Библиографические ссылки

1. Исследование загрязняющего воздействия собственной внешней атмосферы и плазмы стационарных плазменных двигателей на космическом аппарате «Экспресс-АМ» / В. А. Смирнов, А. Б. Надирадзе и др. // Вестник СибГАУ. 2006. № 2 (10). С 46–50.

2. Технология тонких пленок (справочник) / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга ; пер. с англ. под ред. М. И. Елинсона, Г. Г. Смолко. Т. 1. М. : Сов. радио, 1977.

3. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов и др. М. : ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.

4. Технологические возможности микродугового оксидирования алюминиевых сплавов / А. Е. Михеев, В. В. Стацура и др. // Вестник машиностроения. 2003. № 2. С. 56–63.

5. Технология нанесения антиэрозионных покрытий на элементы конструкций космических аппаратов

/ А. В. Михеев, А. В. Гирн и др. // Вестник СибГАУ. 2010. № 4 (30). С 130–134.

References

1. Smirnov V. A., Nadiradze A. B. et al. *Vestnik SibGAU*, 2006, 2 (10), p. 46–50.

2. *Tehnologija tonkih plenok (spravochnik)* (The technology of thin films (NTP), ed. L. Majssela, R. Gljenga, from English. ed. M. I. Elinsona, G. G. Smolko, vol. 1. Moscow, Sov. radio, 1977.

3. Suminov I. V. et al. *Mikrodugovoe oksidirovanie (teorija, tehnologija, oborudovanie)* (Microarc oxidation (the theory, technology, equipment). Moscow, JeKOMET, 2005, 368 p.

4. Miheev A. E., Stacura V. V. et al. Vestnik mashinostroenija. Moscow, 2003, № 2, p. 56–63.

5. Miheev A. V., Girn A. V. et al. *Vestnik SibGAU*, 2010, 4 (30), p. 130–134.

© Михеев А. Е., Гирн А. В., Ивасев С. С., Евкин И. В., 2013

УДК 548.736.5

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ЭПР СПЕКТРЫ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ КУБИЧЕСКОГО ОКСИФТОРИДА СsZnMoO₃F₃*

М. С. Молокеев, Э. А. Петраковская, В. С. Бондарев, Е. М. Колесникова, Н. А. Иванов

Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН

Россия, 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 38. E-mail: msmolokeev@mail.ru

Оксифторид CsZnMoO₃F₃ получен методом твердофазного синтеза. Установлено, что кристалл изоструктурен пирохлору и уточнена его кристаллическая структура при T = 298 К методом Ритвельда. Несмотря на то, что основным структурным элементом в этом соединении является искаженный полиэдр, реализовалась кубическая фаза. Стабильность кубической фазы подтверждена исследованием теплоемкости в температурном интервале T = 110-293 К. Проанализированы ЭПР спектры исследуемого соединения в диапазоне температур T = 77-295 К. Установлено наличие дефектов в структуре. Проведено сравнение исследуемого соединения с родственным оксифторидом CsMnMoO₃F₃. Отмечено лишь небольшое изменение тепловых параметров и параметров ячеек.

Ключевые слова: оксифторид, рентгеноструктурный анализ, ЭПР спектры, теплоемкость.

SYNTHESIS, STRUCTURE, EPR SPECTRA AND HEAT CAPACITY OF CUBIC CsZnMoO₃F₃ OXYFLUORIDE

M. S. Molokeev, E. A. Petrakovskaya, V. S. Bondarev, E. M. Kolesnikova, N. A. Ivanov

Kirenskiy Institute of Physics of the SB RAS 50, bld.38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia. E-mail: msmolokeev@mail.ru

 $Oxyfluoride CsZnMoO_3F_3$ has been prepared with the solid state synthesis. It was found that crystal is isostructural to pyrochlore and its crystal structure was defined with the Rietveld method more exactly. Despite the fact that the main structural element in this compound is distorted polyhedron, the cubic phase has been realized.

^{*}Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., № 8379.

The stability of the cubic phase over the temperature range T = 110-293 K was proved by the heat capacity measurement. The EPR spectra were analyzed over the range of 77–295 K. The presence of defects was revealed. The comparison between compound under investigation and CsMnMoO₃F₃ was implemented. Just a tiny change of the thermal parameters and the cell parameters was registered.

Keywords: oxyfluoride; X-ray powder diffraction; EPR; heat capacity.

