



МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ
НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

III БАЙКАЛЬСКИЙ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЙ ФОРУМ

9 — 15 июля 2018
Улан-Удэ — оз. Байкал

ЧАСТЬ 2



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Российский фонд фундаментальных исследований

International Centre for Diffraction Data

Сибирское отделение РАН

Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Бурятский государственный университет

Уфимский государственный авиационный технический университет

Санкт-Петербургский государственный университет

**МАТЕРИАЛЫ
ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
с международным участием**

«III БАЙКАЛЬСКИЙ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЙ ФОРУМ»

9–15 июля 2018 г., Республика Бурятия

Улан-Удэ – оз. Байкал

ЧАСТЬ 2

Улан-Удэ

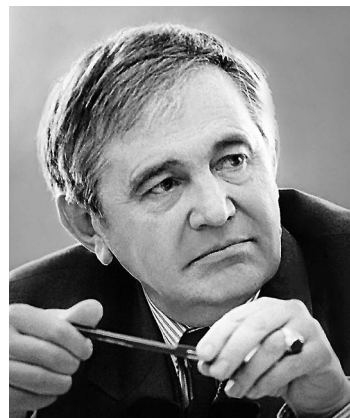
Издательство Бурятского научного центра СО РАН

2018

УДК 54
ББК 24
М 341



Марк Васильевич Мохосоев
(1932–1990)
доктор химических наук,
член-корреспондент АН СССР



Федор Андреевич Кузнецов
(1932–2014)
доктор химических наук,
академик РАН

Ответственный редактор
д-р хим. наук **Е. Г. Хайкина**

Издание материалов осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований

**Материалы Всероссийской научной конференции с международным
М 341 участием «III Байкальский материаловедческий форум» (9–15 июля 2018 г.,
г. Улан-Удэ). Ч. 2. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – 218 с.**

ISBN 978-5-7925-0526-1
ISBN 978-5-7925-0529-2 (ч. 2)
DOI 10.31554-978-5-7925-0529-2-2018-5-200

УДК 54
ББК 24

© Коллектив авторов, 2018
© Министерство науки и
высшего образования РФ, 2018
© РАН, 2018
© РФФИ, 2018
© БИП СО РАН, 2018
© Изд-во БНЦ СО РАН, 2018

Секция 3

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ДИНИТРОЗИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМОГО ДИМЕГИНА

Н. А. Аксенова^{1,2}, Н. Н. Глаголев¹, А. Ф. Ванин^{1,2},
П. С. Тимашев^{2,3}, А. Б. Соловьева¹

¹ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

² Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,

Институт регенеративной медицины, Москва

³ ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН, Москва

e-mail: naksenova@mail.ru

Интерес к короткоживущим биологически активным простым молекулам, в частности, оксиду азота и активным формам кислорода (АФК) связан с тем, что такие соединения выполняют функцию регуляторов на различных уровнях организации живых организмов. Оксид азота – многофункциональная сигнальная молекула, управляющая внутриклеточными и межклеточными процессами в животных, бактериальных и растительных организмах и оказывающая как промотирующее (регуляторное, защитное), так и ингибирующее действие на метаболизм. В свою очередь, АФК являются необходимым компонентом жизнедеятельности клеток и организма в целом и фактически составляют отдельную систему в организме, участвующую как в ряде физиологических функций, так и во многих патологических процессах. В настоящее время установлено, что активные формы кислорода и азота участвуют в развитии патологий, связанных с окислительным стрессом, в том числе атеросклероза, ишемической болезни сердца, нейродегенеративных заболеваний, катаракты, рака, диабета. Кроме того, взаимодействие оксида азота и его производных с активными формами кислорода приводит к образованию реакционноспособных метаболитов оксида азота – пероксинитрита, диоксида азота, NO₂Cl, являющихся важными компонентами иммунного ответа в организме человека и животных. Несмотря на важность таких процессов для организма, взаимодействие активных форм кислорода с оксидом азота и некоторыми его производными, в частности, с динитрозильными комплексами железа (ДНКЖ) и S–нитрозоглутатионом, которые являются донорами оксида азота в живых системах, остаются мало изученными. Описано, в частности, тушение синглетного кислорода при взаимодействии с метилзамещенным нитрозопропаном и три-метилзамещенным метаном в смеси хлористого метилена и этанола (11:5 по объему), и фотоокисление нитрозоалканов и нитрозоциклоалканов в органических растворителях (бензол, хлороформ, метанол) в соответствующие нитраты. Поскольку фотогенерация АФК лежит в основе окислительной деструкции патологических участков тканей (онкологических и неонкологических опухолей, гнойных ран, трофических язв) при возбуждении введенного в очаг фотосенсибилизатора (метод фотодинамической терапии, ФДТ), очевидно, возможно, эффективное объединение ФДТ с воздействием высокой регенеративной активности динитрозильных комплексов железа.

Рассмотрению некоторых аспектов проблемы взаимодействия АФК с производными оксида азота – динитрозильными комплексами железа и нитрозоглутатионом – посвящена данная работа, в которой указанные взаимодействия изучаются в модельных условиях: в процессах фотогенерации активных форм кислорода, прежде всего, синглетного ¹O₂ кислорода. В частности, показано, что в присутствии ДНКЖ снижается скорость фотоокисления триптофана в присутствии водорастворимых порфиринсодержащих систем. Установлены соотношения компонентов системы, при которых она наиболее активна. Также показано, что плуроник повышает фотосенсибилизирующую активность димегина в присутствии динитрозильного соединения. Тем не менее, в экспериментах на лабораторных животных (модель плоскостной раны) присутствие ДНКЖ в полимерной фотосенсибилизирующей композиции ускоряет процесс заживления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 16-13-10295) и РФФИ (проект 17-02-00294_a).

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

В. А. Авраменко^{1,2}, Э. А. Токарь^{1,2}, М. В. Тутов^{1,2}, А. М. Егорин^{1,2}, А. М. Калашникова²,
Д. С. Мисько², И. Г. Тананаев^{1,2}

¹ Институт химии ДВО РАН, Владивосток

² Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

e-mail: avramenko1@yandex.ru

Полимерные ионообменные смолы применяются в ядерной промышленности для извлечения ценных компонентов из растворенного ядерного топлива, очистки воды контуров охлаждения ядерных реакторов от продуктов коррозии, а также в процессах переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Так, например, высокоселективные резорцинформальдегидные смолы (РФС) используются для извлечения Cs-137 и Cs-134 из высокоминерализованных щелочных сред, содержащих ПАВы и органические комплексообразующие соединения [1, 2]. Кроме того, был предложен эффективный способ очистки радиационно-загрязненных отработанных ионообменных смол от Cs-137 и Cs-134 с использованием РФС [3]. В виду того, что эксплуатация РФС протекает либо в динамических условиях сорбции, либо в условиях непрерывного перемешивания кинетические характеристики ионообменного процесса будут лимитироваться внутренней диффузией. Поэтому повышение гелевой кинетики может существенно сократить время процессов переработки как ЖРО, так и отработанных ионообменных смол. Снижение степени сшивки РФС для этих целей нецелесообразно в виду возможного снижения химической стабильности смолы [4]. Оптимальным способом повышения кинетических характеристик ионообменного процесса является внесение на этапе синтеза полимера инертного наполнителя с последующим его выщелачиванием и повышением удельной поверхности готовой ионообменной смолы.

Нами предложен способ синтеза РФС с повышенной удельной поверхностью, который заключается во внесении высокодисперсного порошка CaCO₃ в реакционную смесь на первом этапе синтеза РФС. На втором этапе смола подвергается обработке раствором HCl или HNO₃, что приводит к повышению удельной поверхности ионита. Синтезированы иониты, в которые на этапе синтеза внесено 10 и 25 мас. % CaCO₃ (РФС-10 и РФС-25). На рис. 1. приведены изображения поверхности образцов. Видно, что удаление наполнителя приводит к формированию пор с соответствующим ростом удельной поверхности РФС.

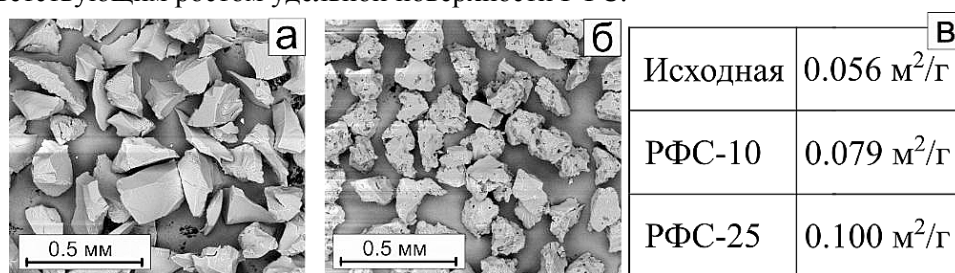


Рис. 1. Изображения РФ-смол, а – РФС исходная, б – РФС-25, в – величины удельной поверхности смол.

Оценены сорбционные и кинетические характеристики РФС в статических условиях с использованием следующего модельного раствора: NaOH – 0.75 моль/л, NaNO₃ – 2.25 моль/л, соотношение V/m = 1000. На рис. 2 приведены кинетические кривые сорбции Cs-137, полученные с использованием РФС.

Снижение величины коэффициента распределения Cs-137 (K_d) свидетельствует о постепенном разрушении РФС вследствие деполимеризации. На основании кинетических кривых сорбции рассчитаны коэффициенты внутренней диффузии (D), величины времени полуобмена ($t^{0.5}$), время достижения максимальной сорбции (t_{max}), после которой начинается разрушение РФС, а также максимальные значения коэффициентов распределения Cs-137 (результаты приведены в табл.).

Согласно полученным данным, с уменьшением размера зерна РФС ее устойчивость к длительному воздействию щелочных сред снижается, о чем свидетельствуют значения t_{max} .

Отмечено, что РФС-10 зернением 0.1–0.2 и 0.2–0.5 мм характеризуются повышенными величинами K_d Cs-137. Данное явление может быть объяснено большей доступностью сорбционных центров, расположенных в объеме зерна ионита, которыми, вероятно, являются участки полимерной сетки с высокой степенью сшивки. Пониженные значения K_d Cs-137 для образца РФС-25 связаны с высокой скоростью его растворения под воздействием щелочной среды. Для смол с размером зерна 0.5–1.0 мм характерна наибольшая химическая устойчивость, однако, образцы РФС-10 и РФС-25 выгодно отличаются значениями D в сравнении с исходными образцами.

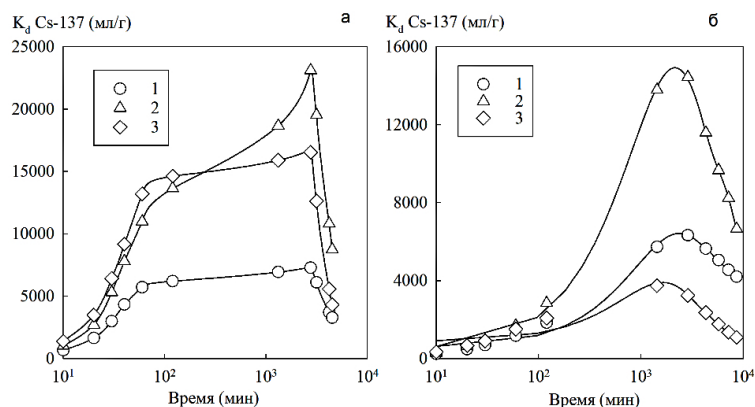


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции Cs-137, полученные с использованием РФС, зернение смолы: а – 0.1–0.2 мм, б – 0.2–0.5 мм; 1 – исходная РФС, 2 – РФС-10, 3 – РФС-25.

Сорбционные характеристики РФС

РФС	Зернение РФС (мм)											
	0.1–0.2				0.2–0.5				0.5–1.0			
	t_{max} (мин)	K_d (мл/г)	$D \times 10^8$ (см ² /с)	$\tau^{0.5}$ (мин)	t_{max} (мин)	K_d (мл/г)	$D \times 10^8$ (см ² /с)	$\tau^{0.5}$ (мин)	t_{max} (мин)	K_d (мл/г)	$D \times 10^8$ (см ² /с)	$\tau^{0.5}$ (мин)
Непористая	2800	7300	130	5	2900	6300	100	37	20000	19600	60	261
РФС-10	2800	23000	100	6	2900	14000	110	33	11550	18000	380	45
РФС-25	2800	16500	140	5	1400	3700	150	25	4200	15200	600	28

Исследованы кинетические характеристики пористых РФС, которые получали введением CaCO₃ в реакционную смесь на этапе синтеза, с последующим растворением карбоната после отверждения ионита. Пористые смолы могут быть использованы в тех случаях, когда требуются высокая скорость и эффективность извлечения Cs-137 из жидких сред, например, при повышенных скоростях пропускания раствора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект № 14-13-00135).

Литература

1. Raj K., Prasad K.K., Bansal N.K. // Nucl. Eng. Des. 2006. Vol. 236, № 7. P. 914.
2. Duignan M.R., Nash C.A. // Sep. Sci. Technol. 2010. Vol. 45, № 12–13. P. 1828.
3. Palamarchuk M., Egorin A., Tokar E. et al. // J. Hazard. Mater. 2017. Vol. 321. P. 326.
4. Egorin A.M., Tutov M.V., Didenko N.A. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 304. P. 281.

НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА

М. Б. Алехина, Е. Н. Иванова, А. О. Дудолодов, К. А. Чумак

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
e-mail: mbalekhina@yandex.ru*

С точки зрения создания автономных промышленных установок разделения воздуха перспективным является адсорбционный метод с безнагревной регенерацией адсорбента –

короткоцикловая безнагревная адсорбция (КБА, PSA). Применение КБА экономически целесообразно при производительности установок по кислороду от 15 до 1000 м³/ч, а в некоторых случаях до 15000 м³/ч [1, 2]. Предельная концентрация кислорода, которую возможно получить на установках, работающих по схеме PSA, не превышает 95.5 об. %. Это связано с близкими величинами сорбции O₂ и Ar.

Эффективность адсорбционного разделения смеси веществ определяется избирательными свойствами адсорбента. В качестве меры избирательности адсорбции используют коэффициент разделения. Он может быть принят как предварительный показатель эффективности разделения.

Для получения кислорода применяются цеолиты разных типов, главным образом, типов X и LSX [2, 3]. При адсорбции на цеолитах имеет место селективная адсорбция азота с обогащением газовой фазы кислородом. После поглощения азота из адсорбера выходит смесь кислорода и аргона, отношение в ней компонентов (кислорода и аргона) такое же, как в атмосферном воздухе. В кислородобогащенном потоке остается примерно 5 об. % аргона, поэтому поиск адсорбентов, проявляющих селективность к аргону, является актуальной задачей.

В работе получены и исследованы адсорбенты различных типов, способные к селективной сорбции аргона. Поиск и отбор проведен среди образцов высококремнистых цеолитов и их модифицированных форм, а также образцов модифицированной монтмориллонитовой глины (Al-PILC) и аэрогелей на основе альгината кальция и диоксида кремния, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками (МУНТ). Методики получения адсорбентов и их физико-химические свойства представлены в работах [4–6].

В табл. 1 приведены величины равновесной адсорбции кислорода и аргона на исследованных формованных образцах адсорбентов при 25°C и 0.1 МПа, которые были измерены с помощью волюмометрической установки, а также значения коэффициентов разделения смеси аргон-кислород, которые были рассчитаны как соотношение равновесных емкостей аргона и кислорода.

Таблица 1

Равновесная адсорбция кислорода и аргона на исследованных адсорбентах

№ п.п.	Адсорбент	Равновесная адсорбция при 25°C и 0.1 МПа, см ³ /г		Коэффициент разделения смеси Ar–O ₂
		кислород	аргон	
1	ЦВМ	3.0	3.6	1.2
2	Al–PILC	4.0	6.2	1.6
3	Ag / NaY	1.6	2.6	1.6
4	Co / ZSM-5	7.5	9.4	1.3
5	Ag/NaY(УЗ/ИПС)	5.6	8.2	1.5
6	Alg-Ca + 30 мас. %	9.3	18.5	2.0
7	SiO ₂ + 0.92 мас. % МУНТ	6.3	8.0	1.3

В работе предложена технологическая схема двухстадийного процесса КБА для получения чистого кислорода и методика первичного отбора адсорбента, селективного к аргону, для 2-ой ступени установки.

Первая ступень установки организована по стандартному циклу Скарстрёма [7], на 2-ой ступени кислородобогащенный поток, полученный на 1-ой ступени, поступает в адсорбер, заполненный адсорбентом, селективным к аргону ($P_{изб} = 0.52$ МПа). По мере того, как смесь проходит через колонну, аргон адсорбируется в слое. На выходе из адсорбера продуцируется кислород с концентрацией 99 об. %, часть которого направляется на продувку параллельного адсорбера второй ступени (и, возможно, адсорберов первой ступени) во время регенерации ($P = 0.1$ МПа).

Для описания адсорбции компонента смеси использовали понятие коэффициента распределения K_i , значения которого для аргона при 0.62 МПа на стадии адсорбции (K_B) и 0.1 МПа на стадии десорбции (K_D) для всех образцов представлены в табл. 2. Значения коэффициентов распределения аргона и кислорода определяли согласно формуле: $K = \frac{a}{c}$, где a – величина равновесной адсорбции аргона или кислорода на образце

при соответствующем значении парциального давления; c – концентрация аргона или кислорода в смеси.

Таблица 2

Коэффициенты распределения аргона при 0.62 МПа (K_B) и 0.1 МПа (K_D) для всех полученных образцов

№ п.п	Адсорбент	Насыпная плотность, г/см ³	Коэффициенты распределения Ar, м ³ /м ³		$K_D(\text{Ar})/K_B(\text{Ar})$
			0.62 МПа	0.1 МПа	
			K_B	K_D	
1	ЦВМ	0.60	11.9	2.2	0.2
2	Al-PILC	0.65	26.0	4.0	0.1
3	Ag / NaY	0.82	16.2	2.2	0.1
4	Co / ZSM-5	0.60	35.8	5.6	0.2
5	Ag / NaY (УЗ/ИПС)	0.82	48.9	6.7	0.1
6	Alg-Ca + 30 % МУНТ	0.06	4.7	0.2	0.2
7	SiO ₂ + 0.92 % МУНТ	0.10	4.0	0.8	0.2

Сопоставляя данные табл. 2, можно сделать вывод, что наименьшее количество адсорбента в адсорбере потребуется для образца, имеющего самое высокое значение $K_B(\text{Ar})$, т.е. для Ag / NaY (УЗ/ИПС). Оценку расхода кислорода на обратную продувку с учетом объема адсорбера проводили по отношению $K_D(\text{Ar})/K_B(\text{Ar})$, которое минимально для образцов Al-PILC, Ag / NaY и Ag / NaY (УЗ/ИПС). Таким образом, учитывая количество адсорбента и расход газа на обратную продувку, по предварительному анализу лучшим образцом адсорбента для второй ступени установки КБА является Ag / NaY (УЗ/ИПС).

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом секции сорбционных явлений Научного совета по физической химии РАН 2013-2017 г.г., а также при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.574.21.0111. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57414X0111.

Литература

1. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС, 2009. 183 с.
2. Шумяцкий Ю.И. Адсорбционные процессы с циклическим изменением давления на стадиях адсорбции и регенерации. В кн. "Адсорбция, адсорбенты и адсорбционные процессы в нанопористых материалах". М.: Издательская группа "Граница", 2011. С. 480.
3. Алехина М.Б., Конькова Т.В. // Вестник Воронежского госуниверситета, Серия: Химия. Биология. Фармация. 2011. № 2. С. 67.
4. Губайдуллина Г.Ф., Алехина М.Б., Иванова Е.Н. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2017. Т. 31, № 6. С. 62.
5. Иванова Е.Н., Бурмистрова Н.Н., Алехина М.Б. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, №4. С. 657.
6. Иванова Е.Н., Бурмистрова Н.Н., Алехина М.Б. и др. // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90, № 10. С. 32.
7. Skarstrom C.W. Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption. US Pat. 2,944,627 (1960).

HYDROGEN SENSORS BASED ON THIN FILMS OF Pt / Pd / SnO₂ : Sb, Ag, Y

**A. V. Almaev, N. K. Maksimova, E. Yu. Sevast'ynov,
V. I. Gaman, E. V. Chernikov, B. O. Kushnaryev**
National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia
e-mail: almaev_alex@mail.ru

Development of the atomic and hydrogen energetics and other branches of industry requires improvement in safety in the time of working with hydrogen. Recently much attention is paid to the

creation of high-sensitive and fast-response gas sensors with stable parameters and low power consumption. One of the best materials of sensors for detection of low hydrogen concentrations at the level of 1–10 ppm are thin films of tin dioxide with catalytic additives of Pt/Pd [1]. Our early studies [2] have shown that the characteristics of the hydrogen sensors based on thin films of Pt/Pd/SnO₂:Sb are influenced by temporal drift during long-term operation and are highly depend on changes of the ambient humidity. The modification of the sensor material by introducing of metal additives into the bulk of semiconductor films is effective method to control the sensor stability. We chose silver and yttrium as additives for modification of the films. According to the literature [3, 4], such additives increase the sensitivity of the sensors and reduce temporal drift sensors characteristics. The aim of this research is the investigation of the effect of Ag and Y additives introduced into bulk of Pt/Pd/SnO₂:Sb thin films on the stability of sensor characteristics in the conditions of long-term test and changes of the ambient humidity.

Tin dioxide films were produced by DC magnetron sputtering target in oxygen–argon plasma. The target represents alloy of tin with 0.51 at % antimony. The antimony impurity forms donor centers in tin dioxide and promotes a decrease in the film resistance to 1–10 MΩ under work conditions, which is necessary in the development of low noise sensors. Sapphire wafers 150 μm thick were used as substrates; their temperature during deposition was maintained on room temperature level. The dispersed layers of Pt, Pd on the tin dioxide surface were sputtered by DC magnetron sputtering in the same conditions. To introduce additives into the film bulk, pieces of corresponding metals were placed onto the target surface. The additive content was estimated by the ratio of the areas metal pieces S_m ($m = \text{Ag, Y}$) and of the sputtered target S_{Sn} , $S_{Ag}/S_{Sn} = S_Y/S_{Sn} = 3 \cdot 10^{-3}$. After the fabrication tin dioxide layer the samples were subjected to thermal annealing in air at 723 K for 24 h.

Testing equipment, which was used in order to measure the sensor conductivity are describe in the paper [5]. Deposition of ultrathin layers of catalytic palladium and platinum on the film without any bulk additive promotes for the sensors an increase in the film's resistance by two orders of magnitude (4–6 MΩ) [1], the introduction of Ag and Y in the bulk of tin dioxide leads to further growth of resistance to 26–30 MΩ. The sensors are characterized by high values of the responses $G_H/G_0 = 37–40$ upon exposure to 100 ppm of hydrogen at the temperature of maximal response, here where G_H is the conductivity of sensor in the exposure to the hydrogen; G_0 is conductivity of sensor in clean air. The temperature of maximal sensor response to hydrogen is 670 K. It can be assumed that the introduction of Ag, Y to the SnO₂ bulk, contribute to the increase of density of oxygen ions O⁻. As result the surface band bending, the sensor response and the resistance increase.

Based on an analysis of the time dependence of the sensor conductivity in the atmosphere of clean air in the thermo-cyclic operation mode of the sensor, the value of energy band bending $e\phi_s$ at intergrains boundaries in SnO₂ was determined, where e is the electron charge, ϕ_s is the surface potential. For the samples the value of $e\phi_s$ is 0.70 eV at the absolute humidity $A = 6.8 \text{ g/m}^3$, that is evidence of the growth of the density of chemisorbed oxygen on surface of the tin dioxide films with the introduction of additives Ag and Y. So these sensors demonstrate the high response whereas $G_H/G_0 \sim \exp[e\phi_s]$ [6]. It should be noted that at the same humidity level for the sensors based on films Pt/Pd/SnO₂:Sb $e\phi_s$ is 0.51 eV [5].

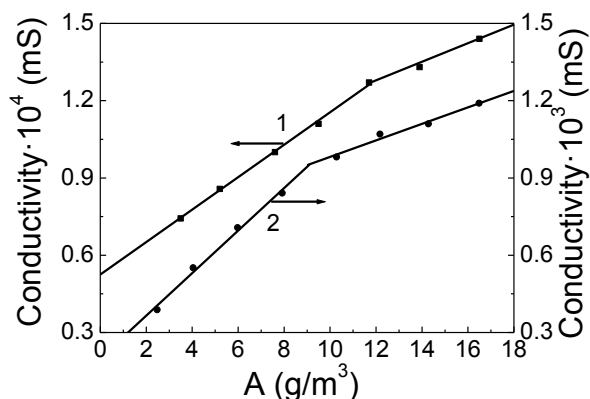
The sensor response upon exposure to 1000 ppm hydrogen at working temperatures of 673 K and $A = 6.5 \text{ g/m}^3$ were measured in order to estimate the long-term stability of the sensor characteristics. The results of the experiment demonstrate that the sensor response changes slightly during the long-term testing. We used the following formula to estimate deviation $\Delta G_H/G_0$ of response value on the i th day of measurement G_H/G_{0i} from the response values G_H/G_{0init} that were measured on the first day of testing:

$$\Delta \frac{G_H}{G_0} = \frac{|G_H/G_{0i} - G_H/G_{0init}|}{G_H/G_{0init}} \times 100\% , \quad (1)$$

The results of the this estimation show that the average value of $\Delta G_H/G_0$ within 4 months for sensor based on the thin films of Pt/Pd/SnO₂:Sb, Ag, Y is 3.3 %. The measurements of characteristics of sensors based on thin films of Pt/Pd/SnO₂:Sb under same conditions showed that response upon exposure to 1000 ppm hydrogen is subjected to drift during all time of testing. Thus additives of Ag

and Y introducing into the bulk of the tin dioxide films improve the stability of characteristics of the H₂ sensors.

Let's consider the effect of humidity on the characteristics of the sensors. Analysis of curves presented on Fig. shows that introduction of additives of Ag and Y in the bulk of the tin dioxide films decreases the influence of the ambient humidity on the sensor conductivity. The sensors based on these films have a weaker dependence of the responses on humidity.



The dependence of the conductivity in clean air on the level of absolute humidity of the sensors based on the thin films of Pt/Pd/SnO₂:Sb, Ag, Y – curve 1 and the sensors based on the thin films of Pt/Pd/SnO₂:Sb – curve 2.

The introduction of the additives of Ag and Y into the bulk of the Pt/Pd/SnO₂:Sb films is effective method for stabilization sensor characteristics at changes in the ambient humidity and at the long-term test. The stabilization of the characteristics of the films is based on the ability of additives to form a strong bond with the lattice oxygen.

Silver and yttrium introduced into the tin dioxide bulk in the course of stabilizing annealing during the crystallization of SnO₂ thin films are mainly arranged on the surface of microcrystals. As a result of the interaction of additives with lattice oxygen, the density of superstoichiometric tin, which generates oxygen adsorption centers, increases the density of chemisorbed oxygen. Unsaturated Sn atoms on the oxide surface and lattice oxygen can be stabilized by addition atoms, which have ability to associate with lattice oxygen. In this case the possibility of interaction of H atoms with the lattice oxygen and formation of oxygen vacancies are decreased.

References

1. Sevastyanov E.Y., Maksimova N.K., Chernikov E.V. et al. // Semiconductors. 2012. Vol. 46, № 6. P. 801.
2. Gaman V.I., Almaev A.V., Maksimova N.K. // Proc. Int. Siberian Conf. on Control and Communications (SIBCON 2015). Omsk, Russia. 21–23 May 2015. Omsk, 2015. P. 4.
3. Korotcenkov G., Cho B.K., Gulina L.B., Tolstoy V.P. // Sens. Actuators, B. 2015. Vol. 166–167. P. 402.
4. Cheng L., Ma S.Y., Li X.B. et al. // Sens. Actuators, B. 2014. Vol. 200. P. 181.
5. Gaman V.I., Almaev A.V., Maksimova N.K., Sergeychenko N.V. // Key Eng. Mater. 2016. Vol. 683. P. 353.
6. Gaman V.I., Almaev A.V., Sevastyanov E.Yu. et al // Russ. Phys. J. 2014. Vol. 56, № 12. P. 1427.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПРИ ТЕПЛОВИМ И УДАРНО-ВОЛНОВОМ ИНИЦИИИРОВАННИИ РЕАКЦИЙ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ С ТЕФЛОНОМ

М. И. Алымов, С. Г. Вадченко, И. С. Гордополова, И. В. Сайков

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
Черноголовка

e-mail: Alymov@ism.ac.ru

Высокие давления и скорости активирования вещества создают экстремальные условия для получения материалов с уникальными свойствами. Но реакция вещества на такого рода экстремальное воздействие может быть самой разнообразной, в зависимости от природы самого вещества.

При этом ввиду малой длительности процесса ($\sim 10^{-6}$ с) и тепловой инерции вещества его нагрев, обусловленный сжатием и внутренним трением, как правило, не является фактором, определяющим поведение вещества в этих условиях. Главным фактором является действие ударной волны (УВ), вызывающее механохимическое активирование смеси, высокоскоростное дробление и перемешивание частиц, что создает благоприятные условия для инициирования и протекания сверхбыстрых химических реакций. При этом различные процессы и их стадии требуют различного времени для своего развития, поэтому за короткие времена, характерные для взрывного и ударно-волнового нагружения, не все процессы успевают развиться и вещество реагирует на нагрузку совсем иначе, чем при медленных нагрузках. Следует добавить, что сами ударно-волновые нагрузки, вызывающие перечисленные процессы, носят переходный характер, поэтому в один и тот же момент времени вещество в разных своих точках находится в разных состояниях, обусловленных тем, что волна сжатия сменяется волной разрежения, а в ряде случаев имеет место взаимодействие первичных ударных волн с отраженными.

Несомненно, что последствия ударно-волнового нагружения вещества многообразны и трудно предсказуемы. Однако широкомасштабные фундаментальные исследования в области физики и химии ударных волн на конкретных системах открывают большие возможности управления процессами структурных, химических и фазовых превращений. Поскольку синтез материала и формирование его структуры происходят стадийно, то ударно-волновое воздействие может избирательно влиять на различные стадии процесса. Это позволяет при одном и том же исходном составе получать конечные материалы с различными структурами, а, следовательно, и свойствами [1]. В некоторых случаях необходима высокая плотность энерговывделяющих композитов, которая может быть достигнута с использованием в качестве наполнителя металлов с большим удельным весом, таких как вольфрам. В данной работе начаты исследования процессов ударно-волнового воздействия на порошки вольфрама и тетрафторэтилена с добавками алюминия, тантала и циркония, а также на порошки тантала с политетрафторэтиленом.

Прежде, чем проводить экспериментальные исследования, был проведен термодинамический анализ и изучена зависимость процессов воспламенения и формирования структуры продуктов в порошковых смесях тугоплавких металлов с тефлоном (Тф) и энергетическими добавками. В качестве одного из компонентов смеси использовали вольфрам или тантал, что связано с необходимостью получения конденсированных продуктов с большой плотностью. В качестве энергетических добавок, понижающих температуру воспламенения и увеличивающих температуру горения смесей, применяли алюминий и цирконий. Для исследования использовали составы, выбранные на основании термодинамических расчетов, исходя из возможности получения наибольшего количества конденсированных продуктов, с высокой температурой горения $(0.8W + 0.2C_2F_4)$; $0.9(0.8W + 0.2C_2F_4) + 0.1Al$; $0.3(0.8W + 0.2C_2F_4) + 0.7Ta$; $0.8(0.8W + 0.2C_2F_4) + 0.2Z$; $0.9Ta + 0.1C_2F_4$. Исследованию воспламенения вольфрама с тефлоном и алюминием посвящены работы [2, 3]. Остальные смеси использовали для дальнейших исследований по определению влияния теплового и ударно-волнового воздействия на протекание химических реакций в выбранных смесях.

Смеси готовили двумя способами: сухим смешением компонентов и механической активацией в механоактиваторе АГО-2 в среде гексана при ускорении движения шаров 60 г в течение 5 мин. Из полученных смесей прессовали таблетки. Для экспериментов по воспламенению – диаметром 3 мм и массой 0.01–0.02 г, которые нагревали в тигле из нитрида бора в атмосфере аргона при атмосферном давлении. Скорость нагрева тигля варьировалась.

На рис. 1 показана схема устройства для определения температуры воспламенения смесей.

Для ударно-волновых экспериментов в стальной матрице диаметром 90 мм равноудаленно от центра вытачивались глухие отверстия (ячейки) диаметром и глубиной 10 мм для размещения исходных образцов в виде предварительно спрессованных таблеток. Исследование воспламенения выбранных смесей показало, что в случае сухого смешивания нагревание таблеток не приводит к такому инициированию реакции, как в случае с механоактивированными смесями. Отчетливо видна роль предварительной активации смесей в воспламенении изученных смесей.

Ударно-волновое нагружение осуществлялось за счет метания зарядом взрывчатого вещества стального ударника на поверхность матрицы и образцов. Иницирование детонации производили

электродетонатором, расположенным в центре по оси сборки. Таким образом, конструкция ампулы сохранения обеспечивала одинаковые условия нагружения во всех ячейках.

Внешний вид матриц после ударно-волновой обработки приведен на рис. 2.

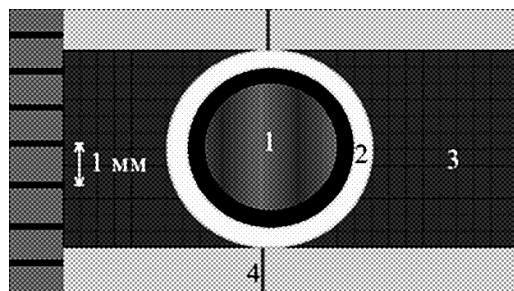


Рис. 1. Схема устройства для определения температуры воспламенения смесей:
1 – таблетка (3 мм); 2 – тигель из нитрида бора;
3 – графитовая фольга; 4 – термопара.



Рис. 2. Внешний вид матриц после ударно-волнового нагружения исходных (слева) и механоактивированных составов (справа).

Внешний вид ампул после подрыва с исходными и механоактивированными составами отличается. В первом случае в ячейках сохранилась большая часть материала, во втором произошел полный разлет составов и изъять образец для рентгенофазового анализа удалось только для смеси $0.9\text{Ta} + 0.1\text{C}_2\text{F}_4$ МА.

В ампуле с исходными составами химическая реакция была зафиксирована только в смеси $0.9(0.8\text{W} + 0.2\text{C}_2\text{F}_4) + 0.1\text{Al}$ с образованием карбида вольфрама и трифторида алюминия, при этом треть составил не участвовавший в реакции остаток вольфрама. В случае с механоактивированным составом $0.9\text{Ta} + 0.1\text{C}_2\text{F}_4$ зафиксировано прохождение реакции с незначительным остатком чистого тантала и образованием продуктов в виде карбидов тантала Ta_2C и TaC . Показана существенная роль механической активации реакционных материалов в повышении чувствительности к ударно-волновому инициированию.

Таким образом, эксперименты, проведенные с механоактивированными смесями, показали значительное усиление эффекта как при тепловом, так и при ударно-волновом инициировании реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта программы фундаментальных исследований РАН № 56.

Литература

1. Зелепугин С.А., Долгобородов А.Ю., Иванова О.В., Зелепугин А.С. Ударно-волновой синтез в твердых смесях. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2012. 230 с.
2. Vadchenko S.G., Alymov M.I. // Int. J. Self-Propag. High-Temp Synth. 2017. Vol. 26. P. 137.
3. Алымов М.И., Вадченко С.Г., Сайков И.В., Ковалев И.Д. // Перспективные материалы. 2016. №11. С. 55.

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СТЕКЛОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ НА ОСНОВЕ МАТРИЦ ИЗ СИЛИКАТНЫХ НАНОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ: РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Т. В. Антропова, М. А. Гирсова, И. Н. Анфимова, Л. Н. Куриленко
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург
e-mail: antr2@yandex.ru

В работе приведен обзор новейших разработок Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН по созданию новых люминесцентных стеклообразных материалов.

Известно, что фоточувствительные стекла, например, фототерморефрактивные (ФТР) стекла, легированные серебром, после УФ воздействия обладают люминесценцией в видимой

спектральной области благодаря формированию в них (при определенных условиях обработки) молекулярных кластеров серебра [1, 2]. Это делает их перспективными материалами для даун-конверсии солнечного излучения [3], качественно сравнимой с широко используемыми прозрачными золь-гель материалами [4]. Однако, по ряду причин, обусловленных сложностью составов, энерго- и ресурсозатратностью технологии и др., ФТР стекла не лишены недостатков.

В работах ИХС РАН было показано, что прогрессивным методом получения фоточувствительных стеклообразных материалов является внедрение смешанной галоидосеребряной ($AgHal$; $Hal = Cl, Br, I$) фазы в поровое пространство высококремнеземных нанопористых (средний диаметр пор в пределах 3–25 нм) стекол (НПС) из водно-солевых растворов [5–7]. Также в пористые стекла могут быть введены органические растворы флуоресцентных красителей [8, 9] либо наночастицы серебра [10]. Полученные композиционные материалы обладают люминесценцией в видимой области спектра благодаря формированию активных центров серебра [11], что делает их пригодными для использования в элементах фотоэлектрического преобразования солнечного излучения (даун-конверсия) (рис. 1).

Кроме композиционных материалов с серебряными люминесцентными центрами в ИХС РАН с использованием оригинальной технологии пропитки НПС-матриц водными растворами $Bi(NO_3)_3$ и последующей термообработки получены кварцoidные висмутсодержащие материалы, которые содержат разные висмутовые активные центры (Bi^{3+}, Bi^{2+}, Bi^0) и обладают люминесценцией в широком спектральном диапазоне от видимой до ближней ИК области [12–14]. Вполне очевидно, что эти материалы, помимо решения основной задачи исследования (получение новых материалов для волоконных световодов с лазерной генерацией в спектральном диапазоне 1.3–1.5 мкм, недоступном для традиционных материалов с редкоземельными ионами), также могут быть использованы в современных технологиях альтернативной (солнечной) энергетики для обеспечения излучения в видимой области при коротковолновом возбуждении (рис. 2).

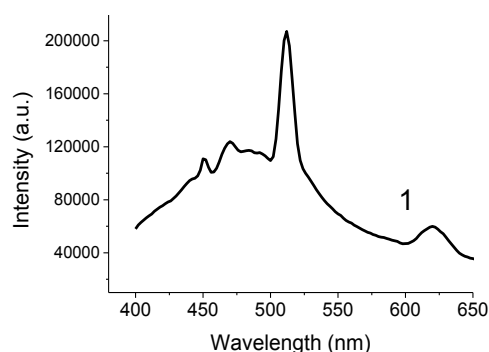


Рис. 1. Типичный спектр люминесценции композита «НПС – $AgHal$ фаза» ($\lambda_{exc} = 350$ нм).

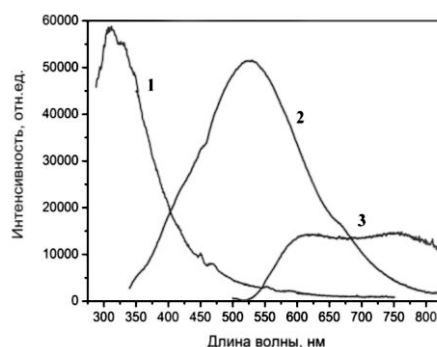


Рис. 2. Спектры люминесценции композитов «НПС – $Bi(NO_3)_3$ » с разной температурой тепловой обработки: 1 – 60°C ($\lambda_{exc} = 250$ нм); 2 – 700°C ($\lambda_{exc} = 250$ нм); 3 – 870°C ($\lambda_{exc} = 480$ нм).

Следует подчеркнуть, что матрицы из НПС удовлетворяют требованиям, предъявляемым к оптическим материалам: прозрачность в оптическом диапазоне длин волн, стабильность в широком диапазоне влияния внешних параметров (температуры, влажности, внешних полей), стабильность свойств во времени и т.п. Преимуществами НПС являются их высокая термическая и химическая устойчивость, механическая и лазерная прочность в сочетании с регулируемой разветвленной системой сквозных пор нанометрового диапазона. Перспективность использования НПС обусловлена наличием сквозной пористости, обеспечивающей возможность импрегнирования НПС различными веществами.

Авторы благодарят к.ф.-м.н. С.В. Фирстова (ИЦВО РАН, Москва) за исследование синтезированных стекломатериалов методом люминесцентной спектроскопии.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-01206).

Литература

1. Sgibnev Y.M., Nikonov N.V., Ignatiev A.I. // J. Lumin. 2016. Vol. 176. P. 292.

2. Cattaruzza E., Caselli V.M., Mardegan M. et al. // Ceram. Intern. 2015. Vol. 41. P. 7221.
3. Afanas'ev V.P., Vasil'ev V.N., Ignat'ev A.I. et al. // J. Opt. Technol. 2013. Vol. 80. P. 635.
4. Reisfeld R. Handbook of Sol-Gel Science and Technology. Springer Intern. Publ. AG, 2016. 1968 p.
5. Antropova T., Girsova M., Anfimova I. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2014. Vol. 401. P. 139.
6. Girsova M.A., Golovina G.F., Drozdova I.A. et al. // Optica Applicata. 2014. Vol. 44. P. 337.
7. Girsova M.A., Golovina G.F., Anfimova I. et al. // J. Phys.: Conf. Series. 2016. Vol. 741, article 012144.
8. Reisfeld R., Levchenko V., Saraidarov Ts. et al. // Chem. Phys. Lett. 2012. Vol. 546.P. 171.
9. Reisfeld R., Jasinska B., Levchenko V. et al. // J. Lumin. 2016. Vol. 169.P. 440.
10. Gorgol M., Jasinska B., Reisfeld R. // Nucleonika. 2015. Vol. 60.P. 717.
11. Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A. // J. Lumin. 2017.(in press)
12. Гирсова М.А., Фирстов С.В., Анфимова И.Н. и др. // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38, № 6. С. 861.
13. Girsova M.A., Firstov S.V., Antropova T.V.// J. Phys.: Conf. Series. 2014. Vol. 541, article 012022.
14. Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н. и др. Пат. RU 2 605 711. Опубликовано 27.12.2016. Бюл. № 36.

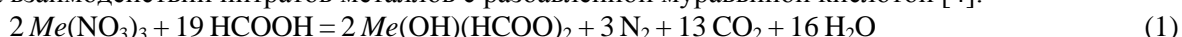
ОСНОВНЫЕ ФОРМИАТЫ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ $Me(OH)(HCOO)_2$ ($Me = Al, Ga$) КАК ЛЮМИНОФОРЫ И ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНЫХ СЕСКВИОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ГАЛЛИЯ

И. В. Бакланова, В. Н. Красильников, О. И. Гырдасова, А. П. Тютюнник, А. Н. Еняшин
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
e-mail: baklanova_i@ihim.uran.ru

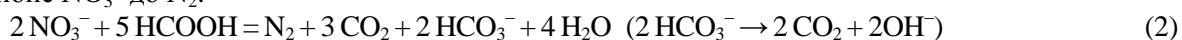
Наблюдаемый в последние годы повышенный интерес к исследованию металлорганических комплексных соединений металлов платиновой группы, обладающих собственной люминесценцией, обусловлен возможностью их практического применения как люминесцентных материалов в производстве оптических сенсорных устройств, полноцветных плоскочелюстных дисплеев и источников света. Вместе с тем известно, что некоторые соединения алюминия и галлия также обладают собственной люминесценцией с интенсивным голубым свечением и выгодно отличаются от соединений платиновой группы низкой стоимостью и доступностью; показано, что они могут стать альтернативой потенциально дорогих комплексов иридия, осмия и платины [1].

В настоящем сообщении представлены результаты предварительных исследований условий образования, кристаллической структуры и люминесцентных свойств основных формиатов состава $Me(OH)(HCOO)_2$ ($Me = Al$ и Ga). Интерес к этим соединениям обусловлен наличием у них собственной люминесценции, а также возможностью их использования в качестве прекурсоров для получения нанодисперсных сесквиоксидов алюминия и галлия и люминесцентных материалов белого и окрашенного свечения на их основе [3, 4]. В научной литературе достаточно широко представлены результаты исследования условий синтеза и термических свойств $Al(OH)(HCOO)_2$, как прекурсора для получения $\gamma-Al_2O_3$ и $\alpha-Al_2O_3$ [5]; сведения о существовании подобного соединения галлия не обнаружены. Вместе с тем, в работе [6] подробно описана кристаллическая структура основного формиата индия $In(OH)(HCOO)_2$.

Синтез $Me(OH)(HCOO)_2$ осуществляли по разработанной методике, основанной на взаимодействии нитратов металлов с разбавленной муравьиной кислотой [4]:



Здесь большая часть муравьиной кислоты, вероятно, расходуется на восстановление азота (V) в ионе NO_3^- до N_2 :



Согласно реакции (1), могут быть получены образцы $Me(OH)(HCOO)_2$, в структуре которых Me частично замещен на другой металл, например, на лантаноид $Me_{1-x}Ln_x(OH)(HCOO)_2$. Также может быть синтезирован смешанный формиат в виде твердых растворов $Al_{1-x}Ga_x(OH)(HCOO)_2$.

Рис. 1 демонстрирует СЭМ изображения кристаллических агрегатов $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ (a) и $\text{Ga}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ (b), полученных нагреванием раствора нитратов алюминия и галлия в разбавленной муравьиной кислоте и упариванием при температуре 80°C . Данные рентгеновской и нейтронной дифракции показали, что синтезированные основные формиаты алюминия и галлия имеют одинаковую кристаллическую структуру и кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. гр. $C2$, $Z = 8$) с параметрами решеток: $a = 8.8629(2)$, $b = 9.9889(2)$, $c = 10.2411(1) \text{ \AA}$, $\beta = 106.223(1)^\circ$, $V = 870.55(3) \text{ \AA}^3$ (Al) и $a = 8.8773(1)$, $b = 10.3308(1)$, $c = 10.2808(1) \text{ \AA}$, $\beta = 105.7597(8)^\circ$, $V = 907.41(2) \text{ \AA}^3$ (Ga). Впервые параметры решеток $\text{Ga}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ и $\text{In}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ были оценены нами в 2005 году в рамках проекта ICDD, и представлены в базу данных PDF2 (для соединения галлия #00-056-0191 и для соединения индия #00-056-0186). Структуру $\text{Me}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ формируют катионы металлов Al^{3+} и Ga^{3+} , связанные мостиковыми ионами HCOO^- и OH^- в бесконечные цепи $[\text{Me}(\text{OH})(\text{HCOO})_2]_\infty$ (рис. 2). Расчеты в рамках метода функционала электронной плотности с полной оптимизацией геометрии подтвердили экспериментальные кристаллографические параметры соединений. Наличие в структуре $\text{Me}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ мостиковых групп HCOO^- и OH^- согласуется с данными ИК- и КР спектроскопии.

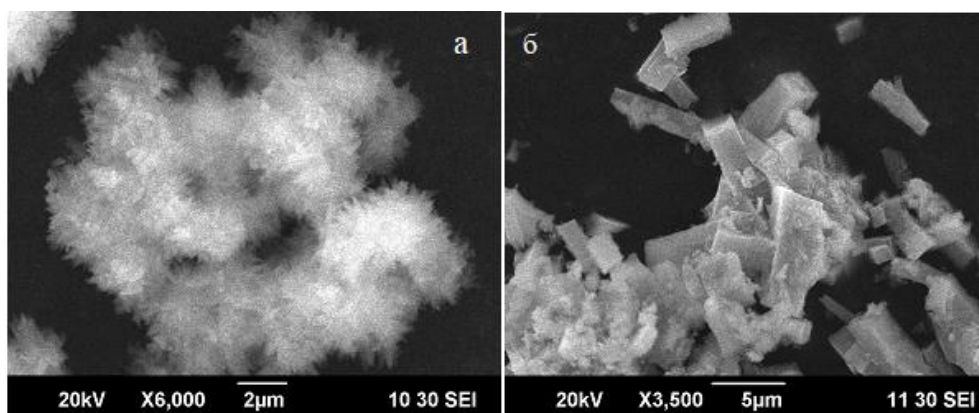


Рис. 1. СЭМ изображение кристаллических агрегатов $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ (a) и $\text{Ga}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ (б).

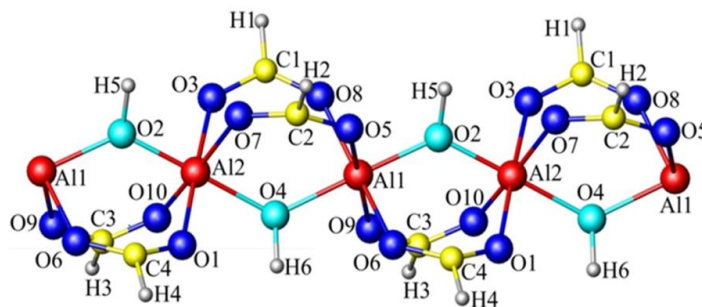


Рис. 2. Фрагмент цепочечной структуры $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$.

Эмиссионные спектры $\text{Me}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ характеризуются интенсивной широкой линией с максимумом при $440\text{--}470 \text{ нм}$, распространяющейся вплоть до ближней инфракрасной области. При УФ возбуждении с длиной волны $\lambda = 285 \text{ нм}$, выбранной на основе данных спектроскопии UV-Vis, порошки $\text{Me}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ имеют светло-голубое свечение, интенсивность которого возрастает при переходе от соединения алюминия к соединению галлия. Кроме того, максимум линии в спектре излучения $\text{Ga}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ заметно смещается в длинноволновую область относительно максимума линии в спектре $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$. Наличие люминесценции обусловлено дефектностью структуры соединений, более развитой у $\text{Ga}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$. Дефекты приводят к возникновению новых уровней в основной запрещенной зоне идеального кристалла, поддерживая люминесцентные свойства.

Вследствие нагревания на воздухе или в инертной газовой среде при температуре 700°C $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ и $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ превращаются в оксиды со структурой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, обладающие люминесценцией интенсивного белого свечения [4]. Для продуктов термоллиза

смешанного формиата характерно увеличение интенсивности свечения с ростом концентрации галлия. Наоборот, порошок сесквиоксида галлия, образующегося в результате разложения $\text{Ga}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ на воздухе, имеет слабое голубое свечение. Продукт термолитического разложения формиата галлия в атмосфере гелия рентгеноаморфен и имеет темно-серую окраску, характерную для монооксида галлия. Процесс термического разложения $\text{Me}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$ протекает псевдоморфно, то есть частицы образовавшегося оксида наследуют форму частиц прекурсора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-03-00296а).

Литература

1. Xu H., Chen R., Sun Q., Lai W. et al. // Chem. Soc. Rev. 2014. Vol. 43. P 3259.
2. Krasilnikov V.N., Baklanova I.V., Gyrdasova O.I. // Mendeleev Commun. 2015. Vol. 25. P. 209.
3. Krasil'nikov V.N., Baklanova I.V., Zhukov V.P. et al. // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 698. P. 1102.
4. Narayanan R., Laine R.M. // J. Mater. Chem. 2000. Vol. 10. P. 2097.
5. Su J., Wang Y., Yang S., et al. // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46. P. 8403.

ВЛИЯНИЕ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ НА НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ВАНАДАТОВ

О. В. Барышникова, М. А. Потаенко, Б. И. Лазорьяк, В. А. Морозов, С. Ю. Стефанович

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

e-mail: barov@tech.chem.msu.ru

Интерес к изучению ванадатов и фосфатов кальция как модельных систем со структурой минерала витлокита [1] в последнее время вызван обнаружением в них разных свойств: сегнето- и антисегнетоэлектрических, нелинейно-оптических и люминесцентных. Практический интерес может представлять возможность формирования набора свойств в одном и том же кристалле при различных катионах-заместителях. Ранее установлено, что введение в структуру ванадатов и фосфатов кальция катионов висмута значительно увеличивает сигнал нелинейно-оптической активности и снижает температуру сегнетоэлектрического фазового перехода [2]. В настоящее время важным становится выявление взаимосвязи между перечисленными свойствами и распределением других катионов по позициям структуры витлокита.

В рамках работы методом твердофазного синтеза получены твердые растворы в системах $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2\text{-Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ и $\text{Ca}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7\text{-Sr}_9\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$. Методом рентгенофазового анализа показано, что твердые растворы образуются для составов $\text{Ca}_{9-2/3x}\text{Yb}_x(\text{VO}_4)_7$ с $0 \leq x \leq 1$. При введении катионов иттербия параметры элементарной ячейки незначительно увеличиваются. Методом Ритвельда установлено, что катионы кальция занимают позиции M1–M5, а катионы иттербия размещаются в позициях M1, M2, M3 и M5 совместно с катионами кальция.

При замещении катионов кальция на стронций в системе $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{Yb}(\text{VO}_4)_7$ методом рентгенофазового анализа показано, что твердые растворы изоструктурны витлокиту и образуются в диапазоне составов с $0 \leq x \leq 9$. При замещении катионов кальция на стронций параметры элементарной ячейки увеличиваются. Катионы стронция первоначально замещают катионы кальция в позиции M3, а при больших содержаниях стронций размещаются и в позициях M1 и M2.

Для ряда составов твердых растворов получены керамические образцы, на которых выполнены температурные измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Для всех исследованных составов твердых растворов на температурных зависимостях диэлектрических характеристик наблюдаются характерные для сегнетоэлектрического фазового перехода аномалии в виде максимума $\varepsilon(T)$ и предшествующего ему по температуре максимума $\text{tg}\delta(T)$. Показано, что увеличение содержания катионов Yb^{3+} , а затем и Sr^{2+} приводит к уменьшению проводимости на температурных зависимостях, что связано с блокировкой каналов передвижения катионов кальция катионами-заместителями.

Методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) проведены исследования на синтезированных мелкодисперсных порошкообразных образцах с размером частиц около 3 мкм. При комнатной температуре для всех образцов обнаружен эффект ГВГ, что указывает на существование полярного сегнетоэлектрического состояния в синтезированных составах. Показано, что увеличение содержания катионов Yb^{3+} сопровождается увеличением сигнала ГВГ. Вхождение катионов стронция сопровождается уменьшением сигнала ГВГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-03-00720).

Литература

1. Gopal R., Calvo C., Ito J., Sabine W.K. // Can. J. Chem. 1974. Vol. 52. P. 1155.
2. Lazoryak B.I., Baryshnikova O.V., Stefanovich S.Yu. et al // Chem. Mater. 2003. Vol. 15. P. 3003.

РАЗРАБОТКА КРАСНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ПРОЗРАЧНЫХ ОКСИФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ

С. Ю. Батуева, Н. М. Кожевникова

*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: tsyretarova@inbox.ru*

Оксидные и оксифторидные стекла, легированные оксидами редкоземельных элементов (РЗЭ), перспективны в качестве люминесцентных, лазерных материалов, материалов для волоконной оптики и оптоэлектроники. Важное прикладное значение этих стекол в энергетике, связи, приборостроении, медицине, в других отраслях промышленности обуславливает необходимость непрерывного совершенствования их материаловедческой базы и технологии [1].

Для синтеза стекол использовали Bi_2O_3 марки «ос.ч.», а также H_3BO_3 , SiO_2 , ZnO и CaF_2 квалификации «х.ч.» и «ч.д.а.». Исходные реактивы, взятые в соответствующих пропорциях, тщательно перемешивали со спиртом в агатовой ступке до получения однородной гомогенной смеси, просушивали при температуре 100–150°C и плавил в керамическом тигле при 850–1000°C. Синтез проводили в течение 8–10 ч (в зависимости от состава) до полной гомогенизации расплава. Охлаждение осуществлялось инерционно вместе с печью. Синтез стекол проводился для двух составов: Ст-1: $8\text{SiO}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{Bi}_2\text{O}_3 - 22\text{ZnO} - 20\text{CaF}_2$ и Ст-2: $5\text{SiO}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{Bi}_2\text{O}_3 - 30\text{ZnO} - 20\text{CaF}_2$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker AXS с использованием CuK_α -излучения в области углов $2\Theta = 10-40^\circ$. Температуру стеклования (T_g) определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термоаналитическом комплексе NETZSCH STA 449F1. Нагрев образцов проводили со скоростью 10 К/мин до температуры 1200°C. Изучение структурных особенностей полученных стекол выполнено методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на спектрометре ALPHA (Bruker, Германия) в диапазоне волновых чисел 4000–600 cm^{-1} . на приставке НПВО (кристалл ZnSe).

Все образцы стекол рентгеноаморфны, о чем свидетельствует отсутствие дифракционных пиков и наличие широкой линии (гало) (рис. 1).

На ИК-спектрах стекол Ст-1 и Ст-2, снятых в диапазоне 2000–600 cm^{-1} , доминирует интенсивная полоса поглощения в области 800–1100 cm^{-1} с максимумом 896 cm^{-1} , относящаяся к валентным колебаниям $\text{Bi}-\text{O}$ в $[\text{BiO}_6]$ -полиэдрах. Кроме того, в спектрах можно выделить еще четыре менее интенсивные полосы с максимумами около 673, 1239, 2353 cm^{-1} . Полоса в области 620–720 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ в $[\text{BO}_3]$ -треугольниках, присутствие бора в четверной координации подтверждают полосы с максимумами 932 и 976 cm^{-1} [2]. Полоса около 766 cm^{-1} относится к $=\text{B}-\text{O}-\text{B}=\equiv$ связи в которой кислородный мостик находится между тригональным и тетрагональным атомом бора [3]. Полоса в области 1200–1500 cm^{-1} имеет сложную форму и является суперпозицией двух компонентов – полосы поглощения

с максимумом 1239 см^{-1} и линии вблизи 1320 см^{-1} , первая компонента соответствует ассиметричным бор-кислородным колебаниям в $[\text{BO}_3]$ -треугольниках, вторая – Vi-O валентным колебаниям в ViO_3 [4]. Полоса с максимумом 867 см^{-1} относится к симметричным валентным колебаниям в $[\text{ViO}_6]$ -полиэдрах. Деформационные колебания концевых группировок Si-O связаны с полосой около 818 см^{-1} , колебания связей O-Si-O в островных группах $[\text{SiO}_4]$ соответствуют области с максимумом при 932 см^{-1} , к которой также относятся бор-кислородные колебания в тетраэдрах $[\text{BO}_4]$.

При возбуждении с длиной волны 466 нм на спектрах люминесценции в стеклах (рис. 2) регистрируются полосы, отвечающие переходам с резонансного уровня $^5\text{D}_0$ на уровни основного мультиплета $^7\text{F}_j$ иона Eu^{3+} [1]. Наиболее интенсивная полоса при 620 нм связана с электрическим дипольным $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ переходом европия, менее интенсивная полоса при 593 нм относится к магнитному дипольному переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Известно, что относительные интенсивности переходов $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ и $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ сильно зависят от локального окружения ионов европия. Когда ионы европия занимают центросимметричные позиции, магнитный дипольный переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ должен быть относительно интенсивным, в то время как, электрический дипольный переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ запрещен по четности и должен быть слабым. Спектр люминесценции ионов Eu^{3+} проявляет интенсивную красную люминесценцию перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ при 616 нм , что указывает на то, что ионы европия располагаются в низкосимметричных позициях.

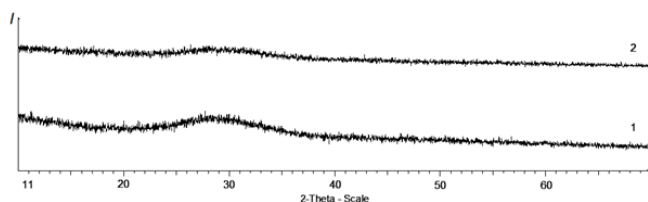


Рис. 1. Рентгенограммы стекол Ст-1 и Ст-2.

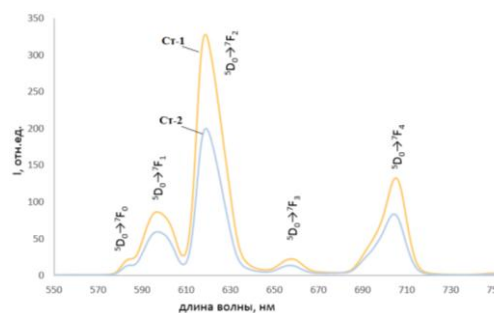


Рис. 2. Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в стеклах.

На основе систем $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Vi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-CaF}_2$ при различных концентрациях исходных компонентов получены прозрачные стекла с температурой синтеза ниже 1000°C . Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} во всех образцах проявляют интенсивную красную люминесценцию перехода $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ при 620 нм . Полученные спектрально-люминесцентные характеристики указывают на перспективность их использования в качестве материалов для красных люминофоров.

Литература

1. Kaewako J., Boonin K., Yasaka P. et al. // Mat. Res. Bull. 2015. Vol. 71. P. 37.
2. Еремяшев В.Е., Осипов А.А., Осипова М.Л. // Стекло и керамика. 2011. № 7. С. 3.
3. Yasaka P., Boonin K., Limsuwan P. et al. // Appl. Mechanics Mater. 2013. Vol. 431. P. 8.
4. Bale Shashidhar, Rahman Syed, Awasthi A.M., Sathe V. // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 460. P. 699.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СИЛИКАТА БАРИЯ

А. А. Бегларян^{1,2}, С. А. Меликян¹, А. М. Терзян¹, А. М. Казанчян¹,
А. Р. Исаакян¹, Н. О. Зулумян¹

Институт общей и неорганической химии НАН РА, Ереван, Республика Армения
Ереванский государственный университет, Ереван, Республика Армения
e-mail: Hayk_b@ysu.am

Одним из наиболее широко распространенных способов получения люминофоров на основе силикатов бария (Ba_2SiO_4 , BaSiO_3 , BaSi_2O_5 , Ba_3SiO_5 , $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_4$) является твердофазный многочасовой высокотемпературный синтез (1200°C и выше), осуществляемый путем прямого

взаимодействия карбоната бария BaCO_3 с диоксидом кремния SiO_2 [1, 2]. Предлагаются также двухстадийные способы, основанные на получении промежуточной твердой фазы в жидкой среде путем взаимодействия солей бария (нитрат $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ или хлорид BaCl_2) с кремнезем содержащими реагентами (силикагель, тетраэтоксисилан или силикат натрия $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), обычно осуществляемые в гидротермальных условиях, и длительном обжиге полученных веществ [3–5]. Эти способы отличаются технологической сложностью и требуют больших расходов энергии.

С помощью нового подхода к кислотной обработке дегитратированных серпентинитов (горной породы, состоящей в основном из минерала серпентин $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$) удалось получить гидросиликагель, содержащий до 5.8 % SiO_2 [6]. Применение его в качестве исходного реагента позволило не только упростить методику получения некоторых веществ (корунда, кремния, β -волластонита), но и понизить температуру начала их твердофазного синтеза [7–9].

Данная работа посвящена исследованию взаимодействия между реагентами в системе SiO_2 – NaOH – BaCl_2 – H_2O , где в качестве SiO_2 использовался гидросиликагель, выделенный из серпентинитов.

По разработанной методике из образца серпентинита, взятого с месторождения Шоржа (Армения), синтезировался образец гидросиликагеля, содержащий 5.6 % SiO_2 . Навеску гидросиликагеля помещали в отдельную емкость, добавляли NaOH , растворенный в 25 мл дистиллированной воды, и перемешивали 10 мин. Полученный раствор доливали в кипящий раствор из BaCl_2 , растворенного в 25 мл дистиллированной воды, и перемешивали приводной мешалкой 1 ч. Исходные реагенты брались в мольном соотношении $\text{SiO}_2 : \text{NaOH} : \text{BaCl}_2 = 1 : 4 : 2$. Пульпа, образующаяся после обработки каждого образца, отделялась от раствора фильтрованием через бумажный фильтр и промывалась дистиллированной водой. Полученный осадок выдерживался при температуре 80–100°C в течение 24 ч в сушильном шкафу КВС G-100/250 производства фирмы Premed (Варшава, Польша). Затем высушенный образец подвергался рентгенофазовому анализу (РФА) на дифрактометре ДРОН–3 (Россия) с использованием никелевого фильтра при скорости движения счетчика 2 град·мин⁻¹ и дифференциально-термическому анализу (ДТА) на дериватографе Q–1500 D фирмы MOM (Венгрия) в среде атмосферы со скоростью нагрева 10°C·мин⁻¹.

Результаты РФА интермединта, высушенного при температуре 100°C, показали, что перемешивание в течение 1 ч кипящего водного раствора, приготовленного из данного гидросиликагеля, NaOH и BaCl_2 , приводит к образованию BaCO_3 (Card № 71–2394) и незначительного количества кристаллогидрата силиката бария $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Card № 34–0016) (рис. 1).

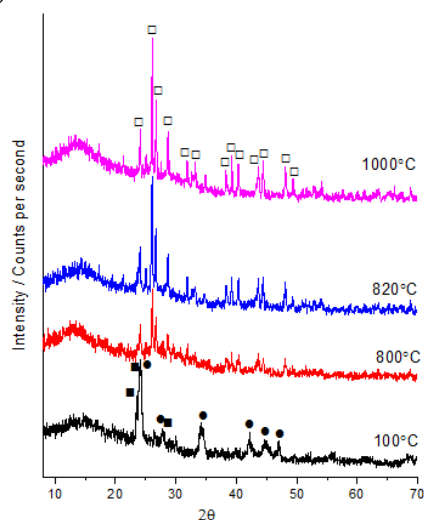


Рис. 1. Дифрактограммы образца, синтезированного перемешиванием 1 ч кипящей водной суспензии из SiO_2 , NaOH и BaCl_2 ,

взятых в мольном соотношении 1 : 4 : 2 и термообработанного в температурном интервале от 100 до 1000°C.

● – BaCO_3 ; ■ – $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; □ – BaSiO_3 .

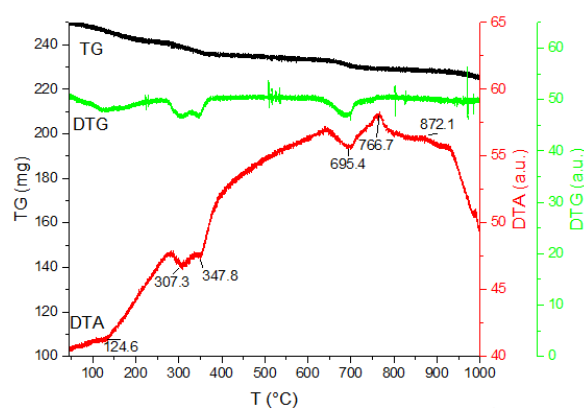


Рис. 2. Кривые TG, DTG и ДТА образца, полученного перемешиванием в течение 1 ч кипящей водной суспензии, приготовленной из SiO_2 , NaOH и BaCl_2 ,

взятых в мольном соотношении 1 : 4 : 2.

После выдержки образца при 800°C на рентгенограмме все предыдущие рефлексы исчезают и появляются диффракционные пики силиката бария BaSiO_3 (Card № 30–1302), интенсивность которых после нагрева выше 820°C не увеличивается (рис. 1). Все рефлексы отражения расшифрованы и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS–ICDD 2008 г.

Термогравиметрическая (TG) и дифференциальная термогравиметрическая (DTG) кривые показывают, что в интермедианте процессы, протекающие с потерей массы, имеют место при нагреве до 400°C и в области 650–700°C (рис. 2). Следовательно, на кривой ДТА (DTA) образца два эндотермических эффекта в области 300–350°C, после удаления адсорбированной воды до 150°C, вызваны выделением связанной воды из $\text{BaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; эндотермический пик около 700°C обусловлен разложением BaCO_3 , а экзотермический пик выше 700°C является результатом образования BaSiO_3 (рис. 2).

Итак, применение гидросиликагеля, выделенного из серпентинового минерала, в качестве исходного реагента, позволяет не только синтезировать силикат бария BaSiO_3 при относительно низких температурах (800–820°C), но и значительно упростить процедуру его получения, минуя стадию автоклавной обработки и сокращая длительность многочасового обжига.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта № 16YR-1D025.

Литература

1. Herrmann A., Simon A., Rüssel C. // J. Lumin. 2012. Vol. 132. P. 215.
2. Mishra L., Sharma A., Vishwakarma A.K. et al. // J. Lumin. 2016. Vol. 169. P. 121.
3. Lu Z., Weng L., Song S. et al. // Ceram. Int. 2012. Vol. 38. P. 5305.
4. Yao Y., Zhou Z., Ye F. // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 712. P. 213.
5. Kamei S., Kojima Y., Nishimiya N. // J. Lumin. 2010. Vol. 130. P. 2247.
6. Пат. РФ 2407704 С2 (опубл. 2010). Способ комплексной обработки серпентинитов.
7. Torosyan A., Zulumyan N., Hovhannisyann Z., Ghazaryan S. // EPD Congress 2005 as held at the 2005 TMS Annual Meeting, 2005, p. 779
8. Zulumyan N., Isahakyan A., Hovhannisyann Z., Torosyan A. // Magnesium Technology. 2006. P. 351.
9. Zulumyan N., Isahakyan A., Beglaryan H., Melikyan S. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2017. Vol. 27. P. 1323.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ МОНОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Т. В. Беянинова, Л. Н. Мишенина, Л. А. Селюнина

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
e-mail: belyaninova_tv@mail.ru*

Стремительное развитие лазерных технологий, светотехники и оптоэлектроники требует разработки светодиодов с регулируемыми фотолюминесцентными свойствами. Среди таких материалов значительное место занимают алюминатные генераторы излучения, активаторами люминесценции которых служат ионы редкоземельных элементов. Формирование люминесцентных материалов в структурных матрицах алюминатов щелочноземельных элементов вызывает большой интерес, благодаря высокой яркости остаточного послесвечения и способности аккумулировать значительную степень энергии в данных системах. Известно большое количество способов получения алюминатных люминофоров, среди которых традиционными являются твердофазный и гидротермальный методы, однако разработка новых способов получения до сих пор остается актуальной [1, 2].

Данная работа посвящена синтезу и исследованию влияния количества активатора – ионов европия – на люминесцентные характеристики люминофоров, полученных золь-гель методом. Преимущество золь-гель технологии заключается в относительной простоте и продуктивности, а также высокой степени гомогенизации полученного мелкодисперсного люминесцирующего порошка.

Для получения люминофоров использовали нонагидрат нитрата алюминия, тетрагидрат нитрата кальция, моногидрат лимонной кислоты и оксид европия (III), предварительно растворенный в концентрированной азотной кислоте. Мольное соотношение реагентов составило $\text{Ca}^{2+} : \text{Eu}^{3+} : \text{Al}^{3+} : \text{H}_4\text{Cit} = (1-x) : x : 2 : 3$, где $x = 0.01-0.125$. Реагенты растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды, затем полученные прозрачные растворы сливали и перемешивали в течение 1.5 часов для завершения реакций поликонденсации и высушивали в ротационном испарителе ($t = 60^\circ\text{C}$, $p = 40$ мбар). Полученные прекурсоры отжигали в муфельной печи при температуре $1000-1200^\circ\text{C}$. При охлаждении до комнатной температуры получали готовые люминофоры состава $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$.

Поскольку большое влияние на люминесцентные свойства оказывают такие факторы, как фазовый состав, наличие примесных компонентов, равномерность распределения и кристаллографическое окружения иона-активатора были проведены рентгенофазовый (дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, диапазон углов $2\theta - 3-80^\circ$, скорость съемки $2^\circ/\text{мин}$. Анализ фазового состава проводили с использованием базы данных PDF-2) и микрорентгеноспектральный анализ (приставка для энергодисперсионного микроанализа Quantax-70). По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), полученные при 1000°C образцы представляют собой многофазную систему, содержащую алюминаты кальция различного состава.

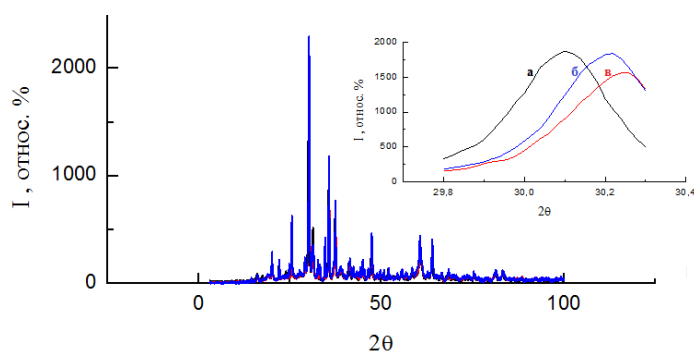


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа продуктов синтеза: *a* – $\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$; *b* – $\text{Ca}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$; *c* – $\text{Ca}_{0.875}\text{Eu}_{0.125}\text{Al}_2\text{O}_4$.

Основной фазой является моноклинная модификация CaAl_2O_4 (пр. гр. $P2_1/n$), обладающая наилучшей люминесценцией по сравнению с другими алюминатными люминофорами. В примесном количестве содержится моноклинный алюминат кальция состава CaAl_4O_7 (пр. гр. $C2/c$), который исчезает при дальнейшем увеличении температуры до 1200°C .

При увеличении концентрации ионов европия наблюдается смещение полос дифракционной картины в область больших углов, что подтверждает образование твердых растворов замещения и вхождение ионов европия в структуру моноалюмината кальция.

На основании данных микрорентгеноспектрального анализа установлено, что все элементы, в том числе, и активатор, равномерно распределяются по всей поверхности люминофора, что благоприятно сказывается на функциональных свойствах продукта.

Для исследования люминесцентных свойств (спектрофлуориметр Agilent Cary Eclipse) получены спектры излучения синтезированных образцов ($\lambda_{\text{возб.}} = 254$ нм) (рис. 2). Полученные люминофоры обладают свечением при длинах волн, равных 419 нм, что соответствует излучению Eu^{2+} , и 612 нм, что характерно для ионов Eu^{3+} . При исследовании концентрационной зависимости интенсивности свечения установлено,

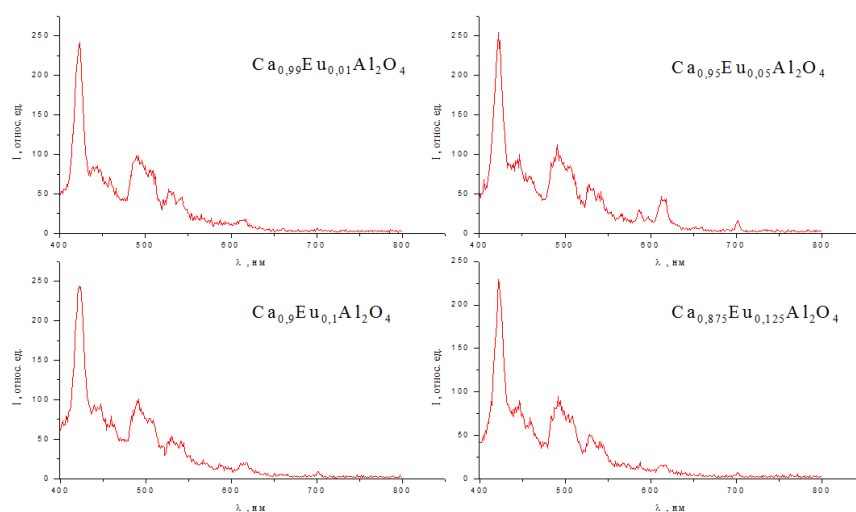


Рис. 2. Спектры излучения люминофоров с различной концентрацией иона-активатора.

что максимальной интенсивностью свечения обладает образец состава $\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$. При дальнейшем повышении концентрации активатора наблюдается концентрационное тушение, связанное с безизлучательными переходами, причем, для полос при длине волны излучения 421 и 612 нм наблюдается одинаковая зависимость.

Таким образом, в результате проведенных исследований получены кристаллофосфоры на основе моноклинной модификации моноалюмината кальция, активированные ионами Eu^{2+} и Eu^{3+} . Установлено, что максимальной интенсивности свечения обладает люминофор состава $\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Al}_2\text{O}_4$.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по проекту № 4.9607.2017/8.9.

Литература

1. *Cucciniello R., Intiso A., Castiglione S. et al. // Appl. Catal. B: Environ. 2017. Vol. 204. P. 167.*
2. *Mishenina L.N., Selyunina L.A., Botvina T.M. // Key Eng. Mater. 2015. Vol. 670. P. 95.*

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ СОЛЕЙ КАДМИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ АНИОНАМИ НА СОДЕРЖАНИЕ КАДМИЯ В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$

**А. Е. Бездетнова¹, Ю. Г. Шашмури¹, А. С. Франц¹,
В. Ф. Марков^{1,2}, Л. Н. Маскаева^{1,2}**

¹ *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург*

² *Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург
e-mail: bezdetnova_alena@mail.ru*

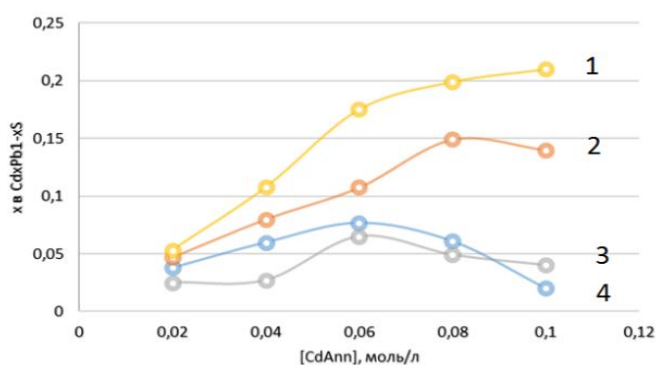
Одной из наиболее актуальных задач для совершенствования технологического процесса крупных предприятий является мониторинг содержания диоксида азота в дымовых и топочных газах, образующихся при сгорании топлива в энергетических котлах. Наиболее перспективным направлением для данного контроля является разработка химических сенсоров с полупроводниковыми адсорбционно-чувствительными элементами (АЧЭ), действие которых основано на изменении их проводимости при адсорбции газов и паров. Исходя из принципа работы, химические сенсоры более выгодны и доступны, чем сенсоры электрохимического типа.

Большую часть работ, посвященных разработке и усовершенствованию сенсоров для определения диоксида азота в воздушной среде, занимает производство и исследование сенсоров на основе оксидных материалов: SnO_2 , TiO_2 , ZnO , WO_3 , In_2O_3 и др. [1–5]. Главным недостатком оксидных сенсорных элементов является использование относительно высоких температур до 500°C [4–7]. Помимо этого, им так же характерны низкая избирательность и усложненная форма получения оксидных материалов с использованием вакуумных технологий.

Исследования, проведенные нами, показывают, что тонкие пленки на основе сульфида свинца демонстрируют свою эффективность применения в сенсорных элементах [8–9]. Стоит отметить, что достоинствами таких тонких пленок, по сравнению с оксидными материалами, являются высокая избирательность и рабочие температуры, близкие к комнатным, простота технологии получения. К сожалению, никаких литературных данных о применении твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ для создания сенсорного элемента для определения и контроля диоксида азота найдено не было. В настоящее время химические датчики проявляют более высокую чувствительность, чем другие материалы, потому что они обладают большей энергией адсорбции.

Задача повышения чувствительности для данных сенсорных элементов является одной из главных, поэтому мы решили подобрать оптимальный и наиболее эффективный состав для твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ для контроля NO_2 .

В настоящей работе изучены сенсорные элементы на основе пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. Рентгеновские исследования показали, что по составу они представляют собой пересыщенные твердые растворы замещения [10]. При добавлении различных анионов кадмия наблюдается различное содержание кадмия в кристаллической структуре $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$.



Содержание кадмия в конечной пленке в зависимости от начальной концентрации применяемой соли кадмия в реакционной смеси: CdAc₂ (1), CdCl₂ (2), CdI₂ (3), CdBr₂ (4).

Дальнейшее увеличение соли кадмия приводит к снижению содержания кадмия в твердом растворе и формированию индивидуальной фазы CdS, например, при использовании CdCl₂ до 35.5 ат. %.

Как видно (рис.), наибольшее содержание атомов кадмия достигается в пленках, полученных при использовании ацетата кадмия в качестве исходной соли. Замена в реакционной ванне ацетата кадмия на иодид более чем втрое снижает долю кадмия в пленках твердого раствора. Пленки, полученные из смесей, содержащих бромид и хлорид кадмия, занимают промежуточное положение. Осажденные пленки являются однофазными до определенной концентрации соли кадмия и представляют пересыщенные твердые растворы замещения.

Литература

1. Brunet E., Maier T., Mutinati G.C. et al. // Sens. Actuators. В. 2012. Vol. 165. P. 110.
2. Sekhar K., Jesse Kysar J., Brosha Eric L., Kreller Courtney R. // Sens. Actuators, В. 2016. Vol. 228. P. 162.
3. Behera Bhagaban, Chandra // Sens. Actuators, В. 2016. Vol. 229. P. 414.
4. Takeo Hyodo, Kaoru Urata, Kai Kamada et al. // Sens. Actuators, В. 2017. Vol. 253. P. 630.
5. Meixner H., Lampe U. // Sens. Actuators, В. 1996. Vol. 33. P. 198.
6. Shimano Kengo, Nishiyama Aya, Yuasa Masayoshi et al. // Procedia Chemistry. 2009. Vol. 1. P. 212.
7. Tamaki, J. // MRS Proceedings. 2004. Vol. 828.
8. Марков В.Ф., Виноградова Т.В., Зарубин И.В., Маскаева Л.Н. // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 16, № 4. С. 410.
9. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 8. С. 846.
10. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. 217 с.

СОСТАВ НАНОПОРОШКОВ ФЕРРИТА ЛАНТАНА, ДОПИРОВАННОГО БАРИЕМ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ

М. В. Бережная¹, Л. В. Дружинина¹, В. О. Митгова², И. Я. Митгова¹

¹ Воронежский государственный университет

² Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко

e-mail: cnurova2010@yandex.ru

Значительный интерес для ученых представляют получение и исследование нанокристаллических ферритов со структурой ABO_3 , которые обладают довольно широким набором свойств, важных для применения в таких областях как высокочастотная, импульсная, радиочастотная техника и т. д. При допировании сложных оксидов двухзарядными катионами их физико-химические свойства изменяются. Метод соосаждения, являющийся разновидностью золь-гель метода, – один из перспективных способов получения многокомпонентных материалов, содержащих ферромагнитные наноструктуры. Ранее проведены исследования влияния двухзарядных катионов кальция, стронция, цинка на состав, размер частиц и магнитные свойства нанокристаллов $LaFeO_3$. В связи с этим, целью работы стал синтез методом соосаждения нанопорошков феррита лантана, допированного барием, исследование состава полученных образцов и определение размера частиц.

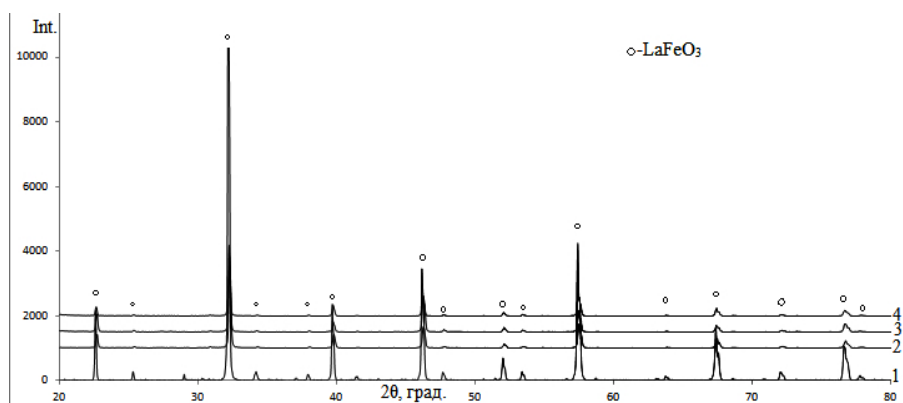


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава $(1-x)\text{LaFeO}_3 : x\text{Ba}$: $x = 0$ (1); 0.05 (3); 0.075 (3); 0.1 (4), полученных методом соосаждения, после отжига при температуре 1000°C в течение 60 мин.

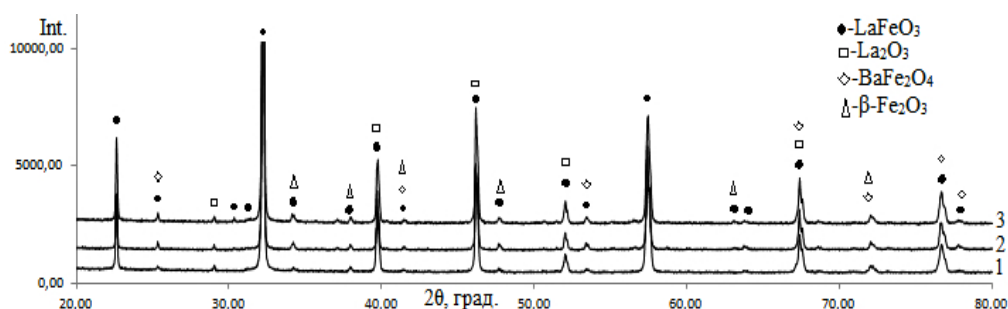


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава $(1-x)\text{LaFeO}_3 : x\text{Ba}$: $x = 0.15$ (1); 0.2 (2); 0.25 (3), полученных методом соосаждения, после отжига при температуре 1000°C в течение 60 мин.

Нитраты лантана, железа (III) и бария растворяли в 50 мл дистиллированной воды (0.05 М). Полученный раствор по каплям добавляли в 300 мл кипящей воды. После охлаждения добавляли осадитель – карбонат натрия. Конечный продукт получен при помощи отжига в муфельной печи при температуре 1000°C в течение 60 минут. Исследования фазового состава проведены на дифрактометре Thermo ARL X'tra.

Результаты исследований показали, что образцы с номинальной степенью допирования $x = 0$; 0.05; 0.075; 0.1 являются однофазными со структурой ортоферрита лантана LaFeO_3 . Увеличение содержания допанта до $x \geq 0.15$ приводит к выделению примесных фаз: La_2O_3 , BaFe_2O_4 , $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1, 2).

Расчет области когерентного рассеивания (ОКР) однофазных образцов по формуле Шеррера показал увеличение среднего значения размера от 25 нм для LaFeO_3 до 42 нм для образца состава $0.9\text{LaFeO}_3 : 0.1\text{Ba}$. Это обусловлено введением в решетку феррита лантана катиона Ba^{2+} , радиус которого превышает радиус La^{3+} ($r(\text{Ba}^{2+}) = 1.35 \text{ \AA}$, $r(\text{La}^{3+}) = 1.04 \text{ \AA}$) [1].

Согласно правилу Гольдшмидта, для образования широких по составу областей гомогенности твердых растворов при температурах, далеких от температур плавления компонентов, разница Δr в ионных радиусах замещающих друг друга ионов не должна превышать 15 %, т.е. отношение $\Delta r/r \leq 15\%$ (r – меньший радиус) [2]. В случае синтеза образцов состава $(1-x)\text{LaFeO}_3 : x\text{Ba}$ разница превышает допустимую норму ($\Delta r = 29.8\%$). В работе [3] показана возможность допирования вопреки правилу Гольдшмидта с образованием однофазных образцов.

Таким образом, максимальная степень допирования феррита лантана барием составляет $x = 0.1$ (РФА).

Проведенные исследования выполнены на приборе ЦКПНО ВГУ.

Литература

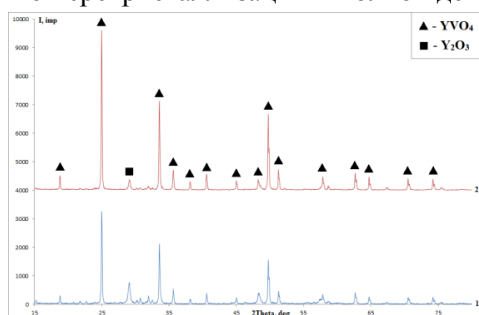
1. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 2007. 526 с.
2. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
3. Кнурова М.В., Миттова И.Я., Перов Н.С. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62, № 3. С. 275.

МИКРОВОЛНОВАЯ АКТИВАЦИЯ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКА YVO_4 ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРА

Н. И. Бойков, Е. В. Томина, А. С. Кудинова
Воронежский государственный университет
e-mail: boykov-hfmm@bk.ru

Наночастицы люминесцентных материалов перспективны для использования в медицине, в качестве светодиодов УФ-преобразователей излучения, скрытых меток для защиты документов, в концентраторах солнечной энергии и т.п. Поэтому актуальной задачей современной химии является простой и масштабируемый синтез наночастиц люминесцентных материалов. К числу перспективных материалов, обладающих люминесцентными свойствами, относится ортованадат иттрия, допированный элементами редкоземельных металлов [1]. В данной работе синтезированы нанопорошки YVO_4 с использованием микроволнового излучения. Известно, что особые эффекты воздействия электромагнитного излучения СВЧ диапазона на твердые, жидкие или газообразные среды обуславливают возможность значительного сокращения энергетических затрат. Кроме того, преимущество метода микроволнового воздействия состоит и в том, что удается осуществить равномерное распределение электромагнитных волн на обрабатываемый материал по всему объему [2]. Известно, что в процессе синтеза ортованадатов иттрия необходимо контролировать значение pH раствора. В [3] подчеркивается, что ортованадат иттрия осаждается из раствора в узком интервале pH (7.2–10).

Синтез нанопорошков YVO_4 проводили путем их осаждения из растворов прекурсоров оксида ванадия (V) V_2O_5 , гидроксида натрия NaOH, шестиводного иттрия азотнокислого $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ под воздействием микроволнового излучения (P_{max} источника – 800 Вт, рабочая частота – 2450 МГц) при значениях pH, равных 7 и 9. Синтезированные порошки диспергировали с использованием ультразвуковой кавитации, отфильтровывали, высушивали в сушильном шкафу и подвергали термическому отжигу в муфельной печи при температуре 800°C в течение 1 часа с целью перекристаллизации и полной дегидратации.



Рентгеновская дифрактограмма образцов YVO_4 , синтезированных при: (1) – pH = 7; (2) – pH = 9.

Среднее значение ОКР частиц всех образцов

Диаметр наночастиц, нм	Образец № 1	Образец № 2
D_1	23	28
D_2	21	25
D_3	19	18
D_{cp}	21	24

По результатам рентгенофазового анализа (рис.) установлено, что образцы YVO_4 , синтезированные в нейтральной среде (pH = 7), содержит значительное количество оксида иттрия Y_2O_3 по сравнению с образцами, сформированными в слабощелочной среде (pH = 9). Исходя из этого, можно утверждать, что изменение pH раствора при осаждении ортованадатов оказывает значительное влияние на химическую однородность формируемых образцов. На основании данных РФА были рассчитаны значения областей когерентного рассеивания (ОКР) синтезированных нанопорошков (табл.). Средние значения ОКР образцов (1) и (2) примерно одинаковы и составляют 21 и 24 нм, соответственно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-03-00354а).

Литература

1. Акмаева Т.А., Дмитриенко В.П., Дмитриенко А.О., Кудрявцев С.В. // Журн. цветные металлы. 2009. № 11. С. 39.
2. Рыбаков К.И. Нетепловое воздействие СВЧ электромагнитного поля на перенос массы и заряда в кристаллических телах. Канд. дис. Н. Новгород, 1998. 152 с.
3. Фотиев А.А., Шульгин Б.В., Москвин А.С., Гаврилов Ф.Ф. Ванадиевые кристаллофосфоры. Синтез и свойства. М.: Наука, 1976. 205 с.

АКТИВНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ СЛОЖНООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ЦИРКОНИЕМ (ГАФНИЕМ)

Ж. Г. Базарова, Ю. Л. Тушинова, Б. Г. Базаров, О. Д. Чимитова, В. Г. Гроссман
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: jbaz@binm.ru

В докладе обобщены данные по двойным и тройным молибдатам циркония (гафния) с функционально значимыми свойствами.

Среди двойных молибдатов наиболее интересны три обширных семейства: $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$ ($Ln = La-Tb$), $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ ($Ln = Sm-Ho$), $Ln_2Zr(MoO_4)_5$ ($Ln = Tb-Lu$) и их гафНИЕВЫЕ аналоги [1, 2]. Строение соединений (рис. 1) способствует миграции катионов и обуславливает ионопроводящие свойства.

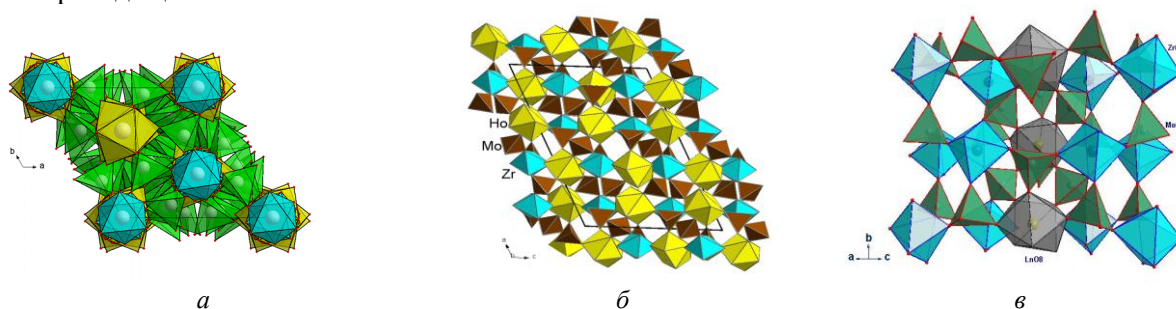


Рис. 1. Кристаллическая структура: $Pr_2Zr_3(MoO_4)_9$, пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$ (а); $Ho_2Zr_2(MoO_4)_7$, пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$ (б); $Er_2Zr(MoO_4)_5$, пр. гр. $P2_1$, $Z = 2$ (в).

В ряду тройных молибдатов рассматриваемого типа выделяется обширное семейство соединений состава $M_3R\mathcal{E}(MoO_4)_6$ (M – одно-, R – трехзарядные катионы, \mathcal{E} – Zr, Hf; пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$) [3–5].

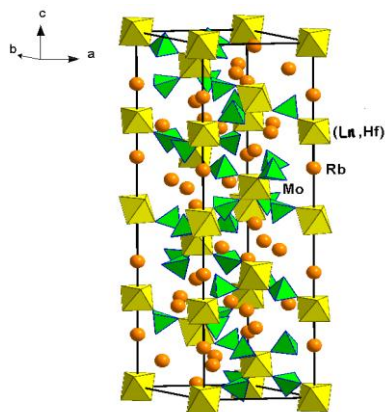


Рис. 2. Кристаллическая структура тройных молибдатов $Rb_5LnHf(MoO_4)_6$ ($Ln = Eu, Tb$) – потенциальных люминофоров и твердых электролитов.

В каркасных структурах этих молибдатов образуются непрерывные каналы большого сечения, которые обеспечивают ионную проводимость (рис. 2). Кроме того, интерес представляют их спектрально-люминесцентные свойства, поскольку оптические переходы в тройных молибдатах с РЗЭ (Eu, Tb) определяют возможность их использования в качестве люминофоров.

Исследование выполнено в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН (проект № 339-2016-0007) и при частичной поддержке РФФИ (проекты №№ 18-03-00557а и 18-08-00799а).

Литература

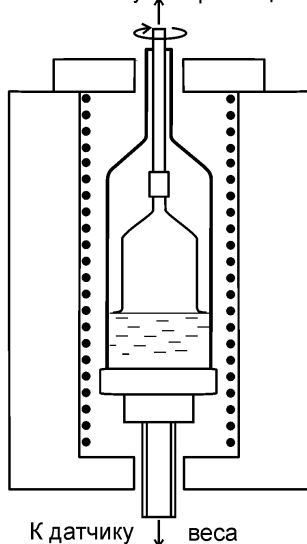
1. Bazarov B.G., Bazarova J.G., Tushinova Y.L. et al. // J. Alloys Comp. 2017. Vol. 701. P. 750.
2. Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Доржиева С.Г. // Изв. АН. Сер. химическая. 2017. № 4. С. 587.
3. Базарова Ж.Г., Чимитова О.Д., Гроссман В.Г. и др. // Успехи современного естествознания. 2016. № 10. С. 14.
4. Доржиева С.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физическая. 2015. Т. 79, № 2. С. 339.
5. Sofich D., Tushinova Yu.L., Shendrik R. et al. // Optical Materials. 2018. Vol. 81. P. 71.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА И РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ГРАДИЕНТОВ ТЕМПЕРАТУРЫ: ОТ ИССЛЕДОВАНИЙ ДО ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Ю. А. Боровлев, Я. В. Васильев, В. Д. Григорьева, А. А. Павлюк,
В. А. Трифионов, В. Н. Шлегель

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск
e-mail: Grigoryeva@niic.nsc.ru

К механизму ↑ перемещений



К датчику ↓ веса

Схема теплового узла
в методе LTG CZ.

Метод Чохральского – вытягивание кристаллов из расплава на вращающуюся затравку, первая публикация о котором датируется 1918 г., стал интенсивно развиваться лишь после появления в 1950 г. работы Тила и Литла по выращиванию кристаллов германия. Вскоре он стал основным в производстве кристаллов. В начале 60-х годов та же техника была применена для роста кристаллов из раствора в расплаве. Для этой модификации метода принят термин Flux-Czochralski [1].

Низкоградиентный метод Чохральского был развит в Институте неорганической химии СО РАН (ИНХ СО РАН) в рамках программы по поиску новых функциональных кристаллов среди впервые синтезированных в ИНХ соединений двойных молибдатов и вольфраматов состава $M^+M^{3+}(M^{6+}O_4)_2$, где M^+ – щелочной элемент, M^{3+} РЗМ, Вi, M^{6+} – Мо, W.

Ряд кристаллов соединений этого класса, в первую очередь, $KGd(WO_4)_2:Nd^{3+}$ (КГВ), оказался перспективным для создания новых высокоэффективных сред для лазерной техники. Считалось твердо установленным, что совершенные кристаллы следует выращивать «при наличии достаточно больших температурных градиентов у границы раздела фаз» [2]. Однако, используя

традиционные подходы, получить кристаллы этого класса соединений оказалось невозможным. Напротив, вырастить кристаллы названных соединений требуемого размера и качества из высокотемпературного раствора-расплава удалось, снизив градиенты температуры в зоне кристаллизации до уровня $\sim 0.1-1$ К/см. В качестве флюса использовался расплав молибдата или вольфрамата щелочного металла ($M^{+2}Mo(W)_2O_7$) с высокой концентрацией раствора-расплава (30–50 мол. %).

Сведения о разработанной тогда конфигурации кристаллизационного узла (рис.), не претерпевшей позднее принципиальных изменений, были опубликованы лишь в 1992 году [3]. Визуальное наблюдение за ростом в такой системе невозможно, и скорость кристаллизации задавалась темпом охлаждения в соответствии с кривой ликвидуса. Изменения в характере протекания процесса кристаллизации, обусловленные снижением температурных градиентов на порядки, оказались столь существенными, что можно говорить об отдельной разновидности метода Чохральского – Low thermal gradient Czochralski growth – LTG Cz.

