Ампулу со спеченным образцом помещали в открытый кварцевый реактор, который вакуумировали и продували аргоном. Тигель нагревали индукционным воздействием в генераторе ТВЧ и в течение 4 мин выдерживали вблизи температуры плавления. Охлаждением из расплава получено соединение EuHoAgS_3 кубической сингонию, пр.гр. $Fm\bar{3}m$, СТ AgBiS_2 с параметрами э.я.: $a = 5.678$ Å. После отжига при 1170 К соединение EuHoAgS_3 изоструктурно BaErAgS_3 .

Таблица. Координаты атомов, тепловые параметры, проекция структуры EuHoAgS_3 .

Атом	x/a	y/b	z/c	$U, \text{Å}^2$
Ho	0.16463(34)	0	0.0840(14)	0.0138(27)
Eu	0.13439(27)	0	0.5663(11)	0.0046(21)
Ag	0.5109(6)	0	0.2089(8)	0.0611(39)
S(1)	0.3311(8)	0	0.1503(40)	0.014(7)
S(2)	0.6783(9)	0	0.3142(38)	0.005(10)
S(3)	0	1/2	1/2	0.024(9)
S(4)	0	0	0	0.067(14)



СЛОЖНООКСИДНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Русских О.В., Чумак Н.А., Остроушко А.А.

Уральский федеральный университет, пр. Ленина, 51, Екатеринбург, 620000

e-mail: olga.v.russkikh@mail.ru

В настоящее время неотъемлемой частью транспортных средств являются нейтрализаторы выхлопных газов, каталитические способы очистки газов все шире используются в промышленности. Для изготовления терموкаталитических устройств используются как сложнооксидные компоненты, так и металлы платиновой группы. В качестве сложнооксидных материалов используется допированный диоксид церия (структура типа флюорита). Данная работа сосредоточена на поиске материалов на основе диоксида церия, обладающих высокой каталитической активностью в реакции окисления углеродсодержащих веществ с целью уменьшения количества металлов платиновых групп при создании каталитического устройства.

В настоящей работе методом пиролиза полимерно-солевых (поливиниловый спирт, нитраты металлов) композиций [1] был проведен синтез сложнооксидных материалов $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($x = 0 - 0.4$; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Ag}$, а также $\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$) с окончательной термообработкой при 650°C (48 часов). Данный метод позволяет получить широкий круг наноразмерных оксидных материалов (в т.ч. нанесенных) с введением допантов, которое невозможно при реализации керамического метода.

Фазовый состав полученных сложнооксидных композиций был изучен методом РФА со съемкой на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, $2\theta = 20^\circ - 70^\circ$). Идентификация фаз проведена с использованием картотеки ICDD, расчет кристаллографических параметров проводили с помощью программы FullProf. Получен ряд твердых растворов, например при допировании CeO_2 ионами щелочных металлов (рисунок).

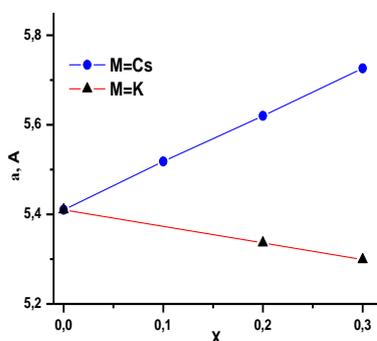


Рисунок. Параметр элементарной ячейки (a) твердых растворов $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (пр.гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$).

Измерения удельной поверхности образцов проводили с помощью анализатора TriStar 3020. Изучение морфологии полученных образцов – при помощи электронного микроскопа (AURIGA (CrossBeam, Carl Zeiss NTS)). Изучена каталитическая активность полученных образцов в реакциях окисления монооксида углерода и «реальной» сажи, образующейся при неполном сгорании топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки (базовые фундаментальные исследования ВУЗов, код проекта: 2343).

[1]. Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М. Синтез, свойства и применение катализаторов на основе модифицированных сложнооксидными композициями высокопористых ячеистых материалов. Пермь: ПГТУ, 2008. 204с.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВОГО АЛЛЮДИТОПОДОБНОГО ТРОЙНОГО МОЛИБДАТА $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$

^{1,2}Савина А.А., ^{3,4}Солодовников С.Ф., ⁵Белов Д.А., ¹Басович О.М.,
³Солодовникова З.А., ⁵Стефанович С.Ю., ⁵Лазорьяк Б.И., ^{1,2}Хайкина Е.Г.

¹ БИП СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047

² Бурятский государственный университет, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000

³ ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

⁴ Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

⁵ МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991

e-mail: alex551112@mail.ru

В результате изучения тройной солевой системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ нами выявлено промежуточное соединение $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$, строение которого близко к строению минерала аллюодита $(\text{Na,Ca})(\text{Fe,Mn,Mg})(\text{PO}_4)_3$ [1].

Пригодный для проведения РСА монокристалл $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ (формула определена в ходе расшифровки структуры) получен спонтанной кристаллизацией расплава образца, соответствующего составу $\text{Na}_9\text{Cs}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_9$ и нагретого до 550°C .

Структура $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ расшифрована в рамках пр. гр. $P\bar{1}$. В структуре атомы Мо координированы тетраэдрически, атомы цезия обладают КЧ = 10–12, атомы железа имеют октаэдрическую координацию, причем пятая их часть заселяет свои позиции совместно с атомами натрия. Остальные атомы Na имеют довольно искаженное кислородное окружение с КЧ = 5 или 6, которое варьирует от квадратно-пирамидальной до октаэдрической и тригонально-призматической. Не исключено, что некоторые положения атомов натрия могут быть заселены частично, откуда вытекает возможное отклонение состава соединения от стехиометрического: $\text{Na}_{25-3x}\text{Cs}_8\text{Fe}_{5+x}(\text{MoO}_4)_{24}$. В структуре пары сочлененных по ребрам октаэдров FeO_6 и $(\text{Fe,Na})\text{O}_6$ соединяются общими вершинами с MoO_4 -тетраэдрами в слои, параллельные плоскости (100). Слои связываются мостиковыми MoO_4 -тетраэдрами в трехмерный каркас, в пустотах которого расположены катионы цезия и натрия (рис.).

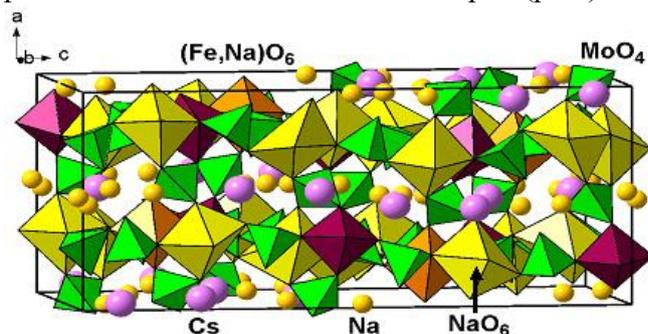


Рис. Общий вид структуры

Соединение протестировано методом ГВГ, отсутствие сигнала подтверждает данные РСА о центросимметричности структуры тройного молибдата. По данным ДСК $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ при 369°C претерпевает фазовый переход первого рода и плавится при 526°C . Выше температуры перехода наблюдается скачкообразное увеличение электропроводности

соединения. Близость кривых в цикле нагрев–охлаждение указывает на обратимость процесса. Значение проводимости при температуре 380°C достигает $2.42 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что позволяет рассматривать это соединение как перспективный объект для разработки новых материалов с высокой ионной проводимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 13-03-90738_мол_рф_нр, 13-03-01020, 14-03-00298)

[1]. Moore P.B. // Amer. Miner. 1971. V. 56, № 11–12. P. 1955.

КИНЕТИЧЕСКАЯ СХЕМА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ОБРАБОТКЕ СУЛЬФАТА ОКСОНЕОДИМА В ПОТОКЕ ВОДОРОДА

^{1,2}Сальникова Е.И., ²Ботвиньева К.А., ²Андреев О.В.

¹ФГБОУ ВПО «ГАУ Северного Зауралья», ул. Республики, 7, Тюмень, 625000

²ФГБОУ ВПО «Тюменский госуниверситет», ул. Семакова, 10, Тюмень, 625000

e-mail: elenasalnikova213@gmail.com

Оксосульфиды редкоземельных элементов (РЗЭ) Ln_2O_2S ($Ln = La - Lu$), Y активно изучаются как оптические материалы [1]. В [2] изучен твердый раствор $Gd_2O_2S:Nd^{3+}$, который может служить основой для создания оптической лазерной керамики.

Составлена кинетическая схема химических превращений при обработке сульфата оксонеодима $Nd_2O_2SO_4$ в потоке водорода в зависимости от температуры и продолжительности обработки (рис.). Схема отражает составы химических соединений, образующихся при обработке сульфата оксонеодима в потоке водорода при температурах в диапазоне 820-1320 К за промежуток времени до 5 часов.

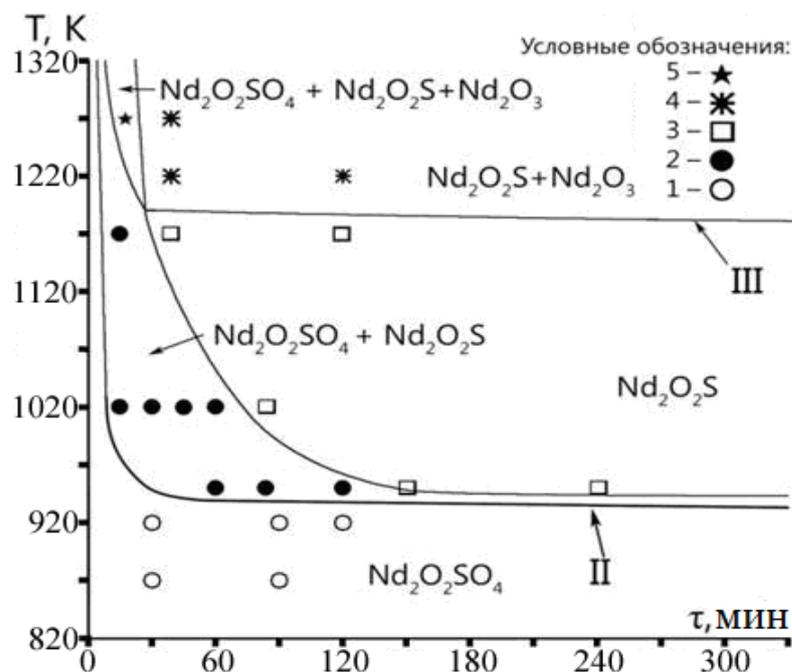


Рисунок. Кинетическая схема химических превращений при обработке сульфата оксонеодима $Nd_2O_2SO_4$ в потоке водорода. Составлены уравнения химических реакций: $Nd_2O_2SO_4 + 4H_2 = Nd_2O_2S + 4H_2O$; $Nd_2O_2SO_4 + H_2 = Nd_2O_3 + SO_2 + H_2O$.