Исследуемое соединение принадлежит широкому классу оксифторидов с шестикоординированным полиэдром MO_xF_{6-x}. Среди них можно выделить два семейства: 1) эльпасолиты-криолиты с общей формулой $A_{2}^{+}B^{+}MO_{3}F_{3}$ (Fm-3m, Z = 4) [1]; 2) пирохлоры А⁺В²⁺МО₃F₃, имеющие дефектную структуру типа RbNiCrF₆ (Fd-3m, Z = 4) [2; 3]. Несмотря на то, что основным структурным элементом в них является искаженный полиэдр МО_хF_{6-х}, в обоих этих семействах реализуются кубические фазы, благодаря разупорядочению фтор-кислородного полиэдра. Существует немало примеров, когда при определенных внешних условиях в эльпасолитах происходит упорядочение полиэдров, сопровождающееся понижением симметрии [4-7], и даже появлением полярной фазы [8-11]. Наличие у некоторых из них существенных барических коэффициентов dT/dp приводит к проявлению больших интенсивных и экстенсивных барокалорических эффектов, что в перспективе может быть использовано в твердотельных охладителях [12].

К сожалению, информация о пирохлорах со структурной единицей МО_хF_{6-х}, и особенно о фазовых переходах в них, практически отсутствует. Ранее нами проведен комплекс исследований по поиску фазовых переходов в соединении CsMnMoO₃F₃ [13], однако было установлено, что кубическая фаза остается стабильной в изученном интервале температур 110-293 К. С другой стороны, недавно обнаружен ряд фазовых переходов во фтористом соединении CsFe₂F₆ со структурой пирохлора [14], что косвенно указывает на потенциальную возможность искажения кубической структуры в результате фазовых переходов и в оксифторидных пирохлорах. Именно это обстоятельство, а также вероятность обнаружения сегнетоэлектрических фаз, и привлекают к ним внимание. Особый интерес соединения этого структурного класса представляют в связи с возможностью варьирования химического давления в структуре за счет катионного замещения, в частности, магнитных ионов. Исследование CsZnMoO₃F₃ является логическим продолжением исследования фторкислородных пирохлоров с целью выявления влияния замещения магнитного катиона Mn^{2+} в CsMnMoO₃F₃ на немагнитный ион Zn²⁺, имеющий существенно меньший ионный радиус.

Исследуемое соединение получено в виде мелкокристаллического порошка. В качестве исходных реагентов были выбраны (NH₄)₃MoO₃F₃, CsCO₃ и ZnCO₃. Синтез проводился в соответствии с реакцией:

$$(NH_4)_3MoO_3F_3 + 0.5 CsCO_3 + ZnCO_3 \rightarrow CsZnMoO_3F_3 + 3 NH_3 + 1.5 CO_2 + 1.5 H_2O.$$

Структура соединения CsZnMoO₃F₃ уже исследовалась ранее в работе [2]. Однако структурные данные были не полными, так как отсутствовали координаты атомов кислорода и фтора. Перед нами стояла задача получить полную информацию о структуре и ее устойчивости к температуре.

Рентгенограмма поликристаллического образца $CsZnMoO_3F_3$ для последующего уточнения структуры методом Ритвельда получена на дифрактометре D8-ADVANCE (Cu-K α – излучение, θ -2 θ сканирование) с использованием линейного детектора VANTEC. Эксперимент проведен при комнатной температуре. Шаг сканирования по углу 2 θ равен 0.016°, экспозиция составляла 1 секунду на шаг. Параметры ячеек взяты из работы [2] и уточнены в ходе подгонки профилей с использованием программы TOPAS 4.2 [15]. Основные параметры сбора данных и уточнения структуры представлены в табл. 1.

Таблица 1 Параметры сбора данных и уточнения структуры

Пространственная группа	$Fd\overline{3}m$
a, Å	10.43818(7)
$V, Å^3$	1137.30(2)
20-интервал углов, °	5 - 120
Число брэгговских рефлексов	58
Число уточняемых параметров	26
R _B , %	1.735
R _{wp} , %	8.228
R _p , %	6.324
R _{exp} , %	5.670
χ	1.451

Все расчеты и обработка массивов экспериментальных данных проводились по программе TOPAS 4.2. Для описания формы пиков была выбрана функция Пирсона VII.

Анализ погасаний отражений подтвердил, что пространственная группа соединения $CsZnMoO_3F_3$ действительно $Fd\overline{3}m$. Поиск и уточнение структуры проведены тем же путем, что и для $CsMnMoO_3F_3$ [13]. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры и заселенности позиций приведены в табл. 2. Экспериментальные (точки) и теоретические (сплошные линии) рентгенограммы соединения представлены на рис. 1.