Наиболее существенные особенности процесса выращивания в условиях малых градиентов следующие. Термические напряжения снижаются до уровня, при котором они не приводят к образованию дефектов в кристаллах; ввод штока затравки через патрубок, играющий роль «диффузного затвора», а также отсутствие перегрева расплава подавляют процессы разложения и испарения расплава; при росте из расплава преобладающим становится слоевой механизм роста, при этом фронт кристаллизации может быть полностью ограниченным; диаметр кристалла может составлять ~ 0.8 от диаметра тигля.

Это позволило разработать технологию выращивания крупных и совершенных по структуре лазерных кристаллов двойных молибдатов и вольфраматов, синтезированных в ИНХ, и показать уникальные характеристики лазеров на их основе. Был выращен ряд крупных однородных кристаллов двойных молибдатов и вольфраматов, не допированных и активированных РЗМ:

$\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KY}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsNd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{CsGd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$, $\text{RbNd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{RbGd}(\text{WO}_4)_2$ и др.

В последнее время показана возможность увеличения массы растущих кристаллов за счет транспорта шихты в процессе роста (метод переноса). Без увеличения общей массы шихты удалось увеличить массу выращенных кристаллов $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ почти вдвое.

В ходе внедрения низкоградиентной технологии роста кристаллов КГВ в промышленность ставились задачи автоматизации процесса на основе метода весового контроля и разработки специализированной аппаратуры для его реализации. Их решение позволило распространить низкоградиентный метод на рост объемных однородных кристаллов из стехиометрического расплава, динамически нестабильный без обратной связи и протекающий практически при постоянной температуре. Методом LTG CZ из расплава были успешно выращены кристаллы двойных молибдатов и вольфраматов $\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, большеразмерные кристаллы $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$, а также ряд других оксидных функциональных кристаллов – $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO), CdWO_4 (CWO), $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, LiNbO_3 и т.д. с увеличением их размера и улучшением качества по сравнению с показателями, достигаемыми в традиционной технологии.

В работе [5] показана возможность выращивания методом LTG CZ кристаллов германия с низкой плотностью дислокаций.

Наиболее продвинутыми в практическом отношении являются низкоградиентные технологии выращивания из расплава скнтилляционных кристаллов BGO и CWO, широко применяемых для регистрации ионизирующего излучения в ядерной физике, астрофизике, в промышленной и медицинской томографии и в системах обеспечения безопасности. Кристаллы BGO, выращиваемые в экспортно-ориентированном производстве ИНХ СО РАН на производственных установках HX780 имеют размеры до 135 мм в поперечнике и до 450 мм по длине весом более 55 кг. Они обладают высоким структурным совершенством, радиационной стойкостью, выдерживая дозу радиации до 10^6 рад, и имеют уникальное оптическое пропускание на длине волны скнтилляции – длина поглощения для $\lambda = 480$ нм составляет от 7 до 15 м [5].

В последнее десятилетие уникальные преимущества метода низких градиентов проявились в разработках технологий роста оксидных скнтилляционных кристаллов, применяемых в современной физике частиц в криогенных детекторах для поиска т.н. редких событий – безнейтринного двойного бета-распада и обнаружения гипотетических частиц «темной материи» – WINP. Для экспериментов в этой области требуются высокосовершенные изотопно-обогащенные скнтилляционные кристаллы с низким уровнем радиоактивного фона. Первым шагом в этом направлении было выращивание большеразмерных низкофоновых кристаллов ZnWO_4 . Далее при выращивании изотопно-обогащенных кристаллов $^{106}\text{CdWO}_4$ и $^{116}\text{CdWO}_4$ достигнут рекордный коэффициент использования исходного моноизотопного сырья – 85–87 %. Следующими успешными объектами выращивания стали изотопно-обогащенные кристаллы $\text{Zn}^{100}\text{MoO}_4$ и $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$. В настоящее время в ИНХ успешно развиваются работы по выращиванию кристаллов PbMoO_4 , Li_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{MoO}_4)_3$ для экспериментов следующих поколений в области физики элементарных частиц [6]. В этой области налажено регулярное сотрудничество с участием в международных научных проектах с ведущими физическими центрами: ИЯИ в Киеве, Институтом Макса Планка в Германии, INFN в Гран-Сассо (Италия), CSNSM-CNRS в Орсе (Франция), Institute for Basic Science (Тэджон, Корея) и другими.

Литература

1. *Uecker R.* // J. Cryst. Growth. 2014. Vol. 128. P. 7.
2. *Мильвидский М.Г., Освенкий Б.В.* Получение совершенных монокристаллов. В кн. «Проблемы современной кристаллографии». М.: Наука, 1975. 408 с.
3. *Pavlyuk A.A., Vasiliev Ya.V., Kuznetsov F.A. et al.* // Proceedings of APSAM-92. 1993. P. 164.
4. *Moskovskih V.A., Kasimkin P.V., Shlegel V.N. et al.* // J. Cryst. Growth. 2014 Vol. 401. P. 767.
5. *Васильев Я.В., Боровлев Ю.А., Галашов Е.Н. и др.* Низкоградиентная технология роста скнтилляционных оксидных кристаллов. В кн. «Скнтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение». Харьков: ИСМА, 2011. 320 с.
6. *Shlegel V.N., Borovlev Yu.A., Grigoriev D.N. et al.* // JINST. 2017. Vol. 12. P. C08011.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ГРАФЕНА

А. С. Буинов¹, Б. Ч. Холхоев^{1,2}, В. Ф. Бурдуковский^{1,2}

¹ Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

² Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: buinov.aleksandr.96@mail.ru

В настоящее время огромный исследовательский интерес представляют полимерные материалы. Одним из самых популярных видов полимерных материалов является хитозан (ХЗ) [1]. Этот материал рассматривается как подходящая полимерная матрица, которая, благодаря хорошей биосовместимости и биodeградируемости, находит широкое применение в биомедицинских приложениях [2].

Для улучшения свойств материалов на основе ХЗ, в частности, для использования в нейротрансплантации, часто прибегают к добавлению в полимерную матрицу наноразмерных наполнителей. Так, для придания материалу механической прочности и электропроводности в качестве наполнителя может быть использован графен [3]. Таким образом, целью данной работы являлось получение электропроводящих композитов на основе ХЗ и графена.

Для получения дисперсий графена использовался мультислойный графен (МСГ). Дисперсии приготовлены при помощи ультразвуковой обработки (УЗ) в водном растворе Pluronic F 108 (ПЛУ) с концентрацией 10 мг/мл. В результате получены стабильные дисперсии графена с концентрацией до 1.2 мг/мл. В дальнейшем дисперсии использовались для получения полимерных композитов. Для их получения применяли метод полива из раствора полимера, где в качестве матрицы использовался хитозан. Материалы получены в виде непрозрачных, эластичных пленок с содержанием графена 1–5 % (мас.), отношение хитозана к ПЛУ составляло 2 : 1. Добавление графена в полимерную матрицу приводит к существенному увеличению электропроводности, достигающей значений 2.3×10^{-1} См/см. Кроме того, испытания на механическую прочность показали, что полученные композиты обладают улучшенными физико-механическими характеристиками, в сравнении с образцами без наполнителя.

**Проводимость композитных пленок
ХЗ-ПЛУ-графен**

Содержание графена, %	Проводимость, См/см	
	Постоянное напряжение	500 Гц
1	6.4×10^{-5}	8.8×10^{-5}
2	4.6×10^{-2}	4.6×10^{-2}
3	2.5×10^{-1}	1.7×10^{-1}
4	4.3×10^{-1}	3.6×10^{-1}
5	4.0×10^{-1}	2.3×10^{-1}

Таким образом, в результате работы получены стабильные дисперсии графена с концентрацией до 1.2 мг/мл. Получены однородные и эластичные пленки на основе ХЗ и графена. Установлено, что материалы обладают высокой электрической проводимостью, а также улучшенными механическими характеристиками, в сравнении с материалами без наполнителя.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-33-60155 мол_a_дк).

Литература

1. *Bhattacharai N., Gunn J., Zhang M. et al. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2010. Vol. 62. P. 83.*
2. *Muzzarelli R.A.A. // Carbohydr. Polym. 2009. Vol. 76. P. 167.*
3. *Kim. H., Abdala A.A., Macosko C.W. et al. // Graphene/polymer nanocomposites. 2010. Vol. 33. P 6515.*

ТЕРМИТНЫЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК

Л. Е. Быкова, В. Г. Мягков, В. С. Жигалов, М. Н. Волочаев
Институт физики им. Л.В. Киренского ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск
e-mail: lebyk@iph.krasn.ru

В последние годы исследование и поиск новых гибридных наноматериалов, имеющих необычные физико-химические свойства, является одним из расширяющихся направлений в химии материалов. Важное место в этих исследованиях занимает изучение и поиск новых способов создания ферромагнитных наноконструктов. В поиске новых материалов для устройств спинтроники многочисленные исследования направлены на создание ферромагнитных наноконструктов, содержащих широкозонные полупроводники или диэлектрики (In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , CdO , TiO_2 , Al_2O_3) и обладающих одновременно магнитными, проводящими и прозрачными свойствами. Для получения гибридных наноматериалов широко используются методы мокрой химии, такие как золь-гель метод, спрей-пиролиз, микроэмульсионный метод и т.д. Для синтеза гранулированных наноконструктивных пленок также используются физические методы, такие как совместное распыление, радиометрическое магнетронное распыление, импульсное лазерное осаждение, ионно-лучевое распыление, ионная имплантация. Однако эти композиционные пленки обладают плохой химической устойчивостью и их физико-химические свойства сильно зависят от способа получения, размера частиц, концентрации и химической связи между наночастицами и матрицей.

Мы развиваем принципиально новую стратегию синтеза новых функциональных ферромагнитных наноконструктивных пленок, основанную на иницировании термитных реакций между пленками окислов $3d$ металлов и In , Zn , Sn , Al , Ti металлов [1–5]. Классической термитной реакцией является реакция Гольдшмидта $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$, которая известна более 100 лет и ранее использовалась для соединения железнодорожных рельсов. Термитные смеси относятся к широкому классу энергетических материалов, содержащих металлическое топливо (Al , Mg , B) и окислитель (Al_2O_3 , MoO_3 , CuO , Bi_2O_3 , WO_3), которые реагируют с выделением большого количества тепла и могут иметь режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-режим).

Наноэнергетические материалы представляют собой новый класс энергетических композитов, состоящих из частиц топлива и окислителя, уменьшенных до наноразмерных величин. В отличие от традиционных энергетических материалов, наноматериалы обладают высокими межфазными границами, что уменьшает диффузионные расстояния между реагентами. Поэтому наноэнергетические материалы имеют более низкие температуры воспламенения $T_{\text{иг}}$, повышенную скорость высвобождения энергии и значительное увеличение скорости горения до 1 км/с. Термиты, содержащие наноразмерные топливо и окислитель, называются наноструктурными метастабильными межмолекулярными композитами, нанотермитами или супертермитами и широко исследуются, как подкласс наноэнергетических материалов.

Ниже приведен пример синтеза гранулированных пленочных наноконструктов $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ в слоистой системе $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$ с использованием термитной реакции (1) в бислоях $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$:



На рис. 1 представлены: (а) – Принципиальная схема термитного синтеза наноконструктивных пленок $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$. (б) – Степень восстановления Co в зависимости от температуры отжига T для бислоев $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$. На вставке показана петля гистерезиса при комнатной температуре синтезированного наноконструктива $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ после отжига при 700°C . (с) – Электрическое сопротивление бислоев $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$, нагретых до 700°C , в зависимости от температуры T . На вставке показан график $\ln R (T^{-1})$ для синтезированного образца $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ в процессе охлаждения до 25°C .

Из зависимости электрического сопротивления $R (T_s)$ от температуры отжига T_s для бислоев $\text{Al}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (рис. 1, с), которые были нагреты со скоростью $4^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 700°C и затем охлаждены до комнатной температуры, также следует, что температура иницирования реакции (1) $T_{\text{ин}} = T_1 \sim 500^\circ\text{C}$. Охлаждение образцов до комнатной температуры привело к увеличению сопротивления, что является типичным для сопротивления диэлектриков. На рис. 2 представлено:

(a) – электрономикроскопическое изображение наночастиц Co, встроенных в матрицу Al₂O₃, и гистограмма распределения размеров наночастиц Co (на вставке) и (b) – электронограммы пленки Co–Al₂O₃ после отжига при 700°C. В таблице приведена расшифровка отражений электронограммы рис. 2, b. Из вышеизложенного следует, что конечный продукт термитной реакции (1) в пленках Al/Co₃O₄ содержит наночастицы Co, покрытые оболочкой CoAl₂O₄ с концентрацией ниже порога перколяции и разделенных диэлектрическими Al₂O₃ прослойками.

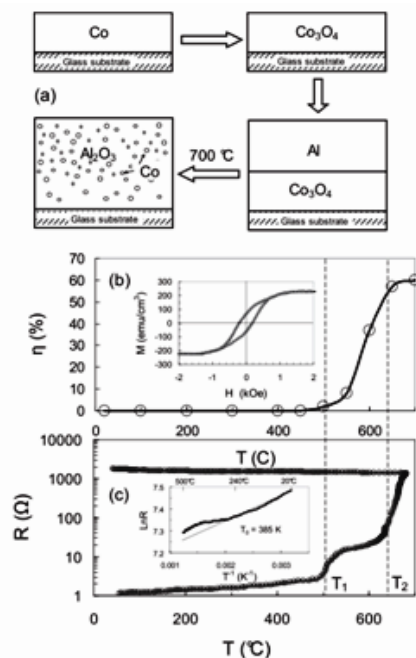


Рис. 1.

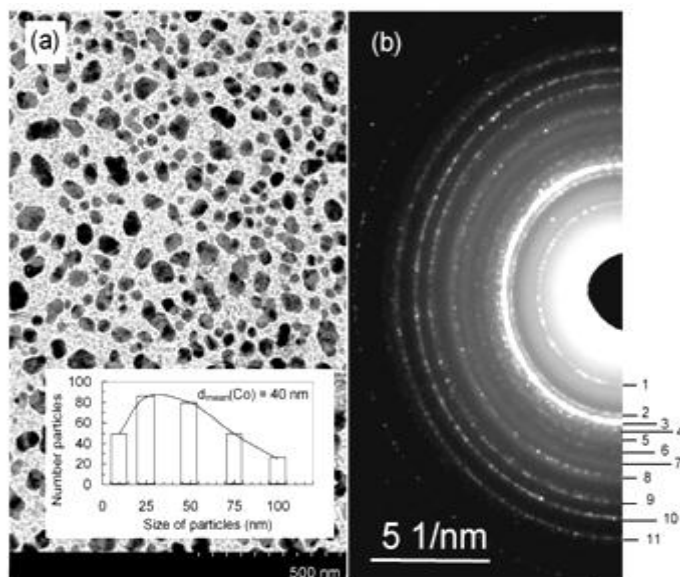


Рис. 2.

Расшифровка отражений электронограммы рис. 2, b

Rings	α -Al ₂ O ₃	fcc-Co	hcp-Co	CoAl ₂ O ₃
1				(220)
2	(104)		(100)	(311)
3	(113)	(111)	(002)	(400)
4			(101)	
5	(024)	(200)		
6	(116)			(422)
7	(211)			(511)
8	(214)			(440)
9	(1010)	(220)	(110)	(533)+(622)
10	(220)			(444)
11		(311)	(201)	(642)

Таким образом, термитный метод является перспективным способом синтеза ферромагнитных нанокompозитных тонких пленок, содержащих ферромагнитные кластеры, вложенные в оксидные матрицы, и имеющих высокую намагниченность и хорошую химическую стабильность [1–5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00069).

Литература

1. Быкова Л.Е., Мягков В.Г., Тамбасов И.А. и др. // Физика тв. тела. 2015. Т. 57. С. 366.
2. Myagkov V.G., Bykova L.E., Zhigalov V.S. et al. // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 724. P. 820.
3. Myagkov V.G., Zhigalov V.S., Bykova L.E. et al. // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 665. P. 197.
4. Жигалов В.С., Мягков В.Г., Быкова Л.Е. и др. // Физика тв. тела. 2017. Т. 59. С. 379.
5. Myagkov V.G., Bykova L.E., Bayukov O.A. et al. // J. Alloys Compd. 2015. Vol. 636. P. 223.

ПОЛУЧЕНИЕ РАНЕВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОЙ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

П. М. Бычковский, Н. В. Голуб, С. О. Соломевич, Т. Л. Юркштович, Д. А. Адамчик,
Е. Г. Дрепаков, Д. Ю. Ольшевский

«Унитехпром» Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь
e-mail: bychkovsky@tut.by

Целью настоящего исследования является получение раневых покрытий на основе гидрогелей окисленной целлюлозы для терапии онкологических заболеваний, обеспечивающих повышение эффективности лечения и понижение его токсичности.

В работе проведено изучение реакционной способности бактериальной целлюлозы *Acetobacter xylinum* в реакции окисления растворами оксида азота (IV) в хлороформе в сопоставлении с вискозной и хлопковой целлюлозой.

Методами ИК-спектроскопии, элементного анализа, потенциометрического титрования, рентгенографии, электронной микроскопии изучено влияние концентрации окислителя (10–40 %) и продолжительности реакции (1–72 ч) на состав модифицированной целлюлозы, степень водопоглощения, степень набухания, морфологические особенности полимерной сетки салфеток, кислотно-основные свойства, скорость деградации в условиях *in vitro*.

Установлено, что содержание карбоксильных групп в бактериальной целлюлозе (БЦ) увеличивается по мере роста концентрации окислителя, времени окисления и при концентрации оксида азота (IV) 20 %, времени реакции 48 ч достигает значения 25.6 %, что составляет 100 % от теоретически возможной степени замещения гидроксильных групп у C₆. В отличие от БЦ максимальное содержание карбоксильных групп в составе хлопкового полотна равно 15.8 % (62 % от теоретически возможной величины) и наблюдается при использовании 40 %-го раствора оксида азота (IV), времени окисления 24 ч. По мере дальнейшего увеличения времени реакции степень окисления хлопкового полотна меняется лишь в незначительной степени.

Определены оптимальные условия получения гелеобразующих салфеток с содержанием карбоксильных групп в интервале 3.2–25.6 %, обладающих пористой структурой, высокой степенью водопоглощения (200–6780 %), способностью к гидролитической деструкции в фосфатном буферном растворе при 37°C. Установлено, что в процессе окисления бактериальной целлюлозы сохраняется сетчатая структура исходного полисахарида, однако морфология полимерной сетки, также как и надмолекулярная структура образцов, в сильной мере зависит от условий синтеза.

Установлено, что образцы окисленной целлюлозы являются слабокислотными катионитами с кажущейся константой ионизации 3.7–3.9.

Изучено влияние количества карбоксильных групп, условий окисления на скорость гидролиза пленок окисленной бактериальной целлюлозы (ОБЦ) в условиях *in vitro*. Отмечено, что пленки ОБЦ в зависимости от скорости гидролиза можно разделить на две группы:

1) гель-пленки ОБЦ с содержанием карбоксильных групп 13.5–23.4 %, которые полностью разрушаются в течение трех суток;

2) гель-пленки с более низким содержанием карбоксильных групп (1.4–9.9 %), более устойчивые

к деструкции: продолжительность процесса гидролиза достигает более 50 суток. После инкубации в буферном растворе указанные гель-пленки ОБЦ сохраняют целостность, хорошо моделируются на поверхностях со сложным рельефом, легко из нее удаляются.

Исследована сорбционная способность синтезированных раневых покрытий с разным содержанием карбоксильных групп по отношению к цисплатине в зависимости от концентрации цитостатика в водных растворах и времени сорбционного процесса.

Установлено, что полученные пленки окисленной бактериальной целлюлозы обладают высокой сорбционной способностью по отношению к малорастворимому в воде цитостатику, высокой степенью водопоглощения, эластичностью и могут быть использованы в качестве раневых повязок для лечения ран различной этиологии, ожогов, тяжелых ран больных онкологического профиля.

ФОРМИРОВАНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ FeCo В МАТРИЦЕ ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ХИТОЗАНА

А. А. Васильев^{1,2}, Э. Л. Дзидзигури¹, Г. Н. Бондаренко², М. Н. Ефимов², Г. П. Карпачева²

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва*

² *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

e-mail: raver.vasiljev@mail.ru

Современный уровень развития науки и техники продолжает ставить перед учеными задачи разработки новых перспективных материалов с необходимыми физико-химическими свойствами. Особое место среди таких материалов занимают металл-углеродные наноразмерные системы, свойства которых определяются как природой углеродного носителя, так и размером и составом металлических наночастиц. Такие материалы проявляют уникальные физико-химические свойства и, как следствие, обладают высоким потенциалом их практического применения [1–3].

Особое место в этом классе материалов занимают металл-углеродные наносистемы на основе пиролизованных полимеров, что обусловлено способностью последних образовывать полисопряженные системы. Это обеспечивает материал дополнительным комплексом ценных физико-химических свойств, таких как электропроводность, термостойкость, фоточувствительность, сорбционная активность и другие.

Большое внимание в качестве исходного материала для металл-углеродных наносистем привлекает полисахарид хитозан (ХТ), представляющий собой частично дезацетилированное производное полимера природного происхождения хитина. Полисахарид хитин достаточно широко распространен в природе, относится к возобновляемым сырьевым ресурсам и является коммерчески доступным аминополимером [4], а благодаря хорошим стабилизирующим и восстановительным для металлических наночастиц свойствам он может использоваться в качестве прекурсора углеродного носителя при получении наноконпозиционных материалов [5].

Цель данной работы – изучение структурных превращений хитозана под действием ИК-излучения, а также получение и исследование фазообразования, морфологии и дисперсности биметаллических наночастиц FeCo, диспергированных в матрице ИК-пиролизованного хитозана.

Объектом исследования являлся хитозан (500 кДа) производства ЗАО «Биопрогресс» (Россия), полученный щелочным дезацетилированием крабового хитина (степень дезацетилирования ~ 80 %). Пиролиз исходного хитозана проводили в ИК-камере установки импульсного фотонного отжига в диапазоне температур 150–800°C [6]. Время выдержки при каждой температуре составляло 2 мин.

Металл-углеродные наноконпозиции синтезированы под действием ИК-нагрева прекурсора на основе совместного раствора хитозана и солей металлов ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в диапазоне температур 300–800°C. Концентрация ХТ в водном 2 %-ом растворе уксусной кислоты составляла 5 мас. %, концентрация металлов – 20 мас. % от полимера.

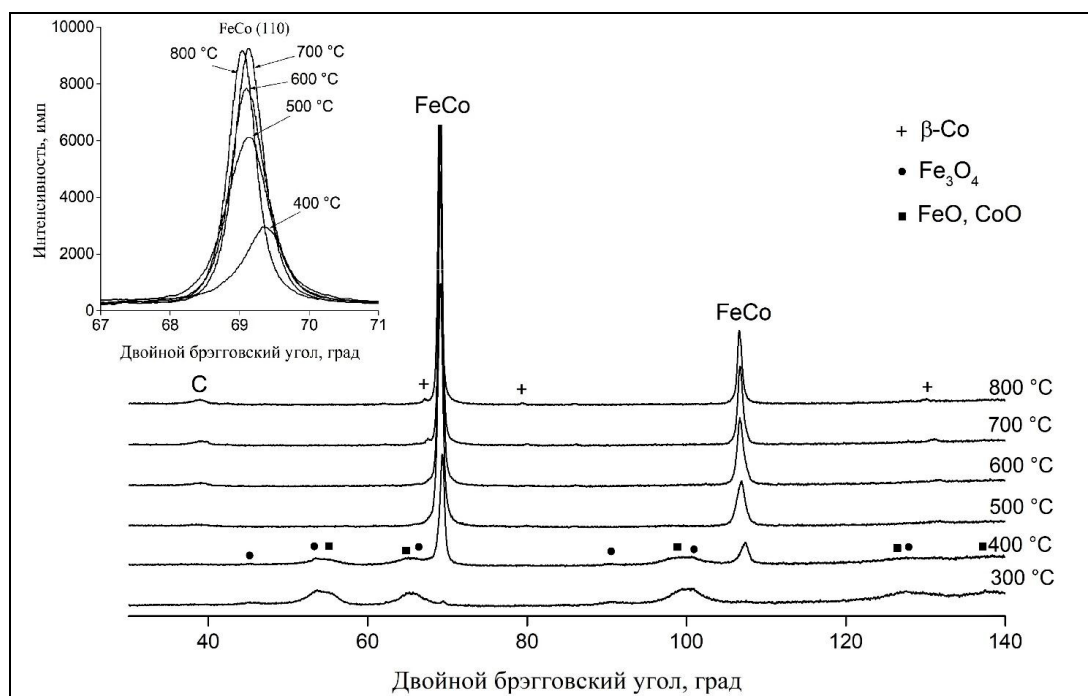
Фазовый состав и структурные характеристики исследовались при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» на CrK_α -излучении с фокусировкой по Бреггу-Брентано.

Морфология металлических наночастиц исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912 AB.

ИК-спектры регистрировались в режиме отражения на ИК микроскопе HYPERION-2000, сопряженном с ИК-фурье-спектрометром IFS-66v/s Bruker (кристалл – Ge, 150 скан., разрешение 3 cm^{-1} , область регистрации 600–4000 cm^{-1}).

Результаты исследования показали, что термообработка под действием ИК-излучения хитозана приводит к формированию сопряженных связей $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ при относительно низких температурах (250°C), количество которых уменьшается при нагреве выше 600°C. ИК-пиролиз полимера в присутствии солей металлов приводит к формированию восстановленных металлических наночастиц, равномерно распределенных в углеродной матрице. По данным РФА, полное восстановление металлов происходит, начиная с 500°C, с формированием твердого раствора FeCo на основе ОЦК-решетки α -Fe. Следы присутствия твердого раствора FeCo наблюдаются уже при температуре отжига 300°C, где основная доля металлической фазы приходится на оксидные фазы: Fe_3O_4 , FeO, CoO. Пики отражения твердого

раствора FeCo во всем диапазоне температур имеют симметричную форму, максимумы которых с ростом температуры смещаются в область малых углов. Также на рентгенограммах присутствует пик отражения, соответствующий графиту, что свидетельствует об углеродной графитоподобной матрице. Таким образом, показано, что хитозан эффективно выступает в роли восстановителя и стабилизирующей матрицы, препятствующей агломерации наночастиц.



Дифрактограммы металл-углеродных нанокомпозитов, синтезированных при 300–800 °С.

Литература

1. Куликова М.В., Земцов Л.М., Сагитов С.А. и др. // Химия твердого тела. 2014. № 2. С. 32.
2. Захаров Ю.А., Пугачев В.М., Попова А.Н. и др. // Вестник КемГУ. 2013. Т. 3, № 3. С. 80.
3. Afghahi S., Shokuhfar A. // J. Magn. Magn. Mater. 2014. Vol. 370. P. 37.
4. Soares P.I., Machado D., Laia C. et al. // Carbohydr. Polym. 2016. Vol. 149. P. 382.
5. Мехаев А.В., Пестов А.В., Молочников Л.С. и др. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85, № 7. С. 1261.
6. Запорожкова И.В., Кожитов Л.В., Аникеев Н.А. и др. // Изв. вузов. Матер. электронной техники. 2014. Т. 17, № 2. С. 134.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МУЛЬТИФЕРРОИКА $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$

Е. В. Владимирова, А. В. Дмитриев, М. В. Кандауров, Д. Г. Келлерман
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
e-mail: mukaejib@gmail.com

BiFeO_3 (BFO) обладает большим разнообразием свойств благодаря различным типам реализуемых в нем магнитоэлектрических взаимодействий, что определяет многочисленные практические применения этого соединения – от спинтроники до медицины. Однако, объемный BFO не пригоден для практического применения из-за наличия в магнитной структуре антиферромагнитной спиновой циклоиды. Практически значимые величины намагниченности BFO удастся получить в эпитаксиальных пленках, нанокристаллах, нанотрубках, нанопроводах и в пористых пленках, представляющих собой наноструктурированные агломераты. Как правило, появление ферромагнитных свойств связывают только с размером нанокристаллов, составляющих

агломераты. В то же время нельзя исключить влияние наноструктуры на магнитные свойства. В данной работе исследованы магнитные свойства порошков феррита висмута, допированного марганцем. Образцы были синтезированы разными способами и отличались морфологией частиц.

Ферриты состава $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$ синтезированы методами совместного термогидролиза нитратов, ультразвукового спрей-пиролиза и самовоспламеняющегося синтеза (СВС) с использованием лимонной кислоты и цитрата аммония в качестве комплексообразователей и этиленгликоля для этерификации (метод Печини).

По данным сканирующей электронной микроскопии ферриты, синтезированные методом Печини и термогидролизом, практически не отличаются. Они представляют собой агломераты, состоящие из частиц неправильной формы размером от 200 до 500 нм. Образцы, полученные с использованием цитрата аммония, состоят из более мелких частиц, сросшихся в пористые агломераты. Частицы, синтезированные методом ультразвукового спрей-пиролиза кардинально отличаются от полученных золь-гель методами. Это правильные сферы размером от 0.5 до 2 мкм, полые или имеющие многочисленные поры и состоящие из наночастиц менее 50 нм.

Магнитные свойства образца, полученного методом спрей-пиролиза значительно превосходят показатели ферритов, полученных другими методами (табл.), и обладают рекордными значениями коэрцитивной силы. До сих пор такие значения коэрцитивной силы не наблюдались в порошках ВФО, легированного марганцем. Максимальные значения H_c , известные из литературы, наблюдаются в эпитаксиальных пленках (0.13 кЭ) и в нанотрубках (0.2 кЭ) [1].

Результаты магнитных измерений образцов $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$

Способ синтеза	H_c , Т	M_r , emu/g	M_{5T} , emu/g
Спрей-пиролиз	0.58	0.14	0.97
Термогидролиз	0.21	0.03	0.52
Метод Печини	0.18	0.02	0.55
СВС с цитратом аммония	0.28	0.02	0.47

Образцы, полученные различными методами, характеризуются близкими значениями областей когерентного рассеяния, что не позволяет свести эффект усиления магнитных свойств к изменению размера наночастиц, составляющих агломераты. Это дает основание предположить, что усиление магнитных свойств связано с особенностями наноструктуры полученных агломератов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-08-00893).

Литература

1. Zhang Q., Sando D., Valanoor N. // J. Mater. Chem. C. 2016. Vol. 4, № 19. P. 4092.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГАЛОГЕНА (F⁻, Cl⁻) НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$

А. О. Галишева, Н. А. Тарасова, И. Е. Анимица

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург
e-mail: jelya95@gmail.com*

Одним из важных направлений развития современного материаловедения является получение и изучение материалов, пригодных для использования в реальных электрохимических устройствах. В области разработок твердооксидных топливных элементов одна из основных проблем состоит в подборе технологичного и недорогого электролитического материала с высокой проводимостью, стабильного в условиях высокой температуры, окислительной и восстановительной атмосферы. В настоящее время мировым трендом являются разработки по созданию среднетемпературных топливных элементов (200–500°C). Перспективными проводниками для этого температурного диапазона являются протонные электролиты на основе сложных оксидов. Область средних температур наиболее оптимальна с точки зрения

энергетических затрат, скорости электродных процессов на трехфазных границах и меньшего отравления катализаторов.

Традиционными объектами исследования протонного транспорта являются цераты и цирконаты щелочноземельных металлов, в которых вакансии кислорода задаются введением акцепторного допанта. Однако лучшие по величине проводимости сложнооксидные протонные проводники – допированные цераты бария / стронция – деградируют в атмосфере диоксида углерода и воды. Именно эта проблема – конкуренция между высокой протонной проводимостью и химической устойчивостью, не позволяет создать на основе сложнооксидных протонных проводников долговременно работающее электрохимическое устройство. Поэтому ведется активный материаловедческий поиск новых протонных электролитов, сочетающих высокую проводимость с химической и термической устойчивостью.

Традиционно для модифицирования структуры и физико-химических свойств сложнооксидных материалов применяется метод катионного допирования. Однако развитие методов анионного допирования может стать альтернативой для модификации структуры и получения новых материалов с улучшенными свойствами. В литературе показано, что введение второго подвижного аниона в кислородную подрешетку сложных оксидов с перовскитоподобной структурой является перспективным методом для оптимизации транспортных свойств. Кроме того, установлено, что СГ-замещение в кислородной подрешетке позволяет улучшить химическую стабильность электролитов на основе церата бария.

В настоящей работе осуществлено исследование новых типов протонных электролитов – кислород-дефицитных сложных оксигалогенидов. В работе методом твердофазного синтеза получены новые фтор- и хлор-замещенные перовскиты на основе $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$. Для анализа структуры и фазовых превращений использован метод рентгеновской дифракции. Для установления локальной структуры использованы методы ИК- и КР-спектроскопии. Установлено, что введение в кислородную подрешетку фторид-иона, обладающего меньшим радиусом, приводит к уменьшению параметра и объема элементарной ячейки, а введение хлорид-иона, обладающего большим радиусом, – к увеличению.

Методы термического анализа (термогравиметрический, дифференциально-термический, дифференциально-сканирующей калориметрии) в совокупности с масс-спектрометрией использованы для исследования процессов гидратации фаз, их термической устойчивости, определения температуры структурных и фазовых переходов. Для идентификации кислородно-водородных групп применялся метод ИК-спектроскопии.

Электрические были выполнены при использовании метода электрохимического импеданса при вариации температуры, парциального давления кислорода и паров воды. Установлено влияние природы галогена-допанта на электрические свойства $Ba_4In_2Zr_2O_{11}$.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ НА ИХ СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

И. С. Гаркушина¹, И. В. Полякова¹, О. А. Писарев^{1,2}

¹ *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

² *Санкт-Петербургский государственный политехнический университет
e-mail: irin-g16@yandex.ru*

Структурная организация полимерных сорбентов оказывает непосредственное влияние на механизм массопереноса сорбтива. В дисперсных сорбентах массоперенос лимитируется преимущественно диффузией, в то время как в монолитных сорбентах преобладающим вкладом обладает конвекционный механизм массопереноса. Одновременно, улучшение сорбционных параметров на монолитных сорбентах наблюдается преимущественно для макромолекул [1].

Улучшение сорбционных свойств полимерных сорбентов может быть достигнуто путем создания молекулярно импринтированных полимеров (МИПов) [2]. Синтез МИПов осуществляется в присутствии целевой молекулы в роли шаблона (темплата), удаляемого из полимерной сетки по окончании полимеризации. В результате в матрице формируются

импринт-сайты, высокоспецифичные по структуре и функциональным свойствам к целевой молекуле.

Методом радикальной сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и этиленгликоль диметакрилата (ДМЭГ) в присутствии в полимеризационной среде антибактериального антибиотика эритромицина синтезированы монолитный и дисперсный МИПы (МИП-1 и МИП-2, соответственно), а также их неимпринтированные аналоги (НИП-1 и НИП-2). Синтез МИП-1 осуществлялся при введении значительного количества ДМЭГ (80 мол. %) и 4 мол. % эритромицина основания в качестве темплата [4]. Суммарное мольное содержание в полимерной смеси функционального мономера и темплата составляло 20 мол. %. НИП-1 был синтезирован в аналогичных условиях без введения темплатов антибиотика в полимеризационную смесь. В качестве порогена использовалась смесь толуола с 1-деканолом в объемном соотношении 1:4. Синтез МИП-2 осуществлялся при введении 25 мол. % ДМЭГ и 3 мол. % метакрилата эритромицина в качестве темплата [5]. Суммарное мольное содержание в полимерной смеси функционального мономера и темплата составляло 75 мол. %. НИП-2 синтезирован в аналогичных условиях при введении метакриловой кислоты эквимолярно содержанию антибиотика в полимеризационной смеси.

В результате исследования фронтальной сорбции антибиотика показано, что на МИП-1 и НИП-1 сорбция эритромицина реализовывалась гетерогенным массопереносом: конвекционным – в макропористом и внутридиффузионным – в микроглобулярном пространствах; в то время, как на МИП-2 и НИП-2 – только в результате внутридиффузионного массопереноса молекул антибиотика к сорбционным центрам. При этом молекулярное импринтирование приводило к увеличению сорбционной емкости МИП-1 по сравнению с НИП-1 за счет улучшения внутридиффузионного массопереноса молекул эритромицина; в то время как сорбция на МИП-2 по сравнению с НИП-2 не изменялась. Следовательно, на МИП-1 сорбция антибиотика осуществлялась за счет гидрофобных взаимодействий: не только неспецифических – в макропористом и микроглобулярном пространствах, но и специфических – преимущественно в микроглобулярном пространстве. На МИП-2 сорбция антибиотика осуществлялась преимущественно за счет электростатических взаимодействий: как специфических, так и неспецифических (введение метакриловой кислоты эквимолярно содержанию метакрилата эритромицина при синтезе НИП-2).

Литература

1. *Jungbauer A., Hahn R. // J. of Chromatogr. A. 2008. Vol. 1184. P. 62.*
2. *Mayes A.G., Whitcombe M.J. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2005. Vol. 57. P. 1742.*
3. *Ribeiro M.H., Ribeiro I. A. // Bioprocess Biosyst. Eng. 2003. Vol. 26. P. 49.*
4. *Vlakh E.G., Stepanova M.A., Pisarev O.A., Tennikova T.B. // J. Sep. Sci. 2015. Vol. 38. P. 2763.*
5. *Ежова Н.М., Гаркушина И.С., Писарев О.А. // Прикл. биохимия и микробиол. 2011. Т. 47, № 6. С. 635.*

НАНОВОЛОКНА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

А. М. Гаськов, М. Н. Румянцева, С. А. Владимирова, В. Б. Платонов
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: amgaskov@gmail.com

Нановолокна полупроводниковых оксидов ZnO, In₂O₃, SnO₂, WO₃, полученные методом электроформирования (electrospinning), с диаметром 50–100 нм и практически неограниченной длиной образуют поликристаллические высокопористые системы с бимодальным распределением пор и широкими возможностями диффузии молекул газов. Нановолокна характеризуются высокой термической стабильностью и значительной величиной удельной поверхности, материалы представляют интерес для создания миниатюрных газовых сенсоров резистивного типа для экологического мониторинга, систем пожарной безопасности, анализа выдоха больных в медицине, диагностики качества продуктов питания и др. Особенный интерес для газовых

сенсоров представляют гетероструктуры p-M¹O/n-M²O на основе нановолокон типа «ядро-оболочка», в которых материалы внутреннего волокна и оболочки имеют разный тип проводимости: p – NiO, CuO, Co₃O₄ и n – ZnO, SnO₂, In₂O₃, WO₃. Создание новых нитевидных материалов для газовых сенсоров в виде нановолокон типа ядро-оболочка на основе полупроводниковых оксидов разного типа проводимости p-M¹O/n-M²O дает дополнительные возможности для повышения селективности химических сенсоров путем независимого управления свойствами каждого слоя, позволяет повысить стабильность, газовую чувствительность и динамические свойства сенсоров. Нанесение нановолокон в процессе синтеза на микроэлектронный чип позволяет усовершенствовать технологию создания полупроводниковых газовых сенсоров. Величина электропроводности гетероструктур определяется высотой барьера на границе двух полупроводников и природой и концентрацией адсорбированных на границе молекул газа. Изменения состава гетероструктуры, диаметра центрального волокна и толщины оболочки дает возможность управлять для таких материалов характеристиками гетероперехода, его чувствительностью к адсорбированным молекулам, а высокая пористость нановолокон обеспечивает свободную диффузию газов к гетеропереходу. Метод электроформирования представляет значительные возможности для создания гетероструктур, контроля диаметра нановолокон и их морфологии. Представлены результаты исследования условий совместного электроформирования нановолокон двух оксидов (coelectrospinning). На рис. 1 представлена морфология нановолокон Co₃O₄/ZnO.

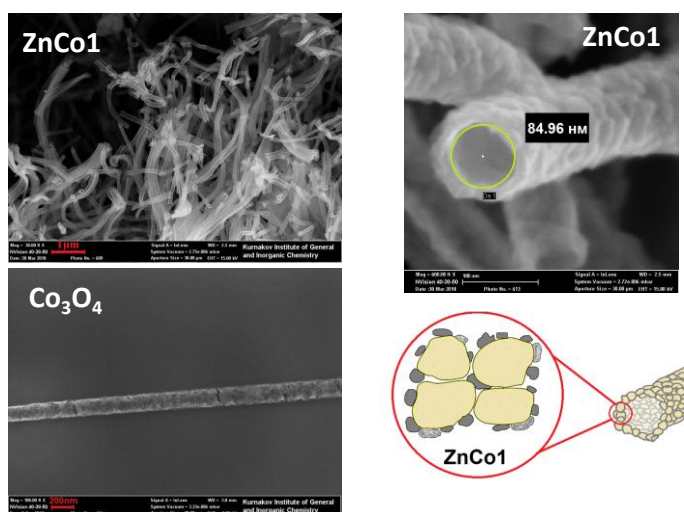


Рис. 1. Морфология нановолокон ZnO/Co₃O₄.

Фазовый состав, электронное состояние кобальта в нановолокнах исследованы совокупностью методов: РФА, FTIR, SEM и EDX. Методом рентгеновской дифракции показано образование кристаллических фаз Zn_xCo_{3-x}O₄ и ZnO. Также предполагается образование твердого раствора кобальта в ZnO. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что кобальт находится в образцах как в степени окисления +2, так и +3. На рис. 2 представлено распределение элементов в нановолокнах.

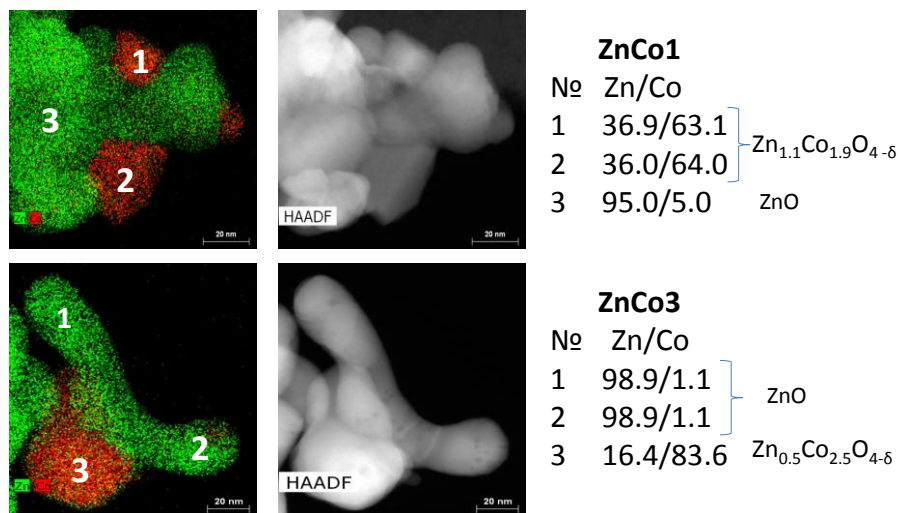


Рис. 2. Распределение элементов в нановолокнах Co₃O₄/ZnO (HAADF-STEM, EDX – картирование). Исследование проведено Maria Batuk, Universiteit Antwerpen.

Адсорбционные свойства и реакционная способность нановолокон изучены в зависимости от состава с использованием зондовых молекул: NH_3 и CO_2 . Концентрация кислотно-основных активных центров (координационно ненасыщенные катионы и анионы) определена методами термопрограммируемой десорбции зондовых молекул на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics). Реакционная способность нановолокон в реакциях окисления-восстановления, концентрация хемосорбированного кислорода на поверхности исследованы методом термо-программируемого восстановления водородом (ТПВ- H_2). Информация о составе гидратно-гидроксильного слоя в зависимости от условий синтеза и температуры получена методом ИК-Фурье спектроскопии на приборе Frontier Perkin Elmer с приставкой диффузного отражения и высокотемпературной газовой камерой Selector, в зависимости от температуры и влажности воздуха.

Изучены закономерности влияния состава и структуры нановолокон с гетеропереходом на их электрофизические, адсорбционные свойства и реакционную способность при взаимодействии с газами. Сенсорные свойства нановолокон изучены по отношению к газам CO (20 ppm), NH_3 (20 ppm), H_2S (1 ppm), NO (20 ppm), NO_2 (20 ppm) в условиях различной влажности воздуха. Показано, что синтезированные гетероструктуры $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ способны селективно детектировать H_2S в концентрации на уровне ПДК р.з. Нановолокна оксида цинка характеризуются высокой чувствительностью при детектировании оксидов азота в воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 18-03-00091, 18-03-00580).

РАСЧЕТНОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В МОЛИБДАТАХ $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

**Е. И. Гетьман, К. А. Чебышев, А. В. Игнатов, Н. И. Селикова,
Л. В. Пасечник, Т. А. Овчаренко**

*Донецкий национальный университет, Донецк, Украина
e-mail: Chebyshev.konst@mail.ru*

Одним из перспективных классов функциональных материалов, изучение которых актуально в настоящее время, являются твердые электролиты. Эффективный перенос ионов через твердую фазу нашел применение в энергетических установках, различных датчиках, электролизерах. Кислород-ионные проводники представляют собой одни из наиболее интересных материалов из этого класса. Используемый в настоящее время твердый электролит с проводимостью по кислороду – стабилизированный оксид циркония – характеризуется высокими рабочими температурами, что препятствует его применению в компактных приложениях.

Среди молибдатов редкоземельных элементов обнаружены соединения $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ и $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ с высокой ионной проводимостью по кислороду при средних температурах. Интенсивно изучались изоморфные замещения в молибдате лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, и полученные соединения объединены в отдельную, так называемую группу LAMOX. Особый фундаментальный интерес представляют молибдаты редкоземельных элементов $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, благодаря чувствительности структуры к размерным характеристикам катионов и кислородной стехиометрии. Высокая проводимость по кислороду дает возможность их практического применения, однако систематического изучения изоморфных замещений в данных соединениях еще проведено не было.

Изоморфные замещения являются эффективным способом создания и модифицирования функциональных материалов, так как вещества редко используются в чистом виде. Они позволяют регулировать свойства в широких пределах в зависимости от поставленной задачи. Кроме непосредственного улучшения требуемых характеристик материала путем изоморфного модифицирования возможно так же устранить недостатки, которые делают материал совершенно не пригодным к использованию. Такими нежелательными характеристиками для компонентов топливных элементов могут быть высокий тепловой коэффициент расширения, нестабильность в окислительной или восстановительной среде, фазовые переходы и т.д.

Несмотря на стремительно развивающиеся методы квантово-химического моделирования, предсказание структуры и свойств затруднительны для рутинных исследований. В случае

преимущественно ионных неорганических соединений применима теория изоморфной смесимости, позволяющая простыми расчетными методами предсказать устойчивость твердых растворов.

Синтез систем $Nd_{5-x}Ln_xMo_3O_{16+\delta}$ проводили в несколько стадий. Конечная температура составляла 1050°C, 20 часов. Состав контролировался методом рентгенофазового анализа. Полученные образцы изучали методами сканирующей электронной микроскопии, FTIR-спектроскопии, термического анализа.

Для расчета критических температур и кривых распада твердых растворов рассчитывалась энтальпия смешения согласно формуле:

$$\Delta H = 332mZ_AZ_BX_1X_2\alpha(\Delta\varepsilon)^2 / 2R + cmnZ_AZ_BX_1X_2(\Delta R / R)^2 + X_2 \Delta H_{II-I},$$

где первое слагаемое характеризует вклад разницы электроотрицательностей замещающих элементов, второе – размерных параметров. Эти слагаемые описывают смешение изоструктурных компонентов. Третье слагаемое применимо, когда компоненты неизоструктурны, и учитывает энтальпию гипотетического фазового перехода второго компонента в структуру первого.

Полученные путем расчета значения температур распада твердых растворов $Nd_{5-x}Ln_xMo_3O_{16+\delta}$ хорошо согласуются с экспериментальными данными, что дает возможность дальнейшего использования данного подхода к описанию подобных систем.

НОВЫЕ ВИСМУТ-СОДЕРЖАЩИЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ С МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ P₂O₅ И ФТОРИД-ИОНОВ: ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

М. А. Гирсова

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

e-mail: girsovamarina@rambler.ru

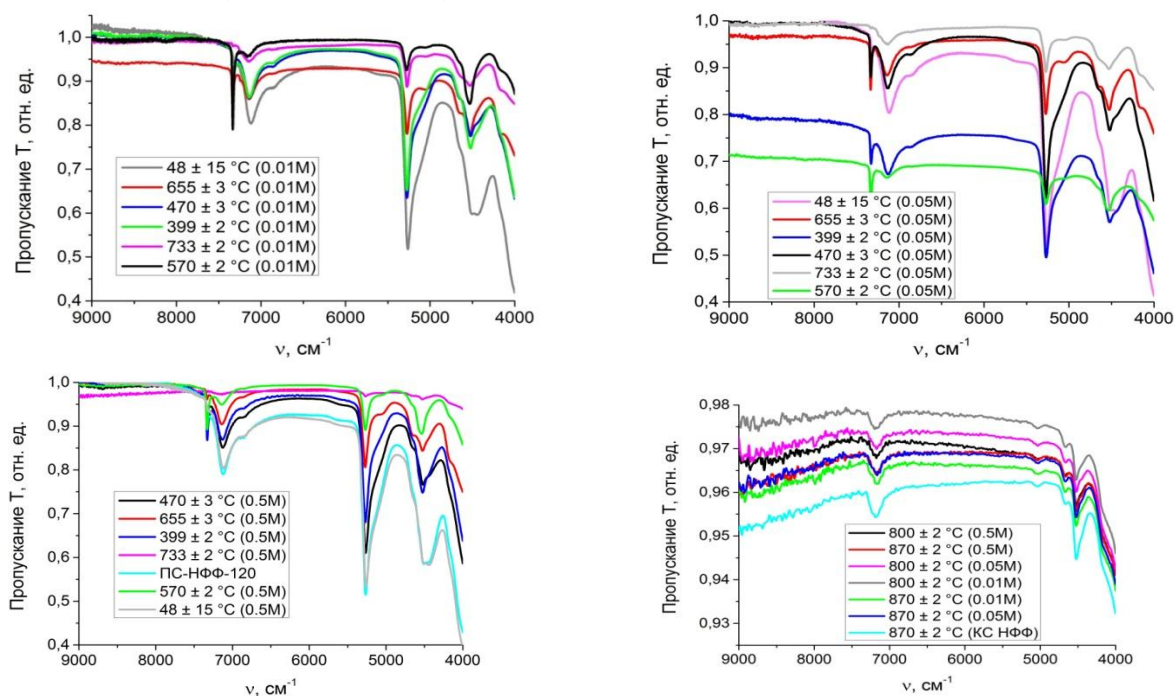
Стекла, легированные висмутом, обладают люминесценцией в широком диапазоне спектра, включая область 1000–1800 нм. Интерес к таким материалам связан с возможностью их использования для создания перестраиваемых лазеров и усилителей оптических сигналов в указанном диапазоне [1–3].

В настоящей работе синтезированы висмут-содержащие пористые и кварцоидные стекла (ВПС и ВКС) по технологии [4–7] на основе высококремнеземных пористых стекол (ПС), содержащих малые добавки P₂O₅ и фторид-ионов (ПС, термообработанные при 120 С в течение 1 ч, далее ПС-НФФ-120) путем пропитки (в течение 24–72 ч) в водных (0.01–0.5 М) растворах Bi(NO₃)₃ (с сушкой при 48 ± 15°C) с последующим спеканием полученных ВПС по специально разработанным режимам (при температурах от 399 ± 2 до 870 ± 2°C на воздухе). Растворы азотнокислого висмута были приготовлены на основе водного 2М раствора HNO₃ и соли Bi(NO₃)₃·5H₂O марки «ч.д.а.» по ГОСТ 4110-75.

По данным химического анализа базовые ПС и кварцоидные (то есть спеченные ПС стекла при 870 ± 2°C – КС) содержат, мас. %: (0.46–0.55) Na₂O, (6.42–6.85) B₂O₃, (92.56–93.09) SiO₂, (0.03–0.04) |F|, следы P₂O₅ [8]; в образцах ВПС и ВКС содержится, мас. %: (0.57–0.71) Na₂O, (6.18–6.85) B₂O₃, (90.60–92.56) SiO₂, (0.07–2.12) Bi₂O₃, следы |F| и P₂O₅. Проведены исследования стекол методом ближней ИК-спектроскопии (спектрофотометр ФСМ-2211, спектральный диапазон 9000–4000 см⁻¹). Исследованы спектры пропускания стекол в зависимости от их состава и температуры термообработки (T_{Т.О.} = 400–900°C) ВПС (спектрофотометр СФ-2000, спектральный диапазон 190–1100 нм). Исследования спектральных свойств висмут-содержащих высококремнеземных материалов проводили на образцах толщиной 1.50 ± 0.15 мм при комнатной температуре.

Согласно полученным данным ИК-спектроскопии в диапазоне 9000–4000 см⁻¹ (рис.) у всех исследуемых образцов ВПС и ВКС разных типов обнаружены полосы при 7184–7116, 6890–6825, 5281–5259, 4673–4655, 4538–4435 см⁻¹, которые связаны с обертонами колебаниями H₂O и OH⁻ групп [9]. У отдельных типов ВПС и ВКС выявлены полосы поглощения при 7336–7319 см⁻¹ (T_{Т.О.} = 48–733°C) и в области 4538–4516 см⁻¹ (T_{Т.О.} = 399–870°C), которые относятся к валентным

колебаниям Si–OH групп [10–13]. Следует отметить, что обнаружены полосы, которые связаны с влиянием катиона висмута на структуру стекол в диапазоне $5059\text{--}5018\text{ см}^{-1}$ ($T_{\text{T.O.}} = 570\text{--}800^\circ\text{C}$) и $4659\text{--}4638\text{ см}^{-1}$ ($T_{\text{T.O.}} = 655\text{--}733^\circ\text{C}$) [9].



ИК-спектры пропускания ВПС и ВКС на базе ПС-НФФ-120.

На спектрах пропускания ВПС и ВКС (на базе ПС-НФФ-120) в диапазоне $190\text{--}1100\text{ нм}$ выявлены полосы поглощения при $302\text{--}311$, $320\text{--}322$, $330\text{--}339$, $357\text{--}365$, $390\text{--}400\text{ нм}$, которые являются характерными для Bi^{3+} ионов с переходом $^1D_2 \rightarrow ^3P_2$ [14]. Установлено, что у ВПС и ВКС ($T_{\text{T.O.}} = 48\text{--}655^\circ\text{C}$) появляются полосы поглощения при $320\text{--}322$ и 357 нм (переход $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$), характерные для Bi^+ ионов [14, 15]. Отжиг ВПС при 399°C и в диапазоне $733\text{--}870^\circ\text{C}$ приводит к появлению полос поглощения при $487\text{--}494$ и $561\text{--}569\text{ нм}$, которые характерны для Bi^{2+} центров с переходами $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}(1)$ и $^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}(2)$ [14, 15]. С ростом температуры отжига стекол от 48 до 870°C (вне зависимости от концентрации висмута) выявлено существенное смещение полосы поглощения от 750 до 700 нм , что может быть связано с образованием других висмутовых центров.

Автор благодарит сотрудников ИХС РАН Л.Ф. Дикую, Л.А. Доронину, Т.Г. Костыреву, Л.Н. Куриленко, Е.А. Семенову за проведение химического анализа стекол, а также Г.Ф. Головину за помощь в получении данных ИК-спектроскопии.

Работа выполнена частично при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-1914.2018.1).

Литература

1. Фирстов С.В., Рюмкин К.Е., Хопин В.Ф. и др. // Квантовая электроника. 2016. Т. 46. С. 787.
2. Dianov E.M. // Light: Science & Applications. 2012. Vol. 1. e12.
3. Fukuchi Y., Hirata K., Muraguchi M., Maeda J. // Optics Commun. 2017. Vol. 383. P. 397.
4. Гирсова М.А., Фирстов С.В., Анфимова И.Н. и др. // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. С. 861.
5. Фирстов С.В., Гирсова М.А., Дианов Е.М., Антропова Т.В. // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40, № 5. С. 689.
6. Гирсова М.А. Дис. ... канд. хим. наук. СПб.: ИХС им. И.В. Гребенщикова, 2015. 170 с.
7. Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н. и др. Пат. 2605711 РФ, МПК-2006.01 С 09 К 11/08, С 09 К 11/74, С 03 С 4/12; МПК-2011.01 В 82 Y 40/00. № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016 // Бюл. № 36. 17 с.

8. *Girsova M.A., Golovina G.F., Anfimova I.N. et al. // 3rd Int. School and Conf. «Saint-Petersburg OPEN 2016» on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures. Book of Abstracts. St. Petersburg, 2016. P. 358.*
9. *Frost R.L., Reddy B.J., Keeffe E.C. // Radiat. Eff. Defects Solids. 2010. Vol. 165. P. 193.*
10. *Луммл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 514 с.*
11. *Кирютенко В.М., Киселев А.В., Лыгин В.И., Щепалин К.Л. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15, № 6. С. 1584.*
12. *Baraldi A., Capelletti R., Chiodini N. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2002. Vol. 486. P. 408.*
13. *Frost R.L., Palmer S.J., Reddy B.J. // Vib. Spectrosc. 2007. Vol. 44. P. 154.*
14. *Fan X., Su L., Ren G. et al. // Opt. Mater. Express. 2013. Vol. 3. P. 400.*
15. *Zhou S., Jiang N., Zhu B. et al. // Adv. Funct. Mater. 2008. Vol. 18. P. 1407.*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БЕНЗИМИДАЗОЛ-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ГРАФЕНА

Е. Н. Горенская¹, А. С. Буинов², Б. Д. Очиров¹, С. И. Юсин³

¹ *Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ*

² *Бурятский государственный университет, Улан-Удэ*

³ *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*

e-mail: gorenkaia.elena@mail.ru

Рост численности населения, а также развитие научно-технического прогресса ведут к резкому увеличению количества потребляемой энергии. В связи с этим, все большую актуальность приобретают технологии преобразования и сохранения энергии, среди которых наибольший интерес у исследователей вызывают суперконденсаторы за счет таких характеристик, как высокая плотность мощности, высокая скорость зарядки, длительное время эксплуатации и безопасность [1]. Особое место занимают разработки материалов для создания электродов суперконденсаторов. В качестве таких материалов могут служить гибридные трехмерные сетки на основе ковалентносвязанных графена и олигомерных бензимидазолов (ОБИ). Такой подход позволит, с одной стороны, предотвратить агрегацию графеновых пластин, что будет способствовать увеличению эффективной площади поверхности электрода, а с другой – улучшить его термические и механические характеристики.

В настоящей работе описывается получение трехмерных сеток на основе оксида графена (ОГ) и ОБИ с концевыми *o*-диаминными группами. На начальном этапе было произведено моделирование реакции образования элементарного бензимидазольного звена на примере взаимодействия *o*-фенилендиамина и карбоксильных групп ОГ. Найденные оптимальные условия, обеспечивающие максимальный выход конечного продукта (89.3 %), далее использовали при функционализации графена 3,3'-диаминобензидином (ДАБ) и ОБИ. Различной длины цепи ОБИ были предварительно получены варьированием соотношений ДАБ и терефталевой кислоты. Реакции осуществляли в *N*-метилпирролидоне при 150°C в течение 24 часов в среде аргона. На кривых ТГА полученных образцов не наблюдается потеря массы вплоть до 300–350°C, что может указывать на протекание реакции образования бензимидазольных циклов и отсутствие промежуточного соединения (аминоамида). Более того, согласно данным ИК-спектроскопии, степень конверсии карбоксильных групп ОГ составляет 80–90 %. При этом, в спектрах наблюдаются характеристические полосы поглощения в области 1635 см⁻¹ (C=N цикл.), а также практически отсутствуют полосы поглощения, характерные для связи C=O амидной группы, что так же может указывать на полную циклизацию аминоамида в бензимидазол в процессе синтеза. Кроме того, в ходе реакции происходит частичное восстановление листов ОГ. Рентгенограммы полученных образцов демонстрируют широкое гало в районе 11–20°, что может служить подтверждением образования бензимидазольных циклов на поверхности ОГ, в результате чего происходит нарушение кристаллической структуры, увеличение содержания аморфной фазы и возможное образование микропор. Наиболее убедительными являются данные элементного анализа, согласно которым косвенным подтверждением образования бензимидазольных циклов в конечных продуктах является наличие атомов азота (8–13 %).

Полученные материалы обладают высокой термостойкостью и удельной поверхностью, вследствие чего, перспективны в качестве электродов суперконденсаторов ввиду red-ox-активности бензимидазольных циклов [2].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-33-00655 мол_а).

Литература

1. Huang Y., Liang J. // Small. 2012. Vol. 8. P. 1805.
2. Ai W., Zhou W., Du Zh. et al. // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 23439.

ВЫРАЩИВАНИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ДИМОЛИБДАТА НАТРИЯ В УСЛОВИЯХ НИЗКИХ ГРАДИЕНТОВ ТЕМПЕРАТУРЫ

В. Д. Григорьева¹, Т. Б. Беккер², Н. В. Иванникова¹, В. Н. Шлегель¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

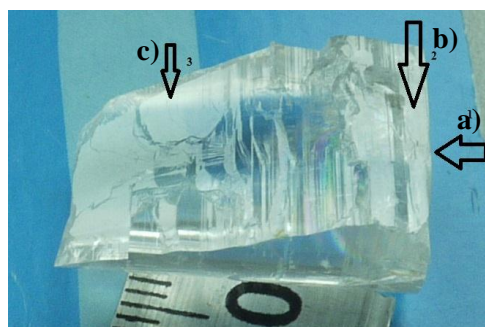
² Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

e-mail: grigoryeva@niic.nsc.ru

В настоящее время широко развивается область поиска безнейтринного бета-распада, регистрация которого доказала бы Майорановскую природу нейтрино. Хорошим кандидатом для изучения такого процесса является ядро молибдена ¹⁰⁰Mo. Для осуществления такого рода проектов необходим большой объем изотопно-обогащенных сцинтилляционных кристаллов на основе ¹⁰⁰Mo с хорошим энергетическим разрешением и крайне низким собственным радиационным фоном.

Низкоградиентным методом Чохральского (LTG Cz) выращены многие сцинтилляционные кристаллы рекордных размера и оптического качества (BGO, ZnMoO₄, Li₂MoO₄ и т.д.) [1]. Метод LTG Cz обладает рядом преимуществ благодаря контролируемым низким градиентам температуры (менее 1°C/см): снижение термических напряжений в кристаллах и сопутствующих им дефектов, подавление процессов улетучивания компонентов расплава, что предотвращает потери дорогостоящих изотопно-обогащенных компонентов расплава и обеспечивает поддержание стехиометрии расплава во время всего процесса роста.

Кристаллы Na₂Mo₂O₇ выращивали низкоградиентным методом Чохральского на установке НХ620Н-М из очищенного оксида молибдена [2] и карбоната натрия маркировки ОСЧ. Твердофазный синтез димолибдата натрия проводили непосредственно в той же ростовой установке и в том же платиновом тигле (∅ 70 × 130 мм), из которого затем выращивали кристалл. Методом LTG Cz были выращены кристаллы Na₂Mo₂O₇ размером ∅40 × 100 мм высокого оптического качества.



Три плоскости спайности кристалла Na₂Mo₂O₇: a) (010), b) (001), c) (021).

Изучены механизмы роста кристаллов Na₂Mo₂O₇, установлена зависимость формообразования кристаллов от условий роста. Установлено, что в огранке Na₂Mo₂O₇ встречаются следующие простые формы: пинакоиды {010} и {001}, наклонные призмы {011} и {021}, ромбические бипирамиды {111} и {223}. Обнаружены и подтверждены на дифрактометре ДРОН-3 три плоскости спайности (010), (001) [3] и (021) (рис.), причем последняя была обнаружена впервые. Установлено, что кристаллы Na₂Mo₂O₇ проявляют заметную анизотропию свойств в зависимости от направления роста.

Наиболее качественные кристаллы получены при выращивании в направлениях [010] и [001], однако при выращивании в первом направлении кристаллы напряжены и имеют тенденцию к раскалыванию по плоскостям спайности. Кристаллы, выращенные в направлении [001],

не проявляют такой тенденции, однако вырастают уплощенными из-за развития граней пинакоида {010}.

Исследованы оптические свойства образцов кристаллов $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, показавшие перспективность их применения в качестве криогенных сцинтилляционных болометров.

Литература

1. Shlegel V.N., Borovlev Y.A., Grigoriev D.N. et. al. // J. Instrument. 2017. Vol. 12. C08011
2. Grigorieva V.D., Ivannikova N.V., Ivanov I.M. et. al. // AIP Conf. Proc. 2018. Vol. 1921. P. 080002.
3. Lindqvist I. // Acta Chem. Scand. 1950. Vol. 4. P. 1066.

ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АМИНОВ

М. Н. Григорьева¹, О. С. Очиров¹, С. А. Стельмах¹, Т. А. Туртуева², Е. З. Урбанова³

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

² Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

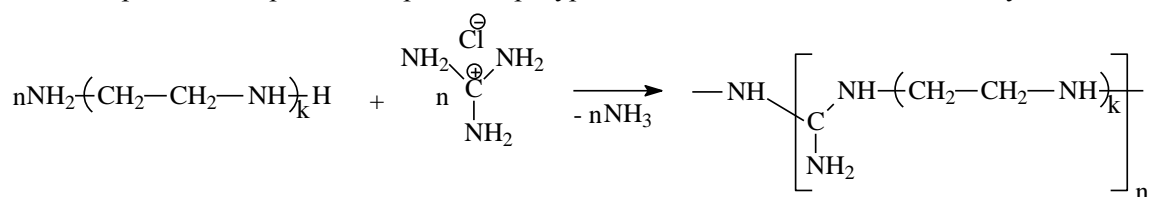
³ Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, Улан-Удэ

e-mail: gmn_07@bk.ru

Полигуанидины – класс полимеров, обладающих высокой биоцидной активностью и низкой токсичностью. Они широко используются в качестве основных действующих веществ многих дезинфицирующих средств, а возможности макромолекулярного дизайна позволяют получать полимеры с заранее заданными характеристиками [1]. Известно, что полигуанидины обладают свойствами гелеобразования [2] как за счет сшивки при смещении соотношения гуанидина и диамина в сторону стехиометрического *in situ*, так и в результате взаимодействия сшивающих агентов с макромолекулами разветвленного строения [3].

Для расширения спектра прекурсоров для создания гидрогелей рассмотрена возможность использования различных полифункциональных аминов в синтезе полигуанидинов. Одной из основных характеристик гидрогелей, обуславливающей их успешное допирование различными низкомолекулярными биологически активными веществами, является степень набухания, которая зависит не только от большого содержания ионогенных групп и плотности сшивки, но и от размеров и конформационной подвижности участков макромолекулы между такими группами. Поэтому, в качестве мономеров были выбраны доступные гибкоцепные полиамины с длинной цепью.

Синтез проводили в расплаве при температуре 180°C в течение 3 часов по следующей схеме:



Исследованы вязкостные и спектральные характеристики полученных полимеров. Характеристическая вязкость исследуемых образцов в 0.3 н растворе NaCl превышает значения вязкости полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, полученного в аналогичных условиях, в 1.5–2 раза, что говорит о существенном увеличении гидродинамического объема макромолекулы. Кроме того, при исследовании вязкостных характеристик полимеров с использованием в качестве растворителя дистиллированной воды наблюдается ярко выраженный эффект полиэлектролитного набухания, что свидетельствует о высокой степени набухания гидрогелей, полученных на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-315-00233) и Государственного задания БИП СО РАН.

Литература

1. Ефимов К.М., Гембицкий П.А., Снежко А.Г. // Дезинфекционное дело. 2000. № 4. С. 32.

2. Григорьева М.Н., Стельмах С.А., Базарон Л.У. и др. // Журн. прикладной химии. 2011. Т. 84, №. 4. С. 689.
3. Очиров О.С., Могнонов Д.М., Стельмах С.А. // Журн. прикладной химии. 2015. Т. 88. С. 332.

ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ ДЛЯ ДОПИРОВАННЫХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН

М. Н. Григорьева, С. А. Стельмах, Д. М. Могнонов

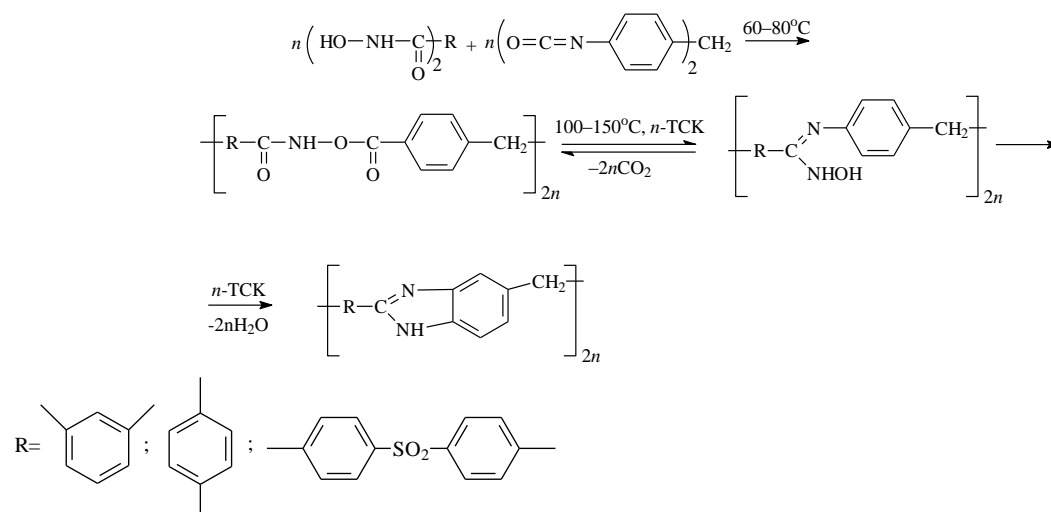
*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: gmn_07@bk.ru*

Одними из наиболее универсальных и востребованных источников энергии в настоящее время являются химические источники тока, особое место среди которых занимают топливные элементы (ТЭ), и, в частности, ТЭ на твердом полимерном электролите (ТЭТПЭ). Основной компонент ТЭТПЭ – протонпроводящая мембрана (ППМ), роль которой состоит в эффективном разделении электродов с целью предотвращения как прямой химической реакции молекулярных реагентов, так и прямого электрического контакта электродов [1] при обеспечении протонного транспорта с анода на катод. Особый интерес представляют мембраны для среднетемпературных топливных элементов, работающие при температурах 150–200°C. Наиболее популярные из них – мембраны на основе полибензимидазолов (ПБИ), допированных H₃PO₄. Однако ПБИ является дорогостоящим, а известная проблема вымывания кислоты из таких мембран значительно ограничивает их применение. С целью создания ППМ, обладающих хорошими эксплуатационными характеристиками, в работе предложен подход, минимизирующий недостатки материалов на основе ПБИ путем использования полимер-полимерной смеси (ППС) с поликатионом.

Ранее [2] авторами впервые получены ППМ на основе гуанидинсодержащего полимера катионного типа на матрице ароматического полиамида путем допирования ортофосфорной кислотой пленочных материалов, изготовленных из ППС N-фенилзамещенного полигексаметиленгуанидина (ПГМГФ) и поли-м-фениленизофталамида, а также исследованы их физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики. Было установлено, что удельная проводимость таких мембран зависит от количества поликатиона в составе ППС.

Такой подход является новым и перспективным, однако, использование полиамида не позволяет создавать долговечные ППМ, поскольку амидная группировка гидролизуется в процессе эксплуатации мембраны при повышенной температуре, что приводит к уменьшению молекулярной массы полимера и значительному ухудшению механических характеристик.

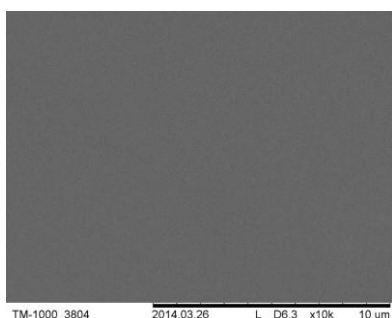
Нами получены ППМ на основе ППС ПБИ и полигуанидина. Синтез ПБИ осуществляется поликонденсацией эквимольных количеств бис-(арил)гидроксамовых кислот с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом:



Данный метод синтеза предложен авторами [3] и представляет большой интерес в практическом аспекте: простой одностадийный процесс с использованием доступных исходных мономеров, в результате которого образуются ПБИ, сопоставимые по свойствам с ароматическими ПБИ, полученными по традиционной схеме на основе *o*-фенилендиаминов и дикарбоновых кислот, обладающие высокими тепло- и термостойкостью.

ПГМГФ получен методом поликонденсации в расплаве ДФГ и ГМДА [2].

ППС синтезирован путем смешивания 10 %-ных растворов полимеров в диметилформамиде, и отлиты пленки с различным содержанием полигуанидина; однородность поверхности пленки (рис.) свидетельствует о термодинамической совместимости компонентов ППС. Полученные пленки допированы 9 М H_3PO_4 в течение 5 суток при комнатной температуре, после чего методом Ван-Дер-Пау была исследована их проводимость (табл.). Из данных таблицы следует, что при увеличении содержания гуанидинсодержащего полимера наблюдается рост проводимости.



Микрофотография поверхности пленки на основе ППС ПБИ/ПГМГФ.

Проводимость ППМ на основе ПБИ / ПГМГФ

Кол-во ПГМГФ, % мас.	σ , мСм/см после допирования
5	3.4
7.5	4.0
10	5.3

Исследованы термические характеристики образцов ППМ, полученных на основе ПБИ/ПГМГФ и Фенилон/ПГМГФ: температура начала потери массы для образца с ПБИ составляет 400–450°C, что почти в 2 раза выше соответствующих значений для образца, полученного из смеси с полиамидом.

Таким образом, установлено, что транспортные свойства ППМ зависят от содержания ПГМГФ и улучшаются с ростом его количества, достигая значений 5.3 мСм/см при 20°C для ППМ на основе ППС ПБИ/ПГМГФ с содержанием ПГМГФ 10 % мас. Мембраны на основе смеси с ПБИ отличаются высокой термической стабильностью по сравнению с ППМ, матрицей в которых выступает полиамид, что делает такие материалы перспективными для использования в среднетемпературных ТЭПЭ.

Литература

1. *Галлямов М.О., Хохлов А.Р.* Топливные элементы с полимерной мембраной: Материалы к курсу по основам топливных элементов. М.: Физический факультет МГУ, 2014.
2. *Stelmakh S., Ukshe A., Mogonov D. et al.* // Int. J. Ionics Sci. Technol. Ionic Motion. 2016. Vol. 22. P. 1883.
3. *Grigor'eva M.N., Mogonov D.M., Tonevitskii Yu.V. et al.* // Polym. Sci. Ser. B. 2018. Vol. 60, № 1. P. 16.

NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL ENERGY STORAGE DEVICES

Yu. A. Dobrovolsky

Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Chernogolovka, Russia

e-mail: dobr62@mail.ru

Development of alternative energy has led to increasingly active exploration and introduction of new materials for electrochemical power sources: electrode materials, electrolytes, electrocatalysts.

In the field of new types of electrolytes there is a search for non-aqueous electrolytes with extended to 5–6 A electrochemical stability window. This is primarily due to the increased energy intensity

of ultracapacitors and lithium-ion batteries. In addition, there is an active search for electrolytes with non-lithium salts (primarily with conductivity for ions Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) [1].

There are more works appeared in order to improve the functional properties, decrease fire risk and simplify the manufacturing technology, where the thickened (gel) and polymeric electrolytes for various types of batteries and ultracapacitors are being developed and implemented. Development of polymer electrolyte for fuel cells and redox batteries is aimed at their cost reduction, and the improvement of electrochemical and chemical stability [2, 3].

And finally, for all types of electrochemical systems, there is much work devoted to providing ceramic electrolytes and ceramic systems with high conductivity, thermal and chemical stability.

The report will analyze not only literature data, but new results obtained in the laboratory of solid state ionics of IPCP RAS.

A study done at the expense of the Russian Science Foundation grant (project № 17-79-30054).

Reference

1. *Bushkova O.V., Yaroslavtseva T.V., Dobrovolsky Y.A. // Electrochem. 2017. № 7. P. 763.*
2. *Yaroslavtsev A.B., Dobrovolsky Y.A., Shaglaeva N.S. et al. // Prog. Chem. 2012. Vol. 81. P. 191.*
3. *Sanginov E.A., Kayumov R.R., Shmygleva L.V. et al. // Solid State Ionics. 2017. Vol. 300. P. 26.*

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ АКТИВНОСТЬ КОРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ Co(II), Ni(II) и Cu(II) С ПОЛИАЗОТИСТЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

**И. И. Дюкова^{1,2}, Л. Г. Лавренова^{1,2}, В. Ю. Комаров^{1,2},
Л. А. Шелудякова^{1,2}, Е. В. Воронцова³**

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

³Институт молекулярной биологии и биофизики СО РАН, Новосибирск
e-mail: ira.dukova.94@mail.ru

Координационные соединения полиазотистых гетероциклических лигандов с металлами первого переходного ряда привлекают пристальное внимание исследователей, так как многие из них обладают повышенным откликом на изменение внешних условий. В комплексах Co(II), Ni(II) и Cu(II) наблюдаются обменные взаимодействия между парамагнитными центрами ферро- или антиферромагнитного характера. Кроме того, многие гетероциклические полиазотистые соединения обладают широким спектром фармакологических свойств. Они проявляют противовирусную, противоопухолевую, противосудорожную и иного рода активность. В ряде случаев комплексообразование биологически важных органических соединений с ионами металлов позволяет значительно увеличить их эффективность в сравнении со свободным лигандом. В частности, именно координационные соединения с ионами переходных металлов являются перспективными для исследования их в качестве потенциальных лекарственных препаратов.

Представлялось целесообразным расширить круг исследуемых гетероциклических полиазотистых лигандов, дополнив его некоторыми производными 1,2,4-триазоло [1,5-*a*]бензимидазола, а также 4-аминопиридазином и 2-N-ацетиламинопиримидином с целью получения новых комплексов металлов первого переходного ряда и изучения их свойств.

Разработаны методики синтеза координационных соединений Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 2-метил- и 2,4-диметил-1,2,4-триазоло[1.5-*a*]бензимидазолами (L^1 , L^2) состава $[\text{Co}(L^1)_2\text{Cl}_2] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Ni}(L^1)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Cu}_2(L^1)_4(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]$ (III), $\text{Co}(L^2)_2\text{Cl}_2$ (IV), $\text{Cu}(L^2)_2\text{Hal}_2$ ($\text{Hal} = \text{Cl}$ (V); $\text{Hal} = \text{Br}$ (VI)), а также хлоридов и бромидов Cu(II) с 2-N-ацетиламинопиримидином (L^3) и 4-аминопиридазином (L^4) состава $\text{Cu}(L^3)_2\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Hal} = \text{Cl}$, $n = 1$ (VII); $\text{Hal} = \text{Br}$, $n = 0$ (VIII)), $\text{Cu}(L^4)\text{Hal}_2$ ($\text{Hal} = \text{Cl}$ (IX); $\text{Hal} = \text{Br}$ (X)).

Соединения идентифицированы и исследованы с помощью методов элементного анализа, электронной (спектры диффузного отражения (СДО)) и ИК-спектроскопии, РФА. Для комплексов I–V получены монокристаллы, и их структуры определены методом РСА (рисунок).

Исследовано цитотоксическое действие лигандов и комплексов на Нер-2 клеточную линию (клетки рака гортани) с помощью технологии High Content Analysis с применением метода двойного окрашивания флуоресцентными красителями Hoechst и Propidium Iodide, позволяющего выявлять живые, апоптозные и мертвые клетки.

Результаты исследований показывают, что действие лигандов приводит к небольшой гибели раковых клеток (до 10 %), тогда как комплексообразование меди(II) с ними способствует усилению цитотоксичности. Наблюдается появление значительной клеточной гибели (в частности, для III и VII уже при концентрациях $> 5 \mu\text{M}$), что говорит о перспективности исследований полученных комплексных соединений Cu(II) в качестве потенциальных противоопухолевых препаратов.

Изучение зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ (Т) показало, что в комплексах VI и IX проявляются обменные взаимодействия антиферромагнитного характера между ионами металлов при низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-53-00020).

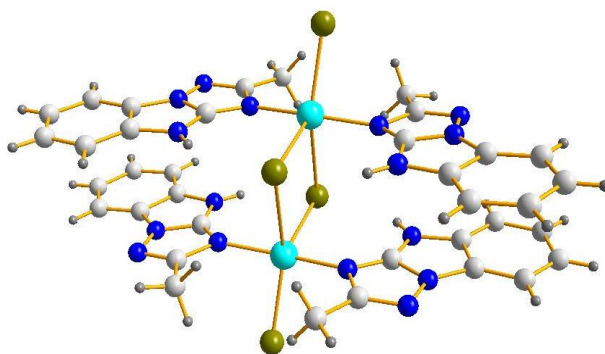
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ РУБИДИЯ, ЦИРКОНИЯ И ОДНОВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С. Г. Доржиева, Б. Г. Базаров, Р. В. Курбатов, Ж. Г. Базарова
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: bsesegma@mail.ru

Исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах позволяют получить данные по формированию новых фаз. Важное место среди большого класса неорганических соединений занимают молибдаты, перспективные как лазерные, сцинтилляционные, сегнетоактивные, нелинейно-оптические, ионопроводящие и другие материалы [1–3].

В работе впервые изучены фазовые равновесия в системе $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--Zr}(\text{MoO}_4)_2$ и проведена ее триангуляция. Установлено образование нового тройного молибдата $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$, изоструктурного $\text{Rb}_5\text{Li}_{1/3}\text{Hf}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ [4]. По аналогии синтезирован ряд тройных молибдатов $\text{Rb}_5\text{A}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ (A – Li, Na, K, Cs, Ag), определены их кристаллографические и термические характеристики. Установлено, что тройные молибдаты $\text{Rb}_5\text{A}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ (A – Li, Na, K, Cs, Ag) кристаллизуются в тригональной системе (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$). Структура этой группы соединений уточнена методом Ритвельда на примере $\text{Rb}_5\text{Na}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$. В ее основе лежит трехмерный каркас (рис. 1), в котором два сорта атомов молибдена координированы тетраэдрически. Установлено статистическое заселение позиций M между атомами одновалентных элементов и циркония, MO_6 координированы октаэдрически.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии определены температуры фазовых переходов и плавления синтезированных соединений. ДСК-кривые тройных молибдатов показывают эндотермические эффекты при температурах выше 450°C , относящиеся к фазовым переходам I рода вследствие температурного гистерезиса. На рис. 2 представлены ДСК-кривые $\text{Rb}_5\text{A}_{1/3}\text{Zr}_{5/3}(\text{MoO}_4)_6$ (A = Na, K), измеренные в режиме «двойной нагрев–двойное охлаждение».



Структура $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_4(\mu\text{-Br})_2\text{Br}_2]$.

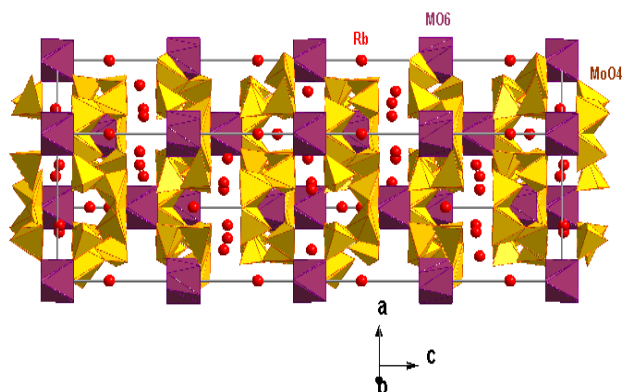


Рис. 1. Кристаллическая структура $Rb_5A_{1/3}Zr_{5/3}(MoO_4)_6$.

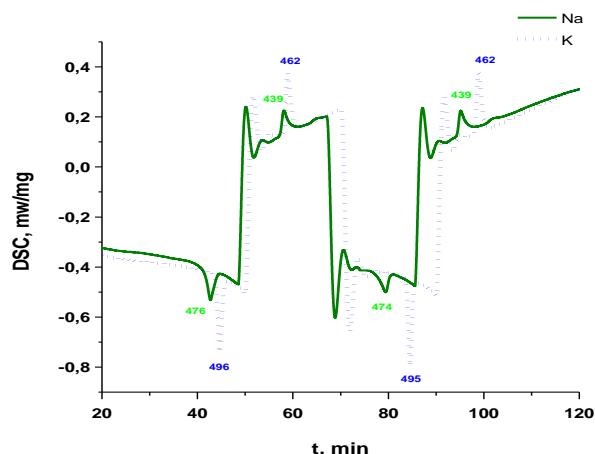


Рис. 2. ДСК-кривые $Rb_5A_{1/3}Zr_{5/3}(MoO_4)_6$ ($A = Na, K$), снятые в режиме «двойной нагрев–двойное охлаждение».

Исследование выполнено в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН (проект № 0339-2016-0007) и при частичной поддержке РФФИ (проекты №№ 18-03-00557, 18-08-00799).

Литература

1. Dorzhiya S.G., Bazarov B.G., Bush A.A. et al. // Solid State Commun. 2015. Vol. 217. P. 25.
2. Bazarova J.G., Logvinova A.V., Bazarov B.G. et al. // J. Alloys Comp. 2018. Vol. 741. P. 834.
3. Sofich D., Tushinova Yu.L., Shendrik R. et al. // Optical Materials. 2018. Vol. 81. P. 71.
4. Solodovnikov S.F., Balsanova L.V., Bazarov B.G. et al. // Журн. неорганической химии. 2003. Т. 48. P. 1084.

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ СТУПЕНЧАТОЙ ПОВЕРХНОСТИ Si (100) ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО-ЛУЧЕВОЙ ЭПИТАКСИИ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

М. Ю. Есин¹, В. А. Тимофеев¹, А. И. Никифоров^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Новосибирск

² Национальный исследовательский Томский государственный университет

e-mail: yesinm@isp.nsc.ru

Одной из основных проблем гетероэпитаксии пленок GaAs хорошего качества на подложках Si (100) является генерация антифазных границ вследствие присутствия моноатомных ступенек на поверхности Si (100) [1, 2]. Для роста пленок GaAs используют подложки Si(100), отклоненные более чем на 2° от плоскости (100) к плоскости (111), чтобы получить двухатомные ступени [3]. В нашей работе отработана методика контроля формирования двухатомных ступенек методом дифракции быстрых электронов (ДБЭ). Полученные результаты в широком диапазоне условий роста могут послужить основой для развития моделей элементарных процессов и охарактеризовать условия проницаемости ступеней, как следствие перехода от моноатомных к двухатомным ступеням за счет движения с различными скоростями террас А и В типа.

Исследован переход от моноатомных к двухатомным ступеням при молекулярно-лучевой эпитаксии Si на подложке Si (100). Методом дифракции быстрых электронов показано (рис. 1), что при температуре 600°C в потоке Si со скоростью осаждения 0.652 Å/с происходит полное исчезновение серии рефлексов от сверхструктуры 1×2, предварительно нагрев до 1000°C подложку Si(100), отклоненную к плоскости (111) на угол 0.35° при неизменном потоке Si. Исчезновение рефлексов сверхструктуры 1×2 обусловлено переходом поверхности от моноатомных к двухатомным ступенькам.

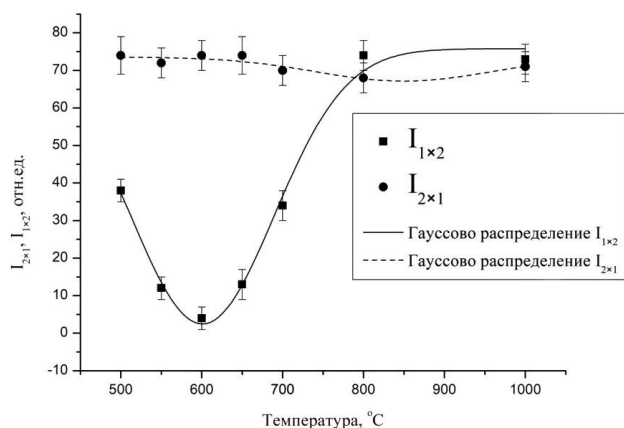


Рис. 1. Зависимости максимумов интенсивностей $I_{2 \times 1}$ и $I_{1 \times 2}$ от температуры подложки.

Затем, открывая заслонку, были получены профили поперек рефлексов 2×1 и 1×2 с потоком атомов Si при температуре подложки 600°C (рис. 2, б), где скорость роста была равна $0.331 \text{ \AA}/\text{с}$.

В классическом представлении гетероэпитаксиального и гомоэпитаксиального роста скорость, при которой адатомы достигают краев ступеней и изломов, зависит от поверхностной диффузии. Бартон, Кабрера и Франк (BCF) [4] учитывали диффузию в модели, которая описывает рост кристалла исключительно только путем распространения поверхностных ступеней. Ступени с перпендикулярным направлением димерных рядов к краям ступеней (B тип террас) двигаются быстрее, чем ступени с димерными рядами, направленными параллельно краям ступенек (A тип террас). Вследствие различных скоростей движения ступенек типа A и B, на поверхности формируются двухатомные ступени.

Представлены результаты исследования формирования двухатомных ступеней на подложке Si(100), отклоненной от плоскости (100) к плоскости (111) на угол 0.35° . Показаны условия формирования двухатомных ступеней на подложке Si(100) для данной разориентации. Установлено, что для получения сдвоенных ступеней на поверхности Si(100) с незначительным отклонением необходим предварительный отжиг и поток атомов кремния.

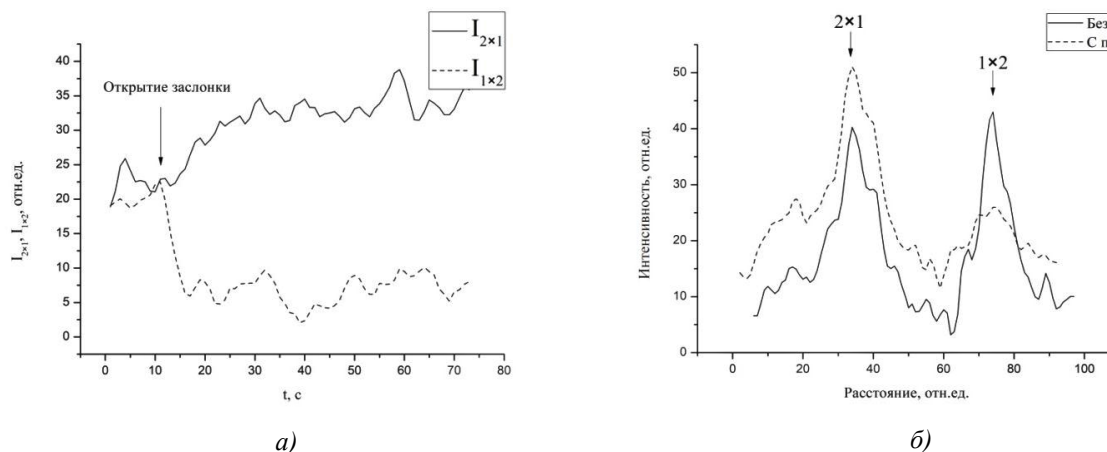


Рис. 2. Зависимости максимумов интенсивностей $I_{2 \times 1}$ и $I_{1 \times 2}$ от времени (а). Профили поперек рефлексов 2×1 и 1×2 (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-32-60005, 16-29-03292).

Литература

1. Yonezu H. // *Semicond. Sci. Technol.* 2002. Vol. 17. P. 762.
2. Stoemenos J., Komninou Ph., Karakostas Th. et al. // *Mater. Sci. Forum.* 1993. Vol. 126. P. 631.
3. Lagally M.G., Kariotis R., Swartzentruber B.S. et al. // *Ultramicroscopy.* 1989. Vol. 31. P. 87.
4. Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 1951. Vol. 243. P. 299.

ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ ГИДРОКСИАПАТИТЫ КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИОНАМИ КРЕМНИЯ

Л. В. Заславская, Е. Е. Белоусова, Е. Ю. Пойманова, А. В. Игнатов

Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

E-mail: lzaslavaska@mail.ru

Гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) является кристаллохимическим аналогом неорганической компоненты костной ткани, дентина, зубной эмали, что обуславливает обоснованность использования данного вещества в медицинской имплантологии. Одним из приемов варьирования биологической активности ГА, приблизительно коррелирующей с растворимостью *in vivo*, может быть модифицирование структуры апатита ионами кремния. Это приводит к изменению параметров кристаллической решетки, повышению дефектности, увеличению скорости резорбции материала и способствует минерализации молодого костного матрикса. В связи с этим кремний-замещенные гидроксиапатиты (Si-ГА) являются весьма перспективным материалом в области биологически активных заменителей костной ткани в тканевой инженерии.

По результатам исследований влияния температуры, pH синтеза, порядка смешивания исходных компонентов и термической обработки на состав осадков разработаны методики получения высокодисперсных монофазных продуктов с использованием различных источников кремния (рис.).

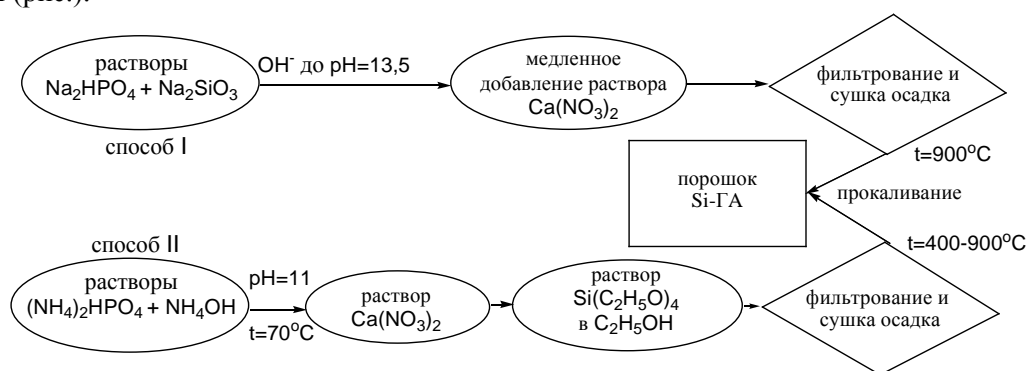


Схема методик синтеза кремний-замещенных порошков, содержащих 1.4–3.6 мас. % Si.

Данные рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) образцов Si-ГА, прокаленных при 900°C, свидетельствуют о присутствии в них кремния 1.39–3.56 мас. %. Содержание основных компонентов (с допустимыми отклонениями) соответствует теоретическим значениям в предполагаемых формулах. Атомное соотношение составляет $\text{Ca} / (\text{P} + \text{Si}) = 1.66\text{--}1.67$.

Исследование морфологии полученных порошков (СЭМ) показало наличие объемных конгломератов размером 5–50 мкм, которые при увеличении $\times 40000$ представляют собой скопление сплюснутых шарообразных гранул со средней величиной 152 нм (I-вариант). Использование в качестве источника кремния тетраэтоксисилана приводит к снижению размера частиц до 134 нм (II-вариант). Увеличение содержания кремния в Si-ГА от 1.39 до 3.56 мас. % Si способствует уменьшению размера микрочастиц до 100 нм и изменению параметров кристаллической решетки. Съемка поверхности фаз Si-ГА в характеристическом рентгеновском излучении (Ca K α 1, P K α 1, Si K α 1, O K α 1) обнаруживает равномерное распределение элементов без сегрегаций и ликваций, что подтверждает монофазность порошков.

ИК-спектроскопический анализ прокаленных продуктов показал уменьшение интенсивности поглощения валентных колебаний P–O, наблюдаемое при 962 cm^{-1} , а также валентных (3570 cm^{-1}) и либрационных колебаний O–H при 630 cm^{-1} , что, очевидно, связано с замещением фосфатных групп на силикатные по механизму образования анионных вакансий в местах OH⁻. Согласованность результатов различных физико-химических методов исследования образцов ($t = 900^\circ\text{C}$) свидетельствует об образовании однофазных кристаллических продуктов со структурой апатита, которые соответствуют формуле $\text{Ca}_{10}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x](\text{OH})_{2-x}$, где $x = 0.5, 0.75; 1.0$ и 1.25 (1.39–3.56 мас. % Si).

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ КОМПОЗИТНЫХ МЕТАЛЛ-ФТОРПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СПОСОБОМ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В ВЫСОКОВОЛЬТНОМ ИМПУЛЬСНОМ РАЗРЯДЕ

Г. А. Зверев¹, В. Г. Курявый¹, И. А. Ткаченко¹, Л. Н. Игнатьева¹, В. М. Бузник²

¹ Институт химии ДВО РАН, Владивосток

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
e-mail: zverev@ich.dvo.ru

Активно развивающимся направлением, позволяющим расширить круг применения политетрафторэтилена, является создание композитных материалов на его основе.

Применение ПТФЭ в композитных материалах преследует различные цели. Например, введение частиц железа в ПТФЭ позволяет уменьшить скорость его термораспада [1]. За счет своей химической стойкости ПТФЭ может выступать защитной оболочкой в ПТФЭ-металл композитах. Частицы железа в таких композитах становятся химически защищенными от внешней среды благодаря химической стойкости ПТФЭ. Элементы из фторкомпозитов, разработанные на основе политетрафторэтилена, модифицированного дисперсными компонентами различного состава, получили широкое использование в высокотехнологичных конструкциях и химических производствах [2].

Сложность получения композитов на основе политетрафторэтилена связана со слабым химическим сродством этого материала с поверхностью второго компонента, наполнителя или матрицы [3]. Отсюда возникает задача разработки таких способов модификации компонентов композита, которые обеспечат прочную связь фторполимерных макромолекул с поверхностью наполнителя или матрицы, в которую вводится политетрафторэтилен.

В Институте химии ДВО РАН разработан новый метод модификации ПТФЭ – деструкция ПТФЭ в плазме импульсного высоковольтного разряда. Этот метод относится к высокоэнергетичным, и уже первые исследования позволили предположить перспективы его использования для получения композитных материалов.

В рамках данной работы проведено физико-химическое исследование нанокompозитных материалов, полученных деструкцией ПТФЭ в плазме высоковольтного импульсного разряда с использованием металлических электродов различного состава. Деструкция проводилась на воздухе и в инертной среде.

В случае инертной среды в плазме высоковольтного импульсного разряда происходит разрушение ПТФЭ с формированием нанопористых фторуглеродных материалов, состоящих из обугленных цепочечных образований ПТФЭ и фторированной сажи. Материал электродов не разрушается. В кислородной среде (на воздухе) помимо деструкции ПТФЭ происходит деструкция металлических электродов с образованием металл-композитных наноматериалов, состоящих из оксидов и оксофторидов металлов с размером частиц 20–250 нм: при использовании железосодержащих электродов – FeOF–FeF₃, титановых – TiO₂–TiOF₂.