Построенная схема позволяет определить температурно-временные параметры для получения гомогенного порошка оксисульфида неодима.

[1]. Супоницкий Ю.Л., Кузьмичева Г.М., Елисеев А.А. // Успехи химии. 1988. Т. LVII, Вып.3. С. 367 – 383.

[2]. Orlovskii Yu.V., Pukhov K.K., Polyachenkova M.V, etc. //Journal of Luminescence. V. 125. I. 1, 2007. P. 201 – 215.

СИНТЕЗ И СПЕКТРЫ КР ХЛОРОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ (IV)

Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.

ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990

e-mail: salyulev@ihte.uran.ru

Низкоплавкие расплавленные смеси хлоридов серы с хлоридами других элементов перспективны для применения в новых источниках тока и экологически чистых процессах получения благородных и редких металлов. Сера в соединениях с хлором может иметь различную валентность. Высшее (IV, для хлоридов) малоустойчивое уже при комнатной температуре валентное состояние серы стабилизируется при её вхождении в состав внешнесферных катионов SCl_3^+ в соединениях типа $[SCl_3]_k \cdot [M_mCl_n]$, где $M = Al, Sn, Zr, Nb, Fe, Au, Ir$ и др. [1, 2].

В настоящей работе проводился поиск новых хлорокомплексов. Так как у последних возможны различные стехиометрические составы, то в опытах варьировали мольно-долевые соотношения хлоридов серы и многовалентного элемента. Поскольку стабилизации высшего малоустойчивого состояния окисления серы способствуют, кроме координации и невысокой температуры, наличие сильного окислителя, взаимодействие соответствующих хлоридов исследовали в присутствии жидкого или газообразного Cl_2 при повышенных давлениях (до 60 атм). При этом серу совместно с соответствующим металлом (Be, In, V, Ti, Sn, Ge), хлоридом ($ZnCl_2, PbCl_2, GaCl_3, AlCl_3, HfCl_4$) или красным фосфором выдерживали на протяжении нескольких суток при 18–25°C в запаянных кварцевых ампулах с жидким безводным Cl_2 . В некоторых случаях производили дополнительный прогрев реагентов в течение 5–10 часов при 80–150°C. При указанных условиях элементарные вещества (S, P, Be, In и т. д.) быстро или постепенно хлорировались.

Образование ионных соединений типа $[SCl_3]_k \cdot [M_mCl_n]$, имеющих низкую растворимость в жидком хлоре, можно надежно и быстро фиксировать по появлению в спектрах КР твёрдых образцов характеристических полос входящих в их состав комплексных катионов SCl_3^+ и анионов $M_mCl_n^{k-}$ с помощью спектрометра “Renishaw U1000” (лазер мощностью 25 мВт, $\lambda = 514,5$ нм). В ходе неразрушающего контроля вещественного состава малоустойчивых соединений их КР-спектры регистрировали непосредственно через стеклянные стенки запаянных реакционных ампул с жидким Cl_2 .

С помощью спектроскопии КР исследованы *in situ* твердые и жидкие фазы, образующиеся в различных системах, содержащих хлориды серы.

Нами подтверждена нестабильность тетрахлорида серы при комнатной температуре даже в среде сильнейшего окислителя – жидкого хлора, поскольку в спектрах растворов присутствуют полосы только молекул SCl_2 и Cl_2 . Синтезированы по оригинальной методике несколько новых и известных соединений: $[SCl_3][BeCl_3]$, $[SCl_3][AlCl_4]$, $[SCl_3][GaCl_4]$, $[SCl_3][Ga_2Cl_7]$, $[SCl_3][InCl_4]$, $[SCl_3][Ti_2Cl_9]$, $[SCl_3]_2[SnCl_6]$, $[SCl_3]_2[HfCl_6]$, $[SCl_3][Hf_2Cl_9]$. Получены и систематизированы спектроскопические характеристики всех хлорокомплексов, содержащих пирамидальную группировку SCl_3^+ .

[1]. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nummer 9: Schwefel. Weinheim: Verlag Chemie, 1963. Teil B, Lief. 3. S. 1748.

[2]. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии / Вуз.–Акад. сб. науч. тр. Екатеринбург: УрФУ, 2012. Вып. 30. С. 107.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КР ПРОДУКТОВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $AlCl_3$ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В
СРЕДЕ БЕЗВОДНОГО ЖИДКОГО HCl**

Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.

ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990

e-mail: salyulev@ihte.uran.ru

Трихлорид алюминия образует с хлоридами большинства элементов разнообразные комплексные соединения. В среде расплавленных хлоридов щелочных металлов существуют комплексные анионы 2–3 различных типов: $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $(Al_3Cl_{10}^-)$. При застывании же расплавов, по данным многих исследователей, кристаллизуются двойные соединения только одного состава $M[AlCl_4]$ с $M = Cs-Li$ [1, 2], хотя сообщения об обнаружении комплекса $K[Al_2Cl_7]$ тоже имеются. Соединения $M[Al_2Cl_7]$, где M – крупный однозарядный органический катион хорошо известны. Комплексы типа $M[A_2\Gamma_7^-]$, где $A-Al, Ga$; Γ –галоген, образуются в родственных системах $MBr-AlBr_3$ и $MCl-GaCl_3$ ($M = Cs, Rb, K$) [1], для которых ионы вида $A\Gamma_4^-$ и $A_2\Gamma_7^-$ присутствуют и в расплавленных смесях. Обзор вышеприведенных результатов побудил нас провести дополнительные исследования продуктов взаимодействия $AlCl_3$ с хлоридами щелочных металлов при различных условиях с помощью прямого структурочувствительного метода – спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света.

Спектроскопические исследования сплавов $AlCl_3$ с хлоридами щелочных металлов подтвердили имеющиеся в литературе сведения о том, что при застывании расплавов соединения типа $M[Al_2Cl_7]$ не образуются. Тем не менее, остается возможность существования малостабильных (разлагающихся при нагревании еще в твердом состоянии) соединений типа $M[Al_2Cl_7]$ при невысоких температурах, когда имеются затруднения кинетического плана для образования комплексов.

Нами опробован новый способ синтеза хлорокомплексов алюминия, в котором возогнаный $AlCl_3$ и порошкообразный хлорид соответствующего щелочного металла ($CsCl, RbCl, KCl$ или $NaCl$) выдерживали совместно в течение двух-трех недель при комнатной температуре в запаянных кварцевых ампулах в среде безводного жидкого хлороводорода, в котором трихлорид алюминия хорошо растворим. Затем реакционные ампулы вскрывали в атмосфере гелия. После испарения жидкого HCl солевые образцы, перемещенные в сухом боксе в атмосфере азота в стеклянные микроюветы, анализировали под микроскопом марки “Leica DMLM” спектрометра “Renishaw U1000” (Ar^+ –лазер мощностью 25 мВт, объективы $\times 20, \times 50$).

В спектрах КР гетерогенных образцов на различных микроучастках нами зафиксированы полосы только твердого $AlCl_3$ (308, 257, 197, 171 и 119 cm^{-1}) и анионов $AlCl_4^-$ (~488, 355, 190, 183 и 128 cm^{-1}) тетрахлоалоуминатов $M[AlCl_4]$. Полос комплексного аниона $Al_2Cl_7^-$ (~430, 310, 160, 100 cm^{-1}) не обнаружено. Таким образом, в среде безводного жидкого HCl при комнатной температуре трихлорид алюминия взаимодействует химически с хлоридами цезия, рубидия, калия и натрия, образуя на поверхности их частиц хлорокомплексы только одного состава $M[AlCl_4]$. Колебательные частоты последних нами систематизированы.

Новые данные дополняют имеющиеся [1, 2] о типе хлорокомплексов и условиях их образования в бинарных системах $AlCl_3-MCl$ (M – щелочной металл).

[1]. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник /Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Металлургия. 1977. Ч. 1. 416 с.

[2]. Reich P., Müller D., Blumenthal G. //Z. Naturforsch. 1990. Bd. 45B, № 3. S. 344.

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННОГО ЛИТИЙ-НИКЕЛЕВОГО ФОСФАТА LiNiPO_4

¹Семенова А.С., ¹Келлерман Д.Г., ²Саляева М.А., ²Урусова Н.В., ³Вовкотруб Э.Г.

¹ИХТТ УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Первомайская 91

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Ленина 51

³ИБЭХ УрО РАН, 620219, Екатеринбург, Академическая 20

e-mail: semenova@ihim.uran.ru

Металлофосфаты лития LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) с упорядоченной структурой оливина являются перспективными катодными материалами для химических источников тока, а кроме того обладают значительным магнитоэлектрическим эффектом. Как катодные, так и магнитоэлектрические характеристики материалов зависят от совершенства кристаллической структуры и в частности от концентрации anti-site дефектов и могут изменяться в зависимости от условий синтеза и выбора допирующего элемента. В настоящей работе приводятся результаты изучения магнитных свойств LiNiPO_4 , синтезированного в различных условиях, а также фосфата, допированного ванадием. Измерения проводились с помощью магнитометра VSM-5T (Cryogenic Ltd).