Структура является каркасной, в которой октаэдры $Zn(Mo)O_3F_3$ связаны друг с другом вершинами, а ионы Cs находятся в межоктаэдрических полостях (рис. 2, *a*). Полиэдры $Zn(Mo)O_3F_3$ представляют собой почти идеальные октаэдры, так как длины связей Zn(Mo)-O(F) все одинаковые и равны 1.977(2) Å, а углы O(F)-Zn(Mo)-O(F)* (* – операция симметрии y-1/2, z, x+1/2) находятся в пределах 87.8–92.2°. Ион Cs координирован 6 ионами O(F) с расстоянием d(Cs–O(F)) = 3.205Å и 12 ионами O(F) с расстоянием d(Cs-O(F)) = 3.738Å, поэтому полная координация иона Cs ионами O(F) равна 18. Таким образом, оказалось, что ион Cs координирован 12 октаэдрами Zn(Mo)O₃F₃ (рис. 2, δ).



Рис. 1. Разностная рентгенограмма CsZnMoO₃F₃

Сравнение структур CsZnMoO₃F₃ и CsMnMoO₃F₃ не выявило заметных отличий кроме закономерного изменения параметров ячеек: a = 10.59151(4)Å (CsMnMoO₃F₃) и a = 10.43818(7)Å (CsZnMoO₃F₃) и длин связей d(Zn(Mo)-O) = 1.977Å, d(Mn(Mo)-O) = = 2.011(2)Å. Тепловые параметры тяжелых атомов в этих структурах также близки друг к другу. Лишь тепловой параметр атома F(O) в соединении CsMnMoO₃F₃ B = 4.6(1)Å² немного больше, чем в оксифториде CsZnMoO₃F₃ B = 3.46(5)Å².

Стабильность кубической фазы к изменению температуры проверялась путем измерений теплоемкости порошкового образца CsZnMoO₃F₃ массой 0.1 г на дифференциальном сканирующем микрокалориметре ДСМ-10М. Термоциклирование в режимах нагревохлаждение со скоростью 8 К/мин в температурном интервале 110–293 К не привело к обнаружению аномалий, связанных фазовыми переходами.

Спектры ЭПР сняты на спектрометре Bruker Elexys E580(295K-85K) в Х-диапазоне (рис. 3). Расшифровка спектра была выполнена моделированием с помощью производных линий формы Лореца и Гаусса (табл. 3). Наиболее удачно спектр модулируется четырьмя линиями. В спектре наблюдается узкая $(\Delta H = 403)$ достаточно интенсивная линия с g = 1,99 и сопровождается близлежащими слабыми линиями, которые можно отнести к сверхтонкой структуре (СТС), связанной с электронно-ядерным взаимодействием. По этим признакам линию можно отнести к Мо⁵⁺ [16]. Линии СТС – несколько «размазаны», что можно объяснить наличием двух различных констант для ядер Мо и малого (~ 20 %) содержания атомов Мо, имеющих ядерные магнитные моменты. Так как в кристалле присутствует Мо⁶⁺, появление указанной линии говорит о наличии изолированных дефектов.



Рис. 2. Структура CsZnMoO₃F₃: Zn(Mo)O₃F₃ – октаэдры (*a*); координация иона Cs 12 октаэдрами Zn(Mo)O₃F₃ (*δ*)

Таблица 2

Координаты атомов, изотропные тепловые параметры (Biso) и заселенности позиций(р) структуры CsZnMoO₃F₃

Атом	р	Х	Y	Ζ	B _{iso.} ,Å ²
Cs	1.0	3/8	3/8	3/8	4.15(5)
Zn	0.5	0	0	0	3.46(5)
Мо	0.5	0	0	0	3.46(5)
F	0.5	1/8	5/8	0.4321(3)	3.2(1)
0	0.5	1/8	5/8	0.4321(3)	3.2(1)

Таблица 3

Параметры спектра ЭПР СsZnMoO₃F₃ для температуры 295К

Нрез., Ое	g-фактор	ΔH, Oe	М, произв. един.	Форма линии
3248	1,99	40	3854	Лоренц
3192	2,032	410	185961	Гаусс
2831	2,26	69	2423	Гаусс
2810	2,299	255	49025,6	Гаусс



Рис. 3. Спектры ЭПР: CsZnMoO₃F₃ (a - 295 K: б - 85 K); CsMnMoO₃F₃ (в - 295 K)

Три другие линии можно приписать примесям случайно внесенных 3d-элементов. Линия g = 2,26 может принадлежать Cu²⁺, так как при 85К на низкополевом крыле есть следы CTC, характерные для этого иона. Линия g = 2,032 возможно связана с Mn²⁺ или Fe³⁺. А самая низкополевая линия может принадлежать Ni или Co. Ее магнитный момент сильно возрастает при 77К. Но количество этих примесей по величине сигнала ЭПР очень мало.