При использовании железосодержащих электродов образуется нанодисперсный композитный материал, обладающий суперпарамагнитными свойствами. Металлокомпозитные частицы FeOF–FeF₃ размера 1–2 нм, входящие в состав фторуглеродных кристаллитов размеров 20–300 нм формируют магнитотвердый композитный материал с коэрцитивной силой – 640 Э. Магнитные частицы, содержащиеся в образце, состоят из ферритмагнитного ядра и антиферромагнитной оболочки. Возможно, варьирования магнитных свойств получаемых образцов: после отжига материала при 1127 К образуется гематит (Fe₂O₃), коэрцитивная сила повышается до 1600 Э.

Работа выполнена при поддержке гранта ДВО РАН № 18-03-014.

Литература

1. Натансон М., Брык М.Т. // Успехи химии. 1972. № 41. С. 1465.
2. Адаменко Н.А., Большасов Е.Н., Бузник В.М. и др. Фторполимерные материалы. Т.: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.
3. Биран В.В., Злотников И.И., Сенатрев А.Н. и др. // Материалы. Технологии. Инструменты. 2007. Т. 12, № 4. С. 84.

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ БИОАКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КОСТНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

Е. Г. Земцова, А. Ю. Арбенин, Е. В. Орехов, В. М. Смирнов

Санкт-Петербургский государственный университет

e-mail: ezimtova@yandex.ru

Современная имплантология сталкивается с проблемами медленного приживления и отторжения костных имплантатов, что подтверждается клинической статистикой [1]. В ряде случаев потеря имплантатов связана с инфицированием преимплантной области и плохим контактом костной ткани с поверхностью материала имплантата. Также остро стоит проблема дизайна биоактивных поверхностей, способных искусственно контролировать и управлять клеточным и тканевым микроокружением. В этой связи важным направлением в развитии медицинского материаловедения является разработка новых методик и подходов к поверхностной модификации и создания биоактивных покрытий.

Наша научная работа направлена на создание комбинированного подхода к химической модификации поверхности титановых костных имплантатов, базирующегося на сочетании двух наиболее перспективных методов, существующих на данный момент: создании двухуровневой иерархии рельефа поверхностного слоя покрытия и направленное изменение химического состава поверхности. В работе двухуровневую иерархию рельефа поверхности создавали темплатным электрохимическим синтезом гидроксипатита с применением в качестве темплата пленок ксерогеля оксида титана, полученного с применением метода *dip coating* и шоковой сушки.

Эффективность подобной геометрической организации поверхностного слоя подтверждена рядом исследований [2] и обусловлена блокированием миграции остеобластов микронными неровностями, что, соответственно, ускоряет процесс их адсорбции, и ускорением минерализации преимплантной области за счет нанометрового рельефа, обеспечивающего высокую удельную поверхность, ускоряющую отложение минеральной фазы и усиливающую сцепление с костью [2].

Финальной стадией модификации поверхности имплантата стало привитие антибактериального препарата ванкомицина. Для полученных образцов исследована антибактериальная активность в отношении золотистого стафилококка, а также скорость выхода препарата в SBF растворе.

В результате анализа полученных данных установлена взаимосвязь цитологических параметров с геометрическими характеристиками поверхностного слоя, что позволило выявить наиболее эффективные типы покрытий для костной имплантации. На основании проведенных исследований сделан вывод об оптимальной для модификации поверхности имплантатов толщине и структуре покрытия, а также оптимальном режиме линкерного дистанцирования антибактериального препарата. Необходимость проведения данного исследования базируется как на практической важности, обусловленной возможностью получения новых эффективных биоактивных покрытий для костной имплантации, так и на фундаментальной значимости создания нового синтетического подхода для материаловедения.

Литература

1. Камалян А.В., Пашипян Г.А., Базикян Э.А. // Проблемы экспертизы в медицине. 2006, Т. 6. С. 4.
2. Karlsson J., Jimbo R., Fathali H.M. et al. // Acta Biomaterialia. 2012. Vol. 8, № 12. P. 4438.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОТЭ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ *d*-МЕТАЛЛОВ

С. Я. Истомина

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

e-mail: istomin@icr.chem.msu.ru

Оксиды *d*-металлов, обладающие смешанной электронной и кислород-ионной проводимостью, привлекают внимание благодаря возможности их использования в высокотемпературных электрохимических устройствах, таких как керамические мембраны

для отделения кислорода из газовых смесей, электродных материалов в твердооксидном топливном элементе (ТОТЭ) и др. Такие оксиды имеют, как правило, перовскитоподобную структуру и содержат в своем составе катионы Fe, Co, Ni и Cu. Именно они рассматриваются в качестве перспективных катодных материалов для среднетемпературных ТОТЭ. Требования к таким материалам включают высокую электронную и кислород-ионную проводимость, высокую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода, близость коэффициентов термического расширения (КТР) катодного материала и электролита ТОТЭ, а также химическую инертность по отношению к реакции с электролитом [1]. В данном докладе обсуждается влияние химического состава и особенностей кристаллической структуры кобальт- и медьсодержащих оксидов на свойства, важные для их практического использования в качестве катодного материала для среднетемпературного ТОТЭ.

Кобальтсодержащие перовскиты, в состав которых входят катионы Co^{3+} , удовлетворяют большинству требований к катодному материалу для среднетемпературного ТОТЭ, однако обладают высоким КТР, главным образом связанным с термически активированными переходами между низко- (НС) и высокоспиновым (ВС) состоянием катионов Co^{3+} . Влияние этого фактора на высокотемпературные свойства перовскитоподобных оксидов обсуждается на примере слоистых оксидов $(\text{Pr}, \text{Sr})_2(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_4$ [2]. Одним из путей снижения КТР сложных оксидов, содержащих Co^{3+} в октаэдрической координации, является поиск соединений, которые включают катионы Co^{3+} в основном ВС-состоянии. Уникальным примером таких фаз является $\text{Sr}_2\text{Co}_{1.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_5$ со структурой браунмиллерита [3]. КТР этого кобальтита составляет 13.1 ppm K^{-1} (298–1073 К) по сравнению с 21 ppm K^{-1} для LaCoO_3 .

Слоистые купраты РЗЭ $R_2\text{CuO}_4$ со структурами срастания перовскитных блоков и блоков со структурой каменной соли ($R = \text{La}$, T -фаза) или флюорита ($R = \text{Nd-Gd}$, T' -фаза), являются перспективными катодными материалами среднетемпературных ТОТЭ благодаря низким КТР ($\sim 12 \text{ ppm K}^{-1}$) и достаточно высокой электронной проводимости ($> 100 \text{ См/см}$ для Pr_2CuO_4). В докладе обсуждаются корреляции между особенностями кристаллической структуры купратов и их кислород-ионной проводимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 16-13-10327).

Литература

1. *Истомин С.Я., Антупов Е.В. // Успехи химии. 2013. Т. 82, № 7. С. 686.*
2. *Istomin S.Ya., Karakulina O.M., Rozova M.G. et al. // RSC Advances. 2016. Vol. 6. P. 33951.*
3. *Istomin S.Ya., Tyablikov O.A., Kazakov S.M. et al. // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. P. 10708.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ И ЛАЗЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛЛОВ SBN, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Tm^{3+} / Ho^{3+}

Л. И. Ивлева, П. А. Лыков, Е. Э. Дунаева, А. Г. Папашвили, М. Е. Дорошенко

Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва

e-mail: ivleva@lst.gpi.ru

Создание и исследование многофункциональных сред, в том числе сред, сочетающих свойства лазерного и нелинейного материалов, представляет определенный интерес с точки зрения расширения спектрального диапазона имеющихся твердотельных лазеров и разработки компактных лазерных систем. В свою очередь, большое число новых сред с радикально различающимися характеристиками может быть создано на основе многокомпонентных оксидных кристаллов, свойства которых могут контролироваться как за счет изменения соотношения основных компонентов, так и путем введения легирующих добавок. К числу таких материалов относятся твердые растворы ниобата бария-стронция ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$; SBN), обладающие широкой областью гомогенности ($0.25 < x < 0.8$) и имеющие незаполненную тетрагональную структуру калий-вольфрамовых бронз (только 5 из 6 возможных катионных положений оккупировано ионами стронция и бария). В данном ряду твердых растворов состав SBN : 61 является конгруэнтно плавящимся и был выбран в качестве матрицы. Выбор в качестве

легирующих добавок ионов тулия и гольмия обусловлен возможностью получения лазерного излучения в 2-микронном диапазоне длин волн, перспективном для создания приборов медицинского назначения и средств связи. При получении монокристаллов SBN модифицированным способом Степанова выращивание кристаллов производилось на затравку из тонкого слоя расплава (мениск расплава), образующегося на верхнем торце формообразователя путем подачи расплава по капиллярам за счет сил поверхностного натяжения. Кристаллы могут быть выращены как с вращением, так и без вращения, в последнем случае форма и размер выращиваемых объемно-профилированных кристаллов определяются характером торцевой поверхности формообразователя. Ряд особенностей модифицированного способа Степанова, в частности, постоянство температурных режимов кристаллизации, отсутствие конвективных потоков в зоне роста, отсутствие вращения растущего кристалла позволяет устранить ростовую полосчатость в кристалле, связанную как с неоднородным распределением основных компонентов твердого раствора, так и ионов примеси и значительно повысить оптическое качество кристаллов SBN (значения наведенного двулучепреломления по сечению кристалла, за исключением подзатравочной области, не превышают $5 \cdot 10^{-6}$ на 1 см длины кристалла). Монокристаллы SBN, номинально чистые и легированные ионами Tm^{3+} , Ho^{3+} выращивались вдоль направления [001], скорость вытягивания составляла 3–6 мм/ч, температурный осевой градиент в зоне роста составлял 80 град/см, в зоне отжига – 10 град/см. Примесь вводилась в расплав в виде соответствующих оксидов Tm_2O_3 (0.5; 1.0; 1.5; 2.0 вес. %); Ho_2O_3 (0.5 вес. %); Tm_2O_3/Ho_2O_3 (0.5/1.0 вес. %). Кристаллы выращивались без вращения. Типичные размеры выращенных монокристаллов 15·26 мм в поперечном сечении и 60 мм длиной. Эффективные коэффициенты распределения примесей тулия и гольмия в данной матрице составили 0.7 и 0.6, соответственно. Исследованы температурные зависимости спектроскопических и лазерных характеристик легированных кристаллов. Оптимальная длина волны накачки составила 793 нм. Для кристаллов SBN : 61 : Tm^{3+} (2.0 вес. %) время жизни лазерного уровня $3F_4$ увеличивается при понижении температуры и составляет 3.43 и 2.79 мс при 78 и 350 К, соответственно. При охлаждении кристалла от 200 до 80 К максимальная амплитуда выхода люминесценции увеличивалась в 3.2 раза, а порог снижался в 2.3 раза. Использование SiO_2 фильтра позволило получить перестройку лазерного излучения при 80К в области 1827–1962 нм, при температуре 300 К – в спектральной области 1859–1970 нм, спектральный диапазон перестройки лазерного излучения составил 135 нм и 111 нм при 80 и 300 К, соответственно. Для со-легированного кристалла SBN : 61 : Tm^{3+}/Ho^{3+} исследованы спектры люминесценции при возбуждении ионов Tm^{3+} (795 нм) и ионов Ho^{3+} (443 нм); наблюдается преимущественная люминесценция ионов гольмия.

Работа выполнена при поддержке гранта Volkswagen Foundation Az.: 90 261 of 29th February 2017.

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА КАЛЬЦИЯ

А. Е. Игонина, И. Я. Миттова, И. В. Салманов, В. Ф. Кострюков

Воронежский государственный университет

e-mail: vc@chem.vsu.ru

В последнее время актуальными задачами неорганического материаловедения стала разработка методов получения и исследования особенностей свойств наночастиц и наноструктурированных материалов различного химического состава, строения и морфологии.

Один из таких перспективных материалов – титанат кальция, являющийся диэлектриком с довольно высокой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \sim 170$ при комнатной температуре) и находящий широкое применение как компонент материалов со специфическими свойствами (пьезомультiferроиков и др.), а также как компонент многих функциональных материалов.

Метод микроволнового синтеза обеспечивает возможность контроля температуры, давления реакционной смеси и мощности используемого излучения. Это обеспечивает возможность равномерного нагревания реакционных смесей. Быстрый нагрев и системы быстрого охлаждения

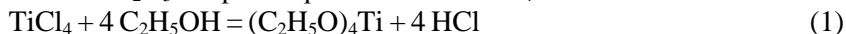
по окончании реакции позволяют контролировать время нагрева, что приводит к получению более точных результатов. Еще одним достоинством метода является объемный, а не только поверхностный (как это происходит при обычном тепловом воздействии) характер разогрева облучаемых образцов.

Цель настоящей работы – разработка метода микроволнового синтеза частиц титаната кальция в нанокристаллическом состоянии.

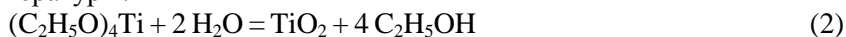
Для получения нанокристаллов титаната кальция использовалась следующая методика:

В 200 мл растворяли 0.58 г нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

В 25 мл $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ растворяли 0.44 мл TiCl_4 :



Алкоксид титана добавляли по каплям в реакционную смесь, приготовленную ранее. Помещали раствор в микроволновую камеру на 4, 6, 8, 10 мин. и затем охлаждали до комнатной температуры:



В качестве осадителя использовали карбонат натрия в количестве, достаточном для полного осаждения компонентов. Сформированный таким образом гель фильтровали, сушили на воздухе и затем отжигали в течение часа при температурах 750°C и 850°C .



Синтезированные образцы исследовались методом рентгенофазового анализа для определения фазового состава и методом просвечивающей электронной микроскопии для определения размера частиц.

По результатам РФА все синтезированные образцы представляют собой многокомпонентные системы, содержащие примеси оксидов кальция и титана. Установлено, что по мере увеличения времени микроволнового воздействия при одной и той же температуре отжига интенсивность пиков, соответствующих посторонним фазам, падает, а увеличение температуры отжига приводит к обратному эффекту. Таким образом, оптимальным среди изученных режимов синтеза, является следующий: время микроволнового воздействия 10 мин. и температура отжига 750°C .

В то же время результаты ПЭМ показали практически полное отсутствие явно выраженной зависимости размера частиц титаната кальция от режима синтеза. Распределение частиц по размерам является достаточно узким с максимумом, приходящимся на 40–50 нм.

Результаты исследований получены на оборудовании ЦКП ИО ВГУ. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-03-00354а).

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В LiMgPO_4 И В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ НА ЕГО ОСНОВЕ

М. О. Калинин, Ю. А. Барыкина, В. Г. Зубков, Д. Г. Келлерман

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

e-mail: kellerman@ihim.uran.ru

Изучалась люминесценция фосфата LiMgPO_4 со структурой оливина и твердых растворов $\text{LiMg}(\text{PO}_4)_{1-x}(\text{VO}_4)_x$ ($x \leq 0.17$), $\text{LiMg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ($x \leq 0.05$). Впервые обнаружено, что в недопированном LiMgPO_4 под действием ультрафиолетового облучения (210 нм) возбуждается люминесценция в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях (рис. 1). Проведена интерпретация спектров и сделан вывод о существовании в фосфате широкого спектра дефектов различной природы.

Установлено, что интенсивность эмиссии в $\text{LiMg}(\text{PO}_4)_{1-x}(\text{VO}_4)_x$ увеличивается с увеличением концентрации ванадия в твердом растворе (рис. 2). Сделан вывод о том, что фотолюминесценция обусловлена наличием групп $[\text{VO}_4]^{3-}$, которые могут быть рассмотрены как примесные центры в матрице LiMgPO_4 . Люминесценция имеет природу, характерную для самоактивируемых ванадатных люминофоров, то есть, обусловлена одноэлектронным зарядовым переносом.

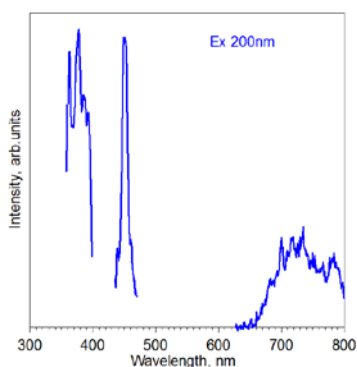


Рис. 1. Спектры эмиссии в LiMgPO_4 .

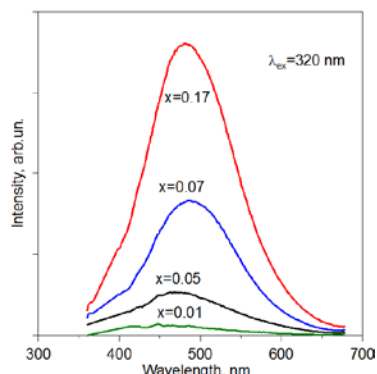


Рис. 2. Спектры эмиссии в твердых растворах $\text{LiMg}(\text{PO}_4)_{1-x}(\text{VO}_4)_x$.

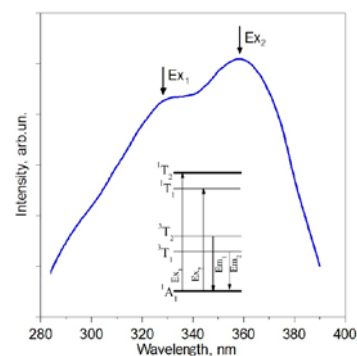


Рис. 3. Спектры возбуждения в твердых растворах $\text{LiMg}(\text{PO}_4)_{1-x}(\text{VO}_4)_x$. Схема модели оптического перехода в тетраэдре VO_4 с симметрией T_d .

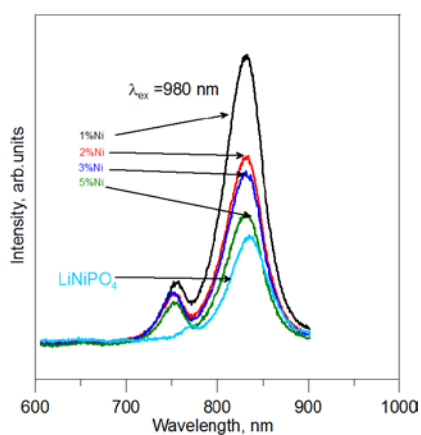


Рис. 4. Спектры эмиссии в твердых растворах $\text{LiMg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$.

При возбуждении происходит переход из основного состояния 1A_1 в возбужденные состояния 1T_2 и 1T_1 (рис. 3); эмиссия состоит в двойном переходе $^3T_2 \rightarrow ^1A_1$ и $^3T_1 \rightarrow ^1A_1$. Существование двух излучательных переходов в зеленой области подтверждено как спектрами эмиссии (рис. 3), так и спектрами возбуждения, измеренными в CW режиме.

Показано, что для октаэдрически координированного Ni^{2+} в LiMgPO_4 характерны широкие эмиссионные полосы в области ближнего ИК (рис. 4), а также вблизи $1.6 \mu\text{m}$. Обнаружен эффект концентрационного тушения. Наибольшая интенсивность люминесценции наблюдается при 1% никеля в фосфате магния.

Полученные результаты проанализированы с использованием диаграмм Танабе-Сугано и сопоставлены с результатами магнитных измерений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-08-00093а).

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ НЕКОТОРЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

И. Н. Карасева, С. В. Курбатова

Самарский государственный университет

e-mail: irkaraseva@inbox.ru

Неослабевающий интерес исследователей к производным азотсодержащих ароматических гетероциклов обусловлен прежде всего их высокой биологической активностью, а изучение их сорбции актуально с точки зрения возможности установления количественных соотношений «структура – свойство» и, в частности, «структура – биологическая активность» (QSPR-QSAR). При решении этих проблем весьма перспективным оказывается исследование сорбции биологически активных веществ в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии, позволяющее изучать и моделировать разнообразные биохимические процессы и, в частности, распределение и сорбцию в клеточных мембранах.

Объектами исследования в нашей работе явились производные 1,2,4-триазина и 1,2,4-триазола. Эксперимент осуществляли в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием сорбентов различной химической природы

(октадецилированный силикагель, микропористый сверхсшитый полистирол, пористый графитированный углерод) и смеси ацетонитрил – вода в разных объемных соотношениях в качестве подвижной фазы.

Присутствие нескольких атомов азота в сопряженной системе триазолов и триазинов влияет на распределение π -электронной плотности ароматического ядра, результатом которого является электроноизбыточность производных триазола и электронодефицитность производных триазина, а также существенная полярность всех выбранных для исследования веществ. Это обстоятельство приводит к их сравнительно слабому удерживанию октадецилсиликагелем, особенно при увеличении концентрации ацетонитрила в элюенте и увеличении числа атомов азота в гетероцикле, что, вероятно, является результатом достаточно сильных взаимодействий азолов с компонентами полярного элюента, приводящих к образованию сольватных оболочек, либо способствующих формированию в объеме раствора (а иногда и на поверхности сорбента) гомо- или гетероассоциатов. В то же время в аналогичных условиях сорбции на сверхсшитом полистироле значения сорбционных характеристик производных триазина и триазола существенно возрастают, а на пористом графитированном углероде некоторые анализы сорбируются необратимо, что свидетельствует о существенной роли соответственно π - π взаимодействий и эффекта «полярного» удерживания в сорбции данных веществ указанными сорбентами.

Исследование влияния физико-химических характеристик сорбатов на величины их фактора удерживания показало хорошую коррелируемость последних с липофильностью, поляризуемостью и объемом молекул, что соответствует закономерностям удерживания в условиях обращено-фазовой жидкостной хроматографии, причем симбатность в изменении указанных параметров наблюдается во всем ряду исследованных соединений вне зависимости от того, являются ли они производными триазола или триазина. Предполагается, что при сорбции на плоской поверхности таких сорбентов, как пористый графитированный углерод и сверхсшитый полистирол важную роль должна играть топология молекул. Использование топологических индексов в качестве структурных дескрипторов показало, что величины фактора удерживания исследованных соединений изменяются симбатно изменению топологических индексов, при этом уровень полученных корреляций определяется типом использованных индексов и характеристиками хроматографической системы.

Анализ полученных корреляций между структурными, топологическими, электронными и хроматографическими параметрами позволил предложить их физико-химическое обоснование, а также разработать методологию отбора соответствующих дескрипторов, необходимых для предсказания хроматографического удерживания в условиях жидкостной хроматографии.

Работа выполнена при поддержке гранта № 4.5883.2017/8.9 в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ.

ВЛИЯНИЕ СТД НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШИРОКОЗОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ A^2B^6

С. П. Кобелева, С. Ю. Юрчук, М. М. Сатбергенова, И. М. Анфимов

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
e-mail: kob@misis.ru*

Собственные точечные дефекты (СТД) в широкозонных соединениях A^2B^6 , к которым относятся халькогениды кадмия и цинка, легко ионизируются, т. е. являются легирующими для этих соединений. Область гомогенности соединений довольно широка (до 10^{-3} мольных долей по обоим компонентам), что приводит к сильной зависимости типа и величины электропроводности от состава соединения [1, 2]. Более того, ряд соединений не удастся получить обоих типов проводимости даже при введении больших концентраций легирующих примесей, что сильно ограничивает их применение, особенно в светоизлучающих структурах [1]. Помимо технологических проблем, в первую очередь связанных с очисткой от остаточных примесей, в том числе кислорода, который в этом классе соединений является изовалентной примесью

и может сильно влиять на дефектный состав, существует по меньшей мере две главные причины, приводящие к существованию одного типа проводимости в этих соединениях. Во-первых, это односторонние области гомогенности. К примеру, CdS в модификации вюртцита, существующей при температурах выше 600 К, содержит только избыток Cd, т. е. STD в таком материале будут донорного типа и их концентрация в зависимости от условий выращивания материала может достигать 10^{19} см^{-3} . Во-вторых, при введении легирующих примесей выигрыш в энергии от компенсации может быть больше, чем энтальпия образования, компенсирующего STD. Энтальпия образования STD в этих материалах лежит в пределах 1.5–3.5 эВ, в этих же пределах (и выше) – ширина запрещенной зоны соединений (E_g), что делает процесс образования компенсирующих STD энергетически выгодным.

Управление составом STD при фиксированной температуре можно осуществлять, изменяя состав паровой фазы над соединением. Эти материалы при испарении полностью разлагаются в паровой фазе на атомы металла и двух и более атомные молекулы халькогена. Равновесная паровая фаза состоит практически полностью из атомов металла со стороны избытка металла и молекул халькогена с другой стороны. Это позволяет эффективно управлять составом материала посредством отжигов в парах компонентов. Это же является препятствием для широкого использования выращивания монокристаллов из паровой фазы. Такие процессы используют преимущественно для изучения дефектной структуры данных материалов и зависимостей состав – свойство. С технологической точки зрения самые совершенные кристаллы можно получить сублимацией из паровой фазы, используя составы с минимальной энергией Гиббса, которым на диаграмме P – T соответствует минимальное общее давление при данной температуре (составы $P_{\text{мин}}$). Особенностью испарения таких составов является то, что только они испаряются конгруэнтно (отношение давления паров металла к давлению пара двухатомного халькогена равно двум). Эти же составы часто имеют минимальное количество STD при данной температуре, т. к. при наличии STD с разной степенью ионизации составы с минимальной концентрацией примеси не являются строго стехиометрическими.

Можно ожидать, что с уменьшением атомного номера (увеличением ширины запрещенной зоны) элементов соединения эффект образования компенсирующей примеси будет расти, что и наблюдается экспериментально – если CdTe ($E_g(300) = 1.6$ эВ) можно сравнительно легко получить как n , так и p -типа, причем как легируемый мелкими примесями, так и за счет STD в нелегируемом материале, то широкозонные соединения CdSe ($E_g(300) = 1.75$ эВ), CdS ($E_g(300) = 2.5$ эВ) не удастся получить p -типа в условиях, близких к равновесным.

Не менее чувствительны к составу STD и оптические свойства. Все материалы этой группы являются прямозонными, т. е. перспективными для создания не только приемников излучения видимого и УФ диапазона, но и излучателей в этом диапазоне. Однако получить излучение $h\nu \approx E_g$ чрезвычайно сложно, так как STD, образующие глубокие центры, могут служить как центрами рекомбинации, создающими безызлучательные каналы, так и излучательными рекомбинационными центрами, дающими существенно меньшие энергии квантов.

Таким образом, информация о типах, энергиях образования и энергиях ионизации STD является необходимой для прогнозирования свойств и разработки технологии получения материалов с заданными свойствами. Можно констатировать, что на сегодняшний момент наши знания о STD в A^2B^6 крайне неполны и противоречивы [3].

В работе проведен анализ имеющихся теоретических и экспериментальных литературных данных по вопросам образования STD в широкозонных соединениях A^2B^6 .

Большинство теоретических работ показывают, что основными дефектами в соединениях являются дефекты Шотки – вакансии по обоим подрешеткам, однако большую роль на стороне избытка халькогена приписывают антиструктурному дефекту донорного типа, который компенсирует вакансию металла, проявляющую акцепторные свойства [4]. При наличии достаточно симметричных областей гомогенности (за исключением CdS) этим объясняют наблюдение преимущественно электронного типа нелегированных материалов (за исключением CdTe и ZnTe, остальные материалы даже на избытке халькогена являются электронными полупроводниками). К сожалению, абсолютные значения рассчитанных энергий активации по данным различных авторов значительно отличаются, можно говорить только о воспроизводимых тенденциях – зависимости энергий образования дефектов от положения

уровня Ферми (т. е. от уровня легирования материала) и состава паровой фазы (избыток металла или халькогена).

Очень интересна роль кислорода в этих соединениях. Межузельный халькоген проявляет себя как акцепторная примесь (глубокий однократно и двукратно ионизированный акцептор), поэтому кислород в межузлии также является акцептором, а замещая халькоген в решетке проявляет себя как рекомбинационная ловушка [5]. Чем больше доля ионности соединения, тем больше кислорода при прочих равных условиях находится в межузельных позициях. Этим можно объяснить тот факт, что в первых работах сульфиды и селениды проявляли в основном акцепторные свойства. По мере развития технологии очистки удалось снизить роль кислорода и получить материалы преимущественно *n*-типа. В экспериментальной работе [4] электронный нелегированный ZnS был получен с обеих сторон области гомогенности, но в области средних давлений во всем интервале температур (600–1140°C) можно получить высокоомный дырочный материал.

Данные работы [4] были положены в основу разработки модели дефектообразования и расчетов концентраций СТД при высоких температурах в ZnS. В модели рассматриваются однократно заряженные донорные центры (вакансии серы), которые доминируют со стороны избытка цинка, однократно заряженный антиструктурный дефект S_{zn} (донор) и однократно заряженная вакансия цинка, последние два доминируют со стороны избытка серы. Параметры констант квазихимических реакций образования СТД в ZnS выбирали с учетом теоретических расчетов [6]. На основе численного решения уравнения электронейтральности в условиях высокотемпературного равновесия в пределах области гомогенности показано, что условия получения высокоомного *p*-типа близки к условиям $P_{мин}$, т. е. технологически такие материалы могут быть получены сублимацией из паровой фазы соединения, синтезированного по технологии многократной возгонки-сублимации [7]. Возможности использования такой технологии для получения совершенных монокристаллов обсуждаются.

Литература

1. Креггер Ф.А. Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 654 с.
2. Avetisov I.Ch., Mozhevitina E.N., Khomyakov A.V., Avetisov R.I. // Cryst. Res. Technol. 2015. Vol. 50, № 1. P. 115.
3. Babentsov V., James R.B. // J. Cryst. Growth. 2013. Vol. 379. P. 21.
4. Lott K, Turn L, Volobujeva O., Leskela M. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2001. Vol. 308. P. 932.
5. Akimoto K., Okuyama H., Ikeda M., Mori. Y. // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 60. P. 91.
6. Ma Changmin; Liu Tingyu, Chang Qiuxiang, Luo Guoyin // Chem. J. Chinese Univ. 2016. Vol. 37. P. 932.
7. Медведев С.А., Клевков Ю.В. Патент РФ № 243014. 20.12.1999.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСУЛЬФИДА РЕНИЯ (IV) И ЕГО ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ С ДИСУЛЬФИДОМ МОЛИБДЕНА (IV)

М. Р. Кобрин, В. В. Фомичев

*Московский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
e-mail: kobrin92@ya.ru*

Халькогениды переходных элементов в низких степенях окисления – мало изученный класс соединений в силу определенных сложностей при их синтезе. Однако они представляют исключительный интерес ввиду широких перспектив в создании новых функциональных материалов электронной техники. Это связано, в частности, с возможным сочетанием в одном соединении свойств полупроводника и диэлектрика. Кроме прикладного характера, исследования в этой области несомненно могут внести вклад в развитие фундаментальных проблем химии твердого тела. Определенный интерес представляют дихалькогениды переходных металлов состава MX_2 , где M – Mo, W, Re; X – S, Se, Te, которые находят применение в устройствах оптоэлектроники, радиофотоники, в лазерной физике, технике связи и т.д. [1–3].

Выполненный анализ литературных данных по синтезу и исследованию сульфидов

переходных металлов позволил предложить и реализовать новый способ прямого высокотемпературного синтеза ReS_2 из исходных элементов [4–8]. Полученное соединение идентифицировано и исследовано методами рентгенофазового анализа, рентгенофотоэлектронной и ИК спектроскопии. Показано, что оно кристаллизуется в структурном типе CdI_2 , и рений присутствует в синтезированном дисульфиде в степени окисления +4. В области $1500\text{--}100\text{ см}^{-1}$ выполнен анализ ИК спектров поглощения дисульфида рения и имеющего сходное строение дисульфида молибдена. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что строение дисульфида рения характеризуется уменьшением угла при мостиковом атоме кислорода по сравнению с дисульфидом молибдена [9]. Это приводит к деформации и сжатию слоев, формирующих кристаллическую структуру.

Синтезированы твердые растворы на основе дисульфида молибдена и полученного нами дисульфида рения. По данным РФА, образуются две области твердых растворов: на основе ReS_2 и на основе MoS_2 . При 40 % ReS_2 получен двухфазный образец.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Московского технологического университета.

Литература

1. *Tsubakava I.* // J. Phys. Soc. 1959. № 2. P. 196.
2. *Szuskiewicz W., Dynowska E., Witkowska B.* // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 1.
3. *Narayan P.B.V., Finnore D.K.* // J. Less-Common Metals. 1978. Vol. 61. P. 231.
4. *Sathe D.J., Chate P.A., Sargar S.B.* // J. Mater Sci: Mater Electron. 2015.
5. *Yao X., Franzen H.F.* // J. Less-Common Metals. 1988. Vol. 142. P. 27.
6. *Cao S.* // J. Mater Sci: Mater Electron. 2015. Vol. 26. P. 809.
7. *Pajaczkowska A.* // Mat. Res. Bull. 1983. Vol. 18. P. 397.
8. *Rashid M.H.* // Solid State Commun. 1982. Vol. 43, № 9. P. 675.
9. *Shi S.L.* // Chem. Phys. Lett. 2011. Vol. 506, № 4–6. P. 226.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ВАНАДИЕВОСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Л. Ю. Коваленко, В. А. Бурмистров, Ф. А. Ярошенко

Челябинский государственный университет

e-mail: LKovalenko90@mail.ru

Одним из перспективных соединений, которое может быть использовано для получения композитных ионообменных и ионопроводящих мембран, является полисурьмяная кислота (ПСК) состава $[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}^+]\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($1 \leq n < 5$), имеющая структуру типа пирохлора (пр. гр. $Fd3m$).

Улучшить транспортные свойства ПСК можно, уменьшая энергию взаимодействия протонов с анионным остовом и создавая пути их миграции по системе водородных связей, образуемых молекулами воды [1]. Это достигается путем частичного замещения ионов сурьмы (V) на ионы, имеющие близкий ионный радиус, но другие значения электроотрицательности [2].

В связи с этим целью работы являлось исследование протонной проводимости образцов ванадиевосурьмяной кислоты (ВСК) при низких температурах.

Образцы ВСК были получены сливанием растворов треххлористой сурьмы, предварительно окисленной азотной кислотой, с водным раствором ванадата натрия заданной концентрации и дальнейшим гидролизом.

Состав ПСК и ВСК исследовали методом рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3М, фильтрованное CuK_α -излучение, $10 < 2\theta < 70$ град). Определение элементного состава полученных соединений проводили с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL QuanT'X. В качестве объекта исследования выбран образец ПСК с максимально возможной степенью допирования $[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}^+]\text{Sb}_{1.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($1 \leq n < 5$), соотношение V/Sb в котором равно 0.25.

Протонпроводящие свойства образцов исследовали методом импедансной спектроскопии с помощью Elins-Z1500J в диапазоне частот 1 Гц–2 МГц при температурах от 228 до 288 К.

Для этого образец помещали в специально изготовленную стеклянную ячейку (материал электрода – графит, диаметр электрода – 2.82 мм). Для определения электрофизических параметров эквивалентной схемы использовали программу «Z-View» фирмы Solartron.

Годограф импеданса ВСК для температуры 228 К представляет собой слегка вытянутую полуокружность и прямую линию под небольшим углом к оси абсцисс в низкочастотной области (рис. 1.1). Это свидетельствует о наличии процессов релаксации заряда, протекающего вблизи электродов (низкочастотная область), преимущественно в барьерных слоях между частицами (среднечастотная область τ_1) и в ячейке с образцом (высокочастотная область τ_2). Повышение температуры приводит к сдвигу полуокружностей в высокочастотную область и к уменьшению их радиусов, что свидетельствует об увеличении проводимости образцов.

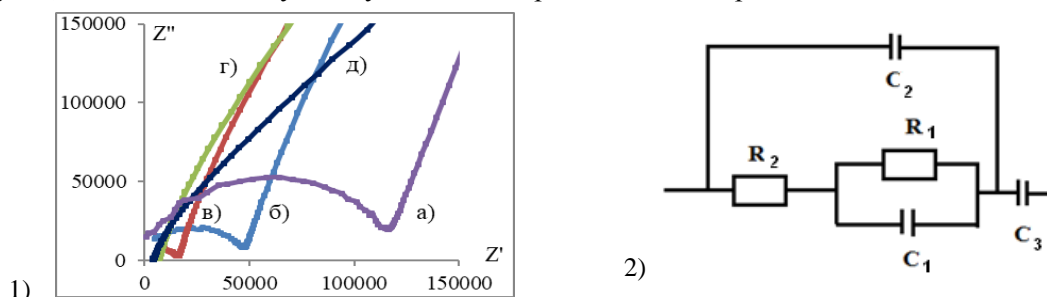


Рис. 1. Годографы импеданса (1) образца ВСК состава $[(H_3O^+)H^+]Sb_{1.6}V_{0.4}O_6 \cdot nH_2O$ при $T = 228$ (а), 238 (б), 258 (в), 273 (г), 288 (д) и описывающая их эквивалентная схема (2): R_2 – объемное сопротивление частиц; R_1, C_1 – сопротивление и емкость межзеренного пространства; C_2 – геометрическая емкость с диэлектриком; C_3 – приэлектродная емкость.

В общем случае гетерогенный образец ВСК, состоящий из протонпроводящих частиц и прослоек, можно представить в виде эквивалентной схемы (рис. 1.2) со временами релаксации $\tau_2 < \tau_1$. Будем считать, что время релаксации τ_1 определяется резистором R_1 и емкостью C_1 , а τ_2 – резистором $R_1 + R_2$ и емкостью C_2 . Емкость конденсатора C_2 является геометрической емкостью с диэлектриком и пропорциональна высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_∞ . При средних и высоких частотах она не вносит существенного вклада в диэлектрические параметры системы. Резистор R_2 связан с проводимостью отдельных частиц, а резистор R_1 и емкость C_1 соответствуют диэлектрическим параметрам барьерного слоя, образованного между частицами. Резисторы $R_1 + R_2$ обуславливают активную проводимость образца в целом. Емкость конденсатора C_3 определяет поляризацию блокирующих электродов, и при экстраполяции годографов импеданса на ось активных сопротивлений этот вклад в комплексный импеданс можно не учитывать.

Данной эквивалентной схемой (рис. 1.2) можно описать зависимость комплексного импеданса от частоты при различных температурах. Действительно, в гетерогенном образце ВСК при низких температурах происходит «замораживание» молекул воды в межкристаллитном пространстве. Это ограничивает перемещение протонов в пределах размера частиц, что обуславливает образование макродиполей, и увеличивает емкость образца. Проводимость между частицами оказывается существенно меньше, чем в объеме частиц. При этом резистор $R_1 > R_2$, $C_1 > C_2$. Аппроксимация полученных годографов импеданса образцов ВСК для низких температур при подобранных параметрах R_1, C_1, R_2, C_2 дает хорошее совпадение (табл.). Величину проводимости образцов ВСК $R_1 + R_2$ находили экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений при различных температурах.

Повышение температуры от 228 до 238 К приводит к экспоненциальному возрастанию проводимости ВСК (уменьшению величины R_1), что обусловлено улучшением транспортных свойств протонов в межкристаллитном пространстве. Полученная из этой зависимости энергия активации проводимости составляет 15 ккал/моль.

При более высоких температурах происходит «размораживание» молекул воды в межкристаллитном пространстве, что приводит к лучшему контакту между частицами, и проводимость образцов ВСК начинает определяться проводимостью частиц. Для эквивалентной схемы это соответствует тому, что сопротивление R_1 уменьшается, и проводимость образца определяется значениями R_2 . Энергия активации проводимости в этом температурном интервале составляет 7 ккал/моль и относится к проводимости протонов в образце ВСК.

Электрические параметры эквивалентной схемы R_1, C_1, R_2, C_2, C_3 , описывающие изменение комплексного импеданса в широком интервале частот для образца ВСК состава $[(H_3O^+)H^+][Sb_{1.6}V_{0.4}O_6]nH_2O$ при различных температурах

T, K	$R_2, \text{Ом}$	$R_1, \text{Ом}$	$C_1 \cdot 10^{11}, \Phi$	$C_2 \cdot 10^{12}, \Phi$	$C_3 \cdot 10^9, \Phi$	$R_1 + R_2, \text{Ом}$
228	15000	95000	1.0	5.0	2.0	110000
238	15000	31500	1.0	5.0	2.0	46500
258	15000	–	–	5.5	1.0	15000
273	6500	–	–	5.8	1.0	6500
288	4400	–	–	6.0	1.0	4400

Согласно данным РФА, синтезированные образцы имеют структуру типа пирохлора (пр. гр. $Fd3m$). Известно, что элементарная ячейка ПСК состоит из отрицательно заряженных октаэдров SbO_3^- , которые скрепляются заряженными протонсодержащими группировками. По-видимому, при допировании ПСК ионами ванадия происходит замещение ионов сурьмы ионами ванадия в центре октаэдров, при этом изменяются параметры структуры и степень взаимодействия протонов с отрицательно заряженным остовом. Атом ванадия имеет меньшую электроотрицательность по сравнению с атомом сурьмы, что обуславливает уменьшение связи протонов с анионным остовом. Это приводит к увеличению величины протонной проводимости и уменьшению ее энергии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-00269).

Литература

1. Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53, № 3. С. 241.
2. Коваленко Л.Ю., Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А. // Мат. IV Всерос. конф. с межд. участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Суздаль, 25–29 июня 2017 г. С. 118.

**КРИСТАЛЛЫ СЕМЕЙСТВА ЛАНГАСИТА И ИХ СВОЙСТВА
В СВЯЗИ С УСЛОВИЯМИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПОСЛЕРОСТОВОЙ ОБРАБОТКИ**

Н. С. Козлова¹, О. А. Бузанов², Е. В. Забелина¹, А. П. Козлова¹, И. С. Диденко¹

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва*

² *ОАО «Фомос-Материалс», Москва*

E-mail: Kozlova_nina@mail.ru

Лангасит (LGS, $La_3Ga_5SiO_{14}$), лангатат – (LGT, $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$) и катангасит (CTGS, $Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$) – кристаллы со структурой кальций-галлиевого германата с пр. гр. $P321$ и формулой $A_3BC_3D_2O_{14}$, где A – додекаэдрическая позиция, B – октаэдрическая позиция, C и D – большие и малые тетраэдрические позиции [1].

Позиции в кристаллах LGT, LGS и CTGS [2]

Кристалл	Тип	Элемент			
		A	B	C	D
$La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$	разупорядоченный	La^{3+}	$\frac{1}{2} Ga^{3+} \frac{1}{2} Ta^{5+}$	Ga^{3+}	Ga^{3+}
$La_3Ga_5SiO_{14}$	разупорядоченный	La^{3+}	Ga^{3+}	Ga^{3+}	$\frac{1}{2} Si^{4+} \frac{1}{2} Ga^{3+}$
$Ca_3TaGa_3Si_2O_{14}$	упорядоченный	Ca^{2+}	Ta^{5+}	Ga^{3+}	Si^{4+}

В связи с тем, что данные кристаллы обладают уникальным сочетанием пьезоэлектрических, термических, люминесцентных и нелинейных оптических свойств, ожидается, что они смогут удовлетворить требованиям для различных применений, включая лазерные среды или параметрические квантовые осцилляторы.

Наличие точечных дефектов и их комплексов, в частности, центров окраски, затрудняет применение этих кристаллов в данных областях. Модели точечных дефектов в кристаллах LGS и LGT исследуются различными научными группами [3–5]. Однако до настоящего времени эти модели неполные и противоречивые.

В данной работе представлены результаты исследований оптических свойств этих кристаллов в зависимости от их состава, ориентации и условий выращивания. Все кристаллы выращены

в ОАО «Фомос-Материалс» методом Чохральского в Ir тиглях, в атмосферах Ag или Ag с O₂. Спектры оптического пропускания, 90° рассеяния и диффузного отражения были измерены на UV-Vis-Nir спектрофотометре «Cary-5000» с приставкой UMA (фирма Agilent Technologies).

Атмосфера роста значительно влияет на окраску и, как следствие, на спектры пропускания данных кристаллов [6]. Бесцветные кристаллы получены в атмосфере Ag, в то время как окрашенные – в кислородной атмосфере. В видимой и УФ областях спектра наблюдаются три полосы поглощения в окрашенных кристаллах (290, 380 и 490 нм) и только одна полоса (290 нм) в бесцветном кристалле. Также на спектрах всех образцов наблюдалось две полосы в ближнем инфракрасном диапазоне 1850 и 2920 нм. Наблюдалась анизотропия спектров пропускания образцов. Для образцов, вырезанных параллельно оси Z, также наблюдали явление дихроизма. Это явление возникает в некоторых кристаллах с определенной структурой, когда естественно- или p-, s-поляризованный свет проходит вдоль направлений, перпендикулярных оптической оси, и может быть вызвано симметрией кристалла или анизотропией центров окраски. С целью определения природы дефектов исследовано рассеяние и диффузное отражение этих кристаллов в диапазоне длин волн 250–800 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания вузу № 3.2794.2017/ПЧ, № 11.5583.2017/7.8, № 11.6181.2017/7.8, № 11.9706.2017/7.8

Литература

1. Каминский А.А. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. М.:Наука, 1986, 302 с.
2. Kozlova N. S., Kozlova A.P., Spassky D.A. et. al // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017. Vol. 169. P. 012018.
3. Taishi T., Hayashi T., Bamba N. et al. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2007. Vol. 401–402. P. 437.
4. Butashin A.V., Fedorov V.A., Mescheriakov V.F. et al. // NCCG-2008. Book of abstracts. 2008.
5. Kuz'micheva G.M., Kaurova I.A., Rybakov V.B. et al. // Cryst. Res. Technol. 2012. Vol. 47. P. 131.
6. Buzanov O.A., Kozlova N.S., Zabelina E.V. // Crystallogr. Rep. 2007. Vol. 52, № 4. P. 691.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Na₂O–B₂O₃–SiO₂–Fe₂O₃

М. Ю. Конон

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова РАН, Санкт-Петербург
E-mail: marina-konon@mail.ru*

Большой интерес в настоящее время вызывают мультиферроики – наноконпозиты с одновременным ферромагнитным и сегнетоэлектрическим упорядочением, которые являются перспективными материалами для создания элементов долговременной памяти и/или долговременных носителей информации с высокой стабильностью и надежностью работы, микроскопических источников питания (аккумуляторов энергии), интегрируемых с ячейками MEMS, и т.п. Некоторые стекла системы Na₂O–B₂O₃–SiO₂–Fe₂O₃ показали свою пригодность для получения из них пористых магнитных матриц как базовой составляющей таких композитных материалов. Оксид железа в эти стекла вводился в исходную шихту еще на стадии варки. За счет формирования фазы магнетита в двухфазных стеклах они обладают магнитными свойствами. Выщелачивание таких двухфазных стекол позволяет извлечь нестойкую фазу, получая при этом термостабильный железосодержащий кремнеземный каркас, который вместе с введенным допантом образует композиционный материал (см. обзор в [1]).

Электропроводность в натриевоборосиликатных (НБС) стеклах обусловлена переносом ионов натрия через сетку стекла. Железосодержащие стекла могут обладать электронным типом проводимости, который осуществляется путем передачи электронов от низшего валентного состояния к высшему (Fe²⁺ и Fe³⁺), в этом случае стекла могут быть полупроводниками. При одновременном присутствии в стеклах оксидов Na₂O и Fe₂O₃ может иметь место наличие смешанной проводимости, однако при низких концентрациях Fe₂O₃ в щелочесиликатных стеклах

можно ожидать сохранение ионной проводимости [2]. Для создания композиционных материалов для микроэлектроники на базе пористых магнитных стекол, необходимо, чтобы пористая матрица сохраняла диэлектрические свойства. В этой связи представляет интерес изучить электрические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Синтез и анализ стекол проводили по методикам, описанным в [1]. После синтеза стекла были термообработаны при $T_{\text{т.о.}} = 550^\circ\text{C}$ в течение 144 ч для наведения двухкаркасной ликвационной структуры. Измерения удельного объемного электрического сопротивления проводились в медной ячейке с двухконтактной схемой при постоянном токе с использованием графитовых электродов в интервале температур от комнатной до 400°C . Диэлектрические измерения проводились во Вроцлавском университете науки и технологии (Польша) с помощью анализатора полного сопротивления Novocontrol Alpha на образцах в виде плоскопараллельных пластин размерами $10 \times 10 \times 0.5$ мм с использованием плоских медных электродов в интервале температур 300–600 К при приложенном напряжении 1 В в диапазоне частот 1 Гц–10 МГц [3]. Перед каждым измерением образцы прогревали при 400 К в течение двух часов для удаления остаточной воды, адсорбированной на образце. Полученные результаты сравнивались с данными для стекла, не содержащего железа состава (здесь и далее мол. %): $8\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ (Fe0) [1].

Составы исследованных стекол [1]

Стекло*	SiO_2	B_2O_3	Fe_2O_3	FeO
Fe3	71.08	18.38	2.76	0.69
Fe4	71.26	17.17	3.23	1.04
Fe6	70.09	15.72	4.76	2.30
Fe10	68.79	11.83	7.07	7.13

* – числа в обозначении стекла соответствуют содержанию вводимого Fe_2O_3 по синтезу

Выбор составов стекол настоящего исследования обусловлен тем, что эти стекла (таблица) обладают двухкаркасной ликвационной структурой (см., например, врезку на рис. 1), необходимой для получения пористых стекол [4], и содержат кристаллические включения магнетита. Ионы натрия в них равномерно распределены во взаимопроникающих каналах нестойкой

натриевообратной фазы, соответственно, можно ожидать, что, как и в случае НБС стекол без добавок, будет наблюдаться ионная проводимость. Высказанные предположения подтверждаются данными [1, 5], согласно которым при переходе от стекла с минимальным содержанием Fe_2O_3 к максимальному (в рамках исследованной серии), наклон прямолинейных зависимостей $\lg \sigma = f(1/T)$ не меняется и соответствует результатам для стекла без добавок – Fe0 (рис. 1), что свидетельствует о неизменности ионного типа проводимости. С этим согласуются частотные зависимости проводимости на переменном токе для стекла Fe10 с максимальной концентрацией введенного Fe_2O_3 (рис. 2) [3], которые характерны для аморфных материалов и подчиняются уравнению $\sigma_{\text{AC}} = A \cdot \omega^s$, где s – зависящая от температуры степень взаимодействия между подвижными ионами (обычно изменяется от 0 до 1).

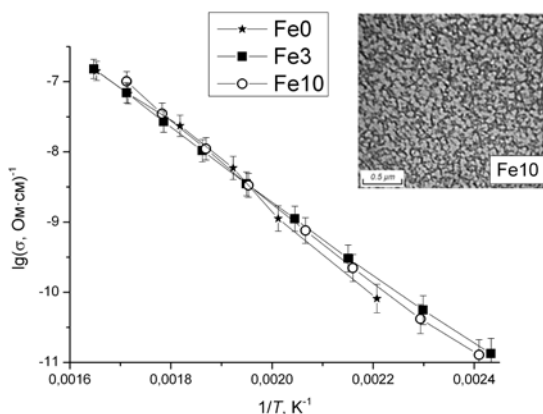


Рис. 1. Зависимость логарифма электропроводности от обратной температуры для стекол Fe0, Fe3 и Fe10 [5]. Врезка – ПЭМ снимок стекла Fe10 по данным [4].

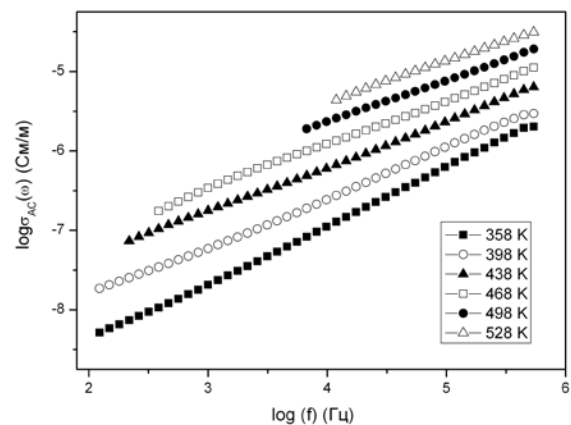


Рис. 2. Частотные зависимости проводимости на переменном токе (σ_{AC}) при выбранных температурах для стекла Fe10 [3].

Температурное поведение показателя s может указывать на механизм проводимости в материале. Известно, что уменьшение s с ростом температуры связано с переносом заряда

между локализованными состояниями, связанными с прыжком через потенциальный барьер. Показатели s в [3] были рассчитаны для выбранных температур из экспериментальных данных с помощью линейного набора данных. Установленное увеличение s от 0.51 до 0.68 с понижением температуры, для всех исследованных стекол, легированных Fe, характерно для ионно-проводящих материалов. Электропроводящий магнетит, образующийся в стеклах, по всей видимости, не вносит значительный вклад в проводимость ввиду того, что его включения представляют собой разобщенные формирования, а не связанные между собой объединения.

Таким образом, показано, что изученные стекла, составы которых лежат в разрезе (по синтезу): $\text{SiO}_2 - 70$, $\text{Na}_2\text{O} - 8$ и содержат Fe_2O_3 меньше 10 % ($T_{\text{т.о.}} = 550^\circ\text{C}$), обладают ионной проводимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-4236.2016.1).

Литература

1. Конон М.Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$: дис. ... канд. хим. наук. Санкт-Петербург., 2016. 139 с.
2. Мазурин О.В. Электрические свойства стекла. Л.: Изд-во ЛТИ, 1962. 161 с.
3. Cizman A., Rysiakiewicz-Pasek E., Krupiski M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19. P. 23318.
4. Конон М., Антропова Т., Костырева Т. et al. // Chemical Technology. 2016. Vol. 67, № 1. P. 7.
5. Конон М.Ю., Столяр С.В. // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41, № 6. С. 901.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

М. С. Королева¹, И. В. Пийр¹, Д. А. Королев², Н. В. Чежина²

¹ Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

² Санкт-Петербургский государственный университет

e-mail: marikorolevas@gmail.com

Перспективность соединений на основе допированных титанатов висмута со структурой пирохлора как основы материалов для современных технологий связана с их кристаллическим строением [1, 2]. Благодаря двум катионным подрешеткам структуры ($A_2B_2O_6O'$), в которых распределяются атомы допанта с разным электронным строением, возможно получение соединений с различными электрофизическими характеристиками (диэлектрики [3–6], смешанные электронно-ионные проводники [6–9]). Электрические свойства соединений зависят от типа допанта, его концентрации и распределения по кристаллографическим позициям. Допирование увеличивает термостабильность соединений со структурой пирохлора вплоть до температур плавления [1], что расширяет практическое использование, в частности, получение многослойных конденсаторов [10–12].

В настоящей работе твердофазным методом синтезированы никельсодержащие титанаты висмута $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0.08 \leq x \leq 0.40$). Исходные оксиды перетирали, прессовали и подвергали последовательной термообработке при t ($^\circ\text{C}$) 650, 850, 950, 1000, 1100, 1140 (по 6 ч). Между термообработками проводилось промежуточное перетирание образцов. В результате количественного химического анализа (метод АЭС ISP) установлено, что содержание элементов в анализируемых образцах в процессе синтеза не меняется. Методом РФА (SCHIMADZU XRD 6000) и СЭМ (TESCAN VEGA 3SBU) определена область гомогенности $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0.08 \leq x \leq 0.16$) (рис. 1). Локальный состав однофазных образцов, определенный на порошках и на отшлифованной поверхности керамики с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора X-АСТ (EDS), совмещенного с электронным микроскопом, также близок к заданному составу. Состав образца с брутто формулой $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_{0.32}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ по EDX-анализу соответствует составу $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_{0.16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$.

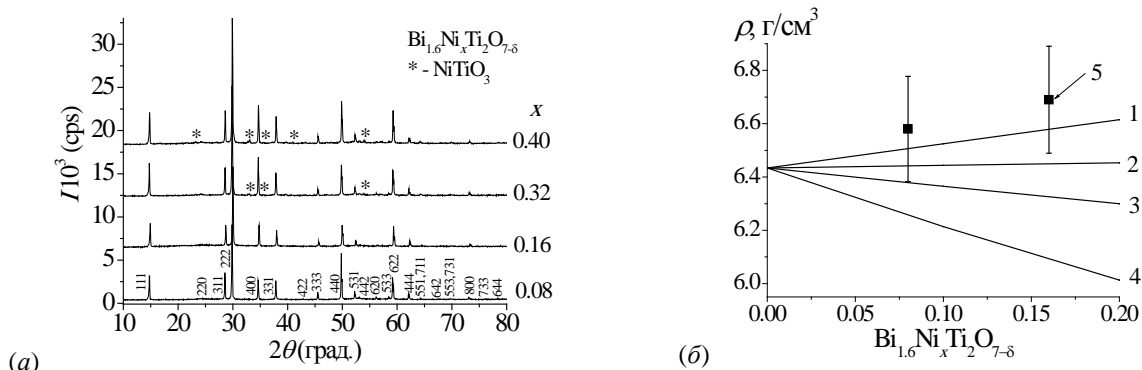


Рис. 1. (а) – Рентгенограммы образцов $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, (*) – NiTiO_3 ; (б) – концентрационная зависимость рентгенографических плотностей $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ для четырех (1–4) вариантов распределения атомов никеля (линии), (5) – $\rho_{\text{пикн}}$ (точки).

Для $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_{0.08}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_{0.16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ определены пикнометрические плотности и проведено их сравнение с рентгенографическими плотностями, полученными для четырех вариантов распределения допанта по катионным позициям структуры пироклора: (1) – все атомы Ni распределяются в позициях Bi; (2) – 3/4 атомов Ni распределяются в позициях Bi, 1/4 – в позициях Ti; (3) – атомы Ni в равных долях распределяются в позициях Bi и Ti; (4) – все атомы Ni распределяются в позициях Ti. Варианты распределения соответствуют линиям на рис. 1, б. Пикнометрическая плотность образцов наиболее близка к рассчитанной рентгенографической плотности, полученной для варианта распределения всех атомов никеля в позициях висмута. Для образца $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_{0.16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ выполнен полнопрофильный анализ рентгенограммы (по Ритвельду). Рассмотрены три модели распределения атомов никеля по катионным позициям структуры пироклора: (1) все атомы никеля занимают позиции висмута ($\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_{0.16}\text{Ti}_2\text{O}_{6.56}$), (2) все атомы никеля распределяются в позициях титана $\text{Bi}_{1.48}(\text{Ni}_{0.15}\text{Ti}_{1.85})\text{O}_{6.07}$, (3) атомы никеля в равных долях распределяются в позициях висмута и титана ($\text{Bi}_{1.54}\text{Ni}_{0.08})(\text{Ni}_{0.08}\text{Ti}_{1.92})\text{O}_{6.31}$. Наилучшее согласие экспериментальной и рассчитанной рентгенограмм получено для модели (1), учитывающей смещение атомов висмута и никеля с позиций 16c в позиции 96h, как и в работах [4, 5].

ДСК анализ (Netzsch STA 409 PC/PG) показал, что $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ термостабильны до 1250°C. По данным магнитных восприимчивостей $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.08; 0.16$), полученных методом Фарадея, а также по данным ЭПР и NEXAFs спектров, установлено, что атомы никеля в структуре находятся в виде Ni^{2+} ($\mu_{\text{эфф}} = 3.36\text{--}3.63$ (77–400 К)).

Электрофизические характеристики соединений исследованы на таблетках диаметром ~ 13 мм и толщиной от 1 до 2.5 мм. В качестве электродов использовали серебро, нанесенное на торцы таблетки методом вжигания. Импеданс-спектры соединений $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.08; 0.16$), полученные на анализаторе иммитанса E7-28 в частотной области 24–10⁷ Гц и температурном диапазоне 160–700°C, описываются R-CPE-схемой (рис. 2, а). При 500°C на годографе импеданса появляется электродная составляющая, которая описывается второй R-CPE-компонентой. Величины проводимости, полученные в результате моделирования импеданс-спектров (ZView) представлены на рис. 2, б.

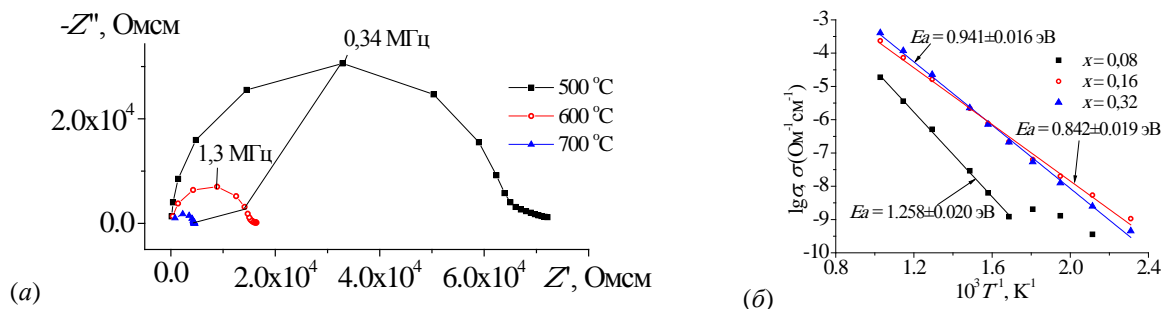


Рис. 2. Годографы импеданса $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_{0.16}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ (а); температурная зависимость проводимости (σ) для $\text{Bi}_{1.6}\text{Ni}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.08; 0.16; 0.32$) (б).

Температурные зависимости проводимости $\lg\sigma(T^{-1})$ являются линейными ($160 \leq t$ (°C) ≤ 750) и подчиняются закону Аррениуса с энергиями активации $E_a \approx 1$ эВ. Величины E_a проводимости,

очевидно, обусловлены ионной (кислородной) проводимостью, которая подтверждена данными температурно-программируемого изотопного обмена кислорода для Sc-, Mg-, Zn- допированных титанатов висмута и активируется при $T > 300^\circ\text{C}$ [6, 13].

Литература

1. Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // Prog. Solid St. Chem. 1983. Vol. 15. P. 55.
2. Vanderah T.A., Levin I., Lufaso M.W. // Eur. J. Inorg. Chem. 2005. Vol. 15. P. 2895.
3. Пискайкина М.М., Пиір И.В., Королева М.С. и др. // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 1 (21). С. 22.
4. Краснов А.Г., Пискайкина М.М., Пиір И.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. № 5 (24). С. 687.
5. Краснов А.Г., Пискайкина М.М., Пиір И.В. // Журн. общей химии. 2016. Т. 86, № 2. С. 177.
6. Krasnov A.G., Piir I.V., Koroleva M.S. et al. // Solid State Ionics. 2017. Vol. 302. P. 118.
7. Piir I.V., Sekushin N.A., Grass V.E. et al. // Solid State Ionics. 2012. Vol. 225. P. 464.
8. Piir I.V., Koroleva M.S., Korolev D.A. et al. // J. Solid State Chem. 2013. Vol. 204. P. 245.
9. Piir I.V., Koroleva M.S., Ryabkov Y.I. et al. // Solid State Ionics. 2014. Vol. 262. P. 630.
10. Cagnon J., Boesch D.S., Finstrom N.H. et al. // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102, № 4. P. 044102.
11. Hwang G.W., Kim W.D., Min Y.S. et al. // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153, № 1. P. F20.
12. Hardy A., Elshocht S.V., Dobbelaere C.D. et al. // Mater. Res. Bull. 2012. Vol. 47, № 3. P. 511.
13. Sadykov V.A., Koroleva M.S., Piir I.V. et al. // Solid State Ionics. 2018. Vol. 315. P. 33.

УГЛЕРОДНЫЕ И БОРНИТРИДНЫЕ НАНОСТЕНКИ: PECVD СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ

М. Л. Косинова, И. С. Меренков, О. В. Маслова, Ю. М. Румянцев

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

e-mail: marina@niic.nsc.ru

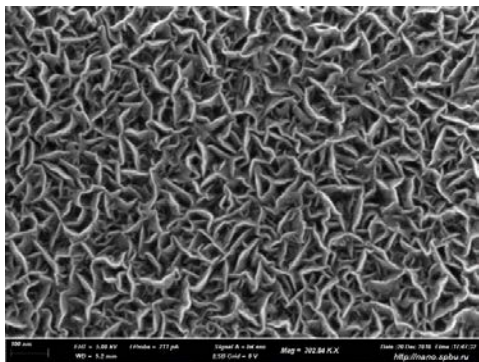
Интерес с углеродным и борнитридным наноматериалам не угасает на протяжении нескольких десятилетий в связи с их уникальными структурами и свойствами. В настоящее время особое внимание уделяется разработке методик синтеза и характеристики свойств углеродных 2D структур – наностенок. Углеродные наностенки могут быть описаны как наноструктуры, сформированные изогнутыми, вертикально ориентированными к подложке пластинками, толщиной 5–30 нм, составленными из слоев графита [1]. Большая площадь поверхности и острые края углеродных наностенок могут оказаться полезными для ряда применений, таких как электрохимические устройства, полевые электронные эмиттеры, материалы для хранения газа, газовые сенсоры, шаблоны для катализаторов.

В докладе будут рассмотрены особенности формирования наностенок из графита и гексагонального нитрида бора методом плазмостимулированного химического осаждения из газовой фазы при разложении летучих борорганических соединений.

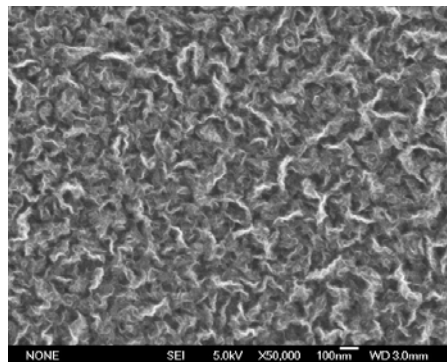
Для синтеза углеродных наностенок в качестве исходных веществ использовали алкилбораты: триметил-, триэтил- и триизопропилборат. Температуру осаждения варьировали в интервале 400–800°C. Изучены состав и строение углеродных наностенок с использованием ЭДС, РФЭС, электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Разработаны низкотемпературные методики получения наностенок *h*-BN из смеси боразина $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ или триэтиламинборана $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ и аммиака [2, 3]. Свойства наностенок BN исследованы методами HRTEM, GIXRD и РФЭС. Определены закономерности изменения состава, структуры, морфологии и свойств наностенок *h*-BN от параметров процесса синтеза: типа используемого исходного вещества и подложки, температуры осаждения. Тип прекурсора, состав исходной газовой смеси и температура подложки оказывают определяющее влияние на получение различных структурных и морфологических типов наностенок *h*-BN. Установлено, что термическая стабильность наностенок *h*-BN зависит от их структуры и морфологии, и они сохраняют исходную морфологию при отжиге в инертной атмосфере до 1100°C.

a)



б)



Наностенки гексагонального нитрида бора (а) и углерода (б).

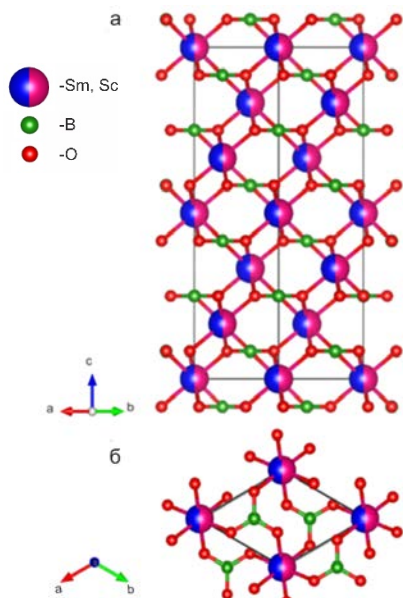
Литература

1. Hiramatsu M., Hori M. // Carbon Nanowalls. Synthesis and Emerging Applications. 2010. Springer. 161 p.
2. Merenkov I.S., Burovihina A.A., Zhukov Yu.M. et al. // Mater. Des. 2017. Vol. 117. P. 239.
3. Merenkov I.S., Kosinova M.L., Maximovskii E.A. // Nanotechnology. 2017. Vol. 28, №. 18. P. 185602.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{SmBO}_3\text{-ScBO}_3$ И НОВЫЙ ОРТОБОРАТ $\text{SmSc}(\text{BO}_3)_2$

Н. Г. Кононова, А. Б. Кузнецов, К. А. Кох, В. С. Шевченко, А. Е. Кох
 Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск
 E-mail: n.g.kononova@gmail.com

Поиск редкоземельных скандиевых боратов со структурой хантита приобретает важное значение, т.к. они относятся к перспективным объектам, позволяющим расширить класс материалов для нелинейной и активной лазерной оптики.



Проекция структуры кристалла $\text{SmSc}(\text{BO}_3)_2$ параллельно (а) и перпендикулярно (б) оси c .

При исследовании фазообразования в системах $\text{RBO}_3\text{-ScBO}_3$ ($R = \text{Ce}, \text{Pr}$) [1], ($R = \text{La}, \text{Nd}$) [2] обнаружены ортобораты состава $\text{RSc}_3(\text{BO}_3)_4$. Система $\text{SmBO}_3\text{-ScBO}_3$ не изучена, но имеются сведения о синтезе $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ со структурой минерала хантита [3]. Исследование этой системы представляет практический интерес еще по той причине, что использование Sm^{3+} в кристаллических матрицах позволяет создавать лазеры в видимом диапазоне длин волн.

В настоящей работе для исследования системы $\text{SmBO}_3\text{-ScBO}_3$ использовали метод твердофазного синтеза. Рентгеновское изучение термически обработанных образцов проводили при температурах 800, 1000, 1100, 1200 и 1350°C. При финальной $t = 1350^\circ\text{C}$ достигали получения однофазного продукта. Результаты твердофазного синтеза показали, что при соотношении $\text{SmBO}_3 : \text{ScBO}_3 = 1 : 3$ образуется соединение $\text{SmSc}_3(\text{BO}_3)_4$ со структурой хантита, а при соотношении $\text{SmBO}_3 : \text{ScBO}_3 = 1 : 1$ – новое соединение состава $\text{SmSc}(\text{BO}_3)_2$, которое плавится конгруэнтно при 1400°C.

Методом спонтанной кристаллизации получены монокристаллические образцы, на которых проведен рентгеноструктурный анализ и контроль химического состава. Соединение $\text{SmSc}(\text{BO}_3)_2$

изоструктурно природному минералу кальциту CaCO_3 и кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}$, $a = 4.893$, $c = 16.266$ Å). В данной структуре атомы Sm и Sc занимают общую разупорядоченную позицию в центре октаэдров $[(\text{SmSc})\text{O}_6]^{6-}$, формирующих слои, перпендикулярные оси c (рис., а). В этих слоях октаэдры отделены друг от друга через плоские треугольники $[\text{BO}_3]^{3-}$ (рис., б), что уменьшает степень взаимодействия между редкоземельными катионами.

Спектр люминесценции кристаллов демонстрирует классические пики Sm^{3+} на длинах волн 550–750 нм.

Литература

1. *Durmanov S., Kuzmin O., Kuzmicheva G. et al.* // Optical Materials. 2001. Vol.18. P. 243.
2. *Тюлюпа А.* // Сб. мат. Всесоюз. конф. «Физика и применение твердотельных лазеров». М., 1990. С. 13.
3. *Магунов И., Воеводская С., Журнова А. и др.* // Неорган. материалы. 1985. Т. 21, № 9. С. 1532.

ТРЕХКАТИОННЫЕ СКАНДОБОРАТЫ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

А. Е. Кох¹, Н. Г. Кононова¹, А. Б. Кузнецов¹, К. А. Кох¹, В. С. Шевченко¹,
А. К. Болатов², Б. М. Уралбеков²

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

² Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
e-mail: a.e.kokh@gmail.com

Ортобораты с общей формулой $RX_3(\text{BO}_3)_4$, где $R = \text{Y}, \text{Ln}$; $X = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}$ представляют собой практически важные и интересные с точки зрения кристаллохимии объекты для исследования. Одним из важных свойств данных соединений является способность образовывать нецентросимметричную структуру, которую принято называть хантитоподобной. Такая структура обуславливает, например, наличие нелинейно-оптических свойств.

Для понимания формирования хантитоподобной структуры трехкатионных скандоборатов рассмотрим лантан-скандиевый борат $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$. Авторы [1] выделяют три модификации данного кристалла: высокотемпературную моноклинную (1600–1200°C) с пространственной группой $C2/c$, среднетемпературную тригональную (1200–1050°C) с пространственной группой $R\bar{3}2$ (хантитоподобная) и низкотемпературную моноклинную (ниже 1050°C) с пространственной группой Cc [2]. В результате наших исследований [3] показана идентичность рентгенограмм полиморфных модификаций α и γ . Расчет рентгенограмм по координатам атомов показал, что их пространственные группы относятся к одному и тому же дифракционному классу.

В хантитоподобной структуре $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ атомы лантана находятся в центре искаженной тригональной призмы с равными длинами связей $\text{La}-\text{O}$ 2.483 Å, а атомы скандия – в искаженном октаэдре с длинами связей $\text{Sc}-\text{O}$ 2×2.057 ; 2×2.146 и 2×2.417 Å; атомы бора окружены тремя атомами кислорода, расположенными в вершинах треугольника. В низкотемпературной моноклинной структуре $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ атомы лантана находятся в искаженном «октаэдроне» со средними длинами связей $\text{La}-\text{O}$ 2.481 Å (от 2.424 до 2.521 Å), а атомы скандия – в искаженном октаэдре с длинами связей $\text{Sc}-\text{O}$ от 2.029 до 2.173 Å; атомы бора также формируют плоские треугольники.

Стабилизация хантитовой структуры может произойти, если в структуру $\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$ вводится дополнительный изоморфный катион, что было подтверждено в работе [4], положившей начало новым трехкатионным скандоборатам с хантитоподобной структурой $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$. Далее еще в ряде работ путем добавления третьего (трехвалентного) катиона были получены нелинейно-оптические кристаллы $A_x\text{La}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ со стабильной хантитоподобной структурой при $A = \text{Bi}$ [5, 6]; Gd [7, 8]; Y [9, 10] и Lu [11].

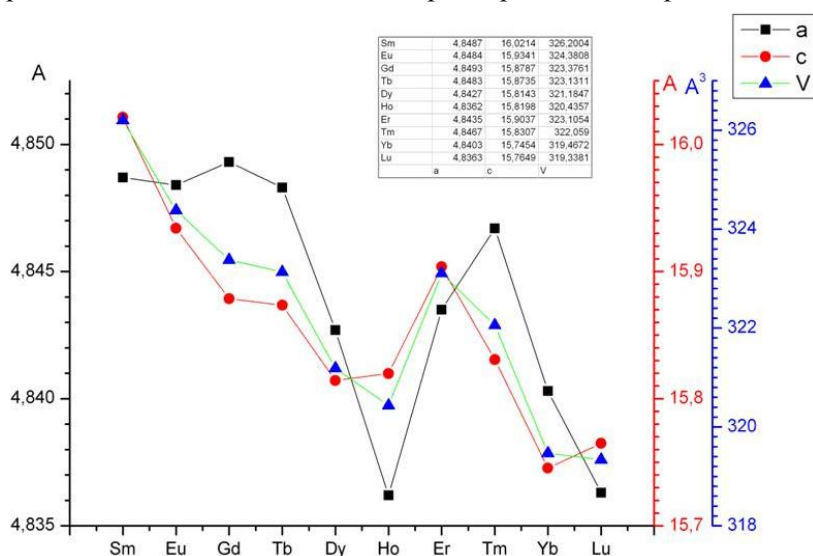
Нами синтезированы новые соединения со структурой хантита из данного ряда $A_x\text{La}_y\text{Sc}_z(\text{BO}_3)_4$ при $A = \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Yb}$: $\text{Sm}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{Tb}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Sc}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{LaYbSc}_2(\text{BO}_3)_4$.

Из других трехкатионных скандоборатов с различными комбинациями двух других катионов известны $Ce_{1-x}Gd_xSc_3(BO_3)_4$ [12], а также $Ce_{1-x}M_xSc_3(BO_3)_4$, $M = Nd, Gd, Y, Lu$ и $Gd_{1-x}Nd_xSc_3(BO_3)_4$ из работы [13].

В недавнем прошлом нами синтезированы еще три новых трехкатионных соединения из ряда иттрий скандиевых боратов $Y_xR_ySc_z(BO_3)_4$, $(x+y+z=4)$ с $R = Ce, Pr$ и Nd [14]. Эти фазы синтезированы в порошке, а для Pr и Nd выращены объемные кристаллы высокого оптического качества с использованием в качестве растворителя $LiBO_2-LiF$ [15]. Составы выращенных кристаллов близки к формулам $Y_{0.10}Pr_{0.93}Sc_{2.96}(BO_3)_4$ и $Y_{0.18}Nd_{0.87}Sc_{2.95}(BO_3)_4$ и имеют небольшие вариации состава.

С целью продолжения иттрий-скандиевого ряда нами синтезированы новые соединения $Y_xLn_ySc_z(BO_3)_4$ для 10 лантаноидов ряда $Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$. Исходные компоненты, как и для синтеза Ce, Nd, Pr иттрий-скандиевых боратов данного ряда в работе [14], брались в соотношении $Y_2O_3 : Ln_2O_3 : Sc_2O_3 : HBO_2 = 1 : 1 : 4 : 6$. Из расшифровки рентгенограмм следует, что все 10 полученных соединений представляют собой твердые растворы на основе бората скандия и изоструктурны $ScBO_3$ [16], т.е. кристаллизуются в тригональной сингонии с центросимметричной пространственной группой $R\bar{3}c$. Следовательно, более правильно представить кристаллохимическую формулу новых соединений в виде $Ln_{0.17}Y_{0.17}Sc_{0.66}BO_3$. Данный результат нельзя считать неожиданным, поскольку известно, что при активировании бората скандия Eu, Gd, Tb и Dy [17], а также Y [18] кальцитовая структура сохранялась. Вместе с тем для $Sm_xSc_{1-x}BO_3$ в [13, 19] приводится возможность образования хантитоподобной структуры.

Установлен немонотонный характер изменения параметров элементарной ячейки для $Ln_{0.17}Y_{0.17}Sc_{0.66}BO_3$ соединений: при переходе от Er к Ho , т.е. при превышении ионного радиуса иттрия происходит скачок в изменении параметров элементарной ячейки.



Немонотонный характер изменения параметров элементарной ячейки в ряду $Ln_{0.17}Y_{0.17}Sc_{0.66}BO_3$.

Исследование Рамановских спектров полученных соединений вкупе с известными позволяет установить некоторые тенденции (закономерности) формирования структур трехкатионных скандоборатов, степень их разупорядочивания [13].

Работа выполняется в соответствии с госзаданием по проекту № 0330-2016-0008

Литература

1. He M., Wang G., Lin Zh. et al. // Mater. Res. Innovations. 1999. Vol. 2, № 6. P. 345.
2. Wang G., He M., Chen W. et al. // Mater. Res. Innovations. 1999. Vol. 2, № 6. P. 341.
3. Федорова М.В., Кононова Н.Г., Кох А.Е., Шевченко В.С. // Неорган. материалы. 2013. Т. 49, № 5. С. 505.
4. Li Y., Aka G., Kahn-Harari A., Vivien D. // J. Mater. Res. 2001. Vol. 16, № 1. P. 38.
5. Xu X., Wang Sh., Ye N. // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 481. P. 664.

6. Maczka M., Pietraszko A., Hanuza J., Majchrowski A. // J. Raman Spectrosc. 2010. Vol. 41. P. 1297.
7. Xu X., Ye N. // J. Crystal Growth. 2011. Vol. 324. P. 304.
8. Gheorghe L., Khaled F., Achim A. et al. // Cryst. Growth Des. 2016. Vol. 16, № 6. P. 3473.
9. Ye N., Stone-Sundberg J.L., Hruschka M.A., et al // Chem. Mater. 2005. Vol. 17(10). P. 2687.
10. Ye N., Zhang Y., Chen W. et al // J. Crystal Growth. 2006. Vol. 292, № 2. P. 464.
11. Li W., Huang L., Zhang G., Ye N. // J. Crystal Growth. 2007. Vol. 307. P. 405.
12. Кузьмин О.В., Кузьмичева Г.М., Кutowой С.А. и др. // Квантовая электроника. 1998. Т. 25. С. 53.
13. Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б., Новиков С.Г. и др. // Журн. неорган. хим. 1999. Т. 44, № 3. С. 352.
14. Кох А.Е., Кононова Н.Г., Федорова М.В. и др. // Докл. АН. 2012. Т. 443, № 5. С. 567.
15. Kokh A.E., Kuznezov A.B., Pestryakov E.V. et al // Cryst. Res. Technol. 2017. Vol. 52. P. 1600371.
16. Воротынов А.М., Овчинников С.Г., Руденко В.В., Воротынова О.В. // Журн. эксперимент. и теор. физики. 2016. Т. 149, № 4. С. 848.
17. Кузьмичева Г.М., Рыбаков В.Б., Кutowой С.А. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45, № 6. С. 990.
18. Шмытько И.М., Кирякин И.Н., Струкова Г.К. // Физика тв. тела. 2011. Т. 53, № 2. С. 353.
19. Могунов И.Р., Воеводская С.В., Журнова А.П. и др. // Неорган. материалы. 1985. Т. 21. С. 1532.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Н. А. Кочетова, Е. С. Матвеев, И. В. Алябышева, И. Е. Анимица

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург

e-mail: Nadezhda.Kochetova@urfu.ru

Развитие водородной энергетики в качестве альтернативы традиционному ископаемому топливу ставит конкретные задачи перед химическим материаловедением. Так, последние десятилетия ведется активный поиск твердых электролитов с протонной проводимостью, которые могут быть использованы для ряда электрохимических приложений, в частности, в качестве мембран топливных элементов, компонентов газовых сенсоров и приборов дозированной подачи газов. Помимо высоких значений протонной проводимости в требуемой области температур такие материалы должны характеризоваться высокой химической стабильностью и механической прочностью.

Для высоко- и среднетемпературных устройств разрабатываются электролиты на основе сложных оксидов, относящихся преимущественно к классу перовскитоподобных структур, для которых характерно появление протонных дефектов и протонной проводимости в результате взаимодействия с водород- или водосодержащей газовой фазой. В качестве одного из подходов улучшения свойств известных оксидных матриц выступает гетерогенное допирование, то есть создание на их основе композиционных материалов.

В настоящей работе исследованы свойства композиционных электролитов на основе квазибинарных эвтектических систем: $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-Ba}_2\text{InNbO}_6$, полученные методом *in situ*, то есть при одновременном твердофазном синтезе компонентов композита. Основная фаза – индат бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – хорошо изученный кислородно-ионный и протонный проводник, характеризующийся, однако, довольно низкими значениями проводимости из-за упорядочения дефектов при структурном переходе «перовскит – браунмиллерит» [1, 2]. Введение гетерогенного допанта (низкопроводящих фаз $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$ или $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$) в количествах ~ 30 мол. % с последующей обработкой композитов на температуре 1400°C, что выше температур эвтектики обеих систем, приводит к улучшению электротранспортных характеристик образцов. Так, общая проводимость (Elins Z-1000P, ООО «Элинс», Россия, $f = 1\text{-}10^6$ Гц, $T = 200\text{-}950^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}\text{-}2 \cdot 10^{-2}$ атм., $p_{\text{O}_2} = 10^{-10}\text{-}0.67$ атм.) при различных значениях влажности возрастает на 0.5–2 порядка величины по сравнению с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$; при этом структурный переход, характерный для основной фазы, смещается в низкотемпературную область, либо исчезает совсем. Причина

композиционного эффекта связана с особым характером микроструктуры образцов, формирующейся в ходе кристаллизации эвтектики.

Композиционные образцы сохраняют способность к внедрению воды по диссоциативному механизму (NETZSCH, STA 409 PC Luxx, Германия), при температурах ниже 500°C и парциальном давлении паров воды $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.02$ атм. вклад протонного переноса становится доминирующим. Значения протонной проводимости для образца с 30 мол. % $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ в данных условиях составляет $\sim 10^{-3}$ См/см. Установлено, что зависимости электропроводности композитов от $p_{\text{H}_2\text{O}}$ в области 400–500°C носят линейный характер, при длительной многодневной выдержке электрические характеристики остаются стабильными, наблюдается их хорошая обратимость при увеличении/уменьшении $p_{\text{H}_2\text{O}}$ и относительно малые времена отклика, что показывает потенциальную перспективность применения композитов как функциональных материалов в датчиках влажности резистивного типа.

Таким образом, в работе показана перспективность создания композиционных протонных электролитов на основе сложнооксидных систем эвтектического типа.

Литература

1. Zhang G.B., Smyth D.M. // Solid State Ionics. 1995. Vol. 82. P. 153.
2. Fisher W., Reck G., Schober T. // Solid State Ionics. 1999. Vol. 116. P. 211.

ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ LiCoPO_4 С ЛИТИЙПРОВОДЯЩИМ ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Г. Б. Куншина, С. В. Аксенова, И. В. Бочарова

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
ФИЦ Кольского НЦ РАН, Апатиты
e-mail: kunshina@chemy.kolasc.net.ru*

В последнее время большое внимание уделяется созданию новых электродных материалов для литий-ионных источников тока (ЛИИ), в том числе, композитных электродов [1].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании устойчивости двойного фосфата лития-кобальта LiCoPO_4 в контакте с литийпроводящим твердым электролитом состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) и возможности получения модифицированных электродных материалов на основе LiCoPO_4 с высокой ионной проводимостью при комнатной температуре.

Фазовый состав твердого электролита LAGP и LiCoPO_4 определяли с использованием дифрактометра ДРОН-2 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Проводимость по иону Li^+ в композитах измеряли методом спектроскопии электрохимического импеданса в диапазоне частот 10^3 – $2 \cdot 10^6$ Гц импедансметром Z-2000 в ячейке зажимной конструкции.

Монофазные порошки LAGP получали из жидкофазного прекурсора [2]. В качестве германийсодержащего компонента растворением GeO_2 в концентрированном растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ приготовили германошавелевую кислоту $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. К устойчивому раствору $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ добавляли при перемешивании в соответствии со стехиометрией водные растворы $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Коллективный раствор нагревали в муфельной печи МИМП-3П. В ходе выпаривания при температуре 300°C сиропообразный раствор разлагался с образованием вспененной массы, что обусловлено разложением оксалатов. Экзотермический пик на кривой ДТА при 607°C является результатом кристаллизации.

Монофазные порошки LiCoPO_4 стехиометрического состава получены золь-гель методом синтеза из водных растворов [3]. В основе метода лежит формирование гидратированного прекурсора состава $\text{CoHPO}_4 \cdot \text{aq}$. Протоны гидрофосфат-иона в таком прекуроре обладают повышенной подвижностью и способны к замещению на катионы лития с образованием $\text{LiCoPO}_4 \cdot \text{aq}$. Термическая обработка гидратированного двойного ортофосфата кобальта (II) и лития состава $\text{LiCoPO}_4 \cdot \text{aq}$ приводит к дегидратации и образованию при температуре 200–300°C рентгеноаморфного порошка, экзотермический эффект кристаллизации которого наблюдается при 505–535°C.

Далее были получены и изучены композиты $\text{LiCoPO}_4/\text{LAGP}$ различного состава. После нагревания при 750°C на воздухе в течение 1 ч механической смеси кристаллических LiCoPO_4 и LAGP (в соотношении 1 : 1) в виде прессованной таблетки на рентгенограммах не обнаружено никаких дополнительных пиков, помимо дифракционных рефлексов, относящихся к исходным LiCoPO_4 и LAGP . Эти результаты указывают на то, что оба соединения сохраняют свой фазовый состав без изменений после температурной обработки при 750°C . Таким образом, установлена оптимальная температура, при которой не происходит взаимодействия исходных компонентов. В соответствии со спектрами электрохимического импеданса в композитах $\text{LiCoPO}_4/\text{LAGP}$ по мере увеличения содержания электролита на 2–3 порядка повышается значение общей ионной проводимости по сравнению с проводимостью исходного LiCoPO_4 , что позволяет рассматривать композиты в качестве перспективных катодных материалов для ЛИА.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Арктика – научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития».

Литература

1. Delaizir G., Viallet V., Aboulaich A. et al. // Adv. Funct. Mater. 2012. Vol. 22. P. 2140.
2. Кунишина Г.Б., Бочарова И.В., Локишин Э.П. // Неорг. матер. 2016. Т. 52, № 3. С. 320.
3. Иваненко В.И., Аксенова С.В., Локишин Э.П. и др. // Труды Кольского НЦ РАН. 2015. № 31. С. 354.

СЕРЕБРО- И НАТРИЙСОДЕРЖАЩИЕ НАСИКОНОПОДОБНЫЕ ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ И ВОЛЬФРАМАТЫ

И. Ю. Котова^{1,2}

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

² Бурятский государственный университет, Улан-Удэ
e-mail: ikotova@binm.ru

Одними из наиболее перспективных материалов для натрий- и литийпроводящих твердых электролитов являются оксидные суперионные проводники типа NASICON, структуры которых построены из связанных по вершинам RO_6 -октаэдров и XO_4 -тетраэдров ($X = \text{Si}, \text{P}, \text{As}$) [1].

Натрийсодержащие фазы типа NASICON широко представлены и среди тройных молибдатов с двух- и трехзарядными катионами [2, 3]. Их серебросодержащие аналоги $\text{Ag}_{1-x}\text{A}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ обнаружены нами в системах $\text{Ag}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4\text{--R}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($A = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}$; $R = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{In}$). Строение этой группы тройных молибдатов определено в результате рентгеноструктурного анализа монокристалла $\text{Ag}_{0.73}(\text{Mg}_{0.73}\text{Fe}_{1.27})(\text{MoO}_4)_3$ [4]. Для ряда фаз проведены электрофизические исследования и установлено, что электропроводность $M_{1-x}\text{A}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ в высокотемпературной области достигает величины $10^{-3}\text{--}10^{-2}\text{ См/см}^{-1}$, и ионная проводимость возрастает с увеличением числа мобильных ионов серебра (натрия).

Получение ромбоэдрических фаз в молибдатных системах предполагало существование подобных им соединений в системах с участием вольфрама. Для проверки этого предположения были предприняты попытки синтеза тройных вольфраматов $M_{1-x}\text{A}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$ путем твердофазного взаимодействия смесей $M_2\text{WO}_4$, AWO_4 , $\text{R}_2(\text{WO}_4)_3$ ($M = \text{Ag}$; $A = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}$; $R = \text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$; $M = \text{Na}$; $A = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}$; $R = \text{Sc}, \text{In}$). Положительный результат достигнут в случае $M = \text{Ag}, \text{Na}$; $A = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Mn}$; $R = \text{Sc}$; $M = \text{Ag}, \text{Na}$; $A = \text{Mg}$; $R = \text{In}, \text{Al}$. Установлено, что возможность образования $M_{1-x}\text{A}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{WO}_4)_3$ и протяженность их области гомогенности зависят от природы как двух-, так и трехзарядного катиона. Наибольшим интервалом однородности обладают магнийсодержащие фазы. Надо отметить, что в молибдатных системах области существования насиконоподобных фаз больше, чем в вольфраматных.

Кристаллографические характеристики некоторых тройных молибдатов и вольфраматов со структурой NASICON приведены в таблице.

Кристаллографические характеристики некоторых фаз $M_{1-x}Mg_xR_{1+x}(ЭО_4)_3$ ($M = Ag, Na; Э = Mo, W$) со структурой NASICON

Соединение	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
$AgMgAl(MoO_4)_3$	9.2320(16)	22.800(4)	1682.9
$Ag_{0.5}Mg_{0.5}Al_{1.5}(MoO_4)_3$	9.1430(16)	22.817(3)	1651.8
$AgMgSc(MoO_4)_3$	9.4890(3)	23.221(2)	1810.7
$Ag_{0.5}Mg_{0.5}Sc_{1.5}(MoO_4)_3$	9.5119(8)	23.491(3)	1840.6
$Ag_{0.9}Mg_{0.9}Cr_{1.1}(MoO_4)_3$	9.3053(20)	22.919(3)	1718.7
$Ag_{0.5}Mg_{0.5}Cr_{1.5}(MoO_4)_3$	9.2405(24)	23.033(5)	1703.3
$Na_{0.9}Mg_{0.9}Sc_{1.1}(WO_4)_3$	9.5150(3)	23.256(5)	1823.5
$Na_{0.4}Mg_{0.4}Sc_{1.6}(WO_4)_3$	9.5392(9)	23.803(3)	1875.8
$AgMgSc(WO_4)_3$	9.5250(13)	23.458(3)	1843.1
$Ag_{0.5}Mg_{0.5}Sc_{1.5}(WO_4)_3$	9.5466(10)	23.678(3)	1868.8
$Ag_{0.9}Mg_{0.9}Al_{1.1}(WO_4)_3$	9.1636(20)	22.840(4)	1660.9
$Ag_{0.5}Mg_{0.5}Al_{1.5}(WO_4)_3$	9.1402(8)	22.8781(14)	1655.25

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 16-03-00510, 17-03-00333).

Литература

1. Лазорьяк Б.И. // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 4. С. 307.
2. Лазорьяк Б.И., Ефремов В.А. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32, № 3. С. 652.
3. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. 297 с.
4. Котова И.Ю., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Хайкина Е.Г. // Матер. Всерос. науч. конф. с межд. участием «III Байкальский материаловедческий форум». Ч. 1. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. С. 74.
5. Shannon R.D. // Acta Crystallogr. 1976. Part A. Vol. 32, № 5. P. 751.

ПОЛИИМИДЫ И ПОЛИАМИДЫ С БОКОВЫМИ СУЛЬФОКИСЛОТНЫМИ ГРУППАМИ: СИНТЕЗ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА

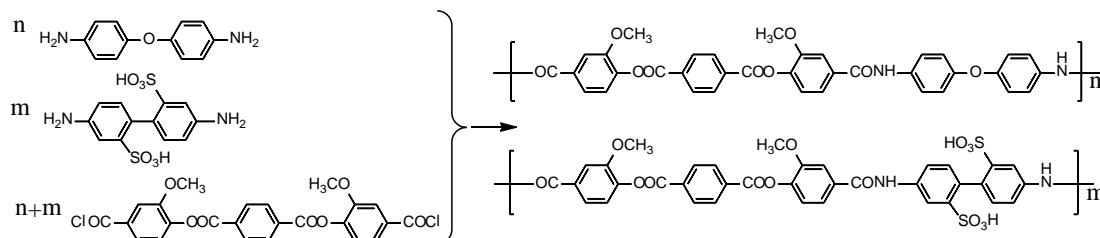
Е. Л. Краснопева^{1,2}, И. В. Подешво¹, М. Я. Гойхман¹, И. В. Гофман¹, А. Г. Иванова²,
О. А. Загребельный², О. А. Шилова², А. В. Якиманский¹

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

² Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

E-mail: opeeve@gmail.com

С помощью низкотемпературной поликонденсации дихлорангидрида терефталоил-бис(3-метокси-4-гидрокси)бензойной кислоты со смесью 2,2'-бензидин-дисульфоновой кислоты (от 10 до 50 мол. %) и 4,4'-диаминодифенилового эфира (от 90 до 50 мол. %) в N-метил-2-пирролидоне синтезированы новые сополиамиды с боковыми сульфокислотными группами.

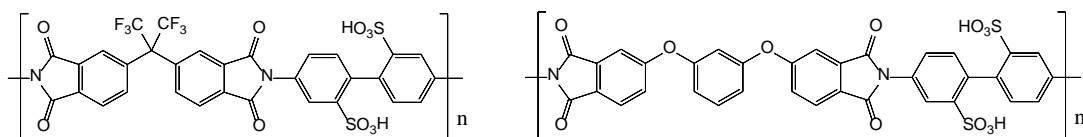


Механические испытания пленок сополиамидов показали значительный рост модуля упругости с увеличением содержания звеньев 2,2'-бензидин-дисульфоновой кислоты.

Протонная проводимость синтезированных сополиамидов падает с ростом содержания звеньев 2,2'-бензидин-дисульфоновой кислоты. Наибольшее значение протонной проводимости ($6 \cdot 10^{-5}$ См/см) получено для сополиамида с 10 мол. % 2,2'-бензидин-дисульфоновой кислоты,

что, возможно, связано с понижением подвижности полимерных цепей с возрастанием числа межмакромолекулярных водородных связей.

Также синтезированы новые полиимиды, содержащие сульфокислотные группы.