LiNiPO_4 , как и другие металлофосфаты этой серии, при низких температурах является коллинеарным антиферромагнетиком, а выше T_N восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса. Показано, что присутствие ионов никеля на позициях лития увеличивает значение эффективного магнитного момента (Рис.-кривая

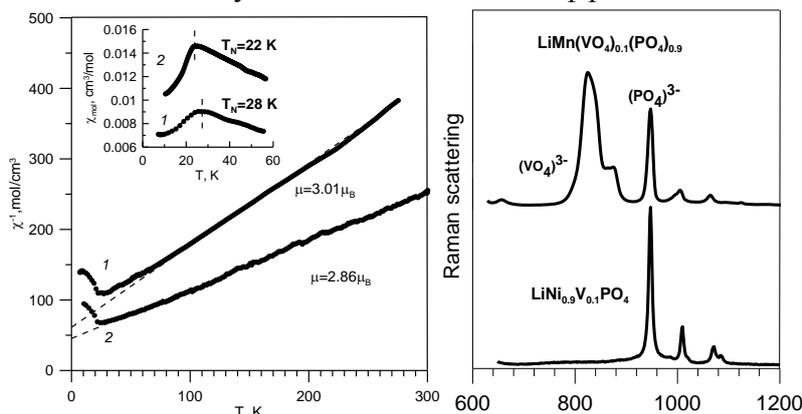


Рис. Магнитная восприимчивость

LiNiPO_4 с различной концентрацией дефектов;

это происходит в LiMnPO_4 [1]. Сделанный вывод хорошо согласуется с результатами, полученными методами колебательной спектроскопии (ИК, КР)- Рис.2, которые показали, что в спектрах допированного литий-марганцевого фосфата присутствуют колебания, относящиеся к ортогруппе $(\text{VO}_4)^{3-}$, а в спектрах LiNiPO_4 с тем же содержанием ванадия они отсутствуют.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 13-03-00135-а) и Президиума УрО РАН (Программа №12-П-3-1003)

[1]. D.Kellerman, N. Medvedeva, N. Mukhina, A. Semenova, I. Baklanova, L. Perelyaeva, V. Gorshkov //Chemical Physics Letters 2014, V.591, P. 21-24

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ДВОЙНОГО КОБАЛЬТИТА $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{CoO}_2$**

¹Семенова А.С., ²Горшков В.С., ¹Келлерман Д.Г., ¹Меркулов О.В.
¹ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
²ООО «ЭЛИОНТ», Екатеринбург
e-mail: semenova@ihim.uran.ru

Развитие альтернативных способов преобразования энергии требует поиска новых материалов. Большие успехи, достигнутые в создании химических источников тока (аккумуляторов, топливных элементов и т.д.), термоэлектрических преобразователей энергии связаны именно с совершенствованием материалов, используемых в качестве катодов, анодов, электролитов, мембран. Существуют соединения, перспективные для применения, как в качестве катодов, так и термоэлектриков. Это кобальтиты щелочных металлов ACoO_2 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Переменная валентность ионов кобальта и наличие чередующихся слоев щелочного и переходного элементов в структурах рассматриваемых соединений, способствуют не только возможности обратимой деинтеркаляции-интеркаляции ионов щелочного металла, необходимой для катодного материала, но и особым электронным характеристикам, создающим условия для сосуществования высоких значений термо-эдс с хорошей проводимостью.

Двойной литий-натриевый кобальтит $\text{Li}_{0.42}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_2$ (LNCO) является полифункциональным материалом, однако не представляет специального интереса как катодный материал для литий-ионных химических источников тока, поскольку синтез его довольно сложен, а хорошо известный и широко применяемый LiCoO_2 (LCO), а особенно его современные никель-, марганец-, и алюминий-замещенные производные обладают гораздо лучшими электрохимическими характеристиками и освоены в массовом производстве [1,2]. Тем не менее, интерес к электрохимическим исследованиям слоистых модификаций A_xCoO_2 присутствует [3,4] и объясняется тем, что они могут в той или иной мере рассматриваться как модельные вещества для LCO. Результаты таких исследований имеют значение для выяснения деталей структуры и свойств, как самого LCO, так и твердых растворов на его основе.

В данной работе проведено комплексное изучение магнитных, термоэлектрических свойств в температурном интервале 70-700К, а также электрохимическое исследование двойного литий-натриевого кобальтита. Показано, что LNCO является полупроводником р-типа ЧС высоким уровнем значений термо-эдс. Одновременное увеличение проводимости и коэффициента Зеебека в области температур 300-800К объяснено образованием микронеоднородных областей и изменением стехиометрии двойного кобальтита. Обнаружено, что в электрохимическом процессе на первом цикле натрия и литий удаляются практически полностью, при дальнейшем циклировании происходит внедрение только лития.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума УрО РАН (Программы №12-П-3-1003, №12-М-23-2032)

1. M. Stanley Whittingham. Lithium Batteries and Cathode Materials // Chem. Rev. 2004, 104, 4271-4301
2. M. Stanley Whittingham. Materials Challenges Facing Electrical Energy Storage // MRS Bull. 2008, 33, 411-420.
3. R. Berthelot, D. Carlier, M. Pollet, and C. Delmas. Study of a new lamellar LiCoO_2 polytype // 217th ECS Meeting, Vancouver, Canada. April 25-30, 2010. Abstract #657.
4. D. Carlier, L. Croguennec, G. Ceder, M. Ménétrier, Y. Shao-Horn, and C. Delmas. Structural Study of the $\text{T}\#2\text{-Li}_x\text{CoO}_2$ ($0.52 < x \leq 0.72$) Phase. // Inorg. Chem., 2004, 43 (3), 914-922.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДОПИРОВАНИЯ ПО *A*- И *B*-ПОДРЕШЁТКАМ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$

Скутина Л.С., Иванов И.Л., Киселев Е.А., Филонова Е.А.

ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

e-mail: Lubov.Skutina@yandex.ru

Исследования функциональных материалов на основе сложных оксидов со структурой двойного перовскита A_2BMoO_6 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{B} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}$) в настоящее время являются весьма актуальными, так как подобные материалы нашли применение в качестве анодов среднетемпературных топливных элементов. Цель настоящей работы заключается в оптимизации целевых свойств сложного оксида $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ путём допирования по *A*-подрешётке барием и по *B*-подрешётке цинком.

Синтез сложных оксидов состава $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMoO}_6$ ($x = 0.0; 0.25; 0.5; 0.75; 1.0; 1.25; 1.5; 1.75; 2.0$) и $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Zn}_y\text{MoO}_6$ ($y = 0.25; 0.5; 0.75; 1.0$) проведён методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Стехиометрические количества металлического цинка, SrCO_3 , BaCO_3 и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ были растворены в разбавленной HNO_3 и затем смешаны с водным раствором $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. После добавления раствора поливинилового спирта раствор был выпарен до образования порошка, который затем прокален в три стадии по 24 часа при 1173, 1273 и 1373 К. Заключительный отжиг проводили при 1373 К в течение 48 часов с последующей закалкой на комнатную температуру. Рентгенографические исследования образцов были проведены на дифрактометре Inel Equinox 3000, снабжённом высокотемпературной приставкой HDK S1 (Edmund Buechler GmbH). Уточнение параметров кристаллической структуры образцов было проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда с использованием программы *Fullprof*.

Образцы $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMoO}_6$ при 298 К в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.25$ обладали перовскитоподобной тетрагональной решёткой, изоструктурной $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$, тогда как в интервале составов $0.25 < x \leq 2.0$ образцы обладали кубической решёткой, изоструктурной $\text{Ba}_2\text{NiMoO}_6$. На основании анализа концентрационных зависимостей параметров и объёма элементарной ячейки показано, что замещение стронция на барий в $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{NiMoO}_6$ приводит к увеличению ячейки, обусловленное размерным эффектом. Анализ температурных зависимостей параметров и объёма элементарной ячейки $\text{Sr}_{1.75}\text{Ba}_{0.25}\text{NiMoO}_6$ позволяет сделать вывод о наличии кристаллоструктурного перехода из тетрагональной в кубическую структуру при температуре 380 К, что ниже температуры перехода (508 К) для $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$.

Расчёты параметров элементарной ячейки образцов $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Zn}_y\text{MoO}_6$ позволили установить, что при 298 К образцы изоструктурны граничным $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ и $\text{Sr}_2\text{ZnMoO}_6$ и обладают тетрагональной структурой. Анализ концентрационных зависимостей объёма элементарной ячейки при 298 К для ряда $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Zn}_y\text{MoO}_6$ позволяет сделать вывод, что допирование $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ по подрешётке никеля цинком приводит к увеличению объёма элементарной ячейки в результате размерного эффекта. Установлено, что для образцов $\text{Sr}_2\text{Ni}_{1-y}\text{Zn}_y\text{MoO}_6$ температура кристаллоструктурного перехода из тетрагональной в кубическую фазу повышается с увеличением содержания цинка: для образца $y=0.25$ - при $T = 540$ К, для образца $y = 0.5$ - при $T = 570$ К, для образца $y = 0.75$ - при $T = 640$ К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 13-03-00065.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ КОБАЛЬТИТОВ БАРИЯ СОСТАВА $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$

Урусова А.С., Рудик В.В., Аксенова Т.В., Черепанов В.А.
ФГАОУ ВПО УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002
e-mail: anastasiyapodzorova@yandex.ru

Соединения с перовскитоподобной структурой в настоящее время вызывают повышенный интерес, благодаря уникальным физико-химическим свойствам. Перспектива использования данных соединений в качестве материалов электродов высокотемпературных топливных элементов и катализаторов дожига выхлопных газов, ставит задачи по оптимизации условий их синтеза и комплексному изучению свойств. Данная работа посвящена изучению кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии частично замещенных кобальтитов бария $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$, с $0.1 \leq x \leq 0.4$, $0.1 \leq y \leq 0.2$.

Образцы для исследования были получены по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Отжиг образцов проводили при температуре 1123–1373 К на воздухе с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. По результатам РФА, установлено, что однофазные сложные оксиды $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ образуются в интервале составов $0.1 \leq x \leq 0.4$. Дифрактограммы однофазных твердых растворов $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ были проиндексированы в рамках кубической ячейки, пространственная группа $Pm\bar{3}m$.

Подобно незамещенным $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$, кристаллическая структура оксидов $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ была описана в рамках кубической ячейки, пространственная группа $Pm\bar{3}m$. При введении никеля в подрешетку кобальта в $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ наблюдается монотонное увеличение параметров и объема ячеек твердых растворов $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$, что связано с размерным эффектом. Замещение ионов кобальта ($r_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}} = 0.75/0.67 \text{ \AA}$, к.ч. = 6) большими по размеру ионами никеля ($r_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}} = 0.83/0.74 \text{ \AA}$, к.ч. = 6), приводит к постепенному увеличению длины связи В-О и, как следствие, - к увеличению размеров элементарной ячейки.