Снижение температуры несколько изменяет вид спектра (рис. 3, δ). Происходит усиление линии 1, что соответствует парамагнитному поведению центра Мо. Для линий 2 и 3 магнитный момент тоже увеличивается. Наибольшее увеличение этого параметра наблюдается для 4-й компоненты. Возможно, она ответственна за рост намагниченности образца при близкой к 4K температуре.

Спектр ЭПР CsMnMoO₃F₃ (рис. 3, *в*) представлен одной интенсивной линией формы Лоренца. Это может свидетельствовать о наличии обменного взаимодействия между ионами Mn^{2+} , которым она принадлежит. Параметры спектра: g = 2,002; $\Delta H = 184$ Э. Температурное поведение парамагнитное, магнитный порядок должен наступить при температуре ниже 85 К.

Определены и уточнены все координаты атомов CsZnMoO₃F₃. Сравнение двух структур CsZnMoO₃F₃ и CsMnMoO₃F₃ не выявило заметных отличий, кроме закономерного изменения параметров ячеек. Установлено существование кубической фазы в температурном интервале T = 110-293 К. Анализ спектров ЭПР показал изменение их вида при понижении температуры, что соответствует парамагнитному поведению центра Мо.

References

1. Pausewang G., Rüdorff W. Z. Über Alkalioxofluorometallate der Übergangsmetalle $A_2A'MO_xF_{6-x}$ -Verbindungen mit x = 1, 2, 3 (1969) Z. Anorg. Allgem. Chem., 364, p. 69–87.

2. Babel D., Pausewang G., Viebahn W. Z. Die Structur einiger Fluoride Oxide und Oxidfluoride AMe₂X₆ (1967) *Naturforsch*, 22, p. 1219–1220.

3. Mattes R., Leimkühler V., Nagel A. Z. Ramanspektren anionen- und kationensubstituierter ternärer Oxide des Molybdäns und Wolframs mit

Pyrochlor- und hexagonaler Wolframbronzen-Struktur Einkristallstrukturuntersuchungen an CsZnMoO₃F₃, $Rb_{0,3}Nb_{0,3}W_{0,7}O_3$ und $Rb_{0,3}Ga_{0,1}W_{0,9}O_3$ (1990) Z. Anorg. Allgem. Chem., 582, p. 131–142.

4. Fokina V. D., Flerov I. N., Gorev M. V., Molokeev M. S., Vasiliev A. D. and Laptash N. M. Effect of Cationic Substitution on Ferroelectric and Ferroelastic Phase Transitions in Oxyfluorides $A_2A'WO_3F_3$ (A, A': K, NH₄m Cs) (2007) *Ferroelectrics*, 347 (1), pp. 60–64.

5. Pogorel'tsev E. I., Bogdanov E. V., Molokeev M. S., Voronov V. N., Isaenko L. I., Zhurkov S. A., Laptash N. M., Gorev M. V., Flerov I. N. Thermodynamic properties and structure of oxyfluorides $Rb_2KMoO_3F_3$ and $K_2NaMoO_3F_3$ (2011) *Physics of the Solid State*, 53, p. 1202–1211.

6. Molokeev M. S., Misyul' S. V. Structural transformations and the critical and noncritical parameters during the phase transition in the $(NH_4)_2KWO_3F_3$ oxyfluoride (2011) *Physics of the Solid State*, 53, p. 1672–1679.

7. Molokeev M. S., Misyul' S. V. Processes of ordering of structural elements, critical and noncritical parameters of phase transitions in the $(NH_4)_3WO_3F_3$ crystal (2012) *Physics of the Solid State*, 54, p. 155–165.

8. Flerov I. N., Fokina V. D., Bovina A. F., Bogdanov E. V., Molokeev M. S., Kocharova A. G., Pogorel'tsev, E. I., Laptash, N.M. Mechanism and nature of phase transitions in the $(NH_4)_3MoO_3F_3$ oxyfluoride (2008) *Physics of the Solid State*, 50, p. 515–524.

9. Atuchin V. V., Gavrilova T. A., Kesler V. G., Molokeev M. S., Aleksandrov K. S. Low-temperature synthesis and structural properties of ferroelectric $K_3WO_3F_3$ elpasolite (2010) *Chemical Physics Letters*, 493, p. 83–86.