Для этого проводили высокотемпературную поликонденсацию в растворе N-метил-2-пирролидона между 2,2'-бензидин-дисульфоновой кислотой и (2,2-гексафтор-изопропилиден)дифталевым диангидридом или диангидридом 3,3',4,4'-(1,3-дифеноксibenзол)-тетракарбонической кислоты. Строение полимеров доказано методами ^1H ЯМР- и ИК-спектроскопии. На основе синтезированных полиимидов получены прочные самонесущие пленки, потенциально перспективные в качестве полимерных протон-проводящих мембран.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В КОМПОЗИТАХ МАЛОСЛОЙНЫЙ ГРАФЕН – ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛ

В. А. Кузнецов ^{1,2}, Б. Ч. Холхоев ³, В. Г. Макотченко ¹,
А. И. Романенко ¹, А. С. Бердинский ², В. Ф. Бурдуковский ³, В. Е. Федоров ¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный технический университет

³ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

e-mail: vitalii.a.kuznetsov@gmail.com

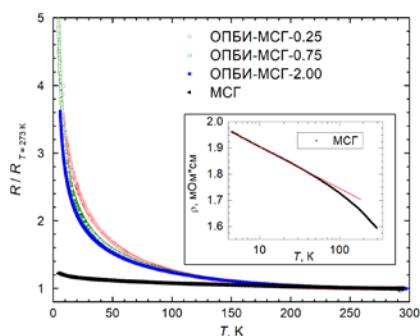
В последние десятилетия возрос интерес к созданию новых композиционных материалов на основе полимеров. Этот интерес обусловлен возможностью улучшать, а в некоторых случаях получать новые функциональные свойства по сравнению со свойствами самого полимера и используемого наполнителя. Так, использование добавок различной природы может приводить к улучшению ряда функциональных свойств полимеров, таких как термостабильность, химическая и влагоустойчивость, повышенные сенсорные и механические свойства. В последнее время внимание большого количества исследователей привлекают композиционные материалы на основе диэлектрических полимеров с электропроводящими добавками. В качестве добавок широкое распространение находят углеродные материалы, такие как сажа, нанотрубки, нанопластины графита. Перспектива создания и исследования новых функциональных композиционных материалов обусловлена возможностью их использования на практике в областях, в которых традиционные подходы неприменимы. К одним из таких направлений можно отнести гибкую электронику. В числе большого количества работ по данному направлению занимают значимое место работы, посвященные созданию тензорезисторов на основе проводящих композитов. В качестве примера можно привести обзор [1]. Из данного обзора видно, что в качестве полимерных матриц на сегодняшний день был использован широкий ряд полимеров. В той же работе использовался один из представителей полибензимидазолов поли-2,2'-п-оксидифенилен-5,5'-бисдибензимидазол-оксид (ОПБИ). Интерес к полибензимидазолу обусловлен его выдающимися по сравнению с остальными полимерами механическими и температурными эксплуатационными характеристиками. В качестве проводящего наполнителя был выбран малослойный графен (МСГ). Его применение интересно тем, что по оригинальной методике можно синтезировать образцы со степенью расщепления до 3–4 нм, что позволяет получать дисперсии графена в широком ряде растворителей. Неотъемлемой частью изучения функциональных свойств новых материалов для электроники практически всегда является исследование в них электронного транспорта. Это обусловлено тем, что знания о механизмах проводимости в материале может давать более глубокое понимание природы тех или иных эффектов, которые будут использованы на практике. На настоящий момент авторами данной работы уже были проведены первые эксперименты по исследованию тензорезистивного эффекта

в таких композитах [2], поэтому исследование электронного транспорта в них является логическим продолжением изучения перспектив их использования на практике.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию электронного транспорта в композитах на основе полимерной матрицы ОПБИ с проводящим наполнителем МСГ путем измерения температурных зависимостей их электросопротивлений в диапазоне температур от комнатной вниз до 4.2 К. Также была измерена температурная зависимость электросопротивления объемного образца МСГ, полученного его прессованием. ОПБИ был получен высокотемпературной поликонденсацией 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и 4,4'-окси-бис-(бензойной кислоты) в реагенте Итона по методике, описанной в работе [3]. В качестве предшественника МСГ служило интеркалированное соединение фторированного графита с трифторидом хлора идеализированного состава $C_2F \cdot xClF_3$. МСГ получен термическим разложением предшественника в режиме термоудара при температуре 800°C в кварцевой трубке. Дисперсии МСГ получались путем диспергирования необходимого количества МСГ в 2% растворе ОПБИ в N-метил-2-пирролидоне. Далее дисперсии выливались на стеклянные подложки и высушивались. Таким образом получены пленки толщиной порядка 50 мкм с массовыми концентрациями МСГ 0.25, 0.75 и 2.00%. Из пленок вырезались прямоугольные образцы, электрические контакты к образцам выполнялись серебряной пастой DOTE D500. В качестве подводящих проводников использовались тонкие медные проволоки. Электросопротивление измерялось по стандартной четырехконтактной методике. Измерения проводились в транспортном сосуде Дьюара, в качестве теплообменного газа использован гелий. Значения удельных сопротивлений композитов при комнатной температуре приведены в таблице. Измеренные температурные зависимости электросопротивления приведены на рисунке. Из полученных зависимостей видно, что сопротивление с температурой меняется слабо, до температуры 4.2 К изменяется для всех образцов меньше, чем на порядок. На вставке к рисунку приведена температурная зависимость удельного сопротивления объемного МСГ, и из этой зависимости видно, что сопротивление не выходит на плато при понижении температуры, как это было бы в случае идеального графита. При этом в приведенном полулогарифмическом масштабе по температуре зависимость ниже 30 К спрямляется, что характерно для неидеального графита при влиянии квантовых поправок к проводимости. Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что электронный транспорт в частицах МСГ аналогичен транспорту в полуметаллическом графите с влиянием квантовых поправок к проводимости. И из этого следует, что электронный транспорт в самих композитах ограничен диэлектрическими прослойками между частицами МСГ.

Значения удельных сопротивлений пленочных композитов ОПБИ-МСГ при $T = 293$ К

Образец	ОПБИ-МСГ-0.25	ОПБИ-МСГ-0.75	ОПБИ-МСГ-2.00	МСГ
ρ , Ом·см	270 000	2 300	200	0.0016



Зависимость электросопротивления, нормированного на электросопротивление при $T = 273$ К, пленочных композитов ОПБИ-МСГ и объемного прессованного образца МСГ от температуры. На легенде числами указаны массовые концентрации МСГ, выраженные в %.

В области комнатной температуры зависимости для всех образцов практически линейные, при этом температурный коэффициент сопротивления (ТКС) композитов для всех образцов близок и составляет около -0.0004 К⁻¹. Полученное значение ТКС больше ТКС промышленно выпускаемых металлических тензорезисторов, но при этом меньше ТКС полупроводниковых. Линейность температурной зависимости электросопротивления тензорезисторов является немаловажным параметром с точки зрения их практического применения, так же, как и величина ТКС (чем она меньше, тем лучше). Коэффициент тензочувствительности K , как один из наиболее

важных параметров тензорезистивного эффекта, данных композитов одинаков в рамках погрешности и составляет в среднем порядка 15, что меньше K полупроводниковых тензорезисторов, но больше, чем K металлических.

Таким образом, композиты ОПБИ-МСГ следует рассматривать как перспективные материалы с точки зрения дальнейшего их изучения и применения на практике.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 14-13-00674).

Литература

1. Yu X. W., Cheng H. H., Zhang M. et al. // Nat. Rev. Mater. 2017. Vol. 2, P. 13.
2. Kuznetsov V.A., Kholkhoev B.C., Stefanyuk A.Y. et al. // MIPRO 2017. Opatija, Croatia, 22–26 May 2017. Opatija, Croatia: Croatian Society for Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics – MIPRO, 2017. P. 27.
3. Ueda M., Sato M., Mochizuki A. // Macromol. 1985. Vol. 18. P. 2723.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИОНОВ Er^{3+} В КРИСТАЛЛАХ $\text{Li}_3\text{BaCaGd}_3(\text{MoO}_4)_8: \text{Er}^{3+}$ ШЕЕЛИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ

Н. М. Кожевникова, С. Ю. Батуева

*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: nicas@binm.ru*

Молибдаты и вольфраматы со слоистыми шеелитоподобными кристаллическими структурами, активированные ионами редкоземельных элементов, перспективны в качестве лазерных, люминесцентных материалов, твердых электролитов [1–4]. В последние годы актуальна проблема создания многофункциональных люминофоров, обладающих интенсивной люминесценцией при УФ и антистоксовой люминесценцией при ИК возбуждении. Эффективным способом воздействия на люминесцентные свойства материалов является активация их ионами Er^{3+} , способными поглощать ИК-излучение и преобразовывать его в видимую антистоксовую люминесценцию [3–7].

Выращены кристаллы люминофора $\text{Li}_3\text{BaCaGd}_3(\text{MoO}_4)_8: \text{Er}^{3+}$ из раствора в расплаве Li_2MoO_4 (соотношение 1 : 4) методом Чохральского на установке НХ-620Н, разработанной в Институте неорганической химии СО РАН [2]. Предварительно методом твердофазного синтеза получены порошки Li_2MoO_4 , BaMoO_4 , CaMoO_4 , $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, используемые для приготовления растворов-расплавов. Молибдаты синтезировали из карбонатов Li_2CO_3 , BaCO_3 , CaCO_3 , триоксида молибдена MoO_3 , взятых в стехиометрическом соотношении. Содержание оксида эрбия в шихте составляло 3–6 мол. %. Продукты синтеза идентифицировали методами рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (CuK_α -излучение). Расчет рентгенограмм проводили с использованием программного комплекса «Тораз 4.2». Спектры люминесценции $\text{Li}_3\text{BaCaGd}_3(\text{MoO}_4)_8: \text{Er}^{3+}$ при УФ-возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм) получены на спектрофлуориметре СМ 2203 (Solar, Беларусь), источник излучения – ксеноновая дуговая лампа высокого давления ДКсШ 150-1М. Для возбуждения люминесценции в ИК-диапазоне использовали InGaAs лазерный диод, $\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм. Спектры люминесценции измерены на спектрометре Ocean Optics QE 65000.

При выращивании кристаллов $\text{Li}_3\text{BaCaGd}_3(\text{MoO}_4)_8: \text{Er}^{3+}$ из раствора-расплава на ориентированную затравку скорость вытягивания составляла 4–6 мм в сутки, изотермическая выдержка при 920°C – 80–90 часов при непрерывном перемешивании со скоростью 25–30 оборотов в минуту. Выращены кристаллы высокого оптического качества размером $15 \times 15 \times 20$ мм, ориентированные вдоль [001].

Рентгенограммы $\text{Li}_3\text{BaCaGd}_3(\text{MoO}_4)_8$ проявляли сходство в положениях и интенсивностях рефлексов с $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$, что подтвердило их принадлежность к структурному типу моноклинно искаженного шеелита, пр. гр. $C2/c$, $Z = 2$. В структуре $\text{Li}_3\text{BaCaGd}_3(\text{MoO}_4)_8$ реализуются сотоподобные слои из R -восьмивершинников, к обеим сторонам слоя присоединяются Мо-тетраэдры через общие кислородные вершины. Атомы лития занимают различные кристаллографические позиции, треть атомов лития статистически располагается по позициям редкоземельного элемента с $KЧ = 8$. Оставшиеся $2/3$ атомов лития локализованы

в частной позиции на оси второго порядка с октаэдрической координацией по кислороду. Атомы Ва и Са имеют координацию 10 и находятся между слоями, образованными полиэдрами Мо и РЗЭ [6]. Рентгенограмма $\text{Li}_3\text{BaCaGd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ проиндексирована в моноклинной сингонии с использованием данных монокристалла $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8$ [2] с параметрами: $a = 5.172(2)$, $b = 12.535(3)$, $c = 19.117(3)$ Å, $\beta = 91.52(1)^\circ$.

Плавится люминофор $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Gd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ инконгруэнтно при 960°C .

Эффективным способом воздействия на люминесцентные свойства материалов является активация их ионами Er^{3+} , способными поглощать ИК-излучение и преобразовывать его в видимую антистоксовую люминесценцию.

Спектральный состав стационарной люминесценции $\text{Li}_3\text{BaCaGd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ при $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм определяется полосами, соответствующими оптическим переходам в ионах Er^{3+} .

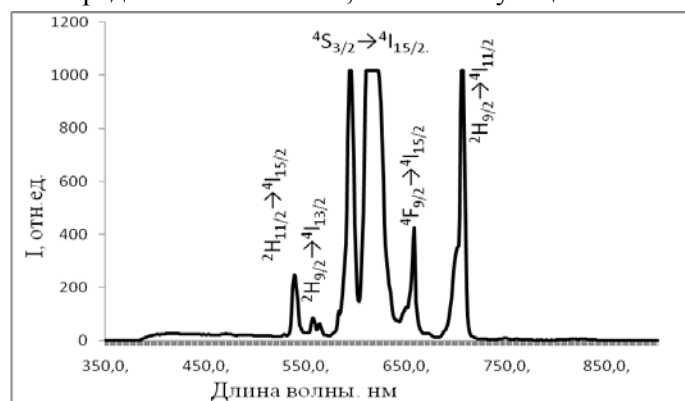


Рис. 1. Спектр люминесценции кристалла $\text{Li}_3\text{BaCaGd}_{2.85}\text{Er}_{0.15}(\text{MoO}_4)_8$, $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм.

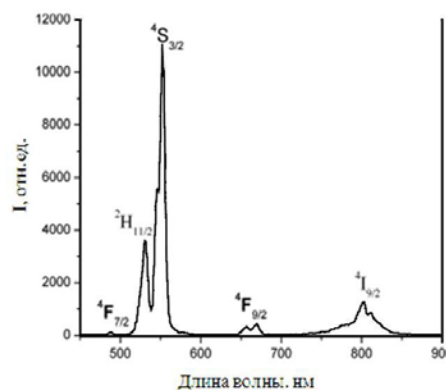


Рис. 2. Спектр люминесценции кристалла $\text{Li}_3\text{BaCaGd}_{2.85}\text{Er}_{0.15}(\text{MoO}_4)_8$, $\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм.

Увеличение содержания Er^{3+} до 5 мол. % приводит к появлению нескольких групп узких эрбиевых полос излучения в зеленой (535–610 нм) и красной (660–705 нм) областях видимого спектра. Наиболее простую и четко выраженную структуру имеют полосы излучения в областях 590–610 нм, соответствующие переходу $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. $\text{Li}_3\text{BaCaGd}_3(\text{MoO}_4)_8:\text{Er}^{3+}$ обладает эффективной антистоксовой люминесценцией в видимой области при возбуждении ИК-излучением. Происхождение наблюдаемых полос при возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 977$ нм) в спектрах антистоксовой люминесценции могут быть объяснены следующим образом. В соответствии с известной схемой [4–7] после двухстадийного последовательного возбуждения ионов Er^{3+} до уровня $^4\text{F}_{7/2}$ в результате безызлучательных релаксаций происходит заселение возбужденных $^4\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$ уровней, что приводит к антистоксовой люминесценции в области 530–850 нм. На рис. 2 показан спектр антистоксовой люминесценции от 450 до 850 нм. Наблюдаются 4 интенсивные полосы около 530, 550, 660, 800 нм.

Две полосы 530 и 550 нм соответствуют переходам $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в ионах Er^{3+} . Излучение при 660 нм обусловлено переходом $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, при 800 нм – переходу $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Слабая полоса при 490 нм связана с переходом $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Характерной чертой Er^{3+} является узость полос люминесценции. В процессе возбуждения антистоксовой люминесценции обычно происходит последовательное поглощение двух ИК-фотонов с одинаковой энергией, дающее последовательность переходов электрона $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ и $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$. При переходе с высоколежащих уровней энергии может происходить видимая люминесценция. Характер спектров обусловлен влиянием кристаллической решетки матрицы на шарковскую структуру основного и возбужденного уровней иона-активатора.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 0339-2016-007).

Литература

1. Каминский А.А. Спектроскопия кристаллов. М. Наука. 1975. 255 с.
2. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета. 200. 298 с.
3. Манаширов О.Я., Сатаров Д.К., Смирнов В.Б. и др. // Неорган. материалы. 1993. Т. 29, № 10. С. 1322.
4. Озель Ф.Е. // ТИИЭР. 1973. Т. 61, № 6. С. 87.

5. Казарян А.К., Тимофеев Ю.Р., Фок М.В. // Труды ФИАН. 1986. Т. 175. С. 4.
6. Клевцова Р.Ф., Васильев А.Д., Глинская Л.А. и др. // Журн. структ. химии. 1992. Т. 33, № 3. С. 126.
7. Васильев Я.В., Боровлёв Ю.А., Галашиов Е.Н. и др. // Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применение. Харьков: ИСМА, 2011, С.119–180.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ 3d-МЕТАЛЛОВ

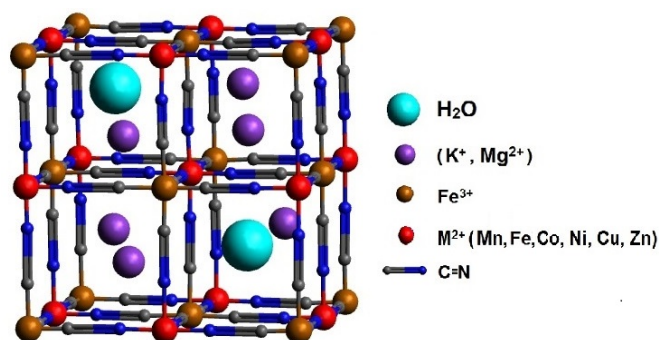
А. В. Лаптенкова, А. А. Селютин

Санкт-Петербургский государственный университет

e-mail: laptenkova15@gmail.com

Цианидные комплексы 3d-металлов изучаются на протяжении долгого времени, но за последнее десятилетие внимание ученых к ним особенно возросло из-за широких возможностей их применения в электрохимии в качестве катодных материалов [1]. Наибольший интерес представляют ферроцианидные комплексы переходных металлов из-за высокой устойчивости ферроцианидного аниона и положительного значения величины восстановительного потенциала.

Особенности строения ферроцианидных комплексов 3d-металлов делают перспективным их использование в роли катодных материалов для водных аккумуляторов [2, 3]. Кубическая структура большинства комплексов позволяет катионам щелочных и щелочноземельных металлов замещать 3d-элементы и обратимо интеркалировать в полость решетки (рис.).



Кристаллическая решетка ферроцианидных комплексов 3d-металлов.

В рамках данной работы был получен ряд новых ферроцианидов переходных металлов, допированных ионами магния. Предполагается, что введение в состав комплексов ионов магния благоприятно отразится на электрохимическом поведении катодных материалов.

Химический анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой позволил определить качественный и количественный элементный состав синтезированных комплексов. ТГА показал наличие молекул воды в кристаллической структуре. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА с использованием методики обсчета по Ритвельду. Было установлено, что размеры кристаллитов не превышают 100 нм. Методом сканирующей электронной микроскопии изучен внешний вид кристаллитов, возможность срастания частиц в агломераты. Особенности электрохимического поведения полученных катодных материалов на основе комплексов исследованы гальваностатическими и вольтамперметрическими методами.

По этим причинам возможно большое число кристаллических структурных аналогов с различными катионами. Варьируя состав комплексов, можно управлять их свойствами, что отразится на характеристиках катодных материалов, созданных на основе этих соединений. Состав ферроцианидов переходных металлов зависит не только от концентраций исходных веществ, но и от условий синтеза [4].

Литература

1. Gupta T., Kim A., Phadke S. et al. // J. Power Sources. 2016. Vol. 305. P. 22.
2. Pasta M., Wessells C., Huggins R., Cui Y. // Nature Communications. 2012. Vol. 3. P. 1149.
3. Wessells C., Peddada S., McDowell M. et al. // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159, № 2. A98.
4. Wang L., Lu Y., Liu J., Xu M. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2013. Vol. 52. P. 1964.

ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС В ДВОЙНЫХ ВАНАДАТАХ $\text{Na}_3R(\text{VO}_4)_2$ ($R = \text{Nd}, \text{Er}$)

О. Н. Леонидова, А. А. Марков, И. А. Леонидов
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
e-mail: olga@ihim.uran.ru

Сложные оксидные соединения $\text{Na}_3R(\text{VO}_4)_2$, где $R = \text{Y}, \text{PЗЭ}$, известны как оптические материалы [1]. В $\text{Na}_3R(\text{VO}_4)_2$ каркас структуры образуют ванадиевые тетраэдры, между которыми размещаются катионы R^{3+} и Na^+ . Кроме того, в структуре имеются незаполненные междоузлия между позициями натрия, что позволяет рассматривать эти соединения как перспективные матрицы для катионного переноса. В настоящей работе изучено влияние температуры на электропроводность и термическое расширение ванадатов $\text{Na}_3R(\text{VO}_4)_2$ ($R = \text{Nd}, \text{Er}$).

Образцы $\text{Na}_3\text{Er}(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{VO}_4)_2$, полученные методом твердофазного синтеза, имеют моноклинную структуру с пространственными группами $P2/4$ и Cc , соответственно. Параметры элементарной ячейки у $\text{Na}_3\text{Er}(\text{VO}_4)_2$ составляют $a = 5.488$, $b = 9.723$, $c = 7.213 \text{ \AA}$, $\beta = 93.062^\circ$, у $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{VO}_4)_2$ – $a = 29.16$, $b = 5.56$, $c = 14.20 \text{ \AA}$, $\beta = 91.35^\circ$.

Температурные зависимости электропроводности ванадатов $\text{Na}_3R(\text{VO}_4)_2$ имеют активационный характер (рис. 1). Резкое повышение проводимости у $\text{Na}_3\text{Er}(\text{VO}_4)_2$ около 840°C обусловлено фазовым переходом из моноклинной ($P2/4$) в тригональную ($P\bar{3}m$) структуру типа глазерита [2]. Фазовый переход является причиной небольшого скачка на температурной зависимости относительного удлинения (рис. 2). В низкотемпературной фазе ионы Er^{3+} находятся в кислородных октаэдрах и отделены друг от друга ванадиевыми и натриевыми полиэдрами, поэтому перенос ионов эрбия маловероятен. Натриевые октаэдры и пирамиды связаны между собой обширными междоузлиями, поэтому становится возможным перенос ионов Na^+ по междоузельному механизму. В структуре глазерита натриевые полиэдры соединены между собой прямоугольными гранями, поэтому проводимость в результате фазового перехода увеличивается на 50 %, а энергия активации уменьшается от 1.2 эВ ($T < 830^\circ\text{C}$) до 0.8 эВ ($T > 860^\circ\text{C}$).

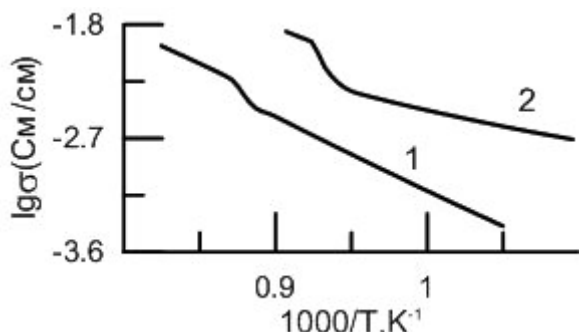


Рис. 1. Электропроводность $\text{Na}_3\text{Er}(\text{VO}_4)_2$ (1) и $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{VO}_4)_2$ (2).

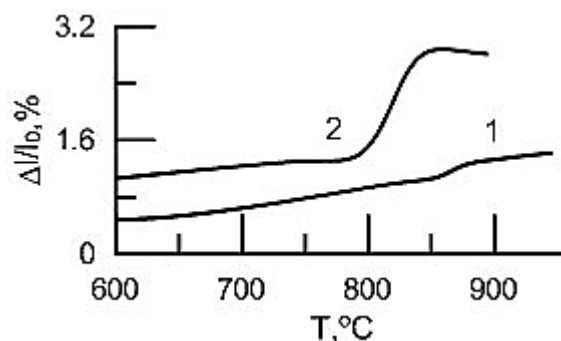


Рис. 2. Относительное удлинение $\text{Na}_3\text{Er}(\text{VO}_4)_2$ (1) и $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{VO}_4)_2$ (2).

Более высокая проводимость в $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{VO}_4)_2$ объясняется тем, что в структуре этого ванадата имеется девять неэквивалентных позиций натрия, тогда как у $\text{Na}_3\text{Er}(\text{VO}_4)_2$ таких позиций всего две. Большое число неэквивалентных позиций облегчает перенос натрия в $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{VO}_4)_2$, поэтому при низких температурах энергия активации (0.8 эВ) проводимости у $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{VO}_4)_2$ существенно ниже, чем у $\text{Na}_3\text{Er}(\text{VO}_4)_2$. В результате фазового перехода ($Cc \rightarrow P\bar{3}m$) происходит значительное расширение решетки $\text{Na}_3\text{Nd}(\text{VO}_4)_2$. Более рыхлая структура обеспечивает увеличение проводимости этого ванадата в 2.5 раза.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-08-00893).

Литература

1. Sobczyk M. // Optical Mater. 2013. Vol. 35. P. 852.
2. Vlasse M., Parent C., Salmon R. et al. // J. Solid State Chem. 1980. Vol. 35. P. 318.

ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ СОСТАВА $K_5RZr(MoO_4)_6$

А. В. Логвинова, Б. Г. Базаров, Ю. Л. Тушинова, Ж. Г. Базарова

Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

e-mail: Logvinova_Alexsandra@bk.ru

Методом «пересекающихся разрезов» изучено фазообразование в системах $K_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Zr(MoO_4)_2$ ($R = Al, Cr, Fe, In, La-Lu, Y, Bi$) в субсолидусной области 450–620°C. В системах выявлены квазибинарные разрезы, проведена триангуляция и установлено образование новых фаз состава $K_5RZr(MoO_4)_6$ (5:1:2) [1, 2].

Синтезированные молибдаты $K_5RZr(MoO_4)_6$ ($R = Al, Cr, Fe, In, Sc$) кристаллизуются в гексагональной сингонии, пр. гр. $R\bar{6}_3$, $Z = 2$, тройные молибдаты с лантаноидами – в тригональной сингонии, пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$. Определены кристаллографические и термические характеристики полученных фаз (табл.).

Параметры элементарных ячеек и термические характеристики тройных молибдатов состава $K_5RZr(MoO_4)_6$ ($Al, Cr, Fe, Sc, In; Ln = Dy-Lu, Y$)

Соединение	Параметры элементарной ячейки			$T_{ф.п.}, ^\circ C$	$T_{пл.}, ^\circ C$
	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$		
$K_5AlZr(MoO_4)_6$	10.016(3)	15.051(9)	1307.7(1)	468	698
$K_5CrZr(MoO_4)_6$	10.064(0)	15.065(0)	1321.6(0)	554	667
$K_5FeZr(MoO_4)_6$	10.088(1)	15.089(1)	1330.0(3)	587	710
$K_5ScZr(MoO_4)_6$	10.090(0)	15.109(0)	1332.2(0)	603	723
$K_5InZr(MoO_4)_6$	10.097(1)	15.110(7)	1334.1(7)	505	620
$K_5DyZr(MoO_4)_6$	10.7020(2)	37.972(1)	3766.4(2)	504	640
$K_5HoZr(MoO_4)_6$	10.6915(2)	37.953(1)	3757.1(1)	496	654
$K_5Yzr(MoO_4)_6$	10.6806(2)	37.925(1)	3746.8(2)	497	656
$K_5ErZr(MoO_4)_6$	10.6809(2)	37.921(9)	3746.5(1)	480	679
$K_5TmZr(MoO_4)_6$	10.6678(2)	37.913(1)	3736.6(2)	479	696
$K_5YbZr(MoO_4)_6$	10.6664(2)	37.874(1)	3731.8(2)	479	708
$K_5LuZr(MoO_4)_6$	10.6615(1)	37.875(6)	3728.4(1)	508	626

Исследованы электрофизические свойства тройных молибдатов. Диэлектрические параметры имеют аномалии в области фазового перехода. Показано, что данные тройные молибдаты обладают при температурах 450–600°C высокими значениями проводимости (например, в случае $K_5InZr(MoO_4)_6$ – порядка 10^{-2} См/см), сравнимыми с электропроводностью суперионных проводников.

Исследование выполнено в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН (проект № 339-2016-0007) и при частичной поддержке РФФИ (проект № 18-03-00557а).

Литература

1. Логвинова А.В., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г. // Неорган. материалы. 2017. Т. 53, № 12. С. 1318.
2. Bazarov B.G., Bazarova J.G., Tushinova Yu.L. et al. / J. Alloys Compd. 2017. Vol. 701. P. 750.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЫ $Co-TiO_2$, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

А. Н. Лукин¹, В. А. Логачева¹, Н. Н. Афонин², Л. Н. Никитин³

¹ Воронежский государственный университет

² Воронежский государственный педагогический университет

³ Воронежский государственный технический университет

e-mail: alukin@phys.vsu.ru

Одним из подходов, используемых для изменения оптических свойств TiO_2 , является легирование оксида титана ионами переходных металлов. Ионы металлов создают энергетические состояния в запрещенной зоне TiO_2 , которые могут вызывать светочувствительные переходы

при облучении в видимом диапазоне длин волн из-за возбуждения электрона из этого уровня энергии в зону проводимости TiO_2 . В связи с этим представляет большой практический интерес разработка методов модификации оптических свойств оксида титана. Целью работы было выявление образования сложных оксидов методом ИК-спектроскопии на поверхности и внутри пленочной системы Co-TiO_2 , полученной реактивным магнетронным распылением с последующим отжигом в вакууме.

В настоящей работе поликристаллические пленки оксида титана толщиной 200 нм в структуре рутила получали путем магнетронного распыления металлического титана на подложки монокристаллического кремния с последующим его термоокисидированием в потоке кислорода при атмосферном давлении при $T = 973$ К в течение 30 минут. Модифицировали оксид титана магнетронным распылением кобальта в плазме аргона при режимах: давление в камере $13.3 \cdot 10^{-2}$ Па, ток разряда 0.5 А, напряжение разряда 420 В, скорость распыления кобальта 1.13 нм/с; с последующим отжигом в вакууме при $T = 1073$ К в течение 30 минут. Толщина пленки кобальта задавалась временем распыления и составляла 100 нм. Для исследования образования сложных оксидов в пленочной системе $\text{Co-TiO}_2/\text{Si}$ был использован метод ИК-спектроскопии. Измерение спектров отражения-поглощения (RAS) и нарушенного полного внутреннего отражения (ATR) пленочной системы проводилось на инфракрасном Фурье спектрометре Vertex-70 фирмы Брукер (Германия).

Спектры RAS пленочных образцов после магнетронного распыления кобальта на оксид титана не имели характерных полос поглощения и проявляли металлический характер проводимости. Методом РФА (дифрактометр ARL X'TRA) обнаружены следующие фазы: оксид титана в структуре рутила (TiO_2), металлический кобальт кубической структуры, титанат кобальта (CoTi_2O_5) орторомбической структуры с параметрами решетки: $a = 3.728$, $b = 9.788$, $c = 10.067$ Å.

Магнетит кобальта CoTiO_3 ромбоэдрической модификации с параметрами решетки: $a = 5.044$, $b = 5.044$, $c = 13.961$ Å формируется после вакуумного отжига при $T = 1073$ К. При этом в пленке остается фаза рутила наряду с фазами сложных оксидов титана и кобальта: CoTiO_3 и CoTi_2O_5 . В спектре отражения (RAS) этих пленок обнаружены полосы поглощения 753, и 473 cm^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям связей Ti-O-Ti : 730, 468 cm^{-1} соответственно [1], рис. 1. Спектры отражения (ATR) получены при механическом прижатии образцов к алмазной призме с усилием около 1 кгс. При данном методе полосы поглощения на спектре ATR связаны с поверхностными состояниями. Спектры ATR для наглядности преобразованы в спектры пропускания. Поверхность пленки отличается в значительной степени от структуры объема пленки. Атомы на поверхности имеют меньшее число ближайших соседей, поэтому энергия их связи отличается от энергии связи атомов в объеме. Этим фактом обусловлено появление на поверхности колебаний, которые дают дополнительные линии в ИК-спектрах поглощения. Введение атомов примеси приводит к возникновению локальных колебаний. ИК-спектроскопия может дать прямую информацию о колебаниях связей поверхностный катион – кислород. Наблюдаемые на спектре отражения полосы поглощения 616 и 477 cm^{-1} могут быть отнесены к валентным колебаниям связей Ti-O в структуре рутила. Полоса поглощения в области 1226 cm^{-1} характеризует деформационные колебания связи Ti-OH [2]. В спектрах ATR присутствуют полосы поглощения 704, 666, 546, 411 cm^{-1} , которые не могут быть отнесены к валентным колебаниям связи Co-O (936–940 cm^{-1}). Наблюдаемый сдвиг полос поглощения в низкочастотную область по сравнению с полосами поглощения в рутиле может свидетельствовать об образовании ильменита CoTiO_3 , в котором наблюдается асимметрия связи O-Ti-Co [2].

Электросопротивление пленки (измерялось с помощью многоканального мультиметра Keithley Integra 2700 стандартным четырехзондовым методом) системы $\text{Co-TiO}_2/\text{Si}$ после вакуумного отжига возросло до 15 Ом. С ростом температуры наблюдали полупроводниковый характер изменения электросопротивления – убывание его до 1 Ом. Цикл охлаждения приводит к росту сопротивления до 11 Ом.

Анализ морфологии поверхности на основе АСМ-изображений (сканирующий зондовый микроскоп Solver P47PRO, полуконтактный режим с использованием кантилевера NSG11S), показал, что пленка $\text{Co-TiO}_2/\text{Si}$ после вакуумного отжига имеет поверхность со средним значением шероховатости 23 нм, размером зерен 40–75 нм, отдельные мелкие зерна соединяются в агломераты. Фазовый контраст и МСМ-изображение (использовали зонды марки $f_p\text{NO}_3\text{-Co}$),

свидетельствуют о том, что пленки представляют собой однородную систему с включением отдельных магнитных фаз (рис. 2).

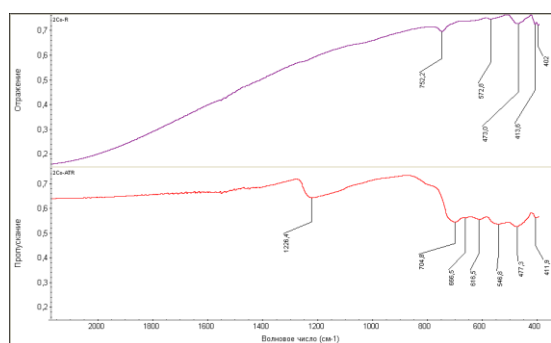


Рис. 1. ИК-спектры пленочного образца системы $\text{Co-TiO}_2/\text{Si}$, полученного вакуумным восстановительным отжигом при $P = 1.33 \cdot 10^{-2}$ Па.

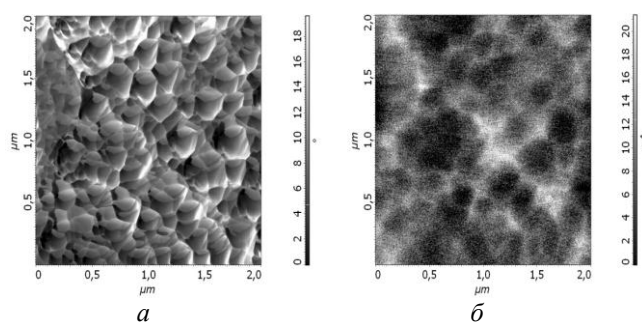


Рис. 2. Изображение поверхности 2×2 мкм² пленочного образца системы $\text{Co-TiO}_2/\text{Si}$, полученного вакуумным восстановительным отжигом при $P = 1.33 \cdot 10^{-2}$ Па:
а – фазовый контраст (АСМ);
б – распределение градиента магнитных сил (МСМ).

Проведенный сравнительный анализ спектров нарушенного полного внутреннего отражения (ATR) со спектрами отражения – поглощения (RAS) показал, что смещение характеристических колебаний связи Ti-O в сторону меньших частот при модифицировании рутила кобальтом вызвано искажениями симметрии координационного окружения Ti^{+4} и является признаком образования ильменита CoTiO_3 . Полученные магнетронным распылением кобальта на оксид титана с последующим отжигом в вакууме при $T = 1073$ К композитные многофункциональные полупроводниковые с включением магнитных фаз пленки, состоящие из TiO_2 и сложных оксидов титана и кобальта (CoTiO_3 и CoTi_2O_5), найдут применение в устройствах памяти, газовых сенсорах, фотокатализаторах для деструкции токсичных органических соединений.

Литература

1. Vasconcelos D. C. L., Costa V. C., Nunes E. H. et al. // Mater. Sci. Appl. 2011. Vol. 2, № 10. P. 1375.
2. Badreddine T., Rabah B., Fahrettin Y. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. Vol. 82. P. 478.

ПРОЦЕССЫ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ И ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА КАЛЬЦИЯ

**И. А. Леонидов, Е. И. Константинова, О. В. Меркулов, А. А. Марков,
М. В. Патракеев, В. Л. Кожевников**

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
e-mail: leonidov@imp.uran.ru*

Манганиты $A_{1-x}M_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($A = \text{Ca, Sr}$ и $M = \text{Bi}$, лантаноиды) с перовскитоподобной структурой при $x < 0.2$ обладают большими значениями удельной электропроводности (σ) и коэффициента Зеебека (S) и поэтому рассматриваются в качестве перспективных материалов для термоэлектрических генераторов, работающих на воздухе при повышенных температурах. Такое сочетание электротранспортных свойств обусловлено сосуществованием ионов Mn^{4+} и Mn^{3+} вследствие частичного замещения ионов Ca^{2+} на ионы с большим зарядом и восстановления манганитов с образованием вакансий (δ) в кислородной подрешетке. Носителями заряда являются $3d$ -электроны, которые по мере увеличения их концентрации заполняют e_g зону манганитов. В стехиометрических по кислороду электронно-допированных манганитах с ростом температуры проводимость уменьшается, а абсолютные значения коэффициента Зеебека увеличиваются, как это происходит в материалах с делокализованными носителями заряда [1]. Определенным противоречием с классической металлической проводимостью являются высокие абсолютные значения коэффициента Зеебека при малых x . Поэтому единое мнение о механизме электронного транспорта в парамагнитной фазе манганитов на основе CaMnO_3 в настоящее время отсутствует.

В докладе представлены результаты комплексного экспериментального и теоретического исследования физико-химических свойств новых манганитов $A_{1-x}M_xMnO_{3-\delta}$. Изучены особенности их кристаллической структуры. Определены температурные и концентрационные границы существования различных структурных модификаций исследуемых соединений. Проведено изучение электропроводности, коэффициента Зеебека и нестехиометрии по кислороду в зависимости от температуры, парциального давления кислорода в газовой фазе и концентрации ионов M^{3+} . Показано, что при изменении температуры от комнатной до 1100 К в стехиометрических по кислороду манганитах ($x < 0.15$, $\delta \approx 0$) структурные изменения практически не влияют на высокотемпературные электрофизические свойства. Увеличение абсолютных значений S и металлоподобный ход зависимостей $\sigma(T)$ с ростом температуры объясняется в рамках модели движения поляронов малого радиуса с учетом уменьшения концентрации ионов Mn^{3+} при их диспропорционировании: $2Mn^{3+} = Mn^{2+} + Mn^{4+}$. На основе теоретического анализа экспериментальных зависимостей $S(T)$ рассчитаны температурные зависимости констант равновесия реакции диспропорционирования, концентраций носителей заряда и доступных мест для их миграции. Показано, что для корректного анализа электронных перескоков и расчета коэффициента Зеебека в электронно-допированных манганитах необходимо учитывать спиновое состояние ионов Mn^{4+} . Значения подвижности поляронов варьируются в интервале $0.2-1.2 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и согласуются с моделью адиабатических поляронов малого радиуса [2].

Для анализа высокотемпературных процессов дефектообразования в нестехиометрических по кислороду манганитах $A_{1-x}M_xMnO_{3-\delta}$ предложена модель, учитывающая обмен кислородом с газовой фазой и термическое возбуждение ионов марганца (IV). Определены константы равновесия и значения стандартных энтальпий и энтропий реакций дефектообразования, позволившие точно описать $pO_2-T-\delta$ диаграммы, рассчитать концентрации ионов марганца с различными зарядами и парциальные мольные термодинамические свойства кислорода. Установлено, что легирование ионами M^{3+} приводит к увеличению абсолютных значений химического потенциала кислорода и, соответственно, к уменьшению кислородной нестехиометрии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-08-01395).

Литература

1. Hejtmanek J., Jirák Z., Maryško M. et al. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 60. P. 14057.
2. Leonidov I.A., Konstantinova E.I., Patraakeev M.V. et al. // J. Solid State Electrochem. 2017. Vol. 21. P. 2099.

ВЫСОКОТЕРМОСТОЙКИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ МАТРИЦЫ ЦВЕТНЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ АКТИВНО-МАТРИЧНЫХ ЖК-ЭКРАНОВ

А. Ю. Марфичев¹, М. Н. Большаков¹, Г. К. Лебедева¹, Л. И. Рудая²

¹ *Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

² *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*
e-mail: alekseyorg@gmail.com

В телевизионной технике при производстве дисплеев используют пленочные триады светофильтров (красный, синий, зеленый), которые формируются на прозрачной стеклянной пластине или ИТО в виде параллельных или пересекающихся линий определенного цвета по заранее заданной топологии. Устройствам приходится мгновенно обрабатывать огромные объемы цветовой информации и выводить ее на экран, создавая иллюзию «полноцветности». Пленочные матрицы, сформированные из композиций, включающих полимерное связующее, светочувствительный компонент и краситель, должны обладать термо-, хемостойкостью, высокими адгезионными параметрами к субстрату (стекло, ИТО), иметь высокое разрешение сформированного микрорельефа, узкие спектральные характеристики для каждого фильтра. Имеющиеся технологии, использующие материалы, не обладающие достаточной

термостойкостью, весьма трудоемки, так как для каждого фильтра сначала формируется неокрашенный микрорельеф, затем каждый сформированный фильтр окрашивают, погружая в ванну с красителем. Для того, чтобы при формировании последующего окрашенного слоя новый краситель не проник в уже сформированный фильтр, используется покрытие предыдущего слоя специальным защитным материалом, который после получения второго фильтра удаляется. Такая последовательность операций повторяется многократно. В связи с этим требуется поиск новых термостойких фоторезистных композиций и термически устойчивых красителей, хорошо совмещающихся с этими полимерными композициями и не меняющих свои спектральные характеристики после заданного технологическим циклом процесса термообработки.

Результатом данного исследования является разработка термостойких светочувствительных пленкообразующих окрашенных композиций, включающих специальные высокотермостойкие полимерные связующие – Si-содержащие поли(амидо-гидроксиамиды) – форполимеры поли(амидо-бензоксазолов), светочувствительный компонент для формирования микрорельефа с разрешением до 2 мкм, красители для получения светофильтра заданного цвета, и разработка новой технологии создания матрицы цветных фильтров. Важное достижение исследования – формирование на подложке (субстрате) матричной триады чистых тонов без защиты уже сформированного окрашенного микрорельефа. Это позволило значительно упростить процесс, в несколько раз сократить число технологических операций, уменьшить энергоемкость и снизить затраты на производство приборов и устройств. Характеристика светофильтра: (λ , нм, T %): красный 440–20, 550–20, 620–70; синий 470–70, 540–20, 600–20; зеленый 440–20, 550–70, 650–20. Электрофизические параметры пленочных покрытий: область спектральной чувствительности при формировании микрорельефа – 365–406 нм; толщина покрытия 1–5 мкм; разрешение– 1–2 мкм; термостойкость неокрашенного покрытия – 450°C в инертной атмосфере, 400°C – на воздухе, окрашенного – не ниже 240°C; диэлектрическая константа (ϵ) – 3.5 при 10^6 Гц, напряжение пробоя 400 В/мкм, удельное объемное сопротивление – 10^{14} Ом·см.

Работа поддержана Министерством образования и науки Российской Федерации (госзадание № 10.7608.2017/8.9).

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ ВОЗДЕЙСТВИЯ *d*-МЕТАЛЛОВ И ИХ ОКСИДОВ В ПРОЦЕССАХ СТУПЕНЧАТОГО ХЕМОСТИМУЛИРОВАННОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕМ GaAs И InP

И. Я. Митгова, Е. В. Томина, Б. В. Сладкопеев
Воронежский государственный университет
e-mail: dp-kmins@yandex.ru

Полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^V$ являются объектами для реализации одного из приоритетных направлений современной науки – развития представлений неорганической химии, химии твердого тела и полупроводников на наноразмерном уровне, термодинамики и кинетики сложных гетерогенных процессов. Несмотря на многообразие существующих в настоящее время методов формирования тонкопленочных гетероструктур, до сих пор не решена задача синтеза функциональных наноразмерных пленок сравнительно простыми, технологичными способами, позволяющими управлять их составом, наноструктурой и свойствами (в первую очередь, электрофизическими) в широких пределах.

Термическое оксидирование полупроводников типа $A^{III}B^V$ не привело к развитию МДП-технологии на их основе, что связано с низким качеством полученных пленок и несовершенством границы раздела оксид/полупроводник, обусловленными самим механизмом процесса. Одним из подходов, позволяющих, с одной стороны, использовать преимущества метода термооксидирования, а с другой – решать проблему низкого качества собственных оксидных пленок, является использование хемостимуляторов [1].

Механизм термооксидирования полупроводников под воздействием хемостимуляторов, состав, структура и свойства итогового продукта зависят от совокупности характеристик процесса их синтеза. Физико-химическая природа хемостимулятора является одним из основополагающих

факторов, определяющих механизм хемостимулированного термоокисления полупроводника. При использовании в качестве хемостимуляторов *d*-металлов (V, Co, Ni и др.) и их оксидов вероятность разветвления процесса окисления за счет новых положительных каналов связи выше, нежели в случае оксидов *p*-металлов, прежде всего, за счет существования *d*-элемента в нескольких степенях окисления в условиях эксперимента. Применение оксидов в хемостимулированной синтезе пленок позволяет четко дифференцировать воздействие катионообразователя хемостимулятора на термоокисление полупроводников, тогда как, например, сложные соединения (сульфаты, ванадаты и др.), оказывают влияние на процесс по линии и катионообразователя, и анионообразователя [1]. Возможны следующие способы введения хемостимулятора в систему: в процессе термоокисления через газовую фазу или непосредственно на поверхность полупроводника до начала термоокисления в виде наноразмерного слоя или наностроек [2, 3]. Второй способ может быть реализован различными методами – жесткими (магнетронное распыление, вакуумно-термическое испарение и т.д.) и мягкими (нанесение геля, осаждение из аэрозольной фазы и т.д.). Оксиды являются тем классом хемостимуляторов, которые могут быть введены в систему через газовую фазу или нанесены в виде наноразмерных слоев на поверхность полупроводниковой подложки. Для хемостимулятора, по своей физико-химической природе способного взаимодействовать с полупроводником как по транзитному, так и по каталитическому типу, способ его введения в систему фактически задает реализацию того или иного механизма термоокисления.

Уникальность физико-химической природы V_2O_5 как хемостимулятора проявляется не только в способности к реализации и транзитного, и каталитического механизмов термоокисления GaAs и InP в зависимости от способа введения в систему, но также и в возможности использовать жесткие и мягкие методы формирования гетероструктур $V_2O_5/A^{III}B^V$. Нанесение V_2O_5 диспергированием геля из аэрозольной фазы (мягкий метод) на поверхность фосфида индия обеспечивает реализацию транзитного механизма окисления полупроводника даже после жесткой импульсной фотонной обработки (ИФО) сформированных мягким методом гетероструктур V_xO_y/InP . В случае магнетронного напыления (жесткий метод) наноразмерных слоев хемостимуляторов на поверхность полупроводника образовавшаяся граница раздела представляет собой фактически протяженный двумерный активный центр с уже сформированными связями окислитель-полупроводник. Подобное активирующее действие метода нанесения хемостимулятора позволяет более ярко проявиться каталитическому характеру взаимодействий хемостимулятора с подложкой с самого начала процесса, в то же время сохраняя все особенности процесса, обусловленные природой хемостимулятора. При формировании наноразмерных слоев никеля, кобальта и ванадия на поверхности InP и GaAs как магнетронным, так и вакуумно-термическим методом образуется граница раздела с композиционно неоднородной переходной областью $Me_xA^{III}_yB^V_z$, отличающейся от контактирующих фаз химическим составом, структурой и морфологией.

Хемостимулированное термоокисление полупроводников $A^{III}B^V$ за счет изменения механизма процесса с собственного на транзитный или каталитический позволяет достичь следующих основных целей:

- блокирование отрицательного канала связи между реакциями покомпонентного окисления при собственном термоокислении $A^{III}B^V$, проявляющееся в: а) ускоренном накоплении в пленках оксидов компонентов A^{III} и B^V за счет транзита или катализа в сравнении с собственным окислением GaAs и InP (РФА, ИКС); б) содержании в пленках свободного индия, выделяющегося в результате негативной стадии собственного окисления, менее 0.5 % за счет кинетического блокирования и химического связывания (СЭ, ЭОС, РФА); в) отсутствии сегрегации мышьяка на внутренней границе раздела пленка / GaAs в результате взаимодействия хемостимуляторов с полупроводником (ЭОС, ЛЭ, СЭ);
- ускорение формирования пленок в сравнении с процессом собственного окисления: относительный прирост толщины пленок по сравнению с собственным термоокислением GaAs и InP до 50–80 % для транзитного механизма окисления, до 110 % – для каталитического; до 150–170 % – для транзитно-каталитического (ЛЭ, СЭ);
- снижение рабочих параметров процесса и предотвращение деградации пленок: а) рост регулярных пленок на GaAs и InP при температурах (430–490°C), когда не происходит

заметного роста пленок при собственном окислении полупроводников (ЛЭ, СЭ, РЭМ); б) снижение времени формирования пленок заданной толщины (ЛЭ, СЭ, РЭМ);

- целенаправленное изменение состава пленок, его компонентного и фазового распределения по толщине пленки: а) повышенная концентрация в пленках оксидов B^V по сравнению с собственным окислением GaAs и InP (РФА, ИКС, УМРЭС, РФЭС); б) ускоренное формирование тетраэдрической координации фосфора в сравнении с собственным окислением InP (УМРЭС, ЭОС); в) значительное увеличение степени окисленности индия и минимальное содержание в пленках несвязанного индия (менее 0.5 %) (РФА, ИКС, СЭ, ЭОС); г) резкое понижение температуры начала протекания вторичных взаимодействий с образованием арсенатов (475°C) и фосфатов (450°C) при окислении гетероструктур $Me(MeO)/GaAs(InP)$ (РФА, ИКС, УМРЭС); д) повышенное содержание арсенатов и преобладающее содержание фосфатов и полифосфатов в пленках по сравнению с собственным окислением GaAs и InP (РФА, ИКС, УМРЭС, РФЭС).

Таким образом, механизм окисления полупроводников $A^{III}B^V$, а, следовательно, и характеристики наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок в процессах ступенчатого хемостимулированного синтеза определяются совокупностью взаимосвязанных факторов, таких как физико-химическая природа хемостимулятора, способ введения в систему и метод нанесения на поверхность полупроводника, природа полупроводниковой подложки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-03-00354а).

Литература

1. Миттова И.Я. // Неорган. матер. 2014. Т. 50, № 9. С. 948.
2. Миттова И.Я., Томина Е.В., Сладкопегцев Б.В., Донцов А.И. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 9. С. 91.
3. Mittova I.Ya., Tomina E.V., Lapenko A.A., Khorokhordina A.O. // Inorgan. Mater. 2004. Vol. 40, № 5. P. 441.

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ $YFeO_3$: СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ

И. А. Миляева¹, М. В. Бережная¹, В. О. Миттова², И. Я. Миттова¹

¹ Воронежский государственный университет

² Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко
e-mail: irishkinmil@yandex.ru

На сегодняшний день существует целый спектр методов создания наноразмерных материалов. Наиболее перспективным для формирования нанопленок ферритов является золь-гель метод. Цель работы – формирование и исследование состава и морфологии наноразмерных пленок $Y_2O_3-Fe_2O_3$, синтезированных золь-гель методом на поверхности Si.

Исходными реагентами служили водные растворы нитрата железа (III) («ч.»), нитрата иттрия («х.ч.»). Вещества брали в стехиометрическом соотношении, концентрация растворов – 0.008 М, суммарный объем раствора – 100 мл. Растворы нитратов железа (III) и иттрия в дистиллированной воде кипятили до образования геля, а затем наносили на кремниевую подложку методом центрифугирования. Пленки отжигали в муфельной печи в течение часа при температуре 750°C. Данные параметры термического отжига были выбраны, основываясь на результатах работы [1] по синтезу нанопорошков $YFeO_3$.

Толщину синтезированных пленок определяли методом спектральной эллипсометрии (Эллипс 1891). Диапазон толщин образцов составил 38–49 нм.

По данным рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Thermo ARL X'tra) в образцах присутствуют следующие фазы: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Y_2O_3 , $YFeO_3$ (рис. 1).

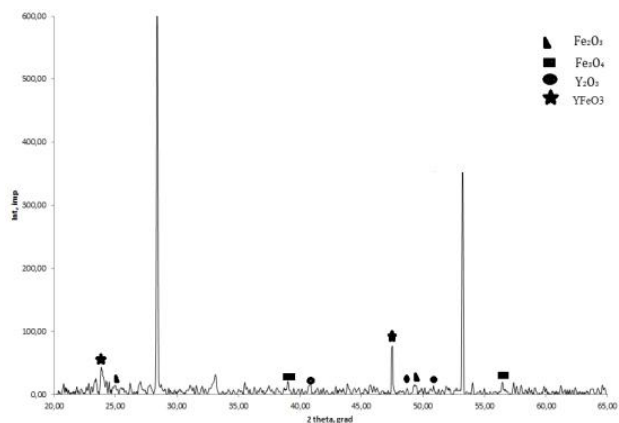


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца, синтезированного из геля на поверхности Si.

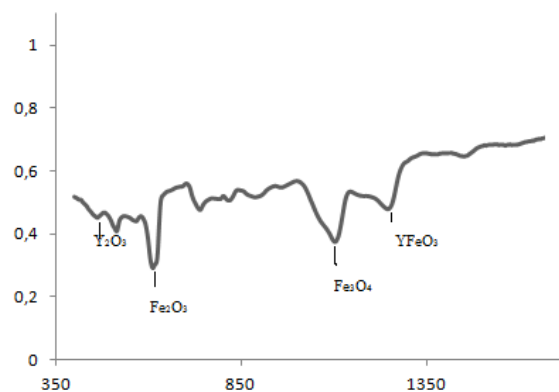


Рис.2. ИК спектр поглощения образца, синтезированного из геля на поверхности Si.

Данные РФА коррелируют с результатами ИК (ИК-Фурье спектрометр Vertex 70), рис. 2.

Синтезированные нанопленки проявляют магнитные свойства, причем с увеличением концентрации примесей магнитные характеристики, такие как коэрцитивная сила, повышаются, что уже ранее было установлено для образцов ферритов в [2].

Морфологию поверхности сформированных пленок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ, Solver P47 Pro корпорации NT-MDT).

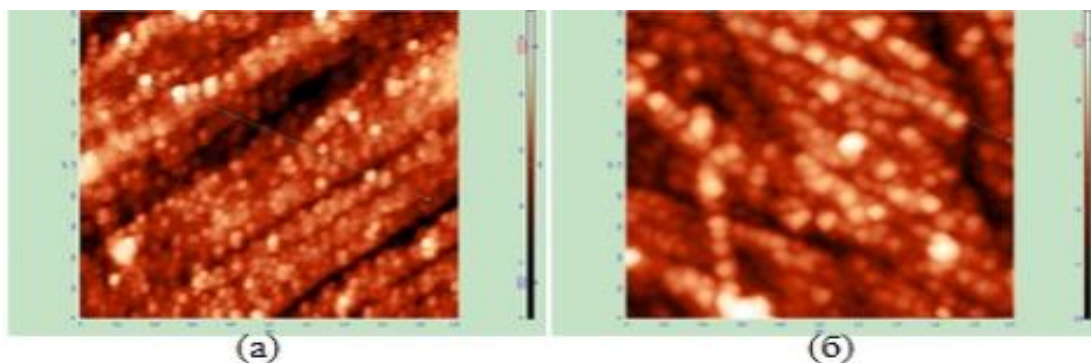


Рис. 3. АСМ-изображения образцов, синтезированных из геля на поверхности Si при различных параметрах осаждения.

Сформированные образцы имеют развитую морфологию поверхности с ярко выраженной волнистой структурой. Средний перепад высот поверхности для образцов составляет от 8 до 10 нм. При увеличении времени и скорости вращения подложки на центрифуге морфология поверхности синтезированных образцов сглаживается.

Таким образом, установлено, что образцы, сформированные из геля, характеризуются следующим составом: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Y_2O_3 , YFeO_3 . Полученные нанопленки, помимо традиционного применения в микроэлектронике, в устройствах записи и хранения информации могут быть использованы в качестве катализаторов процессов формирования наноразмерных полупроводниковых или диэлектрических пленок термоокисидированием полупроводников.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-03-00354а). Результаты исследований получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

Литература

1. Нгуен Ань Тьен, Миттова И.Я., Альяшиева О.В. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82, № 11. С. 1766.
2. Shiwani Sharma, Saravanan P. // J. Magn. Mater. 2016. Vol. 401 P. 180.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ И $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В. И. Михайлов¹, П. В. Кривошапкин², Е. Ф. Кривошапкина², В. В. Сталюгин³

¹ Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

² Университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

³ Сыктывкарский государственный университет

e-mail: system14@rambler.ru

Материалы в наноструктурном состоянии имеют широкое применение в медицине, промышленности, информационных и биотехнологиях благодаря своим уникальным свойствам. В последние годы научное сообщество заинтересовано также в изучении различных типов наночастиц, внедренных в оксидную матрицу. При уменьшении размеров внедренных частиц до наномасштаба проявляется множество новых, по сравнению с системами в объемной форме, размерных эффектов, вследствие чего конечные материалы могут проявлять новые оптические, электрические, магнитные, каталитические и др. свойства. Кроме того, такие материалы зачастую имеют высокую удельную поверхность, а также сочетают преимущества металла и оксида, например, при получении металл-оксидных композитов. Особый интерес вызывают пленки и покрытия, которые в отличие от порошков могут быть напрямую использованы в более широком спектре технологических приложений. Немаловажным фактором является стоимость конечного продукта, которая может быть снижена путем использования недорогих прекурсоров, «мягких» методов синтеза и отказа от органических растворителей в пользу водных систем.

В работе получен ряд пленочных материалов, состоящих из алюмооксидной матрицы, в которой равномерно распределены наноразмерные частицы оксида железа или металлического железа в различных количественных соотношениях. Схема получения пленок приведена на рисунке. Для получения материалов использован золь-гель подход. Самонесущие наноструктурированные пленки состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ формируются в результате термической обработки композиций, содержащих пленкообразователь и наночастицы гидроксидов алюминия и железа (III) в различных соотношениях. Для перевода оксида железа в пленках в металлическую форму проведено его селективное восстановление в токе водорода при температуре 600°C . В результате восстановления формируются магнитные металл-оксидные пленки $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$.

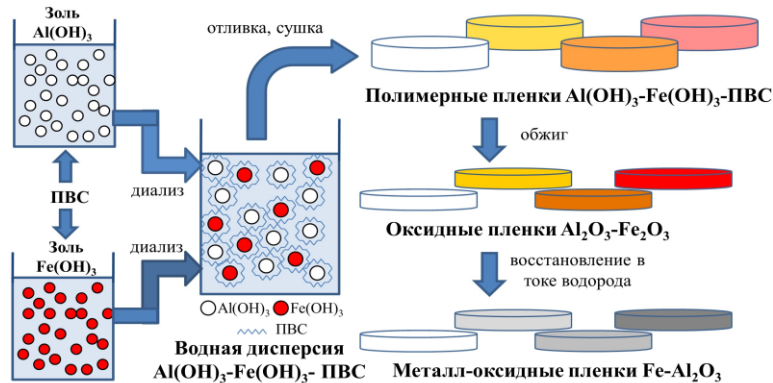


Схема получения оксид-оксидных и металл-оксидных пленок.

Показано, что полученные пленки характеризуются высокой удельной поверхностью, равномерным распределением компонентов, низкой шероховатостью, варьируемыми спектральными, каталитическими и адсорбционными характеристиками в зависимости от содержания железа в металлической или оксидной форме. Полученные результаты позволяют рекомендовать пленки в качестве составляющих оптических устройств, для очистки воды и других жидкостей от соединений тяжелых металлов (на примере Cr(VI)), а также в качестве детекторов на Cr(VI) .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-73-10272). Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НИТРАТА ЦИНКА, ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Е. Э. Монгуш, С. А. Кузнецова

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
e-mail: zheniya_01@mail.ru*

Исследования в области разработки новых энергоемких и доступных методов получения оксида цинка в тонкопленочном состоянии объясняются существующими недостатками применяемых физических методов получения данного оксида. Кроме того, необходимость в°полифункциональных материалах на основе ZnO связана с широким его использованием в°пьезоэлектрических устройствах, дисплеях, солнечных батареях, газовых сенсорах, люминофорах и катализаторах.

Один из перспективных методов получения оксидных пленок – золь-гель метод, где в° качестве прекурсора используется спиртовой пленкообразующий раствор (ПОР) на основе различных солей. Данный метод является наиболее простым и недорогостоящим, однако, ПОР на° основе неорганических солей цинка не обладают пленкообразующей способностью вследствие недостаточного значения вязкости и низкой адгезии к твердотельным подложкам. Эти недостатки можно устранить введением в спиртовой раствор неорганической соли цинка салициловой кислоты и тетраэтоксисилана (ТЭОС). Рост вязкости в таких ПОР может быть обусловлен увеличением молекулярной массы образующихся в растворе олигомеров, а рост адгезии к° твердотельным кремниевым и стеклянным подложкам – участием π -системы органического лиганда в сцеплении с подложкой и образованием –Si–O– и –Si–Si– между нанесенным ПОР и° подложкой. Данная работа посвящена исследованию влияния салициловой кислоты на° процессы, протекающие в ПОР гидроксонитрата цинка и гидроксонитрата цинка с ТЭОС, и° их° термическую устойчивость в атмосфере воздуха.

ПОР получали растворением салициловой кислоты, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и ТЭОС в 96%-ном по массе растворе этанола. При введении в спиртовой раствор нитрата цинка салициловой кислоты вязкость увеличивается в 1.5° раза. Данное увеличение объясняется процессами взаимодействия соли цинка с органическим лигандом. В ИК спектрах ПОР на основе нитрата цинка с° салициловой кислотой ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) присутствуют симметричное и асимметричное колебания карбоксильной группы, которые смещены относительно максимумов поглощения карбоксильной группы в этанольном растворе салициловой кислоты на 26 и 37° нм. Смещение колебаний ОН–связи, принадлежащей фенольной группе салициловой кислоты, порядка 1° нм. Сравнение данных смещений косвенно указывает на участие карбоксильной группы в° образовании связей с цинком. Образование связи цинка с салициловой кислотой через карбоксильную группу доказывается результатами ПМР-спектроскопии. В спектре ПМР ПОР присутствуют сигналы химических сдвигов протонов в бензольном кольце и –ОН группы, однако отсутствует химический сдвиг протонов карбоксильной группы. Добавка ТЭОС в ПОР на основе нитрата цинка с салициловой кислотой на взаимодействие последних не оказывает влияние, однако, оказывает влияние на вязкость ПОР. С увеличением содержания ТЭОС в растворе вязкость уменьшается от 2.42 до 2.14° мм²/с. Это может быть связано с уменьшением степени гидролиза и поликонденсации ТЭОС, так как с увеличением его содержания уменьшается количество воды, вносимой с 96%-ным по массе раствором этанола. Исследуемые растворы обладают пленкообразующей способностью, которая достигается за счет образования в них $ZnC_6H_4ONCOO(NO_3)$ и олигомеров с $\equiv Si-O-Si \equiv$, образованных ТЭОС.

С целью установления влияния салициловой кислоты на процесс термической деструкции высушенных при 60°С ПОР, приводящих к образованию ZnO и ZnO–SiO₂, проведен термический анализ. Согласно результатам термического анализа, независимо от состава пленкообразующего раствора процесс образования ZnO и ZnO–SiO₂ протекает в три стадии. Ход ТГ кривых свидетельствуют об окончании разложения ПОР при 500°С. По данным РФА, при этой температуре во всех образцах образуется оксид цинка гексагональной сингонии и в системах с° добавлением ТЭОС в смеси с оксидом цинка образуется аморфный оксид кремния°(IV).

ПОИСК СЛОЖНОГО СУЛЬФИДА В СИСТЕМЕ MnS–Er₂S₃–SrS

Л. Н. Мони́на, А. М. Хлебникова

Тюменский государственный университет

e-mail: monina83@yandex.ru

В литературе не обнаружено данных по поиску и образованию фаз в трехкомпонентной системе MnS–Er₂S₃–SrS. Изучение данной системы продолжают исследования ряда систем с участием моносulfидов щелочноземельных элементов MnS–Ln₂S₃–AS (Ln = La–Gd; A = Ca, Sr, Ba) [1–4]. В системах MnS–Ln₂S₃–SrS с участием лантана и гадолиния не обнаружено новых сложных соединений. Интересно проследить, как изменится фазообразование для более тяжелого РЗЭ. Эрбий открывает 4 тетраду ряда редкоземельных элементов, которая является наиболее стабильным участком (Er–Lu) [5], а гольмий, предшествующий эрбию, напротив, район кристаллохимической нестабильности и он закрывает 3-ю тетраду, открывающуюся гадолинием.

Для поиска новых сложных сульфидных фаз получены 3 серии образцов следующих составов (рис. 1): **т. 1** 1:1:1 (33.3(3) мол.% MnS:33.3(3) мол.% Er₂S₃:33.3(3) мол.% SrS); **т. 2** 1:1:2 (25 мол.% MnS:25 мол.% Er₂S₃:50 мол.% SrS); **т. 3** 2:1:1 (50 мол.% MnS:25 мол.% Er₂S₃:25 мол.% SrS); **т. 4** 1:2:1 (25 мол.% MnS:50 мол.% Er₂S₃:25 мол.% SrS). Образцы получены в литом (охлажденном из расплава и отожженном) состоянии и в виде спеченного порошка. Отжиг литых образцов проводили при 1270 К в течение 2160 ч; спекание шихты – при 1273 К, 670 ч. Методом рентгенофазового анализа изучены все три серии образцов, а методом микроструктурного анализа в отраженном свете – только литые образцы.

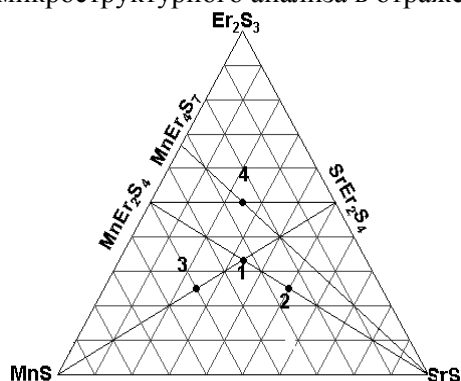


Рис. 1. Предполагаемы коноды и составы образцов в системе MnS–Er₂S₃–SrS.

на дифрактограмме образца т. 3 увеличилась интенсивность рефлексов от фазы моносulfида марганца. Микроструктура образцов т. 1 и т. 3, как охлажденных из расплава, так и отожженных, качественно подобна (рис. 2, а, б). Присутствуют крупные первичные кристаллы фазы SrEr₂S₄ светло-коричневого оттенка (1) и эвтектическая смесь кристаллов MnS и SrEr₂S₄ (4). В образце т. 3 происходит уменьшение размера зерен SrEr₂S₄ и увеличение эвтектического пространства, что согласуется с приближением состава к координате MnS (рис. 2, б). Разрез MnS–SrEr₂S₄ – эвтектического типа с приближением точки трехфазного равновесия к координате MnS. После отжига литых образцов эвтектические кристаллы укрупнились.

Дифрактограммы образцов состава т. 2, полученных при различных условиях, подобны между собой; идентифицируются фазы SrS, MnS, SrEr₂S₄. Микроструктура отожженного образца представлена тремя видами кристаллов: зерна коричневого оттенка SrS (сильно подвергаются травлению HCl 1:200; светло-коричневые зерна фазы SrEr₂S₄ большие по размеру, чем SrS; наиболее светлые кристаллы MnS (рис. 2, в). Состав 1:1:2 лежит в поле первичной кристаллизации SrS.

Через точку 4 возможно проведение двух конод: MnEr₄S₇–SrS и MnEr₂S₄–SrEr₂S₄. На дифрактограммах образцов трех серий состава 1:2:1 идентифицируются рефлексы только от двух фаз из двойных систем MnEr₂S₄ и SrEr₂S₄. Рефлексы фазы MnEr₄S₇ не обнаружены (рис. 3). Микроструктура образца гетерогенная и представлена чередованием кристаллов двух видов, близких по размеру и форме.

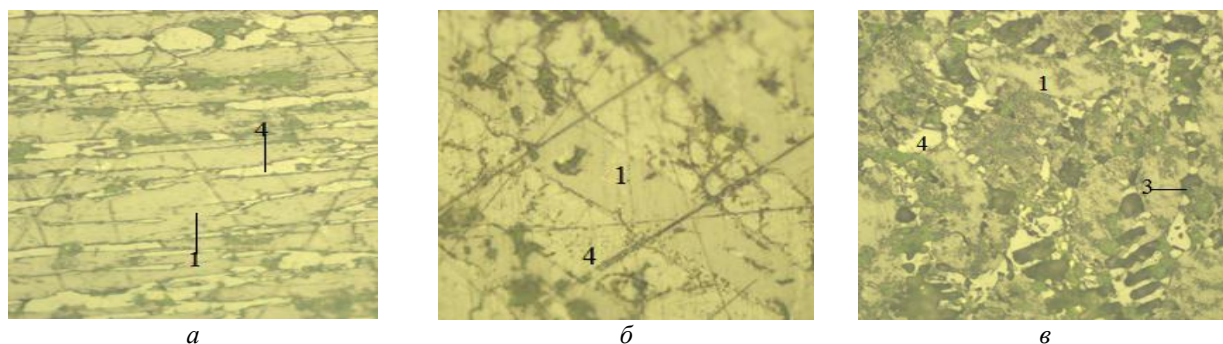


Рис. 2. Микроструктура образцов в системе MnS–Er₂S₃–SrS:

a – 1 : 1 : 1, отжиг при 1270 К, 2160 ч.; *б* – 2 : 1 : 1, охлажден из расплава; *в* – 1 : 1 : 2, отжиг при 1270 К, 2160 ч.
Условные обозначения: для рис. *a* и *б*: 1 – фаза SrEr₂S₄, 4 – эвтектика между SrEr₂S₄ и MnS;
для рис. *в*: 1 – фаза SrEr₂S₄, 3 – SrS, 4 – MnS.

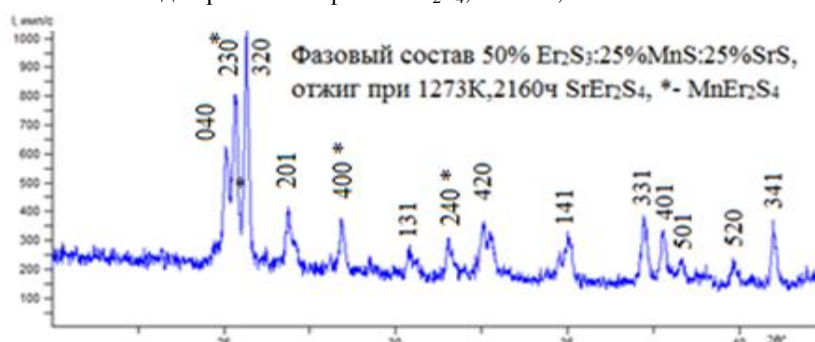


Рис. 3. Дифрактограмма образца состава 25 мол. % MnS : 50 мол. % Er₂S₃ : 25 мол. % SrS (т. 4), отожженного при 1270 К, 2160 ч. Условия съемки: CuK_α-излучение ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$), Ni-фильтр.

Авторы выражают благодарность Р.Э. Неизвестных за помощь в получении и пробоподготовке образцов к анализам.

Литература

1. Мони́на Л.Н., Якубин А.А. // Мат. Всерос. науч. конф. с межд. участием «II Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. Ч. 2. С. 87.
2. Мони́на Л.Н., Якубин А.А. // Сб. тр. IX Межд. науч. конф. «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы будущего». Иваново, 2016. С. 36.
3. Monina L.N., Vasileva I.I., Ignatyeva A.A., Yakubin A.A. // Тез. докл. IV Межд. науч. конф. «Успехи синтеза и комплексообразования = Advances in synthesis and complexing»: в 2 ч. Москва, Изд-во РУДН, 2017 г. Ч. 2. С. 72.
4. Мони́на Л.Н., Гайнуллина Р.И. // Сб. тр. XI Межд. Курнаковского совещ. по физико-химическому анализу в рамках XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Воронеж, 2016. С. 172.
5. Джури́нский Б.Ф. // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25, № 1. С. 79.

ОСОБО-ЧИСТЫЕ КВАРЦЕВЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ НА ОСНОВЕ КВАРЦИТОВ ВОСТОЧНОГО САЯНА

А. И. Непомнящих¹, А. М. Федоров¹, В. Н. Яшин^{2, 1}, М. Г. Волкова¹,
М. Д. Зимин¹, А. П. Жабоедов¹

¹ Институт геохимии имени А. П. Виноградова СО РАН, Иркутск

² ООО «Байкальская финансово-промышленная компания», Улан-Удэ

e-mail: ainep@igc.irk.ru

Природное кварцевое сырье является главным источником получения высокочистых кварцевых концентратов для производства прозрачного кварцевого стекла и кварцевой керамики. Традиционно для получения кварцевых концентратов высокой и ультравысокой чистоты

используются жильные разновидности кварца различных геолого-генетических типов. Как правило, жилы имеют небольшие запасы и характеризуются высокой степенью неоднородности. Кроме того, в связи с возрастающей потребностью в высококачественном кварцевом сырье и истощением запасов традиционных кварцевых месторождений возникает острая потребность в поисках и оценке других источников особо чистого кварцевого сырья. Примером такого источника высококачественного кварцевого сырья являются кварциты Восточного Саяна [1–3]. В отличие от жильных разновидностей кварца кварциты Восточного Саяна обладают высокой степенью однородности и высокой степенью чистоты.

В работе приводятся результаты детального изучения кварцитов Ока-Урикского и Урда-Гарганского блоков Гарганского кварцитоносного района Восточного Саяна. Для сравнения представлены результаты изучения гранулированного кварца Анахчи-Чипикетского жильного поля Патомского нагорья (жила 2821).

Пространственно Гарганский кварцитоносный район находится в юго-восточной части Восточного Саяна, в северном секторе Тувино-Монгольского массива (Гарганская глыба) [4]. Фундамент глыбы перекрыт осадочным чехлом, основание которого сложено рифейскими (возраст 1.25 млрд. лет) кремнисто-карбонатными отложениями иркутской свиты, являющимися продуктивными на высокочистые кварциты. Отложения осадочного чехла прорываются гранитоидными интрузиями сумсунурского комплекса тоналит-трондьемитовой серии (790 млн. лет) [4]. К северо-востоку от Гарганского плутона гранодиоритов сумсунурского комплекса расположен Ока-Урикский, а к юго-западу Урда-Гарганский блоки.

Наиболее детально изучены суперкварциты месторождения Бурал-Сардык (участок Северный Ока-Урикского блока) [2, 3, 5]. На их основе в ИГХ СО РАН получены кварцевые концентраты ультравысокой чистоты и оптическое кварцевое стекло марки КИ [2, 7]. На основе петролого-геохимических исследований на Ока-Урикском и Урда-Гарганском блоках нами выделены четыре основных продуктивных типа кварцевого сырья для оптического стекловарения – суперкварциты, мелкозернистый осветленный, сливной и сахаровидный. Детально изучены минеральные и флюидные включения в этих типах кварцитов и гранулированном кварце жилы 2821 Анахчи-Чипикетского жильного поля Патомского нагорья.

Высокочистые разновидности кварцитов месторождения Бурал-Сардык, названные ранее «суперкварциты» [3], характеризуются мономинеральным кварцевым составом (99.9 % породы). На фоне мелко- (<0.2 мм) и среднезернистых (0.2–2 мм) кварцевых агрегатов выделяются прозрачные бесцветные удлиненные зерна кварца размерами до 4 мм. Они ориентированы либо субпараллельно, либо не имеют четкой ориентировки [1]. Мелкозернистые кварциты отличаются от суперкварцитов относительной однородностью агрегатов по форме и размерам, они сложены микро- и тонкозернистым кварцем (<0.1 мм). В этих разновидностях кварца выявлены редкие включения диккита, алунита, пирита, серицита, а также тонкие прожилки и точки углеродистого вещества в межзерновом пространстве. Флюидные включения (ФВ) в агрегатах кварца суперкварцитов и мелкозернистого кварцита Ока-Урикского блока достигают 18 мкм и распределены преимущественно по секущим трещинам, в межзерновом пространстве и реже внутри агрегатов. Встречаются ФВ уплощенные, изометричной, округлой формы и сложной морфологии. Рассчитанные концентрации солей в составе флюида соответствует: 5.5–5.7 мас. % экв. NaCl – для суперкварцитов и 9.1–9.4 мас. % экв. NaCl – для мелкозернистого кварцита. Сливные кварциты характеризуются массивной текстурой. Все агрегаты, слагающие породу, слегка вытянуты в направлении общей слоистости. Порода состоит на 99.9 % из агрегатов кварца различной размерности, от мелко- до грубобластовой. Субпараллельная ориентировка в зернах проявлена слабо. Реликты мелких зерен кварца (около 25 % породы) заполняют промежутки между крупными и преимущественно гигантозернистыми (>5 мм) агрегатами кварца, слагающими 75 % породы. Второстепенные минералы представлены единичными иголочками и чешуйками серицита. Агрегаты кварца, слагающие сливной кварцит, обладают большой флюидонасыщенностью. Через всю породу прослеживаются цепочки флюидных включений (ФВ), приуроченные к трещинам. Размеры ФВ в таких цепочках менее 2 мкм. В крупно- и гигантобластовых новообразованных агрегатах кварца отмечаются ФВ преимущественно вытянутой трубчатой, столбчатой формы. В мелко и среднебластовых реликтовых агрегатах кварца ФВ крупнее и более разнообразной формы, трубчатые, вытянутые овальные, неправильной вытянутой, сложной формы. В некоторых ФВ хорошо просматривается

газовый пузырек. ФВ в сливном кварце расположены, главным образом, *внутри зерен кварца*, реже в межзерновом пространстве. Размеры ФВ до 40 мкм. Нами обнаружен уникальный по чистоте сахаровидный кварцит, который образует каймы вокруг сливного кварцита и встречается внутри него в виде каплевидных скоплений (см. рисунок).

На границе этих двух типов кварцитов в шлифе при скрещенных поляризаторах наблюдается еле заметное общее удлинение агрегатов в одном направлении. На микроуровне граница между этими двумя типами кварцитов проявлена плохо, размыта, трудно установить, где заканчивается один тип и начинается другой. В образце, напротив, границы очень четкие и резкие, хорошо видны. В сливном и сахаровидном кварците встречаются агрегаты с деформационными полосами.



Сахаровидный от сливного отличается чуть более разнообразным гранулометрическим составом. В целом характер взаимоотношений и границ между агрегатами в сахаровидном такой же, как в сливном. Сахаровидный также сложен агрегатами кварца, минеральные примеси отсутствуют. Гранулированный кварц Анахчи-Чипикетской группы жил сложен агрегатами гиганто-, крупно-, средне- и мелкозернистой размерности в соотношении 5 / 10 / 70 / 20 % породы. В качестве примесей встречаются серицит, рутил и окислы железа.

Для всех типов исследованного кварцевого сырья в зависимости от структурно-текстурных свойств, типов минеральных и флюидных включений разработаны процессы получения особо чистых кварцевых концентратов. На основе суперкварцитов и сахаровидного кварца Ока-Урикского блока и сливного кварца Урда-Гарганского блока, без применения процессов высокотемпературного хлорирования, получены кварцевые концентраты ультравысокой чистоты, соответствующие марке КГО-5 по квалификации ТУ 5726 [6] или ЮТА-4 фирмы UNIMIN. Из кварцевых концентратов получено оптическое кварцевое стекло марки КИ в соответствии с ГОСТ 15130–86 [7].

Литература

1. *Непомнящих А.И., Волкова М.Г., Жабоедов А.П. и др.* // Физика и химия стекла. 2018. Т.44, № 2.
2. *Непомнящих А.И., Демина Т.В., Жабоедов А.П. и др.* // Физика и химия стекла. 2017. Т.43, № 3. С. 288.
3. *Воробьев Е.И., Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., Кузьмин М.И.* // Доклады АН. 2003. Т. 390, № 2. С. 219.
4. *Кузьмичев А.Б.* Тектоническая история Тувино-Монгольского массива: раннебайкальский, позднебайкальский и раннекаледонский этапы. М.: ПРОБЕЛ-2000. 2004. 192 с.
5. *Волкова М.Г., Непомнящих А.И., Федоров А.М. и др.* // Геология и геофизика. 2017. Т. 58, № 9. С. 1324.
6. Технические условия ТУ 5726-002-11496665-97. Кварцевые концентраты из природного кварцевого сырья для наплава кварцевых стекол // ГОССТАНДАРТ РОССИИ, Внесен в Реестр за № 200/016061 15.09.97
7. ГОСТ 15130-86. Стекло кварцевое оптическое.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ

К. В. Нефедова, В. Д. Журавлев

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

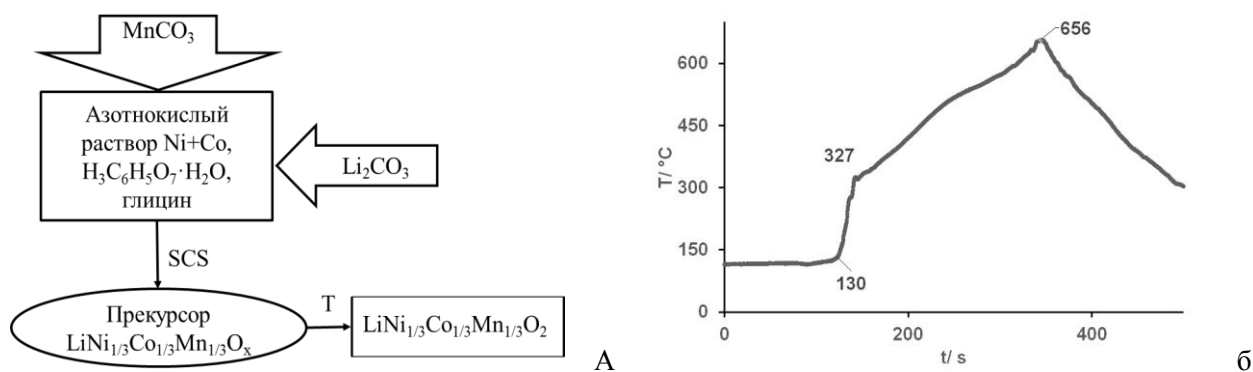
e-mail: nefedova@ihim.uran.ru

Разработка мощных литий-ионных аккумуляторных (ЛИА) батарей для электрического и гибридного транспорта требует увеличения удельной емкости катодного материала

и повышения рабочего напряжения ячейки, а также улучшения электродной кинетики и безопасности при эксплуатации. Среди твердых растворов $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ (LNCO) лучшими электрохимическими свойствами обладает материал $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$. В мировом производстве ЛИА лидируют Китай, США, Тайвань, Корея. В РФ производство ЛИА в меньших масштабах существует на предприятиях «Лиотех», НПО ССК, АК «Ригель», НИИХИТ-2, ОАО НИАИ «Источник», ОАО «Энергия», ООО «Катодные материалы». Ввиду отсутствия отечественного производства российские производители вынуждены использовать для катодов ЛИА импортное сырье, как правило, производства КНР.

Постановка на производство отечественных катодных материалов встречает два основных препятствия: 1) достижение качества на уровне мировых стандартных требований к удельной емкости, продолжительности эффективной эксплуатации и т. п. 2) стоимость производства материалов должна быть сопоставима со стоимостью импортных материалов.

В ИХТТ УрО РАН для получения катодов ЛИА с 2011 года исследуются возможности метода solution combustion synthesis (SCS). Он привлекает относительно малой энергоемкостью, отсутствием стоков и оксидов азота в газовых выбросах, простотой реализации. Основная проблема технологии с использованием SCS – снижение экзотермического эффекта реакции (предотвращение потерь продукта), повышение плотности агломератов частиц и повышение концентрации исходных технологических растворов. В 2017 году получены патенты РФ на одноступенчатый синтез в реакциях горения линейки катодных материалов [1, 2] (рис.).



а) Технологическая схема синтеза $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$;
б) температурный профиль SCS $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$.

Кроме того, исследованы процессы микрогранулирования для повышения насыпной массы катодных материалов.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР ИХТТ УрО РАН и при частичной финансовой поддержке НИОКТР АААА-А16-116122810216-3.

Литература

1. Журавлев В.Д., Ермакова Л.В. Патент РФ № 2016116415.
2. Журавлев В.Д., Ермакова Л.В. Патент РФ № 2016130592.

СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ХОЛЕСТЕРИНА МОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ

А. А. Осипенко¹, И. В. Полякова¹, О. А. Писарев^{1,2}

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

e-mail: osipeno4kalex@mail.ru

Эффективное снижение в крови уровня холестерина и его эфирных соединений (триглицеридов и липопротеидов низкой плотности) у больных семейной гиперхолестеринемией достигается путем эфферентной терапии, в основе которой лежит селективное связывание и элиминация целевых токсинов из организма. В России наиболее распространен метод ЛПНП-афереза на дорогостоящих иммуноаффинных сорбентах [1]. Альтернативой этим

сорбентам могут стать сорбенты, имитирующие природные рецепторы, а именно, молекулярно импринтированные полимеры (МИПы) [2].

С целью создания сорбентов для селективной сорбции холестерина из крови и плазмы крови синтезированы и исследованы физико-химические и сорбционные свойства блочных полимерных и гранульных органо-неорганических сорбентов, поверхностно импринтированных молекулами холестерина.

Методом осадительной радикальной сополимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) при соотношении 80 : 20 мол. %, при введении темплатов холестерина в количестве 2, 4 и 6 моль % по отношению к массе сомономеров, синтезированы блочные полимеры серии 1 – МИП-1х2, МИП-1х4 и МИП-1х6, соответственно. В аналогичных условиях синтеза МИПов-1, но без растворителя синтезирован блочный импринтированный полимер серии 2 при введении 6 моль % холестерина – МИП-2х6. Блочный контрольный полимер (КП-1) синтезирован в аналогичных с МИПами-1 условиях, но без введения темплатных молекул.

Методом микроэмульсионной сополимеризации синтезированы гранульные гибридные органо-неорганические полимеры серии 3 типа «оболочка – ядро», в которых наночастицы красного аморфного Se, стабилизированные поливинилпирролидоном (ПВП), формировали ядро. Далее на стабилизированных наночастицах осуществляли сополимеризацию ГЭМА и ДМЭГ при соотношении 80 : 20 моль %, при введении темплатов холестерина в количестве 2, 4 и 6 мол. % по отношению к массе сомономеров. В водный раствор сомономеров вводили бутиловый спирт для формирования трехфазной эмульсии Пикеринга масло / вода / масло, в которой стабилизация фаз осуществлялась избытком наночастиц. В результате были синтезированы сорбенты: МИП-3х2, МИП-3х4 и МИП-3х6. Полимер сравнения – КП-3 синтезирован аналогично МИПам, но без введения темплатов холестерина [3].

Равновесная сорбция холестерина из модельного однокомпонентного раствора на блочных сорбентах серии 1 при 293 К на КП-1 и МИП-1х2 характеризовались изотермами с максимумом (рис. 1, а), что, по всей видимости, могло быть обусловлено затруднением гетерогенного массопереноса ассоциатов холестерина в плотную изопористую полимерную сетку. При этом рост емкостей сорбции на МИП-1х2 по сравнению с КП-1, вероятно, обусловлен влиянием вклада специфичного связывания холестерина. Матрицы МИП-1х4 и МИП-1х6 более проницаемы для холестерина, и рост емкостей сорбции наблюдался в широком диапазоне концентраций сорбтива. При 310 К проницаемость полимеров улучшалась, и рост емкостей сорбции наблюдался для всех сорбентов серии 1 в широком диапазоне концентраций сорбтива (рис. 1, б). При этом на импринтированных полимерах формировались изотермы с насыщением. Максимальные значения сорбционных емкостей достигались на МИП-1х6.

Сорбция на МИП-2х6, синтезированном без растворителя, принципиально отличалась от сорбции на сорбентах серии 1. Более жесткая матрица МИП-2х6 способствовала понижению емкостей сорбции и формированию изотерм с максимумом, независимо от температуры сорбционной среды (рис. 1, а, б).

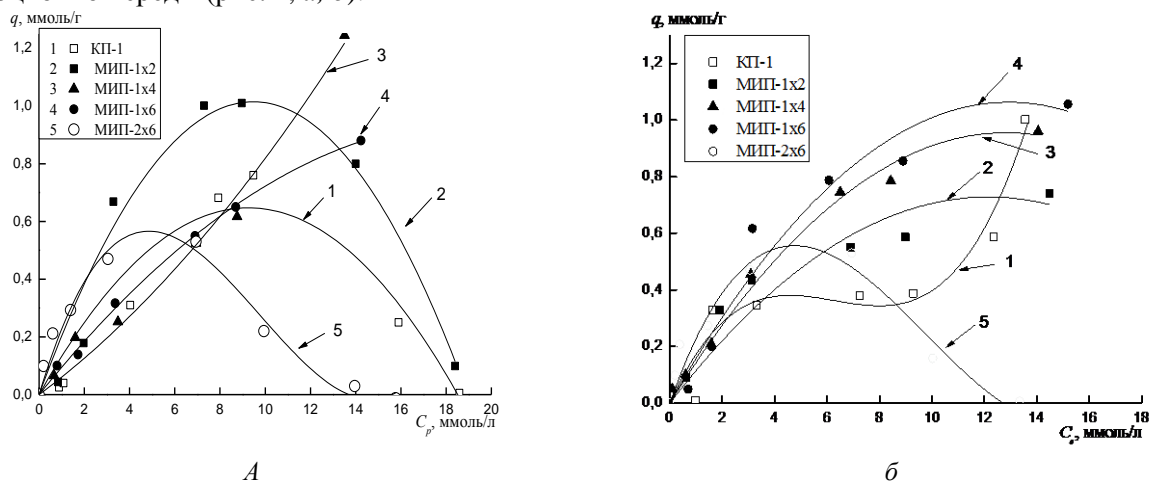


Рис. 1. Изотермы сорбции холестерина на блочных сорбентах при 293 (а) и 310 К (б): 1 – на КП-1, 2 – на МИП-1х2, 3 – на МИП-1х4, 4 – на МИП-1х6, 5 – на МИП-2х6.

На гранульных гибридных органо-неорганических сорбентах изотерма с максимумом формировалась при сорбции холестерина на КП-3 при 293 К. Во всех остальных случаях матрица проницаема для широкого диапазона концентраций сорбтива в растворе (рис. 2). Этому способствовала более высокая набухаемость гибридных матриц.

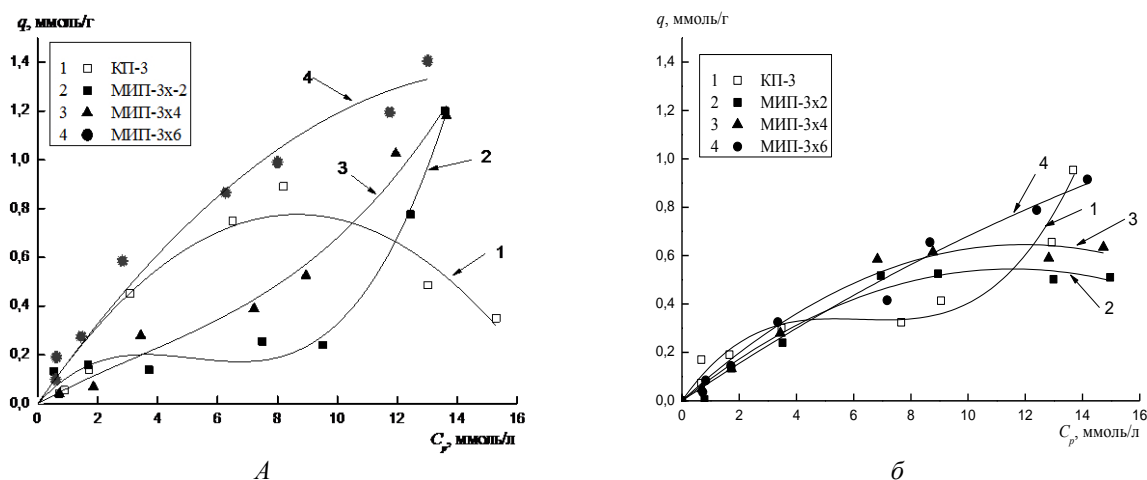


Рис.2. Изотермы сорбции холестерина на гранульных органо-неорганических сорбентах при 293 (а) и 310 К (б): 1 – на КП-3, 2 – на МИП-3x2, 3 – на МИП-3x4, 4 – на МИП-3x6.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 18-03-00835).

Литература

1. Seidel D., Armstrong V.W., Schuff-Werner P. // HELP Study Group. Eur. J. Clin. Invest. 1991. Vol. 21, № 4. P. 375.
2. Gore M.A., Karmalkar R.N, Kulkarni M.G. // J. Chromatogr. B. 2004. Vol. 804, № 4. P. 211.
3. Polyakova I., Borovikova L., Osipenko A. et al. // Reac. Funct. Polym. 2016. Vol. 109, № 1. P. 88.

НАНОКЛАСТЕРНЫЕ ЖЕЛЕЗО-МОЛИБДЕНОВЫЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ ПО БИМЕДИЦИНСКОМУ НАЗНАЧЕНИЮ

А. А. Остроушко, И. Д. Гагарин, И. Г. Данилова, И. Ф. Гетте, М. В. Улитко, И. В. Зубарев, С. Ю. Медведева, К. В. Гржегоржевский, О. Н. Антосюк, С. В. Шихова

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

Пористые сферические нанокластерные полиоксометаллаты (ПОМ) кеплератного типа, содержащие молибден и железо, обладают уникальной структурой и интересными физико-химическими, биохимическими свойствами. К настоящему времени проведен ряд этапов исследования возможности использования водорастворимых ПОМ по биомедицинскому назначению. На первом этапе была оценена токсичность для теплокровных животных двух ПОМ Mo_{132} и $Mo_{72}Fe_{30}$. Установлено, что второй ПОМ обладает низкой токсичностью. ПОМ постепенно разрушаются и не накапливаются в организме на длительное время. Организм достаточно быстро адаптируется к их воздействию. Далее осуществлены исследования, показавшие способность ПОМ к образованию ассоциатов с биологически активными веществами: витамин B_1 , инсулин [1], иммуномодулирующие соединения, водорастворимые биосовместимые полимеры, создающие на поверхности ионов ПОМ защитную оболочку. Затем была установлена способность ПОМ и их ассоциатов к электрофоретическому транспорту в организме [2], в том числе – чрескожному с возникновением кожного депо [3], пролонгирующего действие препаратов. На следующем этапе показано, что Mo_{132} и $Mo_{72}Fe_{30}$ дифференцированно воздействуют (с точки зрения изменения мембран и органелл) на культуры клеток трансформированных и нормальных фибробластов и накапливаются в них по-разному,

что открывает перспективы использования препаратов на основе ПОМ не только для адресной доставки биологически активных веществ, но и в химиотерапии.

В настоящее время осуществляются последующие этапы исследований. Одно из направлений – изучение возможности транспорта различных биологически активных веществ через клеточную мембрану при помощи ПОМ. Косвенные данные указывают на возможность такого переноса, в частности, резкое усиление цитотоксичности препарата аминоптерин по отношению к опухолевым клеткам в присутствии $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$. Возможность преодоления естественных гематологических барьеров также относится к важнейшим свойствам терапевтических средств. Получены первичные данные, по которым можно судить о том, что данный тип переноса возможен при помощи ПОМ для некоторых органов, имеющих соответственный барьер. Не исключено, что благодаря такой способности $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ проявил ярко выраженные терапевтические свойства, как препарат для лечения и профилактики постеморрагической железодефицитной анемии. Его использование дало значительно более быстрое восстановление уровня гемоглобина и количества эритроцитов в крови животных в сравнении с контрольными.

Установлен еще один существенный факт, касающийся возможности стабилизации ПОМ в естественных средах организма. В частности, эксперименты по введению $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ в сыворотку крови крупного рогатого скота показали, что возникают конъюгаты ПОМ с белками (основная составная часть белков сыворотки – альбумины). За счет этого константа скорости процесса деструкции полиоксометаллата, рассчитанная для реакции первого порядка, снижается не менее чем на порядок, несмотря на то, что сыворотка имеет естественную щелочную реакцию, а в таких условиях (например, в буферных растворах) ПОМ быстро деструктурирует.

Работа выполнена в рамках Госзадания МОН РФ (проект № 4.6653.2017/8.9) и Программы повышения конкурентоспособности УрФУ (соглашение № 02.А03.21.0006).

Литература

1. *Ostroushko A., Gagarin I., Tonkushina M. et al. // J. Cluster Science. 2018. Vol. 29, № 1. P. 111.*
2. *Ostroushko A.A., Gagarin I.D., Tonkushina M.O. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2017. Vol. 91, № 9. P. 1811.*
3. *Гагарин И.Д., Кулеш Н.А., Тонкушина М.О. и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. Вып. 9. С. 147.*

ЯВЛЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ГЕНЕРИРОВАНИЯ ЗАРЯДОВ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА РЕЗУЛЬТАТЫ СИНТЕЗА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ МЕТОДОМ CSC (SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS)

А. А. Остроушко, О. В. Русских, У. В. Сердюкова

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург

e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

Явление термохимического генерирования зарядов [1, 2] открыто нами при изучении полимерно-солевых композиций. В ходе их нагревания в пленках происходило накопление зарядов достаточно высокой плотности за счет удаления в окружающую среду заряженных молекулярных частиц того или другого знака в зависимости от природы компонентов изучаемых композиций. Возникновение зарядов позволяет получить материалы, обладающие свойствами гомоэлектретов.

Впоследствии было показано, что накоплением зарядов сопровождается и непосредственно синтез сложнооксидных материалов из полимерно-солевых прекурсоров [3], который относится к методам, объединяемым названием Solution Combustion Synthesis (SCS). В настоящей работе изучено вышеназванное явление в ходе пиролитического синтеза сложного оксида со структурой типа перовскита $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$. В качестве полимерного компонента использованы поливиниловый спирт (ПВС) и поливинилпирролидон (ПВП); в состав исходных пленок

для синтеза входили нитраты соответствующих металлов. Получены температурные зависимости разности потенциалов прекурсоров относительно земли в ходе пиролиза композиций с различным соотношением органических компонентов пленок и нитратов – ф. Значение ф рассчитывали по отношению к стехиометрическому количеству окислителей и восстановителей, соответствующему образованию в реакциях горения газообразных продуктов: воды, углекислого газа и молекулярного азота. Измерения проводили при помощи инфракрасного термометра Testo 835-T2 и специального измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1.

Положительный заряд в композициях начинает формироваться в процессе их нагрева и достигает максимума в начале процесса интенсивного пиролиза, при этом сохраняясь и после его окончания. Знак заряда может быть обусловлен уносом электронных зарядов молекулами воды и другими газообразными продуктами, в том числе заряженными отрицательно карбонат-подобными группировками. Соотношение компонентов (окислителя и восстановителя) в исходных композициях влияло на интенсивность накопления зарядов меньше, чем состав прекурсоров с точки зрения природы полимера: композиции на основе ПВС обладали большей способностью к накоплению зарядов по сравнению с композициями, включающими ПВП. Обнаружена осциляция значений разности потенциалов со временем течения реакции пиролиза, что может свидетельствовать о существовании их пороговых значений, по достижении которых циклически происходят акты активного разряда системы с интенсивным уносом зарядов и вновь последующего их накопления. Установлено, что сложнооксидные материалы, полученные в системах с более высокими зарядами прекурсоров, имеют существенно более высокую дезагрегированность частиц и меньшую насыпную массу ввиду сильного взаимного отталкивания полученных частиц при близкой удельной поверхности материала. Наблюдаемое явление может быть использовано для целенаправленного получения сложнооксидных материалов, т.к. значительно влияет на способность порошков к спеканию, температуру интенсивного спекания материала. Регулирование этого параметра важно, в частности, в ходе получения сложнооксидных композитов с разным составом слоев, например, для создания компонентов твердооксидных топливных элементов, включающих электродные и мембранные материалы.

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства образования и науки РФ (проект: № 4.6653.2017/8.9) и Программы повышения конкурентоспособности УрФУ (соглашение № 02.A03.21.0006).