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ изучали методом термогравиметрического анализа как функцию температуры (в интервале 298 – 1373 К) на воздухе. Абсолютные значения кислородного индекса δ для $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ определяли методом прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке при 1273 К и методом йодометрического титрования, на образцах медленно охлажденных до комнатной температуры. Результаты определения абсолютной нестехиометрии, полученные в двух параллелях, оказались воспроизводимыми. При постепенном замещении кобальта на иттрий и никель в $\text{BaCo}_{1-x-y}\text{Y}_x\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ содержание кислорода в рамках кубической структуры монотонно уменьшается.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ
№ 13-03-00958 а*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ТВЁРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АНОДОМ НА ОСНОВЕ $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$

Гилёв А.Р., Скутина Л.С., Филонова Е.А., Вылков А.И.

ФГАОУ ВПО Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

e-mail: Elena.Filonova@urfu.ru

В качестве альтернативы традиционному никелевому аноду для среднетемпературных топливных элементов с электролитом на основе Sr, Mg-допированного галлата лантана в настоящее время предлагается использовать сложные оксиды со структурой двойного перовскита на основе молибдата стронция.

В настоящей работе были проведены сборка и аттестация ячеек, реализующих плоскую модель твёрдооксидного топливного элемента с катодом из $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, с анодом из $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$, с электролитом $\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{2.85}$ и с высокотемпературным стеклом в качестве герметизирующего агента.

Равновесное значение ЭДС ячейки $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3/\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{2.85}/\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ при 1123 К составило 1179 мВ, что составляет 99.3% от теоретического значения. Наибольшее значение максимальной удельной мощности ячейки наблюдалось при наибольшей температуре аттестации элемента 1123 К и составило 38.39 мВт/см². Было обнаружено, что значение удельной мощности при 1123 К значительно меньше ожидаемого, вероятно, по причине того, что данная топливная ячейка не обладает долговременной стабильностью из-за химического взаимодействия катода с электролитом, так как при обновлении катода мощность топливного элемента восстанавливалась приблизительно на 90% от первоначальной.

Для решения проблемы химического взаимодействия катода с электролитом между ними был использован защитный слой допированного самарием диоксида церия $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.6}$. Удельная мощность ячейки при 1273 К возросла с 56.4 мВт/см² до 61.7 мВт/см². Это свидетельствует о том, что достигнут существенный прогресс в плане уменьшения химического взаимодействия катода и электролита. Таким образом, топливный элемент $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3/\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2/\text{La}_{0.88}\text{Sr}_{0.12}\text{Ga}_{0.82}\text{Mg}_{0.18}\text{O}_{2.85}/\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ был признан более пригодным для долгосрочных испытаний по сравнению с аналогичным элементом без защитного слоя диоксида церия. Равновесное значение ЭДС ячейки при 1123 К – 859.6 мВ, что составляет 72.4% от теоретического значения. Такое значение ЭДС ячейки указывает или на удовлетворительную степень герметичности ячейки, или на проблемы с электродами. Во втором случае наблюдались бы крайне низкие значения удельной мощности ячейки, определенной посредством измерения ее вольтамперной характеристики. Однако результаты экспериментальных исследований это не подтверждают. Для дальнейшего увеличения удельной мощности топливной ячейки необходимо обеспечить высокую степень герметичности ячейки, сохранив остальные ее характеристики. Применение высокотемпературного стекла не всегда дает воспроизводимые результаты, т.к. часто наблюдается, что при герметизации ячейки или стекло не достаточно нагрето, и тогда ячейка негерметична, или достаточно нагретое стекло как глазурью покрывает электроды ТОТЭ. Поэтому требуется проведение специальных исследований направленных на поиск высокотемпературного герметика, который должен обладать целевыми свойствами и химической и термической совместимостью с другими компонентами ТОТЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 13-03-00065.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ИОНОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ СЕРЕБРА, ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

^{1,2}Котова И.Ю., ^{3,4}Солодовников С.Ф., ^{1,2}Хайкина Е.Г., ³Солодовникова З.А.,
⁵Белов Д.А., ⁵Стефанович С.Ю.

¹ БИП СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047

² Бурятский государственный университет, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000

³ ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

⁴ Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

⁵ МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991

e-mail: egkha@mail.ru

Изучено фазообразование в субсолидусной области систем $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{-AMoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A - \text{Co, Mn, R} - \text{Al; A} - \text{Mg, Co, R} - \text{Cr, Fe}$) и получены две группы изоструктурных тройных молибдатов составов $\text{Ag}_{1-x}\text{A}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{AgA}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$.

Показано, что фазы переменного состава $\text{Ag}_{1-x}\text{A}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ относятся к структурному типу NASICON (пр. гр. $R\bar{3}c$). Определены параметры элементарных ячеек тройных молибдатов данного семейства и прослежено влияние состава образцов на их кристаллографические характеристики.

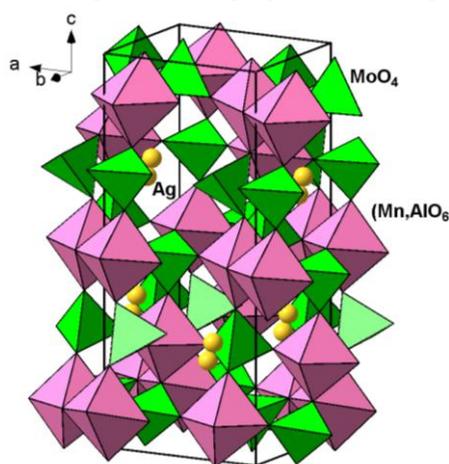


Рис. Общий вид структуры $\text{AgMn}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_5$.

Спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве димолибдата серебра получены монокристаллы соединений $\text{AgMn}_3\text{Al}(\text{MoO}_4)_5$ и $\text{AgMg}_3\text{Cr}(\text{MoO}_4)_5$ и методом РСА определено их кристаллическое строение (табл.). Установлено, что рассматриваемые фазы изотипны $\text{NaMg}_3\text{In}(\text{MoO}_4)_5$ [1]. Все атомы располагаются в общих положениях. Тетраэдры MoO_4 и тройки соединенных по ребрам $(\text{Mn, Al})\text{O}_6$ - или $(\text{Mg, Cr})\text{O}_6$ -октаэдров объединены общими вершинами в трехмерный каркас (рис.). В больших пустотах каркаса расположены катионы серебра, имеющие короткие расстояния Ag-Ag 0.747 Å (MgCr) или 0.863 Å (MnAl) и неопределенную координацию (3 коротких и 3–5 более длинных связи Ag-O).

Кристаллоструктурные данные $\text{AgA}_3\text{R}(\text{MoO}_4)_5$ (пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 2$)

AR	Параметры элементарной ячейки						R
	a, Å	b, Å	c, Å	α, град	β, град	γ, град	
MnAl	6.9650(1)	7.0320(1)	17.9193(3)	87.701(1)	87.422(1)	79.305(1)	0.023
MgCr	6.8899(3)	6.9598(3)	17.7070(7)	88.002(1)	87.301(1)	78.849(1)	0.020

Изучение электрофизических свойств представителей обеих структурных групп показало, что их электропроводность достигает значений $10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при достаточно низкой энергии активации, что близко к соответствующим характеристикам известных ионных проводников.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-01020).

[1]. Клевцова Р.Ф., Васильев А.Д. и др. // ЖСХ. 1993. Т. 34, № 5. С. 147.

СЕКЦИЯ С

«Приборы и техника термодинамических исследований»

**ПЛОТНОСТЬ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ РАСПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА,
КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И МЕДИ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР**

¹Хайрулин Р.А., ^{1,2}Абдуллаев Р.Н., ¹Станкус С.В.
¹ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск
²НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск
e-mail: gamma@itp.nsc.ru

Термические свойства жидких железа, кобальта, никеля и меди исследовались в течение длительного времени и в большом количестве работ, однако результаты многих измерений плохо согласуются между собой. Особенно это относится к термическому коэффициенту объемного расширения (ТКОР) расплавов, данные по которому, например, для никеля, отличаются более чем в два раза [1, 2]. Одним из источников ошибок в подобных исследованиях может служить образование пузырьков растворенного газа на поверхности раздела тигель-расплав, что, как правило, приводит к существенному увеличению измеренного значения ТКОР (с ростом температуры увеличиваются геометрические размеры газовых включений, вследствие чего уменьшается измеряемая плотность).

В данной работе методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения проведены исследования температурных зависимостей плотности жидких железа, кобальта, никеля и меди при температурах от точки плавления до 1950...2100 К. Кроме того, измерены скачки плотности при фазовом переходе твердое тело – расплав. Чистота исследовавшихся образцов металлов составляла 99,98...99,999 %. Использование в экспериментах сканирующего гамма-плотномера [3] дало возможность контролировать отсутствие газовых включений в расплавах, и, таким образом, практически исключить их вклад в общую погрешность измерений.

Установлено, что в исследованном интервале температур плотность изученных расплавов линейно уменьшается с ростом температуры, а полученные нами экспериментальные значения термических коэффициентов объемного расширения оказались меньше большинства литературных данных. Проведен подробный анализ погрешностей определения ТКОР расплавов гамма-методом.

По результатам данной работы рассчитаны температурные зависимости термических свойств железа, кобальта, никеля и меди в жидком состоянии, построены справочные таблицы и проведено сопоставление полученных результатов с литературными данными. Обоснована точность определения коэффициента объемного расширения расплавов гамма-методом.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 2.

- [1]. Ухов В.Ф. Поверхностные свойства и плотности сплавов на основе палладия: Автореф. дис.... канд. наук. – Ин-т электрохимии, Свердловск, 1968. – 19 с.
- [2]. Еременко В.Н., Ниженко В.И. Поверхностные свойства жидких сплавов на основе никеля. I. Система Ni – Sn – Al₂O₃ // Укр. хим. журн. – 1964. – Т. 30, № 2. – С. 125-132.
- [3]. Станкус С.В., Хайрулин Р.А. Измерение термических свойств платины в интервале температур 293–2300 К методом проникающего излучения // *Теплофизика высоких температур*. – 1992. – Т. 30, №3. – С.487-494.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ В ОБЛАСТИ МАГНИТНЫХ И СТРУКТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

¹Агажанов А.Ш., ²Самошкин Д.А., ¹Савченко И.В., ¹Станкус С.В.

¹ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск

²НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск

e-mail: stankus@itp.nsc.ru

Переносные свойства переходных металлов VIII группы (железо, кобальт и никель) в области магнитных и структурных фазовых переходов исследованы недостаточно подробно. В то же время эти металлы входят в состав большинства конструкционных, магнитных и электротехнических материалов, поэтому точные данные для них необходимы при прогнозировании служебных характеристик сплавов и соединений на их основе.