10. Molokeev M. S., Misyul' S. V., Fokina V. D., Kocharova A. G., Aleksandrov K. S. Structure transformations during phase transitions in the $K_3WO_3F_3$ oxyfluoride (2011) *Physics of the Solid State*, 53, p. 834–839.

11. Atuchin V. V., Isaenko L. I., Kesler V. G., Lin Z. S., Molokeev M. S., Yelisseyev A. P., Zhurkov S. A. Exploration on anion ordering, optical properties and electronic structure in K₃WO₃F₃ elpasolite (2012) *J. of Solid State Chemistry*, 187, p. 159–164.

12. Flerov I. N., Gorev M. V., Tressaud A., Laptash N. M. Perovskite-Like Fluorides and Oxyfluorides: Phase

Transitions and Caloric Effects (2011) *Crystallography Reports*, 56 (1), p. 9–17.

13. Atuchin V. V., Molokeev M. S., Yurkin G. Yu., Gavrilova T. A., Kesler V. G., Laptash N. M., Flerov I. N., and Patrin G. S. Synthesis, Structural, Magnetic, and Electronic Properties of Cubic CsMnMoO₃F₃ (2012) *J. Phys. Chem. C*, 116, p. 10162–10170.

14. Molokeev M. S., Bogdanov E. V., Misyul S. V., Tressaud A., Flerov I. N. Crystal structure and phase transition mecanisms in CsFe₂F₆ (2013) *J. of Solid State* Chemistry, 200, p. 157–164.

15. Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany 2008.

16. Altshuller S. A., Kozyrev B. M. EPR soedinenii elementov promezhutochnyh grupp (Electron Paramagnetic Resonance of compounds of elements of intermediate groups). Moscow, Nauka Publ., 1972, 672 p.

© Молокеев М. С., Петраковская Э. А., Бондарев В. С., Колесникова Е. М., Иванов Н. А., 2013

УДК 66.081; 66.088; 538.975

ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАФИТИЗИРОВАННЫХ НАНОТУБУЛЕНОВ В СЛОЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ^{*}

С. В. Хартов¹, М. М. Симунин¹, Ю. В. Фадеев², И. В. Немцев^{1,3}, В. Я. Зырянов^{1,3}

¹Красноярский научный центр СО РАН Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50. E-mail: ivan_nemtsev@mail.ru ²Сибирский федеральный университет Россия, 660041, Красноярск, просп. Свободный, 79. E-mail: info@sfu-kras.ru ³Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН Россия, 660036, Красноярск, Академгородок 50, стр. 38. E-mail: zyr@iph.krasn.ru

Описывается оригинальная технология покрытия графитовыми слоями внутренних стенок пор в пластине анодного оксида алюминия. Для синтеза графитизированного углерода при низких температурах (от 500 °C) использован процесс осаждения из газовой фазы с применением оригинального катализатора, предварительно внедренного в поры. Исследована морфология полученных структур, а также показано, что графит, осажденный на стенки пор оксида алюминия, формирует цилиндирическую трубку – нанотубулен. Обсуждаются возможности использования полученных структур в качестве функционально активных элементов различного назначения, например, наномембран с управляемыми транспортными свойствами, элементов наноэлектроники и др.

Ключевые слова: углеродная нанотрубка, пористый анодный оксид алюминия, функционально активный материал, активная наномембрана, активное молекулярное сито.

TECHNOLOGY OF GRAPHITIC NANOTUBULENES FORMATION IN THE POROUS ANODIC ALUMINA

S. V. Khartov¹, M. M. Simunin¹, Yu. V. Fadeev², I. V. Nemtsev^{1,3}, V. Ya. Zyryanov^{1,3}

¹Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS
50 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia. E-mail: ivan_nemtsev@mail.ru
²Siberian Federal University
79 Svobodnyy prosp., Krasnoyarsk, 660041, Russia E-mail: info@sfu-kras.ru
³Kirenskiy Institute of Physics of the SB RAS
50, bld.38 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia. E-mail: zyr@iph.krasn.ru

The paper describes the original coating technology of covering the inner walls of the pores with the graphite layers in the anodic aluminum oxide plate. For the synthesis of graphitizing carbon at low temperatures (500 °C) the deposition process from the gas phase was used, with the use of the original catalyst pre-embedded in the pores.

^{*}Работа выполнена частично при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологичного комплекса России на 2007–2013 годы» (госконтракт № 14.513.11.0023), а также Министерства образования и науки Российской Федерации (договор № 02.G25.31.0043).