Литература

1. *Остроушко А.А., Сенников М.Ю. // Журн. неорганической химии. 2005. Т. 50, № 6. С. 1013.*
2. *Остроушко А.А., Сенников М.Ю. // Журн. неорганической химии. 2008. Т. 53, № 8. С. 1262.*
3. *Ostroushko A.A., Russkikh O.V. // Nanosystems: Phys., Chem., Mathem. 2017. Vol. 8, № 4. P. 476.*

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ГРАФЕНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Б. Д. Очиров¹, А. С. Буинов², С. И. Юсин³, Е. Н. Горенская¹

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

² Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

³ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

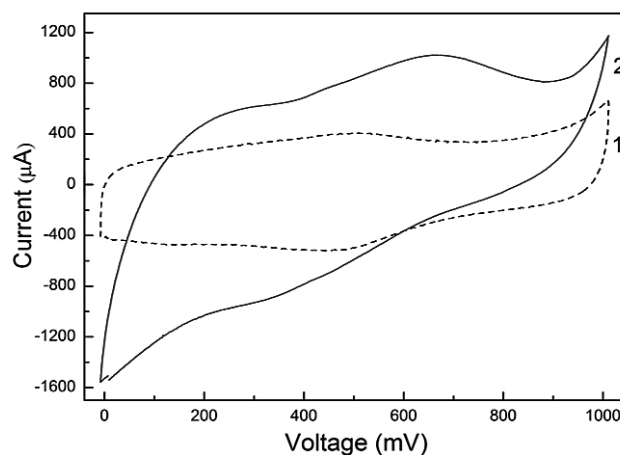
e-mail: ochirov87b@mail.ru

В связи с всеобщей потребностью в новых технологиях сохранения и преобразования энергии, суперконденсаторы, благодаря высокой плотности мощности, высокой скорости зарядки, длительного времени эксплуатации и безопасности являются наиболее востребованными. Один из революционных материалов для электродов суперконденсаторов, позволяющий значительно улучшить эксплуатационные характеристики – графен, функционализированный redox-активными молекулами [1].

В настоящей работе описывается способ получения на поверхности графена redox-активных бензимидазольных циклов. Такие циклы образуются в результате взаимодействия

3,3',4,4'-тетрааминодифеноксид (ТАДФО) с карбоксильными группами окисленного графена (ОГ) в водной среде в автоклаве при 180°C в течение 12 часов в атмосфере аргона. Образование бензимидазольных циклов подтверждено данными ИК-, КР-спектроскопии, ТГА и РФА. Количественное содержание бензимидазольных циклов оценивали по содержанию азота в продукте реакции, которое составляло 13–16 %.

Для исследования электрохимических свойств материалов использовали ЦВА и гальваностатический анализ заряда-разряда, которые проводили с использованием стандартной трехэлектродной ячейки с 3.5 %-ном раствором H₂SO₄ в качестве электролита. ЦВА-кривые восстановленного оксида ОГ и ОГ-ТАДФО со скоростью развертки 2 мВ/с показаны на рисунке. Удельная емкость модифицированного графена достигает 353 Ф/г, что существенно больше, чем емкость восстановленного ОГ (169 Ф/г).



ЦВА-кривые восстановленного ОГ (1) и ОГ-ТАДФО (2).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-33-00655 мол_а).

Литература

1. Ai W., Zhou W., Du Zh. et al. // J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 23439.

КОМПЛЕКСНЫЙ ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИЙ ПРЕПАРАТ ДЛЯ ТЕРАПИИ ПОВРЕЖДЕНИЙ КОЖНЫХ ПОКРОВОВ

О. С. Очиров¹, М. Н. Григорьева¹, Т. А. Туртуева², Е. З. Урбанова³, С. А. Стельмах¹

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

² Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

³ Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, Улан-Удэ

e-mail: ochirov.o.s@yandex.ru

В настоящее время для препаратов при терапии ран или ожогов в качестве основы в большинстве случаев используют полимерные носители (полиэтиленоксид, полиакрилаты, производные поливинилового спирта), однако, свойства этих полимеров ограничиваются только функциями нейтральной матрицы.

Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГх) обладает высокой антимикробной активностью, а также является гелеобразующим полимером, что существенно расширяет области его применения, например, в качестве носителя лекарственных средств [1].

Разработанный способ синтеза гидрогелей ПГМГх [2] позволяет получать материал, проявляющий бактерицидные и комплексообразующие свойства. Проведены работы по исследованию ранозаживляющей активности на модели термического ожога в сравнении с широко используемым препаратом на основе хлорамфеникола и метилурацила, показавшие, что, в случае использования гидрогеля без дополнительных компонентов, наблюдается его самостоятельная терапевтическая активность, сопоставимая с препаратом сравнения [3]. Для усиления эффекта ранозаживления использован комплекс гидрогеля с экстрактом *Bergenia bifolia* (табл.). Ранозаживление определялось методом вульвографии. Среднюю площадь ран оценивали на 0, 3, 5, 7, 9 и 13-е сутки эксперимента.

Из данных, представленных в таблице, следует, что уменьшение площади ран в наибольшей степени выражено у животных группы «комплекс», и это свидетельствует о выраженном

репаративном действии комплексного препарата на основе гидрогеля ПГМГх с экстрактом *Bergenia bifolia*.

Влияние комплекса гидрогеля на динамику заживления термического ожога у крыс ($Me(Q_1-Q_3)$)**

Группа	Сутки эксперимента					
	0	3	5	7	9	13
Контроль*	3.43 (3.19–3.66)	3.76 (3.60–3.92)	3.18 (2.97–3.39)	2.54 (2.44–2.64)	1.65 (1.47–1.83)	1.35 (1.16–1.54)
Комплекс*	3.46 (3.27–3.65)	2.91** (2.77–3.05)	2.58** (2.44–2.72)	1.62** (1.44–1.8)	1.10** (0.98–1.22)	0.90** (0.72–1.01)
Экстракт <i>Bergenia bifolia</i> *	3.48 (3.28–3.68)	3.17** (2.97–3.37)	2.96 (2.86–3.06)	1.74** (1.56–1.92)	1.20** (1.10–1.30)	0.93** (0.83–1.03)
Препарат сравнения*	3.52 (3.36–3.38)	2.97** (2.73–3.21)	2.69** (2.55–2.83)	1.75** (1.64–1.86)	1.29* (1.16–1.42)	1.00** (0.88–1.12)

* $n = 8$, n – количество животных в группе

** Полученные результаты исследования представлены в виде медианы Me , верхнего и нижнего квартилей Q_1-Q_3 , достоверность различий оценивали с помощью непараметрического критерия Манна–Уитни. Результаты считали достоверными при достижении уровня значимости различий ($p \leq 0,05$).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-315-00233) и государственного задания БИП СО РАН.

Литература

1. *Воинцева И.И., Гембицкий П.А.* // Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКМ-пресс, 2009. 304 с.
2. *Очиров О.С., Стельмах С.А., Могнонов Д.М.* // Высокомол. соединения. Сер. Б. 2016. Т. 58, № 3. С. 262.
3. *Лебедева С.Н., Очиров О.С., Стельмах С.А. и др.* // Acta biomedica scientifica. 2017. Т 2. № 4. С. 93.

**ТЕХНОЛОГИЯ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КЕРАМИК ПРАКТИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Е. К. Папынов^{1,2}, О. О. Шичалин^{1,2}, И. Г. Тананаев^{1,2}, В. А. Авраменко^{1,2}

¹ *Институт химии ДВО РАН, Владивосток*

² *Дальневосточный федеральный университет, Владивосток*

e-mail: papunov@mail.ru

Технология искрового плазменного спекания (ИПС) является мировым трендом в области создания ультрасовременных керамик уникального функционального назначения, обладающих превосходными эксплуатационными характеристиками и чрезвычайно востребованных промышленностью и современным обществом. Концепция технологии заключается в воплощении инновационных механизмов обработки (консолидации/спекания) порошковых материалов, которые ранее не были достигнуты традиционными способами порошковой металлургии. Исключительность технологии выражается в высокоскоростной консолидации дисперсных материалов неограниченного химического и фракционного состава, за счет электроимпульсного нагрева при механическом сдавливании. Параметры обработки дисперсных систем в электрическом поле постоянного импульсного тока, с возможностью разогрева до 1000°С/мин при силе тока в 1–10 кА импульсного типа с периодичностью 3.3–329 мс в режиме On/Off, а также с учетом прикладываемой силы сдавливания до 250 кН, позволяют опережать активный рост зерна консолидируемого порошка, тем самым формируя структурные особенности нанокерамики.

Фундаментальная характеристика технологии ИПС весьма обширна и не имеет однозначного обоснования ввиду исключительной сложности физической картины всего процесса, связанного

с наложением целого ряда механических, теплофизических и электрофизических эффектов [1]. Однако, несмотря на это, совокупность таких доказанных и возникающих при ИПС процессе физических явлений, как генерация тепла Джоуля-Ленца, электромиграция, электропластичность, пондеромоторные силы, эффект перколяции, электромагнитный эффект «пинча», эффект Пельтье, электротранспорт, поляризация, корреляционные эффекты, межфазные реакции, диффузия атомов и др., дает исключительные возможности варьировать составом и структурной архитектурой получаемых керамик, включая операции с далеко неравновесными нано- и микроструктурными системами.

Кроме этого, неоспоримыми технологическими преимуществами ИПС технологии перед традиционными методами являются низкие температуры синтеза (в среднем ниже на 300°C), высокие скорости разогрева (среднее 150–200°C/мин) и охлаждения (400°C/мин), короткое время термовыдержки (минуты), одновременное спекание и прессование (одностадийность), исключение необходимости введения спекающих добавок, возможность достижения максимальной плотности материала (100 % от теоретического значения).

В результате такого технологического подхода в рамках настоящего исследования были созданы эксклюзивные и практически ориентированные наноструктурированные материалы, в частности:

- магнитная керамика на основе композитных систем ($\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Co/Sm), с намагниченностью насыщения (M_s) ~ 150 эме/г, коэрцитивной силой (H_c) $\sim 4\text{--}3000$ Э, площадью удельной поверхности ($S_{y,d}$) ~ 10 м²/г, механической прочностью при сжатии ($\sigma_{сж}$) ~ 250 МПа [2]. Область применения – электротехника (постоянные магниты, сегнето- и пьезоэлектрики, конденсаторы и др.);
- сверхвысокотемпературная карбидокремниевая керамика (SiC и $\text{HfB}_2\text{--SiC}$), пористость до 30 %, устойчивая в потоке диссоциированного воздуха при температуре разогрева $> 2600^\circ\text{C}$ [3]. Область использования – авиация и ракетостроение (носовые обтекатели и острые кромки крыльев летательных аппаратов и боеголовок);
- биоактивная/инертная керамика на основе CaSiO_3 , ZrO_2 , TiO_2 и их композитных форм с ГАП, ТКФ и благородные металлы, с бимодальной пористой структурой (размер пор 100–500 нм и 1–500 мкм), площадь удельной поверхности ($S_{y,d}$) ~ 10 м²/г, механическая прочность при сжатии ($\sigma_{сж}$) $\sim 50\text{--}400$ МПа [4]. Область использования – хирургия, костная инженерия (импланты/искусственные матрицы, каркасы для восстановления, замещения, регенерации поврежденных костных тканей);
- керамические и стеклокерамические матрицы различного состава для иммобилизации радионуклидов, количество вмещаемых радионуклидов от 20 мас. %, скорость выщелачивания по ^{137}Cs , ^{90}Sr не менее $10^{-6}\text{--}10^{-7}$ г/см²·сут, механическая прочность при сжатии ~ 490 МПа, погрешность при дозировании удельной активности ± 5 мас. % [5]. Область применения – атомная промышленность/радиоизотопная продукция (источники ионизирующего излучения, РИТЭГи, радионуклидные сорбционные генераторы, единицы хранения ТРО и др.);
- ядерная керамика на основе диоксида урана (UO_2), с высокой плотностью таблеточного изделия 97.5–98.4 % от теоретического значения, с полным отсутствием примеси углерода и средним размером зерна не более 3 мкм [6]. Область применения – атомная промышленность (керамическое ядерное топливо);
- прозрачная (оптическая) керамика на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ), допированного неодимом $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, с высоко гомогенной структурой со средним размером частиц ~ 710 нм и величиной пропускания света в диапазоне видимых волн более 75 % [7]. Область применения – лазерная оптика (высокоапертурный лазерный элемент, оптические линзы, люминесцирующие экраны и др.).

Исследование проведено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-73-20097).

Литература

1. *Anselmi-Tamburini U., Groza J.R.* // Mater. Sci. Technol. 2017. P. 1.
2. *Papynov E.K., Tkachenko I.A., Portnyagin A.S. et al.* // ARPN J. Eng. Appl. Sci. 2016. Vol. 11, № 9. P. 5864.

3. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Papynov E.K. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2017. Vol. 82. P. 748.*
4. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Yu. et al. // Ceramics International. 2017. Vol. 43. P. 8509.*
5. *Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Yu. et al. // Nanotechnology in Russia. 2017. Vol. 12, № 1–2. P. 49.*
6. *Махров П.В., Папынов Е.К. // Тез. докл. VII Рос. шк. по радиохимии и ядерным технологиям. 2016. С. 112.*
7. *Kosyanov D.Yu., Yavetskiy R.P., Papynov E.K. et al. // AIP Conference Proceedings. 2017. Vol. 1874. Art. no. 040017.*

ПОЛУЧЕНИЕ ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ СКАНДИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Л. А. Пасечник, И. С. Медянкина, В. М. Скачков, С. П. Яценко

Институт химии твердого тела УраО РАН, Екатеринбург

e-mail: pasechnik@ihim.uran.ru

На различных стадиях технологии переработки минерального сырья редких металлов наибольшее распространение имеют сульфаты редкоземельных элементов (РЗЭ). Направленный синтез осуществляют путем смешения водных растворов сульфатов с их последующей упаркой. В результате выделяются кристаллогидраты различного состава. При этом присутствие в растворах определенных примесей приводит к их совместному осаждению с основным веществом, получению загрязненных кристаллов и образованию смешанных по аниону или катиону составов. Однако, в ряде случаев, разработаны способы перекристаллизации сульфатов из подкисленных растворов, перспективные для разделения близких по свойствам элементов путем дробной или последовательной кристаллизации солей с разной растворимостью. Для отделения титана от ниобия и тантала в промышленности уже используют осаждение сульфатом аммония малорастворимой двойной соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Эффективным показателем возможности очистки при осаждении двойных сульфатов является значение коэффициента разделения металлов, а для определения выхода и степени извлечения РЗЭ в осадок используют коэффициент распределения, который увеличивается с возрастанием порядкового номера лантаноида. Так, известно, что кристаллизацией двойных сульфатов РЗЭ с калием или аммонием можно сконцентрировать в растворе элементы с порядковым номером большим, чем у Sm. В результате скандий концентрируется в осадке вместе с цериевой группой [1]. При осаждении двойных соединений с сульфатом натрия эффективного разделения не происходит, но возможно получение коллективного концентрата РЗЭ для дальнейшей переработки.

Нами при разработке технологии получения оксида скандия из красных шламов – отходов глиноземного производства, получены скандийсодержащие сульфатные растворы, из которых показана возможность осаждения скандия в составе сульфатных солей, пригодных для последующей прокалики до технического оксида [2, 3].

Для наиболее эффективного разделения металлов и скандия были выявлены условия, позволяющие при повышении кислотности в присутствии солей одновалентных металлов и ионов аммония закристаллизовать избирательно только соединения скандия. Остальные металлы, такие как алюминий, железо, цирконий, титан остаются в сульфатном растворе. Выход скандия в осадок из раствора существенно зависит от условий – концентрации кислоты, металлов-примесей и второго иона-комплексообразователя. Для определения степени очистки рассчитывали коэффициенты разделения скандия (Sc) и металлов-примесей (M) по формуле: $\beta_{\text{Sc/M}} = (C_{\text{Sc, осад.}} \times C_{\text{M, р-р}}) / (C_{\text{Sc, р-р}} \times C_{\text{M, осад.}})$, где $C_{\text{Sc, осад.}}$ и $C_{\text{M, осад.}}$ (%) – содержание скандия и металла-примеси в осадке, $C_{\text{Sc, р-р.}}$ и $C_{\text{M, р-р.}}$ (г/дм³) – содержание скандия и металла-примеси в исходном растворе, соответственно. Наибольшие значения коэффициентов установлены для разделения скандия в виде состава $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ от алюминия (4200–4300) и от железа (200–250).

С привлечением методов рентгеновской дифракции, колебательной спектроскопии, термоанализа и эмпирических расчетов в рамках метода DFT впервые рассчитаны

кристаллографические параметры соединений $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ и их полиморфных модификаций, изучены свойства [3].

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН № АААА-А16-116122810213-2.

Литература

1. Комиссарова Л.Н., Пушкина Г.Я., Шацкий В.М. и др. Соединения редкоземельных элементов. Сульфаты, селенаты, теллулаты, хроматы. М.: Наука, 1986. 366 с.
2. Пасечник Л.А., Яценко С.П., Пягай И.Н. Способ получения оксида скандия. Патент РФ № 2478725. Оpubл. 10.04.2013. Бюл. № 10.
3. Pasechnik L.A., Tyutyunnik A.P., Enyashin A.N. et al. // J. Solid State Chem. 2017. Vol. 255. P. 50.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ И ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА

И. В. Пийр¹, М. С. Королева¹, А. Г. Краснов¹, М. М. Пискайкина²

¹ *Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

² *Ухтинский государственный технический университет*

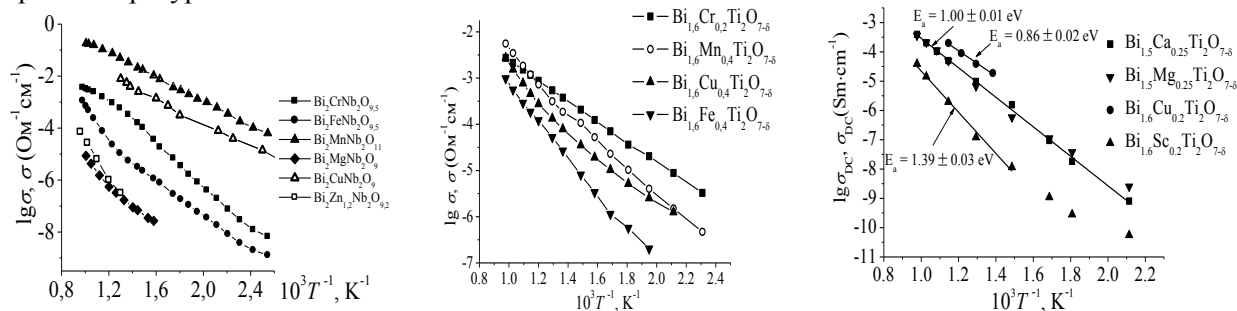
e-mail: piyr-iv@chemi.komisc.ru

Материалы на основе соединений, относящихся к структурному типу пирохлора, отличаются разнообразием областей их практического использования, включая катализ, ферромагнетизм, способность отдельных соединений к иммобилизации актинидов и т.д. Многокомпонентные ниобаты и титанаты висмута со структурой типа пирохлора привлекают внимание как в плане теоретических и экспериментальных исследований с целью разработки научной основы получения соединений с прогнозируемыми свойствами, так и для получения новых материалов с целью создания электронных приборов и устройств накопления энергии и хранения информации нового поколения. Возможности практического использования многокомпонентных титанатов и ниобатов висмута определяются их структурой, составом, стехиометрией, наличием вакансий в различных подрешетках, локальным распределением катионов.

В соответствии с геометрическим фактором структура пирохлора стабилизируется в случае ниобата висмута при замещении не менее 20 % позиций обеих подрешеток (висмута и ниобия) атомами элемента с меньшим по сравнению с висмутом ионным радиусом. В большинстве составов на основе титаната висмута их термическая стабильность (до точки плавления) достигается при замещении от 2 до 20 % позиций висмута (с возможным замещением до 2 % позиций титана некоторыми допантами). Ранее нами были изучены условия получения и области гомогенности допированных титанатов висмута в системах $\text{V}_{1(1.6)}\text{MTi}_2\text{O}_{7-\delta}$, где M $3d$ -элементы (Cr, Mn, Fe, Cu) и ряда s - и p -элементов (In, Mg, Li, Na). На основании рентгеноструктурного анализа и определения пикнометрической плотности установлено преимущественное распределение допантов в $A(\text{Vi})$ -позициях.

Выполнены исследования электрофизических свойств Mg-, Cr-, Mn-, Fe-, Cu-замещенных ниобатов висмута и вышеупомянутых допированных титанатов висмута со структурой типа пирохлора методом импедансной спектроскопии и на постоянном токе. Установлено, что в этих соединениях проявляется смешанная проводимость, обусловленная носителями заряда электронного и ионного типа, а также выявлена зависимость доминирования электронного или ионного типа проводимости от природы атомов заместителя, их содержания и температурного диапазона. Однотипный характер миграции кислорода в допированных титанатах и ниобатах висмута со структурой пирохлора при $T \geq 400^\circ\text{C}$ выявлен методом изотопного гетерообмена кислорода в лаборатории В.А. Садыкова в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [1, 2]. В соединениях со значительным количеством заместителя – d -элемента, атомы которого замещают атомы ниобия или титана, доминирует электронный тип проводимости. Проводимость изменяется в пределах от 10^{-4} до 10^{-2} в диапазоне температур от 200 до 750°C с $E_a \sim 0.35\text{--}0.6$ эВ. В случае заместителей: s -, p -элементов, Zn и Sc, титанаты и ниобаты висмута со структурой

пирохлора проявляют свойства диэлектриков, характеризующихся высокими диэлектрическими константами ($\epsilon \sim 80-164$) и низкими потерями ($\operatorname{tg} \delta \sim 10^{-3}-10^{-4}$) в высокочастотном диапазоне при температурах 25–100°C.



Проводимость замещенных титанатов и ниобатов висмута со структурой типа пирохлора.

Литература

1. Krasnov A.G., Piir I.V., Koroleva M.S. et al. // Solid State Ionics. 2017. Vol. 302. P. 118.
2. Sadykov V.A., Koroleva M.S., Piir I.V. et al. // Solid State Ionics. 2018. Vol. 315. P. 33.

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОПОЛИВОЛЬФРАМАТОВ, -МОЛИБДАТОВ И -ВАНАДАТОВ ИЗ ВОДНО-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНЫХ РАСТВОРОВ

Е. Ю. Пойманова¹, Е. А. Кретьова¹, Е. Е. Белоусова¹, Л. В. Заславская¹, В. Т. Панюшкин²

¹ Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

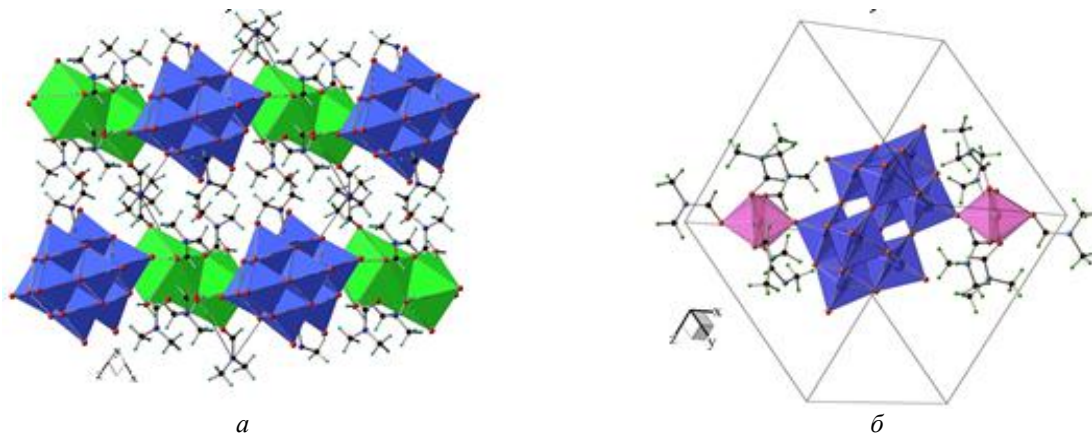
² Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

e-mail: poymanovahe@gmail.com

Целенаправленный синтез неорганических соединений из растворов требует учета многих факторов. Для синтеза кристаллических полиоксометаллатов (ПОМ) с определенной структурой необходимо регулировать концентрацию исходного ортометаллата, кислотность среды, наличие гетероатомов, катионов, состава растворителя. Важным параметром является наличие и концентрация органического растворителя в исходном растворе для синтеза специфических ПОМ, которые сложно выделить из водной среды.

Диметилформамид (ДМФА) стабилизирует декавольфрамат-анионы в растворах. Из растворов с содержанием ДМФА 10–50 % выделены декавольфраматы тетрабутиламмония. Однако большой интерес представляют соли с неорганическими катионами. Впервые синтезированы и структурно охарактеризованы кристаллические декавольфраматы с катионами кобальта (II) $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ и бария $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}](\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ (рис.). На основе данных рентгеноструктурного анализа кристаллов декавольфраматов бария и кобальта установлены такие характеристики: для $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}](\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ – триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 11.899(3)$, $b = 12.1313(11)$, $c = 13.341(2)$ Å, $\alpha = 70.417(11)$, $\beta = 64.254(18)$, $\gamma = 87.185(12)^\circ$, $V = 1623.7(5)$ Å³ при $T = 293$ К, $Z = 1$, $\rho = 3.356$ г/см³; для $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ – триклинная сингония, пр. гр. $P\bar{1}$, $a = 11.2239(7)$, $b = 12.2221(10)$, $c = 13.9184(8)$ Å, $\alpha = 71.380(6)$, $\beta = 89.506(5)$, $\gamma = 72.144(6)^\circ$, $V = 1713.8(2)$ Å³ при $T = 293$ К, $Z = 1$, $\rho = 3.100$ г/см³.

Из децимолярных растворов молибдата натрия с 25 %-ным содержанием ДМФА проведен синтез солей с катионом тетраэтиламмония, нацеленный на выделение тетра-, гекса- и октамолибдат-анионов. Состав кристаллических продуктов по данным химического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии показал, что в интервале кислотностей $Z = 1.14-1.80$ выпадают белые кристаллы октамолибдата $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot n\text{C}_3\text{H}_7\text{ON} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ после отделения белых кристаллов тетрамолибдата $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot n\text{C}_3\text{H}_7\text{ON} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ при $Z = 1.50$ и желтых кристаллов гексамолибдата $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19} \cdot n\text{C}_3\text{H}_7\text{ON} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ при $Z = 1.80$. С катионом неорганической природы барием в среде с ДМФА выделены неосаждаемые в водной среде соли с гекса-, тетра- и октамолибдат-анионом.



a
Декавольфраматы бария $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_3]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}] \cdot (\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_2$ (*a*)
и кобальта $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})_5]_2[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ (*б*).

Из водно-диметилформамидных растворов ванадата натрия синтезированы соли с катионом тетрабутиламмония: белые кристаллы триванадата $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_5\text{V}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$, кристаллы темно-коричневого цвета тетраванадата $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_4\text{V}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ и кристаллы оранжевого цвета декаванадата $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_6\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$. С индием получены кристаллические тетра- $\text{In}_4(\text{V}_4\text{O}_{12})_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$ и декаванадаты состава $\text{In}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 5\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА СИСТЕМЫ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НИОБАТОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ

С. Г. Пономарев¹, Ю. Д. Ивакин², О. Л. Сидорцова¹, М. Н. Кормилицин¹

¹Московский политехнический университет

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

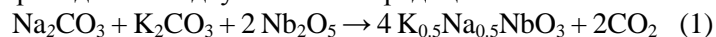
e-mail: s.ponomarev@mami.ru

Введение

Считается, что пьезокерамические материалы (ПКМ) системы ниобатов калия и натрия (KNN) являются самыми перспективными составами среди бессвинцовых пьезоматериалов [1]. Как правило, эти соединения получают с помощью традиционного твердофазного синтеза из смеси порошков Nb_2O_5 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 при температуре 900–1000°C. С другой стороны, возможно получение KNN и при более низкой температуре. Для этого применяется гидротермальный метод. В этом случае синтез проводится при температуре 200–400°C [2]. В данной работе мы приводим сравнительный анализ порошков $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$, полученных гидротермальным методом и методом твердофазного синтеза.

Исходные данные

Для твердофазного синтеза использовались порошки Nb_2O_5 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 квалификации не ниже «х.ч.». Порошки измельчались в планетарной мельнице до среднего размера частиц 2 мкм. Синтез ПКМ проводился по двум схемам. Традиционная схема синтеза (схема 1):

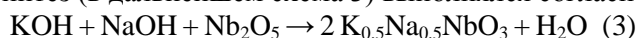


Реагенты смешиваются и подвергаются термообработке при температуре 950°C.

Следующая схема (схема 2) отличалась от схемы 1 тем, что предварительно синтезировался прекурсор – сложный карбонат KNaCO_3 , который осаждался из раствора на частицы Nb_2O_5 [3]:



Гидротермальный синтез (в дальнейшем схема 3) выполнялся согласно уравнению:



Реагенты помещались в реактор высокого давления, в который вводилось некоторое количество воды для получения необходимого давления. Синтез проводился при температуре 260°C и давлении пара воды 4.7 МПа.

Результаты экспериментов

Порошки ПКМ, синтезированные указанными выше способами, представляли собой практически однофазные продукты. Основной фазой являлся твердый раствор ниобатов калия и натрия $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$.

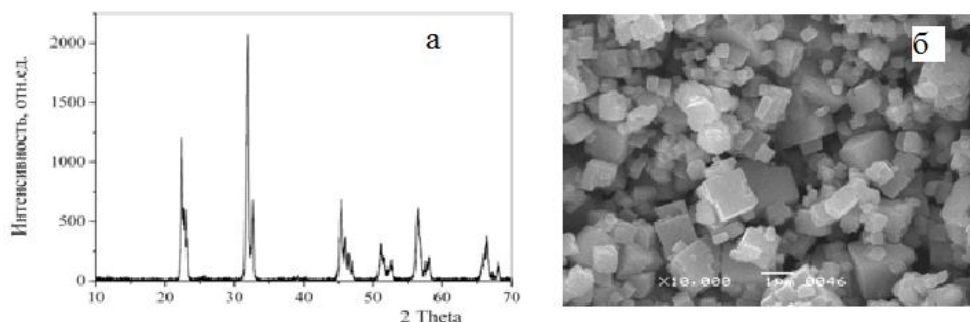


Рис.1. Для продукта, синтезированного по схеме 3: *a* – дифрактограмма, *б* – фотография частиц.

На рис. 1, *a* в качестве примера представлена дифрактограмма продукта, синтезированного по схеме 3. Характерные размеры областей когерентного рассеяния для ПКМ, полученных по указанным выше схемам 1, 2, 3, составили 36, 39 и 48 нм, соответственно. На рис. 1, *б* представлено СЭМ изображение микрокристаллов ПКМ (схема 3). Кристаллы имеют вид параллелепипедов с характерным размером от долей микрометра до нескольких микрометров.

По графикам, представленным на рис.2, можно судить о гранулометрических характеристиках синтезированных материалов. При этом порошки, полученные по схемам 2 и 3, по гранулометрическому составу наиболее близки к исходному порошку Nb_2O_5 и, следовательно, эти материалы не требуют существенного измельчения при изготовлении керамики.

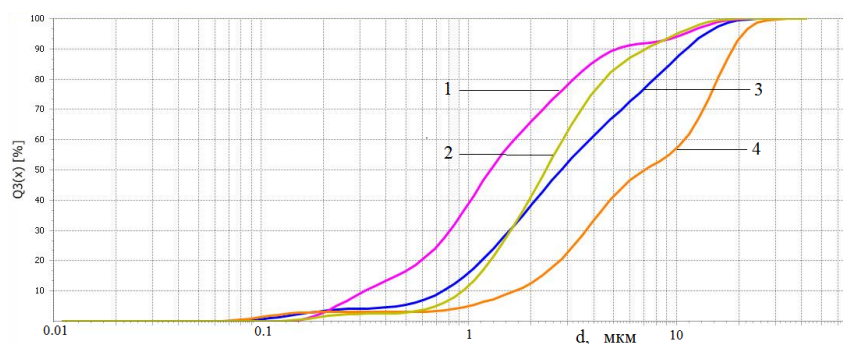


Рис. 2. Интегральные функции распределения размеров частиц порошков: 1 – исходный порошок Nb_2O_5 , 2 – схема 3, 3 – схема 2, 4 – схема 1.

Следует отметить, что каждый из синтезированных порошков содержал примерно 1.5 мас. % частиц со средним размером 60 нм.

На следующем этапе исследований из синтезированных порошков были изготовлены образцы керамики. Использовался метод полусухого прессования (давление 100 МПа). В таблице приводятся средние характеристики полученных образцов.

Характеристики образцов пьезокерамики

Образец	Схема получения ПКМ	Открытая пористость, %	Относительная плотность, %	Диэлектрическая проницаемость	tg потеря, %	Пьезо модуль d_{33} , пКл/Н
1	схема 1	2.3	88	600	7	80
2	схема 2	1.8	89	620	6	90
3	схема 3	2.0	88	600	6	90

Как видно из таблицы, пористость образцов керамики довольно велика. Некоторым авторам удавалось получить из подобного материала и более плотную керамику с относительной плотностью 91–92 % [4], но при этом использовались более сложные методы формования, такие, как изостатическое обжатие и горячее прессование. С другой стороны, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства наших образцов, соответствуют аналогичным результатам,

которые приводят другие авторы. Как нам кажется, для получения более плотной керамики необходимо провести более обстоятельный подбор гранулометрического состава шихты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по соглашению № 14.577.21.0221 от 29 сентября 2016 г. на тему «Разработка технологии получения текстурированной пьезокерамики для изготовления компонентов устройств контроля и позиционирования на основе перовскитоподобных оксидных сегнетоэлектриков» (уникальный идентификатор ПНИЭРФМЕFI57716X0221) на оборудовании Центра коллективного пользования Московского политехнического университета.

Литература

1. Saito Y., Takao H., Tan T. et al. // Nature. 2004. Vol. 432. P. 84.
2. Toyama S., Hayashi H., Takesue M. et al. // J. Supercritical Fluids. 2016. Vol. 107. P. 1.
3. Пономарев С.Г., Тарасовский В.П., Рыбальченко В.В. и др. // Стекло и керамика. 2017. № 12. С. 21.
4. Jiten Singh C., Gaur R., Laishram R., Chandramani K. // Ceram. Int. 2016. Vol. 42. P.14135.

СОПОЛИМЕРЫ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ДИМЕТАКРИЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ

И. В. Полякова¹, О. А. Писарев^{1,2}

¹ *Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург*

² *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*
e-mail: pol_irina_val@list.ru

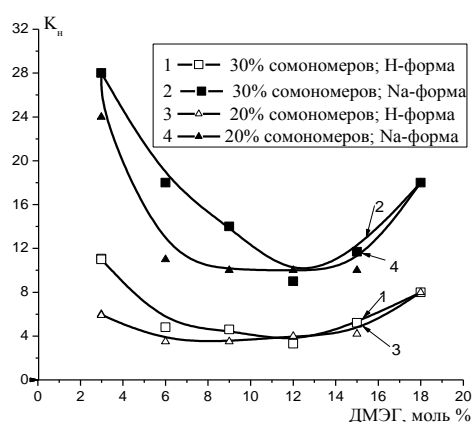
Высокоselectивные сетчатые сорбенты могут быть синтезированы методом молекулярного импринтинга (англ. *imprint* – встраивать), в ходе которого целевое вещество вводится в полимеризационную смесь в качестве шаблонной молекулы или темплата (англ. *template* – шаблон, лекало). После удаления темплата в матрице молекулярно импринтированного полимера (МИПа) сохраняются полости – «отпечатки» или импринт-сайты, обладающие конформационной памятью об импринтированной молекуле. Таким образом, МИПы представляют собой искусственные рецепторы, имитирующие свойства природных аффинных рецепторов [1]. При этом МИПы могут быть синтезированы для широкого диапазона биологически активных молекул.

Сополимеры на основе функционального мономера метакриловой кислоты (МАК) и сшивающего агента диметакрилата этиленгликоля (ДМЭГ) являются наиболее распространенными матрицами для синтеза МИПов. МАК обеспечивает полифункциональные взаимодействия (ионные, гидрофобные и водородные связи) с молекулами темплатов, тогда как ДМЭГ обеспечивает желаемые структурные свойства сополимеров МАК-ДМЭГ. При синтезе МИПов одним из наиболее важных параметров является отношение функциональный мономер/кросс-агент, которое обеспечивает необходимую проницаемость полимерной матрицы, плотность заряда и доступность импринт-сайтов. Как правило, доступность импринт-сайтов увеличивается в макропористых сетках. Поэтому большинство МИПов на основе МАК-ДМЭГ синтезируют при введении ДМЭГ в количестве более 50 мол. % [2–4]. Однако увеличение концентрации гидрофобного кросс-агента «ухудшает» качество растворителя и ведет к формированию структурно сегрегированных сеток, в которых образуются транспортные каналы между плотно зашитыми микросферами, пронизанными гелевыми порами [5, 6]. При этом основное количество карбоксильных групп (90–95 %) зашито в этих микросферах. В этой связи предполимеризационный комплекс темплат-МАК также может быть плотно зашит в микросферах, что в дальнейшем способствует потере специфичной емкости МИПов.

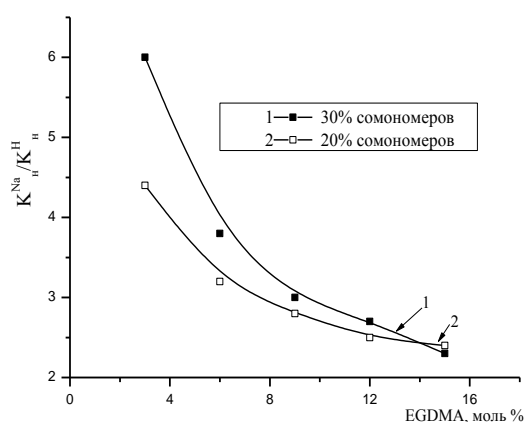
Целью нашего исследования являлась разработка и оптимизация метода синтеза сополимеров МАК-ДМЭГ со структурными характеристиками, обеспечивающими оптимальное создание

импринт-сайтов при введении молекулами различных темплатов (аминокислот, белков, пептидов).

При синтезе МИПов очень важно создать физико-химические условия, близкие к условиям сорбции. Однако, как правило, блочная сополимеризация осуществляется в среде сильных органических растворителей. В нашей работе исследованы условия синтеза в водно-спиртовой среде (45 об. % изопропанола), что позволило сохранить полярные взаимодействия между функциональным мономером и молекулами темплатов [7]. Оптимизация синтеза сополимеров МАК-ДМЭГ осуществлялась при варьировании концентрации сомономеров в растворителе и соотношения функциональный мономер/кросс-агент. Структурная сегрегация матриц МАК-ДМЭГ приводила к аномальной зависимости коэффициента набухания (K_H) от концентрации ДМЭГ. При концентрации ДМЭГ менее 10 мол. % значения K_H понижались, а затем с ростом кросс-агента наблюдался рост K_H (рис., а). То есть, более 10 мол. % ДМЭГ в полимеризационной смеси способствовало значительному увеличению количества хорошо набухающих микросфер. Наибольшая структурная стабильность матриц МАК-ДМЭГ, когда низкие значения K_H сохранялись в нейтральной и щелочной средах, наблюдалась при введении 12 мол. % ДМЭГ в полимеризационную смесь, содержащую 20 % сомономеров (рис., б).



а



б

Влияние концентрации кросс-агента и сомономеров в полимеризационной смеси на коэффициент набухания (а) и структурную устойчивость сополимеров МАК-ДМЭГ (б).

Образцы сополимеров ГЭМА-ДМЭГ, синтезированные при различной концентрации сомономеров в смеси имели приблизительно равные характеристики (табл.).

Физико-химические свойства синтезированных сополимеров ГЭМА-ДМЭГ

ДМЭГ, моль %	20 % сомономеров					30 % сомономеров				
	ρ , г/см ³	ПОЕ, мг-экв/г		pK_a	n	ρ , г/см ³	ПОЕ, мг-экв/г		pK_a	n
		Теор.	Эксп.				Теор.	Эксп.		
3	0.71	10.8	9.9	6.0	1.9	0.70	10.8	10.2	6.1	1.1
6	0.69	10.1	8.9	6.0	1.7	0.70	10.1	9.5	6.0	1.1
9	0.71	9.4	8.5	6.2	1.7	0.70	9.4	9.4	5.8	1.3
12	0.71	8.8	8.6	6.3	1.5	0.69	8.8	9.0	6.1	1.1
15	0.71	8.2	7.6	6.4	2.0	0.68	8.2	9.1	5.6	1.2

Насыпная плотность (ρ) сорбентов составляла примерно 0.7 г/мл. Значения полных обменных емкостей (ПОЕ) карбоксильных катионитов, рассчитанные из данных потенциометрического титрования, были близки к теоретическим значениям и свидетельствовали о полноте протекания реакции сополимеризации. Однако наблюдались различия в значениях параметра n , рассчитанного из уравнения Гендерсона-Гассельбаха и указывающего на взаимовлияние карбоксильных групп и их окружения. При стремлении n к 1 это влияние уменьшается. Рост n свидетельствовал о наличии уплотненных участков структуры, где ионизация карбоксильных групп затруднена из-за окклюзии внутри плотного полимерного клубка. Это, в свою очередь, также свидетельствовало о том, что в разбавленных растворах микрогетерогенность системы проявлялась уже на ранних стадиях процесса и способствовала формированию более макропористой структурно сегрегированной сетки.

Таким образом, оптимизированы физико-химические условия синтеза сополимера ГЭМА-ДМЭГ, наиболее подходящего для дальнейшей модификации импринт-сайтами. Поскольку в препаративных сорбционных процессах избыточное набухание сорбентов способствует ухудшению гидродинамических параметров сорбционной колонки, то для модификации выбран сополимер, синтезированный при введении 12 мол. % ДМЭГ и общей концентрации сомономеров, равной 20 %.

Литература

1. Allender C. J. // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2005. Vol. 57, № 5. P. 1731.
2. Anderson H.S., Karlsson J.G., Piletsky S.A. et al. // *J. Chromatogr. A.* 1999. Vol. 848. P. 39.
3. Panahi R., Vasheghani-Farahani E., Shojaosadati S.A. // *Biochem. Eng. J.* 2007. Vol. 35. P. 352.
4. Lehmann M., Dettling M., Brunner H. et al. // *J. Chromatogr. B.* 2004. Vol. 808. P. 43.
5. Samsonov G.V., Pisarev O.A. // *Isolat. Purif.* 1996. Vol. 2. P. 93.
6. Polyakova I.V., Kolikov V.M., Pisarev O.A. // *J. Chromatogr. A.* 2003. Vol. 1006. P. 251.
7. Ezhova N.M., Polyakova I.V., Pisarev O.A. // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2009. Vol. 45. P. 221.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И МНОГОСЛОЙНАЯ СОРБЦИЯ В СИСТЕМАХ ОКСИД ГРАФИТА – НОРМАЛЬНЫЕ СПИРТЫ

А. Т. Ребрикова¹, М. В. Коробов¹, Н. В. Авраменко¹, А. Клечиков², А. Талызин²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

²Университет Умео, Швеция

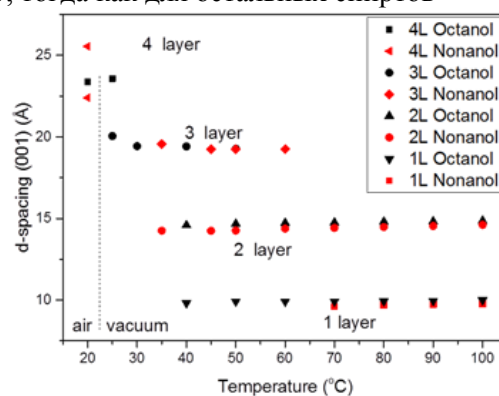
e-mail: niccolumtesla@mail.ru

Оксид графита (ОГ) и его производные являются популярными на данный день материалами для различных областей науки и техники: ОГ используется как прекурсор при получении материалов с высокими сорбционными характеристиками, для приготовления молекулярно-избирательных мембран, как компонент биосенсоров, диодов и дисплеев, солнечных батарей [1].

Настоящая работа посвящена изучению сорбции оксидом графита В-GO спиртов гомологического ряда 1-РОН. При взаимодействии ОГ с 1-РОН происходит сорбция растворителя в межплоскостное пространство ОГ и увеличение межплоскостных расстояний. Впервые показано, что в зависимости от температуры и длины цепи в молекуле спирта в межплоскостном пространстве ОГ образуются от 1 до 5 слоев растворителя. Для метанола, этанола, октанола и нонанола интеркаляция в ОГ одного из слоев при понижении температуры происходит в форме «фазового перехода первого рода», тогда как для остальных спиртов сорбция и «набухание» происходят монотонно.

Изучение фазовых превращений и определение количества слоев в межплоскостном пространстве ОГ проводились нами при помощи методов рентгенофазового анализа, который фиксировал изменение межплоскостных расстояний при изменении температуры и количества растворителя в системе (рисунок), дифференциально-сканирующей калориметрии, которая определяет температуру и энтальпию фазовых превращений, и термогравиметрии, определяющей массу каждого слоя растворителя при уменьшении количества растворителя в системе.

Работа поддержана РФФИ (проект № 15-03-02168 а) и Visby Program Шведского Института.



Расстояние между слоями для отдельных фаз в системе В-GO – октанола-1 (черный) и нонанола-1 (красный) при различных температурах. Указано число обнаруженных слоев интеркалированного растворителя.

Литература

1. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W. et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39, № 1. P. 228.

ГАЗОВАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА

М. Н. Румянцева, Р. Б. Васильев, А. С. Чижов, А. Ф. Насридинов, А. М. Гаськов
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: amgaskov@gmail.com

Газовые сенсоры резистивного типа перспективны для интеграции в мобильные устройства и информационные сети ввиду их чрезвычайно высокой чувствительности, стабильности и возможности миниатюризации. Физические принципы их действия основаны на высокой чувствительности поверхности полупроводниковых оксидов SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 к составу окружающей атмосферы. Хемосорбция молекул из газовой фазы и химические реакции на поверхности приводят к существенным изменениям зонной структуры в узком приповерхностном слое, образованию энергетических барьеров на границах раздела твердое тело – газ, что сказывается на концентрации и подвижности носителей заряда. Газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов обладают необходимой чувствительностью для детектирования основных загрязнителей воздуха на уровне соответствующих пороговых значений, однако необходимые для этого рабочие температуры достаточно высоки: $250\text{--}350^\circ\text{C}$ (CO), $300\text{--}350^\circ\text{C}$ (NH_3), $200\text{--}250^\circ\text{C}$ (H_2S), $150\text{--}200^\circ\text{C}$ (NO_2), $200\text{--}300^\circ\text{C}$ (O_3). Использование термического нагрева существенно повышает энергопотребление, что является основным ограничением для сопряжения газовых датчиков с современными системами передачи информации, например, мобильными телефонами. Так, снижение рабочей температуры на 100 позволит уменьшить энергопотребление сенсора на $100\text{--}300$ мВт. Другим серьезным недостатком существующих в настоящее время полупроводниковых сенсоров является их низкая селективность, которая не позволяет выделить вклад определенного типа молекул в интегральный электрический сигнал. Низкая селективность существенно ограничивает применимость сенсоров для анализа газовых смесей и является причиной ложных срабатываний систем оповещения. Создание новых материалов, обладающих газовой чувствительностью при комнатной температуре, является ключевым современным направлением в разработке технологии газовых сенсоров и мультисенсорных систем, работающих в отсутствие термического нагрева, для мониторинга жизнедеятельности, окружающей среды, химико-технологических процессов, а также личной химической безопасности путем совмещения химических сенсоров с мобильными телефонами.

Для повышения селективности наряду с понижением энергопотребления перспективным подходом является полная или частичная замена термического нагрева фотоактивацией. Влияние УФ-излучения, энергия которого превышает ширину запрещенной зоны полупроводника, на рецепторную функцию широкозонных полупроводниковых оксидов определяется следующими факторами:

(i) *Повышение концентрации носителей заряда в полупроводниковой матрице.* При освещении полупроводникового оксида излучением, энергия которого соответствует энергии межзонного перехода, происходит генерация электрон-дырочной пары, и возбуждение электрона в зону проводимости. Фотогенерированная дырка рекомбинирует с электроном, локализованным хемосорбированными на поверхности молекулами газов-окислителей. В результате хемосорбированная частица теряет свой заряд, становится физически сорбированной и слабо связанной. Температурные флуктуации вызывают десорбцию газа-окислителя. Фотогенерированные электроны увеличивают концентрацию носителей заряда в зоне проводимости, что обеспечивает увеличение электропроводности полупроводника. Величина проводимости определяется динамическим равновесием процессов адсорбции и десорбции газа-окислителя. Увеличение его концентрации в газовой фазе закономерно определяет уменьшение проводимости материала.

(ii) *Изменение типа и концентрации поверхностных адсорбционных центров.* Фотодесорбция приводит к уменьшению концентрации хемосорбированного кислорода, позиции которого заполняются молекулами воды и гидроксильными группами по механизмам молекулярной и диссоциативной адсорбции, соответственно. Это, в свою очередь, приводит к существенному

увеличению гидрофильности поверхности полупроводниковых оксидов под действием УФ-излучения.

(iii) *Образование высокоактивных радикальных частиц.* При детектировании летучих органических соединений (ацетон, ацетальдегид, этанол, углеводороды) происходит фотолиз молекул аналита на поверхности полупроводникового оксида, что облегчает их последующее окисление хемосорбированным кислородом, приводящее к изменению проводимости полупроводника.

Дальнейшее снижение энергопотребления сенсорного элемента становится возможным при использовании фотоактивации светом видимого диапазона. Для смещения диапазона оптической чувствительности полупроводниковых оксидов в сторону больших длин волн необходимо направленное создание дефектов в полупроводниковой матрице или введение сенсibilизаторов, обеспечивающих поглощение в видимой области. В качестве таких сенсibilизаторов исследуются полупроводники групп A^2B^6 CdS ($E_g = 2.4$ эВ), CdSe ($E_g = 1.7$ эВ) и A^3B^5 InP ($E_g = 1.35$ эВ), а также органические красители – макроциклические и гетероциклические комплексы переходных металлов.

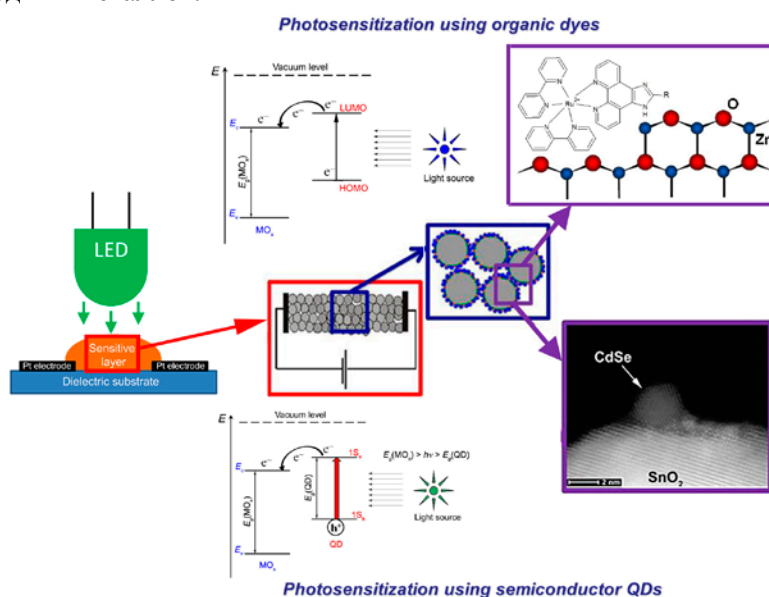


Схема эффекта фотосенсибилизации широкозонных полупроводниковых оксидов.

В нанокompозитах, состоящих из широкозонного оксида и сенсibilизатора, процесс переноса носителей заряда является сложным (рис.). При освещении нанокompозитов излучением, соответствующим энергии межзонного перехода в полупроводнике-сенсibilизаторе, в нем происходит генерация электрон-дырочных пар, возбуждение электронов на соответствующий энергетический уровень и их перенос в зону проводимости широкозонного оксида, которая лежит ниже по энергии. При этом дырки, которые остаются в полупроводнике-сенсibilизаторе, рекомбинируют с электронами, локализованными хемосорбированными на поверхности молекулами газов-окислителей. В результате фотодесорбция газов-окислителей становится возможной под действием излучения видимого диапазона. Использование квантовых точек – полупроводниковых нанокристаллов, оптические свойства которых зависят от их размера, позволяет варьировать энергию излучения, отвечающую максимуму поглощения сенсibilизатора. Подобный эффект достигается при создании гибридных материалов, в которых роль фотосенсибилизатора играет органический краситель. Однако в данном случае помимо генерации фотовозбужденных носителей заряда и их пространственного разделения возможно проявление специфической активности органического компонента в реакциях с молекулами газовой фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение о предоставлении субсидии №14.613.21.0075, RFMEFI61317X0075).

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$)

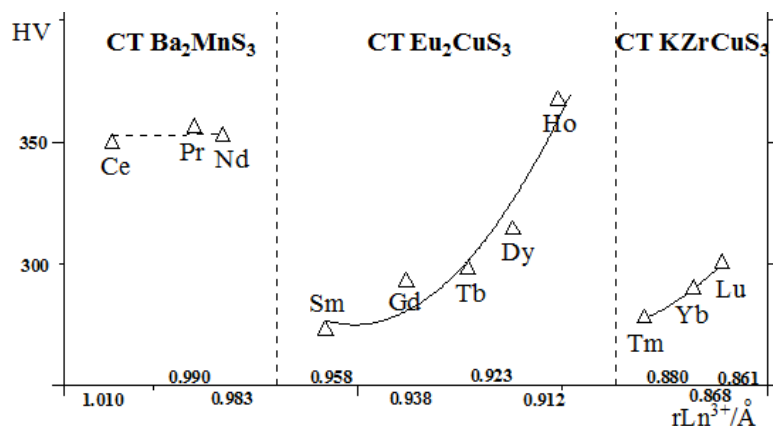
А. В. Русейкина, Г. А. Рогалева, А. Е. Пинигина, Д. М. Тургуналиева
Тюменский государственный университет
e-mail: adeschina@mail.ru

Тройные халькогениды редкоземельных элементов ALnCuS_3 ($A = \text{Sr, Eu, Ba, Pb}$) интенсивно изучаются в последние годы из-за их тепловых, электрических, оптических свойств. Соединения являются материалами инфракрасной и нелинейной оптики, полупроводниками, немагнитическими ферромагнетиками [1, 2].

ДюрOMETрический анализ соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$) выполняли на приборе HMV-G21 методом Виккерса. Время выдержки 15 сек, нагрузка 10 кгс (98.07 Н). Установлено, что в ряду соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$) структурного типа (СТ) Ba_2MnS_3 значения микротвердости слабо зависят от величины ионного радиуса $r_{\text{Ln}^{3+}}$ (табл., рис.). У соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Sm, Gd-Ho}$), принадлежащих к СТ Eu_2CuS_3 и соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Tm-Lu}$), кристаллизующихся в СТ KZrCuS_3 , прослеживается явная закономерность в зависимости значений микротвердости от размера лантаноида: с уменьшением $r_{\text{Ln}^{3+}}$ микротвердость EuLnCuS_3 увеличивается. Это согласуется с ранее полученными данными об уменьшении возможности координационного насыщения лантаноида, длин связей, изменении параметров элементарных ячеек, возникновении эффекта кристаллохимического сжатия двумерного слоя $[\text{LnCuS}_2]$ в структурах EuLnCuS_3 при уменьшении радиуса РЗЭ [3]. Скачкообразность изменений микротвердости от $r_{\text{Ln}^{3+}}$ коррелирует с проявлением в ряду РЗЭ тетрадного эффекта.

Микротвердость соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$)

Соединение	HV	Соединение	HV	Соединение	HV	Соединение	HV
EuCeCuS_3	349 ± 27	EuSmCuS_3	273 ± 8	EuDyCuS_3	314 ± 25	EuYbCuS_3	290 ± 21
EuPrCuS_3	356 ± 17	EuGdCuS_3	293 ± 21	EuHoCuS_3	367 ± 24	EuLuCuS_3	300 ± 22
EuNdCuS_3	352 ± 23	EuTbCuS_3	298 ± 23	EuTmCuS_3	278 ± 3		



Зависимость значений микротвердости соединений EuLnCuS_3 от ионного радиуса РЗЭ.

ИК-спектроскопию соединений EuLnCuS_3 всего ряда РЗЭ проводили на ИК-Фурье спектрометре в диапазоне $4000-400 \text{ см}^{-1}$. Поликристаллические образцы измельчали в агатовой ступке, перемешивали с отожженным при 720 К порошком бромида калия до однородной массы. Смесь помещали в пресс-форму ПФ13 и прессовали в таблетку с помощью гидравлического пресса Autotouch с усилием 9 т, время нагрузки 2 мин.

Соединения EuLnCuS_3 всего ряда РЗЭ прозрачны для ИК-излучения в диапазоне волновых чисел $3000-1800 \text{ см}^{-1}$. В интервалах $3800-3000$ и $1700-1400 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями гидроксильных групп. Присутствие сорбционной воды вызвано гигроскопичностью поликристаллических образцов сложных сульфидов.

Литература

1. Koscielski L.A., Ibers J.A. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 2012. В. 638. S. 2585.
2. Wakeshima M., Furuuchi F., Hinatsu Y. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. Vol. 16. P. 5503.
3. Русейкина А.В., Андреев О.В. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62, № 2. С. 165.

СВОЙСТВА ПЛЕНОК СИСТЕМЫ CdS–ZnS, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РОДАНИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА

Т. В. Самофалова, В. Н. Семенов, А. Н. Лукин

Воронежский государственный университет

e-mail: alukin@phys.vsu.ru

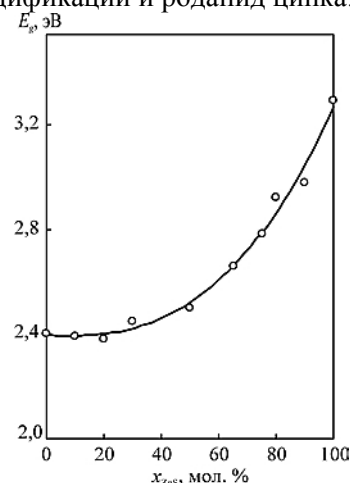
Пленки твердых растворов на основе сульфидов кадмия и цинка являются перспективными объектами современных исследований, что обусловлено широкими возможностями их практического применения. В данной работе исследованы пленки системы CdS–ZnS, полученные пиролизом аэрозоля водных растворов роданидов кадмия и цинка.

По данным ИК спектроскопических исследований кристаллов, выделенных из раствора роданида кадмия, роданид-ион связан с катионом металла через атом серы, о чем свидетельствует наличие полос при частотах 2139 см^{-1} и 756 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям ν_{CN} и ν_{CS} S-координированного роданид-иона. Результаты ИК спектроскопии кристаллов, полученных из раствора роданида цинка, показали, что роданид-ионы координируются к катиону металла как через атом серы (ν_{CN} при 2087 см^{-1}), так и через атом азота (ν_{CS} при 785 см^{-1}).

На основании проведенного рентгенофазового анализа установлено, что из растворов тиоцианата кадмия $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ в диапазоне температур $T_c = 350\text{--}500^\circ\text{C}$ формируются пленки CdS вюртцитной (w) структуры. При распылении раствора роданида цинка при температуре 400°C формируется пленка, содержащая сульфид цинка гексагональной модификации и роданид цинка. Присутствие последнего может быть связано с термической устойчивостью роданида цинка, а также с тем, что в исходном прекурсором часть роданидных лигандов была координирована через атом азота.

Формирование сульфидов кадмия и цинка одинаковой кристаллической модификации из растворов роданидов металлов $M(\text{CNS})_2$ ($T_c = 400^\circ\text{C}$) способствует образованию неограниченных твердых растворов в системе CdS–ZnS на основе вюртцита. Об этом свидетельствует и смещение края поглощения пленок в область более высоких энергий фотона при увеличении содержания сульфида цинка. Близкие по составу к сульфиду кадмия образцы характеризуются более резким краем поглощения по сравнению с пленками, близкими по составу к сульфиду цинка.

Оптическая ширина запрещенной зоны пленок системы CdS–ZnS, полученных из растворов $M(\text{CNS})_2$, плавно повышается с ростом концентрации в них сульфида цинка, что характерно для неограниченной растворимости компонентов (рис.).



Концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны пленок системы CdS–ZnS.

НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$): СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ

А. А. Савина¹, Е. П. Белых², С. В. Асыллова², Т. С. Спиридонова^{1,2}, Е. Г. Хайкина^{1,2}

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

² Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

e-mail: Alex551112@mail.ru

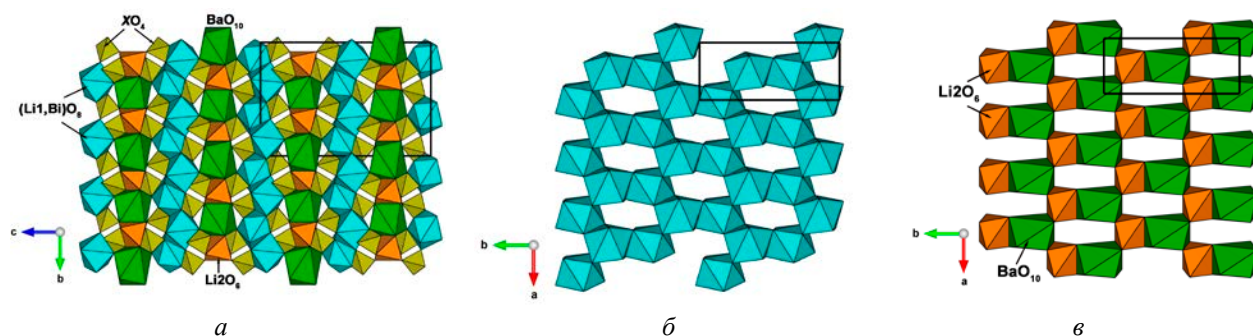
Особое внимание исследователей к молибдатам и вольфраматам, допированным люминесцентными ионами (Ce^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+}), обусловлено возможностью их применения в качестве перспективных красных люминофоров для светодиодов белого свечения (White Light-Emitting Diodes – WLED), обладающих, наряду с исключительной стабильностью, люминесценцией в широком интервале длин волн. В этом плане одним из наиболее привлекательных является семейство тройных молибдатов и вольфраматов состава

$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Ln}_3(\text{XO}_4)_8$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$), родственных по своему строению $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$ (пр. гр. $C2/c$, $Z = 2$) [1]. Например, исследования $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{R}_3(\text{MoO}_4)_8$ ($R = \text{La}, \text{Gd}, \text{Y}$), допированных Eu^{3+} , Tb^{3+} , Nd^{3+} , показали перспективность их использования в качестве новых фото-, ИК-люминофоров и лазерных материалов [2]; Ну J. и др. найдено, что $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{La}_3(\text{WO}_4)_8: \text{Eu}^{3+}$ может найти свое применение как красный люминофор для WLED [3].

В данной работе направленным твердофазным синтезом получены новые представители указанного семейства соединений с висмутом состава $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$). Методом Ритвельда, используя в качестве исходных параметров координаты базисных атомов $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Lu}_3(\text{MoO}_4)_8$ [4], определено строение этих фаз (табл.). В структурах атомы X имеют тетраэдрическую координацию, катионы Bi^{3+} и Li^{1+} статистически распределены в $8f$ -позициях. Координационный полиэдр $\text{Li}2$ – искаженный октаэдр, $(\text{Li}1, \text{Bi})$ – искаженная квадратная антипризма, КЧ (Ba) = 10 (рис., *a*). Структура состоит из слоев двух разных типов, содержащих шестичленные кольца вдоль $[001]$ (рис., *б, в*). Первый слой состоит из соединенных общими гранями полиэдров $(\text{Li}1, \text{Bi})\text{O}_8$. Второй слой образован тремя многогранниками BaO_{10} и присоединенными к ним тремя искаженными LiO_6 -октаэдрами. Эти слои соединяются между собой через мостиковые XO_4 -тетраэдры в трехмерный каркас (рис., *a*).

Кристаллографические и термические характеристики соединений $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$)

Соединение	Пр.гр.	Параметры элементарной ячейки	$V, \text{Å}^3$	R	$T_{\text{пл}}, \text{°C}$
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{MoO}_4)_8$	$C2/c$	$a = 5.2787(2), b = 12.8941(5),$ $c = 19.2204(8) \text{ Å}, \beta = 90.9775(6)^\circ$	1308.0(2)	0.028	756
$\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{WO}_4)_8$		$a = 5.2748(3), b = 12.9062(7),$ $c = 19.2689(11) \text{ Å}, \beta = 91.5085(10)^\circ$	1311.3(2)	0.043	786



Структура $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Bi}_3(\text{XO}_4)_8$ ($X = \text{Mo}, \text{W}$):

(*a*) – проекция на плоскость (100);
расположенные вдоль $[001]$ слои: (*б*) – состоящий из многогранников $(\text{Li}1, \text{Bi})\text{O}_8$,
(*в*) – образованный многогранниками BaO_{10} и искаженными LiO_6 -октаэдрами.

Особенности строения рассматриваемых соединений (образование характеристических колец с пустотами (рис., *б, в*)) указывают на перспективность их применения в качестве кристаллических матриц для люминесцентных элементов, а наличие ионов Li^+ , заполняющих междоузельное пространство, позволяет также предполагать соответствующую катионную проводимость.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00510).

Литература

1. Киселева И.И., Сирота М.И., Озеров Р.И. и др. // Кристаллография. 1979. Т. 24, № 6. С. 1277.
2. Кожевникова Н.М., Мохосоев М.В. Тройные молибдаты. Улан-Удэ: Изд-во Бурятского госуниверситета, 2000. 298 с.
3. Ну J., Gong X., Huang J. et al. // Optical Mater. Express. 2016. Vol. 6. P. 181.
4. Хан X., Calderón-Villajos R., Esteban-Betegón F. et al. // Cryst. Growth Des. 2012. Vol. 12. P. 3878.

СВОЙСТВА ПЛЕНОК СМЕШАННОГО СОСТАВА СИСТЕМЫ CdS–PbS

В. Н. Семенов¹, Т. В. Самофалова¹, Н. М. Овечкина², А. Н. Лукин¹, Л. Н. Никитин³

¹ Воронежский государственный университет

² Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко

³ Воронежский государственный технический университет

e-mail: alukin@phys.vsu.ru

Пленки смешанного состава системы CdS–PbS представляют особый интерес ввиду возможности их практического использования в качестве сопротивления, работающего в видимой и ближней ИК области спектра. В данной работе пленки сульфидов кадмия-свинца различного состава получены методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений при варьировании молярного соотношения солей кадмия и свинца в распыляемом растворе.

Проведенные исследования показали, что сульфиды кадмия и свинца в пленках образуют ограниченные твердые растворы: 17 мол. % со стороны CdS и 33 мол. % со стороны PbS. При изучении концентрационной зависимости плотности пленок системы CdS–PbS установлено, что вблизи химических соединений при добавлении одного из компонентов (CdS или PbS) пикнометрическая плотность значительно уменьшается. Вблизи эквимольного соотношения сульфидов металлов концентрационная зависимость плотности хорошо согласуется с аддитивной зависимостью. Следовательно, наибольшие нарушения в структуре пленок наблюдаются вблизи чистых компонентов, и в связи с этим тонкие слои получаются более рыхлыми. Отжиг при невысокой температуре (573 К) способствует не только упорядочению структуры пленок, но и включению в состав слоев кислорода. В этом случае плотность пленок возрастает, но все равно на концентрационной зависимости пикнометрической плотности наблюдается отклонение от аддитивной прямой.

Следует отметить, что температура подложки, скорость распыления растворов и отжиг пленок оказывают влияние на границы растворимости компонентов вблизи CdS и PbS. Установлено, что увеличение температуры подложки, отжиг пленок и уменьшение скорости распыления растворов способствует увеличению областей растворения.

В процессе исследования свойств пленок CdS–PbS с преобладанием сульфида кадмия обнаружены следующие специфические особенности: 1) эффекты «памяти»; 2) наличие нестационарной проводимости при комнатной температуре в электрических полях не более $6 \cdot 10^4$ В·м⁻¹; 3) эффект «переключения полярности внешнего напряжения»; 4) отрицательная фотопроводимость (уменьшение проводимости при освещении пленки). Основными причинами таких явлений являются как наличие *p-n*-переходов (PbS – *p*-тип, CdS – *n*-тип проводимости), так и существование в изучаемой тонкопленочной системе потенциальных барьеров, связанных с низкоомными включениями PbS в высокоомную матрицу CdS.

Для пленок состава Cd_{0.8}Pb_{0.2}S обнаружено, что постоянное внешнее поле приводит к увеличению во времени тока, текущего через пленку. При этом, чем больше внешняя разность потенциалов, тем более резко увеличивается ток во времени.

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы. Под действием внешнего постоянного электрического поля происходит изменение «анодного» контакта, в результате чего он становится запирающим. Для того, чтобы этот контакт стал работать в пропускном направлении (при измененной полярности внешнего напряжения), необходимо убрать пространственный заряд. Поэтому пока в пленке существуют межкристаллитные барьеры, она является электронейтральной, т.е. пока барьеры не сняты, не может существовать пространственный заряд, и через пленку не может протекать ток, ограниченный областью пространственного заряда. В техническом плане указанный эффект может быть реализован при конструировании полупроводниковых автоматических устройств, не требующих для работы больших токов.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФМР-ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОРАЗМЕРНОГО ЛИТИЙ-НИКЕЛЬ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА

В. Ю. Скуднев¹, В. Ю. Бузько¹, А. И. Горячко¹, С. А. Вызулин²

¹Кубанский государственный университет, Краснодар

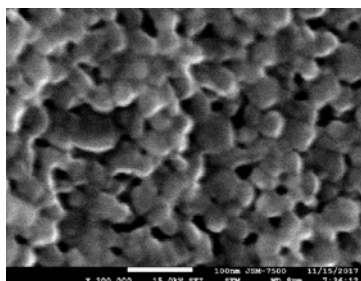
²Краснодарское высшее военное училище им. генерала армии С.М. Штеменко

e-mail: skudnev_vs@mail.ru

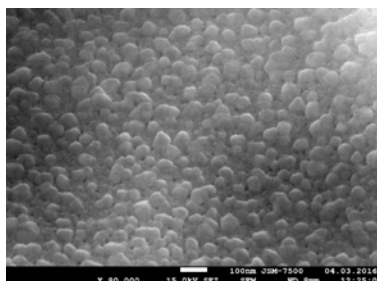
На сегодняшний день наноразмерные ферриты находят применение в различных областях науки и техники, благодаря своим уникальным радиопоглощающим свойствам. Так, композиционные материалы на основе наноразмерных ферритов превосходят обычные композиционные материалы на основе микроразмерных порошков ферритов, которые применяются в качестве радиопоглощающих материалов для обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронной аппаратуры и снижения уровня паразитных электромагнитных излучений. Однако существует ряд проблем, связанных с пониманием тонкостей лабораторного производства наноразмерных ферритов. Одной из таких проблем является влияние метода синтеза и условий протекания реакции ферритизации на их магнитные и радиопоглощающие свойства. Для перехода к промышленному производству наноразмерных ферритов необходимо найти экспериментальные техники их получения с максимальными радиопоглощающими свойствами. Для описания радиопоглощающих свойств наноразмерных ферритов в ближнем СВЧ-диапазоне удобно использовать ФМР-характеристики, получаемые из анализа спектров ферромагнитного резонанса порошков наноразмерных ферритов.

Данная работа посвящена изучению влияния метода синтеза на ФМР-характеристики наноразмерного литий-никель-цинкового феррита состава $\text{Li}_{0.35}\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

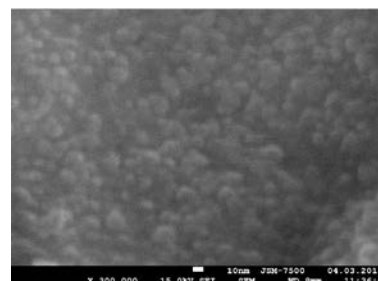
Использовались различные методы синтеза для получения образцов наноразмерного феррита: золь-гель цитратный метод синтеза (№ 1), золь-гель цитратный метод синтеза с закалкой полученного материала после выгорания в жидком азоте (№ 2), пирохимический синтез из цитратного пенообразного золя (№ 3). Обнаружено, что разные способы синтеза приводят к получению наноразмерных образцов $\text{Li}_{0.35}\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с различным размером зерен (рис. 1), значение которых менялось в диапазоне от 10 до 80 нм.



№ 1



№ 2



№ 3

Рис. 1. Микрофотографии образцов наноразмерного литий-никель-цинкового феррита.

Можно видеть, что образец литий-никель-цинкового феррита под № 3, синтезированный из цитратного пенообразного золя, обладает наименьшим размером наночастиц. В свою очередь, для образца литий-никель-цинкового феррита под № 1, полученного классическим золь-гель цитратным методом синтеза характерна наибольшая пористость.

Образцы синтезированных наноразмерных ферритов исследованы методом ферромагнитного резонанса на ФМР/ЭПР спектрометре JEOL JES-FA300 в X-диапазоне (резонансная частота 9.44 ГГц). ФМР-характеристики (табл.), полученные из анализа ФМР-спектров (рис. 2), однозначно описывают магнитные и радиопоглощающие свойства исследуемых образцов наноразмерного литий-никель-цинкового феррита.

Из данных, приведенных в таблице, видна значимая вариация величин резонансных частот ФМР (H_R), полей насыщения (H_{sat}), ширин линий (ΔH) и величин удельного радиопоглощения ($I_{уд}$) для изученных образцов наноразмерного $\text{Li}_{0.35}\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Согласно полученным результатам, наличие выраженных пор в образце литий-никель-цинкового феррита № 1 приводит

к наибольшей величине резонансной частоты сигнала ФМР и наибольшей величине ширины сигнала резонансного поглощения ФМР. Также можно сделать вывод, что образец литий-никель-цинкового феррита № 3 с наименьшим размером наночастиц от 10 до 30 нм обладает наибольшим удельным радиопоглощением и наименьшей величиной ширины сигнала резонансного поглощения ФМР. Наименьшее значение величины удельного радиопоглощения имеет образец литий-никель-цинкового феррита № 2, полученный золь-гель цитратным методом синтеза с закалкой полученного после выгорания материала в жидком азоте. Также можно видеть, что величина поля насыщения (H_{sat}) для всех трех изученных образцов литий-никель-цинкового феррита одинакова.

Результаты измерений

Образец феррита	H_R , мТл	H_{sat} , мТл	ΔH , мТл	I_{y0} , отн. ед.
№1	299.87	580	231.3	1.00
№2	283.25	580	225.7	0.86
№3	287.16	580	214.5	1.26

Полученные результаты указывают на то, что даже небольшая вариация цитратного золь-гель пирохимического метода синтеза сильно влияет на ФМР-характеристики образцов получаемого литий-никель-цинкового феррита.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать вывод, что магнитными и радиопоглощающими свойствами синтезируемых наноразмерных ферритов можно эффективно управлять посредством вариации условиями экспериментального метода синтеза.

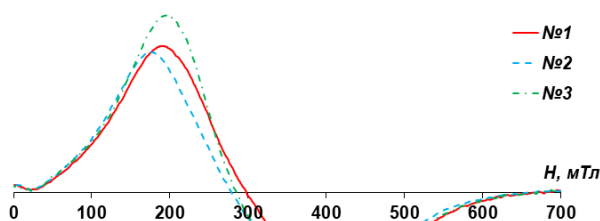


Рис. 2. ФМР-спектры образцов наноразмерного литий-никель-цинкового феррита.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ УСТРОЙСТВ КРЕМНИЕВОЙ ФОТОНИКИ

О. И. Семенова¹, М. Л. Косинова²

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова, Новосибирск

² Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
e-mail: oisem@isp.nsc.ru

Фундаментом современных технологий микроэлектроники являются электронные интегральные микросхемы, которые приблизились к пределу своих возможностей. Дальнейший прогресс вычислительных технологий привел к симбиозу фотоники и электроники: передаваемая информация генерируется, обрабатывается и сохраняется устройствами, в которых существенную роль играют как фотоны, так и электроны. Это позволяет сделать качественный скачок в разработке энергоэффективных малогабаритных устройств хранения информации, в повышении на порядки быстродействия компьютеров, в разработке новых источников излучения с высокой плотностью энергии.

Возможность реализации таких гибридных систем во многом зависит от выбора материалов с требуемыми свойствами и разработки процессов их синтеза. Главная причина, препятствующая применению кремния в качестве материала для фотонных устройств, заключается в том, что кремний не обладает линейным электрооптическим эффектом Поккельса. Одним из способов преодоления этого препятствия является нанесение диэлектрических пленок с высокими механическими напряжениями для формирования «напряженного кремния» (StrainedSilicon) [1]. В основе технологии лежат фундаментальные исследования, показавшие, что под действием анизотропной деформации в кремнии проявляются свойства нелинейно оптического материала, как следствие изменения энергетического спектра валентной зоны и зоны проводимости. Среди разных технологических приемов введения напряжений наиболее простым считается плазмохимическое осаждение пленок диэлектриков с высокими внутренними механическими напряжениями.

Представлены результаты исследования кремниевых волноводных структур с использованием метода КРС. Тестовые структуры создавались на пластинах КНИ по технологии КМОП (комплементарная структура металл-оксид-полупроводник) с травлением в индуктивно-связанной плазме. В качестве оптических покрытий волноводов использовали пленки $\text{SiN}_x:\text{H}$ и $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$ с высоким коэффициентом пропускания в телекоммуникационном диапазоне длин волн (1550 нм) и большими значениями внутренних механических напряжений растяжения. Пленки $\text{SiN}_x:\text{H}$ и $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$ были получены с использованием плазмостимулированного осаждения из газовой фазы при разложении смеси силана и аммиака и кремнийорганических соединений, соответственно. Показано, что нанесение пленок нитрида и карбонитрида кремния привело к появлению сжимающих напряжений в кремниевом волноводе, что зафиксировано на спектрах КРС сдвигом положения максимума основного пика рассеяния на LO-фонах кремния в сторону более высоких значений волновых чисел. Особенно сильное напряжение наблюдалось на краях волновода. Оценка величин сжимающих напряжений в кремниевом волноводе с верхним слоем нитрида кремния и карбонитрида кремния дает 350 и 250 МПа, соответственно, что достаточно для появления в кремнии нелинейных оптических свойств (эффект Поккельса).

Литература

1. *R.S. Jacobsen et al. // Nature. 2006. Vol. 441. P. 199.*

РЕГУЛИРОВАНИЕ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ НАНОСЛОЯ TiO_2 НА КРЕМНИИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРСПЕКТИВНОЙ ПОДЛОЖКИ ДЛЯ БИОСЕНСОРОВ

В. С. Миронов, Е. Г. Земцова, В. М. Смирнов

Санкт-Петербургский государственный университет

e-mail: vms11@yandex.ru

Поскольку свойства материала определяются как природой составляющих его компонентов, так и их пространственным расположением, то изучение процессов структурирования на микро- и наноуровне является эффективным современным инструментом для решения проблемы синтеза материалов с контролируруемыми функциональными свойствами.

В этом отношении важны исследования в области химического конструирования более сложных (композитных) систем в области электрохимических биосенсоров [1]. В настоящее время биосенсоры используются во многих областях: охрана окружающей среды, медицинская диагностика и биоинженерия.

Основными характеристиками биосенсоров являются чувствительность и селективность, а также время отклика. Несмотря на значительный успех, достигнутый за последние 10 лет в области синтеза и применения биосенсоров, их широкое применение в медицине затруднено многими нерешенными проблемами, главным образом в области создания новых композиционных наноматериалов для биосенсоров третьего поколения [2].

Следует отметить, что наиболее сложной задачей при разработке третьего поколения биосенсоров, которые могут иметь резко улучшенные аналитические свойства (например, чувствительность может быть увеличена на несколько порядков), является проблема создания интерфейса между электродом (кремний / наноструктурированный оксид титана) и биорецептором.

Фактически необходимо осуществлять контролируемый химический синтез на поверхности кремния, принимаемого в качестве электродной матрицы. Для создания необходимой шероховатости (нанорельефа) поверхности электрода на кремнии синтезируются наноструктуры TiO_2 .

Для получения такого материала предлагается использовать газофазный метод молекулярного наслаивания (МН, МЛ-ALD), размер полученных наноструктур лежит в диапазоне 1–100 нм [3]. В результате получается новый функциональный материал с улучшенными сенсорными свойствами: (кремний / наноструктурированный оксид титана / биорецептор).

Цель этой работы – изучение влияния условий синтеза нанопленки диоксида титана методом молекулярного наслаивания на электроактивную площадь поверхности электрода (кремний/наноструктурированный оксид титана). Диоксид титана, синтезированный методом МН, исследовали методами SEM, EDX, XRD и AFM. Электрохимические свойства изучались циклической вольтамперометрией.

Электроактивная площадь поверхности наноразмерной пленки диоксида титана, синтезированной предложенным алгоритмом, в 1.1 раза выше, чем у эталонной микропленки, и в 1.2 раза выше по сравнению с эталонным кремниевым электродом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта СПбГУ. Мероприятие 3 (id: 26520408).

Литература

1. *Hyun S.J., Nam-Gyu P.* // Small. 2015. Vol. 11. P. 10.
2. *Chen X., Mao S.S.* // Chem. Rev. 2007. Vol. 107. P. 2891.
3. *Арбенин А.Ю., Земцова Е.Г., Валиев Р.З., Смирнов В.М.* // Журн. общ. химии. 2014. Т. 84. С. 2037.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ $scCO_2$

И. Е. Соколов, В. В. Фомичев

*Московский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
e-mail: sokolov_iliya@yahoo.com*

Известные методы получения наночастиц оксидов металлов имеют существенные недостатки – невозможность получения их в заданном узком размерном интервале, включение в конечный продукт материалов предшественников. Метод осаждения наночастиц из сверхкритического флюида лишен этих недостатков. В данном исследовании наночастицы оксидов редких элементов, а также их твердые растворы приготовлены осаждением из сверхкритического CO_2 . В этом случае процесс идет при низких температурах 40–50°C, что позволяет получать чистые продукты в рентгеноаморфном состоянии. Исследование посвящено синтезу и комплексному исследованию наночастиц TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 и наночастиц твердых растворов в системах TiO_2-ZrO_2 , $TiO_2-V_2O_5$, $ZrO_2-V_2O_5$. Диоксид титана обладает уникальными фотокаталитическими и электрохимическими свойствами, которые делают его привлекательным материалом для различных приложений [1–3]. Известны работы по использованию наноразмерного диоксида циркония в качестве сорбента [4–6], носителя каталитических композиций [7, 8]. Оксид ванадия широко используется в качестве катализатора для гомогенного и гетерогенного катализа [9, 10]. Ванадий-титановые системы широко применяются в качестве катализаторов таких промышленно важных процессов, как парциальное окисление углеводородов и удаление оксидов азота из газовых смесей. Поэтому изучению структуры и свойств V_2O_5/TiO_2 -систем посвящено немало работ с использованием различных методов исследования [11–13].

Синтезы частиц проводились с использованием SuperParticle SAS 50 Waters Corp. Условия эксперимента при синтезе наночастиц TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 и наночастиц твердых растворов в системах TiO_2-ZrO_2 , $TiO_2-V_2O_5$, $ZrO_2-V_2O_5$ варьировались в следующих пределах: давление от 7 до 25 МПа, температура от 40 до 70°C, расход CO_2 от 35 до 50 г/мин и скорости подачи прокураторов от 0.25 до 1.0 мл/мин. В качестве прекураторов использованы изопророксиды металлов в изопроропанол.

Приготовленные образцы охарактеризованы методами рентгеновской порошковой дифракции, ДСК, КР-спектроскопии, ИК-Фурье-спектроскопии и ПЭМ. Размер частиц измеряли методом динамического рассеяния света. Удельную поверхность и пористость определяли по адсорбции азота при –196°C, используя статический объемный метод (БЭТ).

Полученные результаты демонстрируют, что во всех случаях образуются аморфные наночастицы. Частицы могут быть получены контролируемого размера в диапазоне от 10 до 100 нм, варьируя условия процесса. В системе $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, твердые растворы образуются во всем диапазоне концентраций оксидов. Термическая обработка готовых материалов приводит к образованию кристаллических продуктов. При температурах выше 450°C твердые растворы распадаются с образованием продуктов, присутствие которых согласуется с известными равновесиями, описанными в соответствующих T - x диаграммах.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Московского технологического университета.

Литература

1. Guo N. // Appl. Surf. Sci. 2014. Vol. 305. P. 562.
2. Chen X., Mao S.S. // Chem. Rev. 2007. Vol. 107, № 7. P. 2891.
3. Pelaez M. // Appl. Catal. B: Environ. 2012. Vol. 125. P. 331.
4. Chakravarty R. // Appl. Radiat. Isot. 2010. Vol. 68, № 2. P. 229.
5. Chakravarty R. // Chromatographia. 2010. Vol. 72, № 9–10. P. 875.
6. Su Y. // Water Res. 2013. Vol. 47, № 14. P. 5018.
7. Machocki A. // Appl. Surf. Sci. 2010. Vol. 256, № 17. P. 5551.
8. Roberts S.J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40, № 46. P. 15972.
9. Chen L. // Energy Fuels. 2006. Vol. 20, № 3. P. 915.
10. Ab Rani M.A. // Eur. J. Sci. Res. 2008. Vol. 24, № 3. P. 428.
11. Wang Z. // Environ. Sci. Technol. 2016. Vol. 50, № 10. P. 5398.
12. Zhu M. // JACS. 2017. Vol. 139, № 44. P. 15624.
13. Song L. // Catal. Lett. 2017. Vol. 147, № 4. P. 934.

НОВЫЙ ПРОМЫШЛЕННО-ОРИЕНТИРОВАННЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

**Т. П. Смирнова¹, В. Н. Демин¹, В. О. Борисов¹, Г. Н. Грачев²,
А. Л. Смирнов², М. Н. Хомяков²**

¹ *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

² *Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск*

e-mail: demin@niic.nsc.ru

Новый метод плазмохимического осаждения с активацией исходных веществ плазмой CO_2 лазера в скоростном газовом потоке был применен для синтеза твердых наноструктурированных покрытий карбонитрида кремния и нитрида углерода на подложках из нержавеющей стали с использованием паров гексаметилдисилазана ГМДС $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ и ацетонитрила $\text{CH}_3\text{-CN}$ [1–4].

Излучение мощной импульсно-периодической (10–100 кГц) CO_2 лазерной системы фокусируется в скоростных (100–1000 м/с) газовых потоках с целью достижения высокой скорости охлаждения газовой фазы после лазерного импульса (0.4–1 мкм/мин, вместо 10–20 нм/мин в обычном CVD процессе), и быстрого выноса продуктов синтеза на обрабатываемую поверхность. Осаждение проводилось с использованием бескамерного варианта плазмохимического синтеза. Бескамерный вариант лазерного плазмохимического синтеза основан на эффективной защите зоны реакции, осуществляемой остывающим потоком плазмообразующего газа (аргона), растекающимся в кольцевом зазоре между срезом сопла и поверхностью материала [1]. Бескамерный лазерный плазмохимический синтез открывает широкие возможности для практических приложений метода, так как позволяет наносить покрытия на больших площадях и сложных конфигурациях изделий

Проведено комплексное исследование состава, структуры и свойств покрытий карбонитрида кремния, синтезируемых в вариантах бескамерного осаждения в зависимости от параметров

синтеза – скорости потоков газов, температуры подложки, концентрации гексаметилдисилазана в потоке плазмообразующего газа – аргона.

Проведена характеристика полученных покрытий методами ИК-спектроскопии, рамановской спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгенофазового анализа и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВР ПЭМ). Показано, что химический состав определяется температурой подложки, расстоянием от фокуса луча до подложки и составом газовой среды при фиксированных значениях остальных параметров процесса.

Исследования показали, что покрытия карбонитрида кремния являются рентгеноаморфными, в которых кремний образует химические связи с азотом (Si–N) и углеродом (Si–C). Соотношение Si–C и Si–N групп определяется условиями получения покрытия (концентрацией прекурсора в газе-носителе, температурой подложки, скоростью потоков газа). Это соотношение увеличивается от 0.4 до 1.8 с увеличением температуры подложки.

Приведены результаты измерения микротвердости полученных покрытий на подложках из нержавеющей стали, которая составляет, в зависимости от условий осаждения, 15–25 ГПа для покрытий карбонитрида кремния

Разработаны основы технологии лазерно-плазменного синтеза высокотвердых SiCN покрытий на твердосплавные резцы на основе карбида вольфрама (CNMG 120404 Coгun) и кубического нитрида бора (КНБ).

В ЗАО «Микробор Нанотех» (Москва) проведены испытания резцов CNMG 120404 Coгun с нанесенным SiCN покрытием толщиной 0.5 мкм. Результаты испытаний показали, что ресурс резцов CNMG 120404 Coгun с SiCN покрытием (толщиной 0.5 мкм) в ~2.5 раза больше, чем без покрытия и приблизился к ресурсу дорогостоящих импортных резцов CNMG 120408-TF IC908 со сложным многослойным покрытием толщиной 7 мкм.

Пленки нитрида углерода CN_x являются новым перспективным видом твердых функциональных покрытий на конструкционных материалах благодаря хорошей адгезии к подложкам и возможности получения значений их твердости, близких к алмазу. Для их промышленного применения необходима разработка методов получения пленок с толщинами ~1 мкм с высокими скоростями осаждения, что возможно при использовании лазерно-плазменного осаждения.

Лазерно-плазменное осаждение покрытий CN_x на подложках из нержавеющей стали было проведено в бескамерном варианте установки с использованием ацетонитрила в качестве исходного вещества при температуре подложки 900°C при разных скоростях газа-носителя через источник паров и различных величинах основного потока аргона. В покрытии идентифицирована ранее предсказанная на основании теоретических расчетов высокобарная модификация кубического нитрида углерода (пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $a = 8.3342 \text{ \AA}$) со структурой шпинели. Достоверность идентификации мало известной и редко наблюдаемой экспериментально высокобарной кристаллической фазы нитрида углерода подтверждена комплексом методов, включающим ИК-, КР-, ЭДС-спектроскопию, рентгеновскую дифракцию, атомно-силовую и сканирующую электронную микроскопию [4]. Микротвердость покрытий на основе этой структурной формы составила ~45 ГПа.

Рассмотрены эффективность и перспективы внедрения лазерно-плазменных технологий нанесения высокотвердых SiCN покрытий в машиностроении и производстве инструмента, проведена оценка производительности и себестоимости обработки поверхности металлов и инструмента установкой с 5-кВт лазером.

Работа выполнена при частичной поддержке интеграционного проекта СО РАН «Промышленно ориентированные лазерно-плазменные методы для синтеза функциональных покрытий и аддитивных технологий».

Литература

1. Багаев С.Н., Грачев Г.Н., Демин В.Н. и др. // Патент RU 2416673 С2. 2011. Бюл. № 11.
2. Демин В.Н., Смирнова Т.П., Борисов В.О. и др. // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41, С. 232.
3. Demin V.N., Smirnova T.P., Borisov V.O. et al. // Surf. Eng. 2015. Vol. 31, № 8. P.628.
4. Демин В.Н., Смирнова Т.П., Борисов В.О. и др. // Журн. структ. химии. 2017. Т. 58. С. 1533.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ДИОПСИДА В СИСТЕМЕ $MgSiO_3$ – $CaSiO_3$

В. В. Соколов¹, И. Ю. Филатова¹, Н. Г. Наумов¹, Н. Г. Кононова²

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

² Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск
e-mail: sokolov@niic.nsc.ru

Магний-кальциевый силикат состава $MgCaSi_2O_6$, известный как минерал диопсид, привлекает внимание исследователей целым рядом свойств. Заметная растворимость примесей, придающих диопсиду различные цвета, позволяет его применять в качестве поделочного материала с высокой твердостью. Например, хромдиопсид зеленой окраски известен как Якутский или Сибирский изумруд. Бесцветность и высокая прозрачность чистого диопсида привлекательна в качестве матрицы для легирования примесями редкоземельных металлов и исследования люминесцентных свойств [1]. Стеклокерамика на основе диопсида предлагается для использования в медицине в качестве имплантантов костной ткани по причине биосовместимости и высокой механической прочности [2]. Образование стекла получено во всей области твердых растворов системы $MgSiO_3$ – $CaSiO_3$ [3].

В задачу нашего исследования входило нахождение оптимальных условий получения стекол на основе диопсида $MgCaSi_2O_6$ при введении добавок $CaSiO_3$ и $MgSiO_3$. Диопсид и силикаты магния и кальция были приготовлены из стандартных реактивов MgO , $CaCO_3$ и SiO_2 смешением соответствующих количеств и прокаленных до $1400^\circ C$.

Составы шихты для получения стекол приготовлены замещением силиката магния в $MgCaSi_2O_6$ добавлением $CaSiO_3$ с шагом 0.1–0.2 до состава $Mg_{0.4}Ca_{1.6}Si_2O_6$ и замещением силиката кальция в $MgCaSi_2O_6$ добавлением $MgSiO_3$ с шагом 0.1 до состава $Mg_{1.2}Ca_{0.8}Si_2O_6$.

Приготовление стекол. Шихту в количестве около 3 г помещали в стеклоглуглеродный тигель внутренним диаметром 15 мм, который устанавливали в кварцевом реакторе в графитовую трубку, служащую нагревателем при индукционном нагреве. В кварцевый реактор подавался инертный газ аргон для вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы, чтобы не выгорал графитовый нагреватель. Подачу мощности на индуктор осуществляли вручную постепенно через каждые 5 мин выдержки. За плавлением шихты и достижением прозрачности расплава наблюдали визуально. Закалку расплава осуществляли в режиме выключенной ВЧ установки. Изменение температуры при охлаждении расплава визуально составило в первую минуту от 1600 до $1100^\circ C$, за вторую минуту – до 800 , за третью минуту – до менее $600^\circ C$. Такие скорости охлаждения расплава оказались приемлемы для сохранения стеклообразного состояния при использовании данной методики. После охлаждения стекло из тигля легко извлекалось в форме плоско-выпуклой шайбы диаметром 15 мм. Для снятия напряжений стекла отжигали при 500 – $600^\circ C$ в течение трех часов, затем отдавали на приготовление плоскопараллельных образцов. Потеря веса после плавки образцов не превышала 0.5 %, повторная плавка – без потерь. Для выбранных условий плавки в случае диопсида и составов с замещением кальция на магний приготовленные стекла содержали незначительное количество кристаллической фазы, состав которой анализировался. Результаты согласуются с понижением температуры плавления в области твердых растворов к $1540^\circ C$ для силиката кальция.

Результаты РФА, СЭМ, ИК- и видимой области спектра в стадии исследования и будут представлены в докладе.

Предложенная методика получения стекол на основе диопсида с замещением силиката магния силикатом кальция с применением высокочастотного нагрева довольно проста и дает возможность получения стекол в больших объемах с использованием стеклоглуглеродных контейнеров.

Литература

1. Sahu Ishwar Prasad // J Mater Sci: Mater Electron. 2016. Vol. 27. P. 10353.
2. Kansal Ishu, Goel Ashutosh, Tulyaganov Dilshat U. // J. Mater. Chem. 2011. Vol. 21. P. 16247.
3. Cormier L., Cuello G.J. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2013. Vol. 122. P. 498.

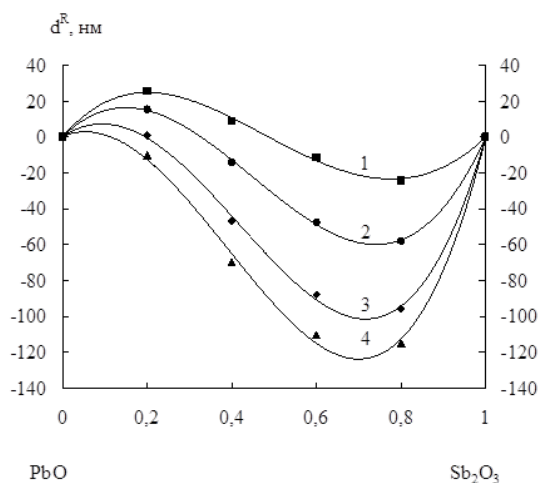
ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕ GaAs ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОМПОЗИЦИЙ ОКСИДОВ-ХЕМОСТИМУЛЯТОРОВ PbO + Sb₂O₃

О. А. Станкевич, В. Ф. Кострюков
Воронежский государственный университет
e-mail: vc@chem.vsu.ru

Для современной твердотельной электроники перспективны полупроводники A^{III}B^V. Их термоокислирование в кислороде остается распространенным способом создания полупроводниковых и диэлектрических пленок. Однако непосредственное окислирование полупроводников типа A^{III}B^V приводит к низкому качеству полученных пленок и несовершенству границы раздела оксид/полупроводник. Один из путей решения этой проблемы – изменение механизма процессов, происходящих при термоокислировании соединений типа A^{III}B^V, введением в систему хемотимуляторов, которые обеспечивают быстрый рост оксидных пленок с улучшенными характеристиками. Целью данной работы было исследование хемотимулированного термоокислирования GaAs под воздействием композиций PbO + Sb₂O₃.

Окислирование GaAs проводили в горизонтальном кварцевом реакторе диаметром 30 мм печи МТП-2М-50-500, при температуре 530°C. Постоянство температуры в реакторе обеспечивалось измерителем и регулятором ТРМ-10 (±1°C). Непосредственно перед окислением пластины выдерживали в течение 20 минут в концентрированной HF (49 %). Время травления составляло 10 мин. Составы композиций менялись от одного чистого компонента до другого с шагом 20 мол. %. Ток кислорода был постоянным и составлял 30 л/час. Толщину образовавшихся оксидных слоев определяли эллипсометрически на лазерном эллипсометре ЛЭФ-754 с абсолютной погрешностью ±1 нм.

Для интерпретации полученных данных использовались представления об относительных интегральных толщинах $d^R(x, \tau) = d(x, \tau) - [(x_1 \cdot d_1^0(\tau) + x_2 \cdot d_2^0(\tau))]$, где $d_i^0(\tau)$ – толщины, обусловленные независимым действием индивидуальных оксидов-активаторов, x_1 и x_2 – мольные доли компонентов; индексы 1 и 2 относятся к оксиду свинца и сурьмы, соответственно.



Зависимость d^R от состава композиции PbO + Sb₂O₃ за время: 1 – 10 мин., 2 – 20 мин., 3 – 30 мин., 4 – 40 мин. при 530°C.

Результаты обработки экспериментальных данных представлены на рисунке.