Коэффициент температуропроводности a железа, кобальта и никеля измерялся методом лазерной вспышки в интервале температур 293 – 1570...1700 К на установке LFA-427, а удельная теплоемкость C_p – на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-404 F1. По результатам этих измерений, с использованием литературных данных по плотности, был рассчитан коэффициент теплопроводности. Для экспериментов брались образцы металлов чистотой не хуже 99,98 масс. %, предварительно переплавленные в вакууме (10^{-5} Торр) в течение 1 – 2 часов. В качестве примера на рисунке приведены результаты измерений температуропроводности железа в сравнении со справочными данными.

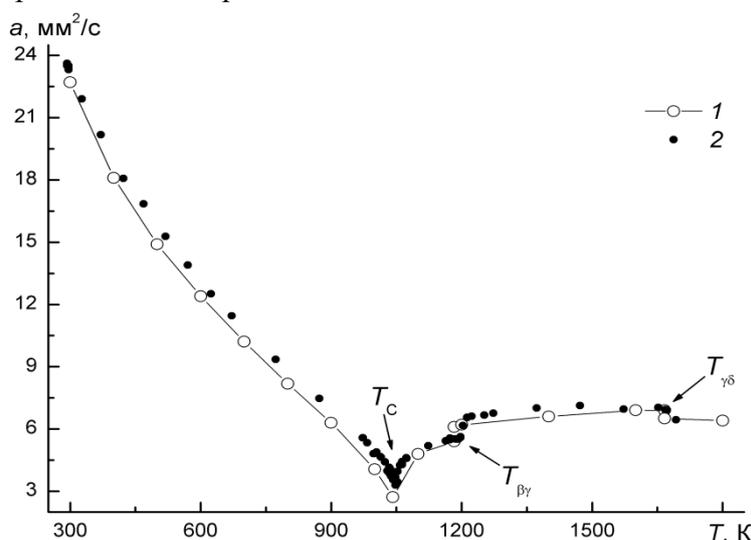


Рис. Результаты измерений коэффициента температуропроводности железа. 1 – [1], 2 – наши данные. T_C – точка Кюри, $T_{\beta\gamma}$, $T_{\gamma\delta}$ – температуры структурных переходов в железе.

Из полученных температурных зависимостей для C_p и a находились магнитные вклады в свойства, которые, согласно теории критических явлений [2], должны описываться степенными зависимостями. По результатам аппроксимации экспериментальных данных были определены соответствующие критические индексы для областей $T < T_C$ и $T > T_C$.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 2.

[1]. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд. – М.: Металлургия, 1989. – 384 с.

[2]. Стенли Г., Мицек А. И., Шубин Т. С. Фазовые переходы и критические явления. – М.: Мир, 1973. – 425 с.

**ЭФФЕКТ ДОПОЛНИТЕЛЬНОСТИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ
НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ**

Васильева И.Г.

¹*ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*

e-mail: kamarz@niic.nsc.ru

В настоящее время чрезвычайно развит поиск новых способов синтеза низкоразмерных метастабильных твердых тел, обладающих специфическими и потому интересными свойствами. Такие системы обычно получают методами мягкой химии, при этом конечные продукты имеют заслуженно репутацию материалов с невоспроизводимыми свойствами. Поэтому проблема поиска эффективных средств управления процессами синтеза в таких системах с выходом на оптимальную организацию реакционной зоны, является весьма актуальной. В наноразмерных системах, как само наноустройство материала, так и механизм его стабилизации, являются ключевыми параметрами состояния, поскольку пределы устойчивости желаемого состояния предопределяют и области практического использования объекта. В настоящее время выход на понимание специфичности наноустройства обеспечивают в основном структурные методы: рентгенографические, спектроскопические и микроскопия высокого разрешения. Здесь развиты подходы и имеется множество средств, позволяющих определять структурные особенности на макро-, микро-, и наноуровне. Менее других затронута проблема определения состава нанобъектов, которая развивается в основном опосредованно через измерение их свойств. В докладе демонстрируется каким образом эффект дополнителности, базирующийся на определении химического состава нанобъектов в широком спектре масштабов увеличения (от макро- до нано), значимо меняет представление об их наноустройстве. В качестве базового выбран химический метод дифференцирующего растворения, и он был дополнен методами лазерной масс-спектрометрии, КР и ИК микроспектроскопией, которые вместе обеспечивали названную масштабность определений. Стадийность изучения нанобъектов строилась из выбора метода, его адаптации к тестируемому объекту, выполнению анализов в статистическом варианте, представлению предпочтительных моделей состояния объекта, и привлечение дополнительных методов, позволяющих дискриминировать предложенные модели. Понимание эволюции динамики наносистем следовало из анализов продуктов всех стадий синтеза, от прекурсора до финишера, при этом прояснялась природа хаоса в системе и находились ключевые параметры, отвечающие за детерминированное поведение системы. Значимость такого эффекта дополнителности демонстрируется примерами изучения разных низкоразмерных систем. Объектами были высшие оксиды германия, молибдена и титана осажденные из водных растворов, свободно дисперсный дисульфид молибдена, синтезированный из газовой фазы, тонкие пленки оксида магния, получаемые методом CVD, тонкие слои $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ напыляемые на сапфир при лазерном испарении мишени, нанокompозитные образования в монокристаллах LiInSe_2 , частицы феррита магния в боратных стеклах. Обсуждаются факторы, стабилизирующие наносостояния этих объектов (поверхностная адсорбция, ориентированные подложки как темплаты, неустойчивая ветвь кристаллизации расплава, эпитаксия и др.). Демонстрируется, как введение дополнительного параметра и накопление системы дополнительных данных направленных только на измерение состава, позволяют выходить на закономерности общего характера для низкоразмерных систем.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И КАЛОРИМЕТРИИ В САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

Зверева И.А.

*Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет;
e-mail: irinazvereva@yandex.ru*

В Санкт-петербургском государственном университете сформирован Ресурсный центр СПбГУ "Термогравиметрические и калориметрические методы исследования". Деятельность центра направлена на сопровождение фундаментальных и прикладных исследований, требующих проведения термического анализа и определения термодинамических свойств веществ и материалов. Сфера деятельности охватывает исследования химических и физико-химических процессов, включая химические реакции, фазовые переходы, растворение, сорбцию, адсорбцию, полимеризацию и др.

Основное оборудование:

- комплекс оборудования для термогравиметрического и синхронного термического анализа с возможностью исследования газовой фазы методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии (NETZSCH TG 209 F3 Iris and NETZSCH STA 409 Jupiter);
- парк сканирующих калориметров на базе NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix, реакционный калориметр C80 SETARAM и изотермический калориметр TAM III TA Instruments;
- гравиметрический анализатор сорбции TGA Q5000SA и анализатор термической десорбции и хемосорбции AutoChem 2920;
- микрокалориметр смешения DSC 3 EVO SETARAM;
- микрокалориметр титрования Nano ITC2G TA Instruments.

Уникальное оборудование:

- дифференциальный сканирующий калориметр высокого давления DSC 204 HP Phoenix для изучения процессов до 150 бар;
- высокотемпературная скиммерная система TG-DSC Skimmer Coupling System на базе NETZSCH STA 409 и QMS 422 для изучения фазовых переходов до 2000°C.

Основные методы:

- термогравиметрический анализ (TGA),
- дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC),
- синхронный термический анализ (STA),
- изотермическая микрокалориметрия (IMC),
- изотермическая калориметрия (ITC) ,
- термомеханический анализ (ТМА),
- динамический сорбционный анализ (DVS) в интервале температур от -180 до 1600°C

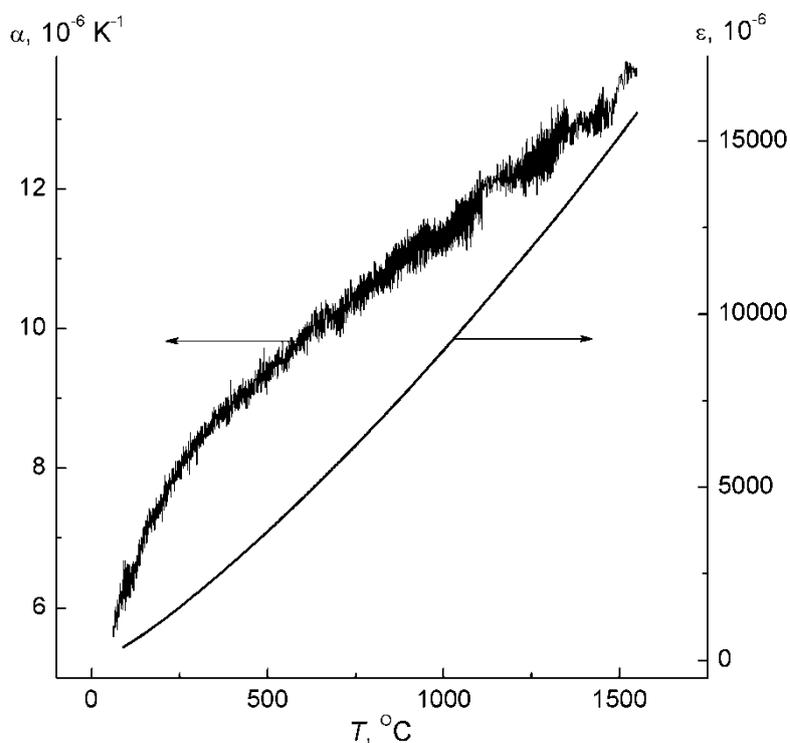
Вспомогательные методы:

- ИК-Фурье Спектроскопия (FTIR),
- Масс-спектрометрия (MS),
- Термо-оптический анализ (ТОА),
- Стандартная порозиметрия (SP).

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

¹Козловский Ю.М., ¹Станкус С.В., ¹Яцук О.С., ²Жмуриков Е.И.
¹ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090
²ИЯФ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 11, Новосибирск, 630090
 e-mail: stankus@itp.nsc.ru

Дилатометрическим методом исследовано тепловое расширение тугоплавких керамик (BeO и Al_2O_3) в интервале температур 20 – 1550°C и искусственных графитов (МПГ-6, РОСО-графит AXF-5Q и углеродный композит на основе изотопа ^{13}C) в интервале температур 20 – 1400°C. Исследования выполнены на установке DIL-402C (NETZSCH) в статической инертной атмосфере аргона (99,998 %) с использованием корундового держателя и толкателя. Оцениваемая погрешность выполненных измерений не превышает 3 %.