Как видно из рисунка, в системе наблюдаются и положительные, и отрицательные отклонения от аддитивной прямой. Положительное отклонение наблюдается только для композиций, обогащенных PbO, при малых временах окисления – вплоть до композиции, содержащей 40 % PbO. Отрицательное же отклонение от аддитивности, напротив, наблюдается вблизи оси чистого Sb₂O₃ для всех времен в интервале составов от чистого Sb₂O₃ до композиции, содержащей 60 % Sb₂O₃. Следовательно, с ростом времени проведения процесса область положительного отклонения сужается по интервалу составов и уменьшается по абсолютной величине.

Для отрицательного отклонения наблюдается иная картина. С ростом времени проведения процесса область отрицательного отклонения расширяется и углубляется.

Таким образом, при совместном воздействии на процесс термического окисления арсенида галлия оксиды свинца и сурьмы оказываются связанными между собой, в результате чего процессы, протекающие в этих условиях, нельзя рассматривать как независимые и параллельные. Связывающие взаимодействия, приводящие как к отрицательному, так и к положительному отклонению от аддитивности, могут рассматриваться как сопрягающие для двух синхронно протекающих процессов окисления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-03-00354а).

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $M_2O-R_2O_3-B_2O_3$ ($M = Rb, Cs; R = Nd, Eu, Yb$) И ДВОЙНЫЕ БОРАТЫ $Rb_3R_2B_3O_9$ ($R = Nd, Eu$)

А. К. Субанакон, Б. Г. Базаров, Ж. Г. Базарова
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: subanakov@mail.ru

Бораты зарекомендовали себя как перспективные материалы для нелинейной оптики. Интерес исследователей привлекают бораты, содержащие редкоземельные элементы (РЗЭ), т.к. сочетание боратной анионной подрешетки (нелинейно-оптические свойства) и РЗЭ (лазерные свойства) приводит к созданию принципиально новых лазерных материалов – активно-нелинейных кристаллов [1]. В таких кристаллах одновременно происходят лазерная генерация излучения на определенной частоте и нелинейно-оптическое преобразование этой частоты.

С целью поиска и синтеза новых боратов РЗЭ нами впервые изучены оксидные системы $M_2O-R_2O_3-B_2O_3$ ($M = Rb, Cs; R = Nd, Eu, Yb$) в субсолидусной области (рис. 1). Методом «пересекающихся разрезов» с использованием литературных данных по двойным ограничивающим системам изучено фазообразование в вышеуказанных системах и проведена их триангуляция. В системах выявлены и синтезированы новые бораты составов $Rb_3RB_6O_{12}$ и $Rb_3R_2B_3O_9$ ($R = Nd, Eu, Yb$). Кристаллическая структура, термические, колебательные и спектроскопические свойства нецентросимметричных двойных боратов $Rb_3RB_6O_{12}$ ($R = Nd, Eu$) описаны в [2, 3]. Здесь представлены результаты изучения некоторых свойств соединений $Rb_3R_2B_3O_9$ ($R = Nd, Eu$).

Двойные бораты $Rb_3R_2B_3O_9$ ($R = Nd, Eu$) гигроскопичны. СЭМ-изображение $Rb_3R_2B_3O_9$ ($R = Nd, Eu$) частицы показано на рис. 2. В результате синтеза сформировались агломераты размером 2–20 мкм, образованные из сросшихся отдельных чешуек размерами менее 1 мкм. Частицы обладают сильным зарядным эффектом во время измерений СЭМ, и это указывает на их очень низкую проводимость, характерную для оксидов без кислородных вакансий.

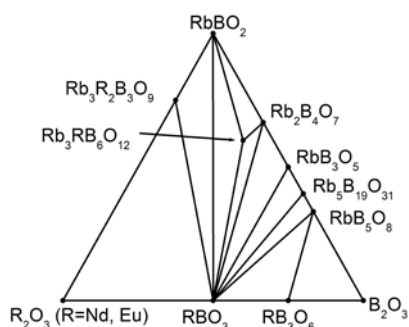


Рис. 1. Субсолидусное строение системы $R_2O_3-RbBO_2-B_2O_3$.

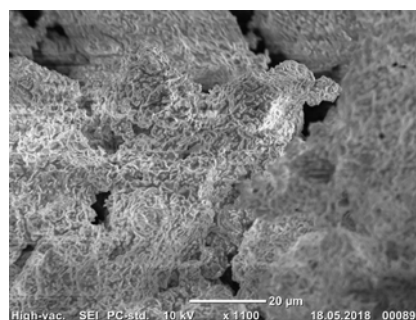


Рис. 2. СЭМ изображение $Rb_3Nd_2B_3O_9$.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии определены температуры разложения в твердой фазе соединений $Rb_3R_2B_3O_9$ ($R = Nd, Eu$) – 751 и 739°C, соответственно.

Фундаментальные колебания $[BO_4]$ группы наблюдаются в диапазонах $\nu_s \sim 740-890 \text{ cm}^{-1}$, $\delta \sim 400-600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as} \sim 1000-1150 \text{ cm}^{-1}$ and $\delta \sim 600 \text{ cm}^{-1}$, для $[BO_3]$ группы – $\nu_s \sim 850-960 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma \sim 650-800 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{as} \sim 1100-1450 \text{ cm}^{-1}$, and $\delta \sim 500-600 \text{ cm}^{-1}$ [4]. Методом ИК-спектроскопии подтверждено, что в структуре $Rb_3R_2B_3O_9$ ($R = Nd, Eu$) бор находится в двух приблизительно равновероятных координациях – треугольной BO_3 и тетраэдрической BO_4 .

Работа выполнялась в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН (проект № 339-2016-0007) и при частичной поддержке РФФИ (проект № 18-08-00985а).

Литература

1. Haohai Yu, Zhongben Pan, Huaijin Zhang, Jiyang Wang // J. Materiomics. 2016. Vol. 2. P. 55.
2. Atuchin V.V., Subanakov A.K., Aleksandrovsky A.S. et al. // Adv. Powder Technol. 2017. Vol. 28. P. 1309.

3. *Atuchin V.V., Subanakov A.K., Aleksandrovsky A.S. et al. // Mater. Des. 2018. Vol. 140. P. 488.*
4. *Filatov S., Shepelev Y., Bubnova R. et al. // J. Solid State Chem. 2004. Vol. 177. P. 515.*

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИГУАНИДИНОВ

С. А. Стельмах, М. Н. Григорьева, О. С. Очиров, Д. М. Могнонов
Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: s_stelmakh@bk.ru

Полигуанидинны (ПГ) – класс синтетических соединений, большая часть которых встречается в виде солей различных минеральных и, реже, органических кислот. Широкое применение среди них находят водорастворимые производные полигексаметиленгуанидина (хлорид, фосфат, глюконат) в качестве действующих веществ многочисленных дезинфекционных средств [1], которые проявляют высокую биоцидную активность благодаря своей поликатионной природе в сочетании с гидрофобным структурным фрагментом. Поэтому подавляющее большинство работ связано только с исследованием их антибактериальных и токсикологических свойств. Даже организация в прошлом веке промышленного производства ПГ, основанная на поликонденсации солей гуанидинов и алифатических диаминов, не явилась стимулом развития фундаментальных исследований по механизму данной реакции, который был установлен сравнительно недавно [2]. Понимание механизма реакции послужило научным обоснованием для создания новых ПГ и, соответственно, привело к расширению потенциальных областей применения данного класса соединений.

Были получены ПГ, термодинамически совместимые с термостойкими полимерами (ароматические полиамиды, ароматические полибензимидазолы). На основе таких полимер-полимерных смесей получены протонпроводящие мембраны, которые являются своеобразным гибридом допированных мембран и мембран с ковалентносвязанными протонодонорными группами [3].

Низкая токсичность, наличие антимикробной активности, возможности замены противоиона и использование мономеров с ароматическими фрагментами, способных вступать в реакции иодирования по механизму электрофильного замещения, позволило создавать иодированные ПГ с удовлетворительной визуализацией при рентгендиагностике.

Способность к трехмерной поликонденсации благодаря возможности переаминирования всех функциональных групп гуанидина позволяет получать пространственно-сшитые и сильноразветвленные полимеры при определенных условиях реакции [4]. Так, пространственно сшитый полигексаметиленгуанидин и ПГ схожего строения представляют собой сильнонабухающие, стимулчувствительные, нетоксичные гидрогели, перспективные для разработки систем контролируемого и направленного транспорта лекарственных препаратов [5].

Путем сшивания концевых аминогрупп сильноразветвленного ПГ получены соответствующие гидрогели, обладающие репаративно-регенераторным действием при терапии различных повреждений наружных покровов и являющиеся универсальной матрицей для создания ранозаживляющих средств [6, 7].

Литература

1. *Воинцева И.И., Гембицкий П.А.* Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКМ-пресс, 2009. 304 с.
2. *Стельмах С.А., Базарон Л.У., Могнонов Д.М.* // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83, № 2. С. 344.
3. *Stelmakh S., Ukshe A., Mogonov D. et al.* // Int. J. Ionics. Sci. Technol. Ionic Motion. 2016. Vol. 22. P.1883.
4. *Григорьева М.Н., Стельмах С.А., Базарон Л.У. и др.* // Журн. прикл. химии. 2011. Т. 84, № 4. С. 689.
5. *Григорьева М.Н., Стельмах С.А., Астахова С.А. и др.* // Хим.-фарм. журн. 2015. Т. 49, №2. С. 29.
6. *Очиров О.С., Разуваева Я.Г., Бадмаев Н.С. и др.* // Бюл. ВСНЦ СО РАМН. 2016. Т. 1, № 5. С. 117.
7. *Лебедева С.Н., Очиров О.С., Стельмах С.А. и др.* // Бюл. сибирской медицины. 2018. Т. 17. С. 112.

ТЕРМООКСИДИРОВАНИЕ GaAs, ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННОГО В ПАРАХ СЕРЫ

О. С. Тарасова, И. Я. Миттова, Б. В. Сладкопеев

Воронежский государственный университет

e-mail: tarasova_os96@mail.ru

Одним из способов защиты поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ служит халькогенидная пассивация, в определенной мере предотвращающая негативные последствия собственного оксидирования [1] и снижающая плотность состояний на внутренней границе раздела. Халькогенидное модифицирование поверхности GaAs позволяет получить «чистые» и стабильные поверхности без предварительной подготовки, а также может влиять на параметры оксидирования пленок, улучшить морфологию поверхности и влиять на электрофизические свойства полупроводников [2]. К настоящему моменту известен целый ряд методов халькогенидной обработки поверхности полупроводников, включающий, в том числе, технологически сложно реализуемые методики с использованием сверхвысокого вакуума. Цель данной работы – модифицирование поверхности GaAs в парах серы в различных режимах, исследование кинетики оксидирования поверхностно модифицированного GaAs, элементного состава и морфологии поверхности.

Весь процесс включал в себя три этапа:

- 1) Обработка предварительно подготовленных поверхностей Si (76 ЭКОБ (111), легированный оловом), который использовался для отработки методик, и GaAs (АГДЦ (100), *p*-тип проводимости) в парах серы, варьируемые параметры процесса – температура и длительность. Модифицирование парами серы проводили в муфельной печи SNOL при температурах 100, 170 и 200°C в течение 60 минут. Образец был обращен лицевой стороной к потоку пара, расстояние между поверхностью серы и образцом составило 20 мм.
- 2) Термический отжиг обработанных образцов на воздухе (трубчатая печь резистивного нагрева МТП-2М-50-500).
- 3) Термическое оксидирование этих образцов в потоке кислорода (30 л/ч, в той же печи) при температуре 530°C.

Элементный состав и, соответственно, содержание серы контролировали методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА, растровый электронный микроскоп (РЭМ) Jeol JSM-6510LV с приставкой энергодисперсионного анализа Bruker AXS Microanalysis GmbH). Морфологию поверхности образцов исследовали методами РЭМ и атомно-силовой микроскопии (АСМ, сканирующий зондовый микроскоп Solver P47 Pro, NT-MDT, полуконтактный режим, кантилевер HA_NC Etalon). Экспресс-контроль толщины пленок осуществляли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-754, HeNe-лазер, 632.8 нм, точность ± 1 нм).

Модифицирование поверхности GaAs при температуре 100°C приводит к осаждению серы в количестве порядка 3 ат. %. Однако, согласно данным РЭМ, осаждение в данном режиме происходит несколько неравномерно, данная температура является недостаточной для миграции серы по поверхности, что подтверждает необходимость последующего термического отжига. После термического оксидирования в режиме 530°C, 60 мин модифицированного при этой температуре парами серы GaAs, ее содержания не было обнаружено, поэтому был выбран еще один метод обработки – термический отжиг при 360°C, приводящий к образованию на поверхности стабильных связей Ga-S [1], что способствует закреплению на поверхности слоя серы. В связи с этим на данном этапе оптимальным режимом модифицирования является обработка поверхности GaAs в парах термически испаренной серы в режиме 170°C, 60 мин с последующим термическим отжигом в режиме 360°C, 10 мин.

Исследованием кинетики термооксидирования поверхностно модифицированного GaAs установлено, что активный рост оксидных пленок происходит на протяжении всего времени процесса термического оксидирования. Однако, по сравнению с эталоном, кривая, соответствующая термооксидированию модифицированного парами серы GaAs при 170°C, 60 мин., расположена ниже, а кривая, соответствующая термооксидированию модифицированного парами серы GaAs при 170°C, 60 мин. после отжига при 360°C, 10 мин., расположена выше.

Это свидетельствует о том, что термоокисидирование после отжига протекает значительно интенсивнее, т.к. в данном случае максимальная толщина пленки составляет уже 107 нм против 35 нм для не отожженного образца (рис. 1).

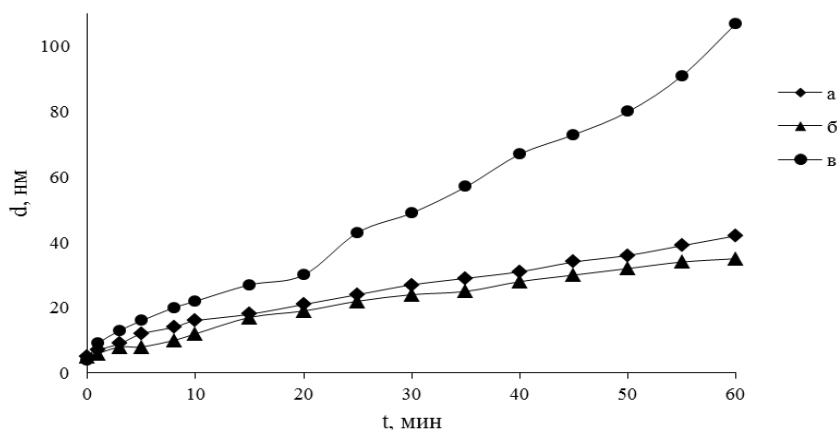


Рис. 1. Кинетические кривые окисидирования GaAs в режиме 530°C, 60 мин.:
a – собственное термоокисидирование GaAs (эталон);
б – GaAs, модифицированный парами серы при 170°C, 60 мин.;
в – GaAs, модифицированный парами серы при 170°C, 60 мин. после термического отжига в режиме 360°C, 10 мин.

По данным АСМ после термического отжига морфология поверхности имеет зернистую структуру без ярко выраженных дефектов, наблюдается явная упорядоченность в латеральном направлении (рис. 2).

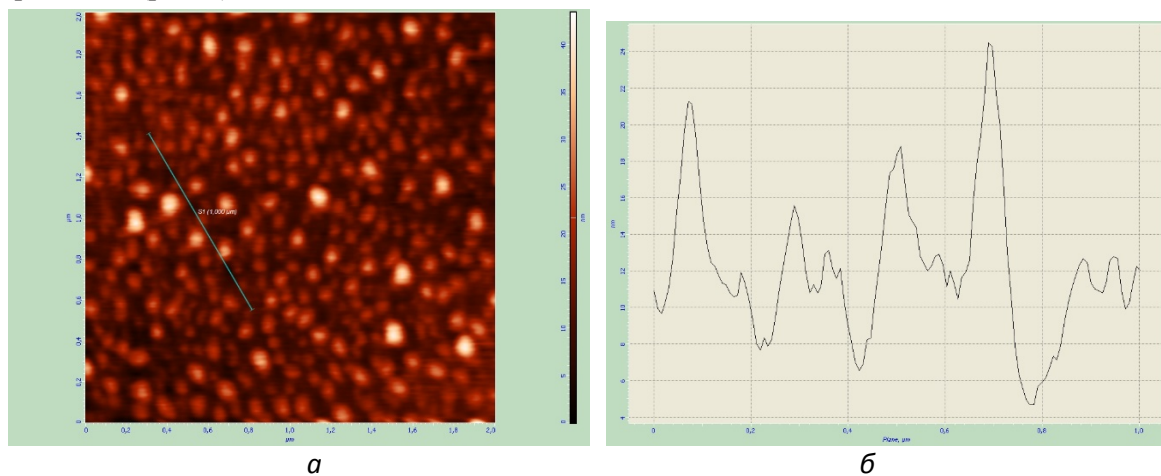


Рис. 2. АСМ-изображение (*a*) и профиль поверхности (*б*) GaAs после модифицирования парами серы при 170°C, 60 минут с последующим термическим отжигом при 360°C, 10 минут, область сканирования 2-2 мкм².

Сравнивая данные до и после отжига, можно сделать ряд выводов: 1) отжиг при 360°C, 10 мин. приводит к увеличению среднего перепада высот рельефа с 10 до 13.9 нм; 2) значение средней арифметической шероховатости при этом повышается (с 1.1 до 3.9 нм), однако улучшается морфология поверхности и увеличивается упорядоченность зерен.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-03-00354а). Результаты исследований получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

Литература

1. Бессолов В.Н., Лебедев М.В. // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32, № 11. С. 1281.
2. Миттова И.Я., Сошников И.М., Терехов В.А., Семенов В.Н. // Неорган. материалы. 2000. Т. 36, № 10. С. 1165.

СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ MgO-Ta₂O₅

В. П. Тарасовский¹, Ю. Д. Ивакин², С. Г. Пономарёв¹, В. В. Рыбальченко¹,
Г. Х. Шарипзянова¹, В. М. Коломин³

¹Московский политехнический университет

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

³Научно-производственное предприятие «Исток» им. А.И. Шокина, Фрязино
e-mail: tarasvp@mail.ru; ceramics2013@mail.ru

Развитие СВЧ электроники в значительной степени базируется на достижениях в области создания новых функциональных материалов и изделий из них. Для твердотельной СВЧ техники весьма эффективными и востребованными остаются диэлектрические резонаторы (ДР) из термостабильных керамических материалов, обладающих малыми диэлектрическими потерями. Применение ДР со сверхвысокой добротностью в устройствах СВЧ-связи позволяет снизить уровень шумов, обеспечить более надежную защиту информации, использовать их в более высоком частотном диапазоне длин волн. Одним из компонентов, применяемых для получения такой керамики, является порошок танталата магния.

Традиционный высокотемпературный способ синтеза танталатов магния заключается в высокотемпературной обработке смеси оксидов магния (MgO) и тантала (Ta₂O₅) [1]. Однофазный продукт MgTa₂O₆ синтезирован при мольном отношении Ta₂O₅:MgO = 1:1.15. Керамика из таких порошков имеет высокую температуру спекания.

Понизить температуру спекания керамики можно при использовании наноразмерных порошков [2] или порошков, синтезированных гидротермальным [3], золь-гель [4] или гликотермальным [5] способами. С помощью этих методов получают стехиометрические, чистые, однородные и очень мелкодисперсные керамические порошки.

В настоящей работе исследован синтез танталата магния, протекающий в водной среде по твердофазному механизму при относительно пониженных температурах. Фазовый состав контролировался с помощью дифрактометров STOE STADI P и Rigaku D/Max-2500 с CuK_α-излучением. Идентификация фаз продуктов синтеза проводилась с помощью базы данных ICDD JCPDS PDF-2. Морфология и размеры кристаллов анализировались с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LA (JEOL Ltd., Japan).

Особенность взаимодействия магний- и танталсодержащих компонентов в водной среде заключается в том, что превращение происходит в области температур термической неустойчивости гидроксида тантала. Твердофазная подвижность возникает при повышенном давлении водной среды благодаря установлению квазиравновесия в реакции гидроксирования – дегидроксирования оксидной матрицы. Температурные границы синтеза определяются тем, что разложение маловодного гидроксида тантала завершается к 240°C с образованием аморфной гидратированной фазы Ta₂O₅·0.3H₂O, которая при 710°C превращается в Ta₂O₅.

Обработка реакционной смеси оксида магния и танталсодержащего компонента проводилась в водной среде при коэффициенте заполнения водой свободного пространства автоклава на 20 % и ступенчатом нагреве с температурами первой ступени 184–250°C, второй – 370°C и третьей – 400°C. При этом вода заливалась в контейнер с реакционной смесью, и на первой ступени нагрева реакционная смесь оставалась в жидкой воде (процесс проходил в гидротермальных условиях), а начиная с 370°C вся вода испарялась, и процесс протекал в среде водного флюида. Обработка смеси оксида тантала Ta₂O₅ (плазмохимического синтеза) с оксидом магния при мольном отношении Mg/Ta = 0.5 (соответствует стехиометрии MgTa₂O₆) привела к незначительной степени превращения из-за затрудненности регидроксирования использованного оксида тантала. Более подходящим компонентом для осуществления синтеза является гидроксид тантала; в частности, был использован маловодный гидроксид тантала (МВГТ).

В работе исследовали синтез образцов при мольных отношениях Mg/Ta в реакционной смеси МВГТ с MgO от 1 (соответствует составу Mg₂Ta₂O₇) до 2 (соответствует составу Mg₄Ta₂O₉). На основании анализа данных РФА установлено, что с уменьшением отношения Mg/Ta от 2 до 1 в составе продукта появляется фаза TaO₂. При мольном отношении Mg/Ta = 2 содержание

магния в реакционной смеси оказывается избыточным (на дифрактограмме образца присутствуют рефлексы фазы Mg(OH)₂).

В результате проведенной работы найдены оптимальные условия синтеза порошка танталата магния.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 11.5987.2017/ВУ (номер для публикаций: 11.5987.2017/6.7) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Научно-технологические технологии в машиностроении» Московского политехнического университета.

Литература

1. Ferrari C.R., Hernandez A.C. // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. Vol. 22. P. 2101.
2. Abothu I.R., Komarneni S., Dong-Soo Paik D.S., Jentsch H.G. // J. Electroceram. 1999. Vol. 3. P. 65.
3. Maclaren I. Ponton C.B. // J. Mater. Sci. 1998. Vol. 33. P. 17.
4. Renoult O., Enoult J.P., Boilot J.P. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 1992. V. 75. P. 3337.
5. Badrakh A., Kil H.S., Lim D.Y. et al. // J. Eur. Ceram Soc. 2011. Vol.31, P. 2319.

METAL-ORGANIC FRAMEWORKS AS EFFICIENT CATALYTIC SYSTEMS FOR SYNTHESIS OF NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC COMPOUNDS

M. N. Timofeeva^{1,2}, V. N. Panchenko^{1,2}, V. I. Isaeva³, I. A. Lukoyanov^{1,2}, S. H. Jhung⁴

¹Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

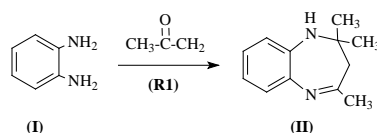
²Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

³N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS, Moscow, Russia

⁴Kyungpook National University, Daegu, Republic of Korea

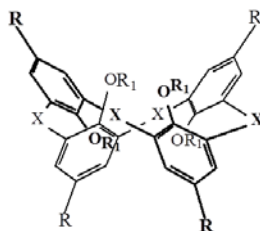
e-mail: timofeeva@catalysis.ru

Benzodiazepines and their derivatives are a very important class of nitrogen-containing heterocyclic compounds with biological activity that are widely used in medicine. The traditional approach for synthesis of benzodiazepines is based on the acid-catalysed reaction of 1,2-phenylenediamine (I) with ketones (Scheme 1, R1). Various catalytic systems for this reaction have been reported in the literature, a great number of which have appeared only very recently.



Scheme 1. Synthesis of 1,5-benzodiazepine in the presence of MOFs.

In this study, we demonstrated synthesis of 1,5-benzodiazepines from 1,2-phenylenediamine and ketones (acetone, acetophenone and methyl ethyl ketone) in the presence of isostructural porous metal-benzenetricarboxylates of the families MIL-100 (V³⁺, Al³⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺), porous aluminium trimesates Al-BTCs (MIL-96 (Al), MIL-100 (Al) and MIL-110 (Al)) and the system containing, in the cavities of the NH₂-MIL-101 (Al) structure, 15 wt% calix[4]arene (Ks) in the cone conformation (Fig.).



Structure of calix[4]arenes, where Ks-SO₃H: R – H, X – S and R₁ – CH₂SO₃H;
Ks-CN: R – tert-C₄H₉, X – S and R₁ – CH₂CN.

It was found that cyclocondensation of (I) with acetone (R1) proceeds under mild conditions (at 35–50°C with an acetone/(I) molar ratio of 2.5–4.0). The yield of 1,5-benzodiazepine can be adjusted by the solvent polarity. The increase in solvent polarity leads to the increasing yield of (II) (Table 1).

Table 1

Effect of solvent on reaction of 1,2-phenylenediamine with acetone in presence of MIL-100(Al) ^a

Solvent	Relative polarity	Conversion of (I), (%)	Yield of (II), (%)
Methanol	0.672	100	92.2
Ethanol	0.654	63	12.6
Acetonitrile	0.460	33	1.7
1,2-Dichlorethane	0.269	15	0.5

^a Reaction conditions: 0.1 mmol of (I), 0.25 mmol of acetone, 0.015 g of catalyst, 4 mL of solvent, 50°C, 180 min

A combination of catalytic, theoretical and physicochemical methods showed that reaction rate and yield of (II) are adjusted by «structure-surface acidity-reactivity» relationships. It was found that catalytic activity of MOFs depend both on type of metal ion in framework of MOF and affinity for N-containing reactants. The insertion of calix[4]arene into framework of NH₂-MIL-101 (Al) allowed strongly increasing catalytic efficiency of MOFs (Table 2). The type of functional groups of calix[4]arene affects the activity of NH₂-MIL-101 (Al)-Ks system. Activity and yield of (II) increased after insertion of Ks with CN-groups into framework of MOF in contrast of Ks with –SO₃H groups. This trend can be related with the decreasing surface acidity of composite due to the strong interaction between –SO₃H groups with –NH₂ groups of NH₂-MIL-101 (Al). Noteworthy that efficiency of MOFs was comparable and higher than that of zeolites. Recycling experiments point that MOFs can be used at least during six catalytic cycles without change activity.

Table 2

Reaction of 1,2-phenylenediamine with acetone in presence of different catalytic systems ^a

Catalyst	T, (°C)	Time, (min)	Yield of (II), (%)
MIL-100(V)	50	70	93
MIL-100(Fe)	50	100	92
MIL-100(Cr)	50	100	69
MIL-100(Al)	50	100	47
1.7%Fe-MMM	50	240	88
6.5%Fe-VSB-5	50	330	86
NH ₂ -MIL-101(Al) ^b	35	120	15.9
Ks-CN ^c	35	120	38.8
NH ₂ -MIL-101(Al)-Ks-CN ^b	35	120	64.5
Ks-SO ₃ H ^c	35	120	63.2
NH ₂ -MIL-101(Al)-Ks-SO ₃ H ^b	35	120	42.7

^a 0.1 mmol of (I), 0.25 mmol of acetone, 0.015 g of catalyst, 4 mL of MeOH, 50°C

^b 0.005 g of catalyst, 35°C



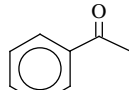
^c 0.001 g of catalyst, 35°C

Synthesis of other 1,5-benzodiazepines from (I) and acetophenone and ethyl methyl ketone in the presence of MIL-100 (V) and MIL-100 (Al) was also demonstrated (Table 3). It was found that gas basicity of ketones affects the yield of 1,5-benzodiazepines. The higher gas basicity, the lower yield of 1,5-benzodiazepines that can be related to ketone activation on active sites of MOF and water removal.

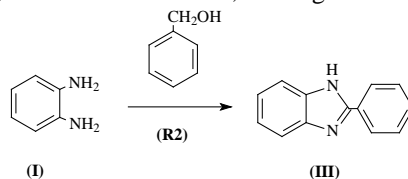
These experimental data allowed us to develop simple and environmentally benign one-pot oxidation/condensation tandem process for the synthesis of 2-substituted benzimidazole from benzylic alcohols and 1,2-phenylenediamine (R2) (Scheme 2) with use of Pd/MOF as a bifunctional catalyst. Note that this method is utilizing alcohols instead of aldehydes. Bifunctional Pd/MOF catalysts were possessed high activity under mild reaction conditions (90–100°C). Thus, in the presence of 3% Pd/MIL-101 (Cr) the yield of 2-phenylbenzimidazole (III) was 78% after 18 h at 90°C.

Table 3

Reaction of 1,2-phenylenediamine with ketones in presence of MIL-100(V) and MIL-100(Al) ^a

Ketone	Gas Basicity, (kJ/mol)	Catalyst	Time, (min)	Yield, (%)
	782.1	MIL-100(V) MIL-100(Al)	70 180	93 92
	795.5	MIL-100(V) MIL-100(Al)	180 300	89 79
	829.3	MIL-100(V)	180	49

^a Reaction conditions: 0.1 mmol of (I), 0.25 mmol of ketone, 0.015 g of catalyst, 4 mL of MeOH, 50°C



Scheme 2. Synthesis of benzimidazole in the presence of 3 % Pd / MOF.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРОГЕЛЯ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИН ГИДРОХЛОРИДА

Т. А. Туртуева ¹, О. С. Очиров ², М. Н. Григорьева ², Е. З. Урбанова ³, С. А. Стельмах ²

¹ Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

² Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

³ Институт общей и экспериментальной биологии СО РАН, Улан-Удэ

e-mail: ryabchikova.taty@mail.ru

Наличие свойства гелеобразования у полигуанидинов, в совокупности с антимикробными свойствами [1], перспективно при создании средства наружного применения для антимикробной химиотерапии ран и ожогов. В работе [2] был получен гидрогель ПГМГгх путем сшивки концевых аминогрупп полимера формальдегидом. Для гидрогелей ПГМГгх характерна стимул-чувствительность, в частности, к изменению водородного показателя среды. Так, равновесная степень набухания гидрогеля в интервале рН от 1.2 до 7 остается неизменной (рис. 1), а в случае длительного нахождения в кислой среде ($\text{pH} \leq 1$) сшитый полимер разлагается, предположительно, до золь-фракции. Известно [3], что на начальном этапе процесса ранозаживления раны среда кислая, поэтому процесс распада гидрогеля в кислой среде может косвенно объяснять наличие выраженного ранозаживляющего действия за счет высвобождения водорастворимого ПГМГгх, который оказывает бактерицидное действие.

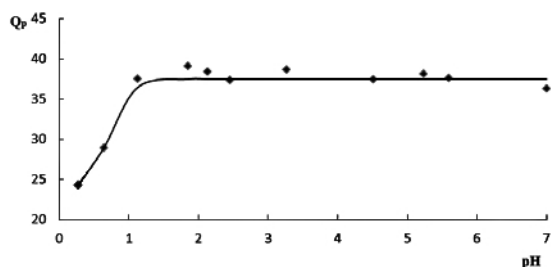


Рис. 1. Зависимость равновесной степени набухания Q_p гидрогеля ПГМГгх от изменения водородного показателя среды.

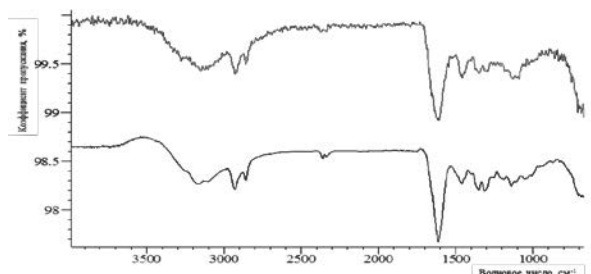


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – гидрогеля ПГМГгх; 2 – продукт гидролиза.

Из рис. 2 видно, что ИК-спектры гидрогеля и продукта распада не имеют выраженных отличий, что подтверждает выдвинутое предположение о распаде гидрогеля на фрагменты исходного водорастворимого полимера.

Методами гравиметрического анализа и обратного титрования определены концентрации полимера после распада гидрогеля в кислой среде, составившие в среднем 1.51 г/дл и 1.49 г/дл, соответственно.

Таким образом, установлено, что гидрогель ПГМГх, синтезированный путем сшивки концевых аминогрупп формальдегидом, склонен к деструкции в кислой среде на исходный водорастворимый полимер и формальдегид. При этом наличие формальдегида в золь-фракции установить не удалось, что, вероятно, связано с гидролизацией его до гем-диола, содержание которого в растворе определить крайне сложно [4], так как для этого требуется более чувствительный метод исследований. В дальнейшем планируется более детально изучить процесс деструкции гидрогеля в кислой среде с описанием механизма распада.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-315-00233) и государственного задания БИП СО РАН.

Литература

1. *Воинцева И.И., Гембицкий П.А.* Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКМ-пресс, 2009. 304 с.
2. *Очиров О.С., Могнонов Д.М., Стельмах С.А.* // Журн. прикладной химии. 2015. Т. 88, № 2. С. 332.
3. *Нестеренко Ю.А.* Хирургические болезни. М.: Медицина, 1978. 464 с.
4. *Огородников С.К.* Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 279 с.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ НИЗКОГРАДИЕНТНЫМ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

В. А. Трифонов, А. А. Павлюк, А. А. Рядун

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
e-mail: trifonov-va@mail.ru*

Оксидные кристаллы, содержащие в своем составе молибден, могут быть использованы для исследования безнейтринного двойного бета распада ядер ($0\nu2\beta$). Поскольку ^{100}Mo является одним из наиболее перспективных ядер для исследования $0\nu2\beta$ -распада благодаря высокой энергии перехода $Q_{2\beta} = 3034$ кэВ и благоприятным оценкам вероятности распада [1]. Для физики ядра и элементарных частиц поиск безнейтринного двойного бета-распада ($0\nu2\beta$) атомных ядер представляет большой интерес, поскольку он способен ответить на важные вопросы о природе и свойствах нейтрино [2].

Ряд требований, таких как высокое содержание молибдена, хорошие люминесцентные свойства, прозрачность в видимом диапазоне электромагнитного излучения, отсутствие парамагнитных ионов, и других, предъявляемых к кристаллам молибдатов, существенно ограничивают число подходящих соединений. В настоящее время в качестве кандидатов для поиска $0\nu2\beta$ -распада рассматриваются кристаллы Li_2MoO_4 , $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_{2-2x}\text{Mg}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ (**LMM**). Исследование образца кристалл LMM показали хорошие результаты по регистрации частиц естественного фона в криогенных условиях (19 мК) [3]. Исходя из того, что $\text{Li}_{2-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ (**LZM**) изоструктурен LMM, кристаллы LZM так же могут быть использованы для поиска $0\nu2\beta$ -распада.

Из-за инконгруэнтного характера плавления, пригодные для исследований кристаллы LZM возможно получить только из раствора в расплаве ниже температуры плавления. Ранее была изучена растворимость в расплаве Li_2MoO_4 , определены составы раствора-расплава и оптимальные параметры процесса выращивания однородных кристаллов в условиях низких



Рис. 1. Кристалл LZM, выращенный с использованием стандартных реактивов.



Рис. 2. Кристалл LZM, выращенный с использованием дополнительно очищенного MoO_3 .

градиентов температуры модифицированным методом Чохральского. Однако использование стандартных реактивов в особенности MoO_3 приводит к появлению сильной окраски выращенных кристаллов LZM (рис. 1), что не соответствует требованию по прозрачности в видимом диапазоне. У кристаллов LZM (рис. 2), выращенных при использовании дополнительно очищенного MoO_3 , окраска отсутствует.

Далее предполагается провести исследования сцинтилляционного и болометрического отклика при низких температурах для подтверждения возможности применения кристаллов LZM в качестве криогенных сцинтилляционных болометров.

Литература

1. *Beeman J.W., Danevich F.A., Degoda V.Ya. et al. // Physics Letters B. 2012. Vol. 710. P. 318.*
2. *Vergados J.D., Ejiri H., Simkovic F. // Int. J. Mod. Phys. E. 2016. Vol. 25. P. 1630007.*
3. *Danevich F.A., Pavlyuk A.A., Trifonov V.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2018. Vol. 889. P. 89.*

СИНТЕЗ ИНКОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩИХСЯ ФАЗ В СИСТЕМЕ BaS–MnS

А. А. Филиппова, Л. Н. Мони́на

Тюменский государственный университет

e-mail: monina83@yandex.ru

В базе данных ICDD и в работах [1, 2] есть данные о сложных сульфидах BaMnS_2 и Ba_2MnS_3 . О получении фаз при сплавлении исходных компонентов системы MnS и BaS и последующем гомогенизирующем отжиге не сообщается. При изучении образцов системы методами физико-химического анализа необходимо отработать условия получения фаз в гомогенном литом состоянии. Для этого шихту в строгих стехиометрических соотношения сплавляют при $T > 1600$ К, а затем проводят гомогенизирующий отжиг. Поскольку фазы BaMnS_2 и Ba_2MnS_3 плавятся инконгруэнтно [3, 4], то время определения температурно-временного воздействия трудоемкая задача, включающая проведение микроструктурного (МСА) и рентгенофазового (РФА) анализов проб образцов с каждого этапа обработки. Ранее [3, 4] были получены данные по фазовым равновесиям в системе BaS–MnS: подтверждено образование двух сложных сульфидов, установлено, что подсистема MnS– BaMnS_2 эвтектического типа с координатой эвтектической точки ~ 30 мол. % BaS, 1346 К.

По данным РФА пробы образца состава 50 мол. % BaS, охлажденного из расплава, присутствуют рефлексы фаз: MnS ($d_{200} = 2.61$ Å), BaMnS_2 (все наиболее характерные рефлексы) и BaS ($d_{111} = 3.69$, $d_{200} = 3.19$, $d_{220} = 2.26$ Å) (рис. 1, а). При микроструктурном анализе образца отчетливо видны три фазы (без травления): первичные кристаллы BaS темно-коричневого цвета (небольшое количество), кристаллы BaMnS_2 , образовавшиеся по перитектической реакции $\text{Ba}_2\text{MnS}_3 + \text{Ж} \leftrightarrow \text{BaMnS}_2$, эвтектика между фазами MnS и BaMnS_2 . После отжига образца при субсолидусной температуре 1320 К в течение 30 мин не удалось получить гомогенный образец, но наличие фазы BaS закономерно не идентифицируется. Микроструктура представлена большими, вытянутой формы, зернами BaMnS_2 , а также эвтектикой (рис. 1, б). После отжига при

1270 К (1400 ч) получен образец на 95–97 % гомогенный (по данным МСА); на рентгенограмме присутствуют только рефлексы BaMnS_2 . Параметры ромбической ячейки равны $a = 0.695$, $b = 0.411$, $c = 1.405$ нм.

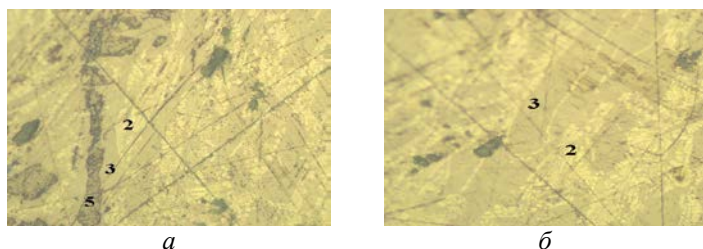


Рис. 1. Фотографии микроструктуры образца состава 50 мол.% BaS , охлажденного из расплава (а) и отожженного при 1320 К, 30 мин. Присутствуют фазы: 2 – эвтектика между MnS и BaMnS_2 ; 3 – BaMnS_2 ; 5 – BaS .

Образец состава $2\text{BaS}:\text{MnS}$, полученный кристаллизацией из расплава, многофазен (согласование данных РФА и МСА): присутствуют первично закристаллизовавшиеся темно-коричневые зерна BaS ; светло-серые зерна Ba_2MnS_3 , образовавшиеся по перитектической реакции: $\text{BaS} + \text{Ж} \leftrightarrow \text{Ba}_2\text{MnS}_3$; следовые количества эвтектики между фазами MnS и BaMnS_2 . На рентгенограммах отожженных проб присутствуют только рефлексы соединения Ba_2MnS_3 , представленного в базе данных ICDD. Параметры элементарной ромбической ячейки составляют $a = 0.8825$, $b = 0.4309$, $c = 1.710$ нм и соотносятся с литературными данными.

Авторы выражают благодарность Якубину А.А. за помощь в экспериментальной работе.

Литература

1. Schmitz D., Bronger W. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1973. Vol. 402. P. 225.
2. Grey I.E., Steinfink H. // Inorg. Chem. 1971. Vol. 10. P. 691.
3. Мони́на Л.Н. // Сб. трудов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. В 5 т. Екатеринбург, 26–30 сент. 2016. Т. 2а. С. 457.
4. Мони́на Л.Н., Потапов А.Г., Челнокова О.А., Юркова О.С. // Мат. VI Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах»: Воронеж, 15-19 окт. 2012. С. 345.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ – ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ПЛЕНОК И ПОКРЫТИЙ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н. И. Файнер¹, Е. Н. Ермакова¹, Т. П. Смирнова¹,

Ю. М. Румянцев¹, С. В. Сысоев¹, В. И. Рахлин², М. Л. Косинова¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

² Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

e-mail: marina@niic.nsc.ru

В современной технике огромное значение имеют пленочные материалы и покрытия, что стимулирует непрерывное развитие и совершенствование методов их получения. Одним из современных синтетических методов неорганической химии является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD), активно развиваемый в ИНХ СО РАН на основе комплексного физико-химического изучения каждой стадии приготовления материала: от исходного вещества к готовому элементу конкретного устройства.

Прогресс в этой области будет продемонстрирован на примере карбонитрида кремния, материала, сочетающего в себе широкий спектр уникальных свойств, позволяющих применять его в различных областях техники. Известно, что пленки SiC_xN_y обладают такими функциональными характеристиками, как высокая твердость и химическая устойчивость к окислению при высоких температурах [1]. Кроме того, они являются прозрачными в инфракрасной и видимой областях спектра и обладают широкой оптической запрещенной зоной, варьирующейся от 2.8 до 5 эВ в зависимости от состава осаждаемой пленки. Плазмохимическое осаждение из газовой фазы является наиболее привлекательным методом

синтеза слоев SiC_xN_y . Этот метод позволяет существенно снизить температуру разложения исходных веществ, получать равномерные покрытия на подложках сложной формы, достигая при этом высоких скоростей роста и хорошей адгезии к подложке. Использование кремнийорганических соединений (КОС) различного состава и структуры, а также дополнительных газов (He , H_2 , NH_3 , O_2) дает возможность значительно варьировать химический и фазовый состав и структуру пленок, а значит, их функциональные характеристики. За десятилетия работы в Институте сложился определенный подход к решению задач создания процессов CVD. Программа исследований в целом включает следующие разделы [2]:

- выбор летучих соединений, пригодных для использования в процессах CVD;
- разработка эффективных методов синтеза и очистки выбранных соединений;
- исследование физико-химических свойств прекурсоров и процессов их преобразования в условиях термической и нетермической активации;
- моделирование и исследование процессов CVD с использованием выбранных исходных летучих соединений;
- исследование физико-химических свойств и функциональных характеристик синтезированных пленок, изучение процессов их стабильности и старения;
- определение областей использования материалов.

Большой набор КОС синтезируется в Иркутском институте химии СО РАН. Для наших исследований были выбраны два класса кремнийазотсодержащих соединений – силиламины общей формулы $R_x\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2)_{4-x}$ и N-органил-N,N-бис(триметилсилил)амины $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NR}$. Выбор данных классов соединений обусловлен следующими причинами:

- они содержат в своем составе полный набор пленкообразующих элементов для получения карбонитрида кремния;
- соединения доступны в синтетическом плане, достаточно стабильны и обладают хорошей летучестью;
- варьирование строения и состава заместителей R , R^1 , R^2 и значения x позволяет в достаточно широком диапазоне плавно изменять соотношение в молекуле атомов кремния, азота и углерода.

Это дает возможность установить корреляции между дизайном молекулы-предшественника, условиями синтеза тонкопленочных структур и их физико-химическими характеристиками.

Все синтезированные КОС были охарактеризованы с использованием следующих методов: ЯМР, УФ- и ИК-спектроскопия, СНN-анализ, комплексный термический анализ. Методом комплексного термического анализа (КТА), включающего дифференциально-термический анализ (ДТА), изучено поведение КОС при нагревании до 500°C в инертной атмосфере (He). Показано, что все синтезированные вещества являются летучими соединениями в исследуемом интервале температур. Для выбора оптимальных условий проведения процессов CVD и характеристики реагентов необходимы данные по давлению насыщенного пара и термической устойчивости этих соединений. С этой целью статическим методом с использованием стеклянного мембранного нуль-манометра определены температурные зависимости давления насыщенного пара. Температурные зависимости давления насыщенного пара КОС в виде $\ln p = A - B/T$ получены после обработки экспериментальных данных минимизацией суммы квадратов стандартизованных отклонений в давлениях. Из этих данных рассчитаны термодинамические характеристики процессов испарения ($\Delta H(T)$ и $\Delta S^0(T)$ при средней температуре исследованного интервала). Показано, что все синтезированные вещества являются индивидуальными соединениями, обладающими достаточной летучестью и термической устойчивостью и могут служить предшественниками для осуществления процессов получения пленок карбонитрида кремния методом химического осаждения из газовой фазы.

При разработке процессов синтеза пленок решались следующие задачи:

- термодинамическое моделирование многокомпонентных систем Si-C-N-H-(O) , используемых в процессах осаждения из газовой фазы;
- изучение кинетических закономерностей и механизма роста тонких пленок, синтезированных термическим и плазмохимическим разложением легколетучих кремнийорганических соединений;

- исследование химического и фазового состава, морфологии, структуры тонких слоев SiC_xN_y , их связи с условиями синтеза и природой подложки;
- изучение функциональных характеристик (электрофизических, оптических, магнитных, механических) и их связи с составом и структурой пленок SiC_xN_y ;
- определение областей применения пленок и покрытий.

Основным методом синтеза пленок SiC_xN_y было плазмостимулированное химическое осаждение из газовой фазы (температура осаждения 100–800°C, давление в реакторе $2\text{--}5 \times 10^{-2}$ Торр, частота генератора 13.56 и 40.68 МГц, мощность плазмы 10–50 Ватт). Для характеристики пленок использовали ИК-, КРС- спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную и энергодисперсионную спектроскопию, атомно-силовую, растровую и просвечивающую электронную микроскопию, рентгеновскую дифракцию с использованием синхротронного излучения в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (ЦКП СЦСТИ, ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Оптические свойства (показатель преломления, коэффициент пропускания, оптическая ширина запрещенной зоны) определены с помощью эллипсометрии и спектрофотометрии. Механические свойства (твердость, модуль Юнга) изучались с помощью наноиндентора НаноСКАН 3D. Для исследования состава газовой фазы использовали эмиссионный спектрометр «Колибри 2» и акустооптический эмиссионный спектрометр «Кварц».

В наших работах показано, что при выбранных режимах активации и низкой температуре осаждения удается сохранить в пленке фрагменты исходных молекул и построить из них новое соединение. В результате проведенных исследований обнаружено, что изменением условий синтеза пленок можно варьировать в широких пределах состояние и свойства карбонитридных слоев. Получены однородные нанокристаллические и аморфные слои, пленки, в которых наночастицы распределены в аморфной матрице, а также слои с изменяющимися по толщине составом или степенью кристалличности, так называемые градиентные материалы. Многочисленные CVD эксперименты с использованием более 20 кремнийорганических прекурсоров выявили следующие закономерности:

Низкотемпературные пленки $\alpha\text{-SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ (процесс PECVD проводится при $100^\circ\text{C} < T_{\text{осаж}} < 500^\circ\text{C}$):

- Аморфные, полимероподобные пленки («мягкие» условия синтеза).
- Наличие водородсодержащих связей: C–H, Si–H, N–H.
- Углерод находится в составе органических фрагментов исходной молекулы.
- Низкая диэлектрическая проницаемость.
- Высокий коэффициент пропускания (ИК и видимая области спектра).
- Большая ширина запрещенной зоны.

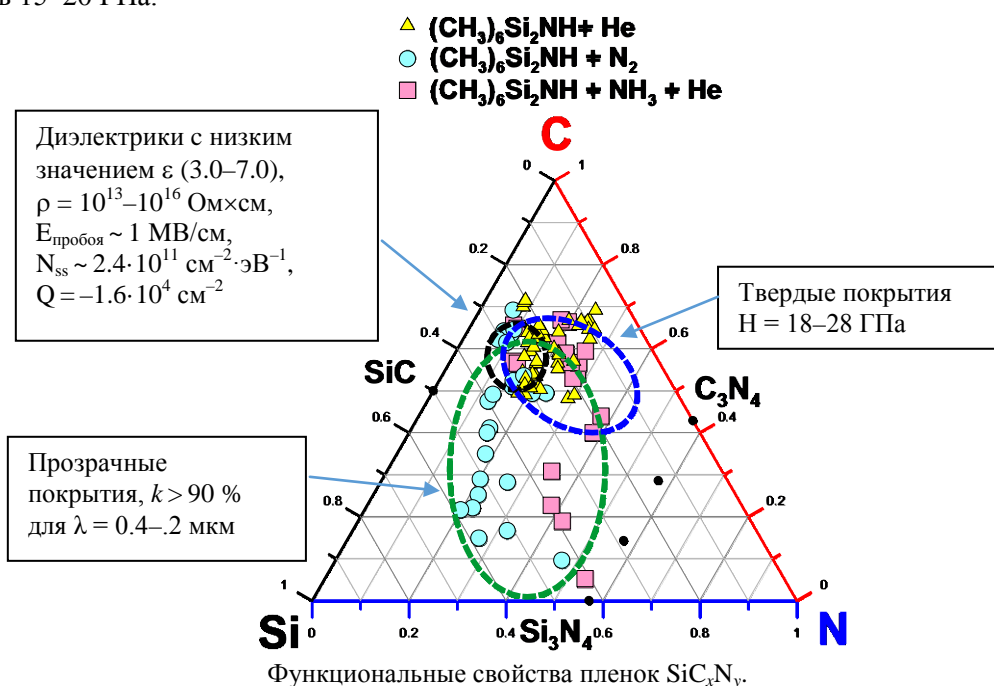
Высокотемпературные пленки SiC_xN_y (процесс PECVD проводится при $500^\circ\text{C} < T_{\text{осаж}} < 800^\circ\text{C}$):

- Аморфные и композитные пленки (наличие наночастиц аморфного углерода).
- Нет водородсодержащих связей.
- Устойчивость к окислению.
- Высокая твердость.
- Стабильность свойств при высоких температурах.

На рисунке показана зависимость функциональных характеристик пленок SiC_xN_y от их состава.

На основе проведения фундаментальных исследований использования КОС для получения пленок карбонитрида кремния совместно с коллегами из ИЛФ СО РАН (Новосибирск) разработан промышленно-ориентированный лазерно-плазменный процесс получения из гексаметилдисилазана с активацией исходных смесей плазмой оптического пульсирующего разряда в скоростном газовом потоке, твердых защитных покрытий для повышения коррозионной и абразивной прочности конструкционных материалов. Преимущества разрабатываемой методики: рекордная (для PCVD методов) скорость ввода в объем газа энергии (10^9 Вт/см³), высокая скорость охлаждения ($\sim 10^9$ К/с) в сочетании с возможностью получения равновесной плазмы с температурой вплоть до 20–30 кКи, и, что особенно важно, высокая скорость нанесения покрытия до 1 мкм/мин и возможность проводить осаждение покрытий на крупногабаритные

изделия сложной конфигурации (бескамерный вариант). Полученные покрытия SiCN имеют твердость 15–20 ГПа.



Литература

1. Hoffmann P., Fainer N., Kosinova M. et al. Chapter 21. Compilation on Synthesis, Characterization and Properties of Silicon and Boron Carbonitride Films // Silicon Carbide – Materials, Processing and Applications in Electronic Devices. Ed. M. Mukherjee. 2011. In Tech. P. 487.
2. Кузнецов Ф.А., Воронков М.Г., Борисов В.О. и др. Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники. Серия «Интеграционные проекты СО РАН». Н.: Изд-во СО РАН, 2013. 175 с.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ Sr_{4-r}Gd_rFe₃O_{10-δ}

Л. В. Хвостова, А. В. Петрова, Н. Е. Волкова, В. А. Черепанов

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург

e-mail: lada.zubatkina@yandex.ru

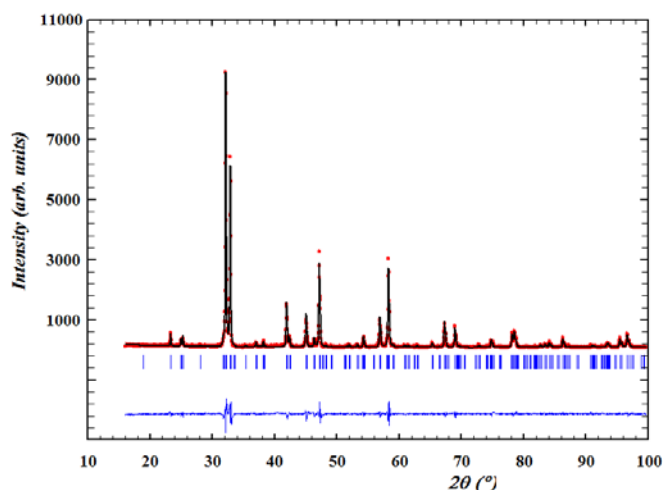
Перовскитоподобные оксиды, имеющие общую формулу $(A, A')_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (где A – РЗЭ, A' – ЩЗЭ, B – 3-d металл), принадлежат к фазе Раддлсдена-Поппера. В литературе существует информация о возможности образования твердых растворов $\text{Sr}_{4-r}\text{Ln}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ для $\text{Ln} = \text{La}$ при $r = 1$, однако, данных о существовании оксидов с другими РЗЭ не обнаружено.

Эти соединения используются в качестве электродов топливных элементов, кислород-проницаемых мембран и катализаторов. Широкое применение указанных фаз обусловлено высокой стабильностью структуры перовскита, что позволяет проводить легирование катионами в A - и B -позициях решетки с минимальным изменением структуры. Для успешной эксплуатации материалов на основе этих соединений необходимы знания условий их получения, границ существования, кристаллической структуры, зависимости физико-химических свойств от внешних термодинамических параметров. Поэтому целью данной работы явилось установление области гомогенности, определение кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии однофазных образцов, образующихся в ряду $\text{Sr}_{4-r}\text{Gd}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$.

Синтез образцов проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически.

Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использованием программы CelRef 4.0, уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе FullProf 2008.

Для проверки возможности замещения стронция на гадолиний и образования твердого раствора в ряду $\text{Sr}_{4-r}\text{Gd}_r\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ приготовлены образцы с $r = 0.8; 0.9; 1.0; 1.1; 1.2$. По результатам РФА установлено образование единственного соединения состава $\text{Sr}_{3.2}\text{Sm}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, кристаллизующегося в тетрагональной ячейке (пр. гр. $I4/mmm$) с параметрами $a = 3.848(1)$, $c = 28.139(1)$ Å и $V = 416.553(3)$ Å³ (рис.).



Рентгенограмма $\text{Sr}_{3.2}\text{Gd}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, обработанная по методу Ритвелда.

Содержание кислорода и средняя степень окисления ионов железа в $\text{Sr}_{3.2}\text{Sm}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, определенные методом йодометрического титрования при 25°C, составили 9.46 и 3.34, соответственно.

Для того, чтобы подтвердить возможность использования $\text{Sr}_{3.2}\text{Sm}_{0.8}\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ в качестве материала катода, необходимо проведение дальнейших исследований – изучение таких свойств, как электропроводность, коэффициент термического расширения и химическая совместимость.

ФОТОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ 3D-ПЕЧАТИ

Б. Ч. Холхоев¹, В. Ф. Бурдуковский¹, Н. В. Минаев², К. Н. Бардакова²,
О. С. Куприянова¹, П. С. Тимашев²

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

² Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Троицк
e-mail: holh_bat@mail.ru

3D-печать или аддитивные технологии являются одним из самых перспективных и быстроразвивающихся направлений в современной науке и технике. Эти технологии позволяют в кратчайшие сроки с минимальными потерями рабочего материала формировать трехмерные объекты различного назначения. В настоящее время существует ряд технологических подходов 3D-печати, таких как селективное лазерное спекание, электронно-лучевая плавка, моделирование методом наплавления, изготовление объектов с использованием ламинирования и лазерная стереолитография (СЛА). В докладе основное внимание будет сосредоточено на одном из наиболее перспективных подходов к формированию трехмерных объектов – СЛА. В основе метода СЛА лежит процесс послойного и избирательного отверждения жидкой фотополимерной композиции в местах подвода лазерного луча в соответствии с заданной программой компьютерной 3D-модели. Благодаря этой технологии удастся получать изделия сложной геометрической формы с высокой точностью от микронных до метровых размеров. Однако, несмотря на привлекательность такого подхода для формирования объектов конструкционного назначения, на сегодняшний день СЛА, в основном, используется лишь для создания прототипов и макетов различных изделий. Это связано, прежде всего, с тем, что подобные материалы зачастую эксплуатируются в достаточно жестких условиях, а традиционно применяемые в СЛА (мет)акрированные олигомеры (простые и сложные олигоэферы, олигоуретаны, олигокарбонаты и др.) после отверждения имеют невысокие тепло- и термостойкости (30–180°C и 240–290°C, соответственно), что значительно сужает области их практического применения.

Таким образом, основной целью настоящей работы является разработка подходов к формированию новых фотополимерных композиций для создания термостойких высокопрочных трехмерных объектов с использованием технологии СЛА.

Для достижения этой цели предлагается использование фотополимерных композиций, представляющих собой трехкомпонентные системы, состоящие из термостойкого гетероцепного полимера (поли-N,N'-(*m*-фенилен)изофталамид, поли(2,2'-*m*-фенилен)-5,5'-добензимидазолксид), олигомерных ароматических амидов или имидов с концевыми акриламидными группами, выполняющих роль кросс-линкера, активного растворителя N,N-диметилакриламида и фотоинициатора Irgacure 369. Олигомерные амиды и имиды с концевыми акриламидными группами получены с высокими выходами взаимодействием избытков диаминов с производными ди- и тетракарбоновых кислот с последующим воздействием акрилоилхлоридом. Полученные олигомеры хорошо растворяются в N,N-диметилакриламиде, образуя высококонцентрированные (до 50 %) растворы.

На основе полученных полимеров и олигомеров сформирован ряд фоточувствительных систем, которые в дальнейшем использовались для получения трехмерных структур методами СЛА. Установлены технологические параметры СЛА для формирования объектов на основе полученных соединений, а также отработаны подходы к контролируемому изменению механических и термических свойств сшитых матриц за счет варьирования состава фотополимерной композиции, а также условий 3D-печати. Термическими методами анализа показано, что температура деструкции полученных структур составляет 310–447°C, что свидетельствует об их высокой термостойкости.

Таким образом, показана возможность формирования новых фотополимерных композиций, которые могут быть использованы для создания термостойких изделий сложной формы, используемых в критических областях промышленности, методами лазерных аддитивных технологий.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 17-73-10051).

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА БОРАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Т. Г. Хумаева¹, Т. Н. Хамаганова²

¹ *Геологический институт СО РАН, Улан-Удэ*

² *Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ*

e-mail: tkhumaeva@mail.ru

Бораты двухвалентных металлов относятся к перспективному классу соединений и являются объектом фундаментальных исследований благодаря образованию сложных пространственных структур и уникальной совокупности механических и физико-химических свойств. Они рассматриваются как возможные материалы для систем мобильной связи, нейтронных сцинтилляторов, устройств поверхностной акустической волны, дозиметрии ионизирующих излучений [1–3]. Среди простых боратов можно выделить β -BaB₂O₄ (нелинейно-оптический и лазерный материал) и Sr₃(BO₃)₂:Eu²⁺, BaB₈O₁₃:Eu²⁺, проявляющие фотолюминесцентные свойства. Накоплен некоторый экспериментальный материал по термолюминесценции сложных боратных соединений, например, Ba₂Ca(BO₃)₂:Eu²⁺, Sr₂Mg(BO₃)₂:Eu²⁺ и т.д. Однако не все они способны удовлетворить нужным требованиям, поэтому актуальным является выявление новых соединений бора, проявляющих термолюминесцентные свойства.

Целью работы является синтез монофазных и легированных поликристаллов простых и сложных боратов двухвалентных металлов CdB₄O₇ и PbCd₂B₆O₁₂ с последующим изучением их люминесцентных свойств.

Синтез исследуемых объектов выполняли по керамической технологии в платиновых и алундовых тиглях на воздухе из исходных оксидов и карбонатов двухвалентных металлов и борной кислоты. В качестве легирующих добавок использовали оксиды лантаноидов (Tb₄O₇, Eu₂O₃) и марганца (MnO).

Идентификацию полученных объектов проводили с помощью термоанализатора Jupiter STA 449C NETZSCH (Германия) и порошкового дифрактометра D8 Advance Bruker AXS (Германия). Термостимулированную люминесценцию исследовали построением кривых свечения при температурах 25–400°C по методике [4]. Для облучения исследуемых образцов использовали контрольный стронций-иттриевый β -источник. Результаты измерений термолюминесцентной чувствительности нормировали по сигналу от эталона, которым служил фторид лития, легированный ионами магния и титана (LiF:Mg,Ti). В ходе выполнения эксперимента варьировали типом активатора и его содержанием, временем воздействия облучением. Содержание активатора в образцах составляло 3, 5 и 7 мол. %, продолжительность времени облучения объектов меняли от 0.5 час до нескольких часов.

При температурах 620 и 850°C получены поликристаллические образцы $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ и CdB_4O_7 . Оба соединения плавятся инконгруэнтно при 734 и 976°C, соответственно.

При легировании катионами Mn^{2+} , Tb^{3+} и Eu^{3+} указанных простого CdB_4O_7 и сложного боратов $\text{PbCd}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ получены твердые растворы на их основе.

Изучение термолюминесцентных (TL) свойств полученных твердых растворов выполнено впервые. Исследована зависимость интенсивности TL от типа и концентрации активатора, а также от времени экспозиции источника облучения. Наиболее эффективной оказалась концентрация активатора, составляющая 0.5 % мол. Образцы с таким содержанием активатора проявляли наибольшую яркость свечения в видимой области спектра излучений. Результат наблюдали как для ионов лантаноидов (Tb^{3+} , Eu^{3+}), так и для ионов Mn^{2+} . По результатам эксперимента оптимальное время экспозиции составило 0.5–1 ч.

Литература

1. *Senguttuvan N., Ishii M., Shimoyama M., Kobayashi M. et al. // Nucl. Instrum. Methods A. 2002. Vol. 486. P. 264.*
2. *Huy B.T., Quang V.X., Chau H.T.B. // J. Lumin. 2008. Vol. 128. P. 1601.*
3. *Adamiva V.T., Antonyak O.T., Buraka Ya.V., Teslyuk I.M. // J. Lumin. 2008. Vol. 128. P. 549.*
4. *Daniels F., Boyd C.A., Saunders D.F. // Science. 1953. Vol. 117. P. 343.*

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ТРОЙНЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4\text{--R}(\text{MoO}_4)_2$ (A - двухвалентный элемент; R = Zr, Hf)

Г. Д. Цыренова¹, Э. Т. Павлова², Н. Н. Попова³, Б. И. Лазорняк⁴

¹ *Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ*

² *Бурятский государственный университет, Улан-Удэ*

³ *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

⁴ *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова*

e-mail: erzhen@mail.ru

Настоящее исследование направлено на изучение молибдатных систем с участием одно-, двухвалентных металлов, циркония и гафния, выявление, синтез, определение структуры и физико-химических свойств существующих в них соединений.

В результате изучения фазообразования в тройных солевых системах $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--AMoO}_4\text{--R}(\text{MoO}_4)_2$ (A – двухвалентный элемент, R = Zr, Hf) твердофазным синтезом получены фазы состава $\text{Rb}_5\text{A}_{0.5}\text{R}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ (A = Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb, Ba; R = Zr, Hf). Процесс образования соединений протекает через стадию формирования двойных молибдатов $\text{Rb}_8\text{R}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Rb}_2\text{A}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{Rb}_2\text{A}(\text{MoO}_4)_2$. Тройные молибдаты $\text{Rb}_5\text{A}_{0.5}\text{R}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ представляют собой мелкокристаллические вещества, нерастворимые в воде и обычных органических растворителях; в азотной и соляной кислотах растворяются при комнатной температуре, в разбавленной серной кислоте – при нагревании. По данным дифференциально-термического анализа синтезированные тройные молибдаты полиморфизмом не обладают и имеют инконгруэнтный характер плавления. Для $\text{Rb}_5\text{A}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{MoO}_4)_6$ сняты спектры поглощения в инфракрасной области и интервале спонтанного комбинационного рассеяния.

На переменном токе выполнены измерения диэлектрической проницаемости и электропроводности соединений $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ ($A = Cu, Ni, Zn, Ba, Mn, Co$; $R = Zr, Hf$) в интервале температур от 50 до 450°C, для всех них наблюдается увеличение проводимости при повышении температуры. Близость кривых в цикле нагрев-охлаждение указывает на обратимость процесса. Величина электропроводности достигает значений 10^{-5} – 10^{-4} См/см при 400–450°C.

Тройные молибдаты $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ кристаллизуются в двух структурных типах $K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$ (пр. гр. $R3c$, $Z = 6$) [1, 2] и $Tl_5Pb_{0.5}Hf_{1.5}(MoO_4)_6$ (пр. гр. $R 3$, $Z = 6$) [3]. К первому структурному типу принадлежат циркониевые и гафниевые молибдаты $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ с двухвалентными катионами, имеющими радиус меньше 1 Å ($A = Ni, Mg, Cu, Zn, Co, Mn, Cd$). Во втором структурном типе кристаллизуются $Rb_5A_{0.5}R_{1.5}(MoO_4)_6$ ($R = Zr, Hf$) с кальцием, стронцием, барием и свинцом.

Раствор-расплавной кристаллизацией при спонтанном зародышеобразовании получены монокристаллы нового тройного молибдата рубидия $Rb_5Co_{0.3}Hf_{1.7}(MoO_4)_6$. Согласно данным рентгеноструктурного анализа соединение $Rb_5Co_{0.3}Hf_{1.7}(MoO_4)_6$ кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$) с параметрами $a = 18.3902(4)$, $b = 10.6178(4)$, $c = 14.1118(5)$ Å, $\beta = 115.7603(7)^\circ$ [4]. В кристаллической структуре атомы молибдена имеют тетраэдрическую кислородную координацию, атомы гафния и кобальта – октаэдрическое кислородное окружение. $Hf(1)O_6$ - и $Hf(2)(Co)O_6$ -октаэдры объединяются через общие вершины с мостиковыми MoO_4 -тетраэдрами в трехмерный каркас, в полостях которого располагаются атомы Rb.

Литература

1. Клевцова Р.Ф., Базарова Ж.Г., Глинская Л.А., Алексеев В.И., Архинчеева С.И., Базаров Б.Г., Клевцов П.В., Федоров К.Н. // Журн. структур. химии. 1994. Т. 35, № 3. С. 11.
2. Цыренова Г.Д., Павлова Н.Н., Баринов Н.Н., Павлова Э.Т. // Вестник Бурятского государственного университета. 2011. Вып. 3. С. 18.
3. Саранулова А.Е. Фазообразование в тройных солевых системах Me_2MoO_4 – $AMoO_4$ – $R(MoO_4)_2$ ($Me = Li, Na, K, Tl$; $A = Ca, Sr, Ba, Pb$; $R = Zr, Hf$): дис. ... канд. хим. наук: Иркутск: Иркутский госуниверситет, 2006. 125 с.
4. Цыренова Г.Д., Попова Н.Н., Павлова Э.Т., Лазорьяк Б.И., Аксенов С.М. // Матер. Всерос. науч. конф. с междунар. участием «II Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. Ч. 2. С. 145.

БЫСТРЫЙ МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ЦИНК-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

М. В. Чайкина, Н. В. Булина, И. Ю. Просанов

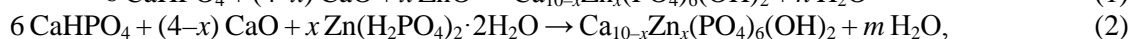
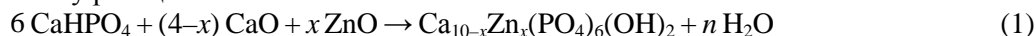
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

e-mail: chaikinam@solid.nsc.ru

Гидроксиапатит (ГАП), с общей формулой $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, является аналогом минеральной составляющей костных и зубных тканей человека и животных и широко используется в медицине. Уникальность структуры апатита заключается в его весьма широких возможностях замещений и образовании твердых растворов. Замещения возможны в двух положениях катионов кальция ($Ca1$ и $Ca2$), в положении комплексного фосфатного аниона и аниона OH^- , локализуемого вдоль оси b_3 структуры ГАП. Замещения в структуре апатита значительно изменяют физико-химические и биологические свойства, что позволяет синтезировать различные изоморфные разновидности апатита с заданным составом и свойствами с целью использования их в качестве различных функциональных материалов в медицине, в том числе для покрытия имплантатов, заполнения дефектов костной ткани, медицинской керамики.

Целью данной работы является механохимический синтез гидроксиапатита, допированного ионами цинка. Цинк, как и серебро, является не только биологически важным, но также и бактерицидным элементом, способствующим предотвращению воспалительных процессов. Это важно при использовании его в качестве компонента в покрытиях имплантатов,

биосовместимой керамики и композитов, используемых в медицинских целях. Синтезу ГАП с замещением ионами цинка посвящена обширная литература, где синтез проводят осаждением из растворов, керамическим, золь-гель или гидротермальным методами [1]. Эти методы связаны с выполнением ряда процедур, и при этом не всегда образуется однофазный продукт заданного состава. Нами использован быстрый, экологически чистый метод «мягкого механохимического синтеза» [2], позволяющий за 30 минут получить готовый продукт в нанокристаллическом состоянии. В качестве исходных компонентов используют оксиды и кислые соли, реакция между которыми аналогична кислотно-основным взаимодействиям компонентов в жидкой фазе. Синтез осуществлялся по типу реакций:



где $x = 0.1; 0.25; 0.5; 0.8; 1.0; 1.5; 2.0$.

Механическая активация реакционных смесей проводилась в мощной планетарной мельнице АГО-2 в охлаждаемых водой стальных барабанах со скоростью вращения 1200 об/мин, объемом 150 мл, со стальными шарами массой 200 г. Соотношение навески реакционной смеси и массы шаров составляло 1 : 20. Проведен механохимический синтез образцов апатита при введении двух типов соединений цинка, представленных в реакциях (1–2). Рентгеноструктурным методом изучен состав конечного продукта, образующегося при взаимодействии исходных реагентов, содержащих разные соединения цинка, в зависимости от времени механической активации. Выявлено, что состав промежуточных продуктов зависит от количества кристаллизационной воды, выделяющейся в процессе «мягкого механохимического синтеза» в соответствии с реакциями (1–2). Рис. 1 иллюстрирует изменение фазового состава реакционной смеси в зависимости от времени синтеза цинк-замещенного ГАП по реакции (1), где выделившейся воды в 1.75 раза меньше, чем в реакции (2). Обнаружено, что при активации реакционной смеси в период времени с 6 до 10 мин. появляются рефлексы со значением углов 2θ , равных 31.06 и 27.78° (отмечены стрелками на рис. 1). Эти рефлексы соответствуют структуре β -трикальцийфосфата (β -ТКФ). После активации в течение 20 мин. они исчезают и на рентгенограмме присутствуют только рефлексы ГАП. Это позволяет полагать, что подводимая механическая энергия в мельнице при активации образцов эквивалентна температуре $900\text{--}1000^\circ\text{C}$, при которой образуется β -ТКФ.

Параметры решетки синтезированного ГАП (рис. 2) показывают, что уже на стадии механохимического синтеза цинк входит в его структуру. Значительное снижение параметра c для обеих реакций может свидетельствовать в пользу деформации решетки под влиянием изменения положения OH^- -групп, локализованных вдоль оси b_3 структуры ГАП. Не исключена возможность локализации ионов цинка в положении OH^- -групп [3].

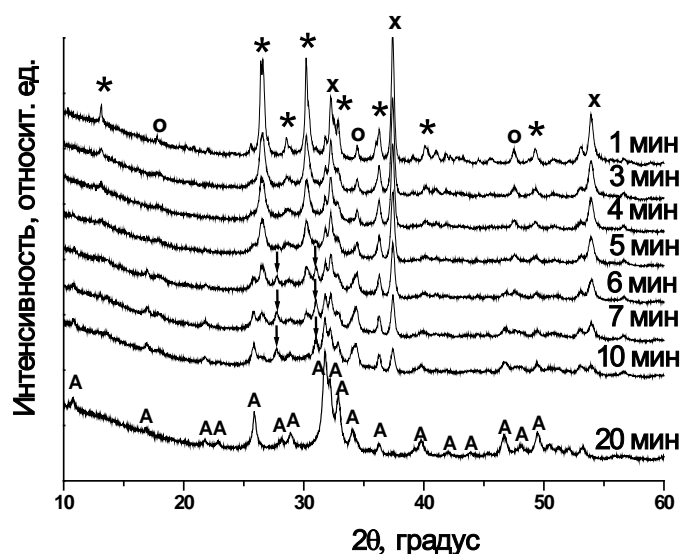


Рис. 1. Изменения фазового состава реакционной смеси по реакции (1) в зависимости от времени активации. Обозначения: * – CaHPO_4 , x – CaO , o – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, A – апатит.

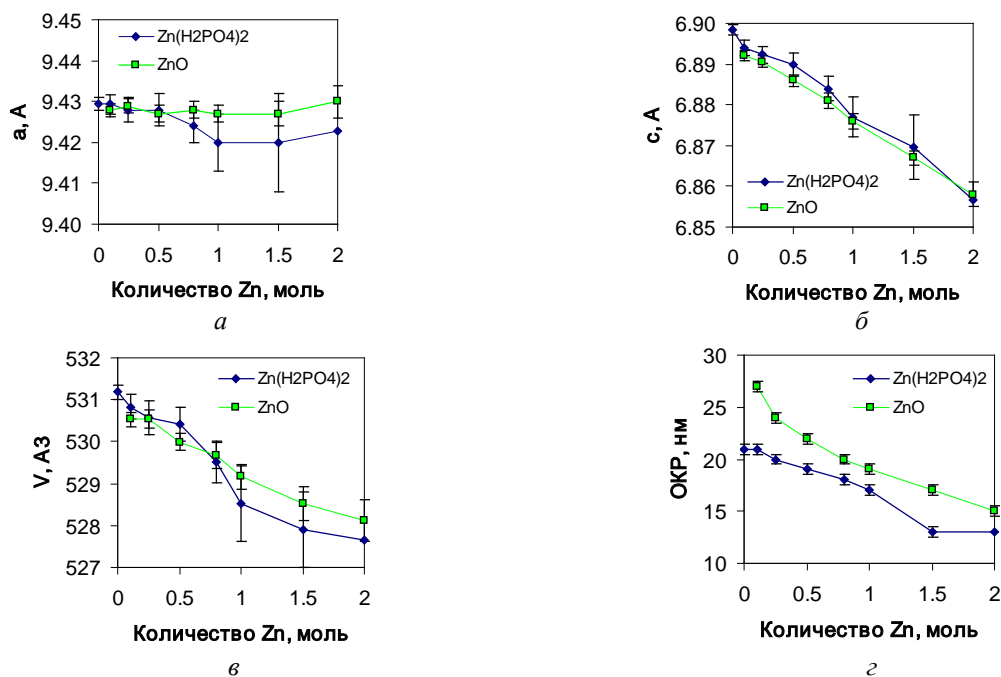


Рис. 2. Изменение параметров (*a*, *б*), объема элементарной ячейки (*в*), а также размера кристаллитов (*г*) фазы апатита в образцах при введении разных концентраций ZnO и $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 0301-2018-0006).

Литература

1. *Apatites and Their Synthetic Analogues – Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Ed. by Ptáček P. // Publisher: In Tech, 2016. 514 p.
2. Senna M. // *Solid States Ionics*. 1993. Vol. 63–65. P. 3.
3. Gomes S., Nedelec J.-M., Jallot E. et al. // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 3072.

ФЛЮОРИТОПОДОБНЫЕ МОЛИБДАТЫ НЕОДИМА-СВИНЦА В СИСТЕМЕ Nd_2O_3 – PbO – MoO_3

К. А. Чебышев, Е. И. Гетьман, Л. В. Пасечник, Н. И. Селикова
 Донецкий национальный университет, Донецк, Украина
 e-mail: Chebyshev.konst@mail.ru

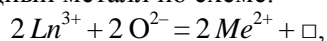
Молибдаты редкоземельных элементов представляют значительный интерес в связи с присущими им разнообразными функциональными свойствами. Молибдаты состава Ln_4MoO_9 с гексагональной структурой являются перспективными фотолюминесцентными материалами. Благодаря особенностям кристаллической и электронной структуры молибдаты лантаноидов также проявляют каталитические и полупроводниковые свойства.

Ионные проводники по кислороду на основе молибдатов редкоземельных элементов являются важным классом функциональных материалов ввиду возможности их применения в качестве твердых электролитов и анодных материалов в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах. Эти материалы могут применяться в газовых сенсорах, кислородных насосах. Например, высокая ионная проводимость, обнаруженная у молибдата лантана $La_2Mo_2O_9$, сопоставима с проводимостью стабилизированного оксида циркония ZrO_2/CaO (10^{-1} – 10^{-2} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ при $T = 1000^\circ\text{C}$), широко используемого оксидного электролита.

В последние годы в системах Ln_2O_3 – MoO_3 найдены электронно-ионные кислородные

проводники с высокой проводимостью при средних температурах (200–900°C). Это соединения со структурой флюорита $Ln_2MoO_{6-\delta}$. Для их получения Mo^{+6} восстанавливался в более низкие степени окисления (+3, +4, +5), что повлекло за собой значительное увеличение электронной составляющей проводимости.

Для модифицирования исходных соединений Ln_2MoO_6 с искаженной моноклинной структурой можно использовать не только восстановление молибдена, но и гетеровалентное замещение лантаноида на двухзарядный металл по схеме:



что дает возможность получить подобный материал с вакансиями в кислородной подрешетке без электронной составляющей проводимости.

Однако для молибдатов различных редкоземельных элементов стабилизация структуры флюорита происходит, по-видимому, в составах с несколько различным соотношением редкоземельного элемента и молибдена, что не дает однозначного пути выбора составов для синтеза. Кроме того, отсутствуют систематические данные по фазообразованию в подобных системах. Поэтому нами в данной работе исследована система $Nd_2O_3-PbO-MoO_3$ в области, близкой к соединению Nd_2MoO_6 . Синтез проведен по керамической технологии прокаливанием образцов при температурах 500, 600, 800, 850, 900, 950°C с гомогенизацией после каждого отжига. Ступени синтеза контролировали методом рентгенофазового анализа. Продолжительность отжига при конечной температуре определялась постоянством фазового состава.

Кубическая флюоритоподобная фаза стабилизируется при введении ≈ 10 мол. % PbO . Определены параметры элементарной ячейки в зависимости от концентрации добавки свинца. По изменению параметров ячеек и методом «исчезающей фазы» установлена область существования кубической структуры молибдата неодима-свинца.

Структура твердых растворов уточнена методом Ритвельда. Распределение элементов на поверхности, размер и форму зерен определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Электрофизические свойства измеряли на керамических таблетках диаметром 8 мм и высотой 1–2 мм, полученных прессованием синтезированных порошков и спеканием их при 950°C в течение 20 ч. На керамику вжиганием пасты наносили серебряные электроды.

Измерения удельного сопротивления проводили при нагревании образцов от 300 до 700°C со скоростью 2°/мин при фиксированных частотах 100 Гц, 1, 10 и 100 кГц и на постоянном токе. Рассчитаны энергии активации проводимости различных составов твердых растворов.

ДВОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ ЛАНТАНА И ЕВРОПИЯ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

К. А. Чебышев, Е. И. Гетьман, Н. И. Селикова, Л. В. Пасечник, Т. А. Овчаренко

Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

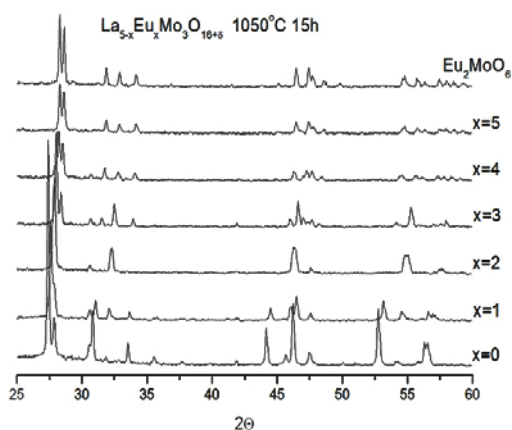
e-mail: Chebyshev.konst@mail.ru

Внимание к исследованию ионных проводников на основе соединений со структурой флюорита не ослабевают благодаря комплексу свойственных им структурных особенностей. Это высокое соотношение анионов к катионам, преимущественно ионная связь между структурными единицами, легкость дефектообразования и рыхлость упаковки.

Молибдаты редкоземельных элементов в зависимости от состава образуют множество структур, являющихся производными от флюорита с различной степенью искажения. Среди них существуют соединения состава $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ со структурой флюорита и сверхструктурным упорядочением катионов лантаноида и молибдена ввиду значительного различия их размеров и зарядов. Переменное содержание кислорода является определяющим фактором устойчивости этого типа соединений для различных лантаноидов. Так, полученные в восстановительных условиях составы ($\delta \approx 0$) для $Ln = La-Tb$ имеют кубическую флюоритоподобную структуру, которая сохраняется после окисления ($\delta \approx 0.5$). Для восстановленных образцов характерна высокая электронно-ионная проводимость, электронная компонента которой обусловлена

переносом заряда между ионами Mo^{5+} и Mo^{6+} . При окислении доля пятизарядного молибдена снижается, что ведет к уменьшению электронной составляющей проводимости. Одновременное увеличение кислородной стехиометрии приводит к существенному росту ионной проводимости. Проводимость окисленных составов, максимальная для $Ln = \text{La}$, снижается с уменьшением размера редкоземельного элемента. Однако молибдат лантана $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ неустойчив в окислительных условиях и разлагается на соединения La_2MoO_6 и $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$.

Стабилизировать кубическую структуру молибдата лантана возможно не только восстановлением части молибдена, но и путем гетеровалентного замещения лантана или молибдена на ионы с меньшим зарядом, что приведет к снижению содержания кислорода. Такой способ не приводит к появлению электронной проводимости и позволяет получать данные соединения в окислительных условиях. Таким образом были получены молибдаты $\text{La}_5\text{Mo}_2\text{NbO}_{16}$ и $\text{CdLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{16}$. Однако уменьшение содержания кислорода в структуре может негативно сказываться на проводимости.



Дифрактограммы системы $\text{La}_{5-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$.

Так как следующие за неустойчивым кубическим молибдатом лантана молибдаты неодима и празеодима устойчивы, можно предположить, что изовалентное замещение лантана на лантаноид с меньшим ионным радиусом окажет стабилизирующее влияние на кубическую структуру молибдата лантана. Поэтому в данной работе было исследовано фазообразование в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что в разрезе системы $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}\text{--Eu}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16.5}$ образуется кубическая флюоритоподобная фаза (составы $x = 2\text{--}3$, рис.), но однофазные образцы с кубической структурой не получены.

Установлено, что при меньшем содержании молибдена в тройной системе существует область гомогенности кубической флюоритоподобной фазы, которая не образуется в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ и $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ КАК МАТРИЦА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОЛОНГИРОВАННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ В СРЕДЕ СК- CO_2

А. В. Черкасова, Н. Н. Глаголев, А. И. Шиенок, А. Б. Соловьева

Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва

e-mail: anastasiya-cherk@mail.ru

Появление новых форм лекарственных препаратов связано с потребностью улучшения их фармакодинамических и фармакокинетических свойств, а также с необходимостью предотвращения токсичности и иммуногенности лекарств, что должно приводить к увеличению терапевтической эффективности биологически активных веществ [1]. Создание пролонгированных форм лекарственных препаратов путем их введения в полимерную матрицу является одним из основных способов повышения эффективности воздействия лекарств на пораженные клетки и ткани организма [2].

В данной работе для введения в биоразлагаемые полимерные матрицы на основе хитозана и полилактида биологически активных замещенных арилимидазолов (АИ), обладающих противоопухолевой активностью, использован метод сверхкритической флюидной (скф) импрегнации. В качестве среды применяли сверхкритический диоксид углерода (ск- CO_2).

Установлено, что введение органорастворимых АИ в кислоторастворимый немодифицированный хитозан, практически не набухающий в среде ск- CO_2 , протекает более

эффективно при использовании в процессе скф-импрегнации небольших количеств воды в качестве соразтворителя ($c_{\text{H}_2\text{O}} = 0.0033\text{--}0.0170 \text{ г/см}^3$) [3].

Показано, что среди образцов хитозана, модифицированного полигидроксиненасыщенными кислотами и полилактидом, достаточно хорошо набухающих в среде ск- CO_2 , после скф-импрегнации наибольшее количество АИ (до 1 % мас.) содержится в матрице хитозана, модифицированного полилактидом (Х/П). Очевидно, это связано с большей степенью гидрофобности полилактидных звеньев, содержащихся в образце Х/П.

При исследовании кинетики выхода *in vitro* АИ из полимерных матриц в среду, моделирующую желудочный сок, использовали солянокислый буферный раствор (KCl–HCl) с $\text{pH} = 1.6$. Показано, что скорость выхода АИ в водную фазу зависит как от типа полимерной матрицы, так и от химической природы и структуры заместителей в исследуемых АИ. Предполагается, что в процессе скф-импрегнации между звеньями полисахаридных макромолекул и фрагментами замещенных АИ возможно образование межмолекулярных связей различной прочности, которые оказывают решающее влияние на скорость выхода АИ из полимерной матрицы.

Проведено предварительное тестирование токсичности исследуемых образцов АИ/хитозан в отношении карциномы легких Льюиса на лабораторных животных (мыши гибриды). Сравнительный анализ влияния полученных полимерных композиций АИ/хитозан на кинетику развития опухоли при оральном введении показал их близкую эффективность, превышающую эффективность исходных АИ.

Таким образом, проведенное исследование позволит осуществить создание в среде ск- CO_2 пролонгированных лекарственных форм противоопухолевых препаратов матричного типа с заданными характеристиками и контролируемым высвобождением активного вещества из матрицы полимера.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-29-06019 мк (в части получения пролонгированных противоопухолевых лекарственных препаратов матричного типа в среде ск- CO_2) и проект № 18-33-00968 мол_а (в части исследования физико-химических и биологических свойств получаемых пролонгированных противоопухолевых препаратов).

Литература

1. *Prosapio V., Reverchon E., De Marco I. // J. Powd. Techn. 2016. Vol. 292. P. 140.*
2. *Cheng C., Chang F., Kao W. et al. // J. Acta Biomaterial. 2016. Vol. 33. P. 194.*
3. *Cherkasova A.V., Glagolev N.N., Shienok A.I. et al. // J. Mater. Sci. – Mater. Med. 2016. Vol. 27. P. 141.*

ТВЕРДЫЙ РАСТВОР НА ОСНОВЕ $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ В СИСТЕМАХ $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}\text{--Sb}_2\text{Se}_3$ И $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}\text{--Bi}_2\text{Se}_3$

М. А. Штыкова, О. В. Андреев

Тюменский государственный университет

e-mail: m.a.shtykova@utmn.ru

Благодаря уникальным свойствам, присущим селенидам меди [1], висмута [2] и сурьмы [3], их сплавы представляют интерес как потенциальные термоэлектрические материалы. Термоэлектрическая эффективность селенида меди Cu_{2-x}Se достаточно высока [1], но он не находит в настоящее время широкого применения из-за нестабильности химического состава, и, как следствие, электрофизических характеристик в ходе эксплуатации [4]. Согласно литературным данным [5], Cu_2Se строго стехиометрического состава не образуется.

Образцы получены ампульным методом из простых веществ высокой чистоты. Массы навесок рассчитывали, исходя из состава селенида меди $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ ($x = 0.01$). Выбор состава обоснован данными работы [5]: $x = 0.01$ относится к области состава, в которой происходит полиморфный переход $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se} \rightarrow \beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ при 413 К без заметного выделения меди. Данная

точка почти совпадает с максимумом перехода в область жидкости на диаграмме [5]. Для исследования фазового состава образцов применяли методы рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, а также дифференциальной сканирующей калориметрии. Область вблизи $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}$ в системе $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ изучена по изотермическим сечениям при 550, 220 и 90–100°C. Время отжига при 100°C – 2250 ч, при 220°C – 750 ч, при 550°C – 750 ч. Область вблизи $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}$ в системе $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ изучена по изотермическому сечению при 350°C, время отжига 750 ч. Образцы, отжигаемые при температурах $>100^\circ\text{C}$, находились в области существования высокотемпературной модификации $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$, которая, как известно, закалкой не фиксируется [5]. На ДСК-зависимостях образцов составов 0.5–1 мол. % Sb_2Se_3 в системе $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$, а также 0.5–8 мол. % Bi_2Se_3 в системе $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ (для всех температур отжига) присутствуют всего два эффекта – полиморфного перехода $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}$ и плавления образца, в явном виде не фиксируются эффекты, соответствующие температурам солидуса. Данные ДСК свидетельствуют об однофазности этих образцов. Согласно данным МСА, область однофазности образцов вблизи $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}$ в системе $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ при 550°C – 1.5 мол. % Bi_2Se_3 , при 220°C – 0.5 мол. % Bi_2Se_3 , при 100°C – 0.3 мол. %. Все образцы системы $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ в области составов вблизи $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}$ (согласно МСА) гетерогенны. Данные МСА подтверждаются результатами РФА. Все образцы, выходящие за пределы однофазности, согласно МСА, содержат одну-две примесные фазы (помимо основной – твердого раствора на основе Cu_2Se), причем одна из примесных фаз имеет бело-желтый цвет, что отличает ее от других фаз в образце. Согласно РФА, фаза бело-желтого цвета – это CuSe . Она не фиксируется в явном виде при снятии кривых ДСК. Третьей фазой в трехфазных образцах является $\text{Cu}_{0,995}\text{Bi}_3\text{Se}_5$ (светло-желтого цвета) в системе $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ и Cu_3SbSe_3 (бежевого цвета) в системе $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$. Таким образом, в бинарных системах, образованных селенидом меди состава $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}$, наблюдается нестабильность состава $\text{Cu}_{1,99}\text{Se}$, который распадается на Cu_2Se и селенид меди CuSe .

Литература

1. Huili Liu, Xun Shi, Fangfang Xu et al. // Nat. Mater. 2012. Vol. 11, № 5. P. 422.
2. Y.S. Hor, A. Richardella, P. Roushan et al. // Phys. Rev. 2009. Vol. 79, №15. P. 5208.
3. Jeongyong Choi, Hee-Woong Lee, Bong-Seo Kim et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. Vol. 304. P. 164.
4. Инглизьян П.Н., Лазба Б.А., Михеев В.К. и др. // Докл. XVI Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения» (18–19 ноября 2014 г.). СПб, ФТИ (РАН), 2015. С. 379.
5. Коржуев М.А., Банкина В.Ф., Грузинов Б.Ф., Бушмарина Г.С. // Физика и техника полупроводников. 1989. Т. 23, № 9. С. 1545.
6. Белова Н.Т., Инглизьян П.Н., Квициния Р.Ч., Судак Н.М. // Докл. XIII Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применения» (13–14 ноября 2012 года). СПб, ФТИ (РАН), 2013. С. 482.

ПОИСК, СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ ВОЛЬФРАМАТОВ

Е. Г. Хайкина^{1,2}, С. Ф. Солодовников^{3,4}, А. А. Савина¹, И. Ю. Котова^{1,2},
Т. С. Спиридонова^{1,2}, Ю. М. Кадырова¹, З. А. Солодовникова³, Е.С. Золотова³

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

² Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

⁴ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

Сложнооксидные соединения молибдена (VI) и вольфрама (VI) являются одними из наиболее востребованных объектов неорганической химии, кристаллохимии и материаловедения. Благодаря этому сформировалась прочная фундаментальная база для дальнейших исследований и разработки новых материалов различного назначения, что поддерживает большой интерес к данным соединениям и объясняет значительное число публикаций в этой области. В последние два десятилетия произошло перенесение центра тяжести

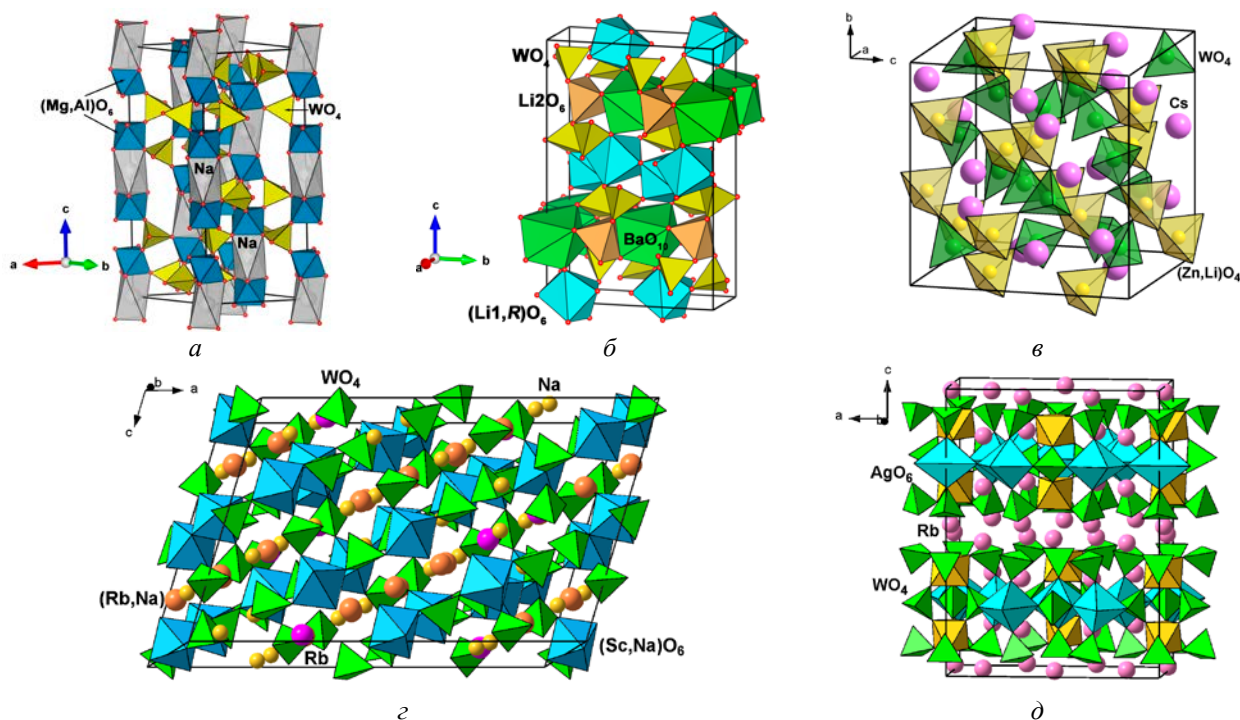
исследований с двойных молибдатов и вольфраматов общей формулы $A_xB_y(XO_4)_z$ на тройные молибдаты. К настоящему времени эта группа соединений, насчитывающая более 700 представителей (около пятидесяти структурных типов), является одной из наиболее интенсивно изучаемых и пополняемых групп сложнооксидных фаз, содержащих тетраэдрический анион и три различных катиона. Многие из них известны как твердые электролиты, сегнетоэлектрики, люминесцентные или лазерные материалы. Закономерно возникает вопрос о существовании аналогичной группы тройных вольфраматов, задачи выявления и оценки численности которой решались в данной работе.

В докладе обобщены результаты поиска, синтеза и характеристики тройных вольфраматов. Особое внимание уделено соединениям, принадлежащим к функционально значимым структурным типам (СТ) NASICON, $BaLn_2(MoO_4)_4$, аллюодита, шеелита и др. (табл., рис.). Показано, что семейство тройных вольфраматов значительно уступает тройным молибдатам как по численности, так и по структурному многообразию (что соответствует общей тенденции роста разрыва между группами молибдатов и вольфраматов по мере усложнения их состава), но, несомненно, представляет существенный материаловедческий интерес.

Структурные характеристики представителей некоторых СТ тройных вольфраматов

Соединение	Структурный тип	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	R
$Na_{0.5}Mg_{0.5}Al_{1.5}(WO_4)_3$	NASICON	9.1522(1)	—	22.7866(4)	—	0.047
$Li_3Ba_2Sm_3(WO_4)_8$	$BaNd_2(MoO_4)_4$	5.2436(3)	12.8076(8)	19.2434(12)	91.6863(8)	0.023
$Cs_3LiZn_2(WO_4)_4$	$Cs_6Zn_5(MoO_4)_8$	12.2643(2)	—	—	—	0.018
$Na_{2.98}K_{1.33}In_{0.56}(WO_4)_3$	Аллюодит	13.0795(3)	13.8749(3)	7.4054(2)	111.491(1)	0.022
$Na_{17.48}Rb_{4.24}Sc_{3.22}(WO_4)_{15}$	Собственный тип*	27.3176(9)	13.8490(5)	17.4518(5)	108.213(1)	0.050
$Ag_3Rb_9Sc_2(WO_4)_9$	$Ag_3Rb_9Sc_2(MoO_4)_9$	17.9269(3)	10.4520(2)	24.2260(5)	—	0.019

* Новый тип сверхструктуры аллюодита с увеличенной впятеро ячейкой (пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$).



Общий вид кристаллических структур:
 $Na_{0.5}Mg_{0.5}Al_{1.5}(WO_4)_3$ (а); $Li_3Ba_2R_3(WO_4)_8$ (б); $Cs_3LiZn_2(WO_4)_4$ (в);
 $Na_{17.48}Rb_{4.24}Sc_{3.22}(WO_4)_{15}$ (д); $Ag_3Rb_9Sc_2(WO_4)_9$ (д).

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № 339-2016-0007) и при частичной финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 16-03-00510 и 17-03-00333).

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Т. П. Смирнова¹, Л. В. Яковкина¹, М. С. Лебедев¹, В. О. Борисов¹, П. Р. Казанский²

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

² ООО «Системы для микроскопии и анализа», Москва

e-mail: smirn@niic.nsc.ru

Цель исследования

Разработка методов химического осаждения из газовой фазы (в том числе АСО) новых наноматериалов для инновационной наноэлектроники и оптоэлектроники, изучение их фундаментальных физико-химических свойств и установление взаимосвязи фазового состава и микроструктуры с функциональными свойствами. Тонкие и сверхтонкие диэлектрические пленки с высоким значением диэлектрической проницаемости k («high- k », $k > 20$) являются одним из ключевых материалов инновационной наноэлектроники.

Мотивация постановки задачи исследования

Практический аспект. Дальнейшее увеличение информационной емкости ячеек памяти требует использования диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью. В результате интеграции «high- k » диэлектриков в многослойные гетерогенные композиции ячеек памяти формируются новые физические свойства электронных и оптоэлектронных устройств нового поколения. Однако продвижение этих материалов в инновационные технологии сталкивается с рядом проблем, связанных с процессами их получения и формирования необходимых функциональных свойств.

Научный аспект. Тонкие пленки и многослойные композиции на их основе являются объектами, открывающими возможность изучения при комнатных температурах физико-химических свойств и структуры высокотемпературных и высокобарных метастабильных кристаллических, нанокристаллических и (квази)аморфных структурных форм веществ. Стабилизация при комнатной температуре высокотемпературных тетрагональной и кубической модификаций HfO_2 может быть осуществлена легированием $m\text{-HfO}_2$ редкоземельными элементами.

Объектами исследования являются тонкие пленки и многослойные композиции на их основе: RE_2O_3 , $\text{Hf}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_y$, ($\text{RE} = \text{Sc}, \text{La}$). β -дикетонатные комплексы $\text{Hf}(\text{thd})_4$, $\text{Sc}(\text{thd})_3$ и $\text{La}(\text{thd})_3$ ($\text{thd} = \text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}_2$) использованы в качестве предшественников.

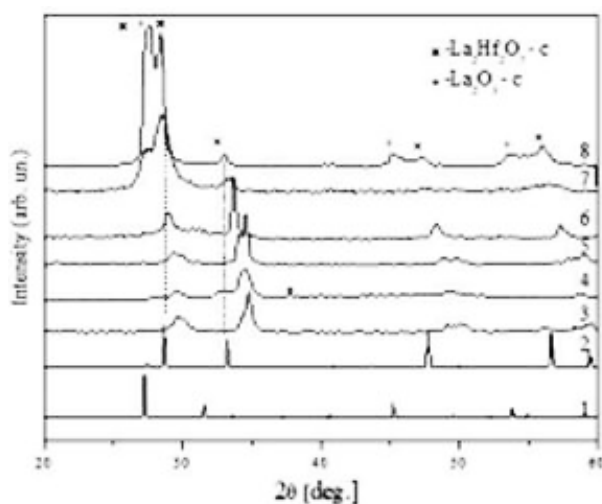


Рис. 1. Дифрактограммы пленок с концентрацией La , равной 4, 11, 18, 30 ат. % (линии 4–8).

1, 2 – HfO_2 , моноклинная и кубическая структуры, соответственно.

На микрофотографиях (рис. 2, 3) приводится микроструктура сечений образцов с разной концентрацией лантана.

Система Hf-La-O [1, 2].

На рис. 1 приводятся дифрактограммы пленок твердых растворов с различной концентрацией лантана, синтезированных в системе Hf-La-O .

Как видно (рис. 1), рефлексы на дифрактограмме плавно смещаются в направлении меньших значений 2θ . Наблюдаемое систематическое смещение положения максимумов является признаком образования твердых растворов. Смещение в направлении меньших 2θ имеет место, когда в решетку HfO_2 ($r_{\text{Hf}} = 0.82 \text{ \AA}$) внедряется элемент с большим ионным радиусом ($r_{\text{La}} = 1.04 \text{ \AA}$).

Дифрактограмма 7 указывает на образование твердого раствора со структурой пироксена ($\text{Hf}_2\text{La}_2\text{O}_7$, CPDS card # 01-037-1040, пр. гр. $Fd\bar{3}m$).

Система Hf-Sc-O [3]

Фазообразование в системе $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ исследовалось на примере многослойной композиции, полученной в установке атомно-слоевого осаждения (Sunale R-200 Picosun OY, Finland). Многослойные композиции синтезировали последовательным наслаиванием оксидов гафния (HfO_2) и скандия (Sc_2O_3). Варьирование состава многокомпонентной композиции в ALD-установке осуществлялось последовательностью подачи импульсов Hf- и Sc-содержащих прекурсоров и позволяло прецизионно контролировать состав и толщину слоев.

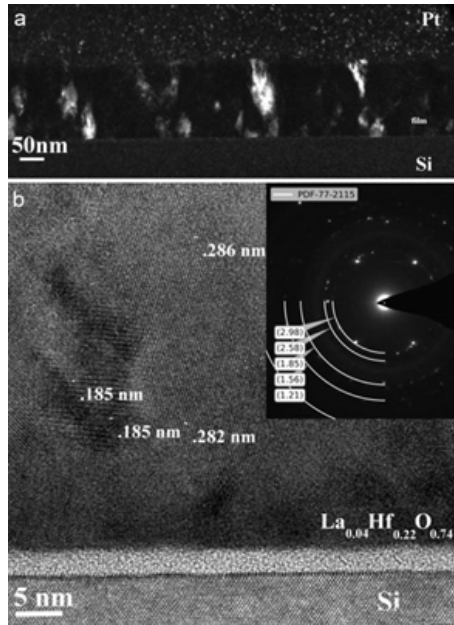


Рис. 2. ВРПЭМ микрофотография сечения образца с 4 ат. % La (кубическая модификация).

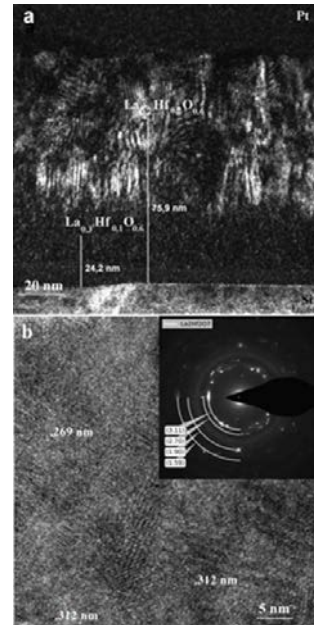


Рис. 3. ВРПЭМ микрофотография сечения образца с 18 ат. % La (структура пирохлора).

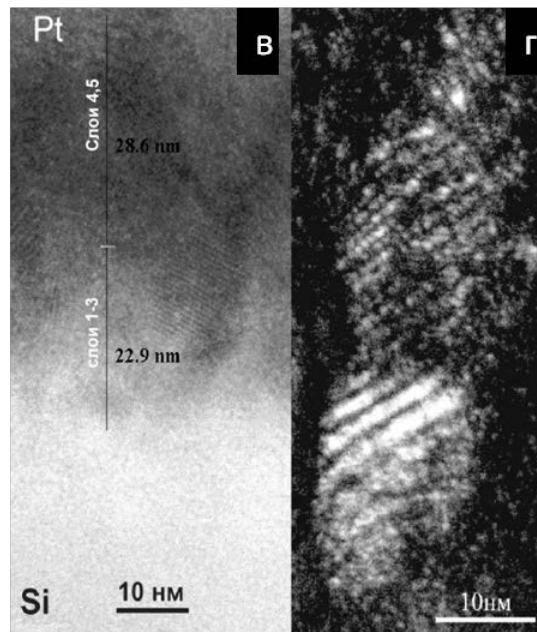
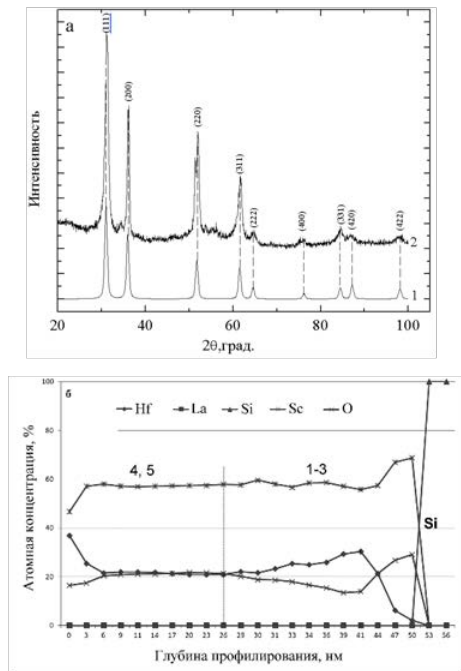


Рис. 4. Сравнение дифрактограммы (линия 1, PDF-15-888, пр. гр. $Fd\bar{3}m$) с дифрактограммой исследуемого образца (а); распределение элементов по толщине композиции (б), изображения микроструктуры в сечении образца (в, г).

Результаты анализа фазового, химического состава и микроструктуры этой многослойной композиции представлены на рис. 4, *a–z*.

Из сравнения дифрактограмм 1 и 2, приведенных на рис. 4, *a*, следует, что в пленке присутствует одна кристаллическая фаза, которая идентична кубическому флюоритовому структурному типу $\text{Hf}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ (PDF-71-1021) (рис. 4, *b*). Нанокристаллиты состоят из вытянутых блоков размером $\sim 13 \times 30$ нм (рис. 4, *z*). Как следует из рис. 4, *в*, в пленке содержится рентгеноаморфная фаза.

Заключение

Аморфные и кристаллические пленки твердых растворов различных структурных типов синтезированы на основе HfO_2 при вариации концентрации лантана и скандия в процессе газофазного химического соосаждения из паров бета-дикетонатных комплексов гафния, лантана и скандия.

Высокотемпературные метастабильные твердые растворы кубической модификации (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) синтезированы при вариации концентрации лантана в пределах ~ 2 –18 ат. % и температуре подложки $T_s = 500$ –600°C. Образование фазы типа пирохлора $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) наблюдалось при концентрации La, равной 18 ат. %. При увеличении концентрации La более 30 ат. % формируются двухфазные пленки, состоящие из кубической La_2O_3 и рентгеноаморфной фазы.

Примечание

Для характеристики пленок использован комплекс физических методов исследования. РФА проводили с использованием синхротронного излучения (СИ, $\lambda = 1.5405$ Å, Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Дифрактограммы образца, синтезированного в системе Hf–Sc–O, записывали в Национальной физической лаборатории Индии с использованием прецизионного дифрактометра.

Исследования микроструктуры пленок твердых растворов Hf–Re–O на кремниевой подложке осуществляли с помощью сканирующего аналитического высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа (ВР ПЭМ) Tecnai G2 F20 S-Twin TMP производства компании FEI (лаборатория «Системы для микроскопии и анализа», технопарк Сколково).

Литература

1. Smirnova T.P., Yakovkina L.V., Borisov V.O. // J. Cryst. Growth. 2013. Vol. 377. P. 212.
2. Smirnova T.P., Yakovkina L.V., Borisov V.O. // J. Rare Earth. 2015. Vol. 33, №8. P. 857.
3. Смирнова Т.П., Яковкина Л.В., Борисов В.О., Лебедев М.С. // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58, № 8. С. 1623.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ С УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ АЛМАЗАМИ

Р. К. Яфаров

*Саратовский филиал института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН
e-mail: rirc@yandex.ru*

Обнаружен эффект самоорганизации алмазных нанокристаллитов в графитовых и полимероподобных углеводородных матрицах в процессах микроволнового плазмохимического осаждения из паров этанола низкого давления. Эффект обусловлен тем, что благодаря высокой степени ионизации микроволновая плазма генерирует широкий энергетический спектр свободных электронов. В результате их взаимодействия с молекулами плазмообразующего газа формируются ионы и атомы углерода различных степеней возбуждения, которые в результате локальных пересыщений и термоударов на холодной подложке образуют зародыши новой фазы. При этом вероятность зарождения наноалмазов возрастает, поскольку преобладающими при их образовании являются не термодинамические факторы, а процессы физической кинетики.

Разработана низкотемпературная технология получения ультрадисперсных алмазов, которая, в отличие от детонационного синтеза, позволяет управлять размерами и концентрацией

наноалмазов в объемных матрицах, соответственно, от 4 до 100 нм и от 5×10^6 до $1.4 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$ (рис. 1). Погруженность наноалмазов в углеводородную или графитовую матрицы исключает их агрегатирование в прочные образования, которые формируются, как правило, в случае сухих детонационных порошкообразных ультрадисперсных алмазов и нуждаются в дополнительной подготовке при изготовлении паст путем механического дробления. Благодаря погруженности наноалмазов в каркасную углеводородную матрицу и возможности непосредственного нанесения на любые материалы подложек имеются широкие перспективы их использования в качестве антифрикционных и теплопроводящих клеевых покрытий, включая создание ударно прочных углепластиков для авиакосмической промышленности и др.

Важный прикладной интерес имеют исследования композиционных наноалмазграфитовых структур для применения в качестве сильноточных полевых источников электронов (рис. 2). Экспериментально установлено и обосновано с использованием квантовомеханических представлений влияние режима осаждения наноалмазграфитовых пленочных структур в неравновесной СВЧ плазме паров этанола низкого давления на их автоэмиссионные характеристики.

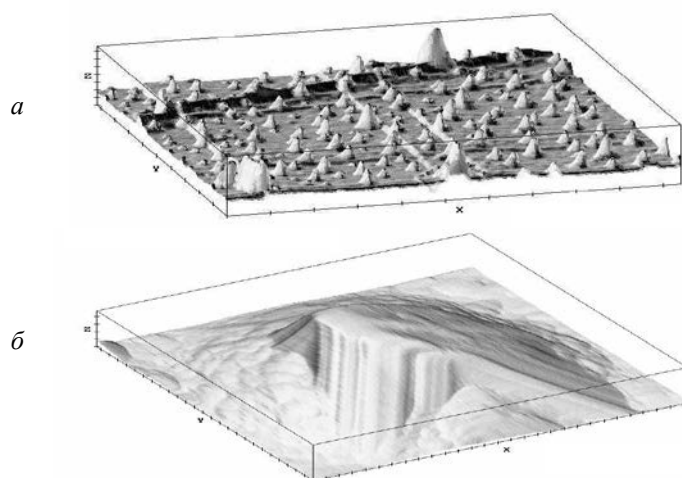


Рис. 1. АСМ-изображение наноалмазной углеводородной матрицы (а) (Масштаб: X : 1 мкм, Y : 1 мкм, Z : 0.1 мкм) и наноалмазного кристаллита в ней (б) (Масштаб: X : 0.1 мкм, Y : 0.1 мкм, Z : 0.01 мкм).

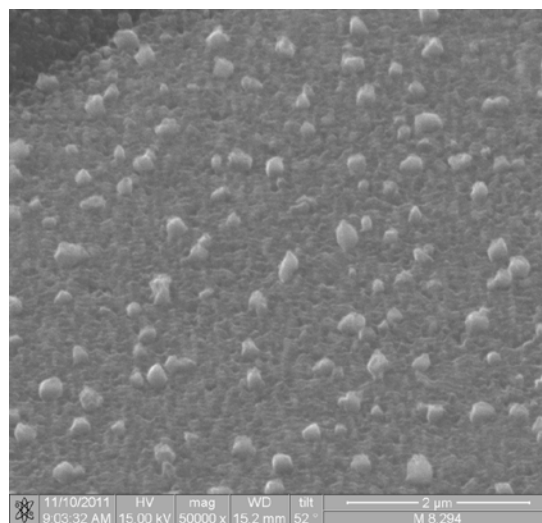


Рис.2. СЭМ-изображение нанокомпозитной алмазграфитовой структуры.

Показано, что выбором режимов осаждения, обеспечивающих уменьшение размеров алмазоподобных нанокластеров в графитоподобных матрицах, достигается уменьшение порога напряженности электрического поля автоэлектронной эмиссии в 4–6 раз, по сравнению с аморфными гидрогенизированными углеродными пленками, полученными другими способами: от обычных 20–40 В/мкм до 5–7 В/мкм. Это связано с тем, что образующиеся алмазоподобные нанокристаллиты имеют размеры не только меньше длины дебаевского экранирования, которые способствуют улучшению поверхностной проводимости наноалмазов, но и обладают квантово размерными свойствами. Возникающее квантовое ограничение в алмазных нанокристаллах способствует увеличению собственной (нулевой) энергии электронов и прозрачности потенциального барьера при автоэлектронной эмиссии.

Большая поверхность алмазных нанокристаллитов и, соответственно, большое число поверхностных (таммовских) уровней является важным фактором, влияющим на усиление эмиссии. Эти уровни попадают в зону выше энергии Ферми, определяемой для кластера, т.е. в область барьера. Для электронов на этих уровнях высота и ширина барьера понижается, и они с этих уровней туннелируют, как с неких ступенек, после чего уровни занимают электроны из зоны проводимости графитовой матрицы.

Диэлектрические свойства наноалмазных эмиттирующих центров дополнительно увеличивают ток автоэмиссии холодного катода за счет уменьшения сил зеркального

изображения, которые способствуют уменьшению толщины потенциальных барьеров при туннелировании электронов [2]. Алмазные нанокристаллиты на поверхности графитовой или кремниевой матрицы устойчивы к разогреву и имеют очень малый радиус кривизны. Благодаря этому они являются естественными элементами, усиливающими поле. Перепад между средним минимальным и максимальным радиусами кривизны эмитирующих выступов, полученных в одном технологическом цикле, не велик. Поэтому эффективная эмитирующая поверхность занимает большую часть поверхности пленки.

Таким образом, в алмазографитовых нанокompозитных структурах появляется принципиальная возможность существенного увеличения прозрачности потенциального барьера без повышения напряженности внешнего электрического поля. Согласно представлениям Фаулера-Нордгейма это обеспечивает повышение плотностей токов автоэмиссии при более низком уровне напряженностей внешних электрических полей.

Комплексным результатом исследований является уменьшение в полученных нанокompозитных структурах порогов полевой эмиссии при одновременном увеличении максимальных плотностей автоэлектронных токов. Уменьшение рабочих напряжений автоэмиссии позволяет увеличить запас электрической прочности синтезированных структур и получить за счет этого источники холодных электронов с повышенными плотностью тока и деградационной стойкостью. Полученное уменьшение рабочих напряжений автоэмиссии позволило увеличить запас электрической прочности синтезированных пленочных алмазографитовых структур и получить за счет этого ленточные источники холодных электронов с плотностью автоэмиссионного тока в стационарном электрическом поле более 100 А/см².

Разработанная технология плазмохимического синтеза наноалмазографитовых пленочных структур позволяет формировать эмиттеры холодных электронов при температурах от 250 до 350°C. Это дает возможность совместить ее с другими технологиями микроэлектронного производства. Основными областями применения композиционных наноалмазографитовых материалов являются создание на их основе элементной базы радиационно-стойкой вакуумной микроэлектроники, энергоэффективных источников белого света, плоских катодолюминисцентных экранов и дисплеев, а также ЭВП с микросекундным временем готовности и субтерагерцовым диапазоном частот.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект № 16-19-10033).

Литература

1. *Яфаров Р.К.* Физика СВЧ вакуумно-плазменных нанотехнологий. М.: Физматлит, 2009. 216 с.
2. *Davidovich M.V., Bushuev N.A., Yafarov R.K.* 2014 Tenth Int. Vacuum Electron Sources Conf. (IVESC). Proceedings of IVESC-ICEE-2014. Saint-Petersburg, 2014. P. 69.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{LiM}_3\text{VMo}_2\text{O}_{12}$ ($M = \text{Mg}, \text{Co}$)

О. Д. Чимитова¹, А. Е. Сарапулова², Б. Г. Базаров¹, Ж. Г. Базарова¹, Х. Эренберг²

¹ *Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия*

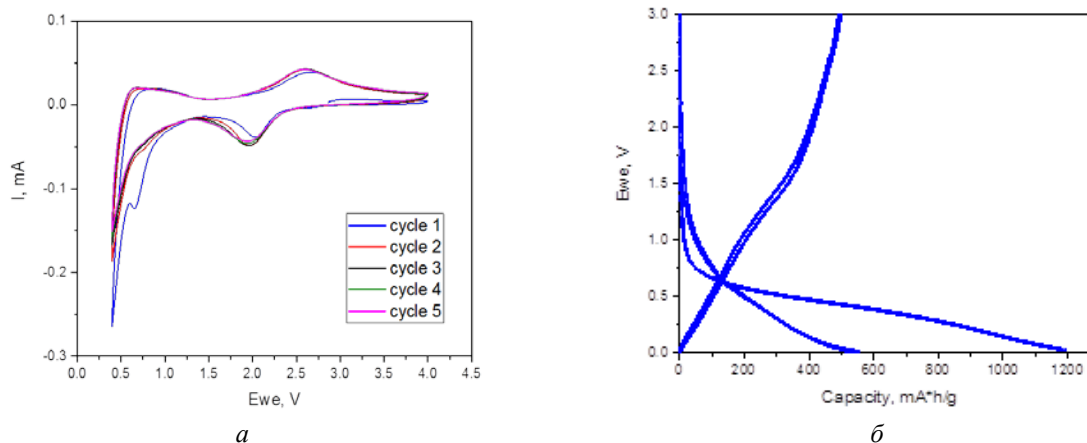
² *Технологический институт, Карлсруэ, Германия*

e-mail: chimitova_od@mail.ru

Молибдатные и ванадатные системы исследуются на протяжении длительного времени. В последние годы внимание к подобным системам с участием литиевых соединений существенно возросло в связи с возможностью создания на основе таких фаз материалов для литиевых батарей.

В настоящей работе методом твердофазного синтеза получены ванадомолибдаты состава $\text{LiM}_3\text{VMo}_2\text{O}_{12}$, $M = \text{Mg}, \text{Co}$ ($\text{LiCo}_3\text{VMo}_2\text{O}_{12}$ – впервые) и изучены их электрохимические свойства. Методом гальваностатического циклирования при постоянной плотности тока 5 мА·г⁻¹ исследовано вхождение лития в структуру $\text{LiMg}_3\text{VMo}_2\text{O}_{12}$. Кривые постоянного тока (гальваностатического) разряда/заряда ячейки Li/LiMg₃VMo₂O₁₂ в окне напряжения между 0.01

и 4.5 В изображены на рисунке (а). Как видно, наблюдаются процессы восстановления $\text{Mo}^{6+} / \text{Mo}^{5+}$ при 2.5 В и $\text{Mo}^{5+} / \text{Mo}^{4+}$ – при 2 В. Ниже 1 В молибден может восстанавливаться до металла, обуславливая высокую емкость 1200 мА·ч/г в первом цикле, что соответствует 25 ионам лития, участвующим в конверсионной реакции. В последующих циклах рабочий электрод обладает устойчивой емкостью 600 мА·ч/г (рис., б).



Кривые цикловольтметрии (а) и гальваностатического циклирования (б) ячейки $\text{Li} / \text{LiMg}_3\text{VMo}_2\text{O}_{12}$.

Таким образом, показано, что соединение $\text{LiMg}_3\text{VMo}_2\text{O}_{12}$ может быть использовано в качестве анода для литиевых аккумуляторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДААД (проект № 57314018).

АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ CdTe

С. П. Кобелева, С. Ю. Юрчук, М. М. Сатбергенова, И. М. Анфимов, И. В. Борзых
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
e-mail: kob@misis.ru

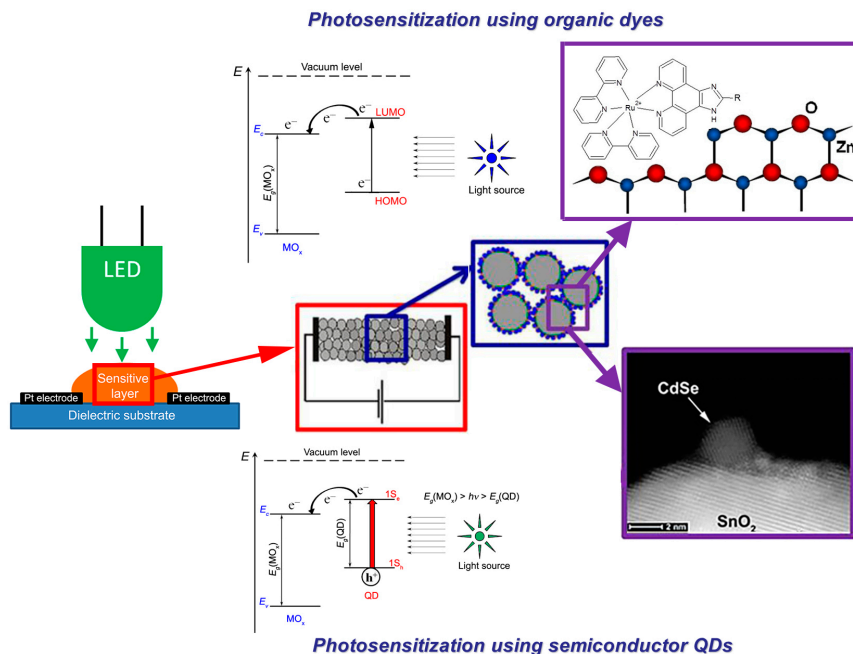
Теллурид кадмия представляет собой уникальный материал с точки зрения сочетания свойств: имея большую атомную массу (примерно такую же, как InSb), он обладает большой шириной запрещенной зоны ($E_g = 1.48$ эВ для CdTe , $E_g = 0.18$ эВ для InSb при комнатной температуре), что делает CdTe оптимальным полупроводниковым материалом для детекторов ионизирующих излучений. Как материал сравнительно широкозонный, нелегированный собственный CdTe при комнатной температуре должен быть высокоомным ($\sim 10^{10}$ Ом·см), что существенно выше, чем максимальное удельное электросопротивление (УЭС) кремния ($2 \cdot 10^5$ Ом·см), помимо этого большая масса атомов решетки CdTe по сравнению с кремнием делает этот материал более радиационно-стойким. Следовательно, детекторы из CdTe будут обладать большей чувствительностью и большим сроком службы, чем кремниевые. Он же считается наиболее оптимальным материалом для солнечных батарей [1].

Препятствием к его широкому использованию являются проблемы получения высокоомного материала, связанные с особенностями диаграммы состояния CdTe , в частности, с большими концентрациями термодинамически равновесных собственных точечных дефектов (СТД) даже при сравнительно низких температурах осаждения [1]. При температурах выше 600°C в нелегированном CdTe концентрации свободных электронов n (со стороны избытка Cd) и дырок p (со стороны избытка теллура) выше 10^{17} см $^{-3}$, что делает невозможным получение высокоомного материала при выращивании из расплавов. Для выращивания монокристаллов преимущественно используют метод Бриджмена; для получения высокоомных кристаллов в материал вводят компенсирующую примесь – хлор, что уменьшает подвижность μ и рекомбинационное время жизни τ , т.е. уменьшается важнейший для детекторов параметр $\mu\tau$. Нелегированные высокоомные

кристаллы можно получить только выращивая из паровой фазы методом сублимации, однако он практически не применяется, т. к. для этого метода необходимо использовать конгруэнтно сублимирующий состав (состав $P_{\text{мин}}$), который невозможно получить сплавлением компонентов. В [2] предложен метод одновременного синтеза, очистки от примесей и избыточного по отношению к составу $P_{\text{мин}}$ компонента. Поликристаллический CdTe, полученный по этой технологии, оптимален как шихта для выращивания монокристаллов и пленок из паровой фазы, в частности, методом Давыдова-Маркова.

Целью данной работы был расчет концентраций дефектов в $P_{\text{мин}}$ и определение n и p при $T = 300 \text{ K}$ с целью выяснения возможности получения высокоомных кристаллов при комнатной температуре без введения компенсирующих примесей. Для этого решали уравнение электронейтральности в условиях высокотемпературного равновесия. Концентрации дефектов определяли по методу квазихимических реакций. Концентрации дефектов в методе рассчитывают по уравнению: $C_i^j = K_i^j n^j P_{\text{Cd}}^i$, где C_i^j – концентрация i -го типа дефекта ($i = 1$ для межузельного кадмия и вакансии теллура, $i = +1$ для вакансии кадмия и межузельного теллура, $i = 2$ для антиструктурного дефекта – теллура на месте кадмия) в j -ом зарядовом состоянии (для доноров $i = 0, +1, +2$, для акцепторов $j = 0, -1, -2$). K_i^j – константа реакции образования дефекта. Отклонение от стехиометрии δ рассчитывали по избытку теллура.

Несмотря на то, что СТД в CdTe изучали больше, чем все остальные соединения группы вместе взятые, данные о составе СТД и их константах образования очень противоречивы. В работе проведены расчеты составов $P_{\text{мин}}$ и составов, в которых при высокотемпературном равновесии $n = p$, для четырех имеющихся в литературе моделей дефектообразования. Для определения концентраций n и p при $E = 300 \text{ K}$ решали уравнение электронейтральности с учетом статистики многозарядных примесей и полагая, что охлаждение от высоких температур до комнатной проходило достаточно быстро, чтобы суммарная концентрация каждого типа дефекта оставалась постоянной (происходила закалка дефектов). На рисунке приведены температурные зависимости составов $P_{\text{мин}}$ и составов с собственной проводимостью ($n = p = n_i$) для различных моделей.



Отклонение от стехиометрии для различных моделей дефектообразования.

Для всех моделей составы $P_{\text{мин}}$ лежат в области избытка теллура. Превышение концентрации состава $P_{\text{мин}}$ над составом n_i означает, что этот состав имеет дырочный тип электропроводности. Как видно из рисунка, составы $P_{\text{мин}}$ и собственной электропроводности при высоких температурах отличаются не более чем на порядок во всех моделях, за исключением [3] (в этой модели

собственный материал имеет избыток кадмия). Концентрации n и p при высоких температурах в составах $P_{\text{мин}}$ порядка величины δ , т.е. лежат в пределах 10^{16} – 10^{17} см⁻³. При комнатной температуре величина δ не меняется, в то время как n и p значительно уменьшаются и при комнатной температуре концентрации n и p приближаются к собственным. При этом области смены типа электропроводности смещаются во всех моделях в область более низких температур. Однако эти температурные интервалы сильно различны. Так, можно ожидать, что CdTe будет высокоомным при $T = 300$ К, если его выращивать в условиях $P_{\text{мин}}$ при $T < 600^\circ\text{C}$ по модели [6], в интервале 700 – 800°C по модели [5] и выше 900°C по [4]. Применимость моделей дефектообразования для описания состояний внутри области гомогенности обсуждается.

Литература

1. *Triboulet R., Siffert P.* CdTe and Related Compounds // Elsevier Science BV, Amsterdam, Netherland. 2010. P.2 79.
2. *Медведев С.А., Клевков Ю.В.* // Патент РФ № 243014. 20.12.1999.
3. *Nobel D.* // J. Philips Res. Rep. 1959. Vol. 14. P. 430.
4. *Chern S.S., Vidyantath H.R., Kroger F.A.* // Phys. Chem. Solids. 1975. Vol. 14. № 1. P. 33.
5. *Медведев С.А., Мартынов В.Н., Кобелева С.П.* // Кристаллография. 1983. Т. 28. С. 556.
6. *Fochuk P., Grill R., Panchuk O.* // J. Electron. Mater. 2006. Vol. 35, № 6. P. 1354.

**СОВРЕМЕННЫЕ
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
И АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ**

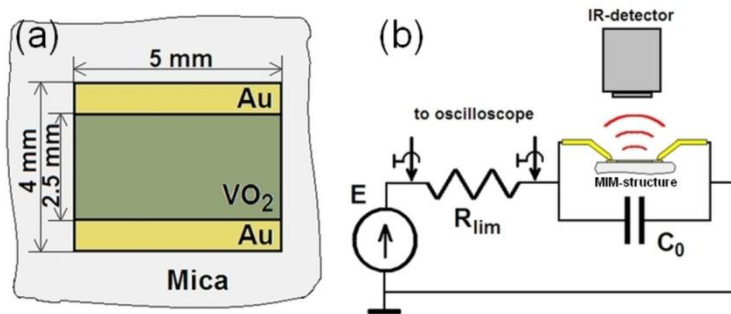
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК VO₂ ПРИ НИЗКОЧАСТОТНЫХ АВТОКОЛЕБАНИЯХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА МЕТОДОМ ИК-МИКРОСКОПИИ

И. А. Бадмаева, В. Ш. Алиев, С. Г. Бортников

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск

e-mail: badmaeva@isp.nsc.ru

Исследование механизма автоколебаний тока в пленках VO₂ необходимо для понимания закономерностей инициированного электрическим током фазового перехода полупроводник-металл (ФППМ) в VO₂. Кроме этого, получение стабильных автоколебаний тока важно для их практического использования в модуляторах излучения, инверторах и управляемых током осцилляторах [1], применимых для нейроморфных вычислений [2].



(a) Схематическое изображение планарной МИМ-структуры с пленкой VO₂. (b) Электрическая схема для исследования автоколебаний тока и измерения теплового поля МИМ-структуры.

Исследования проводились на планарной металл-диэлектрик-металл (МИМ) структуре (рис., a), содержащей поликристаллическую пленку VO₂ в качестве диэлектрика. Пленка VO₂ толщиной 160 нм выращена методом ионно-лучевого распыления-осаждения [3] при $T = 753$ К на слюдяной подложке толщиной 20 мкм. Ni / Au-электроды нанесены методом электронно-лучевого испарения.

Автоколебания тока исследовались при включении МИМ-структуры в электрическую цепь последовательно с источником напряжения E и ограничивающим сопротивлением R_{lim} (рис., b). Напряжение на МИМ-структуре измерялось с помощью двухканального цифрового осциллографа GDS-2202. Ток в цепи был пропорционален напряжению на R_{lim} . Предварительно измеренная на приборе Agilent B1500A собственная электрическая емкость МИМ-структуры была менее 2 пФ в температурном диапазоне, включающем ФППМ. Установлено, что автоколебания тока возникают лишь при подключении параллельно МИМ-структуре внешней электрической емкости свыше 2 мкФ. Для более подробного исследования динамики на ИК-микроскопе использована внешняя емкость $C_0 = 5$ мкФ, что позволило снизить частоту автоколебаний тока до ~ 2 Гц и эффективно использовать возможности ИК-микроскопа. Микроскоп имел InAs фотоприемное устройство (ФПУ) матричного типа с 128×128 элементами. Спектральный диапазон чувствительности ФПУ находился в пределах 2.6–3.1 мкм. Пространственное разрешение микроскопа составляло 8 мкм. Размер исследуемого теплового поля составлял 1×1 мм². Перед измерениями проводилась калибровка прибора для исключения фоновой засветки. Серия последовательных кадров-термограмм записана со временем накопления сигнала на ФПУ 10 мс на один кадр. Данные с ФПУ автоматически преобразовывались в температуру абсолютно черного тела. Для определения реальной температуры пленки VO₂ МИМ-структуру помещали на нагреваемый до 473 К пьедестал печи, температура которой контролировалась с помощью хромель-алюмелевой термопары. Из сопоставления данных ИК-микроскопа и показаний термопары устанавливалось соответствие между измеряемой ИК-микроскопом температурой и реальной температурой пленки VO₂.

С помощью ИК-микроскопа исследованы температурные поля пленки VO₂ в различные моменты времени за один период автоколебаний тока. Обнаружено шнурование тока в пленке с образованием высокотемпературного канала. Время существования канала составляло около 60 мс при периоде 560 мс. Для сопоставления с экспериментом температурное поле рассчитано в рамках тепловой модели с учетом двумерного растекания электрического тока и тепловых потоков в пленке VO₂ и подложке. Вычислено, что канал образуется за ~ 4 мс, а максимальная

температура в канале достигает ~ 1000 К. Экспериментальные данные хорошо совпадают с результатами моделирования. На основании экспериментальных данных и моделирования делается вывод, что в основе механизма автоколебаний тока в VO_2 лежат процессы шнурования тока и диэлектрической релаксации при ФППМ. Результаты данной работы могут быть полезны для предсказания характеристик приборов, созданных на основе VO_2 .

Литература

1. *Beaumont A. et al. // J. Appl. Phys. 2014. Vol. 115, №. 15. P. 154502.*
2. *Shukla N. et al. // Scientific reports. 2014. Vol. 4. P. 4964.*
3. *Aliev V.Sh., Bortnikov S.G., Badmaeva I.A. // J. Appl. Phys. 2014. Vol. 115. P. 204511.*

ТРУДНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ В СРЕДЕ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

А. П. Завьялов¹, К. В. Зобов^{2,3}

¹ *Дальневосточный федеральный университет, Владивосток*

² *Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск*

³ *Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск*
e-mail: Zav_Alexey@list.ru

С развитием нанотехнологий в последние десятилетия все чаще создание новых материалов сопряжено с использованием каких-либо наночастиц. Содержащие наночастицы жидкости могут встречаться на различных технологических этапах. Правильная оценка размеров наночастиц может являться важной задачей как на этапе отработки технологии, так и при контроле процесса. Для оптически прозрачных сред лучшим решением является использование оптических методов определения размеров наночастиц.

В последнее время получил широкое распространение метод динамического рассеяния света (ДРС) [1]. Разработчики оборудования, основанного на этом методе, регламентируют высокую точность определения размеров наночастиц: от 0.8 нм на DynaPro NanoStar (Wyatt Technology Corporation, USA), 0.15 нм на 3D LS Spectrometer (LS Instruments, Швейцария). На личном опыте авторы столкнулись с трудностями применения данного метода даже для таких простых систем, как наножидкости, созданные на основе дистиллированной воды и наночастиц диоксида кремния. Метод ДРС определяет размеры наночастиц в таких системах примерно в 10 раз большие, чем действительно использованные при их создании. Обычно такие результаты интерпретируются как наличие крупных агломератов в системе. Даже обработка ультразвуком не влияет на получаемые результаты.

Ранее для собственных прикладных задач авторы использовали простую оптическую установку для экспресс-определения размеров частиц в жидкости. Ее действие основано на методе статического рассеяния света (СРС) одной длины волны, а результаты измерения интерпретировались по теории Релея рассеяния света [2, 3]. Несмотря на то, что этим методом удается определять размеры частиц только в системах с концентрацией частиц на порядок большей, чем методом ДРС, однако определяемые на этой установке размеры частиц близки к действительным размерам частиц, использованных для создания наножидкостей. Таким образом, напротив, никак нельзя говорить о наличии агломератов в системе.

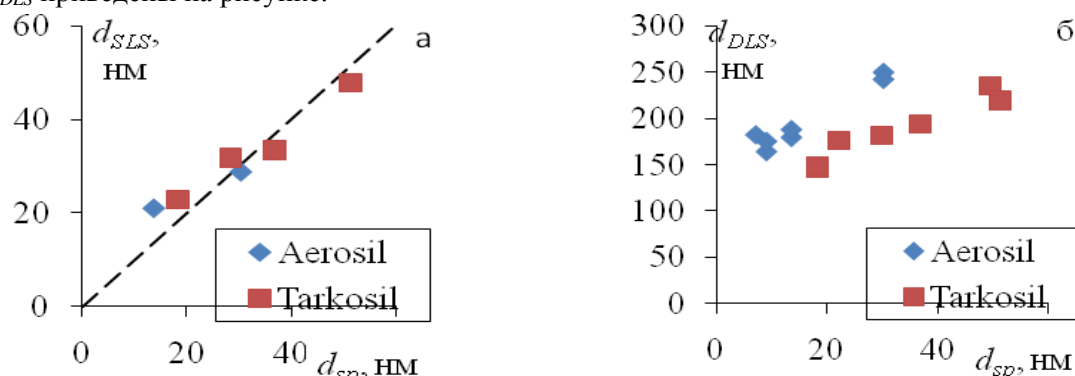
Для уточнения возможностей метода СРС измерены спектры пропускания наножидкостей. При создании наножидкостей использовались нанопорошки различной удельной поверхности, полученные двумя способами: марки «Aerosil», получаемые плазмо-химическим синтезом [4], и марки «Tarkosil», получаемые конденсационным методом [5].

Важным критерием применимости теории Релея является требование превосходства длины волны рассеиваемого свет в 100 раз над размерами частиц. В экспериментах достигалось лишь 10-кратное превосходство, однако длинноволновый участок спектров близок по форме к теории Релея, что в частности оправдывает применимость использованного ранее экспресс-метода.

Для определения действительных размеров частиц, как правило, необходимо использовать методы электронной микроскопии. Однако это довольно трудозатратно, поскольку необходимо

обрабатывать большие массивы фотографий для построения корректного распределения частиц по размерам. В тоже время, важной особенностью наночастиц является большое отношение площади их поверхности к объему. Поэтому действительные размеры частиц оценивались по определяемой для нанопорошков удельной поверхности как $d_{sp} = 6/\rho S_{sp}$, где ρ – плотность материала наночастиц, S_{sp} – удельная поверхность нанопорошка.

Сопоставление действительных размеров наночастиц d_{sp} с результатами определения их размеров по спектрам пропускания наножидкостей d_{SLS} и методом динамического рассеяния света d_{DLS} приведены на рисунке.



Сопоставление с характерным размером первичных наночастиц d_{sp} их величины, определённой методами СРС (а) и ДРС (б).

Крупные агломераты были бы явно заметны в спектрах пропускания наножидкостей, однако оценка размеров методом СРС близка к первичным размерам наночастиц, хотя измерения проводятся в наножидкостях с концентрацией частиц на порядок большей, чем при измерении ДРС. Поэтому следует признать, что только метод СРС дает верную оценку размеров наночастиц, а объяснение результатов метода ДРС следует искать вне представлений об агломерации.

Метод ДРС определяет подвижность частиц в среде по флуктуациям в интенсивности рассеянного света. Подвижность связывается в дальнейшем с размером. Между тем, авторами исследовалась вязкость таких наножидкостей [6], которая превосходит вязкость жидкостей с той же концентрацией частиц, но микронных размеров. Это является характерной чертой наножидкостей [7]. В работе [8] продемонстрировано аномально высокое сопротивление тонких кварцевых каналов протеканию дистиллированной воды. По мере развития тематики была построена модель повышенной вязкости у гидрофильных кварцевых стенок каналов. Согласно [9], вблизи гидрофильной поверхности молекулы воды выстраиваются дипольными моментами от поверхности, а вблизи гидрофобной – вдоль нее. Это может существенно менять локальные динамические характеристики среды. Поверхность наночастиц также гидрофильна, а потому следует полагать вблизи нее действующими принципиально те же механизмы, несмотря на различия в геометрии задач. Используемая в стандартных приборах ДРС модель не учитывает повышенной вязкости жидкости у поверхности частиц. Низкая подвижность частиц интерпретируется как большой размер частиц.

Таким образом, можно заключить, что метод ДРС, хотя и позволяет обнаружить частицы при концентрациях намного меньших, чем метод СРС, однако в действительности может быть использован только для определения их подвижности. Размеры же частиц можно определять методами СРС, причем для экспресс-определения можно использовать простые установки с одной длиной волны света.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФ (проект № 17-19-01389).

Литература

1. Berne B.J., Pecora R. Dynamic Light Scattering. Dover Publications, 2000.
2. Зобов К.В., Сызранцев В.В., Бардаханов С.П. // Вестн. Новосиб. гос. ун-та. Серия: Физика. 2016. Т. 11, № 4. С. 68.
3. Bardakhanov S.P., Zavjalov A.P., Zobov K.V. et al. // Glass Phys. Chem. 2009. Vol. 35, № 2. P. 176.
4. Bode R., Ferch H. // Tech. Bull. 1989. Fine silica. Part. 11. P. 1.
5. Bardakhanov S.P., Korchagin A.I., Kuksanov N.K. et al. // Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 2006. Vol. 132, № 1–2. P. 204.

6. Syzrantsev V.V., Zavyalov A.P., Bardakhanov S.P. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2014. Vol. 72. P. 501.
7. Mahbulul I.M., Saidur R., Amalina M.A. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2012. Vol. 55. P. 874.
8. Чупаев Н.В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М.: Химия, 1990. 272 с.
9. Du Q., Freysz E., Shen Y.R. // Science. 1994. Vol. 264. P. 826.

IMPACT OF ADVANCED ELECTRON MICROSCOPY TO THE STRUCTURE / PROPERTIES OF ENERGY MATERIALS

O. I. Lebedev¹, J. Gamon², V. Pralong¹, E. Guilmeau¹, A. Maignan¹

¹ Laboratoire CRISMAT, Caen, France

² Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, France
e-mail: oleg.lebedev@ensicaen.fr

Advanced TEM plays an increasingly important role in the understanding of the relationship between microstructure and energy material properties. The uniqueness of TEM is the ability to obtain crystallographic, chemical, electronic and atomic structural information with excellent spatial (0.5 Å) and energy (0.3 eV) resolution simultaneously. Developing of new TEM techniques (HAADF–STEM and ABF–STEM) allows to localize not only heavy atoms but also light elements (O, Li...) which is extremely important for battery materials.

A new electrochemically active rock-salt type nanostructured $\text{Li}_4\text{Mn}_2\text{O}_5$ compound prepared by direct mechanochemical synthesis at room temperature, showing a discharge capacity of 355 mAh/g, was studied by advanced TEM [1, 2].

The magnetic and thermoelectric properties of polycrystalline samples of $\text{Bi}_x\text{V}_8\text{O}_{16}$ with $x = 1.6$ and $x = 1.8$ have been studied in connection with their local crystal structure characterized by advanced TEM. The presence of vanadium cations, inserted in the wider tunnels of hollandite structure, is demonstrated. We found that the wider tunnels of the hollandite structure are not only partially occupied by Bi^{3+} but also contain tetrahedrally coordinated vanadium cations, which is supported by electronic structure calculations (DFT). The vanadium oxidation state determined by EELS and its relation with the Seebeck coefficient is also shown. It is proposed that this local disorder hinders the charge/orbital setting below 60 K on the V ions of the V_8O_{16} framework. These results might also be extended to other $\text{A}_x\text{M}_8\text{O}_{16}$ hollandites in which channel ionic conductivity is very attractive for battery applications [3].

It is found that the $\text{BiCu}_{1-x}\text{OS}$ (with $x < 0.20$) oxysulfide tends to adopt a constant amount of copper vacancy corresponding to $x = 0.05$ in the $\text{BiCu}_{_{1-x}\text{OS}}$ formula. For larger Cu deficiencies

($x > 0.05$ in the nominal composition), other types of structural nanodefects are evidenced such as oxysulfides of the “BiOS” ternary system which might explain the report of superconductivity for the $\text{BiCu}_{1-x}\text{OS}$ oxysulfide [4]. Also BiAgOS phase was determined for the first time by XRD synchrotron measurements coupled with advanced TEM analysis and evidenced an Ag-deficient structure with massive Frenkel defects that favors the 2D ionic conductivity, as well as Bi-rich defects, both types of defects being oppositively charged. This structural study combined with theoretical calculations enables to explain the intrinsic behavior of these semiconductors linked to the compensation of both defect types in the structure and to the increase in the hole effective mass [5].

High-performance thermoelectric bulk $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ colusites are achieved through forming short-to-medium range structural defects during the high temperature process. A simple and powerful way to adjust carrier concentration combined in the same time with the enhancement of phonon scattering through point defects and disordered regions is described. The underlying mechanism at the origin of intrinsically low thermal conductivity in colusite samples is elucidated by means of complementary long-range order and local structural characterizations. The HAADF–STEM imaging revealed the presence of 1D linear defect results from the arrangement of Sn-vacancy point defects. The comparison EELS measurements were performed for order and disorder regions. By means of complementary long-range order and local structural characterizations, we explain the origin of intrinsically low thermal conductivity determined in colusite samples sintered at 1023 K, which possess huge enhanced ZT values. This approach can be extended to other ternary/quaternary

metal/semiconductors with the aim to synthesize other disordered TE materials with enhanced performances [6].

References

1. Freire M., Kosova N., Jordy C. et al. // Nature Mat. 2016. Vol. 15. P. 173.
2. Freire M., Diaz-Lopez M., Bordet P. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. (In Press).
3. Lebedev O.I., Hébert S., Roddatis V. et al. // Chem. Mat. 2017. Vol. 29. P. 5558.
4. Berthebaud D., Guilmeau E., Lebedev O.I., Maignan A. // J. Sol. State Chem. 2016. Vol. 237. P. 292.
5. Gamon J., Giaume D., Wallez G. et al. // Chem. Mat. 2018. Vol. 30. P. 549.
6. Bourgès C., Bouyrie Y., Supka A.R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140. P. 2186.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРА МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ. ОБЗОР

А. С. Лермонтов

ООО «Соктрейд Ко», Москва

e-mail: asl@soctrade.com

Одним из важнейших свойств любых частиц является их размер. В настоящее время существует более 70 различных методов определения размеров частиц на основании различных физико-химических свойств. При переходе к нано- и микрочастицам практически во всех случаях приходится иметь дело с множеством частиц неправильной формы, т.е. с распределением частиц по размерам. Определение понятия «размер частиц» зачастую вызывает затруднения, т.к. неправильная форма ведет к наличию максимальной длины, минимальной длины, среднего радиуса, средней массы и других способов описания размера, основанных на сравнении откликов от стандартных частиц с реальными частицами.

Наличие распределений частиц по размерам ведет к различным определениям среднего размера – численному, по площади, по массе и по интенсивности, значения которых совпадают только в случае гауссова распределения частиц и часто вызывают трудности понимания полученных результатов при сравнении результатов прямого подсчета частиц на микрофотографиях и, например, динамического светорассеяния.

В общем случае методы можно разделить на прямые методы, в которых непосредственно измеряется размер частиц (оптическая и электронная микроскопия), и косвенные методы, в которых определяется значение некоторого параметра (интенсивность светорассеяния, коэффициент диффузии, скорость, площадь поверхности и т.п.), связанного с размером частиц. Соответственно, для распределений частиц косвенные методы детектируют распределение регистрируемого параметра, который часто предварительно усредняется еще до непосредственного пересчета, что ведет к дополнительным ошибкам. Для микро- и наночастиц, как правило применяются косвенные методы, поскольку прямые методы часто не позволяют быстро проанализировать статистически значимое число частиц. Тем не менее, современные возможности видеосъемки и оптической микроскопии совместно с быстрой обработкой изображений постепенно вытесняют традиционные косвенные методы определения размеров частиц, крупнее 1 мкм.

Выбор метода для проведения конкретного анализа размеров определяется объектом, задачей и существующими стандартами отрасли. Во многих отраслях существует многолетняя традиция измерения размеров частиц уникальными методами, например, при производстве порошков вольфрама используется метод Фишера – вычисление размеров частиц по перепаду давления при пропускании воздуха через слой порошка. Для измерения размеров микронных порошков используется дифракционный метод с множеством ухищрений, включающих суспендирование, допущения о форме частиц и предположение об однородности системы, которое, очевидно, не выполняется в случае сложных смесей частиц различной природы. Современная микровидеосъемка вполне справляется с данным диапазоном, свободна от большинства допущений и позволяет получать более точные результаты по формам и распределениям частиц. Очевидным преимуществом данного метода является создание своеобразного «фотобанка» изображений частиц, которые можно использовать для любой дальнейшей математической

обработки, а также для понимания природы частиц, значительно выбивающихся из общей картины (пузырей, биологических объектов и т.п.).

В диапазоне менее 1 мкм все большую популярность набирает хордовый метод, основанный на регистрации длительности затемнения датчика во время прохода узкого сфокусированного луча лазера, вращающегося с большой, но известной скоростью. В результате получается распределение длин хорд, собранное на большой выборке частиц, которое довольно легко пересчитать в распределение частиц по размерам, сделав предположение об их форме. Существует зондовая разновидность данного метода, полезная для изучения процессов кристаллизации в реакторах при высоком давлении и температуре, а также во многих других случаях.

Для малого нанометрового диапазона (1–100 нм) практически единственным методом определения средних размеров частиц и их распределения по размерам в жидкости является динамическое светорассеяние. Несмотря на сильную чувствительность к присутствию крупных частиц, других универсальных методов в настоящий момент фактически нет, что вызывает повышенный интерес к данному методу со стороны ученых, связанных с нанотехнологиями, и к параметрам приборов для него. Для повышения точности в последнее время появились различные системы предварительного разделения, позволяющие с высокой степенью надежности и точности анализировать мультимодальные распределения частиц по размерам. Среди таких систем наибольшее распространение получили хроматографические методы (ГПХ/ЭХ) и методы фракционирования в поле в потоке (FFF, AF4, CFFF, EAF4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТОВ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ С БЫСТРОЙ КИНЕТИКОЙ

С. А. Муриков¹, М. Л. Краснов², С. И. Платов³, А. В. Шмаков¹, Н. В. Урцев¹

¹ *Исследовательско-технический центр «Аусферр», Магнитогорск*

² *Магнитогорский металлургический комбинат*

³ *Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова*
e-mail: murs56@mail.ru

Гарантированное достижение требуемого комплекса потребительских свойств стального металлопроката – одна из актуальных задач, стоящих перед металлургами. Потребительские свойства определяются структурным состоянием металла. Для целого ряда сортаментных позиций формирование структурного состояния происходит на линиях ускоренного охлаждения прокатных станов. Реализация требуемой траектории охлаждения стального проката представляет собой нетривиальную задачу, поскольку процесс фазовых превращений в сталях сопровождается значительным тепловым эффектом.

В докладе представлена конструкция теплофизического стенда, предназначенного для определения тепловых эффектов фазовых превращений с быстрой кинетикой. Тепловой стенд включает:

- систему электроснабжения;
- нагревательную печь;
- механизм перемещения образца из зоны нагрева в зону охлаждения;
- гидро- и пневмосистемы, обеспечивающие подачу охлаждающих сред с возможностью регулирования их расхода;
- комплекс пирометров;
- вычислительный комплекс для управления экспериментом и регистрации данных.

Разработана методика определения тепловых эффектов фазовых превращений. Представлены результаты экспериментального определения удельных тепловых эффектов распада аустенита по ферритному, перлитному и мартенситному механизмам для стали 65 Г. Обсуждаются физические механизмы, определяющие кинетику превращения и величину теплового эффекта в условиях ускоренного охлаждения стали.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗАТОРА ПРИ ИЗУЧЕНИИ СОЛНЕЧНОГО КРЕМНИЯ, КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА И КВАРЦИТА

Л. А. Павлова, С. М. Пещерова, А. А. Шалаев, А. М. Махлянова
Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск
e-mail: pavpla@igc.irk.ru

Высокотехнологичные производства, активно использующие химически чистое кварцевое стекло (микроэлектроника, светотехника, волоконно-оптическая и полупроводниковая области), все более ужесточают требования к качеству крупки и особо чистому кварцевому концентрату, лимитируя суммарное содержание элементов-примесей на уровне 10–20 ppm. Выращивание кристаллов мультикремния соответствующего качества является важной задачей получения материалов для солнечной энергетики. Пригодность использования получаемых кристаллов для изготовления фотоэлектрических преобразователей напрямую зависит от структуры мультикристаллов и их химического состава. Одной из основных задач при получении мультикремния солнечного качества является исследование процесса сегрегации примесей в кристаллах.

Задача обеспечения промышленности высококачественными кварцевыми концентратами (особо чистым кварцем) остается актуальной и в настоящее время. Это определяет важность исследований чистоты материалов на всех этапах их получения.

На электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализаторе JXA8200 (JEOL Ltd, Япония) изучали кристаллы мультикремния, выращенные вертикальным методом Бриджмена-Стокбаргера из металлургического рафинированного кремния, кварциты промышленного типа месторождений Кыштымское (Южный Урал) и Бурал-Сардык (Восточный Саян) и кварцевое стекло, полученное из кварцитов месторождения Бурал-Сардык.

Исследовали сколы кварцевого стекла и мультикремния, поверхности кремния, полученные при разной степени травления, полированные поверхности кристаллов мультикремния и кварцевого стекла в виде аншлифов, а кварцитов в виде шлифов. Проводимость поверхности кварцитов и кварца обеспечивали вакуумным напылением углерода. Поверхности исследовали в рентгеновских лучах, во вторичных и обратно рассеянных электронах. Количественное определение содержания элементов выполняли с помощью энергодисперсионного спектрометра EX-84055MU (JEOL Ltd, Япония), которым укомплектован микроанализатор.

Идентификация примесных фаз в промышленных типах кварцитов, даже на качественном уровне, играет важную роль в разработке и подборе оптимальных схем обогащения и глубокой переработки природного кварца. В работе исследовано кварцевое сырье трех типов: гранулированный жильный кварц, суперкварцит и мелкозернистый кварцит. Необходимо было решить вопрос относительно содержания структурных примесей и состава остаточной флюидной фазы, влияющих на прозрачность и пузырчатость кварцевого стекла, получаемого из кварцита. В кварците месторождения Бурал-Сардык обнаружена углерод-силикат-амфиболовая порода, в составе которой амфибол, опал, углеродистое вещество и примесь кварца, полевого шпата, кордиерита. Суперкварциты месторождения Бурал-Сардык бедны минеральными примесями. В стеклах из этих кварцитов обнаружены многочисленные неровности, трещины и единичные включения фаз, по составу отнесенных к алюмосиликатной фазе – диксит (рис. 1). В кварците Кыштымского месторождения в межзеренном пространстве обнаружено включение размером ~ 65 мкм, содержащее калий, натрий и алюминий (рис. 2).

Распознавание состава инородных микровключений в кварцитах позволит решить проблему их удаления уже на конкретных стадиях технологической обработки.

Для изучения чистоты получаемого в процессе кристаллизации кварцевого стекла использовали сколы. Исследовали кварцевое стекло, полученное при легировании лантаном с добавлением титана. На сколах данного материала видны включения разного вида и состава (рис. 3). Очень много мелких включений микронного размера в виде выступов над поверхностью стекла (1), причем все они имеют разный элементный состав: (Na, Ca, Cl, Fe), (Na, Cl, Ti, Ca, K), (Cl, Na, K), (Na, Al, Cl, K, Ca). Яркие белые в обратно рассеянных электронах включения (2) содержат (Ce, Ti, F) и (Ce, Ti). Включения (3) похожи на вылившуюся на поверхность массу. Такое

разнообразие включений говорит о том, что режим получения кварцевого стекла в данном случае не соответствует оптимальному.

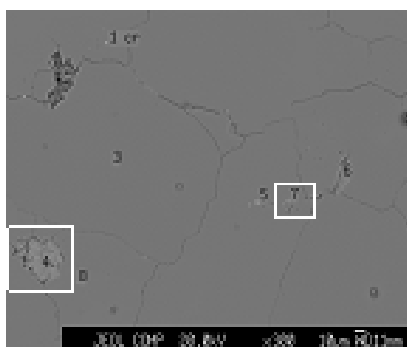


Рис. 1. Изображение ($\times 300$) в обратно рассеянных электронах поверхности суперкварцита месторождения Бурал-Сардык с включениями фаз диккита.

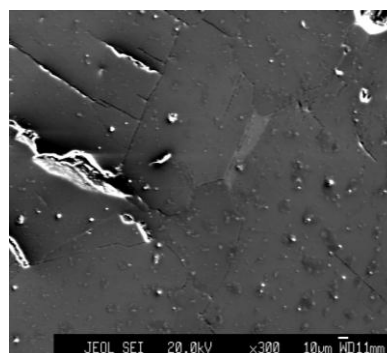


Рис. 2. Изображение ($\times 300$) во вторичных электронах поверхности суперкварцита Кыштымского месторождения, в межзеренном пространстве которого обнаружено включение, содержащее калий, натрий и алюминий.

Очень важно иметь такую информацию на всех этапах получения кварцевого стекла для того, чтобы вовремя корректировать условия его получения.

При изучении мультикремния обнаружено изменение интенсивности окраски изображения полированной поверхности в обратно рассеянных электронах при перемещении изучаемого образца под сканирующим электронным пучком. Как выяснилось при дальнейших исследованиях, явление это обусловлено тем, что мультикремний состоит из кристаллитов, которые имеют разные кристаллографические ориентации и при изменении положения образца относительно детектора электронов (при перемещении под зондом) меняется количество электронов, обратно рассеянных от данной области и достигших детектора. На полированных поверхностях при перемещении их относительно детектора электронов изменение количества отраженных электронов проявляется в изменении цвета области. Травление поверхности образцов с применением селективного травителя Дэша ($\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}$) позволило выявить кристаллиты, имеющие разную кристаллографическую ориентацию, и это хорошо видно на изображениях в электронах (рис. 4).

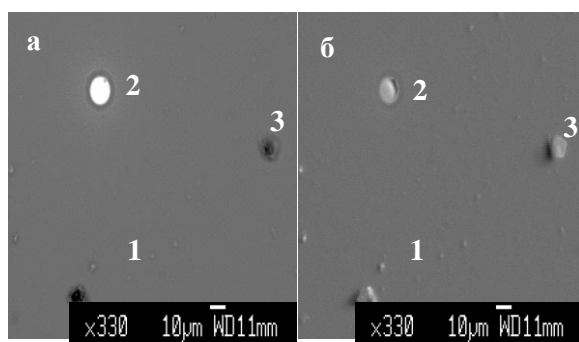


Рис. 3. Изображение поверхности кварца с включениями (1, 2, 3) обратно рассеянных и вторичных электронах.

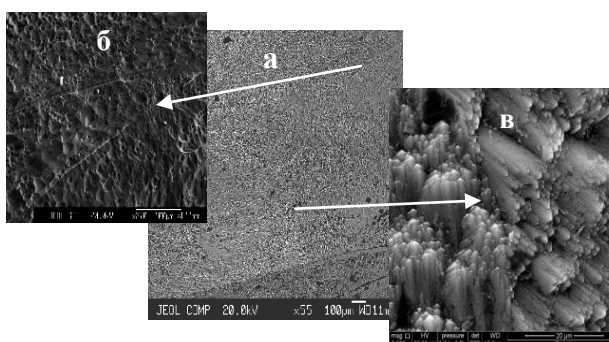


Рис. 4. Изображение границ между кристаллитами на поверхности мультикремния при разных увеличениях: $\times 55$ (фото в центре), $\times 270$ (фото слева) и $\times 5000$ (фото справа).

Изображение при увеличении $\times 5000$ получено на растровом электронном микроскопе Quanta 200 FEI Company К.Ю. Арсентьевым.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП Изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН в рамках государственного задания по Проекту IX.125.3 (0350-2016-0024) и Объединенного Центра ультрамикрoанализа ЛИИ СО РАН.

АКУСТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТИ В ГРАНИЧНОМ СЛОЕ

И. Г. Симаков, Ч. Ж. Гулгенов, С. Б. Базарова
Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: simakov.ivan.g@gmail.com

В газовой среде, содержащей пар полярной жидкости, на поверхности твердого тела образуется адсорбционный граничный слой. Толщина адсорбционного слоя зависит от давления пара этой жидкости в газовой среде, температуры твердой поверхности и энергии взаимодействия жидкости с адсорбирующей поверхностью. К граничным слоям также относятся смачивающие пленки и тонкие жидкие прослойки. Структура и физические свойства объемных и граничных жидкостей отличаются [1]. Для исследования параметров граничной жидкости используются поверхностные акустические волны (ПАВ) [2].

Коэффициенты затухания α и изменения скорости ПАВ ΔV в системе пьезоэлектрическая подложка – тонкий слой жидкости ($h \ll \lambda$) определяются выражениями:

$$\alpha = \left(\frac{\rho_f V_f}{\rho_s V_s} \frac{\beta}{\sqrt{1 - V_f^2/V_s^2}} + \frac{\pi \omega K^2 \varepsilon_p \varepsilon}{V_s (\varepsilon_p + 1)^2} \right) \frac{h}{\lambda}, \quad -\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{\rho_f V_f}{\rho_s V_s} \cdot \operatorname{tg} \theta + \pi K^2 \frac{\varepsilon_p \varepsilon''}{(\varepsilon_p + 1)^2} \right) \frac{h}{\lambda}, \quad (1)$$

где h – толщина жидкого слоя, λ – длина ПАВ, ρ_f и ρ_s – плотность жидкости и плотность твердого тела, ε_p , ε_f – относительные диэлектрические проницаемости, соответственно, пьезоэлектрика $\varepsilon_p = (\varepsilon_{yy} \varepsilon_{zz} - \varepsilon_{yz}^2)^{1/2}$ и жидкости, $\theta = \arccos(V_f/V_s)$ – угол, под которым звуковые волны распространяются в слое жидкости, V_f – скорость звука в жидкости, V_s – скорость поверхностной волны, K – коэффициент электромеханической связи. Для волн рэлеевского типа $K^2 = 2(V_0 - V_m)/V_0$ (здесь скорость ПАВ в случае «металлизированной» V_m и «свободной» V_0 поверхности), β – коэффициент ослабления звука в жидкости, который учитывает потери на вязкое трение. Следовательно, затухание и изменение скорости ПАВ зависят как от акустических, так и от диэлектрических характеристик слоистой системы.

Исследуя дисперсию скорости ПАВ при фиксированной толщине слоя, можно определить диэлектрические характеристики жидкости в граничном слое. Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости жидкости в области частот, соответствующих дипольной релаксации Дебая, может быть представлена выражением:

$$\varepsilon_f = \varepsilon' + j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/(1 + j\omega\tau) \quad (2)$$

где ε' и ε'' – действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости ε_f ; ε_s и ε_∞ – соответственно низко- и высокочастотный предел области дисперсии; $\omega = 2\pi f$ – круговая частота; τ – время релаксации.

Исходя из (1), действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости жидкости в слое связаны с затуханием и изменением скорости ПАВ выражениями:

$$\varepsilon' = \frac{2(\varepsilon_p + 1)^2}{K^2 \varepsilon_p} \left(\frac{\Delta V}{h\omega} - \frac{\rho_f}{2\pi\rho_s} \sqrt{1 - V_f^2/V_s^2} \right), \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_p + 1)^2}{K^2 \varepsilon_p} \left(\frac{2\alpha V_s^2}{h\omega^2} - \frac{\rho_f V_f \beta}{\pi\rho_s \omega \sqrt{1 - V_f^2/V_s^2}} \right). \quad (3)$$

Экспериментально акустоэлектронный метод определения диэлектрических характеристик апробирован на адсорбированной воде. Толщина адсорбционного слоя зависит от давления пара в зоне адсорбции и температуры поверхности адсорбента. Необходимое давление пара в зоне адсорбции получали, помещая подложку над поверхностью парообразующей жидкости и варьируя разность температур – температуры твердого тела (следовательно, адсорбционного слоя) T_2 и температуры парообразующей жидкости T_1 . При разнице температур до 10°C для определения относительного давления пара можно воспользоваться уравнением Клапейрона-Клаузиуса (рис. 1, а.). Для определения акустических параметров ПАВ использовался оригинальный метод измерения малых изменений затухания и скорости поверхностных акустических волн [3], который основан на интерференции прямого и задержанного сигналов.

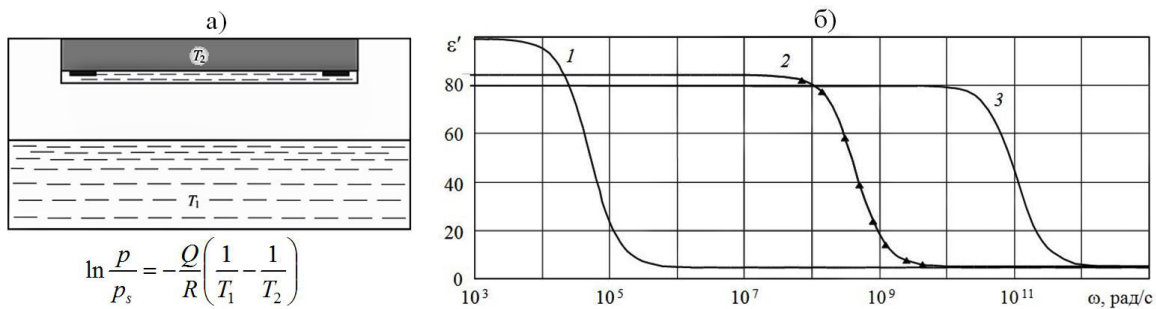


Рис. 1. а) Схема измерительной ячейки. б) Частотная зависимость диэлектрической проницаемости воды в твердом (1), жидком (3) и граничном (2) состояниях.

В исследованном диапазоне частот (20–400 МГц) экспериментально обнаружена аномалия дисперсии диэлектрической проницаемости адсорбированной воды, обусловленная дипольной релаксацией. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости воды в твердой (лед), жидкой и граничной фазах представлена на рис. 1, б. Кривые 1, 2, 3 дисперсии диэлектрической проницаемости соответственно льда, адсорбированной воды и жидкой воды построены с использованием действительной части уравнения Дебая (2). Экспериментальные данные диэлектрической проницаемости адсорбированной воды (маркеры на рис. 1, б) получены с использованием уравнений (3).

Из анализа экспериментальных данных следует, что дисперсия диэлектрической проницаемости адсорбированной воды достаточно хорошо описывается теорией Дебая. Существенное увеличение времени дебаевской релаксации, вероятнее всего, вызвано изменением структуры воды в слое под влиянием поля поверхностных сил кристалла.

Линейная зависимость изменения затухания и скорости ПАВ в слоистых структурах (1) позволяет определять физические свойства материала слоя, регистрируя изменение скорости ПАВ для разных направлений V_1 и V_2 (рис 2). Адсорбция пара осуществляется на металлическую пленку, нанесенную между излучающими и приемными ПАВ-преобразователями. Пунктиром выделена зона взаимодействия ПАВ с адсорбционным слоем.

Адиабатическую скорость звука V_f в адсорбированной жидкости можно оценить на основе приближенного выражения:

$$1 \frac{\delta f_1}{\delta f_2} \cong 1 + \frac{V_1 V_2 - V_2^2}{V_2^2 - V_f^2} \quad (4)$$

где $\delta f_1, \delta f_2$ – относительные изменения частоты интерференционного минимума в методе регистрации малых изменений скорости ($\Delta V/V = \Delta f/f = \delta f$). При отличии скоростей ПАВ разных направлений ($V_1 > V_2, V_2/V_1 = 0.99$) погрешность приближенного выражения (4) не превышает $1.5 \cdot 10^{-3} \%$.

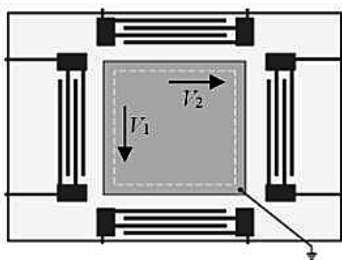


Рис. 2. Схема распространения поверхностных акустических волн.

Найденное значение адиабатической скорости звука позволяет определить адиабатическую сжимаемость и плотность жидкости граничного слоя. На основе измерений скорости звука можно определить комплекс теплофизических свойств исследуемой жидкости. Методы расчета теплофизических параметров жидкостей в объемной фазе достаточно хорошо разработаны в молекулярной акустике [4] и могут быть использованы в случае граничных жидкостей.

Литература

1. Чураев Н.В. // Коллоид. журн. 1996. Т. 58, № 6. С. 725.
2. Гулгенов Ч.Ж. Исследование теплофизических параметров граничных слоев полярных жидкостей акустоэлектронными методами: Дис. канд. тех. наук. Улан-Удэ, 2010. 112 с.
3. Симаков И.Г., Гулгенов Ч.Ж. // Вестник БГУ. Вып. 3. Химия. Физика. 2011. С. 216.
4. Ноздрев В.Ф., Федорищенко Н.В. Молекулярная акустика. М.: Высшая школа, 1974. 288 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ Cu (I), Zn (II) И Pd (II) С ТИОСЕМИКАРБАЗОНАМИ (+)-, (-)-КАМФОРЫ И (-)-КАРВОНА МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И РСА

Л. А. Шелудякова^{1,2}, Т. Е. Кокина^{1,2}, Л. А. Глинская¹, А. В. Ткачев^{2,3}, С. В. Ларионов^{1,2}

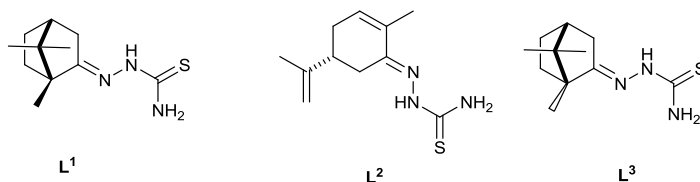
¹ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

³ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН

e-mail: lshel@niic.nsc.ru

Синтез и изучение свойств биологически активных комплексов металлов с тиосемикарбазонами является актуальным направлением координационной и бионеорганической химии. Комплексы с тиосемикарбазонами обладают разнообразной биологической активностью, в том числе противоопухолевой. К металлам, образующим такие комплексы, относятся Zn (II), Pd (II) и Cu (I, II). Перспективны комплексы металлов с тиосемикарбазонами, полученными на основе биологически активных природных терпенов. Ранее синтезированы тиосемикарбазоны (+)-камфоры (L^1), (-)-карвона (L^2) и получены оптически активные комплексы $ZnL^1_2Cl_2$, $ZnL^2_2Cl_2$ [1], а также комплексы Cu и Pd с L^1 и L^2 [2]. Показано, что комплекс $Pd_2L^2_2Cl_4$ обладает более высокой цитотоксичностью по сравнению со свободным L^2 [2]. В связи с этим интересен синтез новых комплексов металлов с хиральными тиосемикарбазонами на основе природных терпенов, установление их строения и биологических свойств. Методы ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА) позволяют получить важную информацию как о внутреннем строении комплексов, так и о межмолекулярных взаимодействиях. Цель данной работы – ИК-спектроскопическое исследование и рентгеноструктурный анализ комплексов Cu (I), Zn (II) и Pd (II) с тиосемикарбазонами (+)-камфоры (L^1), (-)-карвона (L^2) и (-)-камфоры (L^3).



Синтезированы комплексы Cu, Pd и Zn с тиосемикарбазоном (-)-камфоры (L^3). Проведено ИК-спектроскопическое исследование соединений L^{1-3} , $[ZnL^{1-3}_2Cl_2]$, $(CuL^{1-3}Cl)_n$, $Pd_2L^{1-3}_2Cl_4$. При сравнении ИК-спектров свободных лигандов со спектрами комплексов металлов, а также на основе анализа литературных данных выделены полосы валентных и деформационных колебаний функциональных донорных групп NH и NH_2 , а также $\nu(C=N)$ и $\nu(C=S)$. В низкочастотной области спектров комплексов обнаружены полосы $\nu(M-Cl)$ и $\nu(M-S)$. На основании полученных данных сделаны выводы о строении новых комплексных соединений, которые согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа. Методом РСА определены структуры одноядерных комплексов $[ZnL^{1,3}_2Cl_2]$ ($L^{1,3}$ – монодентатные лиганды, полиэдр Cl_2S_2 – искаженный тетраэдр) и двухядерных комплексов $[Pd_2L^3_2Cl_4]$, где L^3 – мостиковый лиганд, координированный через атом S к двум атомам Pd. Комплексы Cu (I), по-видимому, имеют полиядерное строение, что соответствует данным ИК-спектроскопии, свидетельствующим о координации L^{1-3} через атом S. Таким образом, в результате ИК-спектроскопического исследования сделаны выводы о строении биологически активных комплексов металлов с хиральными тиосемикарбазонами на основе природных терпенов, что особенно важно в случаях, когда не удается вырастить монокристаллы комплексов, пригодные для РСА.

Литература

1. Кокина Т.Е., Горшков Н.Б., Глинская Л.А. и др. // Коорд. химия. 2013. Т. 39, № 6. С. 340.
2. Кокина Т.Е., Шелудякова Л.А., Еремина Ю.А. и др. // Журн. общей химии. 2017. Т. 87, № 10. С. 1674.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ, ТОНКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ CdS , $Cd_xZn_{1-x}S$ И НАНОКОМПОЗИТНЫХ SiC_xN_y ПЛЕНОК

Н. И. Файнер, Ю. М. Румянцев, Е. А. Максимовский

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

e-mail: nadezhda@niic.nsc.ru

Важным моментом проблемы управления эпитаксиальными процессами является получение информации о свойствах растущего слоя непосредственно в ходе эксперимента. В случае такого параметра, как микроморфология поверхности, эта задача затруднена ограниченностью набора подходящих методов исследования и трудностью интерпретации результатов. Представляется, что она может быть решена на пути создания устройств, использующих принципы оптического метода световых фигур. Сущность метода световых фигур составляют наблюдение, фиксация и расшифровка системы световых рефлексов, образующихся при отражении узкого пучка света от шероховатой кристаллической поверхности. В случае нормального падения исходного пучка света на кристаллическую поверхность и плоского экрана, световая фигура представляет собой гномоническую проекцию микрограней $\{hkl\}$, образующих фигуры растворения-роста.

Для определения кристаллографических индексов микрограней достаточно использовать лишь законы геометрической оптики. При использовании в качестве источника света когерентного излучения лазера световая фигура имеет тонкую структуру, связанную с дифракционно-интерференционными явлениями [1–3]. В то время как зеркальные отражения несут информацию об участках кристаллической поверхности, в несколько раз больших длины волны света ($> 4\lambda$), дифракционно-интерференционные явления позволяют определять детали микрорельефа, сравнимые с длиной волны. Этот метод применен для изучения закономерностей формирования структуры поверхности монокристаллического арсенида галлия в газотранспортной системе GaAs–HI–H₂.

В настоящее время тонкие пленки полупроводниковых, диэлектрических и металлических материалов широко используются во многих отраслях науки и техники в качестве защитных, твердых и противокоррозионных покрытий, а также в качестве функциональных пленок в опто- и микроэлектронных устройствах. Применение тонких пленок невозможно без исследования их структуры и физико-химических свойств. Наиболее информативным прямым методом изучения структуры является рентгеновская дифракция, а применительно к тонким пленкам – дифракция синхротронного излучения (СИ). Другими методами исследования структуры тонких пленок являются электронная дифракция локальной области и высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия.

Исследование тонких пленок (100–1000 нм), масса которых составляет 10^{-5} – 10^{-6} г, с помощью обычного дифрактометра с рентгеновской трубкой затруднено, а во многих случаях и невозможно из-за несовершенства экспериментальной техники: недостаточной интенсивности источника рентгеновских лучей, дублетности характеристического излучения рентгеновской трубки, слабой разрешающей способности дифрактометров.

Объектами для постановки методики РФА-СИ и дальнейшего исследования фазового состава являлись тонкие пленки сульфида кадмия, смешанного сульфида кадмия и цинка. Эти пленки были впервые получены плазмохимическим разложением газовых смесей паров разнолигандного комплекса бис-диэтилдитиокарбамато кадмия с 1,10 фенантролином $Cd(S_2CN(C_2H_5)_2)_2 \cdot C_{12}H_8N_2$ и разнолигандных бис-диэтилдитиокарбаматов кадмия и цинка (соотношение Zn/Cd 30 %) с 2, 2' бипиридином $Cd(/Zn)(S_2CN(C_2H_5)_2)_2 \cdot C_{10}H_8N_2$, соответственно, с гелием. В качестве подложек использовались монокристаллические пластины InP (100), Si (100), GaAs (100) и полированные кварцевые пластинки, прошедшие стандартную химическую обработку [4–6].

Структура и фазовый состав пленок изучались на станции «Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние» (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера, СО РАН, Новосибирск). Изучение пленок с помощью РФА-СИ сопровождалось также такими современными методами, как эллипсометрия, ВРЭМ, SAED, СЭМ, ЭДС.

Пленки CdS и $Cd_xZn_{1-x}S$ толщиной 200–600 нм исследовались с помощью обычного дифрактометра ДРОН-3 и на станции «Аномального рассеяния». На рис. 1.1 представлена дифракционная картина, полученная на дифрактометре ДРОН-3 от пленки CdS, выращенной на подложке Si(100). Видно, что в дифракционном спектре проявились лишь два пика: (002) с высокой интенсивностью и (103) с малой интенсивностью, принадлежащие гексагональной фазе сульфида кадмия [6]. Использование метода θ – 2θ сканирования РФА-СИ позволило получить для той же самой пленки рентгенограмму с большим набором дифракционных пиков (рис. 1, а) и с более четким их отличием от фона. Наблюдаемое совпадение основных пиков свидетельствует о достоверности данных этих методов.

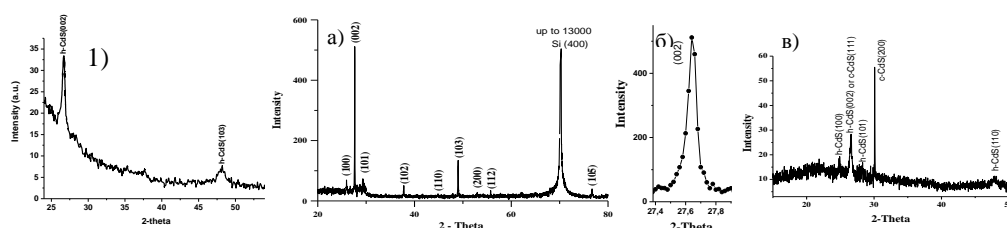


Рис. 1. Полученная на дифрактометре ДРОН-3 дифракционная картина пленки CdS, выращенной на подложке Si(100). $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$

- 1) – Рентгенограммы пленок CdS, выращенных на подложках Si(100) (а) и из кварцевого стекла (в);
 (б) – увеличенное изображение пика (002) РФА-СИ спектра (а). $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$.

На рис. 2 показана типичная дифракционная картина, полученная для пленки $Cd_xZn_{1-x}S$. Имеется набор дискретных рефлексов, близких к рефлексам гексагональной фазы твердого раствора замещения состава $Cd_{0.805}Zn_{0.195}S$ и нет отражений других кристаллических фаз. Как и в предыдущем случае, имеются очень узкие рефлексы с высокой интенсивностью из-за образования ориентированных кристаллов. Размер кристаллов оценен в 20–40 нм (рис. 2, б). Рис. 2, в показывает ВРЭМ изображение поперечного сечения пленки $Cd_xZn_{1-x}S$. Видно, что пленка состоит из колонн шириной в 30–50 нм. SAED (рис. 2, г) пленки представляет собой дискретные кольца слабой интенсивности и точки, указывающие на образование ориентированных кристаллов гексагональной фазы. Имеется хорошая корреляция между результатами, полученными с помощью методов РФА-СИ, СЭМ, ВРЭМ и микроэлектроннографии.

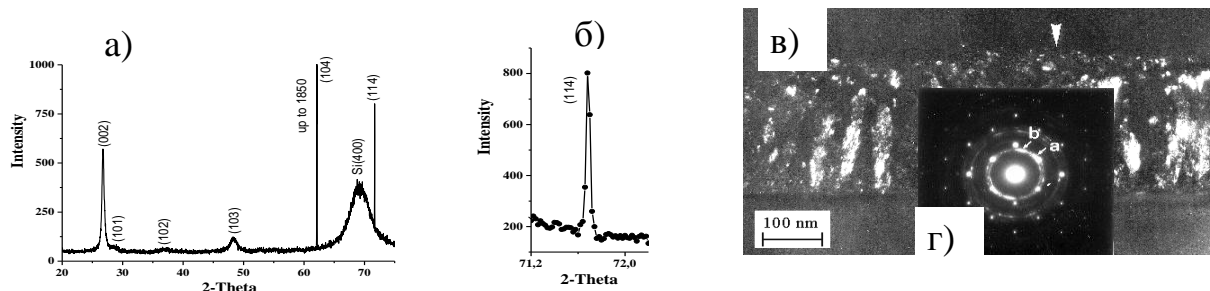


Рис. 2. Дифрактограмма пленки, полученной на подложке Si(100) (а);
 увеличенное изображение пика (114) (б). $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$. ВРЭМ изображение в темном поле (в)
 и микроэлектроннограмма локальной области (г) пленки $Cd_xZn_{1-x}S$.

Пленки карбонитрида кремния синтезированы плазмохимическим разложением гексаметилдисилазана $(H_3C)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$ в смесях с гелием, азотом или аммиаком при общем давлении в системе 6×10^{-2} Торр и в температурной области 373–1173 К [7–9]. Изучение фазового состава и структуры пленок SiC_xN_y , состоящих из легких элементов, позволило получить результаты нового уровня знаний, ранее невозможные. На рис. 3, а приведена полученная на дифрактометре ДРОН-4 рентгенограмма пленки SiC_xN_y толщиной 1000 нм, выращенной на подложке Si(100) при температуре 1023 К. На дифрактограмме присутствует только пик Si(400) от кремниевой подложки, и отсутствуют какие-либо рефлексы от пленки. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что пленка является рентгеноаморфной. В дальнейшем структура и фазовый состав пленок SiC_xN_y изучались методом РФА-СИ. На рис. 3, б показана

дифракционная картина той же пленки SiC_xN_y , что и в случае рис. 3, а. Эта дифрактограмма является типичной для высокотемпературных пленок SiC_xN_y . На рис. 3, в приведено увеличенное изображение узкого пика (101). Эти результаты подтверждены исследованиями атомной структуры SiC_xN_y методами: ВРЭМ и SAED. SAED пленки, полученной при высокой температуре, состоит из гало и слабых дифракционных колец (рис. 4, а), указывающих на присутствие в пленке аморфной и кристаллической составляющих. ВРЭМ изображение (рис. 4, в) показывает присутствие нанокристаллов размером < 3 нм, распределенных в аморфной матрице.

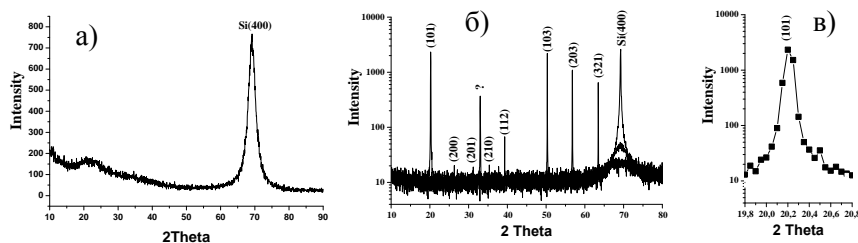


Рис. 3. Дифракционные спектры пленки SiC_xN_y , полученные с помощью дифрактометра ДРОН-4 (а) и РФА-СИ (б). Толщина пленки 1000 нм, температура синтеза 1023 К, подложка – Si (100). (в) – увеличенное изображение пика (101) рис. 5, б. $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$.

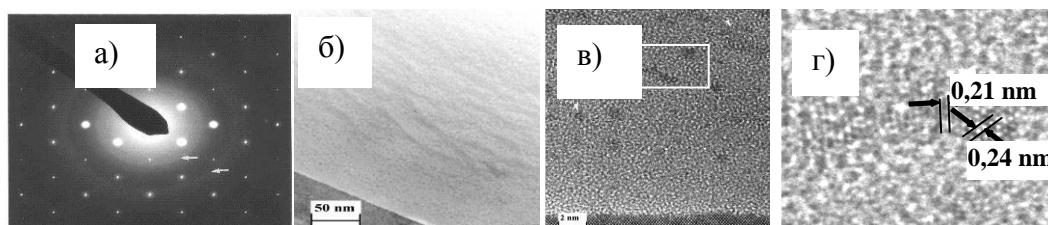


Рис. 4. Микроэлектроннограмма локальной области (а) и ВРЭМ изображения поперечного сечения пленки SiC_xN_y , выращенной из газовой смеси 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана и He при температуре 773 К, с различным увеличением (б–г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная методика наблюдения за изменением микроморфологии кристаллической поверхности непосредственно во время эпитаксиального роста слоев арсенида галлия позволяет контролировать ее состояние на всех этапах высокотемпературных процессов эпитаксии полупроводниковых соединений из газовой фазы, оценивать величину переходного слоя, способствуя оптимизации данных процессов.

Создан неразрушающий метод определения структуры и фазового состава тонких пленок с использованием дифракции синхротронного излучения в рентгеновском диапазоне длин волн с использованием станции «Прецизионная дифрактометрия и аномальное рассеяние» Международного Сибирского центра терагерцевого и синхротронного излучения. Метод опробован на тонких нанокристаллических пленках сульфидов кадмия и смешанного кадмия-цинка. Показаны превосходные возможности данного метода в исследовании структуры и фазового состава тонких пленок, состоящих из легких элементов. На примере пленок карбонитрида кремния установлен фазовый состав и показано, что пленки SiC_xN_y являются наноккомпозитными.

Литература

1. Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Заможский В.Д. и др. // В кн.: Процессы роста полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск: Наука, 1981. С. 33.
2. Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Кузнецов Ф.А. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985, Т. 21, № 3, С. 1843.
3. Файнер Н.И., Шеметов Е.В., Заможский В.Д. и др. // Кристаллография. 1985. Т. 30, С. 542.
4. Fainer N.I., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M. et al. // Thin Solid Films. 1996. Vol. 280. P. 16.
5. Fainer N.I., Rumyantsev Yu.M., Salman E.G. et al. // Thin Solid Films. 1996. Vol. 286. P. 122.

6. *Fainer N.I., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M. et al. // J. Phys. IV. 2001. Vol. 11. P. Pr3-979.*
7. *Fainer N.I., Maximovskii E.A., Rumyantsev Yu.M. et al. // Nucle. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2001. Vol. 470, № 1–2. P. 193.*
8. *Fainer N.I., Rumyantsev Yu.M., Golubenko A.N. et al. // J. Crys. Growth. 2003. Vol. C248. P. 175.*
9. *Fainer N.I., Kosinova M.L., Rumyantsev Yu.M. et al. // ECS, PV 2003-08, CVD XVI (CVD-XVI) and EuroCVD 14, Paris, France, 2003. Vol. 2. P. 1086.*

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

СИНТЕЗ КАЛЬСИЛИТ-ЛЕЙЦИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ СЫННЫРИТОВ ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ ОБОГАЩЕНИЕМ

Е. Н. Алексеева¹, А. Д. Будаева¹, О. У. Доржиева², И. Г. Антропова^{1,2}

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

² Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

e-mail: styazhkina82@inbox.ru

Алюминий и его сплавы благодаря совокупности уникальных физико-химических и механических свойств (малая плотность (2.7 г/см³), податливость штамповке, хорошая тепло- и электропроводность, высокая коррозионная стойкость, стойкость к высоким и низким температурам и т.д.) занимают лидирующие позиции среди конструкционных материалов и имеют хорошие перспективы в будущем. Российская Федерация занимает второе место в мире по производству алюминия, но не имеет достаточных для его обеспечения собственных, подготовленных для освоения сырьевых баз. Баланс производства и потребления глинозема (сырье для электролизного производства алюминия) в России на ближайшие годы определяет его дефицит в 40–50 %. В этой связи поиск новых источников для производства глинозема имеет важное народнохозяйственное значение. Одним из возможных вариантов обеспечения потребностей алюминиевых заводов Восточной Сибири в глиноземе и их разумного экспорта является использование огромных по запасам и уникальных по содержанию калия алюмосиликатных пород – сынныритов Бурятии. Минеральный состав сынныритов при их комплексной переработке позволяет получать промышленные продукты широкого ассортимента, такие как глинозем, бесхлорные калийные удобрения и строительные материалы.

В настоящее время технологические приемы при термохимическом обогащении кислотоупорного алюмосиликатного сырья с получением лейцитового продукта подразумевают применение высоких температур, использование в качестве плавней соединений фтора, хлора, карбонатов кальция, калия и натрия.

Повышение эффективности переработки сыннырита может быть достигнуто за счет использования на стадии термохимического разложения основных кислотоупорных минералов исходного сырья (минералов калиево-шпатовой группы) в качестве сырьевой добавки одну из дешевых минеральных пород (доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ или брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$), приводящих к понижению температуры процесса термообработки.

В качестве объекта исследования была взята проба сынныритов Калюмного месторождения. Установлено, что основными химическими составляющими являются оксиды калия (19.16 %), алюминия (22.62 %) и кремния (51.86 %). Содержание других элементов менее 3 %. По данным минералогического и рентгенофазового анализов, основными минералами сынныритов являются микроклин и ортоклаз из класса калиевых полевых шпатов (63.50 %) с общей химической формулой $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ и природная калиевая разновидность нефелина – кальсилит $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (23.20 %). По данным дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК), температурный диапазон разложения калиевых полевых шпатов с образованием лейцита ($\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$) лежит в интервале температур 1246–1320°C, а кальсилит в составе сыннырита в этих условиях переходит в ромбическую модификацию $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Согласно рентгенофазового анализа, спек после ДСК (нагревание до 1400°C) представлен только лейцитовой и кальсилитовой фазами. Проводились РФА и ДСК анализы доломита и брусита. Показано, что процесс разложения доломита является двухстадийным. На первой стадии, в области температур 700–740°C происходит образование оксида магния, а на второй в интервале 745–795°C – оксида кальция. Оба процесса являются эндотермическими. Термическое разложение брусита с образованием оксида магния происходит в диапазоне температур 325–450°C.

Установлены оптимальные условия процесса спекания сыннырита с каждой из сырьевых добавок, обеспечивающие максимальное разложение калиевых полевых шпатов до кислоторастворимых лейцитовых минеральных форм: при спекании сыннырита с доломитом – массовое соотношение сыннырит: доломит равно 2:1, температура 1050–1100°C; при спекании сыннырита с бруситом – соотношение 3:1, температура 1150–1200°C. Конечными кальций

и магнийсодержащими фазами являются окерманит ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) в случае спекания с доломитом и форстерит (Mg_2SiO_4) при спекании с бруситом.

Таким образом, разрабатываемые научно-технологические решения позволяют удешевить процесс термической обработки, обеспечить полноту разложения сырьевых материалов с получением кальсилит-лейцитового концентрата, обогащенного магнием, а при последующей гидromеталлургической переработке спеков получать помимо глинозема и сульфата калия дополнительные продукты в виде сульфата магния и кремнезема.

Работа проводится в рамках бюджетного проекта IX.132.4.3. и гранта «У.М.Н.И.К.» (проект № 46649/2017).

РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ХЛОРФЕНОЛОВ

С. В. Бадмаева, С. Ц. Ханхасаева

*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: sbadm@mail.ru*

В настоящее время большой интерес представляют новые полифункциональные материалы на основе природных и синтетических слоистых алюмосиликатов (САС). Введение полиоксокаатионов различных переходных металлов в межслоевое пространство САС позволяет получать каталитические системы, обладающие высокой эффективностью в реакциях окисления органических соединений. Данные материалы обладают такими свойствами как большая удельная поверхность, экологическая безопасность, а также доступность и относительно низкая стоимость исходного сырья.

Хлорфенолы в больших количествах содержатся в сточных водах предприятий по производству красителей и гербицидов, целлюлозно-бумажной, нефтеперерабатывающей, химической и фармацевтической промышленности, а также они образуются при дезинфекции вод путем хлорирования. Хлорфенолы обладают высокой токсичностью (ПДК 0.001 мг/л [1]), практически не разлагаются микроорганизмами, и их трудно удалить из окружающей среды. Так, для 4-хлорфенола период полураспада в воде может достигать 3.5 месяцев в аэробных водах и нескольких лет в органических отложениях [2]. Поэтому существует необходимость разработки эффективных методов разложения хлорфенолов до полной их минерализации, т.е. до CO_2 , H_2O и хлорид-ионов. В настоящее время все большее внимание при разработке экологически безопасных и ресурсосберегающих технологий очистки сточных вод привлекают каталитические окислительные методы, поскольку они позволяют добиться высокой степени деструкции при низких температурах и атмосферном давлении. Для практического использования предпочтительными являются твердые катализаторы, преимуществом которых является легкость отделения и возможность многократного использования без регенерации.

В данной работе представлены результаты исследования каталитических свойств Fe-содержащих материалов (Fe-САС), полученных путем интеркалирования полиоксокаатионов железа в структуру алюмосиликата, в процессах окисления водных растворов 4-хлорфенола. Полученные результаты показывают, что использование Fe-САС в реакциях окисления 4-хлорфенола позволяет добиться его 100 % конверсии. По каталитической активности и стабильности Fe-САС не уступают синтетическим железосодержащим цеолитам. Установлено, что основными параметрами, влияющими на скорость каталитического окисления хлорфенола, являются pH водного раствора, температура, содержание катализатора и соотношение концентраций пероксида водорода и хлорфенола. По результатам исследования кинетических закономерностей определены оптимальные физико-химические параметры для процессов окисления хлорфенолов в водных растворах в присутствии Fe-САС: 40–50°C, pH 4.6–5.6, $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{XФ}] - 13/1$ моль/моль и загрузка катализатора 1 г/л. Согласно данным ВЭЖХ окислительная деструкция 4-хлорфенола протекает через образование промежуточных соединений (фенол, п-бензохинон, гидрохинон, пирокатехин, алифатические карбоновые

кислоты), которые практически полностью окисляются до CO_2 , H_2O . Катализатор не теряет своей активности при его трехкратном использовании. Благодаря высокой активности и стабильности Fe-содержащие слоистые алюмосиликаты являются перспективными катализаторами, на основе которых могут быть разработаны прогрессивные экологически чистые каталитические технологии очистки сточных вод от хлорфенолов.

Литература

1. ГН № 2.1.5.1315-03 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».
2. Ковалева Н.Г., Ковалев В.Г. Биохимическая очистка сточных вод предприятий химической промышленности. М.: Химия, 1987. 160 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ Cs, Sr, Be ПРИ СЖИГАНИИ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В АТМОСФЕРЕ КИСЛОРОДА

Т. С. Колбин, Н. М. Барбин

*Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России, Екатеринбург
e-mail: NMBarbin@mail.ru*

На трех российских АЭС (Ленинградской, Курской и Смоленской) работают 11 реакторов РБМК, введенных в эксплуатацию с 1973 по 1990 годы. С самого начала было очевидно, что сроки их работы будут определяться состоянием элементов реакторных установок, к которым относится графитовая кладка, выполняющая функции замедлителя нейтронов. Через кладку проходят технологические каналы с топливными стержнями, охлаждаемыми водой, и специальные регулирующие стержни системы управления реактором. При этом масса графитовой кладки энергоблока типа РБМК составляет приблизительно 1798 т [1]. Таким образом, к 2035 году концерну Росэнергоатом будет необходимо утилизировать 19778 т радиоактивного графита.

Технологии по утилизации отходов ядерной энергетики, в большинстве своем, основаны на принципе изоляции радиоактивного графита от окружающей среды. Однако данный принцип, отнюдь, не уменьшает их количество. Поэтому перспективным становится разработка методов высокотемпературной термической обработки, например, сжигание. В последние годы данный метод стал рассматриваться в качестве замены существующих, так как он обеспечивает значительное уменьшение объема отходов [2].

Радиоактивные элементы уничтожить сжиганием невозможно. Они либо остаются с негорючей частью отходов, либо испаряются в зависимости от степени их летучести. Газообразные элементы конденсируются на более крупные частицы в потоке газов, которые удаляются газоочистительной системой [3].