На рисунке представлены некоторые результаты по истинному коэффициенту теплового расширения (α) и относительному удлинению (ε) окиси бериллия (BeO).

Для всех исследованных материалов получены аппроксимационные зависимости и разработаны справочные таблицы температурных зависимостей термических свойств. Также показано, что коэффициент теплового расширения композита ^{13}C существенно меньше, чем у МПГ-6 и AXF-5Q. Дано обоснование этого явления.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН №2.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ДТА ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ПОЛИТЕРМИЧЕСКИХ РАЗРЕЗОВ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ¹Косяков В.И., ²Синякова Е.Ф.¹ ИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090² ИГМ СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090

e-mail:kosyakov@niic.nsc.ru

Для построения политермического сечения фазовой диаграммы многокомпонентной системы методом ДТА исследуют серию образцов, составы которых расположены вдоль прямолинейного отрезка в концентрационном тетраэдре. Однако построенный по этим данным разрез не отражает условия фазовых равновесий, если коноды, соединяющие составы равновесных фаз, не лежат в плоскости разреза. Политермический разрез, соответствующий условиям фазовых равновесий, можно построить по данным изучения фазового и химического состава образцов с одинаковым исходным составом, но отожженных при разных температурах. При таком подходе затруднена интерпретация моновариантных и инвариантных фазовых реакций и определения температур и составов фаз, при которых они протекают. Кроме того, полученный разрез обычно относится к узкому интервалу составов расплава. Обычно этими методами изучают трехкомпонентные системы.

Нами предложено для построения политермических разрезов тройных систем использовать сочетание направленной кристаллизации и ДТА [1, 2]. В настоящем докладе обсуждена возможность применения этого подхода для изучения фазовых диаграмм систем, образованных из произвольного числа компонентов. Приведен пример построения политермического разреза диаграммы плавкости системы Cu-Fe-Ni-S в двухфазной области «сульфидный расплав L – моносльфидный твердый раствор mss ». Был исследован образец состава Cu = 10.0, Fe = 38.5, Ni = 2.5, S = 49.0 at.%. Построены кривые распределения Ni, Fe, Cu и S в направленно закристаллизованном образце. По этим данным определена траектория изменения состава расплава в концентрационном тетраэдре (путь кристаллизации) и рассчитаны коэффициенты распределения компонентов между твердым и жидким растворами. Пять специально синтезированных образцов, состав которых принадлежал пути кристаллизации, были исследованы методом термического анализа. По данным направленной кристаллизации и термического анализа построен политермический разрез в области $mss-L$ четверной системы Cu-Fe-Ni-S.

Используемый нами метод представления экспериментальных данных и описания политермических разрезов применим к системам, образованным из произвольного числа компонентов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-05-00099-а и программы фундаментальных исследований Отделения наук о Земле РАН № 2.

[1]. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. // Геохимия. 2005. №4. С. 415–428.

[2]. Sinyakova E.F., Kosyakov V.I. // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. V. 111. Issue 1. P. 71–76.

МЕТОДИКА ПОСТРОЕНИЯ ДИАГРАММ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЛЕКСА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ

Синёва С.И., Старых Р.В.

ФГБОУ ВПО «СПбГПУ», ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251

e-mail: svetlana.sinyova@gmail.com

Основываясь на длительном опыте проведения исследований, направленных на построение диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных систем, авторы работы предлагают методику проведения экспериментов с использованием комплекса физико-химических методов исследования вещества. В работе представлен ряд методических рекомендаций по методике пробоподготовки экспериментальных образцов, определению параметров фазовых превращений на основе полученных термических эффектов и графическому построению диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных систем.

Дифференциальный термический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия являются основными экспериментальными методами, используемыми для исследования зависимостей свойств вещества при изменении температуры. При построении диаграммы фазовых равновесий n -компонентной системы необходимо установить взаимосвязь между параметрами теплового эффекта (амплитудой, температурным диапазоном, характеристическими температурами пика) и типом превращения. Эта взаимосвязь, как правило, отрабатывается с использованием хорошо изученных диаграмм фазовых равновесий двойных систем с различными типами реакционных взаимодействий.

В соответствии со схемой фазовых реакций Шейла, диагностированными температурами и формой тепловых эффектов определяется расположение моновариантных линий и нонвариантных точек.

Отдельное внимание в работе уделяется построению диаграмм фазовых равновесий систем с жидкофазной или твердофазной областями расслаивания. Для подобных систем необходимо определить границы областей расслаивания, расположение и температуры конод в пределах областей расслаивания, состав и температуру критической точки несмешиваемости. Для получения корректных и взаимосогласованных данных о температурах и составах равновесных фаз в пределах областей расслаивания результаты, полученные методами термического анализа, рекомендуется верифицировать с использованием информации, полученной с использованием методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгено-спектрального микроанализа (РСМА).

Предложенная методика построения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных систем отработана авторами работы при исследовании ряда сульфидно-металлических систем $\text{Cu} - \text{Me} - \text{S}$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$), результаты исследований которых будут приведены на конференции, а также успешно применяется в настоящее время при исследовании и построении диаграмм фазовых равновесий четырехкомпонентных систем Fe-Cu-Ni-S и Fe-Cu-Co-S .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проекты №№ 14-08-31381 мол_а и 14-08-00453 А)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ, УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ И СТРОЕНИЯ $ZnMoO_4$

¹Шлегель В.Н., ¹Солодовников С.Ф., ²Каплун А.Б., ²Мешалкин А.Б., ¹Плюснин П.Е.

¹Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

²Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск

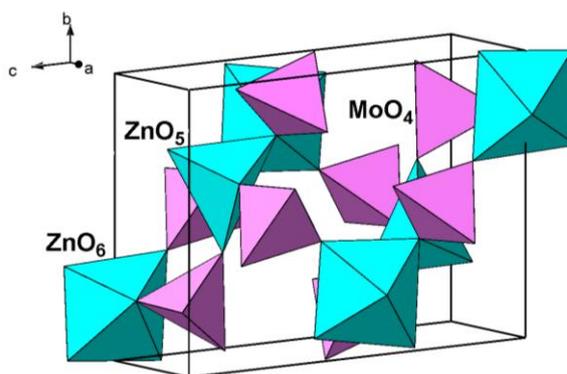
e-mail: shlegel@niic.nsc.ru

Ввиду противоречивости сведений о температуре и характере плавления $ZnMoO_4$ [1–4] нами вновь изучена фазовая диаграмма системы $ZnO-MoO_3$. Фазовые равновесия в системе исследованы на 13 составах в области от 50 до 100 % MoO_3 вблизи ликвидуса методом термического анализа и вибрационным методом фазового анализа (ВФА) [5]. Принцип действия ВФА основан на определении параметров низкочастотных вынужденных колебаний пластинки, погруженной в исследуемую среду. При образовании кристаллов в расплаве амплитуда колебаний резко уменьшается, а при плавлении – возрастает. Исследования кристаллизации образцов проводили на воздухе в открытых платиновых тиглях диаметром 50 мм, масса образцов составляла 70–80 г. Измерительная термопара в платиновом чехле и пластина-зонд погружались в расплав на глубину ~ 20 мм. Расплав перемешивали путем барботирования через него воздуха.

В результате экспериментов получены прецизионные данные о температуре ликвидуса системы $ZnO-MoO_3$ и установлено, что $ZnMoO_4$ плавится инконгруэнтно при температуре $1008 \pm 2^\circ C$, при этом также возможно его метастабильное конгруэнтное плавление. Подтверждено также образование соединения $Zn_3Mo_2O_9$, которое плавится с разложением при $1060^\circ C$.

Кристаллы $ZnMoO_4$ весом до 1 кг выращены низкоградиентным методом Чохральского (LTG CZ). Показана возможность выращивания кристаллов из стехиометрического и близкого к стехиометрическому составов.

Небольшой фрагмент крупного кристалла $ZnMoO_4$ использован для уточнения его структуры, в результате в целом подтверждены данные работы [2]. Структура триклинная, пр. гр. $P\bar{1}$, $Z = 6$, $a = 6.9631(1)$, $b = 8.3676(2)$, $c = 9.6891(2)$ Å, $\alpha = 96.725(1)$, $\beta = 106.869(1)$, $\gamma = 101.725(1)^\circ$, $R = 0.0144$. В структуре атомы Мо координированы тетраэдрически, атомы цинка имеют довольно искаженную октаэдрическую или тригонально-бипирамидальную координацию. Межатомные расстояния: Mo–O 1.718(2)–1.816(1) Å, Zn–O 1.995(2)–2.256(2) Å (октаэдры) и 1.949(2)–2.114(1) Å (бипирамиды). В структуре координационные полиэдры цинка и MoO_4 -тетраэдры соединяются в трехмерный каркас (рис.).



- [1] Зобнина А.Н., Кисляков И.П. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1966. Т. 2, № 3. С. 511.
- [2] Abrahams S.C. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46, № 2. P. 2052.
- [3] Kohlmuller R., Faurie J.-P. // Bull. Soc. chim. France. 1968. № 11. P. 4379.
- [4] Янушкевич Т.М., Жуковский В.М., Ткаченко Е.В. // Ж. неорган. химии. 1978. Т. 23, № 9. С. 2485.
- [5] Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. // ТВТ. 2010, Т. 48, № 4. С. 553–560.

Термический анализ, калориметрия, сорбция газа

Вдохновляющие возможности для исследования материалов

- Калориметры и микрокалориметры Кальве
- Термоанализаторы для проведения исследований с использованием методов TGA, DTA, DSC, STA, TMA, TG-MS-FTIR-GC, сорбции газа
- Широчайший диапазон температур (-196°C-2400°C) и давлений (от вторичного вакуума до 1000 бар), высокая чувствительность (до нановатт)
- Уникальный уровень получаемых результатов при исследовании материалов в практически невозможных условиях:
 - Высокое давление
 - Высокая влажность
 - Восстановительная, окислительная, коррозионная атмосфера
 - Работа со газовыми смесями
- 3D Кальве датчики для определения Cp с высокой точностью



Differential Thermal Analysis (DTA) – Differential Scanning Calorimetry (DSC) -
Thermogravimetry (TGA) – Simultaneous Thermal Analysis (STA) – Calorimetry - Gas Sorption



Stanislav BELYAEV
Moscow, Nastavnichesky per., 6
Phone : + 7 495 916 11 73
Email : komef@komef.ru
www.komef.ru



Svetlana SINYOVA
St Petersburg Office – Russian Federation
Phone : + 7 921 572 10 74
Email : svetlana.sinyova@setaram.com
www.setaram.ru - sales@setaram.com



Ресурсный Центр

Термогравиметрические и калориметрические методы исследования

Деятельность центра – сопровождение фундаментальных и прикладных исследований, требующих проведения термического анализа и определения термодинамических свойств веществ и материалов. Сфера деятельности охватывает исследования химических и физико-химических процессов, включая химические реакции, фазовые переходы, растворение, сорбцию, адсорбцию, полимеризацию и др.

Основные методы

1. Термогравиметрический анализ (TGA)
 2. Дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC)
 3. Синхронный термический анализ (STA)
 4. Изотермическая микрокалориметрия (IMC)
 5. Изотермическая калориметрия (ITC)
 6. Термомеханический анализ (TMA)
 7. Динамический сорбционный анализ (DVS)
- Интервал температур от -180 до 1600°C



Вспомогательные методы

1. ИК-Фурье Спектроскопия (FTIR)
2. Масс-спектрометрия (MS)
3. Термо-оптический анализ (TOA)
4. Стандартная порозиметрия (SP)



Основное оборудование

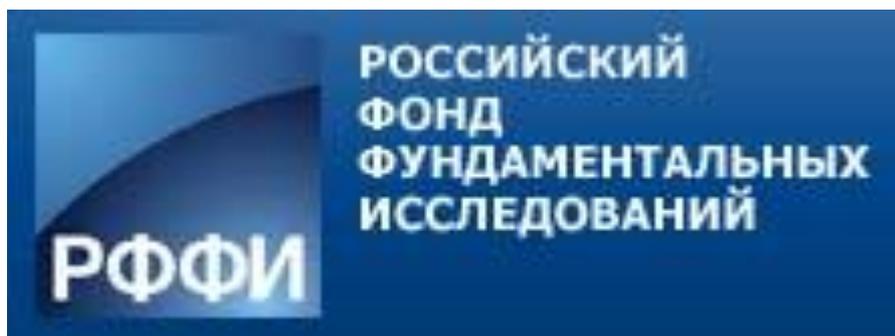
- ✓ Комплекс оборудования для термогравиметрического и синхронного термического анализа с возможностью исследования газовой фазы методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии (**NETZSCH TG 209 F3 Iris** and **NETZSCH STA 409 Jupiter**)
- ✓ Парк сканирующих калориметров на базе **NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix**, реакционный калориметр **C80 SETARAM** и изотермический калориметр **TAM III TA Instruments**
- ✓ Гравиметрический анализатор сорбции **TGA Q5000SA** и анализатор термической десорбции и хемосорбции **AutoChem 2920**
- ✓ Микрокалориметр смешения **μDSC 3 EVO SETARAM**
- ✓ Микрокалориметр титрования **Nano ITC2G TA Instruments**



Уникальное оборудование

- ✓ Дифференциальный сканирующий калориметр высокого давления **DSC 204 HP Phoenix** для изучения процессов до 150 бар
- ✓ Высокотемпературная скиммерная система **TG-DSC Skimmer Coupling System** на базе **NETZSCH STA 409** и **QMS 422** для изучения фазовых переходов до 2000°C





Российский фонд фундаментальных исследований (РФФИ) создан указом Президента Российской Федерации N 426 от 27 апреля 1992 года по инициативе крупнейших ученых страны.

Основные цели и задачи работы Фонда

Основная задача Фонда, в соответствии с Уставом, – это проведение конкурсного отбора лучших научных проектов из числа тех, что представлены Фонду учеными в инициативном порядке, и последующее организационно-финансовое обеспечение поддержанных проектов.

Направления и принципы работы

Российский фонд фундаментальных исследований поддерживает фундаментальные исследования по следующим основным областям знаний: математике, механике и информатике; физике и астрономии; химии; биологии и медицинской науке; наукам о Земле; наукам о человеке и обществе. Главные принципы работы Фонда: адресность финансирования и полная открытость.

Конкурс проектов организации российских и международных научных мероприятий

Задача Конкурса – выявление и систематизация актуальных проблем и тенденций в областях знаний, по которым Фонд проводит конкурсы инициативных научных проектов, создание условий для обмена результатами исследований по инициативным научным проектам, поддержанным Фондом, развитие научного сотрудничества.

NETZSCH

Ваш партнер в термическом анализе
NETZSCH-Gerätebau GmbH
в исследовательских и промышленных лабораториях



Фирма NETZSCH была основана в 1873 в г. Зельб, Бавария, Германия. В ее состав сегодня входят три отдельных фирмы, производящих различное оборудование, среди которых **NETZSCH-Gerätebau GmbH** - крупнейший в мире производитель приборов для термического анализа и тестирования теплофизических свойств:

DSC	Дифференциальная сканирующая калориметрия	-180...1650°C
DTA	Дифференциальный термический анализ	-150...2400°C
TGA	Термогравиметрический анализ	-150...2400°C
STA	Синхронный термический анализ	-150...2400°C
DIL	Дилатометр	-260...2800°C
TMA	Термомеханический анализ	-150...1550°C
DMA	Динамический механический анализ	-170...600°C
DEA	Диэлектрический анализ	-150...375°C
TCT	Термическая проводимость	-180...1250°C
LFA	Метод лазерной вспышки	-125...2800°C
GHP	Метод горячей охранной зоны	-160...700°C

Оборудование для тестирования огнеупоров

Комбинированные системы для анализа выделяющихся газов:

TG/STA-MS - Pulse TA[®] **TГ/СТА-МС** - импульсный TA[®]
TG/STA-FTIR - Pulse TA[®] **TГ/СТА-Фурье-ИК** - импульсный TA[®]

Различные методы термического анализа применяются, главным образом, в полимерной и лакокрасочной промышленности, в производстве резинотехнических изделий, строительных материалов, керамики, стекла, огнеупоров, в различных областях химии, в фармацевтике, в анализе пищевых продуктов, в металлургии, атомной, добывающей промышленности, а также нанотехнологиях.

Филиал NETZSCH–
Geraetebau GmbH
119313, Москва,
Ленинский пр., 95А, оф.
641
Тел.: (495) 936-2626
Тел.: (499) 132-4700
ngb@netsch.ru

Россия, Уральское отделение
620016, Екатеринбург,
ул. Амундсена, 101, ком. 446,
Тел.: +7 / 343 / 232-90-36
Моб.: +7 / 908 / 910-10-00
e-mail: kuliko@gmail.com

Россия, Сибирское отделение
660036, Красноярск,
Академгородок, 50
Красноярский научный центр
Тел.: +7 / 3912 / 49-49-60
Тел./факс: +7 / 3912 / 90-73-32
Моб.: +7 / 913 / 534-61-36
E-mail: ngb@netsch.ru

Алфавитный указатель авторов

Barrachin M.	21	Безверхий П.П.	24, 45
Bottomley D.	21	Белая С.В.	85
Fischer M.	21	Белеванцев В.И.	25
Hellmann S.	21	Белов Д.А.	166, 175
А		Березин С.С.	34, 116
Абдулаева Л.Д.	48	Беспятов М.А.	46, 47, 61
Абдуллаев Р.Н.	179	Бешта С.В.	21
Абухасва А.С.	36	Бисенгалиева М.Р.	69
Авдеева Ю.А.	121	Блохин А.В.	44
Агажанов А.Ш.	180	Богомяков А.С.	125
Адельман П.	64	Богуславский Е.Г.	129
Аксенова Т.В.	173	Бондарь В.С.	148
Альмяшев В.И.	21, 33	Борисов В.О.	119
Альмяшева О.В.	22, 43, 87	Ботвиньева К.А.	167
Амерханова Ш.К.	53	Брылева Ю.А.	125
Андреев О.В.	80, 167	Брюханова К.И.	28
Андреева А.Ю.	98	Бугров А.Н.	48
Антонов Б.Д.	143, 156, 162	Булдакова Л.Ю.	153
Ануфриева О.И.	99, 64	Булеев М.И.	98
Артимонова Е.В.	122	Булужева Л.Г.	86, 101, 106, 110, 133, 136, 145, 148, 150
Асанов И.П.	85, 101	Буш А.А.	124
Атучин В.В.	123	Бушуев М.Б.	126, 129
Б		Буянова Е.С.	157
Базаров Б.Г.	83, 123, 124	Быков В.А.	127, 147
Базарова Ж.Г.	83, 123, 124	В	
Базуев Г.В.	84, 152	Варнек В.А.	26
Бакланова И.В.	68, 153, 155	Василевская А.К.	87
Бакланова Н. И.	35	Васильева И.Г.	30, 181
Бакланова Я.В.	49, 92	Ведмидь Л.Б.	88, 128, 146
Баковец В.В.	23, 85	Великодный Ю.А.	158
Бамбуров В.Г.	42, 95, 154, 158	Викулова Е.С.	72, 89
Банников В.В.	70, 75	Виноградова К.А.	129
Баранов Н.В.	36, 107	Витоль С.А.	21
Барбин Н.М.	76	Власова С.Г.	160
Басович О.М.	166		