Изучение равновесного состава системы «радиоактивный графит – кислород» было выполнено методом термодинамического моделирования. Данный метод представляет собой совокупность приемов, процедур, условий и допущений, которая позволяет рассчитать состав модельной равновесной системы, максимально возможно приближенной к равновесному составу реальной системы [4]. Термодинамическое моделирование может быть реализовано при помощи компьютерной программы полного термодинамического анализа и базы данных термодинамических свойств индивидуальных веществ. В данном случае расчет был выполнен с помощью программного комплекса TERRA [5, 6] с использованием базы данных ИВТАНТЕРМО, расширенной за счет информации из базы данных HSC5. Термодинамическое моделирование с применением программного комплекса TERRA успешно используется в теплофизических расчетах [7, 8].

Данная работа посвящена анализу превращений, происходящих с Cs, Sr и Be при сжигании радиоактивного графита в избытке кислорода. Информация об исходном составе радиоактивного графита получена из работ [9, 10] и приведена в таблице.

Исходный состав системы

Состав системы	Фазовый состав	Содержание, мас. %
Газовая фаза (90.90 %)	Ar	100
Графит (~ 9.10 %)	C	99.98
Примеси	U	$1.16 \cdot 10^{-2}$
	Ca	$1.89 \cdot 10^{-3}$
	Cl	$2.69 \cdot 10^{-3}$
	Ni	$7.99 \cdot 10^{-6}$
	Cs	$3.99 \cdot 10^{-6}$
	Pu	$7.19 \cdot 10^{-5}$
	Be	$1.18 \cdot 10^{-7}$
	Sr	$1.99 \cdot 10^{-5}$
Eu	$7.99 \cdot 10^{-6}$	

Распределение Cs представлено на рис. 1. В условиях до 500 К Cs находится в конденсированной фазе в виде CsCl. Рост температуры в интервале от 500 до 900 К вызывает появление газообразного CsCl. При дальнейшем увеличении температуры до 1800 К содержание газообразного CsCl уменьшается, вместе с тем увеличивается содержание ионов Cs⁺.

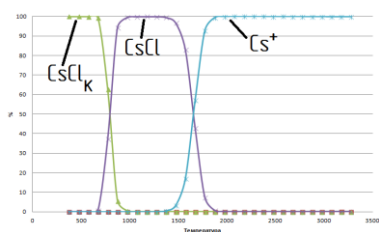


Рис. 1. Распределение Cs.

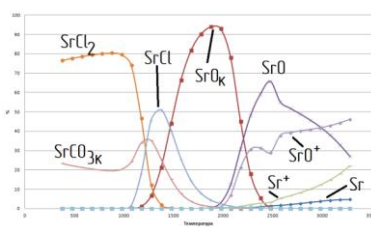


Рис. 2. Распределение Sr.

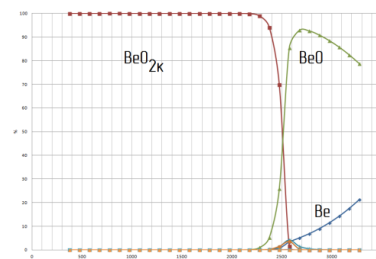


Рис. 3. Распределение Be.

Распределение Sr представлено на рис. 2. До температуры 1000 К основным компонентом системы является конденсированный SrCl₂. При увеличении температуры до 1200 К возрастает количество конденсированного SrCO₃, а также газообразного SrCl₂. Дальнейший рост температуры до 1400 К приводит уменьшению содержания конденсированного SrCO₃ и конденсированного SrCl₂, так же происходит увеличение содержания газообразного SrCl и конденсированного SrO. При увеличении температуры до 2500 К содержание конденсированного SrO уменьшается с одновременным ростом количества газообразного SrO и ионов SrO⁺. Рост ионов SrO⁺ и Sr⁺ продолжается вплоть до 3300 К, вместе с тем содержание газообразного SrO уменьшается.

Распределение Be представлено на рис. 3. При достижении температурой значения в 2600 К наблюдаем значительное уменьшение количества конденсированного BeO с одновременным ростом содержания газообразного BeO. Дальнейшее повышение температуры до 3300 К приводит к росту газообразного Be с одновременным снижением количества газообразного BeO.

Литература

1. Кондиционирование реакторного графита выводимых из эксплуатации уран-графитовых реакторов для целей захоронения. Режим доступа: <http://www.atomic-energy.ru/articles/2016/06/08/66585> (дата обращения 20.12.2017)
2. Бобраков А.Н., Кудринский А.А., Переславцев А.В. и др. // Рос. хим. журн. 2012. Т. 56. С. 65.
3. Витушко А.Г., Кудринский А.А., Анпилов С.В. и др. // Тепловые процессы в технике. 2017. Т. 9, № 3. С. 131.
4. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
5. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П., Барбин Н.М. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействия с учетом ионных расплавов. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. 166 с.

6. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. 96 с.
7. Kolbin T.S., Barbin N.M., Terentev D.I. et al. // EPJ Web of Conferences. 2015. P. 01013.
8. Barbin N.M., Terentev D.I., Alekseev S.G., Dan V.P. // Smart Nanocomposites. 2016. Т. 7, № 1. P. 1
9. Роменков А.А., Туктаров М.А., Карлина О.К. и др. Опытная установка для окисления графитовых РАО в расплаве солей: результаты испытаний. Годовой отчет НИКИЭТ-2010. Москва, 2010. С. 202.
10. Шидловский В.В., Роменков А.А., Хаттарова Е.А. и др. Анализ радиационной опасности графитовых кладок остановленных промышленных уран-графитовых реакторов ФГУП «ПО «МАЯК». Годовой отчет НИКИЭТ-2010. Москва, 2010. С. 202.

ПОЛУЧЕНИЕ МОЛИБДАТОВ МАГНИЯ И КАЛЬЦИЯ ПРИ ОБЖИГЕ МОЛИБДЕНИТА С ДОБАВКАМИ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Д. П. Хоноксонова, И. Г. Антропова

*Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия
e-mail: asgelias@mail.ru*

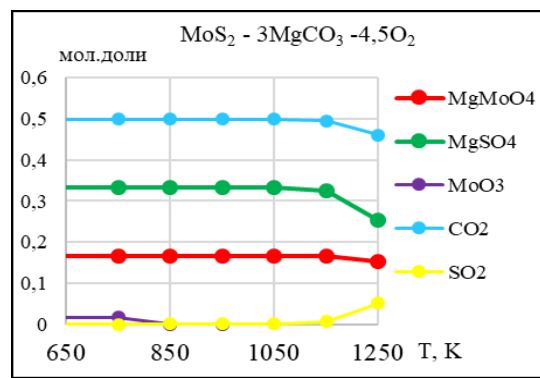
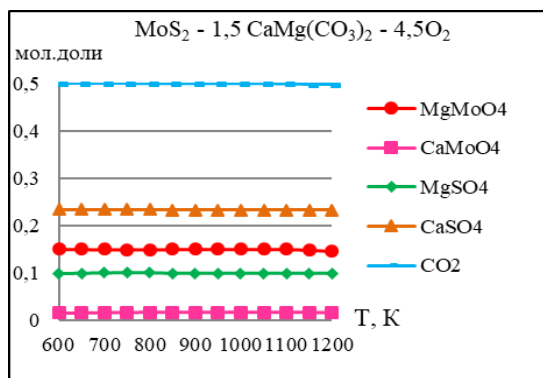
Около 80 % выпускаемого в России молибдена используется в черной металлургии для производства легированных сталей. Молибден существенно улучшает свойства сталей, он образует карбиды молибдена, как только содержание углерода в стали становится достаточно высоким. Присадка молибдена обеспечивает дополнительное термическое упрочнение в ходе отпуска закаленных сталей, повышает сопротивление низколегированных сталей ползучести при высоких температурах. Небольшие добавки молибдена (0.15...0.8 %) в конструкционные стали настолько повышают их прочность, вязкость и коррозионную стойкость, что они используются при изготовлении самых ответственных деталей изделий. Стали, легированные молибденом, применяют для изготовления режущего инструмента и штампов, многие из них относятся к нержавеющей. Молибден вводят в стали в виде ферромолибдена, молибдатов кальция и магния.

Исходным сырьем для производства ферромолибдена, парамолибдата аммония, молибдатов натрия, кальция и магния служат молибденовые концентраты [1]. Существующие технологические приемы переработки молибденовых концентратов обладают рядом недостатков: высокие температуры, токсичные газы, потери ценных металлов и использование в качестве плавней дорогих солей при пирометаллургической переработке, а для процессов выщелачивания – агрессивных растворителей, дорогостоящих аппаратов и т. д.

Одним из путей повышения эффективности окислительного обжига молибденитовых концентратов является использование в качестве сырьевой добавки одной из дешевых минеральных пород – доломита или магнезита взамен искусственных солей натрия (карбонаты, сульфаты и хлориды). Введение сырьевой добавки природного происхождения дает возможность удешевить процесс термохимии, уменьшить потери оксида молибдена за счет его быстрого связывания в молибдат магния, кальция и решить экологические проблемы.

Целью работы явилось установление физико-химических закономерностей направленного превращения молибденита в молибдатную форму при термодинамической оценке процесса обжига с доломитом и магнезитом.

Для моделирования процессов, протекающих при термохимическом разложении молибденита с карбонатами кальция и магния, и расчета равновесного состава системы использована программа расчета многокомпонентного высокотемпературного равновесия «Терга» [2]. Установлено, что для полного связывания одного моля сульфида молибдена в молибдат и сульфат магния и кальция теоретически необходимое количество доломита составляет 1.5 мол., магнезита 3 мол. и кислорода до 4.5 мол. Как видно из рисунка, образующиеся молибдат и сульфат магния и кальция устойчивы во всем изученном интервале температур.



Изменение фазового состава в системах: а) $\text{MoS}_2\text{-CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3\text{-O}_2$; б) $\text{MoS}_2\text{-MgCO}_3\text{-O}_2$.

Проведен расчет значений изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) от температуры по уравнению Темкина-Шварцмана [2] для реакций, которые предположительно протекают при взаимодействии молибденита с доломитом и магнезитом в окислительной среде (табл.).

Результаты расчета значений свободной энергии Гиббса для реакций в зависимости от температуры

Предполагаемые реакции	ΔG_{298}^0 , кДж/моль					
	673	773	873	973	1073	1173
1 $2 \text{MoS}_2 + 3\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 9 \text{O}_2 \rightarrow \text{MgMoO}_4 + \text{CaMoO}_4 + 2 \text{MgSO}_4 + 2 \text{CaSO}_4 + 6 \text{CO}_2$	-2820.6	-772.5	-2725.6	-2679.7	-2634.9	-2591.1
2 $\text{MoS}_2 + 3,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{MoO}_3 + 2 \text{SO}_2$	-884.9	-864.8	-844.8	-824.8	-804.9	-785.1
3 $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2$	1.5	-17.0	-35.7	-54.5	-73.2	-91.8
4 $\text{MgO} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{MgMoO}_4$	-62.7	-64.7	-66.9	-69.5	-72.3	-75.4
5 $2 \text{MgO} + 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MgSO}_4$	-460.9	-404.9	-349.5	-294.5	-240.1	-186.3
6 $\text{MgCO}_3 + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{MgMoO}_4 + \text{CO}_2$	-61.6	-80.7	-99.9	-119.1	-138.4	-157.7
7 $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	104.8	58.8	43.7	28.9	14.2	-0.3
8 $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{CaMoO}_4 + \text{CO}_2$	-93.7	-110.4	-127.2	-144.2	-161.3	-178.5
9 $\text{CaO} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{CaMoO}_4$	-167.7	-169.2	-171.1	-173.1	-175.5	-178.2
10 $2 \text{CaO} + 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CaMoO}_4$	-271.2	-232.0	-192.9	-154.0	-115.3	-76.9

Экспериментальная проверка условий моделирования подтвердила образование водо- и содорастворимых соединений молибдена при обжиге молибденитового концентрата с использованием в качестве сырьевой добавки природного магнезита и доломита. При обжиге с доломитом степень улетучивания серы и молибдена составила 12,3 и 1,4 %, соответственно. В случае с магнезитом потери серы в виде сернистого газа составили 1,4 %, а потери молибдена с отходящими газами – менее 1 %. Одинаковый температурный диапазон термического разложения молибденита и магнезита обеспечили наиболее эффективное взаимодействие продуктов разложения с образованием молибдата и сульфата магния с минимальной потерей оксидов молибдена и серы в газовую фазу.

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта IX.132.4.3 и при финансовой поддержке программы «У.М.Н.И.К.» (проект №10227ГУ/2015).

Литература

1. Зеликман А.Н., Меерсон Г.А. *Металлургия редких металлов*. М.: *Металлургия*, 1986. 93 с.
2. Белов Е.Г., Трусов Б.Г. *Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем*. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. 96 с.
3. Владимиров Л.П. *Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций*. М.: «Металлургия», 1970. 528 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ МЕТОДОМ ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

О. А. Шадрина^{1,2}, С. Ц. Ханхасаева^{1,2}, Э. Ц. Дашинамжилова², С. В. Бадмаева²

¹ Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

² Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

e-mail: shadrina-olesya@mail.ru

Важнейшим направлением в развитии современных технологий водоочистки являются каталитические процессы (Advanced Oxidation Processes), в основе которых лежат реакции окисления органических веществ до образования безопасных продуктов или до полной минерализации их молекул. АОП включают в себя Фентоновские и фото-Фентоновские системы ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $h\nu$). В гомогенных Фентоновских системах катализатор сложно отделяем от продуктов реакции, поэтому актуальной задачей экологического катализа является разработка эффективных гетерогенных катализаторов. Перспективными гетерогенными катализаторами являются слоистые алюмосиликаты, интеркалированные оксидами переходных металлов [1]. Сульфаниламидные препараты – группа химически синтезированных соединений, используемых для лечения инфекционных болезней, главным образом, бактериального происхождения. Фармацевтические препараты непрерывно выводятся в окружающую среду, и даже малые их концентрации потенциально могут влиять на качество источников питьевой воды, а, значит, на здоровье человека и состояние экосистемы в целом. В связи с этим возникает потребность в разработке эффективных методов очистки сточных вод от токсичных загрязнителей.

В данной работе получены железосодержащие алюмосиликаты (Fe-Мт I и Fe-Мт II) на основе монтмориллонитовой глины и изучены их каталитические свойства в фотоокислительной деструкции *n*-бензолсульфаниламида (БСА).

Каталитические материалы синтезированы методом интеркалирования в межслоевые пространства минерала полиоксокомплексов железа, которые получены щелочным гидролизом хлорида железа при мольном соотношении $[\text{OH}]/[\text{Fe}]$, равном 2.0. Образцы материалов I и II получены при разном содержании FeCl_3 в ходе синтеза. Содержание железа в образцах составило 52.5 мг/г (I) и 41.7 мг/г (II), удельная поверхность материалов равнялась 107 м²/г (I) и 96 м²/г (II). Фотоокисление БСА проводилось при концентрациях БСА 0.32–0.35 мМ, пероксида водорода (ПВ) 2.6–15.7 мМ, pH 4.0–6.0, содержании катализатора (I) 0.5–2.0 г/л и воздействии лампы UVC, 15W, $\lambda_{\text{max}} = 254$ нм. Кинетика окисления изучалась спектрофотометрически по изменению концентрации БСА во времени [2]. Оптическую плотность растворов измеряли на UV-Vis спектрофотометре Agilent 8453 при $\lambda = 197$ нм и $\lambda = 258$ нм. Определение интенсивности УФ-излучения проводили с помощью химического актинометра ферриоксалата калия по методике [2]. Определение общего органического углерода (ТОС) осуществлялось на анализаторе Shimadzu TOC-L. Показано, что материал Fe-Мт I является активным и стабильным катализатором Фентоновского окисления БСА. Изучено влияние физико-химических параметров (pH, соотношение $[\text{ПВ}]/[\text{БСА}]$, загрузка катализатора, концентрация БСА) на эффективность окисления БСА. Эффективность окислительной деструкции БСА составила 80–85 % за 3 часа в зависимости от условий проведения реакции. Результаты исследования каталитических свойств Fe-Мт в деструкции БСА, осуществляемой при воздействии ПВ и УФ-излучения, свидетельствуют о возможности применения данных материалов в качестве катализаторов гетерогенных фото-Фентоновских процессов окисления органических загрязнителей.

Литература

1. Соложенко Е.Г., Соболева Н.М., Гончарук В.В. // Химия и технологии воды. 2004. Т. 26, № 3. С. 219.
2. Экспериментальные методы химической кинетики / под ред. Н.М. Эмануэля, М.Г. Кузьмина. Москва: Изд-во МГУ, 1985. 275 с.

ПОЛУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ВОДООЧИСТКИ

А. Л. Бардамова¹, С. Ц. Ханхасаева^{1,2}, Э. Ц. Дашинамжилова²

¹ Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

² Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: bardamova@bk.ru

В последнее десятилетие одной из серьезных проблем человечества стало загрязнение окружающей среды токсичными промышленными отходами. Большой объем таких отходов составляют сточные воды текстильной промышленности, содержащие органические красители [1]. Бентонитовые глины являются эффективными сорбентами органических красителей и находят большое практическое применение в очистке сточных вод от данных загрязнителей. Многие органические красители относятся к опасным веществам, оказывающим канцерогенное действие на живые организмы, поэтому непосредственное захоронение отходов использованных в водоочистке глины приводит к загрязнению окружающей среды токсичными соединениями. По этой причине разработка способов регенерации глинистых сорбентов и поиск возможностей их вторичного применения является актуальной проблемой.

В данной работе изучена возможность получения адсорбционных материалов из бентонитовой глины, которая ранее была применена в очистке воды от катионного органического красителя «кристаллический фиолетовый» (КФ) – $C_{25}N_3H_{30}Cl$. Для удаления красителя из водного раствора использовалась монтмориллонитовая фракция (МТ) бентонитовой глины месторождения Мухор-Тала, которая имела химический состав, представленный в таблице.

Химический состав бентонитовой глины

Оксиды	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	FeO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O
Содержание, мас. %	65.50	15.30	1.78	1.42	1.08	0.20	0.10	0.22	0.02	0.19	0.03	15.60

Адсорбцию красителя проводили при концентрациях КФ 248–950 мг/л, навеске глины 5.0–25.0 г/л и рН 6.5. Эффективность очистки воды от красителя составила 91.9–99.9 % в зависимости от концентрации КФ и содержания глины. После проведения адсорбции и отделения жидкой фазы твердую фазу (глину, содержащую адсорбированный краситель – органоглина КФ-МТ) высушивали на воздухе и подвергали термообработке в атмосфере водяного пара при 350, 500, 600°C в течение 10–60 минут. Согласно данным ИК-спектроскопии при термообработке происходит деструкция молекул красителя, и образцы материалов приобретают черную окраску, характерную для углеродсодержащих материалов. Методами ДСК и РФА были исследованы структурные и термические превращения органоглин и определены оптимальные условия карбонизации: 350–400°C, время обжига 10–20 минут в зависимости от содержания красителя в органоглине. Электронные снимки полученных материалов показали наличие углерода на поверхности частиц глины. Величины удельной поверхности образцов были определены методом БЭТ [2] по изотерме низкотемпературной адсорбции азота при 77 К и составили 56–70 м²/г. Результаты тестирования адсорбционных свойств материалов показали, что они обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к катионным органическим красителям и могут быть использованы в очистке воды от данных загрязнителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-43-030852 p_a).

Литература

1. Wu X., Gao P., Zhang X., Jin G. et al. // Applied Clay Science. 2014. Vol. 95. P. 60.
2. Карнаухова А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука; Сиб. предприятие РАН, 1999. 470 с.

ПРОБЛЕМЫ ПРЕПОДАВАНИЯ
МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИХ
ДИСЦИПЛИН В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ДИАЛОГ С УЧЕБНИКАМИ ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ И ОБЖ

В. И. Луцык^{1,2}, Э. Р. Насрулин^{1,3}, А. В. Луцык⁴

¹ Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

² Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

³ Республиканское агентство ГО и ЧС Республики Бурятия, Улан-Удэ

⁴ Главное управление МЧС России по Республике Бурятия, Улан-Удэ

e-mail: vluts@ipms.bsnet.ru

Разработана концепция инновационной автоматизированной обучающей технологии [1–6], базирующейся на структурировании образовательного контента. Компьютерный тьютор реализует тестовый диалог и помогает определять адреса неусвоенной информации. Диалог с дозами структурированного текста требует принятия решения на каждое утверждение компьютера, представляющее собой формализацию истинной или искаженной дидактической единицы. Инновационная технология способствует формированию компетенций и переносу знаний из кратковременной памяти в долговременную.

Концептуальной основой модели оценки выполнения требований государственных образовательных стандартов является оценка освоения дидактических единиц соответствующей учебной дисциплины. Во всех педагогических измерительных материалах, используемых для оценки освоения ГОС, выполнение заданий требует использования знаний и умений в знакомой ситуации. При этом значения коэффициентов решаемости для заданий рассчитываются как отношение числа испытуемых, решивших задание по данной теме, к общему числу участников педагогических измерений. Такая технология обеспечивает только диагностику знаний (без решения проблемы высокой вероятности случайного угадывания правильного ответа) и пренебрегает функцией обучения. Ее задания рассчитаны на выполнение типовых действий: 1) выбор одного ответа из предложенных, 2) выбор нескольких ответов из предложенных, 3) составление последовательности или соответствия.

Обучающая технология «Диалог с образовательным контентом» реализует обучающую диагностику знаний и обеспечивает активизацию восприятия учебного материала. При разработке сценария диалога выполняется структурирование образовательного контента с последующим предъявлением пользователю на распознавание минимальных доз учебной информации в одном из двух вариантов: истинном или ложном. Технология реализована в двух линейках электронных образовательных ресурсов (ЭОР): «Образовательный пандус» и «Обучающий ЕГЭ». В первой версии программ «Диалог» отчет о решении задачи разбивается на 5 действий (дополняемых при необходимости утверждениями по соответствующему разделу теории) с фиксированным набором верных и ложных альтернатив, во второй версии – по каждому «действию» формулируется триада из истинного утверждения, его ложного антипода и комментария, разъясняющего различие истинного и ложного утверждений.

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН (проект № 0336-2016-0006).

Литература

1. Луцык В.И. Тестирование на занятиях по химии. Препринт НИИ Проблем высшей школы. М.: Изд-во НИИ ПВШ, 1975. 37 с.
2. Луцык В.И. Тестирование на занятиях по общей и неорганической химии. Киев: Вища школа, 1977. 88 с.
3. Lutsyk V.I. // Abstr. XVI Intern. Conf. «Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007)». Suzdal, 2007. Vol. 1. P. 42.
4. Луцык В.И. // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., 2007. Т. 4. С. 310.
5. Луцык В.И. // Матер. III Байкальской межд. науч. конф. «Образование и глобализация». Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2009. Ч. 1. С. 147.

СБОРКА T–x–y ДИАГРАММ ПО СХЕМАМ ФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ И ИМИТАЦИЯ ИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

В. И. Луцык^{1,2}, М. В. Ламуева¹, М. Д. Парфенова³

¹ Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

² Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

³ Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

e-mail: vluts@ipms.bsnet.ru

Применение фазовых диаграмм (ФД) становится намного более эффективным после сборки их пространственных компьютерных моделей [1]. Появление многомерных моделей ФД многокомпонентных систем может оказать такое же мощное воздействие на материаловедение, какое получили все инженерные науки после появления «чертежей Монжа».

Технология сборки ФД и реализующее ее программное обеспечение прошли несколько этапов развития: сборка определенного топологического типа ФД; применение имеющейся модели для сборки ФД с меньшим количеством поверхностей и фазовых областей; применение библиотеки объектов; разработка редакторов ФД [2, 3]. (Для получения рекламного-технического описания этих программ достаточно на сайте Объединенного фонда электронных ресурсов «Наука и образование» http://www.ofernio.ru/program/ofapis_bd/query_sys_user.php?state=config ввести в поле «Авторы (разработчики ПС)» одну из фамилий).

Первая программа для автоматизации исследования тройной ФД с бинарным инконгруэнтно плавящимся соединением позволяла строить геометрическую модель только для ФД данного топологического типа. Основные возможности программы сводились к построению горизонтальных и вертикальных разрезов. Было выявлено, что программный продукт предоставляет возможность получения других типов ФД (с меньшим числом геометрических элементов) за счет вырождения (совмещения) точек и линий. Тем не менее, не всегда удавалось получать то, что необходимо, убирая элементы имеющейся диаграммы. Алгоритм визуализации ФД сводился к последовательной визуализации поверхностей диаграммы. Поверхности прорисовывались в определенной последовательности, что делало конструкцию диаграммы статичной и не изменяемой. Такой подход был признан нецелесообразным, так как было бы необходимо писать программу для каждой ФД. Большое количество ФД, представленных в литературе, и возможности динамического изменения и управления элементами ФД привели к переходу на следующий этап разработки программного обеспечения для ФД. Намного более эффективные результаты получены в результате разработки универсального редактора-конструктора, позволяющего создавать и манипулировать элементами ФД. Редакторы тройных ФД с аддитивным контуром поверхностей включают в себя возможности добавления, изменения и удаления элементов ФД. Именно они позволяют создавать ФД различных топологических типов. Использование нового подхода создания программного обеспечения привело к изменению структуры файла данных диаграммы. Он стал содержать в себе не только координаты точек, образующих конструкцию диаграммы, но и информацию о поверхностях (цвет поверхности, тип, идентификатор алгоритма визуализации, количество и идентификаторы точек, образующих ее контур).

Неразрешимость задач построения траекторий движения материальных точек по сопряженным поверхностям и расчета матбаланса в двухфазных и трехфазных областях привели к пересмотру представления структуры ФД. Возникла необходимость ввести, помимо объектов «точка» и «поверхность», новый элемент «фазовая область» (название фазовой области, количество и идентификаторы поверхностей, являющихся ее границами). Таким образом, такую структуру ФД можно условно представить в виде иерархического дерева. Вычерчивание траекторий материальных точек изменения составов фаз при кристаллизации сопровождается табличными данными с результатами расчета температурных границ каждого этапа кристаллизации, составов и массовых долей всех сосуществующих фаз. Такие программы, используя новые алгоритмы, позволяют рассчитывать количественные соотношения фаз и элементов их микроструктуры и строить соответствующие диаграммы вертикального и горизонтального матбаланса.

Программы для сборки компьютерных моделей ФД тестировались при решении различных задач физико-химического анализа и материаловедения [4–18]. Полученные результаты позволяют сформулировать требования к новому поколению программ для сборки многомерных ФД многокомпонентных систем. При этом в программах, с помощью которых строятся 3D модели, предусмотрены дополнительные возможности построения диаграмм матбаланса для заданного состава во всем температурном диапазоне его кристаллизации или для заданного политермического разреза при фиксированной температуре. Такой способ визуализации результатов кристаллизации позволяет отслеживать качественное и количественное изменение фазового и конгломератного составов при охлаждении гетерогенной смеси, наблюдать за изменением количества каждой фазы с учетом ее происхождения (первичные или эвтектические кристаллы, продукты перитектических реакций, полиморфные модификации). Предусмотрена база данных для модуля «Имитация спектров РФА». Для верификации разрезов ФД четырехкомпонентных и более сложных систем разработана (Exel + Acad)-технология [19, 20].

Исследование выполнено в соответствии с государственным заданием ИФМ СО РАН (проект № 0336-2016-0006) и при частичной поддержке РФФИ (проект 17-08-00875).

Литература

1. *Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P.* // Modern Chemistry & Applications. 2017. Vol. 5, № 2. P. 215.
2. *Насрулин Э.Р., Луцык В.И., Воробьева В.П.* // Инновации в науке и образовании. 2006. № 7. Реф. 3902; Реф. 6632.
3. *Насрулин Э.Р., Луцык В.И.* // Там же. Реф. 6596.
4. *Ламуева М.В., Мохосоев Б.В., Парфенова М.Д., Урмакшинова Е.Р.* // Сб. тр. X Межд. Курнаковского совещ. по физико-химическому анализу. Самара, 2013. Т. 1. С. 130.
5. *Lutsyk V., Zelenaya A., Parfenova M.* // Adv. Mater. Res. 2013. Vol. 704. P. 173.
6. *Parfenova M.D.* // Int. Sci. school for young researchers «Strategy design of youth science and innovation environment as fundamentals for modern engineer training». Tomsk, 2013. P. 77.
7. *Lutsyk V., Parfenova M., Zelenaya A.* // Advanced Metals, Ceramics and Composites. The XII China-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies. Part 1. Yunnan Science and Technology Press. 2013. P. 55.
8. *Zelenaya A., Lutsyk V., Nasrulin E., Parfenova M.* // Proceed. 46th Int. October Conf. on Mining and Metallurgy. Bor (Serbia), 2014. P. 152.
9. *Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Parfenova M.D.* // Abst. 14th Discussion meeting on thermodynamics of alloys. Brno (Czech Republic), 2014. P. 113.
10. *Lutsyk V., Zelenaya A., Parfenova M.* // 2nd Int. Meeting on Materials Science for Energy Related Applications. Book of Abstracts. Belgrade, Serbia, 2016. P. 5.
11. *Lutsyk V., Vorob'eva V., Parfenova M.* // Int. Conf. on Competitive Materials and Technology Processes (is-cmtp4). Book of Abstracts. Miskolc (Hungary), 2016. P. 251.
12. *Parfenova M.* // 3rd Int. Student Conf. on Techn. Sciences (ISC 2016), 2016, Bor (Serbia). P. 13.
13. *Parfenova M.* // 4th Int. Student Conf. on Techn. Sciences (ISC 2017), Bor (Serbia), 2017. P. 16.
14. *Parfenova M., Bimbaev E., Lutsyk V., Zelenaya A.* // 12th Conf. for Young Scientists in Ceramics (SM-2017), Novi Sad (Serbia), 2017. P. 117.
15. *Парфенова М.Д., Зеленая А.Э., Луцык В.И.* // 23 Всерос. научн. конф. студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-23). Екатеринбург, 2017. С. 427.
16. *Парфенова М.Д., Ламуева М.В., Луцык В.И., Зеленая А.Э.* // 24 Всерос. научн. конф. студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-24). Томск, 2018. С. 511.
17. *Луцык В.И., Воробьева В.П., Парфенова М.Д., Насрулин Э.Р.* // VIII Межд. научная конф. «Химическая термодинамика и кинетика»: Сб. научн. трудов. Тверь: Изд-во ТГУ, 2018. С. 214.
18. *Луцык В.И., Зеленая А.Э., Парфенова М.Д., Зырянов А.М.* // Там же. С. 216.
19. *Ламуева М.В., Мохосоев Б.В., Парфенова М.Д., Урмакшинова Е.Р.* // Сб. тр. X Межд. Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. Самара, 2013. Т. 1. С. 130.
20. *Lutsyk V., Parfenova M., Zelenaya A.* // Advanced Metals, Ceramics and Composites. The XII China-Russia Symposium on Advanced Materials and Technologies. Part 1. Yunnan Science and Technology Press, 2013. P. 55.

СМАРТ-ИДЕОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ МАТЕРИАЛОВ В ОБРАЗОВАНИИ ДЛЯ ПОДРОСТКОВ

В. В. Ключарев, С. В. Ключарева

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
e-mail: vvk@icp.ac.ru*

Как говаривал профессор Фон-Мин (Франклин) Ли в статье, ставшей для него последней, для развития любой технологии необходимы, как минимум, пять условий (5 и): идеология, интеллект, инфраструктура, инициатива и инвестиции [1]. При этом, по его мнению, именно идеология, представляющая систему мышления, стоит на первом месте. В соответствии с ней развивается интеллект, формируется инфраструктура, проявляется инициатива и появляются инвестиции. Иногда все это сопровождается шоком, вызванным радикальными изменениями в идеологии. Одним из таких примеров стало решение Дж.Ф. Кеннеди (Президента США) о создании новой системы знаний, получившей название «наука материалов» [1]. Ее появление до сих пор вызывает бурные эмоции, а где-то и попытки убрать ее с глаз долой. Причина такого положения дел, конечно, заключается не в том, что американцы *едва не упали со стула* после запуска Спутника, причем, как в научном прайде, так и в политическом прайде [1]. Она состоит в том, что конфайнмент и раундинг, позволяя осуществлять процессы, невозможные в сплошной среде [2], открывают путь к уникальным смарт-технологиям, идеология которых оказывается несовместимой с прежним интеллектом.

Разумеется, все такие конфликты возникают по-разному, в зависимости от того, в каких именно областях человеческой деятельности они имеют место при производстве материалов, функций или услуг. Однако последствия их бывают очень острыми, иногда дело доходит до smart ALEC (игра слов со smart-aleck) [3]. В России эти споры начинаются от самого понятия «материал», а заканчиваться могут не только замещением науки материалов химией, физикой и механикой материалов [4], но и исключением категории «становление» из Новой философской энциклопедии от ИФРАН [5]. Отметим, что подобное воздействие на сознание может найти себе место и в других странах, причем, начиная от средней школы [6]. Цель настоящего доклада заключается в том, чтобы показать один из путей к решению этой проблемы в рамках созданной в России химической науки материалов [7].

Споры в пограничье между химией и материаловедением всегда были наиострейшими. Как известно, человек способен видеть линии и материальные, и вымышленные, при том, как те, так и другие, имеют геометрический смысл. Не вызывает сомнений сегодня и тот факт, что линии вымышленные могут иметь физический смысл, например, как траектории движения. Однако, мысль о том, что квази-формы могут иметь химический смысл, вызывает когнитивный диссонанс у химиков еще со времен Авогадро и Фехнера [8, 9]. С первым из них примирились в 1860-м, в рамках новой химической философии от Каннищаро [10], а вот со вторым, то есть с химическими пузырьками, не возникшими, а еще только зарождающимися, вышла осечка, с ними не примирились до сих пор.

Причина такого положения дел заключается в том, что реакции субстанций арифметичны во всех случаях, поскольку закон сохранения массы никто не отменял, как и понятие химического элемента. В то же время реакции химического конфайнмента могут быть и неарифметическими. Один из примеров – реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. По атомам имеем $4 + 2 = 6$, а по конфайнменту получаем $2 + 1 = 2$, в полном соответствии с законом Авогадро (с поправкой на температуру и давление). При том, надобно подчеркнуть, что рассматриваемая реакция меняет скейлинг массы с троечки на двоечку. Если не замечать этого, то можно прийти к веществу бесконечно тонкой структуры, или государственной границе бесконечной длины [11], с соответствующими политическими последствиями, включая искоренение науки материалов.

Увы, геометрия становления, свободная от Канторова рая, появилась только после Лоренцена [12]. Как следствие, только после этого стало возможным рассчитать полиэдры становления применительно к реакциям конфайнмента от первого принципа и доказать, в частности, что они могут иметь химический смысл, проявляя себя особенностями в стехиометрии превращения. Впервые это было сделано на примере самостоятельно распространяющейся термохимической нуклеации с удвоением масштаба [7]. Причем, сделано это было специально в варианте для школьников, поскольку подходы к смарт-идеологии, основанной на ясном

и изоэнтальпическом использовании конфайнмента, включая его неарифметичность, надо закладывать именно там.

Первым примером была задача, в которой сопоставлялись границы погасания в смеси, спрессованной из порошков $Mg-CaO_2-xNaCl$, и в смеси, спрессованной из порошков $Mg-CaO_2-yKCl$. При том, порошки магния и пероксида кальция были взяты в мольном отношении по реакции $Mg + CaO_2 = MgO + CaO$, а химически инертный разбавитель плавился, тем самым обеспечивая транспорт кислорода от окислителя к металлу. Вопрос очень простой: $x < y$, или $y < x$, если температура плавления и теплота плавления хлорида натрия, соответственно, выше и больше, чем температура плавления и теплота плавления хлорида калия? Оказалось, что $y < x$. Причина этого удивительного казуса заключается в том, что $NaCl$ плавится только в слое продуктов, а вот KCl плавится и в слое продуктов реакции, и в слое исходных реагентов, который находится по соседству со сгорающей частью. Как следствие, затраты тепла, необходимые для того, чтобы прогреть реагенты до температуры самовоспламенения, оказываются в случае с $NaCl$ меньшими, чем в случае с KCl .

Во втором примере определяли минимальную долю металлического магния при разном соотношении CaO_2 к $NaCl$. Оказалось, что избавление магния от голодного пайка по реакции $Mg + CaO_2 = MgO + CaO$ позволяет прийти к более экономному варианту по сравнению с упомянутой выше одномерной нуклеацией несмотря на то, что при одномерном удвоении масштаба родить надо только одного себе подобного, а в двумерном или трехмерном варианте, соответственно трюх или семерых ($2^1 = 2$, $2^2 = 4$, $2^3 = 8$). Выгода возникает за счет химической перколяции, которая в одномерном варианте невозможна.

Полученные результаты дают основание говорить о том, что сгорание может быть связано не только с окислительно-восстановительной реакцией, протекающей с выделением тепла, но и особыми цепными самоуединяющимися реакциями химического конфайнмента, в том числе, вызванными и реакциями обмена [13], что позволяет аккуратнее подходить к проблемам безопасности при их использовании на практике. Однако, как думается, важнее всего здесь то, что появляется интерес к пониманию проблем, связанных с проявлениями неарифметичности в самых разных ситуациях, и роли конфайнмента в их разрешении. На наш взгляд, было бы целесообразным рассмотреть вопрос об организации специальной сети из лабораторий по науке материалов для школьников и наполнению их современной учебной программой, включая ее химическую часть.

Доклад посвящается 80-летию Ярослава Шестака (Jaroslav Šesták), профессора университета в Пльзени (Чешская Республика). Именно он, вместе с акад. В.Б. Лазаревым, спас зарождающуюся химическую науку материалов (chemical materials science) от уничтожения в 1995-м, а потом – в 2015-м, вместе с И.М. Шиладьи (I.M. Szilágyi), помог ей получить паспорт в Будапеште [7].

Литература

1. Lee F.M. // Global J. Eng. Educ. 2005. Vol. 9, № 2. P. 165.
2. Iqbal D., Sarfraz A., Strattmann M., Erbe A. // Chem. Comm. 2015. Vol. 51, № 89. P. 16041.
3. Underwood J., Mead J.F. // Phi Delta Kappan. 2012. Vol. 93, № 6. P. 51.
4. Tretyakov Y.D. // Russ. Chem. Rev. 2011. Vol. 80, № 2. P. 1135.
5. Новая философская энциклопедия: в 4-х т. М.: Мысль, 2010.
6. Psillos D., Kariotoglou P. (Eds.) Iterative design of teaching-learning sequences: Introducing the science of materials in European schools. Dordrecht. Etc.: Springer Science + Business Media Dordrecht, 2016. 382 p.
7. Klyucharev V.V., Klyuchareva S.V. // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. Vol. 119, № 3. P. 1633.
8. Avogadro A. // J. Phys. Chim. D'Histoire Naturelle et des Arts. 1811. T. 73. S. 58.
9. Fechner M.G.T. // Schweigger's J. Chem. Phys. 1828. Bd. 23, № 2. S. 129.
10. Cannizzaro S. Sunto di un corso di filosofia chimica. / Biblioteca siciliana di storia e letteratura, n. 27 / Palermo: Sellerio Editore, 1991. 288 p.
11. Тарасенко В.В. Фрактальная логика. М.: Прогресс-Традиция, 2002. 115 с.
12. Lorenzen S. Fraktale im Unterricht. Zur didaktischen Bedeutung des Fraktalbegriffs. Kiel: IPN, 1998. S. 295.

13. *Parkin I.P., Kafizas A. // Comprehensive inorganic chemistry: from elements to applications, Second Edition. Amsterdam, etc.: Elsevier Ltd. 2013. Vol. 2. Pt. 2. P. 471.*

НЕЗАВИСИМАЯ ВНУТРЕННЯЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОДГОТОВКИ ОБУЧАЮЩИХСЯ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ КУРСОВЫХ РАБОТ

Г. Н. Баторова, И. С. Батуева, Э. Т. Павлова

Бурятский государственный университет

e-mail: batorova@inbox.ru

Актуальность формирования в вузах современных и эффективно действующих систем обеспечения качества подготовки выпускников, научных исследований и образовательных услуг возрастает с каждым годом. Это связано с тем, что общество заинтересовано в выпускниках, умеющих оперировать полученными знаниями, способных ориентироваться в современном информационном пространстве, адекватно оценивать себя и свои достижения, продуктивно работать, а также нацеленных на саморазвитие и самореализацию.

Реализация образовательных программ высшего образования на химическом факультете Бурятского государственного университета нацелена на качественную подготовку выпускников, способных ориентироваться в меняющихся жизненных ситуациях; самостоятельно приобретать необходимые знания и применять их на практике для решения разнообразных возникающих проблем; грамотно работать с информацией (сбор, анализ и обобщение необходимых данных, аргументация выводов), применять полученный опыт для выявления и решения новых проблем; самостоятельно мыслить, видеть возникающие проблемы и искать пути их рационального решения, используя современные технологии.

Это возможно при реализации компетентностного подхода в образовании, который предусматривает не только способности, но и целостное развитие личности, формирование готовности выпускника к продуктивной самореализации и подразумевает внутреннюю мотивацию обучающегося (т.е. характеристики и способности обучающегося, которые позволяют им достигать лично значимых целей). Измерение и оценивание компетентности обучающегося в области естественных наук осложняется тем, что теоретические модели и структура современной науки стремительно развиваются и усложняются.

Для обеспечения и повышения качества подготовки обучающихся по естественнонаучным дисциплинам необходимо использование новых подходов представления учебного материала, которые будут включать научные трактовки известных понятий и показывать новые современные тенденции и проблемы естественных наук. При разработке фонда оценочных средств по дисциплинам необходимо учитывать отличительные особенности каждой компетенции и условия, при которых их можно наблюдать и оценивать.

Для достижения объективности и независимости оценки качества подготовки обучающихся в рамках промежуточной аттестации по итогам выполнения курсовых работ и проектов, а также участия в проектной деятельности рекомендуется:

- при назначении обучающемуся задания на проектирование отдавать предпочтение темам, сформулированным представителями организаций и предприятий, соответствующих направленности ОПОП ВО, и представляющим собой реальную производственную задачу;
- привлекать к руководству проектированием лиц из числа ведущих работников организаций и предприятий, соответствующих направленности ОПОП ВО;
- при формировании комиссии для проведения процедуры защиты проекта (работы) включать в ее состав, помимо руководителя проектирования, других представителей организаций и предприятий, соответствующих направленности ОПОП ВО, и (или) преподавателей образовательной организации;
- при наличии технической возможности осуществлять видеофиксацию (публичную трансляцию в сети Интернет) процедуры защиты проекта (работы);
- проводить открытые (с возможностью посещения всеми желающими лицами) защиты проектов (работ).

Решение реальных производственных задач под руководством ведущих специалистов не только повышает мотивацию обучающихся к успешному освоению ОПОП ВО, но и способствует усилению взаимодействия образовательной организации с профильными предприятиями и организациями по вопросам совершенствования образовательного процесса.

Высшее химическое образование, сохраняя необходимый консерватизм, не может быть оторвано ни от науки, ни от школы. Его дальнейшее развитие возможно при наличии следующих необходимых условий:

- развитая система взаимодействия вузов со средними образовательными учреждениями и система адаптации школьников к высшему образованию;
- квалифицированный кадровый состав преподавателей, которые с одной стороны способны заниматься научной деятельностью, а с другой – могут и умеют находить общий язык с обучающимися и разговаривать с ними как с равными себе;
- гибкая программа обучения, которая обеспечивает фундаментальное базовое образование и, в то же время, способна отражать достижения современной науки.

Происходящая реформа высшего образования предполагает очень тесную взаимосвязь между планированием, организацией образовательного процесса и будущим трудоустройством выпускников. ВУЗам рекомендуется активно вовлекать работодателей в преподавание, увеличивать объемы студенческих практик, осуществлять мониторинг рынка труда на предмет востребованности тех или иных профессий.

В Республике Бурятия в настоящее время отсутствуют предприятия химической и фармацевтической промышленности, предприятия по переработке сырья химического направления, в будущем только планируется строительство горно-обогатительных комбинатов по освоению месторождений. В связи с этим основными работодателями выпускников химического факультета Бурятского государственного университета являются академические институты СО РАН. Поэтому планирование, организация и осуществление учебного процесса и научно-исследовательской работы на химическом факультете проводится на принципах интеграции высшего образования с академической наукой, что позволяет использовать ресурсную базу университета и институтов СО РАН. Это проявляется в организации совместных кафедр, исследовательских проектов и научно-поисковых экспедиций, а также и в создании научно-образовательных центров, научно-исследовательских лабораторий и т.д.

Проведенное анкетирование студентов старших курсов показало, что 80 % студентов видят необходимость своего участия в научно-исследовательской работе. Основными мотивами участия в научных исследованиях для студентов являются:

- опубликование материалов (статьи, тезисы), участие в научных мероприятиях (конференции, семинары) (48.0 % от числа участвующих в научной работе);
- возможность реализации своих способностей, получение практических навыков, полезных и необходимых в дальнейшей научной деятельности (38.7 %);
- способ общения по научным интересам (37.3 %), и определенный профессиональный рост (25.3 %).

Как результат: отчислений на старших курсах намного меньше, чем на младших.

Обучающиеся осваивают новый материал не в качестве пассивных слушателей, а как активные участники процесса обучения, увеличивается объем самостоятельной работы студентов. Кроме того, обучающиеся приобретают навык владения современными техническими средствами и технологиями обработки информации, вырабатывается умение самостоятельно находить информацию и определять уровень ее достоверности. Интеграция высшего образования и науки дает возможность привлекать наряду с преподавателями университета и научных сотрудников академических, научно-исследовательских институтов к руководству курсовыми работами, выпускными квалификационными работами бакалавров и магистерскими диссертациями, тем самым усиливать исследовательскую работу студентов в рамках реальных научных проектов и грантов. Кроме того, это способствует обновлению учебно-методического обеспечения, постановке новых лабораторных практикумов и химических экспериментов, как на базе институтов РАН, так и непосредственно в университете на современном оборудовании.

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ КОМПЕТЕНЦИЙ ПО ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫМ ПРОГРАММАМ МЕДИЦИНСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

Э. Т. Павлова, Г. Н. Баторова, И. С. Батуева, Е. А. Гайнутдинова

Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

e-mail: pavlova@bsu.ru

Реальность такова, что химия присутствует во всех сферах науки, промышленности и отраслях народного хозяйства, стала частью нашей жизни и, следовательно, составной частью учебного процесса подготовки выпускников многих специальностей и направлений высшего образования: медицинского, биолого-экологического, педагогического, геологического, горного, химико-технологического и т.д. Химия в вузе – одна фундаментальных естественных наук, ее изучение необходимо для формирования научного мировоззрения.

Для студентов медицинских специальностей химия является необходимой и важной дисциплиной для дальнейшей профессиональной деятельности будущих медиков и провизоров. Связано это с развитием медицинского материаловедения, включающего разработку различных методов синтеза и создания новых материалов: металлокерамики, полимеров, биостекол, имплантатов, искусственных органов, протезов, композитных и гибридных материалов и т.п. При разработке новых материалов, в дальнейшем используемых в медицине и фармации, необходимо знание химических основ процессов жизнедеятельности организмов, т.к. синтезируемые новые материалы, изделия и устройства из них должны выполнять свои функции, не вызывая существенных негативных реакций в организме.

Основная проблема, с которой сталкиваются преподаватели химии Бурятского госуниверситета, заключается в отсутствии заинтересованности и пассивности студентов в изучении химических дисциплин, в слабой мотивационной стороне процесса обучения. Кроме того, проблема преподавания химии усугубляется слабой довузовской подготовкой студентов. В связи с этим одной из задач преподавателей является поиск новых, наиболее эффективных методик преподавания и обучения, способствующих активизации познавательной деятельности обучающихся. Одним из возможных вариантов активизации учебной деятельности будущих медиков и провизоров на занятиях по химии является перестройка методики проведения лабораторных занятий, нацеленных на активную, напряженную и систематическую работу студентов в течение всего периода обучения.

Общепринятой формой организации обучения химии в высшей школе является лекционно-практическая форма обучения, т. е. это лекции и лабораторно-практические занятия.

При организации лекционных занятий нашими преподавателями используются разные приемы, применяемые при изучении нового материала, например, сначала изучается вся теория по данной теме, а потом выполняются задания, или: изучается часть теории с параллельным выполнением заданий, затем следует еще часть теории с задачами и т.д. В любом случае изложение материала лучше иллюстрировать в виде таблиц и структурных схем. При этом желательно, чтобы структурная схема давалась студентам не в готовом виде, а строилась по мере раскрытия материала. Практика показывает, что представление материала в виде структурных схем, таблиц, и написание студентами опорных конспектов обеспечивают понимание структуры химических знаний. Кроме того, студенты быстрее и легче усваивают новую информацию, поскольку в таблицах и схемах материал представляет логику изучаемой теории, содержание темы представляется в частично сокращенном виде, что является, безусловно, преимуществом по сравнению с традиционным текстовым его представлением, таким образом, систематизируются и обобщаются знания, полученные на лекциях по данной тематике. После завершения построения схемы можно начинать интенсивную работу по закреплению знаний.

Лабораторные занятия по химическим дисциплинам составляют неотъемлемую часть учебного процесса при изучении химии и направлены на формирование умения решать экспериментальные задачи. При проведении лабораторных работ происходит лучшее освоение материала студентами, развиваются их умственные способности и творческое мышление, у них формируются компетенции и практические навыки, необходимые для дальнейшего изучения профессиональных дисциплин.

Перед химическим факультетом Бурятского государственного университета, как и перед всеми высшими учебными заведениями, стоят задачи подготовки выпускников университета, способных:

- ориентироваться в меняющихся жизненных ситуациях, самостоятельно приобретая необходимые знания, применяя их на практике для решения разнообразных возникающих проблем;
- грамотно работать с информацией, а именно, собирать необходимые данные, анализировать их, делать необходимые обобщения и аргументированные выводы, применять полученный опыт для выявления и решения новых проблем;
- самостоятельно мыслить, видеть возникающие проблемы и искать пути рационального их решения, используя современные технологии, осознавать, где и каким образом приобретаемые ими знания могут быть применены, быть способными генерировать новые идеи, творчески мыслить.

Это возможно, при реализации компетентностного подхода в образовании, который предусматривает не только способности, но и целостное развитие личности, формирование готовности выпускника к продуктивной самореализации и подразумевает внутреннюю мотивацию обучающегося (т. е. характеристики и способности обучающегося, которые позволяют им достигать лично значимых целей). Сложность измерения и оценивания компетентности студента в области химии состоит в том, что она проявляется в определенных ситуациях. При этом теоретические модели и структура современной химии стремительно развиваются и усложняются.

Для обеспечения и повышения качества подготовки студентов, получивших фундаментальное среднее химическое образование, преподавателями химического факультета используются новые подходы представления учебного материала, которые включают научные трактовки известных понятий и показывают новые современные тенденции и проблемы химии. При разработке фонда оценочных средств по химическим дисциплинам нашими преподавателями учитываются отличительные особенности каждой компетенции и условия, при которых их можно наблюдать и оценивать. Ежегодно совершенствуется система и средства контроля знаний и определения уровня практических навыков обучающихся (аттестационные тесты, ситуационные задания и кейс-измерители).

Преподавание химии в высшей школе должно быть интересным для обучающегося, направленным на дальнейшее совершенствование естественнонаучного кругозора личности, сочетать необходимые фундаментальные теоретические знания и практические навыки, развивать самостоятельную работу будущего выпускника, что позволит ему значительно повысить качество своего образования и конкурентоспособность на рынке труда после окончания вуза.

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРЕПОДАВАНИЯ ЗЕЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ХИМИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

М. Ю. Плетнев

*Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий
e-mail: myupletnev@mitht.ru*

Традиционно сложившиеся дисциплины химического и материаловедческого направлений не могут не учитывать общемировую тенденцию, которая связана с разворотом к более экологически приемлемым, энерго- и ресурсосберегающим технологиям. Приводом для такого разворота служат глобальная трансформация климата, истощение природных ресурсов (в т.ч. чистой пресной воды), а также связанные с этим изменения в общественной сфере и подходах к хозяйственной деятельности. Важной основой для перехода к экологичным и сберегающим технологиям служит зеленая химия, основные положения которой в окончательном виде были сформулированы 20 лет тому назад [1, 2].

В цикле дисциплин, которые осваиваются студентами бакалавриата Института тонких химических технологий МТУ (направление подготовки 04.03.01 «Химия»), с 2014 и 2017 года

преподают, соответственно, «Технология коллоидов и наносистем» и «Поверхностные явления в материалах и технологиях». Аудиторные занятия включают лекции, практические и семинарские занятия, а также индивидуальную работу под контролем преподавателя. В процессе овладения этими дисциплинами студенты закрепляют знания, приобретенные в рамках базовых курсов органической, неорганической, физической и коллоидной химии. Профессиональные компетенции, получаемые в результате освоения дисциплины, выражаются в том, что по окончании этих курсов студенты приобретают важные для будущей карьеры знания и дополнительные практические навыки, которые так или иначе касаются зеленых технологий и призваны улучшать качество среды обитания.

Иллюстративные примеры таких зеленых технологий:

- новые энерго- и ресурсосберегающие решения в повышении нефтеотдачи пластов;
- подходы к улучшению биоразлагаемости полимерных материалов (что отчасти решает проблему депонирования твердых отходов);
- surface and colloid chemistry в ресайклинге (на примере бумажной и картонной макулатуры), освоение которого позволяет сократить потребность в нативной целлюлозе, темпы дефорестации, стоки и выбросы от целлюлозно-бумажных производств;
- современные вододисперсионные краски и покрытия как альтернатива продуктам на базе токсичных и летучих органических соединений;
- низкотемпературное моющее действие, эмульгирование и пенообразование с применением поверхностно-активных веществ на основе возобновляемого сырья;
- способы получения самоочищающихся, водо- и грязеотталкивающих поверхностей, практически не требующих ухода;
- физико-химические основы способов ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов;
- основы техники обработки сточных вод;
- введение в технологии наноструктурированных материалов, таких как пористая нанокерамика, используемых в ультрафильтрации и каталитических процессах;
- понятие о мицеллярном и ферментативном катализе, его преимуществах.

Этот блок учебных дисциплин специализации позволяет выпускникам МТУ обрести новые компетенции, которые способствуют их успеху в соискании квалифицированных рабочих мест в новых, востребованных областях.

Литература

1. *Anastas P. T., Warner J. C. Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford: Oxford University Press, 1998. 152 p.*
2. *Sheldon R.A. // Green Chem. 2017. Vol. 19, №1. P. 18.*

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Almaev A.V. 9

Chernikov E.V. 9

Dobrovolsky Yu.A. 47

Gaman V.I. 9
Gamon J. 166
Guilmeau E. 166

Isaeva V.I. 132

Jhung S.H. 132

Kushnaryev B.O. 9

Lebedev O.I. 166
Lukoyanov I.A. 132

Maignan A. 166
Maksimova N.K. 9

Panchenko V.N. 132
Pralong V. 166

Sevast'ynov E.Yu. 9

Timofeeva M.N. 132

Авраменко В.А. 6, 103
Авраменко Н.В. 112
Адамчик Д.А. 33
Аксенова Н.А. 5
Аксенова С.В. 74
Алексеева Е.Н. 181
Алехина М.Б. 7
Алиев В.Ш. 163
Алымов М.И. 11
Алябышева И.В. 73
Андреев О.В. 149
Анимица И.Е. 36, 73
Антосюк О.Н. 99
Антропова И.Г. 181, 185
Антропова Т.В. 13
Анфимов И.М. 59, 157
Анфимова И.Н. 13
Арбенин А.Ю. 54
Асыллова С.В. 116
Афонин Н.Н. 83

Бадмаева И.А. 163
Бадмаева С.В. 182, 185
Базаров Б.Г. 27, 49, 83, 127, 156
Базарова Ж.Г. 27, 49, 83, 127, 156

Базарова С.Б. 171
Бакланова И.В. 15
Барбин Н.М. 183
Бардакова К.Н. 141
Бардамова А.Л. 188
Барыкина Ю.А. 57
Барышникова О.В. 17
Баторова Г.Н. 196, 198
Батуева И.С. 196, 198
Батуева С.Ю. 18, 79
Бегларян А.А. 19
Бездетнова А.Е. 23
Беккер Т.Б. 44
Белоусова Е.Е. 52, 107
Белых Е.П. 116
Белянинова Т.В. 21
Бердинский А.С. 77
Бережная М.В. 24, 89
Бойков Н.И. 26
Болатов А.К. 71
Большаков М.Н. 86
Бондаренко Г.Н. 34
Борзых И.В. 157
Борисов В.О. 123, 152
Боровлев Ю.А. 28
Бортников С.Г. 163
Бочарова И.В. 74
Будаева А.Д. 181
Бузанов О.А. 64
Бузник В.М. 53
Бузько В.Ю. 119
Буинов А.С. 30, 43, 101
Булина Н.В. 144
Бурдуковский В.Ф. 30, 77, 141
Бурмистров В.А. 62
Быкова Л.Е. 31
Бычковский П.М. 33

Вадченко С.Г. 11
Ванин А.Ф. 5
Васильев А.А. 34
Васильев Р.Б. 113
Васильев Я.В. 28
Владиминова Е.В. 35
Владиминова С.А. 38
Волкова М.Г. 94
Волкова Н.Е. 140
Волочаев М.Н. 31
Воронцова Е.В. 48
Вызулин С.А. 119

Гагарин И.Д. 99
Гайнутдинова Е.А. 198
Галишева А.О. 36

- Гаркушина И.С. 37
 Гаськов А.М. 38, 113
 Гетте И.Ф. 99
 Гетьман Е.И. 40, 146, 147
 Гирсова М.А. 13, 41
 Глаголев Н.Н. 5, 148
 Глинская Л.А. 173
 Гойхман М.Я. 76
 Голуб Н.В. 33
 Гордополова И.С. 11
 Горенская Е.Н. 43, 101
 Горячко А.И. 119
 Гофман И.В. 76
 Грачев Г.Н. 123
 Гржегоржевский К.В. 99
 Григорьева В.Д. 28, 44
 Григорьева М.Н. 45, 46, 102, 128, 134
 Гроссман В.Г. 27
 Гулгенов Ч.Ж. 171
 Гырдасова О.И. 15
- Данилова И.Г. 99
 Дашинамжилова Э.Ц. 187, 188
 Демин В.Н. 123
 Дзидзигури Э.Л. 34
 Диденко И.С. 64
 Дмитриев А.В. 35
 Доржиева О.У. 181
 Доржиева С.Г. 49
 Дорошенко М.Е. 55
 Дрепаков Е.Г. 33
 Дружинина Л.В. 24
 Дудоладов А.О. 7
 Дунаева Е.Э. 55
 Дюкова И.И. 48
- Егорин А.М. 6
 Еняшин А.Н. 15
 Ермакова Е.Н. 137
 Есин М.Ю. 50
 Ефимов М.Н. 34
- Жабоедов А.П. 94
 Жигалов В.С. 31
 Журавлев В.Д. 96
- Забелина Е.В. 64
 Завьялов А.П. 164
 Загребельный О.А. 76
 Заславская Л.В. 52, 107
 Зверев Г.А. 53
 Земцова Е.Г. 54, 121
 Зимин М.Д. 94
 Зобов К.В. 164
- Золотова Е.С. 150
 Зубарев И.В. 99
 Зубков В.Г. 57
 Зулумян Н.О. 19
- Ивакин Ю.Д. 108, 131
 Иванникова Н.В. 44
 Иванова А.Г. 76
 Иванова Е.Н. 7
 Ивлева Л.И. 55
 Игнатов А.В. 40, 52
 Игнатьева Л.Н. 53
 Игоница А.Е. 56
 Исаакян А.Р. 19
 Истомин С.Я. 54
- Карасева И.Н. 58
 Кадырова Ю.М. 150
 Казанский П.Р. 152
 Казанчян А.М. 19
 Калашникова А.М. 6
 Калинин М.О. 57
 Кандауров М.В. 35
 Карпачева Г.П. 34
 Келлерман Д.Г. 35, 57
 Клечиков А. 112
 Ключарев В.В. 194
 Ключарева С.В. 194
 Кобелева С.П. 59, 157
 Кобрин М.Р. 61
 Коваленко Л.Ю. 62
 Кожевников В.Л. 85
 Кожевникова Н.М. 18, 79
 Козлова А.П. 64
 Козлова Н.С. 64
 Кокина Т.Е. 173
 Колбин Т.С. 183
 Коломин В.М. 131
 Комаров В.Ю. 48
 Конон М.Ю. 65
 Кононова Н.Г. 70, 71, 125
 Константинова Е.И. 85
 Кормилицин М.Н. 108
 Коробов М.В. 112
 Королев Д.А. 67
 Королева М.С. 67, 106
 Косинова М.Л. 69, 120, 137
 Кострюков В.Ф. 56, 126
 Котова И.Ю. 75, 150
 Кох А.Е. 70, 71
 Кох К.А. 70, 71
 Кочетова Н.А. 73
 Красильников В.Н. 15
 Краснов А.Г. 106

- Краснов М.Л. 168
 Краснопеева Е.Л. 76
 Кретьева Е.А. 107
 Кривошапки П.В. 91
 Кривошапкина Е.Ф. 91
 Кудинова А.С. 26
 Кузнецов А.Б. 70, 71
 Кузнецов В.А. 77
 Кузнецова С.А. 92
 Куншина Г.Б. 74
 Куприянова О.С. 141
 Курбатов Р.В. 49
 Курбатова С.В. 58
 Куриленко Л.Н. 13
 Курявый В.Г. 53
- Лавренова Л.Г. 48
 Лазорьяк Б.И. 17, 143
 Ламуева М.В. 192
 Лаптенкова А.В. 81
 Ларионов С. В. 173
 Лебедев М.С. 152
 Лебедева Г.К. 86
 Леонидов И.А. 82, 85
 Леонидова О.Н. 82
 Лермонтов А.С. 167
 Логачева В.А. 83
 Логвинова А.В. 83
 Лукин А.Н. 83, 116, 118
 Луцык А.В. 191
 Луцык В.И. 191, 192
 Лыков П.А. 55
- Макотченко В.Г. 77
 Максимовский Е.А. 174
 Марков А.А. 82, 85
 Марков В.Ф. 23
 Марфичев А.Ю. 86
 Маскаева Л.Н. 23
 Маслова О.В. 69
 Матвеев Е.С. 73
 Махлянова А.М. 169
 Медведева С.Ю. 99
 Медянкина И.С. 105
 Меликян С.А. 19
 Меренков И.С. 69
 Меркулов О.В. 85
 Миляева И.А. 89
 Минаев Н.В. 141
 Миронов В.С. 121
 Мисько Д.С. 6
 Миттова В.О. 24, 89
 Миттова И.Я. 24, 56, 87, 89, 129
 Михайлов В.И. 91
- Мишенина Л.Н. 21
 Могнонов Д.М. 46, 128
 Монгуш Е.Э. 92
 Моница Л.Н. 93, 136
 Морозов В.А. 17
 Муриков С.А. 168
 Мягков В.Г. 31
- Насриддинов А.Ф. 113
 Насрулин Э.Р. 191
 Наумов Н.Г. 125
 Непомнящих А.И. 94
 Нефедова К.В. 96
 Никитин Л.Н. 83, 118
 Никифоров А.И. 50
- Овечкина Н.М. 118
 Овчаренко Т.А. 40, 147
 Ольшевский Д.Ю. 33
 Орехов Е.В. 54
 Осипенко А.А. 97
 Остроушко А.А. 99, 100
 Очиров Б.Д. 43, 101
 Очиров О.С. 45, 102, 128, 134
- Павлова Л.А. 169
 Павлова Э.Т. 143, 196, 198
 Павлюк А.А. 28, 135
 Панюшкин В.Т. 107
 Папашвили А.Г. 55
 Папынов Е.К. 103
 Парфенова М.Д. 192
 Пасечник Л.А. 105
 Пасечник Л.В. 40, 146, 147
 Патракеев М.В. 85
 Петрова А.В. 140
 Пещерова С.М. 169
 Пийр И.В. 67, 106
 Пинигина А.Е. 115
 Писарев О.А. 37, 97, 110
 Пискайкина М.М. 106
 Платов С.И. 168
 Платонов В.Б. 38
 Плетнев М.Ю. 198
 Подешво И.В. 76
 Пойманова Е.Ю. 52, 107
 Полякова И.В. 37, 97, 110
 Пономарев С.Г. 108, 131
 Попова Н.Н. 143
 Потаенко М.А. 17
 Просанов И.Ю. 144
- Рахлин В.И. 137
 Ребрикова А.Т. 112

- Рогалева Г.А. 115
 Романенко А.И. 77
 Рудая Л.И. 86
 Румянцев Ю.М. 69, 137, 174
 Румянцева М.Н. 38, 113
 Русейкина А.В. 115
 Русских О.В. 100
 Рыбальченко В.В. 131
 Рядун А.А. 135
- Савина А.А. 116, 150
 Сайков И.В. 11
 Салманов И.В. 56
 Самофалова Т.В. 116, 118
 Сарапулова А.Е. 156
 Сагбергенова М.М. 59, 157
 Селикова Н.И. 40, 146, 147
 Селюнина Л.А. 21
 Селютин А.А. 81
 Семенов В.Н. 116, 118
 Семенова О.И. 120
 Сердюкова У.В. 100
 Сидорцова О.Л. 108
 Симаков И.Г. 171
 Скачков В.М. 105
 Скуднев В.Ю. 119
 Сладкопевцев Б.В. 87, 129
 Смирнов А.Л. 123
 Смирнов В.М. 54, 121
 Смирнова Т.П. 123, 137, 152
 Соколов В.В. 125
 Соколов И.Е. 122
 Соловьева А.Б. 5, 148
 Солодовников С.Ф. 150
 Солодовникова З.А. 150
 Соломевич С.О. 33
 Спиридонова Т.С. 116, 150
 Сталюгин В.В. 91
 Станкевич О.А. 126
 Стельмах С.А. 45, 46, 102, 128, 134
 Стефанович С.Ю. 17
 Субанаков А.К. 127
 Сысоев С.В. 137
- Талызин А. 112
 Тананаев И.Г. 6, 103
 Тарасова Н.А. 36
 Тарасова О.С. 129
 Тарасовский В.П. 131
 Терзян А.М. 19
 Тимашев П.С. 5, 141
 Тимофеев В.А. 50
 Ткачев А.В. 173
 Ткаченко И.А. 53
- Токарь Э.А. 6
 Томина Е.В. 26, 87
 Трифонов В.А. 28, 135
 Тургуналиева Д.М. 115
 Туртуева Т.А. 45, 102, 134
 Тутов М.В. 6
 Тушинова Ю.Л. 27, 83
 Тютюнник А.П. 15
- Улитко М.В. 99
 Уралбеков Б.М. 71
 Урбанова Е.З. 45, 102, 134
 Урцев Н.В. 168
- Файнер Н.И. 137, 174
 Федоров А.М. 94
 Федоров В.Е. 77
 Филатова И.Ю. 125
 Филиппова А.А. 136
 Фомичев В.В. 61, 122
 Франц А.С. 23
- Хайкина Е.Г. 116, 150
 Хамаганова Т.Н. 142
 Ханхасаева С.Ц. 182, 187, 188
 Хвостова Л.В. 140
 Хлебникова А.М. 93
 Холхоев Б.Ч. 30, 77, 141
 Хомоксонова Д.П. 185
 Хомяков М.Н. 123
 Хумаева Т.Г. 142
- Цыренова Г.Д. 143
- Чайкина М.В. 144
 Чебышев К.А. 40, 146, 147
 Чежина Н.В. 67
 Черепанов В.А. 140
 Черкасова А.В. 148
 Чижов А.С. 113
 Чимитова О.Д. 27, 156
 Чумак К.А. 7
- Шадрина О.А. 187
 Шалаев А.А. 169
 Шарипзянова Г.Х. 131
 Шашмулин Ю.Г. 23
 Шевченко В.С. 70, 71
 Шелудякова Л.А. 48, 173
 Шиенок А.И. 148
 Шилова О.А. 76
 Шихова С.В. 99
 Шичалин О.О. 103
 Шлегель В.Н. 28, 44

Шмаков А.В. 168
Штыкова М.А. 149

Эренберг Х. 156

Юркштович Т.Л. 33
Юрчук С.Ю. 59, 157
Юсин С.И. 43, 101

Якиманский А.В. 76
Яковкина Л.В. 152
Ярошенко Ф.А. 62
Яфаров Р.К. 154
Яценко С.П. 105
Яшин В.Н. 94

СОДЕРЖАНИЕ

Секция 3

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<i>Аксенова Н.А., Глаголев Н.Н., Ванин А.Ф., Тимашев П.С., Соловьева А.Б.</i> Особенности влияния динитрозильных соединений на фотосенсибилизирующие свойства водорастворимого димегина	3
<i>Авраменко В.А., Токарь Э.А., Тутов М.В., Егорин А.М., Калашикова А.М., Мисько Д.С., Тананаев И.Г.</i> Синтез и сорбционные характеристики пористых резорцинформальдегидных смол.....	6
<i>Алехина М.Б., Иванова Е.Н., Дудолодов А.О., Чумак К.А.</i> Нанопористые материалы для адсорбционных процессов разделения воздуха.....	7
<i>Almaev A.V., Maksimova N.K., Sevast'ynov E.Yu., Gaman V.I., Chernikov E.V., Kushnaryev B.O.</i> Hydrogen sensors based on thin films of Pt / Pd / SnO ₂ : Sb, Ag, Y.....	9
<i>Альмов М.И., Вадченко С.Г., Гордополова И.С., Сайков И.В.</i> Влияние механоактивации при тепловом и ударно-волновом инициировании реакций тугоплавких металлов с тефлоном.....	11
<i>Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Куриленко Л.Н.</i> Новые люминесцентные стекломатериалы для солнечной энергетики на основе матриц из силикатных нанопористых стекол: разработка технологии и спектральные свойства.....	13
<i>Бакланова И.В., Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Тютюнник А.П., Еняшин А.Н.</i> Основные формиаты алюминия и галлия Me(OH)(HCOO) ₂ (Me = Al, Ga) как люминофоры и потенциальные прекурсоры для получения нанодисперсных сесквиоксидов алюминия и галлия	15
<i>Барышникова О.В., Потаенко М.А., Лазорак Б.И., Морозов В.А., Стефанович С.Ю.</i> Влияние двух- и трехвалентных катионов на нелинейно-оптические и диэлектрические свойства некоторых ванадатов.....	17
<i>Батуева С.Ю., Кожевникова Н.М.</i> Разработка красных люминофоров на основе прозрачных оксифторидных стекол	18
<i>Бегларян А.А., Меликян С.А., Терзян А.М., Казанчян А.М., Исаакян А.Р., Зулумян Н.О.</i> Низкотемпературный синтез силиката бария.....	19
<i>Белянинова Т.В., Мишенина Л.Н., Селюнина Л.А.</i> Золь-гель синтез моноалюмината кальция и люминесцентных материалов на его основе.....	21
<i>Бездетнова А.Е., Шашмурин Ю.Г., Франц А.С., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.</i> Влияние добавки солей кадмия с различными анионами на содержание кадмия в твердом растворе Cd _x Pb _{1-x} S.....	23
<i>Бережная М.В., Дружинина Л.В., Миттова В.О., Миттова И.Я.</i> Состав нанопорошков феррита лантана, допированного барием, синтезированных методом соосаждения	24
<i>Бойков Н.И., Томина Е.В., Кудинова А.С.</i> Микроволновая активация синтеза нанопорошка YVO ₄ осаждением из раствора.....	26
<i>Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Чимитова О.Д., Гроссман В.Г.</i> Активные диэлектрики на основе сложнооксидных соединений с цирконием (гафнием).....	27
<i>Боровлев Ю.А., Васильев Я.В., Григорьева В.Д., Павлюк А.А., Трифонов В.А., Шлегель В.Н.</i> Рост кристаллов из расплава и раствора в расплаве в условиях низких градиентов температуры: от исследований до производственных технологий	28
<i>Буинов А.С., Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф.</i> Композиционные материалы на основе хитозана и графена	30
<i>Быкова Л.Е., Мягков В.Г., Жигалов В.С., Волочаев М.Н.</i> Термитный синтез функциональных ферромагнитных нанокompозитных пленок	31

<i>Бычковский П.М., Голуб Н.В., Соломевич С.О., Юркинович Т.Л., Адамчик Д.А., Дрепаков Е.Г., Ольшевский Д.Ю.</i> Получение раневых покрытий на основе окисленной бактериальной целлюлозы.....	33
<i>Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Бондаренко Г.Н., Ефимов М.Н., Карпачева Г.П.</i> Формирование биметаллических наночастиц FeCo в матрице ИК-пиролизованного хитозана.....	34
<i>Владимирова Е.В., Дмитриев А.В., Кандауров М.В., Келлерман Д.Г.</i> Магнитные свойства наноструктурированного мультиферроика $\text{BiFe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_3$	35
<i>Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимца И.Е.</i> Влияние природы галогена (F, Cl) на электрические свойства протонных проводников на основе $\text{Ba}_4\text{In}_2\text{Zr}_2\text{O}_{11}$	36
<i>Гаркушина И.С., Полякова И.В., Писарев О.А.</i> Влияние структурных особенностей молекулярно импринтированных полимерных сорбентов на их сорбционные свойства.....	37
<i>Гаськов А.М., Румянцева М.Н., Владимирова С.А., Платонов В.Б.</i> Нановолокна полупроводниковых оксидов для высокочувствительных газовых сенсоров.....	38
<i>Гетьман Е.И., Чебышев К.А., Игнатов А.В., Селикова Н.И., Пасечник Л.В., Овчаренко Т.А.</i> Расчетное и экспериментальное исследование изоморфных замещений в молибдатах $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$	40
<i>Гирсова М.А.</i> Новые висмут-содержащие высококремнеземные материалы для волоконной оптики на основе пористых стекол с малыми добавками P_2O_5 и фторид-ионов: химическая технология и спектральные свойства	41
<i>Горенская Е.Н., Буинов А.С., Очиров Б.Д., Юсин С.И.</i> Синтез и свойства бензимидазол-функционализированного графена	43
<i>Григорьева В.Д., Беккер Т.Б., Иванникова Н.В., Шлегель В.Н.</i> Выращивание скнтилляционных кристаллов димольдата натрия в условиях низких градиентов температуры	44
<i>Григорьева М.Н., Очиров О.С., Стельмах С.А., Туртуева Т.А., Урбанова Е.З.</i> Гуанидин-содержащие полимеры на основе полифункциональных аминов	45
<i>Григорьева М.Н., Стельмах С.А., Могнонов Д.М.</i> Полимер-полимерные смеси для допированных протонпроводящих мембран	46
<i>Dobrovolsky Yu.A.</i> New materials for electrochemical energy storage devices.....	47
<i>Дюкова И.И., Лавренова Л.Г., Комаров В.Ю., Шелудякова Л.А., Воронцова Е.В.</i> Синтез, строение, биологическая и магнитная активность координационных соединений Co (II), Ni (II) и Cu (II) с полиазотистыми гетероциклическими лигандами	48
<i>Доржиева С.Г., Базаров Б.Г., Курбатов Р.В., Базарова Ж.Г.</i> Синтез и исследование новых тройных молибдатов рублидия, циркония и одновалентных элементов.....	49
<i>Есин М.Ю., Тимофеев В.А., Никифоров А.И.</i> Изучение формирования ступенчатой поверхности Si (100) при молекулярно-лучевой эпитаксии методом дифракции быстрых электронов.....	50
<i>Заславская Л.В., Белоусова Е.Е., Пойманова Е.Ю., Игнатов А.В.</i> Высокодисперсные гидроксиапатиты кальция, модифицированные ионами кремния.....	52
<i>Зверев Г.А., Курявый В.Г., Ткаченко И.А., Игнатьева Л.Н., Бузник В.М.</i> Изучение комплексом физико-химических методов композитных металл-фторполимерных материалов, полученных способом деструкции политетрафторэтилена в высоковольтном импульсном разряде.....	53
<i>Земцова Е.Г., Арбенин А.Ю., Орехов Е.В., Смирнов В.М.</i> Разработка научных основ создания биоактивной поверхности титановых материалов для костной имплантации.....	54
<i>Истомин С.Я.</i> Электродные материалы для ТОГЭ на основе оксидов <i>d</i> -металлов	54

<i>Ивлева Л.И., Лыков П.А., Дунаева Е.Э., Папашвили А.Г., Дорошенко М.Е.</i> Исследование спектроскопических и лазерных характеристик монокристаллов SBN, легированных ионами Tm^{3+}/Ho^{3+}	55
<i>Игонина А.Е., Миттова И.Я., Салманов И.В., Кострюков В.Ф.</i> Микроволновый синтез нанокристаллов титаната кальция	56
<i>Калинкин М.О., Барыкина Ю.А., Зубков В.Г., Келлерман Д.Г.</i> Люминесценция в $LiMgPO_4$ и в твердых растворах на его основе	57
<i>Карасева И.Н., Курбатова С.В.</i> Особенности сорбции некоторых биологически активных азотсодержащих гетероциклов.....	58
<i>Кобелева С.П., Юрчук С.Ю., Сатбергенова М.М., Анфимов И.М.</i> Влияние СТД на электрические и оптические свойства широкозонных соединений A^2B^6	59
<i>Кобрин М.Р., Фомичев В.В.</i> Синтез и исследование дисульфида рения (IV) и его твердых растворов с дисульфидом молибдена (IV).....	61
<i>Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А., Ярошенко Ф.А.</i> Исследование протонной проводимости ванадиевосурьмяной кислоты	62
<i>Козлова Н.С., Бузанов О.А., Забелина Е.В., Козлова А.П., Диденко И.С.</i> Кристаллы семейства лангасита и их свойства в связи с условиями получения и послеростовой обработки	64
<i>Конон М.Ю.</i> Синтез, структура и электрические свойства стекол системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$	65
<i>Королева М.С., Пийр И.В., Королев Д.А., Чежина Н.В.</i> Синтез, строение, магнитные и электрические свойства никельсодержащих титанатов висмута со структурой пирохлора	67
<i>Косинова М.Л., Меренков И.С., Маслова О.В., Румянцев Ю.М.</i> Углеродные и борнитридные наностенки: PECVD синтез и исследование свойств.....	69
<i>Кононова Н.Г., Кузнецов А.Б., Кох К.А., Шевченко В.С., Кох А.Е.</i> Исследование фазообразования в системе $SmVO_3-ScVO_3$ и новый ортоборат $SmSc(VO_3)_2$	70
<i>Кох А.Е., Кононова Н.Г., Кузнецов А.Б., Кох К.А., Шевченко В.С., Болатов А.К., Уралбеков Б.М.</i> Трехкатионные скандобораты: синтез, структура, свойства, выращивание кристаллов.....	71
<i>Кочетова Н.А., Матвеев Е.С., Алябьшева И.В., Анимица И.Е.</i> Композиционные электролиты на основе сложных оксидов как потенциальные материалы для электрохимических приложений	73
<i>Кунишина Г.Б., Аксенова С.В., Бочарова И.В.</i> Изучение совместимости $LiCoPO_4$ с литий-проводящим твердым электролитом	74
<i>Котова И.Ю.</i> Серебро- и натрийсодержащие насиконоподобные тройные молибдаты и вольфраматы	75
<i>Краснопеева Е.Л., Подешво И.В., Гойхман М.Я., Гофман И.В., Иванова А.Г., Загребельный О.А., Шилова О.А., Якиманский А.В.</i> Полиимиды и полиамиды с боковыми сульфокислотными группами: синтез, механические и протон-проводящие свойства.....	76
<i>Кузнецов В.А., Холхоев Б.Ч., Макотченко В.Г., Романенко А.И., Бердинский А.С., Бурдуковский В.Ф., Федоров В.Е.</i> Электронный транспорт в композитах малослойный графен – полибензимидазол	77
<i>Кожевникова Н.М., Батуева С.Ю.</i> Люминесценция ионов Er^{3+} в кристаллах $Li_3BaCaGd_3(MoO_4)_8:Er^{3+}$ шеелитоподобной структуры	79
<i>Лаптенкова А.В., Селютин А.А.</i> Синтез и физико-химические свойства перспективных катодных материалов на основе ферроцианидных комплексов $3d$ -металлов	81
<i>Леонидова О.Н., Марков А.А., Леонидов И.А.</i> Электроперенос в двойных ванадатах $Na_3R(VO_4)_2$ ($R = Nd, Er$).....	82

<i>Логвинова А.В., Базаров Б.Г., Тушинова Ю.Л., Базарова Ж.Г.</i> Тройные молибдаты состава $K_5RZr(MoO_4)_6$	83
<i>Лукин А.Н., Логачева В.А., Афонин Н.Н., Никитин Л.Н.</i> ИК-спектроскопия пленочной системы $Co-TiO_2$, полученной методом магнетронного распыления.....	83
<i>Леонидов И.А., Константинова Е.И., Меркулов О.В., Марков А.А., Патракеев М.В., Кожевников В.Л.</i> Процессы дефектообразования и перенос заряда в сложных оксидах на основе манганита кальция	85
<i>Марфичев А.Ю., Большаков М.Н., Лебедева Г.К., Рудая Л.И.</i> Высокотермостойкий полимерный материал для формирования матрицы цветных фильтров для активно-матричных ЖК-экранов	86
<i>Миттова И.Я., Томина Е.В., Сладкопевцев Б.В.</i> Многофункциональность воздействия <i>d</i> -металлов и их оксидов в процессах ступенчатого хемостимулированного синтеза наноразмерных пленок термоокисидированием GaAs и InP.....	87
<i>Миляева И.А., Бережная М.В., Миттова В.О., Миттова И.Я.</i> Формирование тонких пленок на основе $YFeO_3$: состав и морфология поверхности	89
<i>Михайлов В.И., Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф., Сталюгин В.В.</i> Физико-химические свойства пленок $Fe_2O_3-Al_2O_3$ и $Fe-Al_2O_3$ многофункционального назначения.....	91
<i>Монгуш Е.Э., Кузнецова С.А.</i> Получение и свойства пленкообразующих растворов на основе нитрата цинка, тетраэтоксисилана и салициловой кислоты	92
<i>Монина Л.Н., Хлебникова А.М.</i> Поиск сложного сульфида в системе $MnS-Er_2S_3-SrS$	93
<i>Непомнящих А.И., Федоров А.М., Яшин В.Н., Волкова М.Г., Зимин М.Д., Жабоедов А.П.</i> Особочистые кварцевые концентраты на основе кварцитов Восточного Саяна	94
<i>Нефедова К.В., Журавлев В.Д.</i> Разработка технологии получения катодных материалов в реакциях горения	96
<i>Осипенко А.А., Полякова И.В., Писарев О.А.</i> Селективность сорбции холестерина молекулярно импринтированными сорбентами	97
<i>Остроушко А.А., Гагарин И.Д., Данилова И.Г., Гетте И.Ф., Улитко М.В., Зубарев И.В., Медведева С.Ю., Гржегоржевский К.В., Антосюк О.Н., Шихова С.В.</i> Нанокластерные железо-молибденовые полиоксометаллаты и перспективы их применения по биомедицинскому назначению	99
<i>Остроушко А.А., Русских О.В., Сердюкова У.В.</i> Явление термохимического генерирования зарядов и его влияние на результаты синтеза при получении сложных оксидов методом CSC (Solution Combustion Synthesis)	100
<i>Очиров Б.Д., Буинов А.С., Юсин С.И., Горенская Е.Н.</i> Получение функционализированного графена для электродов суперконденсаторов.....	101
<i>Очиров О.С., Григорьева М.Н., Туртуева Т.А., Урбанова Е.З., Стельмах С.А.</i> Комплексный гуанидинсодержащий препарат для терапии повреждений кожных покровов.....	102
<i>Папынов Е.К., Шичалин О.О., Тананаев И.Г., Авраменко В.А.</i> Технология искрового плазменного спекания функциональных керамик практического назначения	103
<i>Пасечник Л.А., Медянкина И.С., Скачков В.М., Яценко С.П.</i> Получение двойных сульфатов скандия из техногенного сырья.....	105
<i>Пийр И.В., Королева М.С., Краснов А.Г., Пискайкина М.М.</i> Электрофизические свойства замещенных ниобатов и титанатов висмута со структурой типа пирохлора	106
<i>Пойманова Е.Ю., Кретьова Е.А., Белоусова Е.Е., Заславская Л.В., Панюшкин В.Т.</i> Получение изополивольфраматов, -молибдатов и -ванадатов из водно-диметилформамидных растворов.....	107
<i>Пономарев С.Г., Ивакин Ю.Д., Сидорцова О.Л., Кормилицин М.Н.</i> Некоторые аспекты синтеза пьезокерамического материала системы твердых растворов ниобатов калия и натрия	108

<i>Полякова И.В., Писарев О.А.</i> Сополимеры метакриловой кислоты и диметакрилата этиленгликоля для синтеза высокоселективных сорбентов.....	110
<i>Ребрикова А.Т., Коробов М.В., Авраменко Н.В., Клечиков А., Талызин А.</i> Фазовые превращения и многослойная сорбция в системах оксид графита – нормальные спирты	112
<i>Румянцева М.Н., Васильев Р.Б., Чижов А.С., Насриддинов А.Ф., Гаськов А.М.</i> Газовая чувствительность полупроводниковых оксидов под действием света	113
<i>Русейкина А.В., Рогалева Г.А., Пинигина А.Е., Тургуналиева Д.М.</i> Свойства соединений EuLnCuS_3 ($\text{Ln} = \text{Ce-Lu}$).....	115
<i>Самофалова Т.В., Семенов В.Н., Лукин А.Н.</i> Свойства пленок системы CdS-ZnS , полученных из роданидов кадмия и цинка.....	116
<i>Савина А.А., Белых Е.П., Асыллова С.В., Спиридонова Т.С., Хайкина Е.Г.</i> Новые соединения $\text{Li}_3\text{Ba}_2\text{Vi}_3(\text{XO}_4)_8$ ($\text{X} = \text{Mo, W}$): синтез и строение.....	116
<i>Семенов В.Н., Самофалова Т.В., Овечкина Н.М., Лукин А.Н., Никитин Л.Н.</i> Свойства пленок смешанного состава системы CdS-PbS	118
<i>Скуднєв В.Ю., Бузько В.Ю., Горячко А.И., Вызулин С.А.</i> Влияние метода синтеза на ФМР-характеристики наноразмерного литий-никель-цинкового феррита	119
<i>Семенова О.И., Косинова М.Л.</i> Диэлектрические материалы для устройств кремниевой фотоники	120
<i>Мионов В.С., Земцова Е.Г., Смирнов В.М.</i> Регулирование шероховатости поверхности нанослоя TiO_2 на кремнии методом молекулярного наслаивания для получения перспективной подложки для биосенсоров	121
<i>Соколов И.Е., Фомичев В.В.</i> Синтез и исследование индивидуальных и двойных оксидов редких элементов с использованием технологии scCO_2	122
<i>Смирнова Т.П., Демин В.Н., Борисов В.О., Грачев Г.Н., Смирнов А.Л., Хомяков М.Н.</i> Новый промышленно-ориентированный лазерный плазмохимический процесс получения твердых покрытий и их физико-химическое исследование	123
<i>Соколов В.В., Филатова И.Ю., Наумов Н.Г., Кононова Н.Г.</i> Исследование стеклообразования на основе диопсида в системе $\text{MgSiO}_3\text{-CaSiO}_3$	125
<i>Станкевич О.А., Кострюков В.Ф.</i> Термоокисление GaAs под воздействием композиций оксидов-хемостимуляторов $\text{PbO} + \text{Sb}_2\text{O}_3$	126
<i>Субанакоев А.К., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г.</i> Фазовые равновесия в системах $\text{M}_2\text{O-R}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Rb, Cs}$; $\text{R} = \text{Nd, Eu, Yb}$) и двойные бораты $\text{Rb}_3\text{R}_2\text{B}_3\text{O}_9$ ($\text{R} = \text{Nd, Eu}$).....	127
<i>Стельмах С.А., Григорьева М.Н., Очиров О.С., Могнонов Д.М.</i> Новые аспекты использования полигуанидинов.....	128
<i>Тарасова О.С., Миттова И.Я., Сладкопечев Б.В.</i> Термоокисление GaAs , поверхностно модифицированного в парах серы	129
<i>Тарасовский В.П., Ивакин Ю.Д., Пономарев С.Г., Рыбальченко В.В., Шарипзянова Г.Х., Коломин В.М.</i> Синтез соединений в системе $\text{MgO-Ta}_2\text{O}_5$	131
<i>Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Isaeva V.I., Lukoyanov I.A., Jhung S.H.</i> Metal-organic frameworks as efficient catalytic systems for synthesis of nitrogen-containing heterocyclic compounds.....	132
<i>Туртуева Т.А., Очиров О.С., Григорьева М.Н., Урбанова Е.З., Стельмах С.А.</i> Исследование физико-химических свойств гидрогеля полигексаметиленгуанидин гидрохлорида.....	134
<i>Трифонов В.А., Павлюк А.А., Рядун А.А.</i> Выращивание кристаллов $\text{Li}_{1-2x}\text{Zn}_{2+x}(\text{MoO}_4)_3$ низкоградиентным методом Чохральского.....	135
<i>Филиппова А.А., Монина Л.Н.</i> Синтез инконгруэнтно плавящихся фаз в системе BaS-MnS	136

<i>Файнер Н.И., Ермакова Е.Н., Смирнова Т.П., Румянцев Ю.М., Сысоев С.В., Рахлин В.И., Косинова М.Л.</i> Кремнийорганические соединения – прекурсоры для синтеза пленок и покрытий новых функциональных материалов	137
<i>Хвостова Л.В., Петрова А.В., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.</i> Твердые растворы $Sr_{4-x}Gd_xFe_3O_{10-\delta}$	140
<i>Холхоев Б.Ч., Бурдуковский В.Ф., Минаев Н.В., Бардакова К.Н., Куприянова О.С., Тимашев П.С.</i> Фотополимерные композиции на основе термостойких полимеров для лазерных технологий 3D-печати	141
<i>Хумаева Т.Г., Хамаганова Т.Н.</i> Функциональные свойства боратов двухвалентных металлов	142
<i>Цыренова Г.Д., Павлова Э.Т., Попова Н.Н., Лазорьяк Б.И.</i> Фазообразование в тройных солевых системах $Rb_2MoO_4-AMoO_4-R(MoO_4)_2$ (A - двухвалентный элемент; R = Zr, Hf).....	143
<i>Чайкина М.В., Булина Н.В., Просанов И.Ю.</i> Быстрый механохимический метод синтеза цинк-замещенного гидроксипатита	144
<i>Чебышев К.А., Гетьман Е.И., Пасечник Л.В., Селикова Н.И.</i> Флюоритоподобные молибдаты неодима-свинца в системе $Nd_2O_3-PbO-MoO_3$	146
<i>Чебышев К.А., Гетьман Е.И., Селикова Н.И., Пасечник Л.В., Овчаренко Т.А.</i> Двойные молибдаты лантана и европия со структурой флюорита.....	147
<i>Черкасова А.В., Глаголев Н.Н., Шиенок А.И., Соловьева А.Б.</i> Биоразлагаемые полимеры как матрица для создания пролонгированных лекарственных форм в среде СК- CO_2	148
<i>Штыкова М.А., Андреев О.В.</i> Твердый раствор на основе $Cu_{1.99}Se$ в системах $Cu_{1.99}Se-Sb_2Se_3$ и $Cu_{1.99}Se-Bi_2Se_3$	149
<i>Хайкина Е.Г., Солодовников С.Ф., Савина А.А., Котова И.Ю., Спиридонова Т.С., Кадырова Ю.М., Солодовникова З.А., Золотова Е.С.</i> Поиск, синтез, строение и свойства тройных вольфраматов	150
<i>Смирнова Т.П., Яковкина Л.В., Лебедев М.С., Борисов В.О., Казанский П.Р.</i> Исследование наноразмерного фазообразования в пленочных структурах двойных оксидов редкоземельных металлов	152
<i>Яфаров Р.К.</i> Получение и применения нанокомпозитных покрытий с ультрадисперсными алмазами.....	154
<i>Чимитова О.Д., Саранулова А.Е., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г., Эренберг Х.</i> Синтез, структурные и электрохимические свойства $LiM_3VMo_2O_{12}$ (M = Mg, Co)	156
<i>Кобелева С.П., Юрчук С.Ю., Сатбергенова М.М., Анфимов И.М., Борзых И.В.</i> Анализ моделей дефектообразования CdTe	157
СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И АНАЛИЗА МАТЕРИАЛОВ	161
<i>Бадмаева И.А., Алиев В.Ш., Бортников С.Г.</i> Исследование температурного поля поликристаллических пленок VO_2 при низкочастотных автоколебаниях электрического тока методом ИК-микроскопии	163
<i>Завьялов А.П., Зобов К.В.</i> Трудности определения размеров наночастиц в среде оптическими методами	164
<i>Lebedev O.I., Gamon J., Pralong V., Guilmeau E., Maignan A.</i> Impact of Advanced Electron Microscopy to the Structure / Properties of Energy Materials.....	166
<i>Лермонтов А.С.</i> Методы определения размера микро- и наночастиц. Обзор.....	167
<i>Муриков С.А., Краснов М.Л., Платов С.И., Шмаков А.В., Урцев Н.В.</i> Экспериментальное определение тепловых эффектов фазовых превращений с быстрой кинетикой.....	168
<i>Павлова Л.А., Пещерова С.М., Шалаев А.А., Махлянова А.М.</i> Использование электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализатора при изучении солнечного кремния, кварцевого стекла и кварцита	169

<i>Симаков И.Г., Гулгенов Ч.Ж., Базарова С.Б.</i> Акустоэлектрические методы исследования физических свойств жидкости в граничном слое.....	171
<i>Шелудякова Л.А., Кокина Т.Е., Глинская Л.А., Ткачев А.В., Ларионов С. В.</i> Исследование комплексов Cu (I), Zn (II) и Pd (II) с тиосемикарбазонами (+), (-) -камфоры и (-)-карвона методами ИК-спектроскопии и РСА	173
<i>Файнер Н.И., Румянцев Ю.М., Максимовский Е.А.</i> Исследование фазового состава и структуры эпитаксиальных слоев арсенида галлия, тонких поликристаллических CdS, Cd _x Zn _{1-x} S и нанокompозитных SiC _x N _y пленок	174
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ	179
<i>Алексеева Е.Н., Будаева А.Д., Доржиева О.У., Антропова И.Г.</i> Синтез кальсилит – лейцитового концентрата из сыныритов термохимическим обогащением.....	181
<i>Бадмаева С.В., Ханхасаева С.Ц.</i> Разработка каталитических материалов на основе алюмосиликатов для обезвреживания хлорфенолов	182
<i>Колбин Т.С., Барбин Н.М.</i> Термодинамическое моделирование поведения Cs, Sr, Be при сжигании радиоактивного графита в атмосфере кислорода.....	183
<i>Хомоксонова Д.П., Антропова И.Г.</i> Получение молибдатов магния и кальция при обжиге молибденита с добавками природного происхождения	185
<i>Шадрина О.А., Ханхасаева С.Ц., Дашинамжилова Э.Ц., Бадмаева С.В.</i> Получение железосодержащих алюмосиликатов методом интеркалирования и изучение их каталитических свойств.....	187
<i>Бардамова А.Л., Ханхасаева С.Ц., Дашинамжилова Э.Ц.</i> Получение адсорбционных материалов из техногенных отходов водоочистки	188
ПРОБЛЕМЫ ПРЕПОДАВАНИЯ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИХ ДИСЦИПЛИН В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ	189
<i>Луцык В.И., Насрулин Э.Р., Луцык А.В.</i> Компьютерный диалог с учебниками по материаловедению и ОБЖ.....	191
<i>Луцык В.И., Ламуева М.В., Парфенова М.Д.</i> Сборка T–x–y диаграмм по схемам фазовых реакций и имитация их экспериментального исследования	192
<i>Ключарев В.В., Ключарева С.В.</i> Смарт-идеология химической науки материалов в образовании для подростков	194
<i>Баторова Г.Н., Батуева И.С., Павлова Э.Т.</i> Независимая внутренняя оценка качества подготовки обучающихся при выполнении курсовых работ.....	196
<i>Павлова Э.Т., Баторова Г.Н., Батуева И.С., Гайнутдинова Е.А.</i> Формирование химических компетенций по образовательным программам медицинских специальностей	198
<i>Плетнев М.Ю.</i> Актуальность преподавания зеленых технологий в химии и материаловедении	199
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	201



dataphysics

Группа компаний Соктрейд поставляет аналитическое оборудование для контроля качества и исследований

Соктрейд – это:

- надежное лабораторное оборудование
- техническая поддержка и сертифицированный сервис
- пусконаладка и обучение
- помощь в постановке методик и аттестации

Соктрейд является эксклюзивным поставщиком одного из лидеров в области измерительных приборов для изучения химии поверхности компанией **DataPhysics Instruments GmbH** из Германии

DataPhysics – это:

- Ведущий производитель оборудования для изучения смачивания и поверхностного/межфазного натяжения
- Отличное качество, высокая надежность, проверенные временем
- Возможность дозирования нано- и пиколитровых капель жидкостей
- Термокамеры для работы в диапазоне от $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Соответствие цена-качество

MADE IN GERMANY



(495) 604-44-44

info@soctrade.com

www.soctrade.com

SocTrade

Introducing the 2018 Powder Diffraction File™

Diffraction Data You Can Trust

ICDD databases are the only crystallographic databases in the world with quality marks and quality review processes that are ISO certified.

PDF-4+
Identify and Quantitate
398,726 Entries
295,309 Atomic Coordinates



PDF-2
Quality + Value
298,258 Entries



WebPDF-4+
Data on the Go
398,726 Entries
295,309 Atomic Coordinates



**871,758
Entries**

PDF-4/Organics
Solve Difficult Problems,
Get Better Results
526,126 Entries
106,369 Atomic Coordinates



PDF-4/Minerals
Identify and Quantitate
45,497 Entries
37,210 Atomic Coordinates



Standardized Data

More Coverage

All Data Sets Evaluated For Quality

Reviewed, Edited and Corrected Prior To Publication

Targeted For Material Identification and Characterization

www.icdd.com



www.icdd.com | marketing@icdd.com

ICDD, the ICDD logo and PDF are registered in the U.S. Patent and Trademark Office. Powder Diffraction File is a trademark of JCPDS - International Centre for Diffraction Data ©2017 JCPDS-International Centre for Diffraction Data - 10/17

**Материалы Всероссийской научной конференции
с международным участием
«III Байкальский материаловедческий форум»**

9–15 июля 2018 г., Республика Бурятия
г. Улан-Удэ – оз. Байкал
Ч. 2

Научное издание

Статьи печатаются в авторской редакции

Утверждено к печати ученым советом
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Байкальского института природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук

Художник *Д. Т. Олоев*
Компьютерная верстка *А. А. Савиной, Т. С. Спиридоновой*

Подписано в печать 29.06.2018 г. Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 25,3. Уч.-изд. л. 24,5. Тираж 280. Заказ № 24.

Отпечатано в типографии Издательства БНЦ СО РАН
670047 г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.