Вовкотруб Э.Г.	161, 168, 169, 170	Демчук Ж.А.	79
Волегов А.С.	144	Денисова Т.А.	49, 92, 162
Волков И.В.	67	Дзубан А.В.	27
Волкова Н.Е.	77	Диков Ю.П.	98
Вольф Т.	63, 64, 99	Добринский Э.К.	121
Ворох А.С.	100	Доржиева С.Г.	83
Восков А.Л.	27	Доровских С.И.	130
Вылков А.И.	174	Дружинин К.В.	93, 143
Вязовкин И.В.	63, 64, 99	Е	
Г		Еняшин А.Н.	74, 100
Габуда С.П.	58, 59	Ермагамбет Б.Т.	51
Гаврилова Л.Я.	77	Ермаганбетов К.Т.	52
Гавричев К.С.	28	Ермаков А.Н.	121
Галайда А.П.	77	Ермакова Е.Н.	94
Гатилов Ю.В.	126	Ермакова Л.В.	42, 154
Гельфонд Н.В.	47, 61, 65, 99	Еселевич Д.А.	131
Герасимов В.А.	132	Ж	
Гилёв А.Р.	174	Жерикова К.В.	61, 89
Глинская Л.А.	125	Жмуриков Е.И.	183
Гоголь Д.Б.	69	Журавлев В.Д.	42, 95, 154, 158
Голиков И.А.	116	Журавлёв Н.А.	135
Голубенко А.Н.	29	Журавлева Е.Ю.	155
Горлов А.Д.	144	З	
Городецкий Д.В.	103, 148	Заболоцкая Е.В.	149, 155
Горшков В.С.	138, 171	Завражнов А.Ю.	34, 116
Гришаева Т.Н.	23	Зайнулин Ю.Г.	121
Гроссман В.Г.	123	Заксас Н.П.	132
Грэвс К.	29	Зверева И.А.	44, 48, 182
Губанов А.И.	90	Зеленина Л.Н.	23, 30, 72, 89, 130
Гудкова И.А.	91, 151	Золотова Е.С.	91, 108, 151
Гусаров В.В.	21, 22, 40, 159	Зуев А.Ю.	142
Гусельников А.В.	110	Зуев М.Г.	155
Гырдасова О.И.	117, 149, 152, 153		
Д			
Далецкий В.А.	126		
Дедова Е.С.	90		

И		Кокина Т.Е.	125
Ибрахим П.Н.Г.	107	Комаров В.Ю.	96
Иванов И.Л.	172	Комлев А.А.	134
Иванов С.А.	84	Корольков И.В.	85, 125, 126
Ивановский А.Л.	71	Коротаев Е.В.	98
Игуменов И.К.	89	Косинова М.Л.	17,94, 109, 139
Илатовская М.О.	50	Косяков А.В.	34, 116
Ильвес В.Г.	155	Косяков В.И.	60, 184
Ильина Е.А.	156	Котова И.Ю.	175
Иошин А.А.	67	Кочубей Д.И.	98
К		Красильников В.Н.	153
Кадырова Н.И.	117	Красненко Т.И.	104, 135
Кадырова Ю.М.	108	Кривопапов В.П.	126, 129
Казанцев В.А.	107	Крушинов Е.В.	21
Каймиева О.С.	157	Куанышбеков Е.Е.	51, 52, 53
Калинина Е.Г.	113	Кузин Т.М.	61
Калинкин А.В.	98	Кузнецов А.М.	23
Каменева М.Ю.	96	Куликова Т.В.	62, 127
Канажевский В.В.	98	Кулова Т.Л.	37
Каныгин М.А.	86, 106, 133, 148	Кульков С.Н.	90
Капаев Р.Р.	37	Купряков А.С.	129
Каплун А.Б.	24, 31, 186	Куреня А.Г.	86
Кардаш Т.Ю.	91	Кучумов Б.М.	98
Касенов Б.К.	51, 52, 53	Л	
Касенова Ш.Б.	51, 52, 53	Лавренова Л.Г.	26
Катков М.В.	110	Лавров А.Н.	96
Келлерман Д.Г.	138, 170, 171	Лазорьяк Б.И.	166
Кидяров Б. И.	32, 54, 55, 56, 57, 78, 163	Ларионов С.В.	125
Кириллова С.А.	33	Левченко Л.М.	105
Киселев Е.А.	172	Леонидов И.А.	97, 137
Кичай В.Н.	94, 119	Леонидова О.Н.	92
Кожевников В.Л.	97, 137	Лобачевская Н.И.	154, 158
Козеева Л.П.	96	Лобяк Е.В.	136
Козин В.М.	88	Лозанов В.В.	35
Козлова С.Г.	58, 59	Ломанова Н.А.	159
Козловский Ю.М.	183	Лопух Д.Б.	21
		Лужкова И.В.	121

М		Никулина Л.Д.	139
Мазалов Л.Н.	98	Новиков С.И.	152
Майорова А.В.	62	Новикова С.А.	37
Максимов А.И.	27	О	
Максимова Л.Г.	92	Огородников И.И.	100
Максимовский Е.А.	102, 141	Окотруб А.В.	86,101,103, 106, 110, 133, 136, 145, 148, 150
Малашин А.С.	121	Остроушко А.А.	165
Малашин С.И.	121	П	
Марков А.А.	137	Пантюхина М.И.	161
Мартынец В.Г.	45	Патракеев М.В.	97, 137
Мартынов А.П.	21	Пауков И.Е.	59
Маслий А.Н.	23	Первухина Н.В.	129, 163
Мацкевич М.Ю.	64, 99	Перегудова Н.Н.	98
Мацкевич Н.И.	63, 64, 99	Першина С.В.	162
Медведева Н.И.	49, 75	Пешков А.В.	76
Мельникова Н.В.	117, 149	Пинаков Д.В.	101
Меренцов А.И.	36, 100	Пищур Д.П.	59, 91, 126
Меркулов О.В.	137, 171	Плеханов А.Г.	102
Мешалкин А.Б.	24, 31, 186	Плюснин В.Ф.	129
Михайлова Д.	124	Плюснин П.Е.	23, 139, 186
Могильников К.П.	94	Подберезская Н.В.	96
Молокеев М.С.	123	Поляков Е.В.	67, 68
Морозова М.В.	157	Поляков О.В.	103
Морозова Н.Б.	61, 89, 130	Попков В.И.	140
Москова Н.С.	68	Попов П.В.	24
Мусихин А.Е.	65, 66	Попова Т.В.	36
Мухина Н.А.	138	Пряничников С.В.	88, 111, 112
Н		Пузырь А.П.	148
Намсараева Т.В.	124	Р	
Наумов В.Н.	46, 47, 61, 65, 66	Расковалов А.А.	156, 162
Наумов Д.Ю.	129	Рахлин В.И.	139
Наумович Е.Н.	137	Рахманова М.И.	125, 129
Немудрый А.П.	122	Резницких О.Г.	160
Нечаев Г.В.	160	Рожков А.Ф.	78, 163
Никифорова Г.Е.	28		
Николаенко И.В.	152		
Николаенкова Е.Б.	126, 129		

Ротермель М.В.	104, 135	Смоленков Ю.Ю.	69
Рудик В.В.	173	Соковнин С.Ю.	155
Румянцев Ю.М.	94, 102, 109, 141	Соколов В.В.	98
Русейкина А.В.	79, 164	Соколова Л.Л.	135
Русских О.В.	165	Соловьев Л.А.	83
Рыжиков М.Р.	58	Солодовников С.Ф.	91, 108, 151, 158, 166, 175, 186
Рыжих А.П.	25, 38	Солодовникова З.А.	91, 108, 151, 166, 175
Рюмин М.А.	28	Стабников П.А.	46, 47, 89, 130
Рябина А.В.	131	Станкус С.В.	45, 179, 180, 183
С		Старых Р.В.	50, 185
Савина А.А.	166	Степарук А.С.	142, 143
Савинская О.А.	122	Стефанович С.Ю.	166, 175
Савченко И.В.	180	Суетин Д.В.	70, 71
Сагидуллин А.К.	105	Сукачева И.А.	105
Сагинтаева Ж.И.	52	Суляева В.С.	109
Сальникова Е.И.	167	Сысоев В.И.	110
Салюлев А.Б.	168, 169	Сысоев С.В.	35, 89
Саляева М.А.	170	Сысоева Ю.С.	72
Самошкин Д.А.	180	Т	
Самсоненко Д.Г.	59	Таймасова Ш.Т.	69
Сарапулова А.Е.	124	Таракина Н.В.	92
Сафронов А.П.	113	Телегин С.В.	142
Свитанько А.И.	37	Титов А.А.	111
Седельникова О.В.	106, 133	Титов А.Н.	39, 111, 144
Сейсенова А.А.	51, 52, 53	Титова С.Г.	104, 111, 112, 144
Селезнев В.А.	49	Ткачев Е.Н.	98
Селезнёва Н.В.	36, 107	Тойкка А.М.	44
Семенова А.С.	100, 170, 171	Толкачева А.С.	113
Семенова О.И.	94	Тугова Е.А.	40
Семерикова А.Н.	64, 99	Тур В.А.	145
Семянников П.П.	89, 130	Туртубаева М.О.	53
Синёва С.И.	50, 185	Тушинова Ю.Л.	83
Синякова Е.Ф.	184		
Скопец В.А.	37		
Скутина Л.С.	172, 174		
Слепков В.А.	58		
Смирнова Т.П.	119		

У		Числова И.В.	44
Улжабаев К.М.	69	Чумак Н.А.	165
Упоров С.А.	146, 147	Чупахина Т.И.	63, 64, 99, 117, 149, 152
Урусова А.С.	173	Чусова Т.П.	23, 30
Урусова Н.В.	170	Ш	
Устюжанин Е.Е.	24	Шавалеев М.Р.	76
Ф		Шалаева Е.В.	73
Файнер Н.И.	29, 60, 102, 114	Шаяпов В.Р.	85, 102
Федин В.П.	115	Шевченко В.Г.	131
Федоров В.Е.	58	Шеин И.Р.	70, 73, 74, 75, 118
Федорова О.М.	88, 128, 146	Шелудякова Л.А.	129
Федоровская Е.О.	150	Шемякин В.В.	105
Федосеева Ю.В.	148	Шестаков В.А.	60
Филатов И.Е.	113	Шкварин А.С.	144
Филонова Е.А.	172, 174	Шкерин С.Н.	113
Х		Шлегель В.Н.	186
Хабенский В.Б.	21	Шляхова Е.В.	150
Хайкина Е.Г.	108, 166, 175	Шмаков А.Н.	96
Хайрулин Р.А.	179	Шуняев К.Ю.	62
Халдояниди К.А.	41	Щ	
Халиуллин Ш.М.	42, 158	Щелканова М.С.	161
Хлебников Н.А.	67, 68	Щурова М.А.	80
Хорошилов А.В.	28	Э	
Ц		Эренберг Х.	124
Цветков Д.С.	142	Ю	
Цуканов Р.Р.	67, 68	Юдин В.Н.	108, 151
Ч		Юшина И.В.	26, 102
Чеботарева А.И.	43	Я	
Черепанов В.А.	77, 173	Яковкина Л.В.	119
Черепанова Л.А.	112	Янкин А.М.	88, 128, 146
Черненко К.К.	116	Ярославцев А.Б.	37, 120
Черняйкин И.С.	46, 47	Яцук О.С.	18
Чехова Г.Н.	101		
Чимитова О.Д.	124		